

Corrosive differentiation of SRB isolated from injection waters used in secondary crude oil recovery

Lesdybeth Rodríguez*, Matilde F. de Romero, Oladis T. de Rincón, Lisseth Ocando, William Campos, Verónica Rincón, Joxanna Infante

Centro de Estudios de Corrosión, Facultad de Ingeniería, Escuela de Química, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. Telf. 58-261-7504861. *lesdybeth@gmail.com

Abstract

The purpose of this study is to differentiate the corrosive aggressiveness on iron of two predominant types of Sulphate Reducing Bacteria: SRB, *Desulfovibrio (D) desulfuricans* and *D. termitidis*, found in the injection waters frequently, using measurement of open circuit potential, ohmic drop, weight loss, Tafel polarization, polarization resistance and electrochemical impedance. The attack morphology was also studied over time through optical and scanning electron microscopes, every 3 hours during 24 hours. Additionally, a comparison was made among the different electrochemical techniques applied to establish which of these is the most appropriate and reliable for evaluating MIC processes. Results obtained showed values of weight loss and corrosion rate increasing up to 9 hours, at which time they began to decrease, reaching a minimum close to 15 hours of exposure, and then increasing up to the end of the experiment at 24 hours, with *D. termitidis* always demonstrating greater aggressiveness, a fact corroborated by observed the attack morphology. Of the techniques used for measuring corrosion rate, it was established that weight loss and Tafel polarization reflect most appropriately the best behavior of iron exposed to a medium inoculated with sulfate-reducing bacteria (SRB) and ferrous ions.

Key words: Microbiologically induced corrosion, SRB, corrosion rate, electrochemical techniques, injection waters, crude oil recovery.

Diferenciación corrosiva de SRB aisladas de agua de inyección para la recuperación secundaria de crudo

Resumen

Este trabajo tiene por finalidad diferenciar la agresividad corrosiva sobre hierro de dos tipos predominantes de Bacterias Sulfato Reductoras (SRB): *Desulfovibrio (D) desulfuricans* and *D. termitidis*, encontradas frecuentemente en aguas de inyección para la recuperación secundaria de crudo. Se utilizó para ello la medición del potencial a circuito abierto, caída óhmica, pérdida de peso, polarización Tafel, resistencia a la polarización e impedancia electroquímica; así como, morfología de ataque en el tiempo a través de microscopía óptica y electrónica de barrido, evaluando estos parámetros cada 3 horas durante 24 horas. Adicionalmente, se hizo una comparación entre las diferentes técnicas electroquímicas para establecer cuál de éstas es la más apropiada y confiable para la evaluación de procesos de MIC. Los resultados obtenidos muestran valores de pérdida de peso y de velocidad de corrosión en aumento hasta las 9 horas, tiempo en el cual comienzan a descender, llegando a un mínimo cercano a las 15 horas de exposición, para luego volver a aumentar hasta el final del ensayo a las 24 horas, mostrando siempre una mayor agresividad para la *D. termitidis*, hecho corroborado por la morfología de ataque observada. De las técnicas de me-

dición de velocidad corrosión utilizadas, se establece que la pérdida de peso y la polarización Tafel son las que reflejan de forma apropiada el comportamiento real de hierro expuestos al medio inoculado con SRB e iones ferrosos.

Palabras clave: Corrosión inducida microbiológicamente, SRB, velocidad de corrosión, técnicas electroquímicas, pérdida de peso.

Introducción

Los sistemas de agua de inyección para la recuperación secundaria de crudo por lo general están expuestos a un medio contaminado con SRB y con una alta concentración de iones ferrosos [1-3]. Para Donham [4], el factor biológico más importante que influye sobre la corrosión en la producción de petróleo y gas, es la generación de H_2S por las SRB, especialmente la cepa *Desulfovibrio desulfuricans*, por lo que se espera la formación de sulfuros de hierro como productos de corrosión, siendo el tipo de sulfuro de hierro presente dependiente del pH y de la concentración de H_2S existente en el medio [5-7].

Esta investigación estuvo dirigida a evaluar el cambio de la velocidad de corrosión del hierro en el tiempo, al ser expuesto a un medio contaminado con SRB e iones ferrosos, a través de técnicas electroquímicas y gravimétricas, complementadas con el estudio de la morfología de ataque a través de microscopía óptica y electrónica de barrido. Para el diseño experimental se consideró el efecto de la actividad metabólica bacteriana y del desarrollo de la biopelícula en el tiempo, sobre los valores de capacitancia y resistencia en la interfase metal/biopelícula [8-10].

Parte experimental

Preparación de los cupones y electrodos

Los cupones y electrodos utilizados fueron de hierro puro (99,9%) con un área de 1 cm^2 , preparados superficialmente lijándolos hasta grado 600. Cada cupón fue revisado bajo la lupa estereoscópica antes de su utilización para verificar el estado de su superficie. Los cupones utilizados en los ensayos de morfología de ataque fueron evaluados utilizando microscopía electrónica de barrido, a un aumento de 1000 X. La esterilización de los cupones y electrodos fue realizada sumergiéndolos en etanol durante 30 minutos y luego exponiéndolos a luz UV durante 12 horas.

Medio y condiciones de cultivo

Las bacterias utilizadas pertenecen a la población de SRB presentes en el agua del Lago de Maracaibo y aguas de formación del la Región Occidental del país. La cepa *D. desulfuricans* fue adquirida de forma comercial a la American Type Culture Collection: *D. desulfuricans* ssp. *Desulfuricans* ATCC 7757, mientras que la *D. termitidis* fue obtenida a través de procesos de aislamiento e identificación en la Universidad Politécnica de Madrid [11].

El medio de cultivo utilizado fue el ATCC 1249: $MgSO_4$: 2,0 g; citrato de sodio: 5,0 g; $CaSO_4$: 1 g; NH_4Cl : 1 g; K_2HPO_4 : 2,5 g; lactato de sodio: 3,5 g; extracto de levadura: 1,0 g; agua destilada: 1 L; $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ al 5%: 2%; rezarsurina al 0,2%: 0,1%; ascorbato de sodio al 5%: 1% y tioglicolato de Sodio al 5%: 1%. El pH fue ajustado a 7,2 por la adición de la cantidad necesaria de NaOH 1 mol/L, siendo esterilizado por autolave a $121^\circ C$ y 15 psi durante 15 minutos. Las sales fueron esterilizadas por filtración utilizando una membrana de $0,2\ \mu m$.

Las SRB fueron inoculadas al 10% bajo condiciones de anaerobiosis alcanzadas mediante el burbujeo de nitrógeno gaseoso de alta pureza e incubadas en este medio a $37^\circ C$ durante 24 horas previas a su utilización para alcanzar una población de 1×10^8 cel/mL para ambas cepas.

Evaluación del crecimiento bacteriano

La evaluación del crecimiento bacteriano de la *D. desulfuricans* y *D. termitidis* fue realizada tanto a nivel planctónico como a nivel sésil aplicando las técnicas de dilución seriada y siembra en placas de agar, utilizando el medio de cultivo ATCC 1249 inoculado al 10% con la *D. desulfuricans* y *D. termitidis* bajo condiciones anaeróbicas. El tiempo de exposición varió cada 3 hasta las 24 horas, a $37^\circ C$ para ambas bacterias.

La evaluación de la población planctónica se realizó utilizando sólo la técnica de diluciones seriadas. Para la evaluación de la población sénil cada cupón fue colocado en un envase de vidrio con 10 mL de buffer fosfato salino: NaCl: 8.7 g; KH_2PO_4 : 0,4 g; K_2HPO_4 : 1,23 g; ácido ascórbico al 5%: 20,0 mL; rezarsurina al 0,1%: 2 gotas y agua destilada: 1,0 L; para proceder a soncarlo y luego aplicar las técnicas de dilución seriada y siembra en placas de agar.

Evaluación de pérdida de peso y morfología de ataque

La medición de pérdida de peso y morfología de ataque fue realizada en el mismo montaje experimental utilizado para la evaluación de la población bacteriana sénil. Los cupones fueron sometidos a un proceso de limpieza mediante la solución decapante recomendada por la norma ASTM G1-90 [12]: ácido clorhídrico + hexametileno tetra-amina; utilizando ultrasonido para facilitar la remoción de los restos de biopelícula y productos de corrosión adheridos. Se comprobó el grado de limpieza del cupón mediante la observación del mismo bajo una lupa estereoscópica, posteriormente se efectuó el proceso de pesaje siguiendo la metodología establecida por la norma ASTM G1-90 [12], realizando una serie alternada de pesada y limpieza.

Evaluación de velocidad de corrosión mediante técnicas electroquímicas

Diversas técnicas electroquímicas fueron aplicadas para evaluar la actividad del metal en el medio de cultivo estéril e inoculado: potencial a circuito abierto, medición de la caída óhmica, polarización potenciodinámica Tafel, resistencia a la polarización e impedancia electroquímica. Para esto fue utilizada una celda electroquímica instrumentada convencionalmente con tres electrodos: Et (hierro puro), Ea (grafito), Er (calomel saturado) y burbujeadores para mantener las condiciones de anaerobiosis con N_2 de alta pureza; adicionalmente, una doble pared para mantener la temperatura a 37°C durante la realización de todos los ensayos. Los parámetros fijados en las técnicas son mostrados en la Tabla 1.

Resultados

Evaluación del crecimiento bacteriano

La evaluación de la población bacteriana planctónica para ambas cepas mostró un comportamiento general similar, alcanzándose la fase de crecimiento exponencial inmediatamente luego de la inoculación, para luego mostrar un título bacteriano constante en el orden de 1×10^{12} cel/mL hasta el final de la evaluación (Tabla 2). La población bacteriana sénil para la *D. termitidis* fue ligeramente mayor en comparación con la *D.*

Tabla 1
Parámetros utilizados en la aplicación de las diversas técnicas electroquímicas

Resistencia a la Polarización (Rp)	Polarización Tafel
<ul style="list-style-type: none"> • Velocidad de Barrido: 0,1660 mV/s • Potencial Inicial: -20 mV • Potencial Final: +20 mV • Rango de Corriente: 10 mA • Electrodo de Referencia: SCE 0,2415 V 	<ul style="list-style-type: none"> • Velocidad de Barrido: 0,2801 mV/s • Potencial Inicial: -200 mV • Potencial Final: +200 mV • Rango de Corriente: Auto • Electrodo de Referencia: SCE 0,2415 V
Polarización Cíclica (Pc):	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
<ul style="list-style-type: none"> • Velocidad de Barrido: 0,166 mV/s • Potencial: 200 mV por debajo del potencial de corrosión hasta 800 mV por encima del mismo, regresa hasta 400 mV. • Rango de Corriente: Auto • Electrodo de Referencia: SCE 0,2415 V 	<ul style="list-style-type: none"> • Impedancia potencioestática • Voltaje DC: 0 vs Eoc • Voltaje AC: 5 mV rms • Frecuencia inicial: 1×10^5 Hz • Frecuencia final: 0,01 Hz • Puntos/década: 5

desulfuricans, aunque ambas cepas presentan la fase de crecimiento exponencial luego de las 9 horas, aunque la *D. termitidis* muestra una disminución a partir de las 21 horas (Tabla 3).

Comportamiento del potencial a circuito abierto

Para medio de cultivo estéril la medición fue realizada durante 6 horas, y durante los prime-

ros 40 minutos de exposición se observó un ligero aumento del potencial de 30 mV para luego estabilizarse en valores entre los -717 y -715 mV (Figura 1). Este mismo comportamiento fue observado en investigaciones anteriores [10, 13], por lo que no se espera ningún proceso corrosivo apreciable. De forma contraria, en el medio de cultivo inoculado para ambas cepas, se aprecia la alteración de esta estabilidad al observarse cuatro fa-

Tabla 2
Crecimiento planctónico para los ensayos realizados (E1 y E2) en medio de cultivo inoculado con las cepas *D. desulfuricans* y *D. termitidis*, en ensayos posteriores

Tiempo (horas)	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> (cel/mL)		<i>Desulfovibrio termitidis</i> (cel/mL)	
	E1	E2	E1	E2
0	$1,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^7$
3	$1,0 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^9$
6	$1,0 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^{11}$
9	$1,0 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	$1,0 \cdot 10^{11}$
12	$1,0 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^{12}$
15	$1,0 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{12}$
18	$1,0 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{12}$
21	$1,0 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{12}$
24	$1,0 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{12}$

Tabla 3
Crecimiento poblacional sésil para los ensayos realizados (E1 y E2) en medio de cultivo inoculado con las cepas *D. desulfuricans* y *D. termitidis*

Tiempo (horas)	<i>D. desulfuricans</i> (UFC*/cm ²)		<i>D. termitidis</i> (UFC*/cm ²)	
	E1	E2	E1	E2
0	0	0	0	0
3	$2,52 \cdot 10^3$	$1,30 \cdot 10^3$	$1,58 \cdot 10^4$	$1,65 \cdot 10^4$
6	$1,13 \cdot 10^5$	$5,70 \cdot 10^4$	$9,73 \cdot 10^5$	$9,85 \cdot 10^5$
9	$1,60 \cdot 10^5$	$6,90 \cdot 10^4$	$1,90 \cdot 10^5$	$1,99 \cdot 10^5$
12	$9,60 \cdot 10^5$	$8,90 \cdot 10^5$	$2,16 \cdot 10^6$	$3,50 \cdot 10^6$
15	$3,00 \cdot 10^6$	$2,21 \cdot 10^6$	$6,90 \cdot 10^6$	$9,10 \cdot 10^6$
18	$5,40 \cdot 10^6$	$4,30 \cdot 10^6$	$1,1^7 \cdot 10^7$	$2,30 \cdot 10^7$
21	$1,60 \cdot 10^7$	$1,40 \cdot 10^7$	$2,40 \cdot 10^7$	$3,00 \cdot 10^7$
24	$2,70 \cdot 10^7$	$1,60 \cdot 10^7$	$1,00 \cdot 10^7$	$1,30 \cdot 10^7$

* UFC: Unidades Formadoras de Colonia.

ses bien diferenciadas: disminución, aumento, estabilización, disminución (Figura 2).

Para el medio inoculado con ambas cepas, se detectó durante las primeras horas una ligera disminución del potencial. La *D. desulfuricans* logró alcanzar potenciales mínimos en el orden de -775 mV a las 9 horas de exposición, mientras que la *D. termitidis* muestra sus valores más activos, próximos a los -760 mV, entre las 3 y 6 horas. Posteriormente, para ambas cepas, esta tendencia se invierte y los potenciales comienzan a aumentar hasta alcanzar su estabilidad en -597 mV y -616 mV a las 12 horas para la *D. desulfuri-*

cans y la *D. termitidis* respectivamente, estabilidad que se mantiene hasta las 18 horas cuando el potencial tiende a disminuir nuevamente pero de una forma menos acentuada.

Evaluación de la caída óhmica

Se puede apreciar en la Figura 3 un constante incremento de la resistencia óhmica para ambas bacterias a medida que se incrementa el tiempo de duración de los ensayos, alcanzando un valor de $22,31 \Omega$ a las 24 horas, siendo la resistencia óhmica determinada para el medio de cultivo estéril de $8,4 \Omega$.

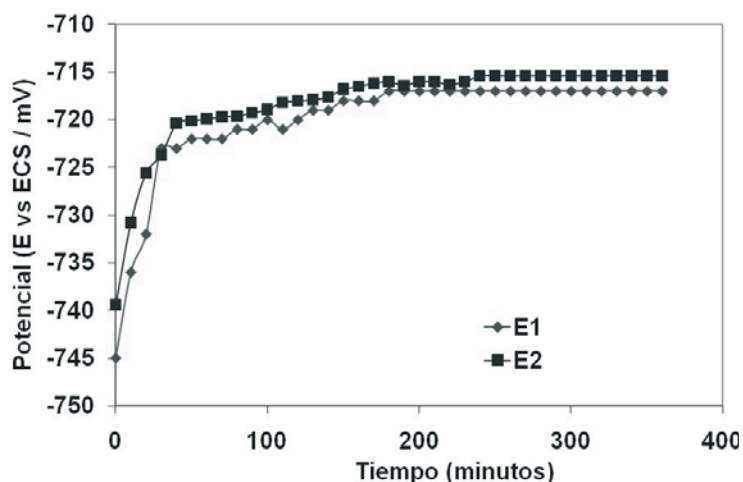


Figura 1. Potenciales en el tiempo de la lámina de hierro expuesta al medio de cultivo ATCC 1249 estéril para los ensayos realizados (E1 y E2).

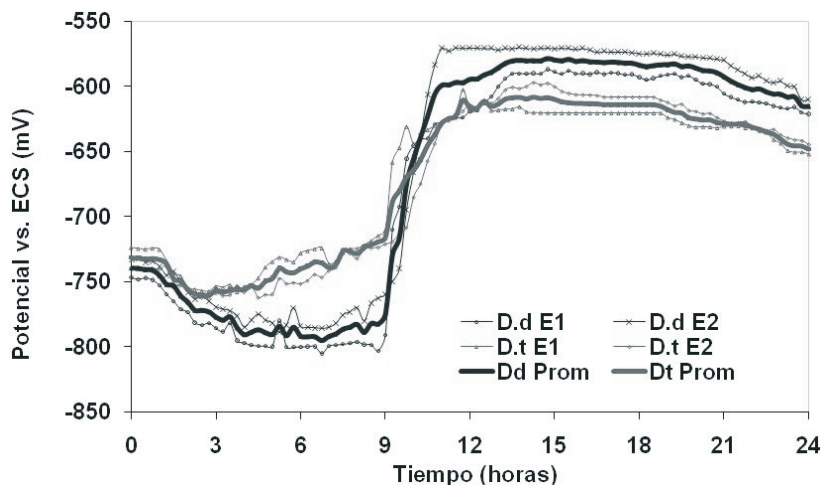


Figura 2. Registro del potencial a circuito abierto en el tiempo por duplicado para las láminas de hierro expuestas a medio inoculado con las cepas *D. desulfuricans* (DD) y *D. termitidis* (DT) para los ensayos realizados (E1 y E2).

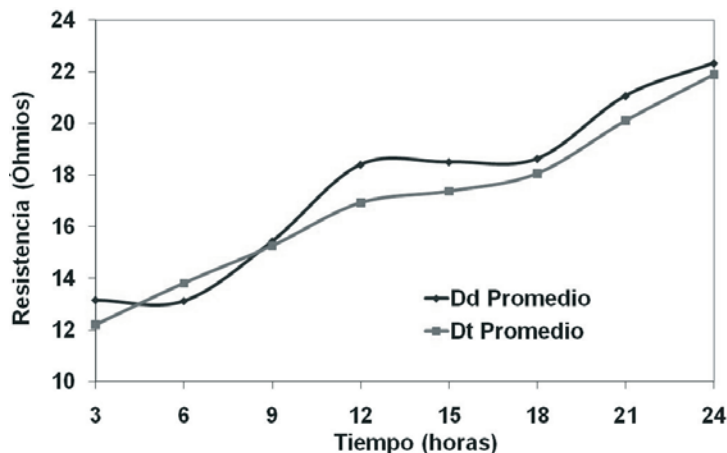


Figura 3. Cambio de la resistencia óhmica promedio en el tiempo para ensayos en medio inoculado con las cepas *D. desulfuricans* (Dd) y *D. termitidis* (Dt) en 24 horas.

Evaluación de la velocidad de corrosión por pérdida de peso

La pérdida de peso promedio para el medio de cultivo estéril en cupones de hierro puro de 1 cm² de área expuesta fue de 0,35 mg en promedio a las 24 horas de exposición. En la Figura 4 se puede apreciar la pérdida de peso para el medio de cultivo inoculado para ambas cepas.

Para la *D. desulfuricans* se presenta un aumento en los valores desde el inicio del ensayo hasta las 12 horas; luego hasta las 18 horas, se aprecia un valor de pérdida de peso casi constante con un valor promedio de 1,8 mg, para después aumentar nuevamente hasta 3,2 mg a las 24 horas de exposición. Para la *D. termitidis*, se puede apreciar el constante aumento de los valores de pérdida de peso en el tiempo, mostrando una pequeña estabilización entre las 12 y 15 horas no tan acentuada como la mostrada por la *D. desulfuricans*, con una pérdida de peso promedio para los últimos tiempos de 2,5 mg.

Morfología de ataque

La observación bajo el MEB de los cupones de hierro puro expuestos al medio de cultivo ATCC 1249 bajo condiciones anaeróbicas, permitió observar la no ocurrencia de daños significativos. En los cupones expuestos al medio de cultivo inoculado, la observación con el MEB permitió detectar diferentes morfologías de ataque en las que se diferencia un ataque galvánico incipiente durante las primeras horas del ensayo,

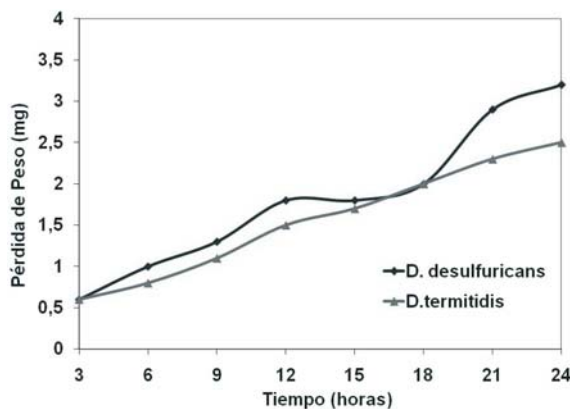


Figura 4. Comparación de la pérdida de peso del hierro en medio inoculado con *D. desulfuricans* y *D. termitidis*.

producto de la presencia de compuestos de sulfuro de hierro y un ataque microbiológico propiamente dicho de forma localizada que se hace más notorio a medida que avanza el tiempo del ensayo. Esta observación coincide con la morfología de ataque reportada en las investigaciones previas realizadas en el Laboratorio de Corrosión Microbiológica del CEC/LUZ [10, 13] y el mecanismo de MIC por SRB propuesto por Romero [14] (Figuras 5 y 6).

Evaluación de velocidad de corrosión mediante técnicas electroquímicas

La Figura 7, muestra los valores de velocidad de corrosión, obtenidos para el hierro expuesto a medio de cultivo estéril a través de las

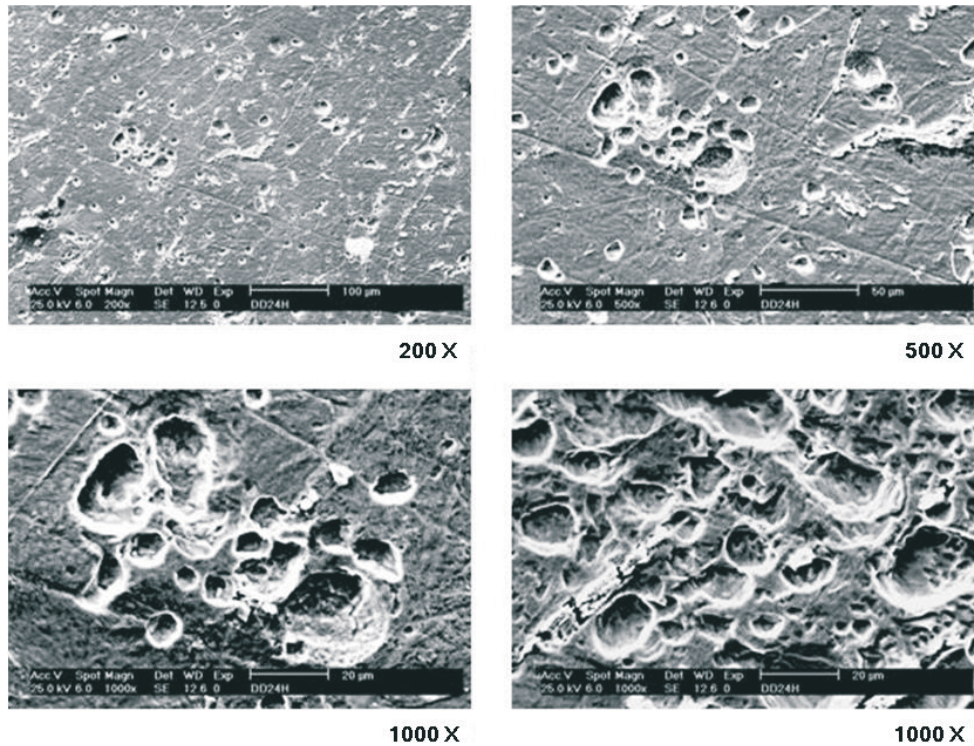


Figura 5. Morfología de ataque del hierro expuesto a la *D. desulfuricans* durante 24 horas a diferentes magnificaciones.

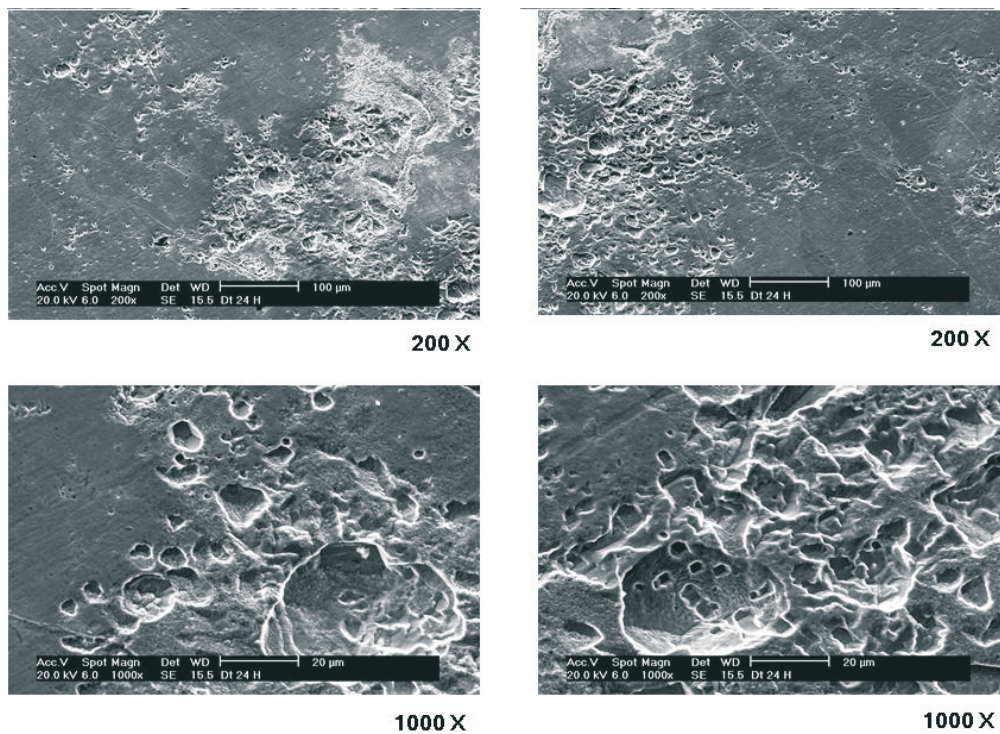


Figura 6. Morfología de ataque del hierro expuesto a la *D. termitidis* durante 24 horas a diferentes magnificaciones.

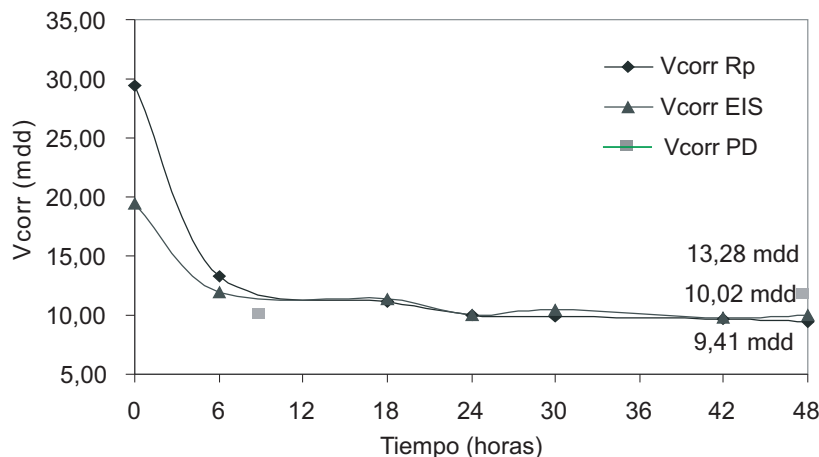


Figura 7. Comparación de la velocidad de corrosión obtenida por las técnicas de polarización potenciodinámica (PD), resistencia a la polarización (Rp) e impedancia electroquímica (EIS) para el hierro expuesto a medio de cultivo estéril.

técnicas de polarización potenciodinámica Tafel (tiempos de medición seleccionados según comportamiento del sistema en presencia de BSR), resistencia a la polarización e impedancia electroquímica. El valor de la constante cinética B utilizada para calcular la velocidad de corrosión a partir del valor de Rp fue de 0,012 V/dec, calculado a partir de las pendientes de la curva de polarización Tafel para el hierro expuesto a medio de cultivo estéril a 48 horas. El circuito equivalente usado para ajustar los datos de impedancia fue el circuito simple de Randles debido a las características observadas en los diagramas de Nyquits y Bode.

Las Figuras 8 y 9, muestran los valores de velocidad de corrosión, obtenidos para el hierro expuesto a medio de cultivo inoculado con las cepas *D. desulfuricans* y *D. termitidis* respectivamente, a través de las técnicas de polarización potenciodinámica Tafel, resistencia a la polarización e impedancia electroquímica, esta última sólo aplicada a ensayos en medio inoculado con la cepa *D. desulfuricans*. El valor de la constante cinética B utilizada para calcular la velocidad de corrosión a partir del valor de Rp fue obtenido a partir de las pendientes de la curva de polarización Tafel para el hierro expuesto a medio de cultivo inoculado para cada tiempo de exposición. El circuito equivalente usado para ajustar los datos de impedancia fue el circuito del Randles modificado.

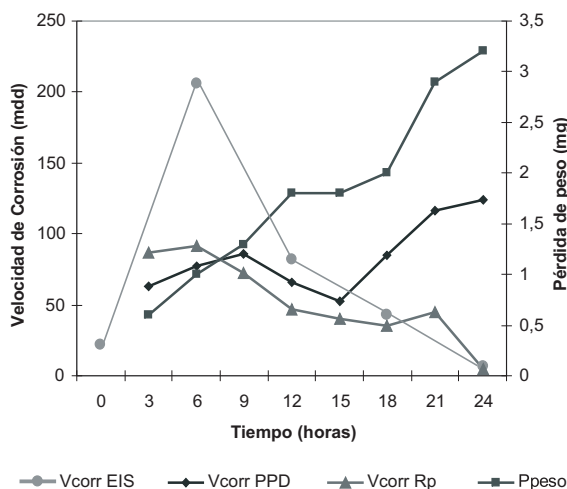


Figura 8. Comparación de los valores de velocidad de corrosión para la *D. desulfuricans* usando las técnicas de polarización potenciodinámica (PPD), resistencia a la polarización (Rp), impedancia electroquímica (EIS) y pérdida de peso (Ppeso).

Discusión de resultados

Evaluación de la velocidad de corrosión

Dentro de las técnicas utilizadas, se debe acotar que los resultados obtenidos a través de la técnica de pérdida de peso, comparados con la morfología de ataque en el cupón, son altamente confiables por ser una técnica directa y sencilla, que no involucra asunciones ni aproximaciones.

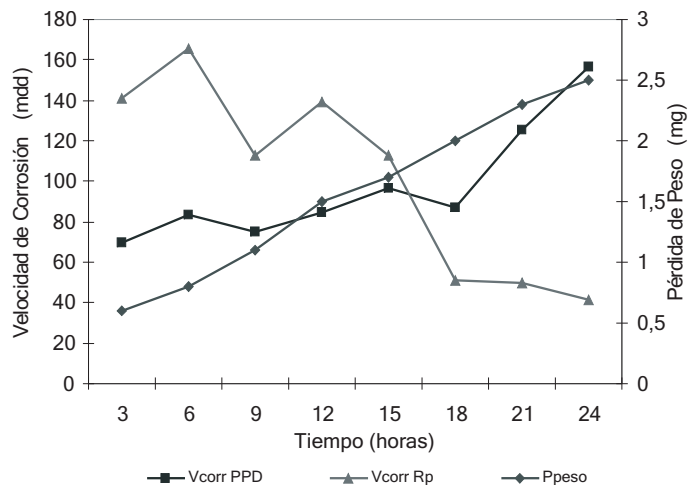


Figura 9. Comparación de los valores de velocidad de corrosión para la *D. termitidis* obtenidos usando las técnicas de polarización potenciodinámica (PPD) y resistencia a la polarización (Rp) y pérdida de peso (Ppeso).

La única consideración que debe hacerse radica en el hecho de que los valores deben ser reportados en unidades de peso perdido en el tiempo y no en unidades de velocidad de corrosión dado el carácter localizado del ataque causado las SRB [8, 10], lo que afecta igualmente la utilización de las técnicas electroquímicas en el hecho de calcular velocidades de corrosión uniforme en un sistema donde el ataque es altamente localizado.

De las Figuras 8 y 9 se evidencia la marcada diferencia entre los valores de velocidad de corrosión en medio inoculado para las dos cepas evaluadas, obtenidos a través de los distintos métodos empleados, aunque se evidencia una semejanza en el comportamiento presentado entre los valores de velocidad de corrosión obtenidos a través de las técnicas de pérdida de peso y polarización Tafel, hecho no reflejado por las técnicas de resistencia a la polarización e impedancia electroquímica; los cuales muestran un progresivo aumento en el tiempo, contrario a los reportados para la técnica de resistencia a la polarización e impedancia. De forma directa, se define que la técnica electroquímica que pareciera medir mejor la velocidad de corrosión de los sistemas evaluados es la polarización Tafel. Este hecho puede ser explicado considerando el aumento de la caída óhmica del sistema causado por el constante desarrollo de la biopelícula, aparición de diversos productos de corrosión, rompimiento de la película de sulfuros de hierro, etc., la cual no puede ser vencida por la técnica de resistencia a la pola-

rización. Adicionalmente a este hecho, investigadores en el área [8-10] señalan que la presencia de fenómenos capacitivos en un proceso corrosivo, es una de las limitantes para el uso de la técnica de resistencia a la polarización por evitar la adecuada polarización de la interfase.

Diferenciación corrosiva de la *D. desulfuricans* y *D. termitidis* en el tiempo

Para la cepa *D. desulfuricans* es evidente que ocurre una modificación en la cinética del sistema entre las 12 y 18 horas de exposición (Figuras 8 y 9), lo cual también se refleja en el potencial por presentar valores casi constantes con un ligero aumento del valor de la caída óhmica del sistema. Esto indica que tanto la formación de la biopelícula como de la película de sulfuros de hierro ha avanzado notablemente, sin llegar a brindar una total protección. Esto es evidente dadas las velocidades de corrosión reportadas por la técnica de polarización Tafel para esta etapa del proceso, las cuales muestran un descenso de la velocidad del corrosión a partir de las 9 horas hasta llegar a un mínimo a las 15 horas, donde se reporta una pérdida de peso de 1,7 mg y una densidad de corriente de corrosión $20,95 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (86,08 mdd) la cual todavía es una velocidad de corrosión apreciable para un sistema acuoso.

Este comportamiento es resaltado por Romero [14] en su propuesta mecanística, quien re-

laciona este estancamiento con el aumento del potencial a circuito abierto, producto de la formación de una película más estable, compacta y uniforme de productos de corrosión conformada principalmente por pirita, marcasita y grieguita, disminuyendo la velocidad de corrosión general generada por los productos de sulfuro de hierro. En esta etapa el ataque bacteriano continúa a través de la acción de las bacterias sésiles ubicadas en colonias aisladas por debajo de los productos de corrosión y en contacto directo con la lámina de hierro. A partir de las 18 horas y hasta el final del ensayo a las 24 horas, la velocidad de corrosión aumenta nuevamente, coincidiendo esto con una ligera disminución del potencial a circuito abierto, por lo que todo este comportamiento pareciera estar asociado a un proceso dinámico de formación y desprendimiento de la película de sulfuro de hierro en conjunto con una actividad metabólica importante.

Ahora bien, para la *D. termitidis*, el comportamiento no es tan definido como el presentado por la *D. desulfuricans*. La técnica de polarización Tafel muestra de forma muy somera una estabilización de la velocidad de corrosión del sistema entre las 12 y 18 horas de exposición, hecho que no es registrado por la técnica de pérdida de peso, el cual muestra un constante aumento entre los distintos tiempos de exposición. Siguiendo el mismo razonamiento aplicado para el medio inoculado con la *D. desulfuricans*, este aumento en la velocidad de corrosión puede ser relacionado con la formación, desarrollo y rompimiento de la capa de sulfuros de hierro menos estable que cubre la superficie del metal.

La actividad metabólica de las SRB a nivel de biopelícula, y la continua excreción de H_2S causa el engrosamiento de la capa de sulfuros de hierro y la variación en el tiempo del tipo de sulfuro formado, lo que conlleva a la formación de una película parcialmente protectora y posteriormente a su rompimiento, exponiendo el metal a condiciones altamente agresivas que da lugar, además del ataque microbiológico, a la aparición de celdas galvánicas, hecho que incrementa notablemente el proceso corrosivo.

Una mayor concentración de H_2S a nivel de la biopelícula en sistemas inoculados con la *D. termitidis*, puede explicar de una forma razonable la diferencia en el comportamiento de ambas

cepas, ya que tal como se explicó el tipo de sulfuro de hierro presente depende del pH y de la concentración del ión sulfuro disponible para combinarse con el ión ferroso, por ende al estar esta cepa en presencia de concentraciones mayores del ión sulfuro, que los generados por la *D. desulfuricans*, es probable que la película de sulfuros de hierro no sea capaz de alcanzar la formación de sulfuros estables y protectores, y por ello el constante aumento de las velocidades de corrosión, haciendo a esta cepa, bajo las condiciones de exposición fijadas, más agresiva en comparación con la *D. desulfuricans*.

Conclusiones

1. La técnica de pérdida de peso para evaluar MIC por SRB permitió evaluar de forma directa y confiable el avance del proceso corrosivo y diferenciar la agresividad corrosiva de cepas bacterianas, coincidiendo con el comportamiento detectado a través del potencial de corrosión y la morfología de ataque.
2. La morfología de ataque del hierro en presencia de cepas bacterianas de SRB muestra dos tipos de ataque: uno galvánico producto de la naturaleza catódica de los sulfuros de hierro y otro altamente localizado en forma de picaduras redondeadas que coalescen con el tiempo, causado por el contacto directo de las colonias de SRB con la superficie metálica.
3. Los valores de velocidad de corrosión obtenidos mediante la técnica de polarización potenciodinámica Tafel coinciden con los de pérdida de peso y morfología de ataque, al mostrar un aumento en el tiempo, hecho no reflejado por las técnicas de resistencia a la polarización e impedancia electroquímica.
4. De los resultados obtenidos a través de las técnicas de polarización Tafel y el estudio de la morfología de ataque luego de 24 horas de exposición, se evidencia que la *D. termitidis* presenta mayor agresividad corrosiva que la *D. desulfuricans* sobre el hierro.
5. En medios cargados con iones ferrosos y SRB, las técnicas que permite de una forma confiable evaluar la velocidad de corrosión

son la pérdida de peso, morfología de ataque y la polarización potenciodinámica Tafel.

Agradecimientos

Al FONACIT por financiar esta investigación a través del proyecto G-2000001606.

Referencias bibliográficas

- Iverson, W.P. y Olson G.J.: "Problems related to SRB in the petroleum industry". En: R. M. Atlas (ed), *Petroleum Microbiology*. Mc. Millan Publishing Company, New York (1984), 619-653.
- Pérez H., R.: "Predicción de incrustaciones de carbonatos en líneas de producción de crudo". Trabajo de Especial de Grado. División de Postgrado de la Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela (2001).
- Brunt, K.D.: "Biocide for the oil industry". En: E.C. Hill, J.L. Shennan y R.J. Watkinson (Eds), *Microbial problems in the offshore oil industry*. Institute of Petroleum, John Wiley & Sons, Londres (2000), 201-208.
- Donham, J.E.: "Corrosion in petroleum production operations". En *Metals Handbook*, Vol.13, Corrosion. 9na Ed. ASM International, Houston Texas (1987) 1233-1234.
- Romero, M., Urdaneta, S., Barrientos, M. y Romero, G. "Correlation Between Desulfobrio sessile growth and OCP Hydrogen Permeation, Corrosion Products and Morphological Attack on Iron". *Corrosion 2004* (Paper N° 04576). New Orleans-Luisiana-USA. (2004).
- Andrew, L. et al.: "Iron sulfides and sulfur species produced at hematite surfaces in the presence of sulfate-reducing bacteria". *Corrosion*. Vol. 65, N° 2 (2001) 223-235.
- Videla, H., Swords, C. y Edyvean, R.: "Corrosion products and biofilm interactions in the SRB influenced corrosion of steel". *Corrosion 2002*, (Paper N° 02557). Houston, Texas: NACE Publication. (2002).
- Dexter, S.C., Duquette, D.J. Siebert, O.W. y Videla, H.A.: "Use and limitations of electrochemical techniques for investigating microbial corrosion". *Corrosion* Vol. 47 N° 4 (1991) 308-314.
- Cristiani, P.: "Moder methods of monitoring biocorrosion. Electrochemical monitoring". [on-line]. Biocor-European Summer School on Biologically Influenced Corrosion., Julio 7-14 2002. Portsmouth, Inglaterra. Disponible en: www.corr-institute.se/english/Web_DT/presentations/PCristiani%202.pdf.
- Hilbert, L.R., Hemmingesen, T., Nielsen, L.V. y Richter, S.: "When can electrochemical techniques give reliable corrosion rates on carbon steel in sulfide media?" *Corrosion 2005*, (Paper N° 05346). Houston, Texas: NACE Publication. (2005).
- Duque, Z., Chicote, E., Sarró, M. et al.: "Corrosivity of H₂S-producing bacteria isolated from formation waters used in secondary crude-oil recovery". *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, Vol. 27, No.2 (2004) p.83-92.
- ASTM Standard G1 "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens". ASTM International, West Conshohocken, PA (1990).
- Romero, M., Duque, Z., Rodríguez, L., et al.: "Study of Microbiologically Induced Corrosion by SRB on carbón steel using Hydrogen Permeation". *Corrosion 2003* (Paper N° 03550). San Antonio Texas-USA. (2003).
- Romero, M.: "The Mechanism of SRB action in MIC based on sulfide Corrosion and Iron Sulfide Corrosion Products". *Corrosion 2005* (Paper N° 05481) Houston Texas-USA. (2005).

Recibido el 30 de Julio de 2009

En forma revisada el 4 de Octubre de 2010