



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

IDENTIFICACION DE LAS BACTERIAS SULFATO
REDUCTORAS EN LOS SISTEMAS DE RECUPERACION
SECUNDARIA DE HIDROCARBURO POR INYECCION
DE AGUA.

83

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A:

ANGEL CUEVAS PEREZ

MEXICO, D. F.

1974



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS Tesis
ABO 11-78
FECHA
PROC 797d
ES



QUIMICA

Presidente Prof. Manuel F. Guerrero Fernández
Vocal Profa. Alicia Benitez de Altamirano
Secretario Prof. Guillermo Barraza Ortega
1er. Suplente Prof. Hugo Galvan Félix
2o. Suplente Profa. Martha Rodríguez Pérez.


Sitio donde se desarrolló el tema:

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

Nombre completo y firma del sustentante:


ANGEL CUEVAS P.

Nombre completo y firma del asesor del tema:


ING. MANUEL F. GUERRERO F.

A mis padres,

Felipe de J. Cuevas S. e

Hilda P. de Cuevas

con mi cariño y agradecimiento por su constante apoyo,
estímulo y su maravilloso ejemplo.

A mis hermanos,

Felipe y Silvia

A mis abuelitos

A Emes,

Con el mas grande de los cariños

Al Ing. Manuel F. Guerrero,

Por su invaluable ayuda en la
elaboración de este tema.

A mi Facultad

A mis familiares y amigos.

INDICE

	Pagina
CAPITULO I.- INTRODUCCION	1
CAPITULO II.- CORROSION MICROBIANA	22
CAPITULO III .- IDENTIFICACION DE LAS BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS EN AGUAS DE INYECCION	57
CAPITULO IV .- CONCLUSIONES	78
CAPITULO V - BIBLIOGRAGIA	79

C A P I T U L O I

I N T R O D U C C I O N

ORIGEN Y ACUMULACION DEL PETROLEO.

Existen muchas teorías que explican el origen del petróleo, sin embargo, no ha sido posible determinar con exactitud este origen, ya que no se ha identificado el lugar o el material del cual partió cualquier acumulación de aceite.

Se tienen dos teorías generales para explicar el origen del aceite, que son: La Teoría Orgánica y la Teoría Inorgánica. La Inorgánica, sostiene que el hidrógeno y el carbono fueron arrastrados hacia adentro de la tierra y sometidos a una gran presión y temperatura para formar aceite y gas, los cuales encontraron después su camino a través de las rocas porosas para colectarse en trampas naturales en las formaciones dentro de la tierra.

La Teoría Orgánica, por otra parte, supone que el hidrógeno y el carbono que constituyen el petróleo, vinieron de las plantas y animales que vivieron en el agua y en la tierra. Se cree que este material orgánico fué principalmente formado por materia viviente del mar y pantanos, más bien que de la vida en la tierra.

También es posible que intervinieron primordialmente, las formas de vida simple y no las formas más complejas.

La Teoría Orgánica es la explicación más aceptada por los científicos. Esta teoría basa sus argumentos en algunas evidencias encontradas en rocas subterráneas de mares antiguos, los cuales a través de largos períodos han cubierto grandes áreas de tierra. El Golfo de México por ejemplo, es una parte de estos mares.

Por millones de años, los ríos han fluído hacia los mares acreando con ellos grandes volúmenes de lodo y arena, que son esparcidos por corrientes y mareas sobre el fondo del mar. Cada día, a través de miles de años, se distribuyen nuevos depósitos, capa sobre capa, en el piso del mar.

Bajo el peso creciente de nuevas capas acumuladas, el fondo de los océanos se ha hundido lentamente, así que ahí se levantaron nuevas capas de lodo y arena que con el tiempo fueron prensadas por las subsecuentes, formando lo que se llama, rocas sedimentarias (piedra arenisca, caliza y dolomitas, en las cuales se encuentra el petróleo).

La teoría orgánica dice que la gran cantidad de plantas pequeñas y vida animal que entró al mar con los lodos y arenas de río y un volumen posiblemente más grande de vida marina diminuta que se mantenía en el fondo del mar; son la principal fuente de materia prima para la formación del petróleo.

Estos pequeños organismos, asentados en el fondo, fueron después

sepultados y aislados del aire y más tarde protegidos de la descomposición ordinaria por el agua de mar. Con el paso del tiempo, presión, temperatura, bacterias, reacciones químicas, etc., ocasionaron su cambio a aceite y gas natural.

Si se acepta la teoría orgánica del origen del petróleo, se necesitará confinar la búsqueda de aceite a áreas que contengan secciones de roca sedimentaria debido a que estas rocas sepultaron las fuentes animales, vegetales y restos marinos.

Un tipo de roca en la cual el aceite y el gas son comunmente encontrados, es la piedra arenisca, que está hecha de granos de arena generalmente mezclados con partículas de arcilla. Otro tipo de roca sedimentaria en donde se suele encontrar petróleo, son las piedras arcillosas y dolomitas.

Estas piedras tienen la característica de ser porosas y de tener grietas que van a permitir el paso del aceite y del gas, los cuales van a emigrar del lugar donde fueron formados.

El petróleo va a viajar hasta que encuentre formaciones rocosas que impidan su movimiento, de esta forma, el petróleo es atrapado y recogido en grandes cantidades.

El movimiento del petróleo desde su lugar de origen hasta la trampa en donde se encuentra actualmente, se cree que sea en dirección ascendente. Este movimiento tuvo lugar como resultado de la tendencia del aceite y del gas a ascender a través del agua de mar que llenaba los poros de las formaciones sedimen

tarias cuando se formaron originalmente .

Las formaciones porosas subterráneas que tiene alguna forma - favorable para atrapar al petróleo, deben estar cubiertas o contiguas a una capa de roca, que proporcione una cubierta o sello para la trampa. Este sello, frecuente - mente llamado tapón de roca, detiene el movimiento hacia arriba del petróleo, a través de los poros .

El petróleo se reúne en la parte superior de la trampa y debido a las diferencias de peso, el gas, el aceite y el agua salada se separan verticalmente (de la misma manera que si estuvieran contenidos en una botella). Como resultado, el gas, si hay alguno presente como tal, se encuentra en la parte mas alta de la trampa; el aceite debajo del gas y el agua salada debajo del aceite .

Sin embargo, el agua salada rara vez es completamente desalojada de los poros de la formación por el aceite o por el gas, aún dentro de la trampa. Frecuentemente los poros contienen aproximadamente de 10 % a 50 % de agua salada, aún en la mitad de la acumulación de aceite y gas .

Las estructuras geológicas o trampas, a las cuales el petróleo ha emigrado y dentro de las cuales, éste se ha atrapado y acumulado, se denominan - " yacimientos de petróleo " y son los campos de aceite y gas que se explotan hoy en día .

Por lo tanto, para que un campo petrolero se forme, deben reunirse:

1.- Una fuente de carbono e hidrógeno, que en la Teoría Orgánica son los restos de vida marina y terrestre que han sido atrapados en el lodo y arena de los mares mas antiguos, o cuerpos de agua.

2.- Condiciones que causen la descomposición de estos restos y la recombinación de carbono e hidrógeno para formar la mezcla de hidrocarburos, que constituyen el petróleo.

3.- Una roca porosa o una serie de tales rocas, en las cuales el petróleo es capaz de emigrar hacia arriba a través del agua de mar.

4.- Una estructura local o trampa, teniendo un sello de tapón de roca, que forme un depósito en donde el petróleo se reúne.

Existen diferentes formas, tamaños y tipos de estructuras geológicas o trampas que proporcionen yacimientos en los cuales se encuentra el petróleo. Quizá la manera mas simple de clasificar estos depósitos, es agrupándolos de acuerdo a las condiciones que causan su existencia. Como en la siguiente clasificación:

1.- Domos y anticlinales. Son generalmente depósitos formados por plegamentos de las capas de roca o estrato. Generalmente tienen la forma de cúpula o domo. Esta trampa detiene el movimiento del aceite y del gas, que han migrado por los poros del estrato, por la combinación de la forma de la estructura y el sello de tapón de roca.

Es común encontrar trampas que aparentemente son tan grandes como para contener mucho petróleo, pero que están llenas principalmente de agua -

salada por debajo de éste. (Fig. 1)

2.- Trampas de falla. Son yacimientos formados por ruptura o corte y corrimiento del estrato, a lo que se le llama fractura. El escape de aceite de tales trampas es evitado por una roca no porosa que se ha movido en dirección o puesta a la formación porosa que contiene el petróleo. El aceite se limita en esta trampa, debido a la inclinación de las capas de la roca de la fractura. (Fig. 2)

3.- Formaciones discontinuas. Este tipo de yacimientos se forma como resultado de una interrupción en el estrato. Aquí el movimiento del petróleo se detiene, debido a una capa de roca impermeable colocada a lo largo de un corte en las capas subterráneas ocasionando posiblemente por la erosión del agua o del viento. (Fig. 3)

4.- Trampa de domo y tapón. Existen en la corteza terrestre - acumulaciones de masas de sal, que llegan a formar en algunos casos, bloques grandes que levantan y deforman las capas superiores de roca, sirviendo como tapón para la migración del petróleo. (Fig. 4)

5.- Trampa tipo Lense. Otro tipo de yacimiento es el que está sellado en la parte superior por un cambio abrupto en la cantidad de poros conectados dentro de la formación. Esto puede ser causado en el caso de piedras areniscas por la depositación irregular de arena y arcilla cuando se lleva a cabo la formación de la piedra porosa. En este caso, el aceite es encerrado dentro de los poros de la roca que lo rodea. (Fig. 5)

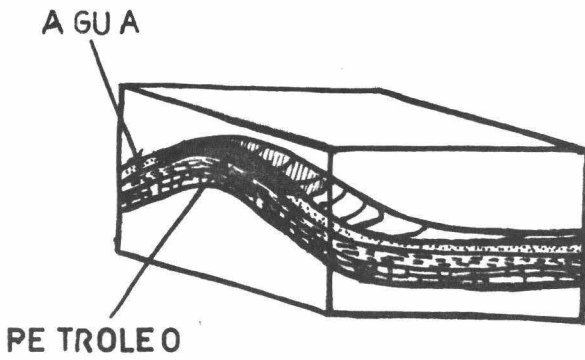


FIG.1

TRAMPAS DE DOMOS Y ANTICLINALES

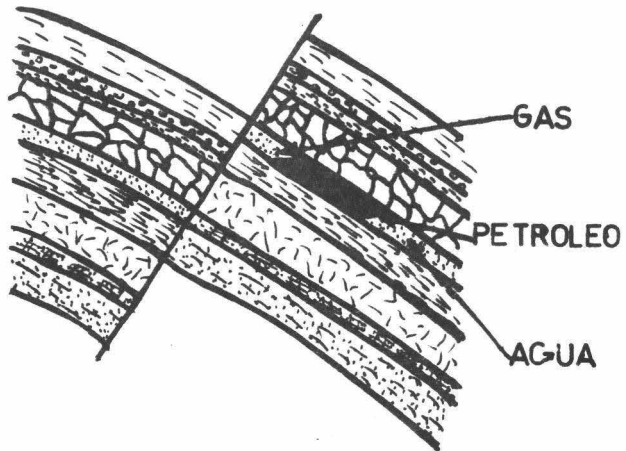


FIG.2

TRAMPAS DE FALLA



FIG. 3
TRAMPA DE FORMACIONES DISCONTINUAS

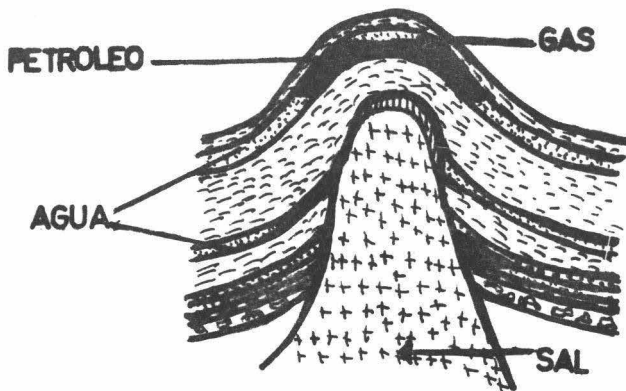
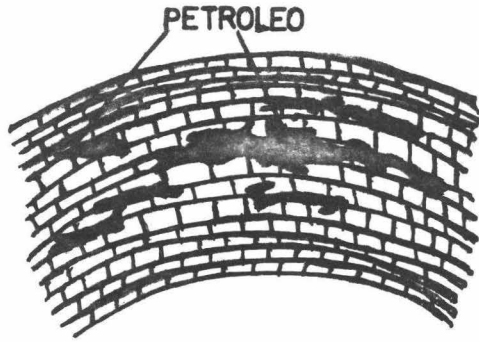


FIG. 4
TRAMPA DE DOMO Y TAPON



FIGO 5

TRAMPA TIPO LENSE.

6.- Trampas combinadas. Este tipo común de yacimientos es - el formado por la combinación de varios de los tipos ya mencionados. Esto es, debido a la combinación de fenómenos tales como pliegues, fracturas, cambios en porosidad u otras condiciones.

PRODUCCION DEL PETROLEO.

Hasta aquí se ha visto que el aceite fué formado y acumulado en yacimientos, junto con gas y agua salada, pero además estos componentes, se han almacenado bajo presión. Esta presión será aprovechada para la extracción del aceite, del depósito subterráneo a la superficie.

El aceite no se puede mover por sí mismo y dejar el depósito, a través del pozo, hasta la superficie. Es la presión en el gas o en los hidrocarburos, o en ambos, lo que proporciona la fuerza para llevar o desplazar el aceite desde los poros del yacimiento hasta la superficie.

Los yacimientos petroleros han sido clasificados de acuerdo a - las fuerzas disponibles del yacimiento para producir aceite y gas.

a).- Yacimientos con presión de gas. En casi todos los casos el aceite en el depósito subterráneo tiene disuelto gas en cantidades variables, que emerge y se expande según disminuya la presión del yacimiento. Al hacer un orificio desde la superficie de la corteza terrestre, hasta el yacimiento (pozo petrolero), el gas escapa del aceite y se expande dentro de él. En este proceso, el gas transpor-

ta el aceite del yacimiento, al pozo y ayuda a elevarlo a la superficie. (Fig. 6)

Generalmente se considera que este tipo de extracción es el - menos efectivo dejando recuperaciones máximas entre 20 % a 40 % del contenido original del yacimiento.

En muchos casos existe una mayor cantidad de gas en el depósi- to de la que puede disolver el aceite bajo condiciones existentes de presión y tem - peratura en el yacimiento. Este gas extra, está en forma de cubierta de gas sobre - el aceite. Esta capa gaseosa es una fuente adicional importante de energía, ya que cuando se procede a la extracción del aceite y la presión del depósito se reduce, - por la presencia del pozo, la capa de gas se expande impulsando el aceite hacia el pozo (Fig. 7).

También, mientras las condiciones son favorables, algo de gas que se escapa del aceite se conserva pasando a la cubierta gaseosa para incremen - tarla.

El proceso de producción de aceite de yacimientos con presión de gas con cubierta gaseosa, es substancialmente mas efectivo que el de yacimien - tos con presión de gas disuelto solamente, produciendo un límite de recuperación de aceite de 30 % a 75 % .

b).- Yacimientos con Presión de Agua.- Generalmente en don - de existe un yacimiento contenido en formaciones que son uniformemente porosas, con - tinuas y abarcan un área grande comparada con el tamaño del yacimiento en sí, se -

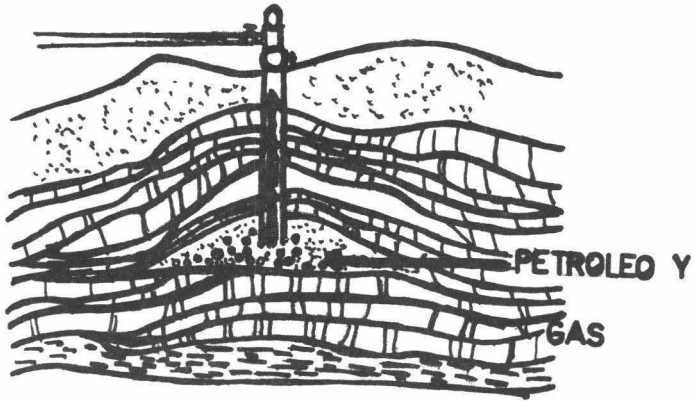


FIGURA 6
YACIMIENTO CON PRESION DE GAS

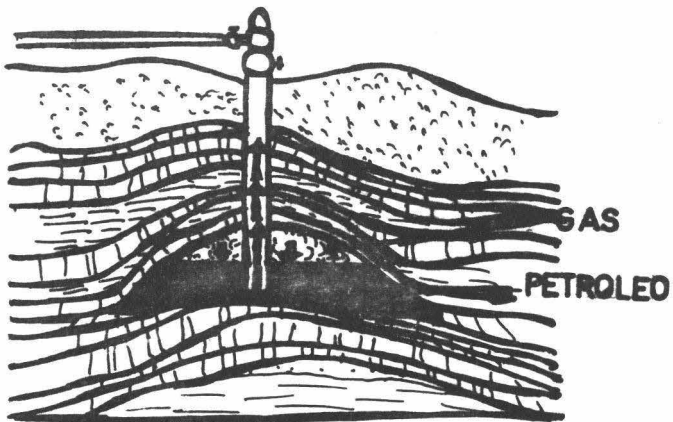


FIGURA 7
YACIMIENTO CON PRESION DE GAS
Y CUBIERTA GASOSA

hallan grandes cantidades de agua salada, rodeando la formación y frecuentemente se le encuentra en contacto directo con el aceite y el gas del depósito.

Esta gran cantidad de agua, está bajo presión y provee un gran almacenamiento de energía que servirá para la extracción del gas y aceite.

A causa de la extracción del petróleo, la presión en el yacimiento tiende a reducirse, pero el agua se mueve en direcciones de menor presión - en las porciones saturadas de gas y aceite, retardando así la declinación de la presión. (Fig. 8)

De esta manera, la energía de expansión en el aceite y en el gas, se conservan. El agua expandida también desplaza al aceite hacia arriba, dejando las partes mas bajas del depósito. Mediante este proceso, los poros desocupados por el gas y el aceite son llenados con agua y el petróleo es progresivamente - llevado a través del pozo.

Este método es el mas eficiente de los procesos de explotación - del petróleo. Es capaz de producir una recuperación de más de 85 % de aceite, que originalmente se encontraba en el yacimiento.

Esta eficiencia depende de la naturaleza física de las rocas, del yacimiento y del aceite; del cuidado ejercido al completar y producir el pozo y la velocidad de explotación del yacimiento.

En muchos casos, los yacimientos tienen la posibilidad de ser ex-

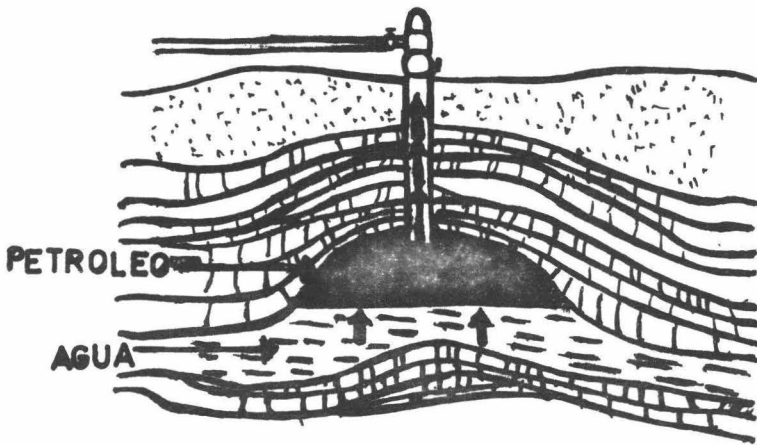


FIGURA 8

YACIMIENTO CON PRESION DE AGUA

plotados, tanto por presión por gas o por agua. En tales casos el tipo de operación y la velocidad total de producción determinará cual será el mas efectivo.

Existen procedimientos que permiten aumentar el rendimiento - de la explotación del petróleo, cuando el drenaje del pozo es mejorado reduciendo obstáculos dentro de las formaciones conectadas al aceite. Tales tratamientos se - les conoce como " Tratamientos de estimulación de los pozos ". Estos tienen la si - guiente clasificación:

1.- FRACTURAMIENTO. Este procedimiento, se basa en la a - plicación de presiones altas al yacimiento, mediante una bomba, provocando un - fraccionamiento en la roca porosa e incrementando de esta manera el flujo de fluí - do a la salida del pozo.

2.- ACIDIFICACION.- Este es un proceso, mediante el cual - la capacidad de flujo del sistema de drenaje se incrementa por la acción de un áci - do sobre los poros de la formación para aplicarlos y formar mas de los ya existentes.

3.- TRATAMIENTOS QUIMICOS ESPECIALES.- Estos tratamien - tos químicos son aquellos en los que los ácidos no toman parte. El agua puede algu - nas veces crear un bloque cuando está presente en los pequeños poros de formación, pero el empleo de ciertos agentes químicos pueden disminuir la tensión superficial y eliminar este obstáculo.

En muchos casos, cuando el aceite y el agua están íntimamente mezclados, forman una emulsión. Esta emulsión con agitación continua puede for -

mar una masa espesa que impide el flujo del fluido por el pozo. Para evitar esto se usan compuestos químicos que rompan la emulsión. El decremento resultante en la viscosidad liberará al fluido para moverse hacia el pozo.

RECUPERACION SECUNDARIA.

En los campos petroleros, la energía del yacimiento, va decayendo conforme aumenta su explotación y por lo tanto la producción de aceite se ve disminuída. En muchos de los campos, la energía natural del yacimiento ha caído a un nivel tan bajo que los pozos no producen a una velocidad suficiente como para justificar el que sigan operando. En algunos de estos campos se usan métodos de restauración o de inyección de energía dentro del yacimiento para incrementar la recuperación del aceite que aún contiene.

Estos métodos son conocidos como Técnicas de Recuperación Secundaria. Existen varios métodos para efectuar la Recuperación Secundaria, pero en todos estos sistemas se usa un principio similar: La inyección de energía a un yacimiento a través de un líquido o gas bajo presión.

Entre los sistemas de recuperación secundaria se encuentran los siguientes:

1.- Primeramente se estudió la posibilidad de usar aire comprimido, introduciéndolo a los pozos para mantener así la presión. Sin embargo, para una recuperación secundaria, no daba el resultado previsto, pues el arrastre del aceite -

por el aire era muy ineficiente o el aceite arrastrado era de complicada separación, requiriéndose el uso de equipo mas costoso de lo necesario.

2.- Inyección de gas a alta presión. Este método involucra la inyección del gas natural a alta presión (arriba de 3,000 Psi). Cuando el gas inyectado actúa sobre el fluido del yacimiento, el gas sufre cambios hasta que es miscible con el depósito de aceite formando una zona solvente. Esta zona, que es formada usando elementos presentes en el yacimiento, da como resultado un desplazamiento del aceite en aquella parte de la formación dragada por el gas inyectado.

3.- Inyección de gas enriquecido. Este proceso se basa en la inyección de gas enriquecido con propano y butano al yacimiento.

Al entrar en contacto el gas con el depósito, algunos elementos del aceite se condensan en el solvente hinchando el aceite, reduciendo su viscosidad y cambiando sus propiedades de flujo. El aceite hinchado con el gas se mueve en dirección al pozo de producción para incrementar la recuperación.

4.- Inundación miscible. Se aplican inyecciones al yacimiento, de porciones de solvente, el cual es capaz de mezclarse con el aceite del yacimiento. Esta operación es seguida por la inyección de un fluido desplazante que se mezcla con el solvente. El fluido desplazante inyectado mueve al solvente a través del yacimiento. El solvente a su vez, remueve al aceite de las porciones del yacimiento por donde pasa. Los solventes que se han usado, son propano, butano y la mezcla de estos dos con metano, utilizando gas natural como gas desplazante. Se -

puede usar agua como fluido desplazante y para este sistema se usan como solventes algunos alcoholes que tienen alto grado de solubilidad con el agua y el aceite.

5.- Inyección de agua. Es generalmente aceptado que esta técnica proporciona mejores resultados que los que se pueden obtener con la inyección de gas. El método más común de la recuperación secundaria por inyección de agua es el llamado de inundación y consiste en colocar al pozo de recuperación de aceite, en el centro de un cuadro en cuyos vértices se colocan cuatro pozos de inyección de agua. El agua se bombea a través de esos pozos inundando al yacimiento y experimentando una presión sobre el aceite que aun queda en el yacimiento e impulsándolo por el pozo de recuperación. Este sistema es continuo hasta que el fluido sale por el pozo de recuperación es agua en su mayor parte.

El presente estudio tratará de esta última técnica de recuperación secundaria, que se considera como la mas común y efectiva.

El agua que va a ser utilizada en la inyección, puede ser escogida entre los siguientes tres tipos.

1.- Agua dulce. Presenta el problema del posible agotamiento de las fuentes de abastecimiento por uso excesivo, además es preferida para agua potable o como agua de servicios industriales.

2.- El agua de los yacimientos.- Existe unida al petróleo en el fondo de los yacimientos. Una vez obtenida se puede tratar y volver a inyectar

a alta presión dentro del yacimiento. Presenta el problema de irse concentrando - hasta evitar su uso por posible taponamiento del pozo.

3.- El agua de mar. Su existencia es ilimitada y presenta una afinidad casi perfecta con el agua de los yacimientos, evitando así en una gran parte una posible reacción y consecuentemente la formación de sustancias insolubles que resten eficiencia a la recuperación.

Cuando se desea inyectar agua a los yacimientos, productores de petróleo, el punto mas importante que se debe considerar, es la clase de agua de que dispone para dicha operación. Por desgracia el agua contiene independientemente de su origen, una gran variedad de impurezas que pueden ser orgánicas o inorgánicas. Esto da por resultado una serie de problemas de los cuales, dos son los mas importantes, siendo por un lado las posibles reacciones que puedan llevarse a cabo dentro del yacimiento entre el agua que se inyecta y las sustancias presentes en el propio yacimiento y por otro lado, la posible destrucción de líneas y equipo, debido a la corrosión.

Los principales problemas que comprende la inyección de agua a los yacimientos del petróleo, pueden ser enlistados de la siguiente manera:

- 1.- Oclusión en el sistema debido a la turbidez del agua.
- 2.- Corrosión de líneas y equipo debido a la presencia de electrolitos en el agua.

3.- Corrosión de líneas y equipo debido al oxígeno disuelto en el agua.

4.- Oclusión en el sistema debido a diferentes desarrollos biológicos como algas y bacterias.

5.- Oclusiones debidas a depósitos minerales que pueden presentarse en cualquier parte del sistema.

6.- Corrosión y oclusión debida a la proliferación en el sistema de bacterias, sulfato - reductoras.

Este último problema se presenta como uno de los principales obstáculos que deben ser superados para una buena eficiencia en la recuperación secundaria por inyección de agua.

Las bacterias sulfato-reductoras representan dos problemas básicos en la producción de aceite:

El primero de esos se debe a que las bacterias sulfato reductoras, frecuentemente representan un agente taponante en agua de inyección, ya que estas ofrecen un buen medio para su crecimiento. Esta obstrucción es debida principalmente a que las bacterias van a ocupar los espacios de los poros impidiendo de esta forma el flujo normal del fluido.

Otra causa del taponamiento, es la depositación de grandes cantidades de sulfuro de fierro insoluble. Aunque este tipo de depositación no es siem -

pre el resultado de una actividad bacteriana, la presencia de este compuesto, frecuentemente está ligada a la acción de las bacterias sulfato reductoras. Durante el crecimiento de estos organismos, los sulfatos inorgánicos son reducidos en última instancia a sulfuro de hidrógeno.

Este gas reacciona con el hierro soluble para formar sulfuros de hierro insoluble que es un agente taponante potencial.

El otro problema ocasionado por estos microorganismos consiste en que las bacterias sulfato-reductoras juegan un papel muy importante en los problemas de corrosión que se presentan en los equipos e instalaciones petroleras que emplean los procedimientos de recuperación secundaria en la explotación de hidrocarburos.

El fenómeno de la corrosión se tratará, en vista de su importancia, en el siguiente capítulo.

C A P I T U L O I I

CORROSION BACTERIANA

1.- ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSION.

En términos técnicos simplificados, la corrosión ha sido definida como la destrucción de un metal por reacción química o electroquímica por el medio ambiente y representa la diferencia entre una operación libre de problemas y una con gastos de operación elevados.

Para efectos prácticos, es casi imposible eliminar la corrosión y por lo tanto el problema es atacado desde el punto de vista de su control, mas que en su eliminación, siendo necesario tomar en cuenta el fenómeno corrosivo desde el diseño de las instalaciones y no después de ponerlas en operación.

Todos los metales y aleaciones son susceptibles de sufrir el fenómeno de corrosión, no habiendo material útil para todas las aplicaciones. Por ejemplo, el oro, conocido por su excelente resistencia a la atmósfera, se corroe si se pone en contacto con el mercurio a temperatura ambiente. Por otra parte el acero no se corroe en contacto con el mercurio, pero rápidamente se oxida expuesto a la atmósfera.

Afortunadamente se tienen bastantes metales que pueden comportarse satisfactoriamente en medios específicos y también se tienen métodos de control de la corrosión que reducen el problema.

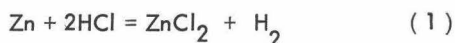
QUIMICA Y ELECTROQUIMICA DE LA CORROSION.

La corrosión como una reacción química. Para poder comprender el fenómeno corrosivo, como el resultado de una reacción química, es necesario recordar algunos principios generales de química.

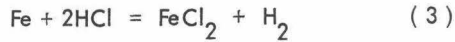
CORROSION DE ACIDOS.

Es de todos conocido que una de las formas de obtener hidrógeno en el laboratorio, es colocar un pedazo de zinc metálico dentro de un vaso conteniendo un ácido diluido, tal como el clorhídrico o el sulfúrico.

Al depositarse el zinc en la solución ácida, el zinc se ataca rápidamente desprendiéndose el hidrógeno, tal como se indica en las reacciones 1 y 2



Otros metales colocados arriba del hidrógeno en la serie de desplazamiento también son corroídos o disueltos por medio de ácidos liberando hidrógeno.



Las reacciones 3 y 4 muestran que el fierro y el aluminio también son corroidos por el ácido clorhídrico.

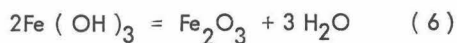
CORROSION EN SOLUCIONES NEUTRAS Y ALCALINAS.

La corrosión de los metales también puede presentars en agua - limpia, en agua de mar, soluciones salinas y soluciones alcalinas o básicas. En la mayoría de estos sistemas, la corrosión sólomente ocurre cuando estas contienen oxígeno disuelto. Las soluciones acuosas disuelven rápidamente el oxígeno del aire, siendo ésta la fuente de oxígeno requerida en los procesos corrosivos. La corrosión mas familiar de este tipo, es la de oxidación de fierro cuando se expone a una atmósfera húmeda o bien agua.

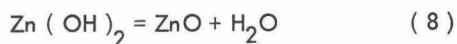
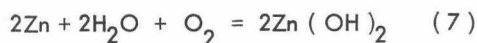


Esta reacción muestra que el fierro se combina con el agua y el oxígeno para darnos la substancia insoluble de color café rojizo que es el hidróxido férrico.

Durante la oxidación de la atmósfera, existe la oportunidad de que el producto de la reacción se seque, por lo que el hidróxido férrico se deshidrata y forma el óxido café rojizo que es tan familiar.



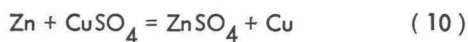
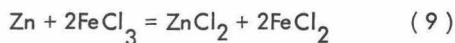
Reacciones similares se presentan cuando el zinc se expone al agua o en aire húmedo.



El óxido de zinc resultante es el depósito blanco que se observa en los equipos galvanizados.

CORROSION EN OTROS SISTEMAS.

Los metales también pueden ser atacados en soluciones que no contengan oxígeno o ácidos. Las soluciones típicas para este proceso son aquellas soluciones denominadas oxidantes que contienen sales férricas y compuestos cúpricos en los que la corrosión se presenta de acuerdo con las siguientes reacciones



Es pertinente notar que en la reacción 9 el cloruro férrico cambia a cloruro ferroso a medida que el zinc se corroe.

En la reacción 10 el zinc reacciona con el sulfato de cobre para formar la sal soluble de sulfato de zinc, obteniéndose además un depósito espon-

joso de cobre metálico sobre la superficie del zinc. Por esta razón, las reacciones similares a ésta reciben el nombre de reacciones de sustitución metálicas ó desplazamiento.

PRODUCTOS DE LA CORROSION.

El término productos de la corrosión se refiere a las sustancias obtenidas durante las reacciones de corrosión y estas pueden ser solubles como en el caso del cloruro de zinc o insolubles como en el caso del óxido de hierro e hidróxido de hierro.

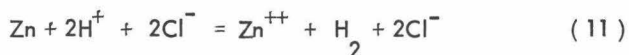
La presencia de los productos de la corrosión es una de las formas por las cuales se detecta ésta, por ejemplo, el óxido. Sin embargo, es conveniente notar que los productos insolubles de la corrosión no siempre son visibles, por ejemplo al exponer una pieza de aluminio al aire, se forma una película de óxido casi invisible que protege al metal de un ataque posterior y la película es casi invisible porque es extraordinariamente delgada, siendo esta la razón del uso extensivo del aluminio en la construcción de ventanas, cancelas y molduras automotrices.

ELECTROQUIMICA DE LA CORROSION.

Reacciones electroquímicas.- Una reacción electroquímica se define como una reacción química en la cual existe una transferencia de electrones, es decir, es una reacción química que comprende los fenómenos de oxidación y de reducción.

Como la corrosión metálica es casi siempre un proceso electroquímico, es muy importante conocer la naturaleza básica de las reacciones electroquímicas.

La definición anterior de reacción electroquímica puede ser mejor comprendida observándose en detalle una reacción típica de corrosión, así por ejemplo la reacción del zinc con el ácido clorhídrico, queda mejor expresada recordando que el ácido clorhídrico y el cloruro de zinc están ionizados en soluciones acuosas por lo que podemos escribir:



Cuando la reacción se escribe en esta forma es obvio que el ion-cloruro no participa en forma directa en la reacción puesto que el ion-cloruro aparece en ambos miembros de la ecuación y no es alterado por la reacción de corrosión, es decir, la valencia del ion-cloruro permanece sin cambio.

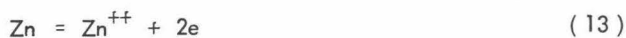
De acuerdo a lo anterior, la ecuación 11 se puede escribir en forma simplificada como sigue:



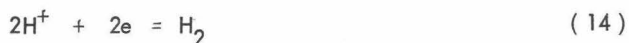
Esta última ecuación indica que la corrosión del zinc en ácido clorhídrico consiste simplemente en la reacción entre el zinc y los iones hidrógeno que producen iones - zinc y gas hidrógeno.

Durante esta reacción el zinc es oxidado a iones zinc es decir, la valencia del zinc se incrementa y simultáneamente los iones hidrógeno son reducidos a gas hidrógeno disminuyendo su valencia.

Por lo anterior, la reacción 12 puede ser simplificada aún más al dividirla en una reacción de oxidación y una reacción de reducción.



Oxidación (reacción anódica)



Reducción (reacción catódica)

cuya suma nos da:



Una reacción de oxidación tal como la ecuación 13, significa una pérdida de electrones que implica un incremento en el estado de oxidación, en forma similar, la reacción de reducción representa una ganancia de electrones que implica una disminución en el estado de oxidación tal como se ve en la ecuación 14.

La suma de las reacciones 13 y 14 da la reacción total (reacción número 12.)

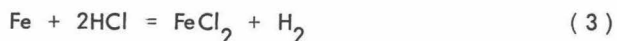
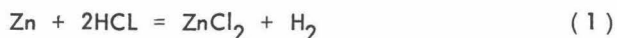
En términos de corrosión, una reacción de oxidación recibe el -

nombre de reacción anódica, mientras que la reacción de reducción se le denomina reacción catódica.

Todo proceso de corrosión necesita por lo menos una reacción de oxidación y una reacción de reducción, por lo que se puede resumir que las reacciones de la corrosión son electroquímicas en naturaleza y debido a esto, es posible dividir el proceso de la corrosión, en reacciones anódicas y reacciones catódicas que permiten simplificar la presentación de la mayoría de los procesos.

REACCIONES ANODICAS.

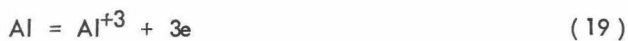
Durante el ataque corrosivo la reacción anódica siempre es la oxidación de un metal, por ejemplo las reacciones 1, 2, 3 y 4.



Todas ellas, representan la reducción de los iones hidrógeno en forma semejante a la reacción 14 y la única diferencia entre ellas, es la naturaleza de sus procesos anódicos de oxidación. Lo anterior permite ver que la corrosión por ácidos es muy simple ya que cada caso, la reacción catódica es simplemente el desprendimiento de gas hidrógeno de acuerdo a lo explicado en la reacción número 14.

Este desprendimiento de hidrógeno ocurre con una gran variedad de metales y de ácidos, tales como el clorhídrico, fluorhídrico, acético, fórmico y otros ácidos orgánicos solubles en agua.

Separando las reacciones 1, 2, 3 y 4, en reacciones anódicas y catódicas, vemos que las ecuaciones 1 y 2 representan la oxidación del zinc en sus iones, mientras que la 3 y 4 indican la oxidación del fierro y el aluminio a sus iones, tal como se indica en las siguientes reacciones anódicas:



De acuerdo con estas reacciones, la reacción anódica se puede representar en forma general como sigue:



es decir, la corrosión del metal M da por resultado su oxidación para formar iones con valencia $+n$ y la liberación de n electrones.

El valor de n depende de la naturaleza del metal, así por ejemplo, la plata es monovalente mientras que otros metales como el fierro, titanio y uranio son polivalentes y algunos pueden tener cargas positivas tan elevadas como 8. La ecuación 20 es entonces general y se aplica a todas las reacciones de corrosión.

REACCIONES CATODICAS.

Hay varias reacciones catódicas que se encuentran durante la corrosión de los metales, tal como las que se enlistan a continuación:

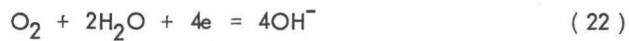
Desprendimiento de hidrógeno.



Reducción de oxígeno (en soluciones ácidas)



Reducción de oxígeno (en soluciones neutras o alcalinas)



Reacciones de los iones metálicos



Depósito de metal



La reducción de iones hidrógeno con desprendimiento de hidrógeno ya fué considerada y no se discutirá más.

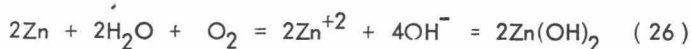
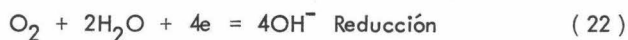
La reducción de oxígeno, ecuaciones 21 y 22, es una reacción

catódica muy común ya que el oxígeno está presente en la atmósfera y las soluciones están expuestas a la misma.

La reducción de iones metálicos y el depósito de metales aunque es menos frecuente, causa problemas de corrosión muy severos.

Todas estas reacciones tienen en común que consumen electrones y todas las reacciones de corrosión son simplemente combinaciones de una o más de las reacciones catódicas indicadas, unidas con una reacción anódica similar a la ecuación 20.

Se puede establecer entonces que la mayoría de los casos de corrosión pueden ser reducidos a estas seis ecuaciones ya sea en forma aislada o en combinaciones, así por ejemplo, el zinc se corroe en agua o en aire húmedo en la siguiente forma:



Los productos de esta reacción son iones Zn^{+2} y iones OH^- , que inmediatamente reaccionan para formar el hidróxido de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$, insoluble.

Durante la corrosión pueden ocurrir más de una reacción de oxi-

dación y de reducción, así por ejemplo, durante el ataque a una aleación, los átomos de los componentes metálicos pasan a la solución en forma de iones, como sucede con una aleación de cromo fierro en donde tanto el cromo como el fierro son oxidados a iones.

Al considerar la corrosión del zinc en una solución de ácido clorhídrico conteniendo oxígeno disuelto, hay la posibilidad de dos reacciones catódicas: el desprendimiento de hidrógeno y la reducción del oxígeno, por lo que la velocidad de corrosión del zinc se incrementa. Lo anterior indica que las soluciones ácidas conteniendo oxígeno disuelto o expuestas al aire, son generalmente mas corrosivas que los ácidos exentos de aire y como conclusión se puede establecer que la remoción del oxígeno de las soluciones ácidas les hace menos corrosivas. Este es un método común para reducir la corrosividad de muchos medios ambientes en los que la remoción del oxígeno puede hacerse por medios químicos o mecánicos.

FENOMENOS DE POLARIZACION.

Es de gran interés en el estudio del fenómeno de corrosión el conocer la velocidad a la cual se desarrollan las reacciones catódicas y anódicas y que puede ser determinada por varios métodos físicos y químicos.

Quando una reacción electroquímica se retarda, se dice que está polarizada y hay dos tipos diferentes de polarización que son: polarización de activación y polarización por concentración.

La polarización por activación se refiere a aquellos factores re-

tardadores de la reacción que son inherentes a la reacción misma como por ejemplo: la velocidad a la cual los iones se reducen a gas hidrógeno.

La polarización por activación, es función de varios factores que incluyen la velocidad de transporte del electrón al ion hidrógeno en la superficie metálica, que naturalmente es inherente de un metal en especial y depende de la concentración de iones hidrógeno y de la temperatura del sistema, por lo que la velocidad de desprendimiento de hidrógeno es muy diferente para cada metal.

Por otra parte, la polarización por concentración se refiere al retardo de la reacción electroquímica como un resultado de los cambios de concentración en la solución adyacente a la superficie metálica.

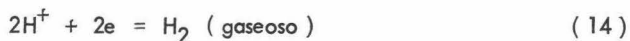
Si la reacción procede a muy alta velocidad y la concentración de iones hidrógeno de la solución es baja, se puede ver que la región cercana a la superficie metálica se agota en sus iones hidrógeno puesto que son consumidos por las reacciones químicas. Bajo estas condiciones, la reacción es controlada por la velocidad de difusión de los iones hidrógeno a la superficie metálica.

El conocimiento del tipo de polarización que se presenta es muy útil ya que permite predecir las características del sistema corrosivo, por ejemplo, si la corrosión es controlada por la polarización por concentración, entonces cualquier incremento en la velocidad de difusión de las especies activas como H^+ deberá incrementar la velocidad de corrosión y en un sistema de esta naturaleza la agitación del líquido tiende a incrementar la velocidad de corrosión del metal. Por otra

parte, si la reacción catódica se controla por polarización por activación, entonces la agitación no tendrá ningún efecto en la velocidad de corrosión, lo cual confirma que el conocimiento del tipo de polarización presente permite hacer predicciones muy útiles concernientes al efecto relativo que sobre la velocidad de corrosión puede ser producida por el aumento de velocidad de flujo de un líquido en una tubería.

En muchos sistemas la corrosión inicial es alta para un período de tiempo corto, pero la depositación de ciertos productos de corrosión, en ausencia de un mecanismo de depolarización, pronto da por resultado una reducción drástica en la velocidad de corrosión. En esta forma no ocurren daños serios a esa parte del metal.

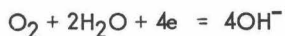
En muchos otros casos, donde la corrosión continua y la pérdida del metal es evidente, se encuentra un mecanismo efectivo de depolarización. Cuando el medio es ácido, debajo de un pH de aproximadamente 5.5 los átomos de hidrógeno formados en el cátodo se unen para formar moléculas de hidrógeno que se escapan como gas.



La corrosión o pérdida del metal en el ánodo puede continuar durante tanto tiempo como sea posible que iones hidrógeno adicionales sean atraídos al cátodo, reciban electrones y se desprendan como gas, o sea que la corrosión continuará hasta que el fenómeno de polarización, producido por la acumulación de hidróge -

no en el cátodo, no permita el flujo de electrones.

En aguas de pH neutro o alcalino, el aire disuelto u oxígeno, puede actuar como un depolarizador catódico para formar agua.



Nuevamente la continúa depolarización del cátodo permite - la pérdida del metal que tiene lugar en el ánodo.

II.- FORMAS DE LA CORROSION.

La corrosión ocurre en muchas y muy variadas formas pero su - clasificación generalmente se basa en uno de los tres siguientes factores:

1.- Naturaleza de la sustancia corrosiva.- La corrosión puede ser clasificada como húmeda o seca. Para la primera se requiere un líquido o humedad, mientras que para la segunda las reacciones se desarrollan como gases a alta - temperatura.

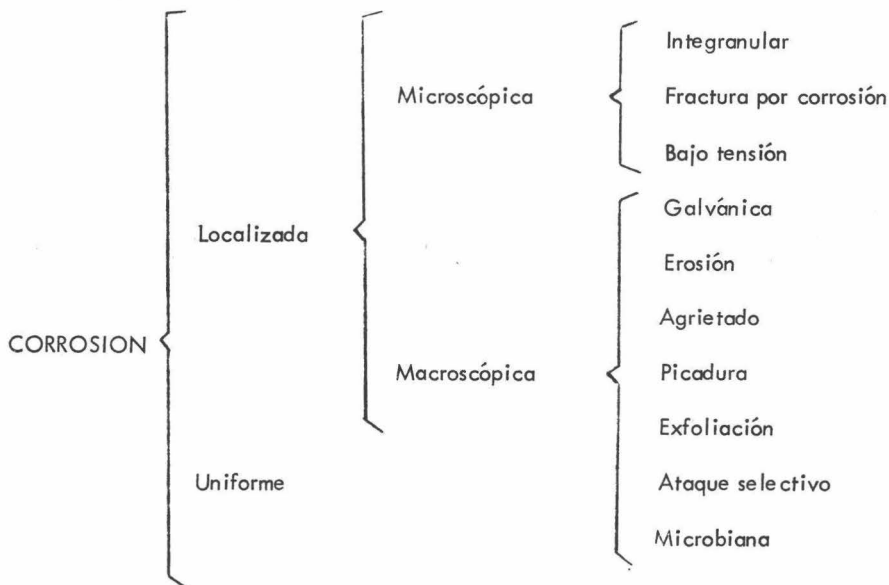
2.- Mecanismo de corrosión.- Este comprende las reacciones químicas o bien las reacciones electrónicas.

3.- Apariencia del metal corroído.- La corrosión puede ser uniforme y entonces el metal se corroe a la misma velocidad en toda la superficie o - bien puede ser localizada en cuyo caso solamente resultan afectadas áreas pequeñas.

La clasificación por apariencia, uniforme o localizada es muy útil para una discusión preliminar que en el caso de requerirse en forma mas completa, necesita del establecimiento de las diferencias de la corrosión localizada de tipo macroscópico y el ataque microscópico local.

En el ataque microscópico la cantidad de metal disuelto es mínima y puede conducir a daños muy considerables antes de que el problema sea visible.

Los diferentes tipos de corrosión pueden presentarse de la siguiente manera:



Esta tesis se basa en la función primaria con que las bacterias y microorganismos contribuyen a producir la corrosión de los equipos e instalacio -

nes de la Industria Petrolera, así como la forma de detección y evaluación de su acción.

CORROSION MICROBIANA.

Desde el punto de vista científico, el tema de la corrosión microbiana es muy interesante y analizado como un factor económico adquiere carácter de gran importancia.

Debido a la complejidad que involucra su estudio, el campo de la corrosión microbiana ha sido explorado relativamente poco y en la actualidad hay pocas personas en el mundo que efectúan investigación activa en esta area.

Si se fija la atención en un sistema formado por un metal o aleación, que constituye en sí un sistema complejo, en contacto con un medio rico en vida microbiana, se encontrarán grandes problemas para explicar muchos de los fenómenos que ahí se están realizando. Aún más si se reduce el estudio a uno de los microorganismos que actúan en dicho medio, la situación aparece todavía extremadamente complicada. Esta es la razón por la cual aún cuando se han logrado esclarecer muchas de las interrogantes acerca de la corrosión microbiana, muchos otros aspectos sobre este tema se mantienen sin respuesta.

¿ Cómo es que estos microorganismos llegan a las aguas de inyección, a los pozos de producción y a los diferentes sistemas ? ¿ Son fuente natural , en la producción del petróleo ? Estas son algunas incógnitas entre muchas que aunque se les llega a dar una explicación no han podido ser contestadas comple

tamente .

Actualmente muchas formaciones subterráneas contienen estos microorganismos, posiblemente como resultado de las operaciones de campo previas a la extracción del petróleo. Durante la perforación del pozo puede penetrar fango contaminado con los microorganismos y provocar la inoculación de las formaciones presentes en el yacimiento.

Cuando el entubado de retención está instalado y el pozo está terminado, las áreas o zonas externas de la tubería estarán en contacto con los microorganismos y si el medio de las formaciones de producción es favorable se establecerán ahí. Algunas veces es posible que emigren de esa zona y eventualmente se les encuentre alejados del pozo.

Cada area externa de la tubería está expuesta al crecimiento de microorganismos y por lo tanto es susceptible a dañarse como resultado de una corrosión ocasionada por la actividad de estos microorganismos. Además las bacterias y otros seres microscópicos pueden migrar del borde del pozo e infiltrarse completamente y constituir parte del agua de inyección y entonces representan un riesgo para cualquier operación en la cual se utilice esta agua.

Otra ruta por la cual los microorganismos entran a los sistemas de inyección de agua es en el caso en que se utilizase agua del mismo yacimiento, que está ya contaminada, como agua de inyección.

Algunas veces el agua que se inyecta puede estar libre aparen-

temente de contaminación microbiana, pero estos microorganismos pueden establecerse en los tanques de almacenamiento y pueden eventualmente entrar en el sistema de inyección.

La corrosión microbiana daña gran parte del equipo en la Industria Petrolera, se ha encontrado en oleoductos, tanques de almacenamiento, filtros, bombas cubiertas, columnas de enfriamiento y en general en el equipo que está en contacto con suelos pantanosos, salmueras de aceite, agua de mar, agua dulce y formaciones de producción de petróleo.

En general la mayoría de los suelos contienen una enorme población de microorganismos, tanto en número como en diversidad. Entre los grupos biológicos que mas frecuentemente se encuentran en la mayoría de los suelos, están las bacterias, los hongos y las algas.

Existe además una gran similitud en la población microbiana en diferentes suelos, estando algunos como las bacterias sulfato reductoras que se les ha localizado en casi todos los tipos de suelos.

El problema de la corrosión microbiana es un factor que se debe tomar en cuenta en la industria del petróleo, ya que su presencia implica un aumento en los costos de mantenimiento y una pérdida en el equipo.

MICROORGANISMOS INVOLUCRADOS EN LA CORROSION.

De entre los miles de microorganismos, solo unos cuantos han si-

do incriminados como agentes biológicos corrosivos. Estos son bacterias que llevan a cabo transformaciones del azufre.

El primer grupo de estas bacterias, la Thiobacilli, es estrictamente aeróbica, esto es, requiere de la presencia de oxígeno para crecer. Son también únicas en el mundo, porque obtienen energía de la oxidación del azufre elemental, tiosulfatos y en algunos casos de politionatos, sulfuros y sulfitos. El producto final de su oxidación es ácido sulfúrico, que puede ser formado en medios cultivo con pH tan bajo como 0.7.

El segundo grupo de estas bacterias es estrictamente anaeróbico, o sea, requieren de la virtual ausencia de oxígeno para crecer. Frecuentemente son encontrados en un medio aparentemente rico en oxígeno, pero generalmente asociados con otros microorganismos aeróbicos, los cuales utilizan oxígeno proveyendo el medio anaeróbico requerido. Estas bacterias anaeróbicas pueden reducir compuestos oxigenados de azufre, como sulfatos, para producir sulfuros, si es que se encuentra disponible una fuente de electrones como el hidrógeno.

Los microorganismos sulfato reductores anaeróbicos son de dos tipos: Uno que produce esporas y otro que no las forma. El grupo que forma esporas ha sido clasificado recientemente en el género *Desulfotomaculum*. Algunos de estos organismos son termofílicos, esto es, requieren de altas temperaturas para crecer. El límite de temperaturas oscila entre 45 ° - 55 °C.

El tipo de sulfato reductoras que no forman esporas, miembro del

género *Desulfovibrio*, es mas familiar para la gente que trabaja en el campo de la corrosión. Presentan la forma de bastones curvados que observados en el microscopio dan la apariencia de bastones vibrantes cuando se mueven en un líquido por medio de su flagela. La habilidad de estas bacterias para utilizar hidrógeno molecular como donador de electrones forma la parte esencial de la teoría de la depolarización en la corrosión anaeróbica. Las bacterias *Desulfovibrio*, requieren de un pH favorable para su desarrollo que oscila entre 6.5 y 8.0, con límite entre 5.5 y 9.0.

Además de estos grupos de bacterias, se han asociado a la corrosión microbiana otro tipo de bacterias, algas y hongos. Muchos de estos organismos se encuentran asociados con las sulfato reductoras y aparentemente proporcionan el medio anaeróbico necesario para las sulfato reductoras.

Otros microorganismos tales como las " Bacterias del Hierro " que oxidan compuestos del hierro, se les acredita como un problema aunque de menor grado, lo mismo que a los hongos y ciertas bacterias que producen compuestos metabólicos que ocasionan corrosión.

Aún cuando se ha visto que son varios los organismos que provocan corrosión microbiana, este trabajo se limitará a la corrosión provocada por las bacterias sulfato reductoras anaeróbicas que están consideradas como las que tienen mayor influencia en el problema de la corrosión microbiana.

BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS EN LA CORROSION.

Se piensa que la forma en que las bacterias sulfato reductoras in-

tervienen en la corrosión, es mediante los siguientes tres mecanismos de corrosión.:

- 1.- Producción de celdas de concentración de oxígeno.
- 2.- Teoría de la depolarización catódica.
- 3.- Producción de productos metabólicos que producen corrosión.

CELAS DE CONCENTRACION DE OXIGENO.

Como se ha establecido, el oxígeno es un excelente depolarizador catódico,



Sin embargo, muchos factores influyen su actividad tales como su concentración, velocidad de flujo del agua, otros iones presentes, pH y el aprovechamiento del oxígeno en el cátodo. Los microorganismos también pueden afectar el grado de corrosividad.

Una forma consiste en el establecimiento de celdas de concentración de oxígeno. Este mecanismo de corrosión no es único de las bacterias sulfato reductoras sino que cualquier especie o población mixta de bacterias, algas u otro crecimiento microbiano que tienda a producir capas no conductoras en la superficie del metal, puede acelerar o incrementar un potencial de corrosión del ox

geno.

Los microorganismos formadores de sedimentos tales como las bacterias del hierro: *Crenothrix* y *Gallionella*; bacterias heterotrópicas como *aerobacter*, *escherichia Coli* y *Thiobacillus* y otros además de las bacterias sulfato reductoras son capaces de atacar y crecer en superficies sumergidas, secretando un material mucilaginoso. Una vez establecidos, incrementan en tamaño y cantidad por su propio crecimiento mediante la captación y absorción de sólidos suspendidos en el agua.

Dado que la masa de escombros de microorganismos es usualmente semipermeable, ésta resguarda o separa al área que está inmediatamente debajo de la masa microbiana, de la corriente principal de agua. La concentración de oxígeno debajo de la masa, pronto se hace menor que la de la corriente de agua, ya que los microorganismos utilizan oxígeno en algunos casos para crecer y vivir. Esta diferencia en concentración de oxígeno acentúa el área catódica, que es comúnmente el metal expuesto al flujo de agua, permitiendo una corrosión acelerada en el ánodo debajo del depósito. La corrosión que se lleva a cabo debajo de los escombros microbianos, generalmente toma la forma del metal resaltada en forma de tubérculos.

Cualquier otro tipo de depósito no conductor, tal como el hidróxido férrico o costras en el metal, pueden producir estos efectos, pero las bacterias habitualmente causan o aceleran el establecimiento de este tipo de corrosión.

La inspección en el campo fácilmente revela situaciones que por su apariencia, hacen sospechar la existencia de celdas de concentración de oxígeno. Generalmente, la superficie externa de la masa de escombros de microorganismos es rojiza o de color oscuro debido a la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro. La masa en sí, puede ser gelatinosa y viscosa o dura y quebradiza, especialmente si están presentes depósitos de carbonatos o sulfatos. El área debajo de la masa donde ocurre la pérdida del metal, puede ser rojiza u oscura, pero más frecuentemente es grisacea o negra. El material que mas frecuentemente se encuentra en este sistema es el óxido de hierro (Fe_2O_3), de color negro y que es magnético y puede distinguirse del sulfuro de hierro (FeS) por solubilización con ácido o por pruebas con un magneto. El sulfuro de hierro produce sulfuro de hidrógeno después de la adición de un ácido y no es afectado por un magneto como lo es el óxido de hierro.

TEORIA DE LA DEPOLARIZACION CATODICA.

Las bacterias sulfato reductoras son también muy activas promoviendo y acelerando la corrosión de sistemas carentes de oxígeno o bien en sistemas que lleven agua conteniendo oxígeno y existan microorganismos que formen sedimentos que constituyan una capa tan espesa y densa que no pueda penetrar el oxígeno.

La forma en que las bacterias sulfato reductoras llevan a cabo la corrosión en un medio anaeróbico puede ser explicada mediante la llamada Teoría de la Depolarización Catódica propuesta por Von Wolzogen Kuhr y Van Der Vlugt

(3,4,7,10), utilizando para su descripción un sistema que es muy común encontrarlo en la inyección de agua para la recuperación secundaria, formado por una tubería de hierro en contacto íntimo con un flujo de agua que contiene sales en solución y además las bacterias sulfato reductoras.

La corrosión acuosa del hierro es un proceso electroquímico, por lo que requiere de la existencia de áreas catódicas y anódicas en contacto con un electrolito y además debe presentarse un fenómeno de depolarización efectiva en el cátodo. Algunas zonas anódicas y catódicas están presentes invariablemente en la superficie del hierro y del acero mientras que muchas otras se forman durante el servicio.

Cuando la corrosión ocurre, el hierro metálico en el ánodo pierde dos electrones. Los electrones fluyen del metal de la tubería al cátodo. Los átomos de hierro, al perder electrones en el ánodo, se convierten en iones de hierro y entran al agua como partículas solubles de hierro cargadas positivamente.



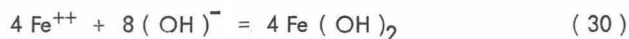
El cátodo, cargado negativamente, atrapa iones hidrógeno (H^+) que provienen de la disociación o ionización del agua.



En el cátodo los iones hidrógeno aceptan electrones y se convierten en átomos de hidrógeno.



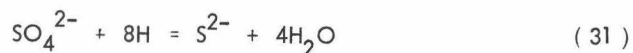
Como el electrolito se debe mantener eléctricamente neutro los iones ferrosos cargados positivamente reaccionan con los iones hidroxilo cargados negativamente para formar hidróxido ferroso.



Si se acumula suficiente cantidad de hidrógeno en el cátodo, este se polarizará, esto es, el flujo de electrones del ánodo al cátodo es inhibido o retardado por la película de hidrógeno. Se dice entonces que la corrosión está apagada. Todos los requisitos para que ocurra la corrosión están presentes, pero la velocidad de corrosión decrece y puede eventualmente cesar por completo.

Para que la corrosión ocurra a una velocidad significativa debe activarse alguna forma de depolarización.

Las bacterias sulfato reductoras son extremadamente eficientes y activos depolarizadores catódicos. Como parte de sus funciones metabólicas y de crecimiento, estas bacterias reducen los iones sulfato en el agua, utilizando el hidrógeno disponible en el cátodo para producir sulfuro de hidrógeno.



(Depolarización catódica)

Este ácido sulfhídrico reacciona con los iones ferrosos que se en-

cuentran en solución para producir sulfuro de hierro insoluble .



Por cada molécula de ion sulfato que es reducida a una molécula de ion sulfuro se consumen aproximadamente ocho átomos o cuatro moléculas de hidrógeno .

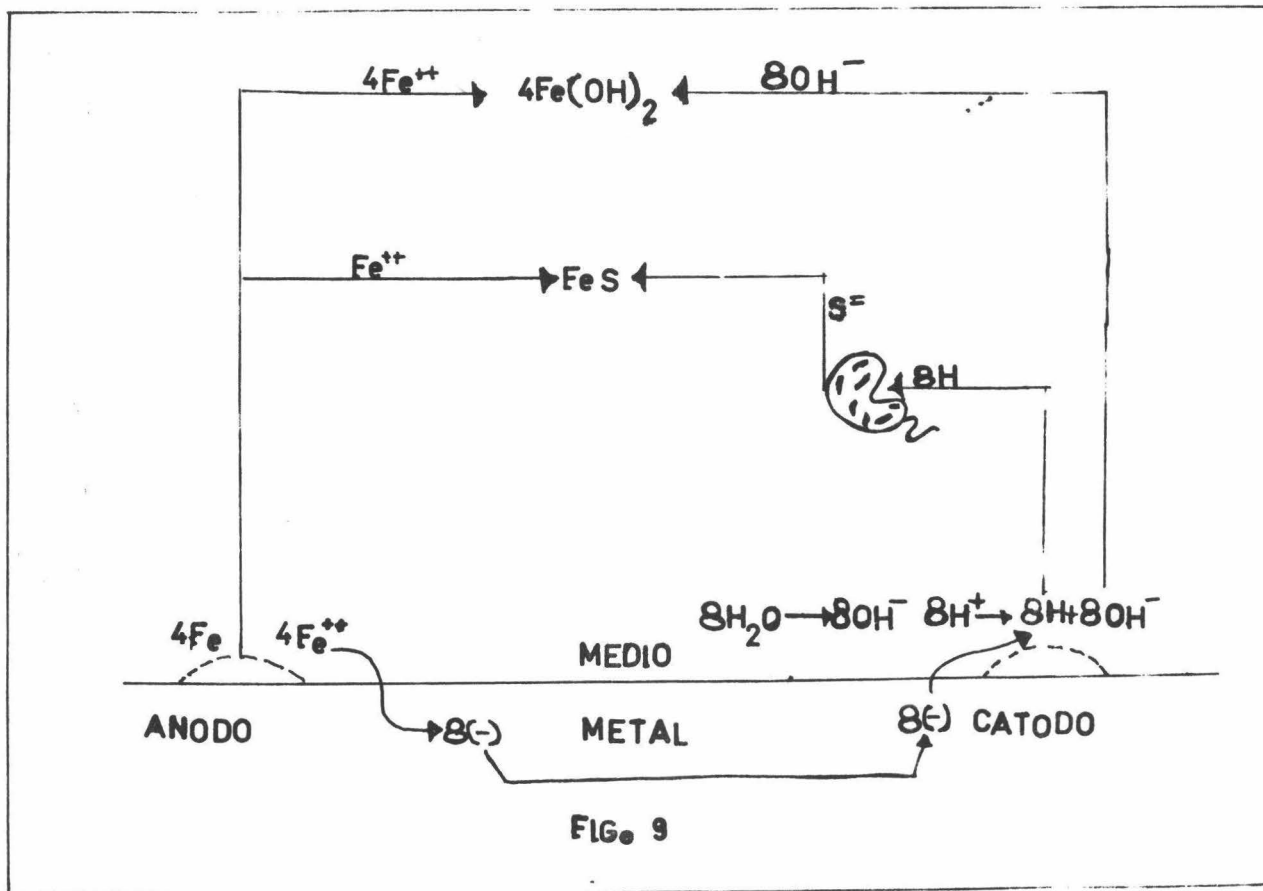
Esto representa una tremenda depolarización del cátodo si la bacteria obtiene toda o la mayor parte de hidrógeno de esta superficie .

Considerando además que las bacterias sulfato reductoras pueden producir mas de tres mil cien partes por millón de sulfuro de hidrógeno, se puede apreciar muy bien la gran habilidad que tienen para depolarizar el cátodo y consecuentemente representan un agente corrosivo extraordinariamente eficiente .

La figura No. 9 es un esquema que permite ilustrar el papel que desempeñan las bacterias sulfatorreductoras en la corrosión .

Aún cuando existen evidencias en favor y en contra de esta teoría y el mecanismo preciso de acción de estas bacterias sulfato reductoras se considera indefinido, esta teoría se mantiene como la mas aceptada y es una buena explicación del proceso de corrosión por dichos microorganismos .

Entre los trabajos que apoyan al mecanismo de depolarización catódica se puede mencionar los experimentos de Booth, G. H. y Thiller, A. K. (7) en los que obtuvieron gráficas potencial-densidad de corriente en un sis -



BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS EN LA CORROSION.

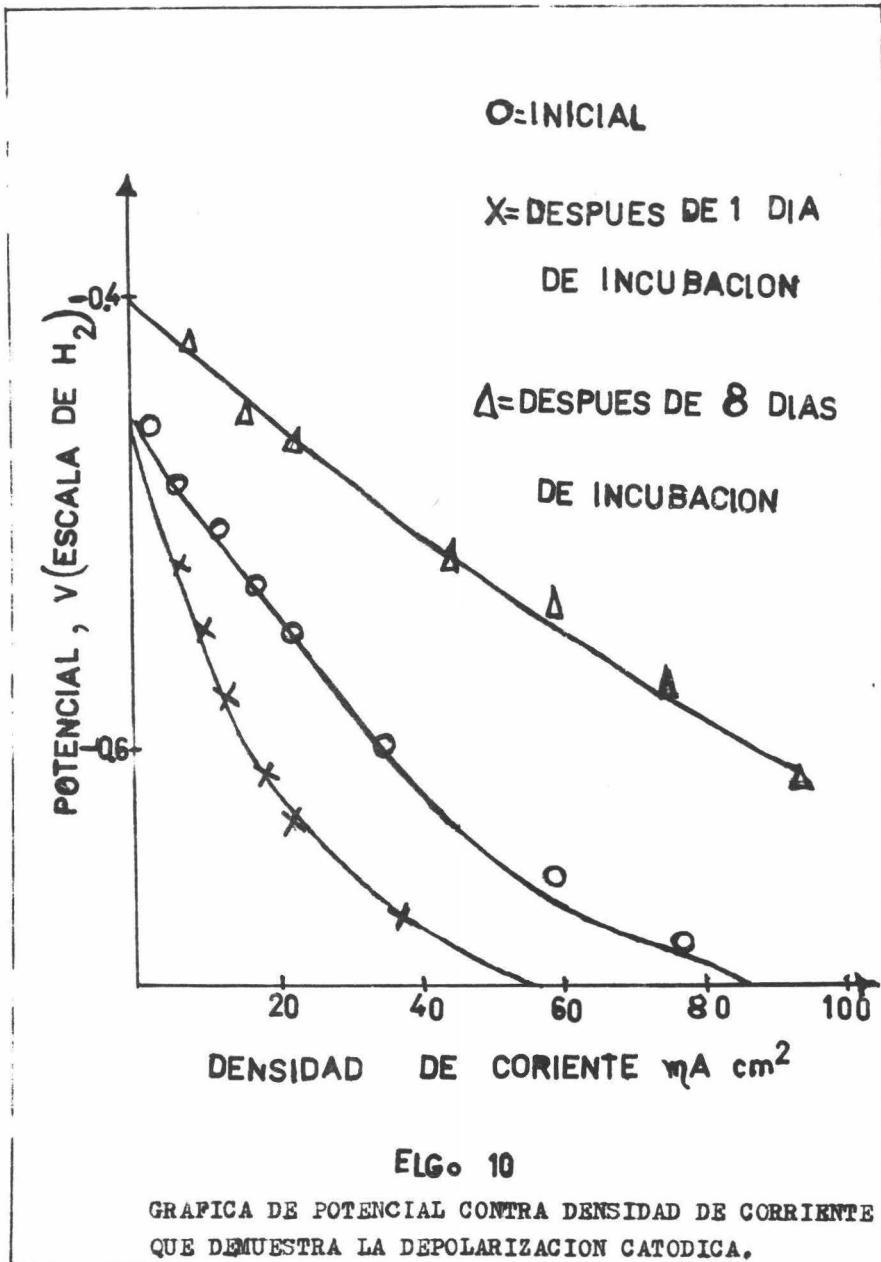
tema formado por celdas de acero blando, iones sulfato y cultivos de células de sulfato reductoras. Las gráficas obtenidas son como la que se muestra en la figura No. 10.

La diferencia de potencial y la densidad de corriente en un sistema de polarización son inversamente proporcionales debido a que a medida que aumenta el número de electrones que llegan al cátodo, va a aumentar el número de moléculas de hidrógeno y por lo tanto, será más grande la película de gas que cubre el cátodo provocando un decaimiento en la diferencia de potencial.

En las gráficas de Booth y Thiller se debe observar que el efecto de las bacterias sulfato reductoras en el sistema de polarización, es el de provocar un aumento en la diferencia de potencial. Este fenómeno es explicable si se sostiene que estos microorganismos disminuyen la película protectora del cátodo, esto es, depolarizan el cátodo.

En estas gráficas se pueden apreciar además que la depolarización catódica es más acentuada a medida que el cultivo de bacterias se hace más viejo.

Otro trabajo es el de Inverson y P. (7) en el que demuestra directamente el efecto de la depolarización catódica colocando un par de electrodos de acero blando en la superficie de una caja Petri con agar conteniendo un regulador orgánico y un colorante redox que es el benzil viológeno. El benzil viológeno es incoloro cuando está en forma oxidada y violeta en la forma reducida y fue usado como indicador visual de la depolarización.



En uno de los electrodos se colocó una gran concentración de células sulfato reductoras. La caja Petri con los dos electrodos se colocaron en atmósfera de nitrógeno, midiendo la corriente en un amperímetro muy sensitivo, encontrándose que la máxima densidad de corriente, durante un período de nueve horas, fué de un microamper por cm^2 .

Se examinaron las areas bajo los electrodos y se encontró un area reducida de benzil viológeno bajo el electrodo en contacto con las células y mediante un revelado con ferricianuro de potasio, se encontraron iones ferrosos en el otro electrodo que no estaba en contacto con las células.

Estos resultados inidican claramente que en el cátodo los organismos removieron hidrógeno o electrones y redujeron el benzil viológeno, mientras que en el ánodo los iones ferrosos entraron en solución.

PRODUCCION DE PRODUCTOS METABOLICOS QUE INFLUYEN EN LA CORROSION.

Otro factor en la aceleración de la corrosión provocada por las bacterias sulfato reductoras es la producción de sulfuro de hidrógeno.

Mucho de este sulfuro gaseoso, en un sistema cerrado en ausencia de aire, reacciona con el fierro que está en solución proveniente del ánodo para formar sulfuro de fierro insoluble.

El sulfuro de fierro es catódico a la superficie del fierro o acero y entonces, si las bacterias sulfato reductoras crecen bajo escombros, costras u -

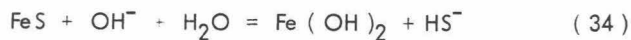
otras masas bacterianas, provocaran un ataque acelerado de corrosión. El sulfuro de fierro al ser depositado en la superficie del tubérculo forma un área considerablemente mas grande que el area anódica, acentuando aún más la corrosión que tiene lugar en el ánodo.

A menudo se ha encontrado en el análisis de depósitos de sistemas de inyección de agua, la carencia de sulfuro de hidrógeno o algunos otros compuestos, tales como óxidos, pues no necesariamente el producto final de la corrosión de las bacterias sulfato reductoras tiene que ser sulfuro de fierro, por ejemplo: Si el agua contiene CO_2 libre, formará entonces el carbonato de fierro.



Esta reacción es precedida por la reacción entre el CO_2 y el agua para formar el ácido carbónico.

Es interesante hacer notar que la formación de hidróxido de fierro también puede llevarse a cabo en este sistema, por la reacción de sulfuro de fierro y los iones hidroxilo.



La acción de las bacterias sulfato reductoras en la corrosión es la suma de los tres mecanismos mencionados, por lo que puede apreciarse la potencialidad que tienen estos microorganismos para dañar el equipo de los diferentes sistemas en la industria del petróleo, especialmente en sistemas de inyección de agua

salada para la recuperación secundaria de hidrocarburos ya que este tipo de agua es el que proporciona el medio mas favorable para su desarrollo.

Ahora bien, es conveniente hacer notar que esta teoría que explica la corrosión debida a la presencia de las bacterias sulfato reductoras, ha sido refutada por algunos investigadores, quienes han realizado experimentos que contradicen en ciertos aspectos a esta teoría.

En algunos trabajos hechos por Iverson W. P. (7), no se logró demostrar el efecto de la depolarización catódica en un regulador (buffer) - Tris, si el sulfato se substituye por benzil viológeno como instrumento para observar el fenómeno de corrosión.

No fué posible obtener ningún efecto usando un medio constituido por 2 % de extracto de levadura mas sulfato de magnesio en el que los organismos crecen normalmente con sulfatos como aceptores de electrones.

En otro trabajo Miller (7) ha encontrado que las células en crecimiento de Desulfovibrio no utilizan hidrógeno en presencia de sulfatos como aceptores de electrones.

Parece ser, por los resultados obtenidos, que el mecanismo de depolarización puede llevarse a cabo, como antes se sostuvo, en presencia de fierro, pero que los sulfatos pueden no ser usados como aceptores de electrones. Aún si el mecanismo de depolarización catódica funcionara con otro aceptor de electrones, este no se explicaría la intensa corrosión atribuida a estos microorganismos.

Booth encontró que generalmente hay una correlación entre la actividad de la hidrogenasa, la enzima responsable de la utilización de hidrógeno en una cepa en particular de sulfato reductoras y la velocidad de corrosión, pero también encontró excepciones a este fenómeno.

El mecanismo preciso de la actividad de las bacterias sulfato reductoras parece en consecuencia sin elucidarse.

De esta forma, se ha indicado que las bacterias sulfato reductoras provocan una rápida corrosión bajo condiciones anaeróbicas y que esta corrosión es extensa y severa. Se concluye que la información acerca del proceso de corrosión es incompleta, que existen evidencias considerables que ponen en duda la validez del mecanismo de la corrosión anaeróbica propuesto y por lo tanto que el mecanismo preciso responsable de la corrosión no ha sido establecido. Es por esto que han surgido algunas explicaciones alternativas.

Robert L. Starkey (10) ha hecho notar que si se sostiene que la corrosión se produce por depolarización mediante la extracción de hidrógeno del cátodo por la acción de las bacterias, el efecto de otras bacterias diferentes a las sulfato reductoras puede ser determinado.

Existen bacterias que se desarrollan anaeróbicamente y oxidan hidrógeno con nitratos y hay otras que hacen lo mismo utilizando dióxido de carbono. Los resultados de los estudios en estos microorganismos podrían indicar también si otros microorganismos diferentes de las bacterias sulfato reductoras participan en

la corrosión anaeróbica y si los sulfatos afectan el proceso.

El mismo Starkey ha hecho estudios en los que se ha observado que la velocidad de corrosión fué algunas veces baja en lodos marinos en donde existe un desarrollo activo de las bacterias sulfato reductoras y donde las condiciones son estrictamente anaeróbicas. Sorprendentemente hubo una rápida corrosión en suelos pobremente aerados o donde alguna porción del metal fué anaeróbica y otra porción del mismo estuvo en contacto con agua que contenía oxígeno. Esto también lo han observado otros investigadores. Por esto se concluye que el proceso de la corrosión anaeróbica es lento y contrariamente a la explicación prevalente del proceso, parece que se requiere algo de oxígeno.

No obstante este panorama lleno de dudas sobre el proceso de corosión de las bacterias sulfato reductoras, se puede afirmar sin duda, que estos microorganismos son un problema grave para la industria del petróleo, especialmente en sistemas de inyección de agua y es por esto que se tiene una gran necesidad de contar con una técnica que permita identificar y cuantificar la presencia de las bacterias sulfato reductoras para saber la magnitud que presenta el problema de la corrosión microbiana y además es necesario contar con productos que puedan disminuir o eliminar al máximo este tipo de corrosión.

C A P I T U L O III

IDENTIFICACION Y EVALUACION DE LAS BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS EN AGUA DE INYECCION

Las bacterias sulfato reductoras son organismos pequeños, curvados, o en forma de espiral que se encuentran en el suelo, agua dulce y agua de mar. No obstante que estos organismos son esencialmente anaeróbicos, son capaces de desarrollarse aparentemente en presencia de varias partes por millón de oxígeno y no mueren al exponerse continuamente al aire por un tiempo menor de una semana.

Los organismos sulfato reductores son heterotróficos, es decir, se alimentan de sustancias orgánicas además de sales y agua. De acuerdo con algunos estudios recientes, la reducción de sulfatos puede tener lugar en ausencia de materia orgánica, si es que hay una fuente de hidrógeno y entonces este tipo de reducción deberá ser considerado como autotrófico. Esto es, que estos organismos cubren sus necesidades metabólicas por medio de la asimilación exclusiva de sustancias inorgánicas como CO_2 , sales y agua.

La reducción de sulfatos en presencia de materia orgánica, es de limitada significación en sistemas de agua potable, debido a las bajas cantida -

des presentes de materia orgánica.

Algunos nombres genéricos para las bacterias sulfato reductoras son Desulfovibrio, Microspora, Spirelium, Sporovibrio y Vibrio.

Es muy difícil obtener cultivos de desulfovibrio en el laboratorio. Se cree que no existe actualmente un cultivo puro. Las cepas de desulfovibrio que se han empleado para probar bactericidas en la industria del petróleo, son cultivos contaminados.

La variación morfológica del desulfovibrio es la causa de considerables dudas relacionadas con la utilidad de cultivos puros de esta bacteria. Es difícil determinar mediante la observación al microscopio si un organismo de forma diferente es una contaminación o solo una variedad morfológica.

El desulfovibrio es el único organismo sulfato reductor que puede obtener su energía de la reducción anaeróbica y autotrófica de sulfatos. La especie común en la industria del petróleo es Desulfovibrio Desulfuricans, pero se han reportado otras especies de desulfovibrio como: Desulfovibrio Thermodesulfuricans, Desulfovibrio Aestuari, Desulfovibrio Rubentschinckii, Desulfovibrio Orientis y Desulfovibrio Sulfurgentii que son las más comúnmente reportadas. Es posible que estas, así como otras variantes del mismo género, sean variantes fisiológicas de Desulfovibrio Desulfuricans y que actualmente el género solamente tenga una especie.

Estas bacterias anaeróbicas han sido identificadas y fotografiadas mediante el microscopio electrónico. Las fotografías del microscopio electrónico

han revelado que son bastones de muchas formas y tamaños. Algunos son bastones conexos rodeados por un flagelo que les provee la habilidad de moverse. En algunos medios el movimiento es mas de una pulgada por día. Otros tienen un flagelo grande que les permite un movimiento mas rápido.

También estos exámenes mediante el microscopio electrónico han revelado su proceso de reproducción mostrando células en división.

Las bacterias sulfato reductoras necesitan un donador de hidrógeno, un aceptor de hidrógeno y una fuente de nitrógeno y fósforo. Si el hidrógeno molecular se usa como donador de hidrógeno, se requerirá una fuente de carbono inorgánico.

Una fuente de nitrógeno para el desulfobrio pueden ser las sales de amonio, varios amoniácidos y materiales complejos tales como peptonas usadas en los medios de cultivo.

Postage propuso una lista de propiedades del Desulfobrio Desulfuricans que es un intento de establecer un criterio en la prueba de cultivos. Esta lista de propiedades es una referencia muy útil y es como sigue:

1.- Organismos obligadamente anaeróbicos, vibrios o espiras, a menudo se mueve con un flagelo polar. Gram negativo.

2.- Capaz de crecer con substitutos bajos de ácidos grasos pero no acetatos, butiratos o propionatos.

3.- No forman gas con los carbohidratos.

4.- Forman colonias negras exclusivamente sin hulos en tubos hondos de agar, que contengan glucosa, peptona, extracto de levaduras, sulfatos y una sal ferrosa.

5.- Es capaz de aclimatarse o adaptarse en concentraciones de NaCl hasta del 10 %.

6.- Es capaz de adaptarse a temperaturas hasta de 50 °C - - (140 °F) pero no mayores, no forma esporas.

7.- Bandas visibles por absorción en el espectro a 525,553 y 530 milimicras. Produce celdas rojas fluorescentes si se trata con álcali bajo luz ultravioleta a 365 milimicras.

¿ Cuáles son los primeros síntomas que indican que las bacterias sulfato reductoras están presentes ? . ¿ Puede ser detectada su presencia por el personal que se encuentra en el campo ? . La detección de las bacterias sulfato reductoras sólo puede ser positiva mediante pruebas en el laboratorio. Sin embargo un número de síntomas pueden ser observados en el campo, por el personal en operación, que dará una evidencia de la posible existencia de estos microorganismos. La presencia de las bacterias sulfato reductoras puede sospecharse si las siguientes condiciones se observan:

1.- Cuando cualquier agua de producción o agua de reserva es

oscuro o contiene partículas negras en suspensión, o sea sulfuro de hierro.

2.- Cuando se detecta la presencia de una fuente gaseosa en el agua de cualquier sistema de inyección, ya que puede tratarse de sulfuro de hidrógeno.

3.- Cuando se presenta un crudo, un gas o agua del pozo con olor desagradable a huevo podrido.

4.- Cuando se presenta la corrosión del tipo de picadura y esta presente un depósito negro, especialmente si la capa negra se desprende fácilmente al frotarla, revelando un brillo metálico de plata debajo de esta.

Cualquiera de estos síntomas justifica los exámenes posteriores y pruebas de laboratorio que determinen el grado en que las bacterias sulfato reductoras contribuyen al problema que se ha experimentado.

Es conveniente el efectuar un análisis para detectar estos microorganismos en el agua que va a ser utilizada en la inyección y llevar un control periódico en ella, ya que una vez establecida la existencia de las bacterias sulfato reductoras, se sabe que crearán un problema muy serio.

En el Capítulo II, se han discutido los principios fisiológicos y la relación que guardan las bacterias sulfato reductoras con el medio ambiente.

En el capítulo III se persigue el propósito de hacer uso de estos principios para la identificación de estos microorganismos.

Es conveniente, antes de establecer el método de identificación, tratar algunos conceptos generales con relación al cultivo de microorganismos.

CONCEPTOS GENERALES SOBRE EL CULTIVO DE MICROORGANISMOS.

Ya que los microorganismos presentan una gran diversidad metabólica, no existe un solo medio que pueda mantener el crecimiento de cualquier clase de microorganismos. En otras palabras, cualquier medio que el investigador pueda idear será selectivo en mayor o menor grado.

El tratamiento de un medio de cultivo no es de ninguna manera una operación rutinaria. La creación de un medio de cultivo para un organismo puede tener éxito solo con un buen conocimiento de los principios fisiológicos y de las propiedades especiales del organismo concebido.

Sin embargo, a pesar de su diversidad fisiológica, todos los organismos son fundamentalmente similares en su composición química. De ahí que, la composición química de la célula viva sirve como una guía primaria de la construcción de los medios de cultivo. Ya que toda la materia viviente consiste en su mayor parte de agua, esto es, aproximadamente el 80 % o más del peso total, el agua es el primer requisito para el crecimiento y por lo tanto el mayor constituyente del medio. Obviamente todos los elementos encontrados en la célula, deben ser provistos al medio y preferentemente en cantidades relativas que correspondan, más o menos, a las concentraciones en la materia viviente.

Así aún cuando el hierro es probablemente un elemento indispensable para todos los organismos vivos, solo abarca una pequeña fracción de su masa total y puede entonces, ser incluido en el medio en muy bajas concentraciones.

El nitrógeno, por otra parte, abarca aproximadamente un 10 % de peso seco en la célula o 2 % de su peso húmedo y consecuentemente, debe ser incluido en concentraciones mucho más grandes que el hierro.

Existen dos tipos generales de medios para el cultivo de microorganismos: medios complejos y medios sintéticos. Los medios complejos son preparados por extracción o digestión parcial de varias plantas y tejidos animales. Consecuentemente, ellos tienen una gran variedad de compuestos orgánicos, así como sales inorgánicas que se les encuentran normalmente en la materia viva.

Los medios sintéticos, por otra parte, son hechos con compuestos químicos puros que son agregados en cantidades conocidas. Usualmente en un medio complejo, las funciones nutricionales de varios componentes individuales no pueden ser analizadas. Esto no sucede en medios sintéticos, en donde cada nutriente es agregado para un propósito nutricional específico.

Un medio líquido sintético que es satisfactorio para el cultivo de muchas bacterias heterótrofas tiene la siguiente composición:

Agua ----- 1 Litro

Un azúcar o fuente de carbono (como
glucosa) ----- 5 g.

NH_4Cl	-----	1 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-----	500 g
K_2HPO_4	-----	500 g
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-----	10 mg
CaCl_2	-----	10 mg
Trazas de elementos como sales inorgánicas	-----	0.02 - 0.5 mg de c/u

Si se desea un medio sólido de una composición similar, se agregan 15 - 20 g de agar por litro.

El medio que se ha descrito contiene todos los elementos necesarios para la síntesis del material celular.

Es conveniente hacer notar que el tamaño de la población bacteriana está limitada frecuentemente por otros factores diferentes a las concentraciones iniciales de los nutrientes en el medio, como productos metabólicos tóxicos o concentración del oxígeno.

En peso seco, las células bacterianas contienen aproximadamente 50 % de carbono, 10 % de nitrógeno y 2 - 5 % de fósforo, los demás elementos, exceptuando el oxígeno e hidrógeno, constituyen menos del 5 %. El balance al 100 % se hace con el oxígeno y el hidrógeno, así que en el medio que se ha descrito, las cantidades de todos los ingredientes están en buen exceso para las necesidades de la célula.

Las sales de amonio generalmente son fuentes satisfactorias de nitrógeno para el crecimiento bacteriano. Los nitratos, como nitrato de potasio, se emplean algunas veces como fuentes nitrogenadas en lugar de sales de amonio. No obstante, el nitrato debe ser reducido antes de ser usado para la biosíntesis y no todas las bacterias pueden llevar a cabo la reducción lo que provoca que los nitratos no sean tan comunmente utilizados como las sales de amonio.

El fosfato de potasio puede servir simultáneamente como fuente de potasio y fósforo. Además, los fosfatos son excelentes reguladores (buffer) para mantener un pH favorable y son usados frecuentemente en grandes cantidades (más de 0.1 M) en la preparación del medio.

El sulfato de magnesio sirve como una fuente de dos elementos que son el magnesio y el azufre.

Cuando se desea agregar hierro y calcio a un medio, se incorporan en forma de sales inorgánicas. Estas se agregan en exceso a las necesidades de la célula porque ambos elementos forman sales insolubles en el medio como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FePO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, y en ese caso, son relativamente inaprovechables para la célula.

Otros elementos necesarios para el crecimiento bacteriano se requieren en tan pequeñas cantidades que muchos de ellos están presentes en cantidades suficientes como contaminantes en los principales constituyentes del medio. No obstante en medios específicos estas trazas de elementos se agregan frecuente-

mente como mezclas de sales. Algunos de los metales pesados, como el cobre, son extremadamente tóxicos a las bacterias, aún en soluciones diluidas y se debe tener mucho cuidado de mantener su concentración debajo del nivel tóxico. Algunas veces se agregan agentes quelantes orgánicos con las trazas de elementos. Estas sustancias se combinan con los metales pesados y sirven para mantener a estos elementos en solución.

Muchas bacterias requieren de factores de crecimiento tales como vitaminas, aminoácidos, purinas y pirimidinas, además de los compuestos orgánicos que sirven como principal fuente de carbono y energía. Para el cultivo de tales organismos, los factores esenciales de crecimiento deben ser agregados al medio sintético. Las vitaminas, por ejemplo, se agregan en cantidades extremadamente pequeñas, generalmente del orden de 0.1 a 1 mg/ml.

En algunos casos, pueden usarse aún menores concentraciones.

La preparación de un medio sintético para aquellas bacterias que requieren factores de crecimiento depende del crecimiento nutricional del organismo en cuestión. Frecuentemente, los requerimientos específicos de un organismo no son conocidos y se desea su cultivo bajo condiciones controladas. Para este propósito es común el empleo de medios semisintéticos.

Los medios semisintéticos se preparan con ingredientes conocidos, tal como en los medios sintéticos, pero se agrega una pequeña cantidad de extracto de un organismo vivo, como extracto de levaduras, o extracto de hígado de

buey, para proveer los factores de crecimiento necesarios.

Una mayor consideración en la preparación de un medio es la provisión de una fuente conveniente de carbono y energía. Debido a que las bacterias usan los compuestos orgánicos tanto como fuentes de carbono, como de substratos en su metabolismo energético, la naturaleza y concentración de los principales nutrientes orgánicos deben ser escogidos con gran cuidado. Esto se debe a la gran diversidad de patrones nutricionales metabólicos encontrados entre las diferentes bacterias.

En los medios descritos se propone glucosa como nutriente orgánico, sin embargo, este compuesto puede ser usado por una gran variedad de bacterias, pero es inadecuado para el crecimiento de muchos otros microorganismos.

Se debe recalcar que ningún medio en especial o conjunto de condiciones será eficiente para el crecimiento de todos los diferentes tipos de organismos en la naturaleza. De igual forma, ningún medio que es favorable para el crecimiento de un organismo específico, es de alguna manera, selectivo para este organismo.

En un medio inoculado con una variedad de microorganismos, solo aquellos que puedan crecer en él se reproducirán y todos los demás serán descartados y con esta base, si se conocen los requisitos nutricionales de un organismo en especial, se pueden fijar las condiciones experimentales de tal manera que favorezcan el crecimiento de este organismo en particular sobre los demás.

Así que, si se deseara encontrar un tipo especial de bacterias en un medio natural, tal como el suelo o diferentes clases de agua en donde están presentes muchos tipos de microorganismos, se podría hacer utilizando un medio especialmente diseñado para este tipo de bacteria.

Tomando en cuenta lo tratado sobre el cultivo de microorganismos y aplicando lo que se conoce actualmente acerca de las bacterias sulfato reductoras, se ha propuesto una técnica para la identificación de estas en aguas de inyección.

IDENTIFICACION DE BACTERIAS SULFATOREDUCTORAS.

La identificación de las bacterias sulfato reductoras tiene como fundamento la aplicación de los mecanismos de corrosión que utilizan estas bacterias en los sistemas naturales donde se les encuentra.

Para llevar a cabo esta identificación, se hace uso de un medio líquido específico en el cual puedan crecer normalmente las bacterias sulfato reductoras.

Este medio consta de los siguientes componentes:

Lactato de sodio, cloruro de sodio, extracto de levaduras, sulfato de magnesio, fosfato dibásico de potasio y ácido ascórbico, que se disuelven en agua constituyendo el caldo del medio.

Este caldo se introduce en ampollitas, en las cuales se coloca

un clavo de hierro previamente lavado. Se elimina el oxígeno del medio, utilizando nitrógeno para desalojarlo y se sellan perfectamente las ampollitas mediante tapones de hule y sellos de aluminio.

Posteriormente se inocular el medio contenido en una ampollita por medio de una jeringa con el agua que supuestamente contiene bacterias sulfato reductoras.

Se hacen diluciones de esta inoculación utilizando otras ampollitas del mismo medio y se llevan a incubar.

Si en el medio inoculado aparece un precipitado negro quiere decir que las bacterias sulfato reductoras están presentes en el agua analizada.

Esta identificación se explica en base a lo tratado en el capítulo II del presente trabajo, sobre la actividad de las bacterias sulfato reductoras en el proceso de reducción de sulfatos a sulfuros y en el proceso de corrosión explicado por la teoría de depolarización catódica.

Las bacterias sulfato reductoras aprovechan los sulfatos contenidos en el medio, que fueron agregados en forma de sulfato de magnesio, como aceptores de electrones para llevar a cabo la respiración anaeróbica.

En la reducción de los sulfatos, el aceptor de electrones es reducido a sulfuro. Cada molécula de sulfato puede aceptar ocho electrones conforme a la siguiente reacción general:



El sulfito es el único intermediario del que se tiene seguridad y el mecanismo de conversión de sulfito a sulfuro es aún desconocido.

Por otra parte el clavo de fierro que contiene el medio va a sufrir el fenómeno de la corrosión, ya que existen en el medio todas las condiciones necesarias para que ocurra este fenómeno, provocando que los átomos de fierro metálico se desprendan como iones ferrosos hacia la solución.



La unión de estos dos fenómenos, el de reducción de sulfatos a sulfuros y el desprendimiento de iones ferrosos hacia la solución, van a traer como consecuencia final la formación de sulfuro de fierro, que es un precipitado negro insoluble que constituye el indicador que permite confirmar la presencia de las bacterias sulfato reductoras.



TECNICA DETALLADA PARA LA IDENTIFICACION DE LAS BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS EN AGUAS DE INYECCION PARA LA RECUPERACION SECUNDARIA DEL PETROLEO.

MATERIAL:

1) Botellas de diez ml de capacidad (frascos viales)

- 2) Clavos de 1,5 pulgadas aproximadamente .
- 3) Tapones de hule y sellos de aluminio para las botellas .
- 4) Cilindro de nitrógeno con regulador .
- 5) Jeringa automática de 5 ó 10 ml .
- 6) Autoclave .
- 7) Jeringas esterilizadas de 2.5 ml de capacidad .
- 8) Un frasco vial lleno con nitrógeno, para la muestra .

REACTIVOS:

Agua destilada	2000 ml
Lactato de sodio (50 %)	8 ml
Cloruro de sodio	20 g
Extracto de levadura	2 g
Sulfato de magnesio	0.5 g
Fosfato dibásico de potasio	2 g
Acido ascórbico	0.5 g

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DEL MEDIO

- 1) Se lavan los clavos con acetona y después con agua. Se dejan los clavos en ácido clorhídrico al 15 % con inhibidor durante 20 ó 30 minutos .
- 2) Se mezclan los reactivos en el orden en que se enlistaron . No se debe agregar el ácido ascórbico sino hasta que el caldo esté listo para vaciarse en las botellas . Después se mide el pH y se ajusta a 7.5 con NaOH. Se debe tener

en cuenta que el ácido ascórbico se descompone por la acción del aire, de las bases y de la luz.

- 3) Se colocan 9 ml del medio en cada botella.
- 4) Por otra parte, se sacan los clavos del ácido y se lavan con acetona y después con agua. Es importante hacer este lavado lo más rápidamente posible para prevenir la oxidación de los clavos.
- 5) Se introduce un clavo en cada botella del medio. Se elimina el oxígeno con la ayuda de un tanque con nitrógeno, pasando corriente de este al interior de la botella, colocando el tapón de hule en la botella. Esta operación requiere cierta rapidez y el clavo debe ser introducido antes del empleo del nitrógeno y del sellado de las botellas.
- 6) Se colocan los sellos de aluminio sobre los tapones de hule y se fijan fuertemente, mediante un equipo sellador.
- 7) Se meten las botellas ya preparadas al autoclave durante un período de 15 a 20 minutos con una presión de 15 psi y a 120 °C con el objeto de eliminar los organismos contaminantes del medio. La presión debe reducirse lentamente colocando el control del autoclave en escape lento.

PROCEDIMIENTO PARA INOCULACION DEL MEDIO.

- 1) Se colectan con una jeringa estéril 5 ml de muestra de agua por analizar usando la botella de nitrógeno.

- 2) Usando la misma jeringa se transfiere un ml de la muestra a una ampollita del medio, preparada usando la misma técnica. Se desecha la jeringa y se agita la dilución vigorosamente para distribuir la mezcla en el medio.
- 3) Se transfiere un litro de la primera dilución a otra ampollita de medio, usando una nueva jeringa, la cual será desechada una vez que se ha usado, y se agita la dilución vigorosamente.
- 4) Se transfiere un ml de la segunda dilución a una tercera ampollita, mediante otra jeringa y se agita vigorosamente.
- 5) Se marcan las ampollitas de dilución como número uno, número dos y número tres, y se incuban a 35 °C - 38 °C cuando menos dos semanas. En algunos casos se necesitan tres semanas para obtener resultados confiables.

INTERPRETACION DE RESULTADOS.

Las bacterias sulfato reductoras se informan como presentes si en alguna de las ampollitas del medio inoculado se oscurece y se forman capas escamosas de sulfuro de fierro sobre el clavo y/o en las paredes interiores de la ampollita.

Las botellas que se ponen negras dentro de las dos horas de incubación, no se consideran como resultados positivos, ya que esto puede deberse probablemente a la presencia del ion sulfuro en la muestra de agua.

Con esta técnica se logra una estimación de número de bacte-

rias en la población que pueden multiplicarse en el medio construído. Para ilustrar el método, supóngase que se cuenta con una solución que contiene cien bacterias por ml. Se preparan diluciones seriadas 1:10, 1:100, 1:1000 como se ha indicado. Las diluciones respectivas teóricamente contienen 10, 1.0 y 0.1 bacterias por ml.

Habrá crecimiento en los tubos inoculados con las muestras no diluidas o muestras originales y con las diluciones 1:10 y 1:100. No habrá crecimiento en las ampollitas de dilución 1:1000; esto es, en nueve ensayos de diez, no se encontraran microorganismos en proporciones de un ml. Los mismos resultados se obtendrían si la muestra contiene 500 o incluso 900 bacterias por ml., pero hay una mayor probabilidad de que el caldo inoculado con la dilución 1:1000 contenga un microorganismo viable y en consecuencia oscurezca el medio. Suele suponerse no obstante, que la dilución más elevada que permite el crecimiento, en subcultivos, contiene una bacteria por ml, el número mínimo de microorganismos de la muestra, en consecuencia, es indicado por la recíproca de esta dilución.

El recuento por dilución es mas exacto si se incuban varios tubos del medio de cultivo en proporciones de un ml con las diluciones críticas. En esta forma, algunas de las ampollitas con esa dilución, contendrán un microorganismo, mientras que algunas otras no.

Una identificación positiva de las bacterias sulfato reductoras se informa como un intervalo de concentración. Esto es, en el ejemplo anterior, se reportarían de diez a cien bacterias sulfato reductoras por mililitro.

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Para el desarrollo experimental de esta Tesis, se escogieron - cuatro tipos diferentes de agua y cuyo análisis con respecto a las bacterias sulfato reductoras, refleja la importancia de este y como ésta técnica de identificación es una arma muy útil para poder elaborar un programa de control de la corrosión - ocasionada por dichos microorganismos.

Las muestras utilizadas fueron las siguientes:

MUESTRA A.- Agua de una fuente natural que sirve como abastecimiento de pozos de inyección.

MUESTRA B.- Muestra de agua proveniente del pozo de producción y que ha sido separada del crudo.

MUESTRA C.- Muestra de agua utilizada en la inyección para la recuperación secundaria del petróleo y que no ha recibido un tratamiento con bactericidas.

MUESTRA D.- Agua que ha sufrido un tratamiento completo - de filtración, deaeración y la cual se ha sometido a la acción de bactericidas.

Los resultados obtenidos de tres lotes de identificación se exponen en las siguientes tablas y son un promedio del análisis por triplicado de estas - muestras.

PRIMER LOTE DE IDENTIFICACION

MUESTRA	1-10 BSR/ml	10-100 BSR/ml	100-1000 BSR/ml
A	+	+	-
B	+	+	+
C	+	-	-
D	-	-	-
Testigo	-	-	-

En donde :

BSR/ml = Bacterias sulfato reductoras por mililitro.

+ = Presencia de bacterias sulfato reductoras

- = Ausencia de bacterias sulfato reductoras

Testigo = Medio de cultivo sin inoculación

El tiempo de incubación en todos los casos fué de tres semanas.

SEGUNDO LOTE DE IDENTIFICACION

MUESTRA	1-10 BSR/ml	10-100 BSR/ml	100-1000 BSR/ml
A	+	+	-
B	+	+	+
C	+	+	-
D	-	-	-
Testigo	-	-	-

TERCER LOTE DE IDENTIFICACION

MUESTRA	1-10 BSR/ml	10-100 BSR/ml	100-1000 BSR/ml
A	+	+	-
B	+	+	-
C	+	-	-
D	-	-	-
Testigo	-	-	-

C A P I T U L O I V

C O N C L U S I O N E S

Esta técnica de identificación tiene como fundamento el reproducir lo mas posible las condiciones óptimas, naturales, en las que pueden crecer las bacterias sulfato reductoras.

El medio de cultivo utilizado, es del tipo semisintético teniendo como principal fuente de carbono el lactato de sodio.

El ácido ascórbico es una vitamina que asegura el buen crecimiento bacteriano. El medio está compuesto por sales inorgánicas indispensables y por extracto de levaduras, por lo que constituye un medio muy completo que es además muy selectivo ya que el medio ambiente anaeróbico que se crea elimina los diferentes tipos de microorganismos aeróbicos que pueden crecer en el medio dejando como únicos sobrevivientes a los organismos sulfato reductores que son capaces de crecer en un medio libre de oxígeno.

Como desventaja de esta técnica se puede mencionar la tardanza para obtener resultados confiables, sin embargo, en base a los resultados experimentales obtenidos, se puede afirmar que este método de identificación puede ser de mucha utilidad en el campo para sistemas de inyección de agua ya que es una técnica muy económica y eficaz pues proporciona un buen dato que refleja hasta que grado el problema potencial de las bacterias sulfato reductoras está presente.

C A P I T U L O V
B I B L I O G R A F I A

- 1.- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE.
RECOMENDED PRACTICE FOR BIOLOGICAL
ANALYSIS OF SUBSURFACE INJECTION WATERS.
API RP 38
AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE
N. Y. (1965)
- 2.- ANUAL BOOK OF ASTM STANDARDS
PARTE 20
AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS
1916 RACE ST. PHILADELPHIA, PA. 19103
(1970)
- 3.- BAUMGARTNER, A. W. SULFATE REDUCING BACTERIA
(HOW THEY WORK, HOW TO DETECT THEM, HOW TO
CONTROL THEM). OIL AND GAS JOURNAL. VOL. 61,
6 128 - 130 (1963)
- 4.- BAUMGARTNER, A. W. MICROBIAL CORROSION (WHAT
CAUSES IT AND HOW IT CAN BE CONTROLLED). JOURNAL
OF PETROLEUM TECHNOLOGY. VOL. 14, 10
(OCTUBRE, 1962)
- 5.- CARPENTER, P. L.
MICROBIOLOGIA
2a. ED.
EDITORIAL INTERAMERICANA, S. A.
MEXICO, (1969)
- 6.- CLIFFORD, W. D. METHOD OF CONTROLLING SULFATE
REDUCING BACTERIA AND ALGAE GROWTH. PAT. No.
16049/66. LONDON (ABRIL, 1966)



- 7.- DAVIS, J. B.
PETROLEUM MICROBIOLOGY
EISENIER PUBLISHING CO.
LONDON, (1967)
- 8.- GUERRERO, M. F.
II CURSO DE METALURGIA APLICADA.
INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO (DIVISION DE
CURSOS ACADEMICOS)
MEXICO, (1971)
- 9.- HAUSLER, R. H., GOELLER, L. A. Y ZIMMERMAN R. P., ROSENWALD R. H.
CONTRIBUTION TO THE " FILMING AMINE " THEORY: AN INTERPRETATION
OF EXPERIMENTAL RESULTS. CORROSION-NACE. VOL. 28, 1, 7-16 (1972)
- 10.- IVERSON, W. P. MICROBIOLOGICAL CORROSION. CHEMICAL ENGINEERING,
VOL. 75, PAG. 242-244 (SEPTIEMBRE 23, 1968)
- 11.- PRIMER OF OIL AND GAS PRODUCTION
2a. ED.
AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE
TEXAS, (1962)
- 12.- SANCHEZ, P. J.
ESTUDIO COMPARATIVO TECNICO-ECONOMICO DE SISTEMAS DE
AGUA DE MAR Y DE AGUA DE FORMACION PARA INYECCION A
POZOS PETROLEROS DE LOS CAMPOS CONSTITUCIONALES-TAMAU-
LIPAS EN ALTAMIRA TAMAULIPAS.
TESIS U.N.A.M. (F. QUIMICA)
MEXICO, (1966)
- 13.- STAINER, R. Y.; DOUDOROFF, M. Y ADALBERG, E. A.
GENERAL MICROBIOLOGY
3a. ED.
MC. MILLAN.
LONDRES, (1971)
- 14.- TELLO, R. R. CONTROL DE BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS
EN AGUAS DE INYECCION A LOS YACIMIENTOS.
INGENIERIA PETROLERA VOL. 11, 10 5-14 (1971)
- 15.- WOODS, G. A. BACTERIA FRIENDS OF FOES. CHEMICAL
ENGINEERING. VOL. 80, 6 81-84 (1973)