

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**

**FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA  
Y MANUFACTURERA**



**" ESTUDIO Y EVALUACION DE LOS PROBLEMAS DE CORROSION POR  
BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS EN LOS TANQUES  
DE CRUDO - SELVA Y EN OLEODUCTO "**

**Tesis para obtener el Título Profesional de  
INGENIERO QUIMICO**

**BETTY TEJADA CONCEPCION**

**Promoción 89**

**LIMA - PERU**

**1991**

A mis padres Elva y Efraín y  
mis hermanos Rosa, Ricardo,  
Isabel y Roxana con todo mi  
amor y gratitud.

Al ING. RENAN ROJAS FUENTES mi  
especial y sincero  
agradecimiento por su  
invalorable asesoría en el  
desarrollo del presente  
trabajo.

Hago expreso mi agradecimiento a mi alma mater la Universidad Nacional de Ingeniería, en especial a todos los docentes de la Facultad de Ingeniería Química y Manufacturera a quienes debo mi formación profesional.

Mis agradecimientos también a la empresa Petroleos del Perú S. A., la cual me brindó la oportunidad y apoyo necesario para el desarrollo del presente trabajo. Mi sincero agradecimineto al personal de la Unidad de Investigación y Desarrollo, y de manera especial por su gran apoyo a los Ingenieros :

Luis Munares Tapia y  
Luis Carranza Vitteri.

## INDICE

### CAPITULO I

Pág.

INTRODUCCION

8

### CAPITULO II

#### FUNDAMENTOS TEORICOS

2.1 Corrosión por Microorganismos	11
2.2 Tipos de Microorganismos:	
2.2.1 Bacterias Sulfato Reductoras.	12
2.2.2 Bacterias Formadoras de Lodo.	14
2.2.3 Bacterias Oxidadoras de Hierro	16
2.2.4 Organismos Miscelaneos.	18
2.3 Bacterias Sulfato Reductoras.	
2.3.1 Descripción.	22
2.3.2 Medio de Vida y Desarrollo.	27
2.3.3 Mecanismos de Ataque.	29
2.3.4 Pruebas para su determinación.	40
2.3.5 Control.	47
2.4 Sistemas de Protección Existentes.	
2.4.1 Productos Biocidas.	49
2.4.2 Recubrimientos.	61
2.4.3 Combinación de Biocidas y Recubrimientos	65

#### 2.4.4 Efecto de la Bacteria sobre la Protección

Catódica

69

### CAPITULO III

#### PROBLEMAS DE CORROSION POR BACTERIAS SULFATO-REDUCTORAS EN LOS TANQUES DE CRUDO-SELVA Y EN OLEODUCTO NOR-PERUANO

3.1 Descripción General de las Instalaciones.	
3.1.1 Estación de Tanques de Almacenamiento.	
3.1.1.1 Descripción General.	73
3.1.1.2 Materiales de Fabricación.	75
3.1.2 Oleoducto Nor-Peruano.	
3.1.2.1 Descripción General.	77
3.2 Estado Actual.	
3.2.1 Tanques de Almacenamiento.	79
3.2.2 Oleoducto Nor-Peruano.	84

### CAPITULO IV

#### EVALUACION EXPERIMENTAL

4.1 Evaluación de Productos Biocidas.	92
4.1.1 Prueba "Kill Test"	95
4.1.2 Prueba "Time Kill Test".	96

CAPITULO V

RESULTADOS	97
------------	----

CAPITULO VI

DISCUSION	109
-----------	-----

CAPITULO VII

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 Conclusiones.	116
7.2 Recomendaciones.	119

CAPITULO VIII

RESUMEN	122
---------	-----

APENDICES	124
-----------	-----

BIBLIOGRAFIA	147
--------------	-----

# CAPITULO I

## INTRODUCCION

La corrosión en la Industria de Procesos ocasiona grandes problemas técnicos y económicos que han obligado al ingeniero químico a involucrarse cada vez mas en la ingeniería de corrosión. Si bien los mecanismos clásicos basados en la electroquímica forman parte del bagaje de conocimientos de todo profesional de la ingeniería, hay casos como el de la corrosión bacteriana cuyo mecanismo no es del todo entendido a pesar de ser una forma muy común de corrosión en la industria y de abundante y permanente investigación al respecto.

La Industria del Petróleo no es ajena a los problemas de corrosión, siendo la de tipo bacteriana por Sulfato Reductoras la causa de grandes deterioros en las instalaciones de producción y transporte . En el caso de Petróleos del Perú, específicamente en tanques de almacenamiento y en el Oleoducto Nor-Peruano, la incidencia de este tipo de corrosión compromete el desembolso de considerables sumas de dinero



en mantenimiento de las instalaciones afectadas, en desmedro de la economía de la empresa. Las instalaciones más afectadas son los tanques de almacenamiento de crudo de Operaciones Selva - Trompeteros y el Oleoducto Nor - Peruano.

El Área Corrientes-Trompeteros, inició sus actividades en 1974 contando con dos tanques de almacenamiento de crudo de 30 y 125 mil barriles de fabricación soviética. En 1988, entra en operación un tanque adicional de 50 mil barriles de capacidad. En 1983 se implementaron programas de aplicación de biocidas a cargo de compañías contratistas, para tratar de frenar el avance de la corrosión interna que presentaban los tanques, debido a la acción bacteriana. Desde esa fecha se ha continuado (con algunas interrupciones) con la aplicación de dichos productos, sin embargo los resultados obtenidos indican una serie de ineficiencias de los programas aplicados.

El Oleoducto Nor-Peruano entró en funcionamiento en 1976. Recién en 1983 se tuvo evidencia de corrosión interna de la tubería producida como consecuencia de la acción metabólica de las Bacterias Sulfato Reductoras. Desde esa fecha se ha venido llevando a cabo un programa de control de corrosión interna, que ha estado basado en un tratamiento químico y limpieza mecánica con

raspatubos. Dicho programa se ha estado ejecutando con una serie de altibajos por razones diversas que no han permitido obtener buen resultado del programa.

El objetivo del presente trabajo es realizar una evaluación de los sistemas de protección contra las Bacterias Sulfato Reductoras existentes, incluyendo los actualmente aplicados, con la finalidad de seleccionar el más ventajoso y rentable para los tanques de almacenamiento de crudo en Operaciones Selva y el Oleoducto Nor-Peruano.

## C A P I T U L O   I I

### FUNDAMENTOS TEORICOS

#### 2.1 CORROSION POR MICROORGANISMOS EN LA INDUSTRIA

La influencia de la corrosión bacteriana en la Industria de Procesos, afecta un amplio sector de las actividades industriales.

Los especialistas de corrosión deben estar prevenidos de los mecanismos los diferentes tipos de bacterias en los procesos de corrosión. Es también muy importante reconocer los síntomas, y elaborar un adecuado diagnóstico, dado que los procedimientos correctivos a aplicarse pueden ser muy distintos respecto a los aplicados para el control por corrosión electroquímica convencional.

La corrosión bacteriana es extensiva y se da en aquellos lugares donde prevalecen los compuestos sulfurados. Esto es especialmente cierto en aquellos lugares con bajo flujo o condiciones de estancamiento. Esta situación es

común en industrias como la del Petróleo y Gas, Pulpa y Papel, Industria Química en general y Sistemas de Almacenamiento y Enfriamiento por Agua. Todas ellas son primeras candidatas para el crecimiento bacterial y su subsecuente contribución a la corrosión.

La Industria del Petróleo y Gas, está prevenida de lo que la corrosión por bacterias significa. Los costos por esta causa se elevan a cantidades elevadas de dinero y se ha estado batallando contra ella por años.

En operaciones petroleras la corrosión bacteriana ocurre en lodos de perforación, reservorios y sistemas de inyección de agua. En los sistemas de almacenamiento de petróleo, las bacterias pueden causar acidificación del agua que acompaña el petróleo, corrosión del metal del tanque, e inclusive ataque al concreto.

## 2.2 TIPOS DE MICROORGANISMOS ENCONTRADOS CON MAYOR FRECUENCIA EN LA INDUSTRIA DEL PETROLEO

### 2.2.1 BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS

El principal grupo de Bacterias Sulfato Reductoras; *Desulfovibrio Desulfuricans* requiere

un ambiente libre de oxígeno (anaeróbica) y puede desarrollarse en agua dulce o salada. (29)

Las distintas especies de Desulfovibrio se diferencian solo en el sustrato orgánico a los que ellas pueden oxidar, pero todas reducen sulfato a sulfuro, ocasionan deterioro de la superficie metálica y se desarrollan, por lo tanto, el conteo obtenido de una muestra de agua es solo una indicación aproximada de la contaminación bacterial de una determinada especie en el sistema.

Aparte de los resultados de conteo en muestras de agua podemos tener otros indicios de que las Desulfovibrio están actuando, tales como :

- El agua de inyección se torna gradualmente acre, mostrando incrementos en el contenido de sulfuro disuelto o tornándose de color negro.
- Anormal disminución del requerimiento necesario de ácido regulador de pH.
- Rápido deterioro localizado del metal en el sistema, particularmente en zonas estancadas,

- como fondos de tanques que propician estancamiento por lo que se conoce como "corte de agua".
- Cuando ocurre inversión de flujo en pozos de producción, se produce una gran cantidad de agua negra y lodo negro.
  - En caso de tener acceso a una inspección visual, la corrosión por Bacterias Sulfato Reductoras es evidenciada por la presencia de fierro o sulfuro, zonas de corrosión localizada profundas, y la presencia de tubérculos en la superficie del acero.

### **2.2.2 BACTERIA FORMADORA DE FANGO**

La palabra "formadora de fango", no abarca a un solo grupo de microorganismos. Muchas bacterias pueden producir fango bajo ciertas condiciones del medio. (29)

Debido a la dificultad para caracterizar las bacterias formadoras de fango como un grupo separado de microorganismos, es corriente

considerar un alto contenido bacterial total como indicación de la formación de fango, o en todo caso la posibilidad de ensuciamiento en el sistema. Diversos grupos de bacterias han sido aisladas en sistemas con alto contenido bacterial total, siendo las más frecuentes las familias Pseudomonadaceae, Euterobacteriaceae, Micrococcaceae, y las Bacillaceae.

Estas bacterias son "heterotróficas", es decir que obtienen su energía de compuestos orgánicos como alcoholes, azúcares, ácidos, etc. Las Pseudomonas utilizan hidrocarburos como fuente de energía.

Estos organismos cuando se encuentran en cantidad suficiente pueden causar atoros en partes como tuberías de ingreso de tanques, filtros y sobre todo corrosión localizada. El ensuciamiento por fango es de regular seriedad debido a que esta bacteria es poco afectada por los tratamientos químicos.

La corrosión es causada por masas de fango adheridas a líneas y equipos, a causa de las celdas de concentración diferencial que se forman. En adición pueden condicionar zonas anaeróbicas

que favorecen el desarrollo de Bacterias Sulfato Reductoras.

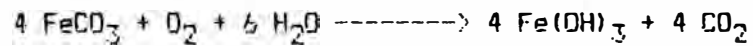
Pueden existir en aguas dulces o saladas, pero es más común encontrarlas en aguas de baja salinidad. Ciertos tipos de bacterias formadoras de fango, crecen sólo en sistemas aeróbicos, mientras que otros crecen solo en sistemas anaeróbicos.

### 2.2.3 BACTERIAS OXIDADORAS DE FIERRO

Estos organismos son encontrados usualmente en agua fresca, pero pueden encontrarse también en agua salada. Son aeróbicos, pero pueden desarrollarse en sistemas con menos de 0.5 ppm de oxígeno, donde a menudo contribuyen fuertemente a la formación de fango. Se presentan en estanques abiertos, pozos suministradores, filtros, líneas y equipos, y alimentación de pozos.

Se caracterizan por su habilidad para oxidar hierro de los estados ferrosos a férricos y precipitar estos últimos ocasionando deposición en forma de capas de acuerdo a la siguiente ecuación:





Las deposiciones de hidróxido férrico y las masas de fango asociadas a éste, constituyen celdas de concentración de oxígeno que causan corrosión y pueden propiciar un ambiente anaeróbico para el desarrollo de las Bacterias Sulfato Reductoras.

Algunos tipos de estas bacterias son: Siderocapsa, Gallionella, Sphaerotilus y Sheathed Iron Oxidizing.

La mayor parte de problemas con estas bacterias ocurre en sistemas de inyección de agua fresca, pero ellas pueden causar atoros en pozos de alimentación o inyección de pozos. El tratamiento para controlar los problemas ocasionados por estas bacterias es de alto costo.

#### 2.2.4 ORGANISMOS MISCELANEOS.

Otros organismos, también pueden encontrarse en la producción de petróleo y pueden ocasionar problemas de atascamientos y corrosión por celdas de concentración; pero en general no causan problemas tan severos como los atribuidos a los organismos, que anteriormente se han descrito.

Entre los organismos misceláneos , que son de cierta importancia con relación a los problemas de ensuciamiento y corrosión, podemos mencionar los siguientes :

##### a) Algas

Son formas simples de vida que se encuentran con frecuencia en torres de enfriamiento y en operaciones de producción de petróleo, y pueden contribuir a la formación de atoros en sistemas de inyección de agua. Obtienen su alimento por fotosíntesis y su crecimiento es posible solo en sistemas expuestos a la luz. Son encontradas en todo tipo de aguas, frescas y saladas y en un amplio rango de temperaturas

Las algas más comúnmente encontradas en la producción de petróleo y en torres de enfriamiento son las que pertenecen de las familias Chlorophyceae (verde), Myxophyceae (azul-verde), y Bacillariophyceae (diatomeas).

#### b) Sulfo Bacteria

Estas bacterias pueden aparecer en varias formas, sin embargo, pueden clasificarse en dos grandes grupos : (1) las aeróbicas (incolores), y (2) las anaeróbicas (coloreadas).ü

La llamada Beggiatoa es la más conocida aeróbica incolora. Es encontrada en aguas que contienen sulfuro de hidrógeno y se caracteriza por un fango gris. Puede producir atoros por acumulación en filtros, así como producir sulfatos por el ciclo de azufre, que sirven de nutrientes a las Bacterias Sulfato Reductoras. Es fácilmente controlada por microbiocidas.

Las anaeróbicas coloreadas, están representadas por las Chlorobium (verde) y Chromatium (púrpura). Contribuyen a ensuciamientos biológicos y pueden

controlarse también, fácilmente por tratamientos con microbiocidas.

#### c) Levaduras y Hongos

La mayor parte de levaduras y hongos encontrados en sistemas de inyección de agua, son similares a las algas pero, son incoloras. A menudo, forman una porción del fango biológico que es encontrado en los sistemas de inyección de agua, pero generalmente no son la mayor fuente de problemas. Por otro lado, los hongos son comunmente encontrados en sistemas de enfriamiento, donde están asociados al deterioro de la madera, y a menudo, requieren tratamiento.

#### d) Protozoarios

Son las mas simples formas de vida animal. Se encuentran en aguas dulces y saladas y pueden ser facilmente identificados microscopicamente. En los sistemas de inyección de agua, son encontrados en agujeros abiertos y tanques abiertos. Los filtros los contienen en grandes cantidades.

Generalmente el tratamiento aplicado para el control de otras poblaciones microbianas, es suficiente para el control de los protozoarios.

## 2.3 BACTERIAS SULFATO-REDUCTORAS

### 2.3.1 DESCRIPCION

Está establecido que las Bacterias Sulfato-Reductoras son organismos extremadamente pequeños que reducen el ión sulfato inorgánico.

Hay varios grupos de bacterias aeróbicas y anaeróbicas, que pueden reducir ciertas formas de compuestos orgánicos sulfurados a sulfuros, pero sólo 2 grupos, o dos géneros de bacterias, son capaces de reducir sulfato inorgánico. Estas son las bacterias que pertenecen al género **Desulfovibrio** y una especie del género **Clostridium**, referido como **Clostridium Nitrificans**.

Ambos nombres científicos fueron tomados del latín.

- Refiriéndonos a las bacterias Sulfato Reductoras del género **Desulfovibrio**, este nombre significa organismo pequeño de rápidas vibraciones el cual reduce sulfato.

- En el caso del género Clostridium el nombre significa pequeña forma de huso. Este género contiene varias especies de organismos aeróbicos y anaeróbicos, y solo una especie es capaz de reducir ión sulfato a sulfuro.

El organismo más comúnmente encontrado en la industria petrolera y que reduce sulfato a sulfuro, es el que pertenece al género Desulfovibrio. Esta es la Bacteria Sulfato Reductora con la cual el ingeniero de campo está más familiarizado, debido a que hay una sola especie de Clostridium que reduce sulfato, y su ocurrencia es rara, por el contrario, es frecuente encontrar varias especies de Desulfovibrio

Todas las especies de Desulfovibrio tienen la misma morfología y estructura y aún bajo el lente de un potente microscopio las células de las bacterias lucirán muy similares y debido a que se hacen transparentes ante una poderosa luz de microscopio es necesario observarlas utilizando lentes para polarizar la luz.

Las bacterias pertenecientes al género Desulfovibrio pueden ser descritas como de

existencia estrictamente anaeróbica .En otras palabras ellas son organismos formados para crecer en completa ausencia de aire y convección. Estos organismos aneróbicos obtienen su energía por la combinación de ciertas sustancias orgánicas o hidrógeno gaseoso con reducción de sulfato a sulfuro.

Si las bacterias obtienen su energía de una fuente orgánica tal como lactato de sodio, ellas serán referidas como bacterias Heterotrópicas.

La reacción se muestra a continuación:

### Reacción Heterotrópica



Sustrato	Sulfato	gas	sulfuro
Orgánico	Inorgánico		de hidrógeno

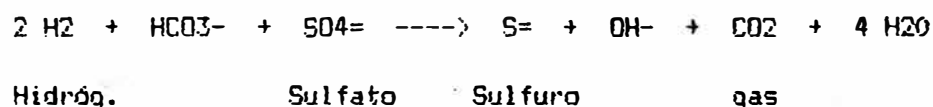
Los primeros investigadores no tenían certeza si esta reacción era o no completa, formando dióxido de carbono y agua en vez de ácido acético, en función de la cantidad de ácido láctico y sulfatos presentes, así como de la cantidad de la especie *Desulfovibrio*. Ahora es aceptado que la reacción



Heterotrófica es a menudo incompleta y ocasiona la formación de ácido acético.

Cuando los organismos oxidan gas hidrógeno, en lugar de un sustrato orgánico en su metabolismo, ellos son llamados bacterias Autotróficas . Esta reacción puede ser escrita como sigue :

#### Reacción Autotrófica



Los primeros investigadores sugirieron que el carbón requerido para el desarrollo de esta reacción es proporcionado por el ión bicarbonato presente en el agua. En 1970 fué demostrado que aun cuando Desulfovibrio puede existir como bacteria autotrófica , ellas necesariamente deben tener una fuente disponible de carbón orgánico, para que la oxidación del gas hidrógeno tenga lugar.

En conclusión, las diferentes especies de Desulfovibrio difieren solo en el sustrato orgánico al cual ellas pueden oxidar, como un

resultado de esto, las técnicas comunmente usadas en el campo del petróleo referidas a estas bacterias, solo las identifican como organismos pertenecientes al género Desulfovibrio y no proveen definiciones de ellos. En otras palabras, un reporte bacterial de un ingeniero de campo de una compañía de servicios de laboratorio químico (o de otros laboratorios) solamente listará el número de bacterias Sulfato Reductoras por mililitro. Esto significa cuantas bacterias del género Desulfovibrio están presentes por mililitro de la muestra o fluido examinado.

Las BSR ocasionan los siguientes problemas :

- Actúan como cátodo, despolarizando por "activación" al hidrógeno catódico en la celda de corrosión.
- Forman celdas de concentración de ácido acético (el ácido es un producto de la metabolísis de Desulfovibrio).
- Generan ataque sobre el fierro por liberación de sulfuro de hidrógeno.

Aparte de la corrosión pueden ocasionar problemas debido a taponeo y pérdida de inyectividad.

También puede ocurrir algunas veces corrosión de el exterior de líneas enterradas debido a las BSR (Desulfovibrio.)

### 2.3.2 MEDIO DE VIDA Y DESARROLLO

Las Bacterias Sulfato Reductoras son organismos regularmente comunes y pueden existir en aguas marinas y dulces .Las bacterias de medio marino pueden ser gradualmente convertidas a organismos de agua dulce si la conversión no es demasiado abrupta. También puede ocurrir el fenómeno inverso.

Los habitats de éstas bacterias están limitados porque ellas son estrictamente anaeróbicas, esto significa que deben tener un ambiente en completa ausencia de oxígeno para desarrollarse. Sin embargo esta condición limitante para su desarrollo es un tanto engañosa, ya que las Bacterias Sulfato Reductoras pueden realmente

crear una condición anaeróbica local y desarrollarse en un sistema, que es para todo propósito práctico, uno aeróbico.

Las Bacterias Sulfato Reductoras son responsables de las arenas negras que dan al Mar Negro su nombre. Ellas han sido encontradas en los fondos de la Islas Marianas, a unas 5 a 7 millas bajo la superficie del Océano Pacífico. Estos versátiles organismos existen en redes de alcantarillado en ciudades con algunas especies de bacterias que son definitivamente aeróbicas o facultativamente anaeróbicas. Un organismo facultativamente anaeróbico, es uno que puede desarrollarse tanto en presencia o en ausencia de oxígeno libre.

En la industria del petróleo, las Bacterias Sulfato Reductoras pueden ser mayormente encontradas donde las velocidades de fluido son bajas o en áreas de estancamiento. Ellas deben tener un medio exento de aire o condiciones que sean favorables para el acondicionamiento de un local anaeróbico. Para un máximo desarrollo la temperatura en estas áreas debe estar en el rango de 20 a 40 °C (68 a 104 °F). Sin embargo hay algunas indicaciones hasta ahora no confirmadas,

que estas bacterias pueden existir a temperaturas mucho mayores, bajo condiciones de alta presión. Debido al funcionamiento de su metabolismo, es necesario que haya algunas formas de sulfato en el sistema. Mayormente aguas, salmueras y suelos contienen grandes cantidades de ión sulfato y algunos contienen menores cantidades de compuestos orgánicos sulfurados que pueden también ser reducidos por las Bacterias Sulfato Reductoras.

### 2.3.3 MECANISMOS DE ATAQUE

Para entender como estos organismos actúan en el mecanismo de corrosión, se dará una breve revisión a los principios de corrosión electroquímica en base a los cuales se verá con mayor claridad para el entendimiento de como la bacteria Desulfovibrio corroe las estructuras del acero o fierro. La formación de herrumbre (hidróxido férrico) es un proceso de corrosión conocido por la mayoría de ingenieros. Para la formación de herrumbre se necesita la presencia de tres factores : fierro metálico, humedad y oxígeno.

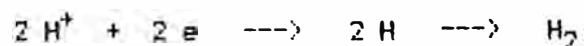
La corrosión del hierro en presencia de oxígeno, es un proceso electroquímico. El lugar sobre la superficie del metal donde el hierro corroído pasa de su forma metálica al estado iónico y se introduce a la solución es llamado ánodo. La reacción anódica puede ser escrita como sigue :ü

**Anodo :**



Los dos electrones liberados en el ánodo son transferidos a través del metal a un lugar adyacente llamado cátodo o área catódica. En el cátodo estos dos electrones se combinan en el ión hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) presente en la fase húmeda y forman hidrógeno atómico (H) el cual es liberado como moléculas de hidrógeno gaseoso ( $\text{H}_2$ ). La reacción catódica se escribe como sigue :

**Cátodo :**



En el caso de esta simple celda de corrosión local, hay también una interacción entre los productos de las reacciones anódica y catódica. El hidróxido ferroso resultante de la combinación del

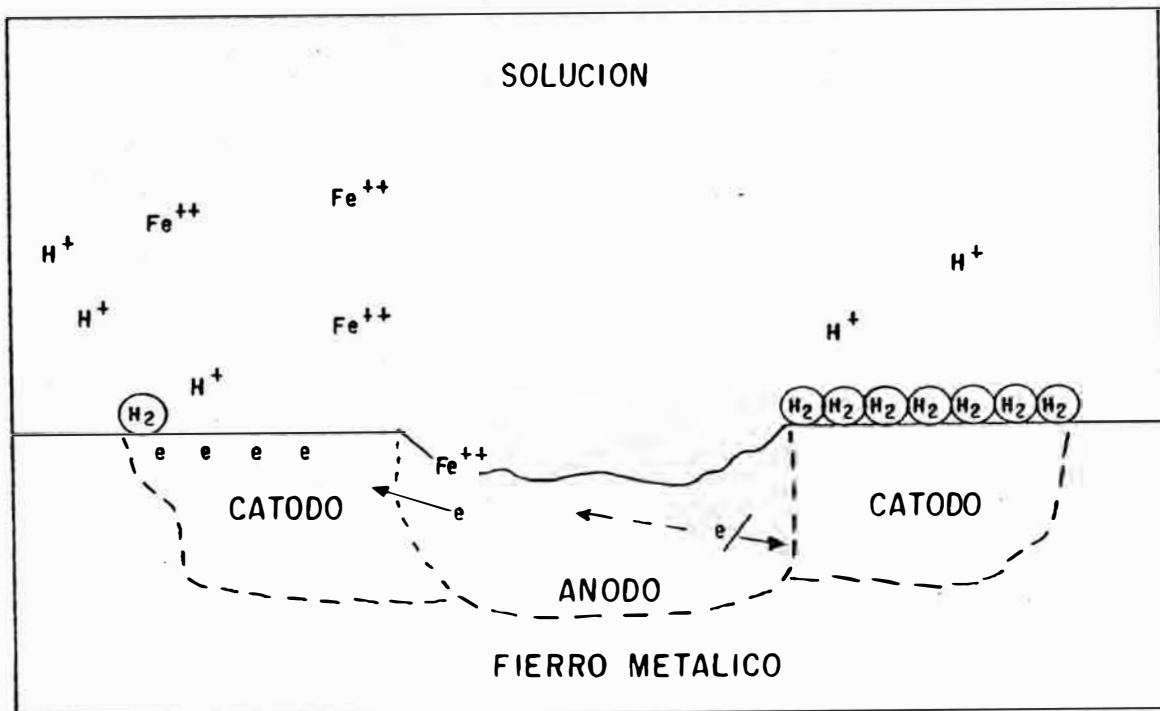
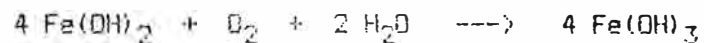


Fig.2. 1.—Diagrama de polarización del cátodo local por una película de burbujas de gas hidrógeno (El area catódica a la derecha del ánodo es polarizada).

ión hidroxilo formado en el cátodo, con el ión ferroso formado en el ánodo. Esta reacción puede ser escrita como sigue :



El hidróxido ferroso puede ser nuevamente oxidado a hidróxido férrico (herrumbre) por disolución adicional de oxígeno en la solución (electrolito).



De acuerdo a la teoría Electroquímica de la corrosión, debe haber un ánodo y un cátodo presente para que la corrosión ocurra. La reacción en el cátodo resulta en la formación de burbujas de hidrógeno molecular formados sobre la superficie del cátodo. En caso de soluciones neutras como el cloruro de sodio, la formación de hidrógeno es lenta. Esto resulta en la formación de burbujas en el cátodo. Cuando esto ocurre, la película de burbujas de hidrógeno puede ocasionar una disminución de la velocidad de corrosión, o puede detenerla completamente. Este fenómeno es llamado Polarización Catódica. El oxígeno disuelto en el electrolito neutral, reacciona con el



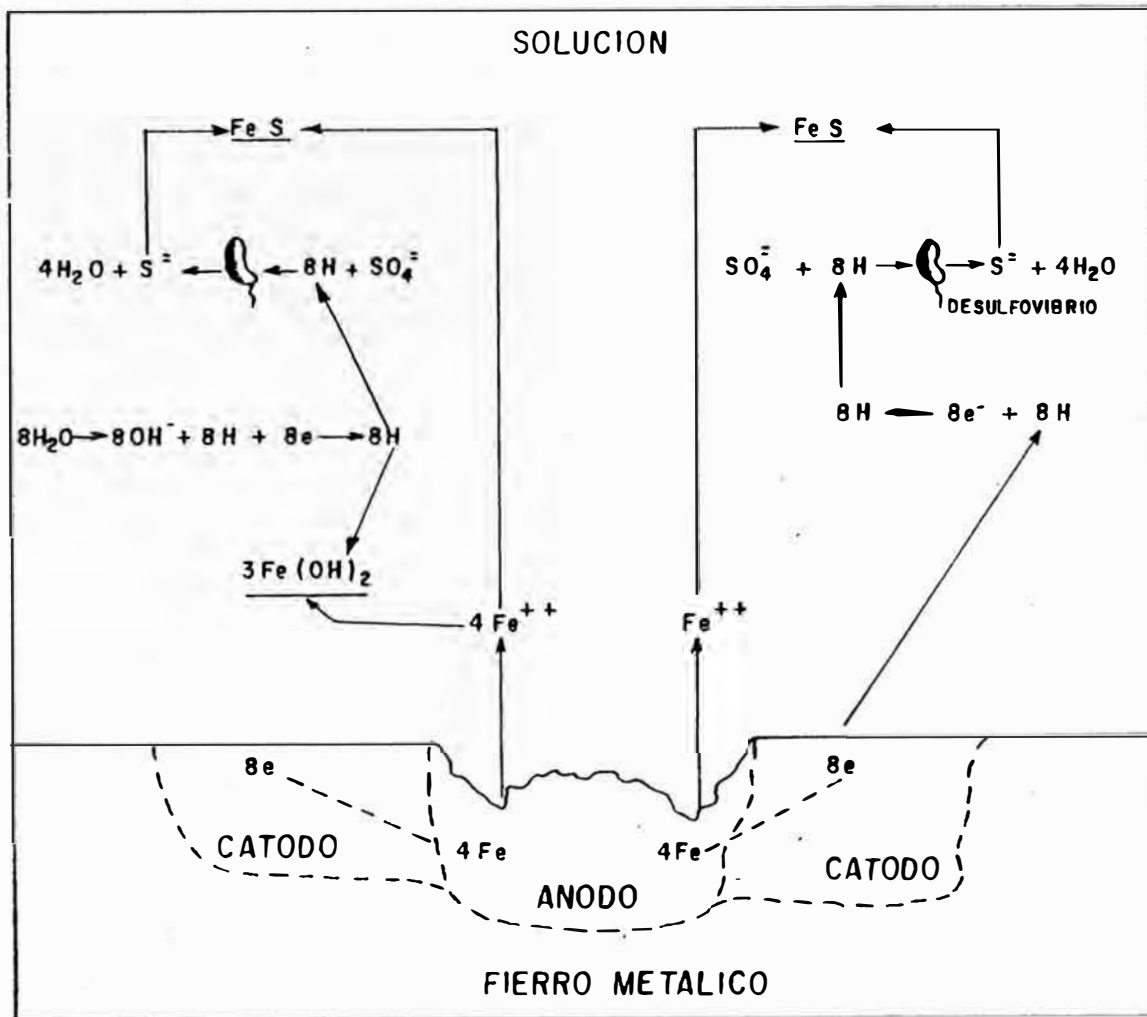


Fig.2.2.-Diagrama de la corrosión bacterial del hierro o acero por Desulfovibrio ( los productos de corrosión están subrayados ).

hidrógeno acumulado para formar agua y esto permite que el proceso de corrosión continúe. Al hacer esto se dice que el oxígeno actúa como despolarizador catódico.

La bacteria *Desulfovibrio* requiere un ambiente libre de aire para crecer, lo que causa un mecanismo diferente de corrosión sobre la superficie del acero. *Desulfovibrio* sirve para activar el hidrógeno catódico (actúa como un despolarizador catódico). (15)

### Teoría de la Despolarización Catódica

#### a. Célula bacteriana Hidrogenasa como un agente despolarizador

La teoría originalmente propuesta por von Wolzogen Kühr y van der Vlugt (30) es mostrada en la fig. 2.3. La esencia de esta teoría radica en la remoción del hidrógeno de la superficie del hierro por la bacteria, *Desulfovibrio desulfuricans* (paso IV) en un área catódica causando que el hierro vaya a solución como ión ferroso (paso II). La reacción secundaria incluye la reacción del

Fe+2 con el sulfuro e iones hidroxil como se ve en los pasos V y VI respectivamente.

La mayor parte de la literatura sobre corrosión microbiana ha estado relacionada a favor y en contra de esta teoría y a sido bien revisada en los últimos años por Miller y King (18), Miller (19), Davis (11), Inverson (14), Costello (9), y Thapathi (28).

En estudios anteriores realizados por Booth y Tiller (4) se encontró una relación directa entre la actividad de la hidrogenasa, la actividad de la despolarización catódica y el peso perdido por los cupones de acero dulce. La hidrogenasa es una sustancia orgánica que cataliza la oxidación del hidrógeno, por lo tanto actúa despolarizando el cátodo. Estos estudios fueron hechos usando cultivos "batch" de bacterias Sulfato Reductoras. Por un tiempo se creyó que solamente aquellas especies de Desulfovibrio que producen esta enzima eran corrosivas al fierro y el acero.

#### **b. Sulfuro de Hierro como un despolarizador**

En trabajos posteriores usando cultivos semicontinuos y continuos, Booth (5) no encontró relación directa entre la actividad de la hidrogenasa y la velocidad de corrosión. Usando altas concentraciones de iones ferrosos en el medio, Booth (6) encontró que ambas, hidrogenasa positiva y negativa producen velocidades de corrosión bastante altas del orden de 1.023 mm/y. Debido a que no se encontró formación de película Booth postuló que el sulfuro de hierro por si mismo causó la despolarización catódica. Mana y Williams (17) plantearon que el sulfuro de hierro global estaba involucrado, actuando como un cátodo y absorbiendo hidrógeno en proporción a los defectos catiónicos en el sulfuro de hierro

#### **c. Sulfuro de hierro mas hidrogenasa bacterial como agente despolarizador**

King (18) reportó que el sulfuro de hierro era mas corrosivo que lo previsto por el mecanismo de Wolzogen, y había anteriormente postulado

que la bacteria sobre la superficie del sulfuro de fierro continuamente lo "regeneraba" o despolarizaba por la remoción del hidrógeno atómico como resultado de la actividad de su hidrogenasa

**d. Sulfuro de hidrógeno como un despolarizador.**

Costello (9), propuso un mecanismo diferente al anteriormente mencionado, según el cual la actividad de despolarización catódica de las Bacterias Sulfato Reductoras era debido a la actividad catódica del sulfuro de hidrógeno producido por estos organismos.

**Teoría del Metabolito Corrosivo**

En contraste con las teorías de despolarización catódica, propuestas anteriormente, Inverson (15) presentó evidencias que indicaban que la causa principal de la corrosión anaeróbica por bacterias era el metabolito altamente corrosivo producido por las BSR, y para que la corrosión ocurra, el metabolito debe tener acceso a la superficie desnuda del fierro.

Los estudios realizados por Iverson indicaron la formación de un alto contenido de metabolitos corrosivos, adheridos a la superficie del hierro iniciando la corrosión. Si la superficie del hierro fuese cubierta con una película de sulfuro de hierro, el proceso de corrosión podría ser inhibido. De esta manera, la suerte del hierro en contacto con las BSR bajo condiciones anaeróbicas, dependerá de cual metabolito desarrolle primero sobre la superficie del hierro. Si el metabolito corrosivo desarrolla primero ocurrirá corrosión, pero si el sulfuro de hidrógeno fuera el primer metabolito sobre la superficie y formase una película, la corrosión se detendría hasta que la película de sulfuro de hierro se rompiera.

TEORIA DE LA DESPOLARIZACION CATODICA

de Von Wolzogen Kuhr y Van der Vlugt

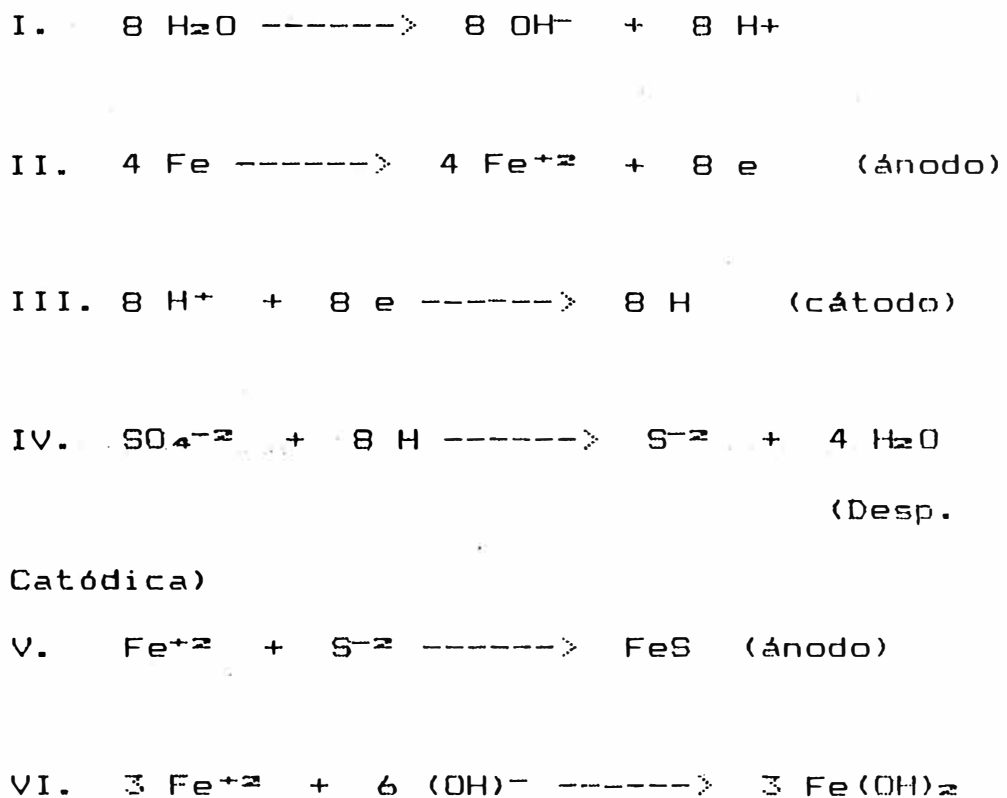


Fig. 2.3

Ecuación I : La ionización del agua.

Ecuación II : La ionización del hierro (corrosión).

Ecuación III : La formación de hidrógeno.

Ecuación IV : La remoción de hidrógeno.

Ecuaciones V y VI : Reacciones secundarias.

## **2.3.4 PRUEBAS PARA LA DETERMINACION DE LA PRESENCIA DE BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS**

### **A. METODOS DE CULTIVO**

#### **1) Botellas de Cultivo API RP-38**

Desarrollado por American Petroleum Institute y descrita en su Recomendación Práctica N° 38 (Técnicas Alternativas para la estimación de Bacterias Sulfato Reductoras), este método usa un medio basado en Lactato de Sodio (Apén. 3).

Cuando las Bacterias Sulfato Reductoras están presentes en la muestra, ellas reducen el sulfato en el medio a sulfuro, el cual reacciona con el fierro en la solución para producir sulfuro negro de fierro. El ennegrecimiento del medio después de un período de 28 días, es señal de presencia de Bacterias Sulfato Reductoras.

El procedimiento consiste en inyectar 1 ml. de muestra dentro de una botella conteniendo 9 ml. del líquido del medio de cultivo. La botella es



después agitada vigorosamente, y se usa una nueva jeringa para extraer 1 ml. de muestra e inyectarla dentro de un nuevo medio de cultivo. Este procedimiento es repetido para producir tantas disoluciones como son requeridas. RP-38 especifica una serie de 5, pero pueden ser necesarias 10 ó 12 botellas, cuando los conteos son muy altos.

La interpretación más simple de los resultados de la prueba, es considerar que si una botella ennegrece, la muestra contiene al menos 1 col/ml, si dos lo hacen, la muestra contiene al menos 10 col/ml ; 3 botellas ennegrecidas, significan 100 col/ml; y así sucesivamente.

Usualmente los resultados son reportados como rangos, por ejemplo si 4 botellas ennegrecen, puede interpretarse como  $10^3$  a  $10^4$  colonias/ml en la muestra original. Si el símbolo mayor o igual ( $\geq$ ) aparece, significará que todas las botellas de la serie se tornaron negras.

En ocasiones, una botella de la serie, puede permanecer clara, mientras que botellas de mayor y menor dilución ennegrecieron. Cuando

esto sucede los resultados son interpretados como si la botella que permaneció clara hubiese también ennegrecido, esto es, la última botella en la serie que realmente se torna negra, determina el resultado de la prueba.

## 2) "Agar Deeps".

Desarrollado por Laboratorios Biosan (USA). El medio es una ligera modificación del medio RP-38, con sulfito de sodio que actúa como secuestrante de oxígeno.

Como con las botellas RP-38, el ennegrecimiento del medio indica prueba positiva de Bacterias Sulfato Reductoras. El contenido de bacterias es estimado en este caso por la rapidez del ennegrecimiento.

El medio es inoculado utilizando un limpiador de tubos dentro de una muestra sin diluir e insertando ésta en un vial de agar semisólido. Se añade entonces, aceite mineral y tabletas generadoras de  $CO_2$  para excluir el aire, y el

vial es tapado e incubado por 5 días, chequeando diariamente el ennegrecimiento.

### 3) Tubos de Agar Disuelto

Este método desarrollado por la Nalco Chemical Co., usa Tryptona como el único nutriente. Como el "Agar Deeps", este contiene sulfito de sodio como secuestrante de oxígeno.

El procedimiento de la prueba involucra poner los tubos en agua caliente para licuar el medio, y después enfriarlos hasta que el medio alcance una temperatura de 40 a 45 °C antes de añadir la muestra. Pueden ser hechas diluciones de hasta  $10^6$ . Los tubos son tapados y puestos para incubación por 3 días. Los resultados son interpretados por multiplicación del número contabilizado de colonias por el factor de dilución, para estimar el número de colonias por ml. de muestra.

En teoría, si uno o más tubos muestran ennegrecimiento general, entonces un siguiente

número podría tener un número contable de colonias discretas. Donde este no fuera el caso, el último tubo ennegrecido debe considerarse como  $> 100$  colonias. Por ejemplo, si una serie de 4 tubos es inoculada y los dos primeros, se tornan negros pero los otros dos, no tienen colonias visibles, el resultado debe ser reportado como  $> 10^3$  col/ml.

## B. MÉTODOS DIRECTOS

Los métodos directos no requieren crecimiento de Bacterias Sulfato Reductoras durante la prueba. Sin embargo pueden medir directamente las Bacterias Sulfato Reductoras.

### 1) Ensayo ATP

Este método estima el número total de organismos, midiendo la cantidad de trifosfato de adenosina (ATP) en una muestra. ATP es un compuesto encontrado en toda materia viviente.

Litman (26) ha propuesto que la técnica "ATP Assay" puede ser usada con muestras de agua del

Área de petróleo para estimar el número relativo de organismos presentes, incluyendo las BSR.

El procedimiento requiere filtrar la muestra para remover los sólidos disueltos y sales que pueden interferir con la prueba. Esta muestra filtrada, es añadida a un reactivo que resalta las células ATP. Se añade una enzima especial que reacciona con ATP para ocasionar una reacción fotoquímica, y el resultado es una luz emitida por un fotómetro. El número de celdas de bacterias es estimado por el número total de luces contadas.

## **2) Epifluorescencia / Celdas Anticuerpos Superficiales.**

Conocido como método ECSA, está basado en la adhesión de anticuerpos específicos a las Bacterias Sulfato Reductoras. Los anticuerpos, identificados con un compuesto fluorescente, se adhieren sólo a sitios específicos sobre la superficie de las BSR. Cuando es visto bajo un microscopio epifluorescente, un anticuerpo

unido a una celda, es identificado por un color verde fluorescente.

El procedimiento requiere calentar la muestra en una placa especial e incubarla por 20 min. con un primer agente anticuerpo primario. Después la muestra es lavada para remover el exceso de anticuerpo, y es incubada por 20 min. con un segundo agente anticuerpo conteniendo el agente fluorescente. Entonces, la muestra es relavada y se añade un fluido especial.

El conteo es hecho a 1000x aumentos dentro de aceite de inmersión.

Este método fué desarrollado por D.H. Pope en el Instituto Politécnico Rensselaer. (10)

### 3) Anticuerpo APS Reductasa.

Conocido como método ARA, fué desarrollado por Du Pont Co. Involucra anticuerpos desarrollados frente a fosfosulfato-5-adenosina (APS) reductasa, una enzima interna encontrada en todas las BSR. La muestra primero es lavada para remover interferencias químicas como

sulfuro de hidrógeno. Luego es tratada ultrasónicamente con una batería de poder, que rompe la célula de la bacteria y libera la enzima APS Reductasa.

El resto de la prueba tiene lugar dentro de la pipeta de transferencia de polietileno. La muestra es pasada de la pipeta a un glóbulo poroso. Este es lavado cuatro veces. Si la enzima APS reductasa está presente en la muestra (indicando la presencia de BSR), el glóbulo se torna azul dentro de 10 minutos. El grado de coloración, es proporcional a la cantidad de enzima en la muestra, y los resultados son leídos en una carta de colores proporcionada con el kit. La carta correlaciona el color obtenido con el número aproximado de BSR presentes.

### 2.3.5 CONTROL

Las bacterias Desulfovibrio puede ser controladas por una combinación de cambios físicos y mecánicos y por tratamientos químicos como sigue:

- Limpieza del sistema.
- Acidificación en la inyección.
- Utilización de filtros e iniciación de programas de limpieza de fondos para eliminar zonas muertas.
- Reducir el tiempo de "water handling" al mínimo.
- Segregar agua fresca o agua salada cuando sea posible.
- Tratamiento con un biocida efectivo.



## **2.4 SISTEMAS DE PROTECCION EXISTENTES**

### **2.4.1 PRODUCTOS BIOCIDAS**

Para el control de poblaciones bacterianas se pueden usar una serie de productos como los biocidas que en dosis adecuadas pueden matar determinados tipos de bacterias y los bacteriostatos que poseen la propiedad de mantener un bajo nivel bacterial, una vez que el biocida ha actuado

### **COMPUESTOS CON PROPIEDADES MICROBIOCIDAS Y MICROBIOSTATICAS**

La siguiente relación compilada de la literatura industrial, muestra varios compuestos usados como microbiocidas y/o microbiostatos.

La relación se divide en compuestos inorgánicos y compuestos orgánicos como sigue :

#### **- Compuestos Inorgánicos**

Gas Cloro.

Hipoclorito de Sodio.  
Hipoclorito de Calcio.  
Peróxido de Hidrógeno.  
Sulfato de Cobre.  
Boratos.

- **Compuestos Orgánicos**

Sales Orgánicas de Arsénico.  
Isocianuratos Clorinados.  
Complejos Organo-Plata.  
Sales de Acetato de Cobre.  
Complejos Organo-Mercurio.  
Oxidos Organo-Estannoso.  
Oxidos Estano-Butilenos.  
Acido Tricloroacético.  
Acrolein.  
Formaldehido.  
Gluteraldehido.  
Derivados del Acetileno.  
Fenol.  
Pentaclorofenol.  
Fenatos de Sodio.  
Clorofenoles.  
Hexaclorofeno.

Diclorofeno.

Cloruros de amonio cuaternario.

Compuestos Bencil de amonio cuaternario.

Cloruros cetil piridinas.

Diisobutil-fenoxi-etoxi-etil dimetil bencil.

Cloruro de Amonio.

Oxido de Etileno.

Amino Etileno.

Bromuro de Metilo.

Diaminas.

Sales de Acetato de varias poliaminas.

Acetatos de Imidazolina.

Derivados de Sulfamidas.

Izotiazolonas.

#### **Modos de Acción.**

Los modos de acción de los biocidas y biostátos pueden ser agrupados dentro de cuatro categorías :

- (1) "Shock" osmótico o ruptura electrolítica,
- (2) Inhibición metabólica ó envenenamiento,
- (3) oxidación con componentes celulares, y
- (4) combinación de algunas de las anteriores.

### **Selección del Tratamiento Químico.**

El tratamiento químico debe ser seleccionado para eliminar o controlar el crecimiento de microorganismos dentro de límites razonables, y tratar la corrosión o picadura que pueda resultar de la actividad bacteriana.

Para la selección del tratamiento con biocidas se pueden tener en cuenta las siguientes consideraciones :

- Recolectar información referente a los posibles productos biocidas a usar teniendo en cuenta su performance frente a problemas con los microorganismos que se desean eliminar.
- Realizar pruebas de Laboratorio con los productos seleccionados. Las pruebas recomendadas por la NACE son las denominadas "Kill Test" y "Time Kill Test". La primera es útil para la efectividad en cuanto a dosisificaciones de los biocidas, la segunda determinará la rapidez de eliminación de bacterias de los biocidas. Ambas pruebas no simulan exactamente las condiciones del sistema,

pero son útiles para determinar la eficiencia relativa de los productos evaluados.

- Evaluación en Planta de los productos que arrojaron mejores resultados en las pruebas de laboratorio, determinándose finalmente las dosis reales requeridas así como la frecuencia de inyección de los productos seccionados. Este análisis permitirá la selección de un apropiado tratamiento: batch, continuo, o una combinación de los dos. Este análisis permitirá la selección de un apropiado tratamiento: batch, continuo, o una combinación de los dos. La frecuencia de la aplicación del tratamiento de "shock", está determinada por la respuesta del sistema al programa del biocida.
- El monitoreo de los resultados del tratamiento es muy importante para evaluar la efectividad del mismo. Es necesario evaluar periódicamente el contenido de bacterias en el sistema y llevar un control de la velocidad de corrosión en el mismo.

El alto costo del tratamiento microbiocida, hace imperativo la apropiada selección del biocida.

## CARACTERISTICAS DE ALGUNOS PRODUCTOS BIOCIDAS DIPONIBLES EN NUESTRO MEDIO

Entre los agentes activos que actúan con propiedades biocidas usados en nuestro medio tenemos :

### 1. GLUTARALDEHIDO.

El glutaraldehido es uno de los biocidas mas efectivo, para la eliminación de las BSR, debido a que la estructura química de este producto (1,5 pentanodial), presenta una estructura que se desdobra en soluciones acuosas en una mezcla de equilibrio muy compleja donde se distinguen cinco formas diferentes de monómeros. Estos monómeros producen el efecto de oligomerización reversible, según la cual la unión de varios monómeros, produce una molécula de mayor tamaño que puede comprender 4 a 5 monómeros. La reacción reversible, puede ser acometida por cambios ligeros de condición : ligero calentamiento, ligero cambio de pH, hidratación, etc., sin embargo si los monómeros llegan a formar moléculas de peso molecular muy alto, la reacción se torna

irreversible, esto puede suceder a concentraciones y temperaturas altas principalmente.

Debido a este equilibrio monomérico, el gluteraldehído presenta características que son fundamentales para su efectividad como biocida :

- 1) Presenta el mismo comportamiento químico asociado a los aldehídos : oxidación, reducción y condensación, sin embargo, la reacción mas importante desde el punto de vista biológico, es la reacción de alquilación. Dicha reacción resulta gravitante en el caso de los grupos amino.
- 2) Como aldehído difuncional, el 1,5 pentanodial es ideal para producir el acoplamiento (cross-link) de los grupos amino.

Basicamente toda la importancia química y microbiológica del gluteraldehído se basa en esta propiedad. La mayoría de microorganismos, están constituidos por polisacáridos, lisina, proteína, y lipoproteína , entre los principales componentes, sin embargo, todos ellos contienen

aminoácidos y por lo tanto, contienen sitios de reacción con el gluteraldehído.

En estas condiciones el gluteraldehído forma rápidamente complicados acoplamientos (cross linking) en la superficie de la célula y en algunos casos, bajo diferentes condiciones, dentro de la célula misma. El micro-organismo afectado, no puede transportar fácilmente los nutrientes hacia el núcleo de la célula o evacuar los desechos a tal grado que sobreviene la ruptura por "shock" osmótico.

## 2. AMONIO CUATERNARIO

Las sales de amonio cuaternario son usadas para el tratamiento de aguas con bacterias por sus propiedades biostáticas y biodispersantes, dependiendo su efectividad de la calidad del agua donde son usadas.

En el mercado se encuentran sales de amonio cuaternario de derivados de dodecil-benceno con trimetil o etil aminas y en forma de cloruros, sales de alquil piridinio y sales de cloruro de

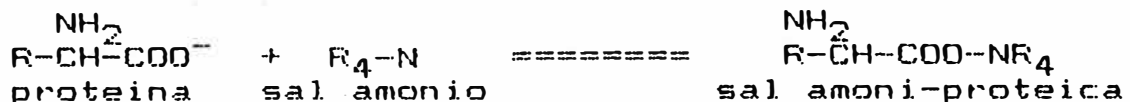


benzalconio con dietil amina y grupos alquilo con 12 a 18 carbonos.

Los microorganismos se eliminan dañando la célula viva de la bacteria actuando sobre las enzimas, proteínas, ácidos nucleicos, membrana celular y citoplasma. Las sales de amonio cuaternario pertenecen al grupo de surfactantes catiónicos y presentan dos propiedades que son :

- a) Tienen actividad biológica sobre la superficie activa de la célula, por atracción de cargas con la membrana del citoplasma celular forma enlaces con los grupos carboxílicos de las proteínas y enzimas provocando un barrido osmótico que destruye la pared celular y mata la bacteria.

Una reacción hipotética sería :



- b) De acuerdo al grupo radical presentan diferente grado de solubilizar los lípidos de la célula bacterial, poder bactericida y efecto tensoactivo de dispersante orgánico.

## 2. BORAX

El desarrollo de las Bacterias Sulfato Reductoras, en el agua de los fondos de los tanques, se puede prevenir con el uso de biocidas como el borax (tetraborato de sodio) (13). Así ha sido probado el almacenamiento de gasolina sobre una solución diluida de borax. Esta técnica de protección es útil para almacenamientos en períodos prolongados, cuando el producto no es movido frecuentemente. Sin embargo las aguas de los fondos, pueden incrementar su volumen por varias causas y esto puede conllevar a una dilución del biocida. A pesar de que el borax no se diluye en el petróleo, el agua que lo contiene puede contaminar inadvertidamente el petróleo y causar problemas en el futuro, tal como la corrosión sobre las aletas de turbinas, cuando se usa el borax como biocida.

## INMUNIZACION DE BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS CONTRA BIOCIDAS

Todas las Bacterias poseen mecanismos capaces de neutralizar o atenuar el efecto de los biocidas. Los mecanismos más conocidos son:

### a) Mecanismos de Acción Individual.

Están relacionados intrínsecamente con la bacteria en sí y entre los principales están los siguientes:

- Producción de enzimas neutralizantes o destructoras del biocida.
- Cambios estructurales en el interior de la célula que evita que el biocida llegue a puntos vitales de la célula.
- Alteración de la membrana citoplasmática para prevenir el ingreso del biocida al interior de la célula.
- Mutación progresiva en el sistema cromosómico.

Basicamente todos estos mecanismos son resultado de la gran habilidad de la bacteria para disponer de varias fuentes de alimentación y elaborar una diversidad de enzimas a fin de neutralizar los productos químicos tóxicos.

El uso continuo o las dosis sub-letales de un biocida utilizados en los sistemas , proveen a la bacteria de la información necesaria para activar sus mecanismos de defensa.

#### **b) Mecanismos de Acción Colectiva.**

Son mecanismos según los cuales, la bacteria crece en forma de agregados policelulares ("colonias"), los cuales promueven la supervivencia de algunas células individuales en las condiciones más adversas.

En algunos casos se unen con diferentes tipos de bacteria y pueden desarrollarse bajo la protección de biopelículas compuestas principalmente de polisacáridos que poseen alta resistencia a la penetración de los biocidas.

### 2.5.2 RECUBRIMIENTOS

Los recubrimientos protectores son productos que representan el método de control de corrosión mas ampliamente usado.

Su función es separar dos materiales altamente reactivos, evitando el contacto de gases industriales corrosivos, líquidos y sólidos, de la superficie de la estructura a proteger; en otras palabras actúan como barreras protectoras. Según este concepto, el recubrimiento debe ser una película completamente continua para cumplir su función.

Los recubrimientos resistentes a la corrosión fundamentalmente deben resistir atmósferas corrosivas y prevenir los daños a la estructura recubierta. La mayor parte de estos recubrimientos son especialmente diseñados para resistir diferentes condiciones corrosivas.

Los recubrimientos resistentes a la corrosión pueden ser divididos en diferentes clases de acuerdo a la reacción química base relacionada con la formación de la película. Para la protección

del interior de tanques, las pinturas epóxicas presentan muy buena performance.

## SISTEMAS EPOXICOS

Las resinas epóxicas en sí, son de poco interés porque no son de secamiento al aire, pero mediante reacciones con determinados productos orgánicos (agentes endurecedores o catalizadores) su estructura se ramifica tridimensionalmente formando una película seca a temperatura ambiente o a temperaturas más elevadas, transformándose en resinas termoendurecibles, infusibles, insolubles, con excelentes propiedades mecánicas y resistentes a la mayor parte de los agentes químicos. Es por estos que la elección del agente endurecedor que entrará a formar parte de la macro molécula, tiene un papel determinante con respecto a las propiedades finales del sistema.

Existen resinas epóxicas líquidas de bajo peso molecular y otras sólidas de elevado peso molecular y alto punto de fusión.

Hay diferentes tipos de endurecedores y con ellos se pueden obtener diversas características finales. Algunos tipos de endurecedores (Poliamidicos) dan películas muy elásticas y con excelente adhesión a diversos soportes, otros (Aminicos y Aductos) dan películas muy duras. Otros (Isocianatos) dan lugar a acabados caracterizados por su elevada dureza y valor estético. Algunos se caracterizan por su rapidez de endurecimiento.

También las características de resistencia química pueden estar influenciadas por los diferentes tipos de endurecedores, pudiendo dar películas extremadamente resistentes a los solventes, o películas resistentes al agua, los ácidos o los álcalis. A menudo se realiza un ciclo "Universal" de protección, en el cual a las primeras capas se les da la necesaria flexibilidad y máxima capacidad de adhesión, usando endurecedores poliamidicos, mientras que a las capas finales se les da la máxima dureza y resistencia química.

## SISTEMAS EPOXICOS MODIFICADOS

Para conseguir propiedades particulares, las resinas epóxicas pueden combinarse con otras resinas. Los sistemas mixtos más usados son :

- **Sistema Epoxi-Coal Tar** : Teniendo estos dos productos se pueden obtener pinturas con características anticorrosivas y de resistencia química excelentes. Entre la resina, el coal-tar y el endurecedor se producen, durante el endurecimiento, reacciones químicas complejas que llevan a la formación de un revestimiento en el que el coal tar queda parcialmente unido a la resina.

La combinación es resistente a una amplia variedad de condiciones acuosas , así como para ácido clorhídrico, hidróxido de sodio y petróleo. Asimismo resiste la deformación plástica sobre los 200 °C y es menos frágil y más resistente al impacto que el coal tar solo. El mecanismo de endurecimiento es mediante una amina endurecedora. A menudo puede ser mezclada con agentes endurecedores poliamida para formar recubrimientos mucho más elásticos, aunque más



suaves. La Poliámidas Epoxi Coal Tar tiene excelente resistencia al agua.

Al igual que el coal tar la poliámidas epoxi coal tar tiende a la delaminación entre capas por exposición a rayos solares fuertes.

La resina epoxi coal tar no es solo resistente a la continua inmersión en agua, sino que además posee buenas propiedades frente al sulfuro de hidrógeno, el cual es un agente corrosivo encontrado en aguas con población bacteriana. Tiene excelente resistencia al agua de mar y al petróleo.

- **Sistema Epoxi-Fenólico** : Los sistemas de resinas epoxi-fenólicas presentan generalmente una excelente resistencia al agua.

### **2.5.3 COMBINACION DE BIOCIDAS Y RECUBRIMIENTOS.**

Exxon Research and Engineering Company (13), ha propuesto un método para proteger los fondos de los tanques de almacenamiento, el cual supera la

desventaja de la dilución accidental del borax empleado como biocida.

De acuerdo con este método, la corrosión interior de los tanques de almacenamiento, es eliminada con un método que comprende la limpieza de las superficie interna del fondo, y la aplicación sobre la superficie limpia de una capa de biocida y posteriormente una capa de resina.

El tanque de almacenamiento puede tener cualquier forma y capacidad, ya sea cilíndrico, cúbico o esférico.

A pesar de que sólo se necesita limpiar la superficie interna del fondo del tanque, también es deseable limpiar las paredes del tanque. Esto es particularmente deseable si el tanque es esférico o cilíndrico, ya que en este caso no hay una clara demarcación del fondo del tanque.

La limpieza puede llevarse a cabo por medio de los métodos convencionales : arenado, tratamiento químico, chorro de agua a alta presión, etc. .Si se usa tratamientos químicos se debe tener cuidado

de no dejar compuestos adheridos a la superficie, antes de aplicar la capa de biocida.

Luego de que la superficie interna del fondo ha sido limpiada, se aplica una capa de biocida. Los biocidas que más se ajustan a esto incluyen los tetraboratos de los metales alcalinos y alcalinotérreos. Estos incluyen el borax, perborato y metaborato de sodio. Igualmente se puede usar los per, meta y tetra boratos de litio, potasio y amonio. Los boratos de los alcalinotérreos también son adecuados. La capa de biocida se puede aplicar de diferentes maneras, pero es más conveniente aplicarla como una solución concentrada o pasta, por ejemplo 60% en peso en agua caliente (usualmente la máxima concentración posible). Si se desea, el biocida puede ser disuelto en una mezcla de agua y solvente volátil como el metanol.

Luego de que se haya aplicado el biocida y se haya removido el solvente, se aplica una capa de resina. La más adecuada es una poliepóxica. Como una alternativa a la resina poliepóxica, se puede usar otras resinas como una resina alquídica, una

resina feno-formaldehido (resina novolac), o una resina poliester.

En general, la resina debe ser tal que produzca una capa de lazos cruzados dura sobre la superficie interna del tanque. Esta capa debe poseer cierta flexibilidad.

En una modificación de este método, en lugar de aplicar una capa de biocida y luego una capa de resina, se puede mezclar el biocida con la resina o con uno de los componentes de la resina, antes de aplicarla a la superficie del tanque y se endurezca.

En general, la capa de resina o la capa de la mezcla de resina y biocida será de 0.1 a 1.0 mm, siendo preferible una de 0.25 mm.

Aplicando este método, se obtiene un tanque de almacenamiento que tiene un recubrimiento interno que comprende una capa de biocida adyacente al fondo del tanque y una capa de resina adyacente a la capa de biocida. En el caso de la modificación del método, se obtiene un recubrimiento interno

que comprende una capa de resina mezclada con un biocida adyacente al fondo del tanque.

Las ventajas del método antes descrito son :

1. El biocida es protegido de la posibilidad de mezcla con el petróleo.
2. En caso de rompimiento o de una eventual perforación de la capa de la resina, las bacterias entrarían en contacto primero con el biocida antes de afectar el fondo del tanque.
3. El biocida está protegido contra la disolución, en el caso que el volumen de agua de los fondos se incrementase.

#### **2.5.4 EFECTO DE LA BACTERIA SOBRE LA PROTECCION CATODICA**

El efecto práctico de la actividad de la bacteria anaeróbica sobre la aplicación de protección catódica, es un incremento en la cantidad de corriente requerida para mantener la protección catódica. Algunos técnicos han reportado que se deben usar potenciales de protección más altos que

los normales en áreas donde están actuando las bacterias anaeróbicas porque los potenciales de circuito abierto de áreas anaeróbicas son más altos. Un adicional de 100 mV de potencial de protección ha sido sugerido (-0.95 volt. con electrodo de  $\text{Cu}/\text{SO}_4\text{Cu}$  contra los usuales -0.85 volt.).

Según Peabody (22), en tuberías desnudas, hay dos efectos que pueden operar para incrementar la corriente requerida para la protección catódica. Una de éstas es la acción de la bacteria que sirve como agente despolarizante. El otro efecto puede ser asociado con la acción de los tipos de bacteria aeróbica está presente suficiente materia orgánica en el "backfill" para servir como provisión de comida. Como un resultado de esta actividad bacterial pueden formarse ácidos orgánicos como subproductos, los cuales tienden a incrementar la corriente requerida para polarizar el acero. La formación de ácidos puede estar presente bajo condiciones aeróbicas o anaeróbicas.

En tuberías recubiertas, se aplica el mismo efecto discutido para tuberías desnudas a la áreas donde el acero desnudo está expuesto en zonas donde ha

fallado el recubrimiento; sin embargo, el efecto bacterial de mayor importancia es el que ocurre bajo recubrimientos mal adheridos, porque la bacteria anaeróbica puede desarrollarse, particularmente, en películas húmedas bajo recubrimientos desprendidos. Las celdas de corrosión bajo el recubrimiento permanecerán activas bajo el efecto despolarizante de la bacteria y de este modo pueden ocasionar una seria corrosión, aún cuando la tubería aparentemente está bajo completa protección catódica. La razón para esto es que la acción bacterial está teniendo lugar bajo una capa de recubrimiento eléctricamente aislado, la corriente de protección no puede alcanzar la superficie del acero que está siendo afectada y que el grado de severidad atribuible al efecto bacterial bajo un recubrimiento dependería de un mayor y mejor alcance del sistema de recubrimiento usado.

Según los últimos estudios realizados (27) el potencial de  $-950$  mV no es aplicado para prevenir la actividad de las Bacterias Sulfato Reductoras (BSR), sino que está basado en un nivel teórico que permitirá lograr la protección del acero en ambientes sulfurados. Se ha realizado un estudio

(27) para determinar el efecto de un potencial catódico de  $-950$  mV sobre la actividad de la biopelícula formada, y la producción de sulfuro dentro de la misma. La prueba se realizó con cupones de corrosión desprotegidos y protegidos con ánodos de sacrificio, los cuales fueron expuestos en aguas marinas. Se encontró que la actividad de las poblaciones de BSR fué significativamente mayor en los cupones desprotegidos. Sin embargo, los resultados mostraron que un potencial de  $-950$  mV no prevé una población activa de BSR desarrollándose sobre la superficie del metal. Esto sugiere que la mas baja actividad de la biopelícula sobre los cupones protegidos no es directamente causado por un efecto inhibitor del potencial catódico; pero que la mayor actividad sobre los cupones desprotegidos puede ser el resultado de la producción de una película de corrosión extensiva que ofrece condiciones más favorables para la actividad de la bacteria anaeróbica.



## C A P I T U L O   I I I

### PROBLEMAS DE CORROSION POR BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS EN LOS TANQUES DE CRUDO - SELVA Y EN OLEODUCTO

#### 3.1 DESCRIPCION DE LAS INSTALACIONES.

##### 3.1.1 ESTACION DE TANQUES DE ALMACENAMIENTO

###### **Descripción General**

La Estación de Tanques en estudio, está ubicada a 200 m. de Batería N° 1 Area Corrientes, Operaciones Selva; dicha estación es propiedad de PETROPERU S.A., conformando un área total (considerando solo el patio de tanques) de 2500 m<sup>2</sup>.

En el Area Corrientes-Trompeteros; al crudo proveniente de los pozos se le aplica un tratamiento químico, que consiste en la adición de un Desemulsificante (rompedor de emulsión agua-

petróleo). Posteriormente se le hace pasar por las desaladoras, obteniéndose crudo desalado que contiene entre 0.2-0.3 % BSW (Botton Sediment and Water).

Este crudo, cuya producción es de 25000 BPD, es almacenado en la Estación de Tanques, para luego ser bombeado a la estación de Saramuro del Oleoducto Nor-Peruano y a través de este Oleoducto llega a Bayóvar-Piura, de donde se transporta a las Refinerías Talara y La Pampilla.

Los tanques en estudio son de techo fijo y sus dimensiones se muestran en el siguiente cuadro :

CODIGO	CAPACIDAD (MB)	DIAMETRO (m)	ALTURA (m)
TK30M9S	30000	24.4	10.1
TK50M12S	50000	30.6	10.8
TK125M17S	125000	45.6	12.1

Los tres tanques se encuentran interconectados con tuberías enterradas (entrada) y tuberías aéreas y superficiales (salida).

La distribución de estos tanques se muestra en el plano que se adjunta en el Apéndice N° 6.

La importancia de este patio de tanques, reside en que es uno de los principales terminales de almacenamiento de crudo que se encuentra en Operaciones Selva.

### **Materiales de Fabricación**

Las principales estructuras de los tanques son de acero al carbono del tipo estructural (de bajo carbono) fabricado mediante laminado en caliente.

Las características técnicas del material de los tanques se detalla en la siguiente tabla:

**TABLA 3.1**

#### **CARACTERISTICAS DEL MATERIAL DE LOS TANQUES**

DESCRIPCION	PROPIEDADES
Materiales de las planchas	Acero estructural Tipo ASTM A-283 grado C
Composición Química	%C : 0.31      %P : 0.048 %S : 0.06      %Mn : 0.83
Resistencia al Tracción	55000 psi
Punto de Fluencia Superior	20000 psi
Módulo de Young	20 x 10 <sup>6</sup>
Dureza Promedio	160 HB
Microestructura	Ferrita + Perlita

Todos los tanques construidos por PETROPERU S.A., se fabrican de acuerdo con los requerimientos del "API Specification for Welded Oil Storage Tanks", API Std. 650.

El espesor de las planchas de fondo es de 1/4 de pulg., mientras para el casco el espesor es variable. Los anillos inferiores son de mayor espesor decreciendo éste espesor en los anillos superiores.

En el Area Corrientes, los tanques de 30000 y 125000 barriles fueron instalados directamente sobre el terreno; posteriormente se instaló un tanque de 50000 barriles sobre una base de Sand Oil, con la finalidad de mejorar en parte las deficiencias que se presentaban en los fondos de los dos primeros tanques. El Sand Oil es una mezcla arena-aceite que se aplica en la base de los tanques de almacenamiento como un método de protección anticorrosiva.

### 3.1.2 SISTEMA DE RECOLECCION DE CRUDO - OLEODUCTO

#### NOR- PERUANO

En operaciones Nor-Oeste la recolección de crudo de los pozos productores a las baterías de producción, se hace mediante una compleja red de oleoductos , usando tubería cédula 40 roscada - API 5L.

En la actualidad existen 1800 pozos productores que emplean aproximadamente 5400000 pies de línea de Flujo ( aprox. 3000'/Fozo).

La recolección de crudo de Baterías y Estaciones hasta su entrega en los patios de Tanques para su fiscalización, se realiza a través de una extensa red de tuberías de 3", 4" y 6" de diámetro.

Principalmente se tiene:

33 tuberías de 3" O con 347100' de longitud.

32 tuberías de 4" O con 423200' de longitud.

4 tuberías de 6" O con 95000' de longitud.

Se cuenta con 6 patios de tanques para fiscalización del crudo producido.

La recolección del crudo de los diferentes puntos de fiscalización hasta su entrega a Refinería se hace mediante la siguiente red de tuberías :

- 2 tuberías de 4" O x 166300' de longitud.
- 4 tuberías de 6" O x 213520' de longitud.
- 1 tubería de 8" x 2000' de longitud.
- 3 tuberías de 10" de O x de 157024' de longitud.
- 2 tuberías de 12" de O x 19600' de longitud.

Estos oleoductos al igual que los oleoductos secundarios, han sido tendidos sin proveer ningún tipo de protección contra la corrosión y al ras del suelo; así mismo, no se había previsto enterrarlos y protegerlos en los cruces de quebradas. Con el correr del tiempo, éstos han sido enterrados por los vientos que los han cubierto de arena y tierra.

### 3.2 ESTADO ACTUAL

#### 3.2.1 TANQUES DE ALMACENAMIENTO

Se realizó la inspección de las planchas del fondo del tanque 125M17S de Bateria 1, cuyas condiciones de operación representan a la totalidad de los tanques esta batería. El objetivo de la inspección fué evaluar las condiciones del fondo para su reparación y sobre todo para determinar los problemas de corrosión. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

##### 1. Fondo:

Se observó 6 perforaciones por corrosión localizada. Presentaba corrosión interna general y localizada muy severa (80% del area total) en forma de socavaciones, de alrededor de 5.0 mm. y 1.0 mm de profundidad. Se estimó la velocidad de corrosión en las áreas más corroidas en 22 MPY.

No contaba con sumidero.

No tenía protección de pintura.

## 2. Cilindro:

### Primer Anillo

Interiormente en buen estado, se observó la presencia de algunas picaduras con profundidades de hasta 1.5 mm.. No tenía pintura. Los espesores de pared arrojaron valores de 12.5 mm. a 12.9 mm. (espesor de diseño 12.7 mm.).

### Segundo al Octavo Anillo

Aparentemente se encontraban en buen estado. No se pudo realizar una inspección minuciosa.

Sin pintura.

Exteriormente pintado en buen estado.

### Manholes

El tanque presenta 3 manholes en el primer anillo, los cuales se encontraban en buen estado. Cuello, brida y tapa y cordones de soldadura en buen estado. Las empaquetaduras requieren cambio.

### Techo

Se encontraba en buen estado. Espesores medidos indicaban valores de 4.5 a 4.7 mm. (espesor original de 4.7 mm.).

Recubrimiento exterior en buen estado.



Manhole del techo en buen estado. Requiere cambio de empaquetadura.

#### Base del Tanque

No presentaba base "Sand Oil"

Según los resultados de la inspección realizada al tanque, era mas conveniente el reemplazo total del fondo en lugar de instalar parches a las perforaciones y las zonas corroidas.

El estado de los otros tanques no se conoce exactamente debido a que no ha sido inpeccionados desde el inicio de su funcionamiento, pero dadas las condiciones de trabajo análogas al inspeccionado, se suponen en condiciones similares.

#### CONTROL DE CORROSION EN TANQUES DE ALMACENAMIENTO

Estudios efectuados entre 1980 a 1983 determinaron la existencia de Bacterias Sulfato Reductoras en los tanques de almacenamiento de la bateria 1 - Corrientes, Bateria 3 - Yanayacu, Bateria 4 - Capirona, Bateria 5 - Pavayacu y estación de

bombas Capirona. Se identificaron las siguientes fuentes de contaminación por BSR :

a) En el agua de producción de los campos de Pavayacu y Capirona, los conteos arrojaron 10 - 100 col/ml., estas son transportadas por el crudo hasta el área de almacenamiento en Corrientes.

b) En el agua de producción de Yanayacu de 10 - 100 col/ml.

c) En el agua de río del área Corrientes, la cual es usada en el proceso de desalado, tiene 10 - 100 col/ml. Estos valores se incrementan en los tanques de almacenamiento, llegando a  $10^8$  -  $10^9$  col/ml.

A partir de Junio de 1984 se inició la inyección y evaluación de 2 biocidas sólidos para el tratamiento bactericida en los tres tanques de almacenamiento de la Bateria 1, no obteniéndose resultados satisfactorios durante los 6 meses de evaluación continua.

En Enero de 1985 se inició la evaluación de biocidas líquidos con la aplicación del producto Metil - Nitroimidazola al 0.89% ( en solvente alcohol iosopropílico) en los tanques de la Bateria 1.

Se aplicaron dosis iniciales de 500 ppm 3 veces en forma interdiaria y dosis de mantenimiento semanal de 200 ppm. Con este producto se logró bajar el resultado de los conteos de BSR, pero dos meses después se notaron incrementos en los resultados de los conteos.

En Mayo de 1985 se inició la evaluación de otro biocida líquido a base de Glutaraldehido al 50% en los mismos tanques de almacenamiento. Se aplicó dosis iniciales de 200 ppm. 3 veces en forma interdiaria y dosis de mantenimiento semanal de 200 ppm., usando también un biodispersante. El tratamiento logró reducir reducir en poco tiempo los resultados de los conteos de BSR a valores inferiores a 100 col/ml. y en algunos casos a valores nulos.

Actualmente se están usando dos biocidas en forma alternada. Se aplica una dosis mensual de 200 ppm

de Glutaraldehido al 45% intercalando dos aplicaciones de Metil-Nitroimidazola etanol de 200 ppm cada una cada 10 días.

### 3.2.2 OLEODUCTO NOR-PERUANO

La corrosión en Oleoductos, se muestra como una disminución progresiva del espesor de la tubería. Esta corrosión es de tipo picadura en las superficies exterior e interior.

La corrosión exterior de las tuberías del oleoducto es debida principalmente a que la mayoría de estos tramos se tienden sin ningún tipo de protección sobre el terreno y/o sobre precarios soportes de tacos de madera o trozos de madera colocados transversalmente, si bien este método no permite contacto directo con el suelo, el hecho es que con el tiempo este contacto se hace efectivo; el suelo como se sabe, en diferentes grados siempre es corrosivo.

Este problema es mayor cuando en cruces y quebradas, estas tuberías tienen que ser enterradas.

Normalmente se reemplazan los tubos que en las inspecciones rurales se detectan en mal estado

Anualmente por rotura de tramos principales y secundarios se reemplazan por reparaciones aproximadamente 10000 pies de tubería de diferentes diámetros.

A partir de las fuertes precipitaciones pluviales de 1983 que afectó las operaciones de PETROPERU, se tuvo una idea de la magnitud del problema, al aumentar la humedad del suelo el proceso corrosivo se aceleró, lo que ocasionó una difícil situación de emergencia emprendiéndose un agresivo programa de inspección de líneas, procediéndose a reemplazar las zonas más críticas

La corrosión en el interior de las tuberías del oleoducto tiene su origen en la actividad metabólica de las bacterias Sulfato Reductoras (BSR) presentes en el agua que acompaña el crudo.

La corrosión se concentra en el cuadrante inferior de la tubería, en una franja de aproximadamente 10 cm. de ancho y es mayormente del tipo "pits" o picadura.

El rate o velocidad de corrosión interior, sólo puede ser verificado en forma real cuando la tubería sale fuera de servicio y se tiene acceso al interior de la misma. Las mediciones realizadas mediante cupones y probetas sólo son referenciales y dan una indicación de la efectividad del control de corrosión.

El mayor rate de corrosión por picadura detectado en el Oleoducto Nor-Peruano fué de 12 MPY, en el año 1983. Sin embargo, al haberse descuidado el control de la corrosión, esta velocidad puede acelerarse significativamente, hasta triplicarse en el mejor de los casos, reduciéndose notablemente el período de vida de la tubería.

#### CONTROL DE CORROSION INTERIOR DE LA TUBERIA DEL OLEODUCTO

El tratamiento actual para el control de la corrosión interior de la tubería del Oleoducto, se efectúa mediante las siguientes técnicas:

a) Inyección de productos químicos.-

Se inyectan dos tipos de productos:

- Inhibidores de corrosión: para proteger el metal del contacto con los agentes corrosivos

Se viene usando un inhibidor tipo filmico en base a amidas solubles en agua. La inyección del inhibidor es continua mediante bombas de pistón accionadas con aire ó electricidad, y se realiza a la succión de las turbo bombas de transferencia de crudo en las Estaciones 1 y 5.

Los inhibidores inorgánicos típicos de sistemas de agua de enfriamiento (cromatos, fosfatos, etc.) no son empleados en Oleoducto porque son incompatibles con la composición química del agua que acompaña al petróleo (alta salinidad, carencia de oxígeno, existencia de sulfuro de hidrógeno) y por inaplicables para el mecanismo de corrosión biológica existente.

- Biocidas : para reducir la proliferación de las bacterias Sulfato Reductoras (BSR) que originan la corrosión microbiológica del tubo.

Actualmente se ha estado usando un biocida con base de aldehido activo, el cual es transferido

directamente de su cilindro a las trampas de lanzamiento de raspatabo para ser desplazados por el crudo bombeado mediante un chanco ó raspatabos.

La dosis empleada ha sido determinada mediante ensayos en cada tramo del oleoducto. Los tramos están definidos por las facilidades existentes para el lanzamiento y recepción de raspatabos.

Así tenemos :

Tramo 1	:	Estación 1 - Estación 5
Tramo 2	:	Estación 5 - Estación 7
Tramo 3	:	Estación 7 - Estación 9
Tramo 4	:	Estación 9 - Bayovar

#### b) Limpieza mediante raspatabos.-

La limpieza interior de Oleoducto es requisito indispensable para un efectivo tratamiento químico. En Oleoducto, esto se consigue mediante el paso periódico de raspatabos, de configuración adecuada al servicio requerido.

Se emplean los siguientes tipos de raspatabos:



- Raspatubos removedores de agua. El "Flexipig" es el más idóneo para el "Secado" de la tubería y para el desplazamiento de productos químicos.
  
- Raspatubos removedores de depósitos "blandos" de naturaleza orgánica. El tipo "Vantage IV", con cuchillas de poliuretano es el más adecuado para la remoción de depósitos.
  
- Raspatubos removedores de depósitos firmemente adheridos y de productos de corrosión. El raspatubos con escobillas metálicas es el más adecuado para remover depósitos inorgánicos, productos de corrosión y otros; sin embargo su uso debe ser limitado debido a su efecto abrasivo sobre la tubería.

#### MONITOREO DE LA EFECTIVIDAD DEL TRATAMIENTO

Esta verificación se ha venido realizando mediante los siguientes métodos :

- a) Medición de regímenes de corrosión (MPY) mediante probetas y cupones instalados en puntos estratégicos de la línea.

Los cupones de corrosión son especímenes metálicos de áreas definidas que se exponen al medio corrosivo por un tiempo determinado, luego del cual, se extrae y se calcula el régimen de corrosión por pérdida de peso.

Las probetas de polarización lineal o resistencia eléctrica se instalan en el medio corrosivo con una conexión externa para el instrumento de medición de los regímenes de corrosión. Las probetas de polarización lineal dan lecturas instantáneas en MPY y son aplicables para medios acuosos. Las probetas de resistencia eléctrica miden el cambio de resistencia de un alambre traducido a MPY, requiriendo dos lecturas que registren el cambio. Tienen la ventaja de trabajar eficientemente en medios de conductividad pobre.

Los instrumentos de medición son : corrater (para probetas de polarización lineal) y corrosómetro (para probetas de resistencia eléctrica).

- b) Cuantificación de las colonias de bacterias (BSR) a partir de muestras de agua separadas en las trampas de raspatabos de la línea.

(Actualmente ya no se realizan por falta de viales API).

En el Apéndice N° 1 se muestran los valores promedios anuales de velocidad de corrosión a partir del año 1985.

Desde 1989, la limpieza mecánica se ha interrumpido por falta de repuestos para los raspatabos. Asimismo no se ha continuado con el monitoreo mediante conteos de la población de BSR por falta de viales de cultivo.

## C A P I T U L O   I V

### EVALUACION EXPERIMENTAL

#### 4.1 BIOCIDAS

Se realizó la evaluación experimental de diferentes productos biocidas comerciales disponibles en el mercado, a fin de determinar comparativamente su efectividad para eliminar las Bacterias Sulfato Reductoras (BSR):

##### **Diseño de las Pruebas.-**

La primera etapa de la parte experimental se realizó utilizando como medio de cultivo viales según la Norma API RP-38 , se tomaron muestras del agua de drenaje de los tanques de almacenamiento de crudo de Refinería La Pampilla, analizando la población de BSR (el análisis químico del agua tratada se muestra en la tabla 4.1). El resultado fue una baja población bacteriana (210 col/ml). Por experiencia en el manejo de evaluación de productos biocidas la

TABLA 4.1

## ANALISIS QUIMICO DE LA MUESTRA DE AGUA TRATADA

ANALISIS	RESULTADO	
pH	6.1	
Gravedad Especifica	1.040	
Sólidos Disueltos	8000	Mg/L
Sólidos Suspendidos	168	"
Calcio	312	"
Magnesio	41	"
Dureza Total (CaCO <sub>3</sub> )	950	"
Cloruros	3090	"
Sulfatos	17	"
Fe total	20	"

óptima población bacteriana es del orden de  $10^5$  col/ml. por lo que se hacía necesario un enriquecimiento de BSR en la muestra provenientes de los tanques de la Refinería La Fampilla. Este incremento se realizó mediante un trabajo microbiológico que consistió en aislar una cepa de BSR, para posteriormente reproducirla hasta alcanzar los niveles deseables para la realización de la prueba ( $10^5$  a  $10^6$  col/ml). Los cultivos fueron inoculados posteriormente en las muestras del agua. El cultivo microbiológico se realizó con el apoyo de un laboratorio especializado de nuestro medio (International Analytical Services S.A. INASSA).

En las muestras de agua inoculadas, se realizaron las pruebas de evaluación de productos biocidas para la eliminación de Bacterias Sulfato Reductoras.

Los productos biocidas para la evaluación se seleccionaron de acuerdo a los componentes activos de los mismos, independientemente de la marca y costos.

Los productos evaluados fueron :

<u>Producto</u>	<u>Agente Activo</u>
A	Glutaraldehido 45%.
B	Izotiazolona.
C	Mezcla amonio cuaternario y aldehido.
D	Aldehido.

Los biocidas denominados con A, B, C y D corresponden a productos comerciales cuyos nombres no se mencionan por ser reservados.

Las pruebas de evaluación a las que se sometieron los biocidas seleccionados fueron las siguientes :

## 1) "KILL TEST"

La finalidad de esta prueba fué determinar la dosis mínima de cada producto para eliminar las BSR (dosis mínima letal).

La prueba consiste en agregar a muestras de agua conteniendo BSR dosificaciones de los productos biocidas (una dosificación de biocida por muestra de agua). Las dosificaciones fueron determinadas en base a la información técnica de cada producto proporcionada por los fabricantes. Las muestras permanecen expuestas a los productos biocidas un periodo de tiempo determinado en este caso por datos de trabajos experimentales anteriores con bacterias. Posteriormente a este período de exposición, se evalúa la población de BSR remanente en cada muestra de agua, esta evaluación es como todas las realizadas en este trabajo por medio de viales de cultivo API RF-38.

De esta forma se determina la efectividad de eliminación de BSR de cada producto biocida bajo diferentes concentraciones.

- Las concentraciones de biocidas que se probaron fueron : 75, 100, 150 y 200 ppm.
- El tiempo de exposición fué de 5 horas.

## 2) "TIME KILL TEST"

Esta prueba es útil para determinar el tiempo requerido por cada producto para conseguir el exterminio total de las BSR.

La prueba consiste en agregar una dosis de biocida a la muestra de agua conteniendo BSR para posteriormente analizarla a diferentes periodos de tiempo de exposición y determinar su población remanente de BSR.

En esta prueba la dosis evaluada para cada producto biocida fué la letal, la cual fué determinada mediante la prueba anterior "kill test" .

Los tiempos de exposición evaluados fueron : 2, 4, 6 y 10 horas.



## C A P I T U L O V

### RESULTADOS

#### 5.1 BIOCIDAS

Las muestras de agua con las que se evaluaron los biocidas tenían una concentración de bacterias Sulfato Reductoras de  $4.8 \times 10^5$  colonias /mililitro.

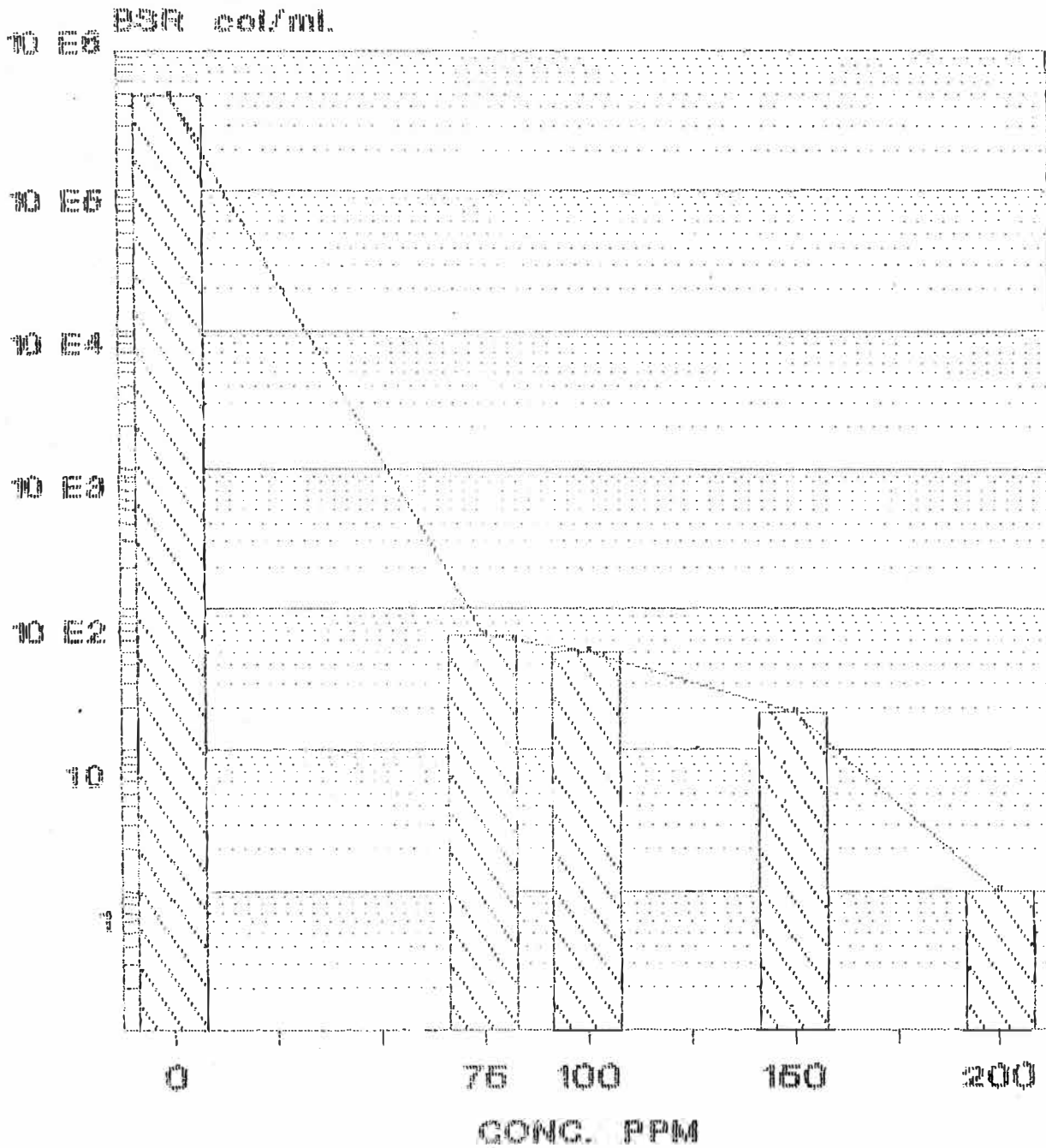
##### 1) "KILL TEST"

Resultados expresados en col/ml

Conc. ppm	Producto A	Producto B	Producto C	Producto D
75	66	$38 \times 10^2$	9	36
100	49	$21 \times 10^2$	<1	7
150	18	970	<1	6
200	<1	120	<1	6

Estos resultados se expresan graficamente en las figuras 5.1.1, 5.1.2, 5.1.3, y 5.1.4

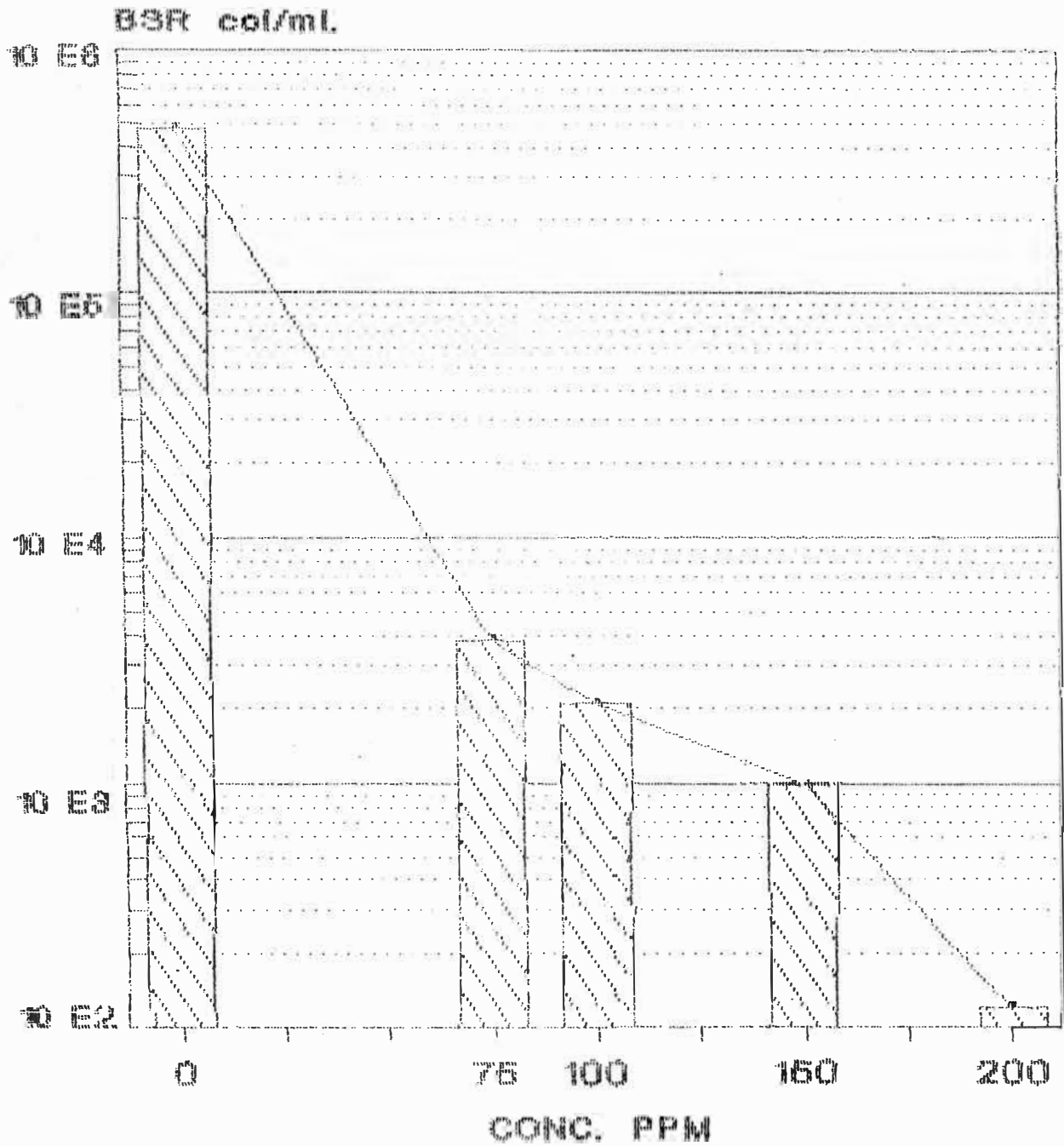
# EVALUACION DEL BIOCIDIA A DOSIS LETAL



TIEMPO DE EXPOSICION : 5 Hra.

FIG. N 5.11

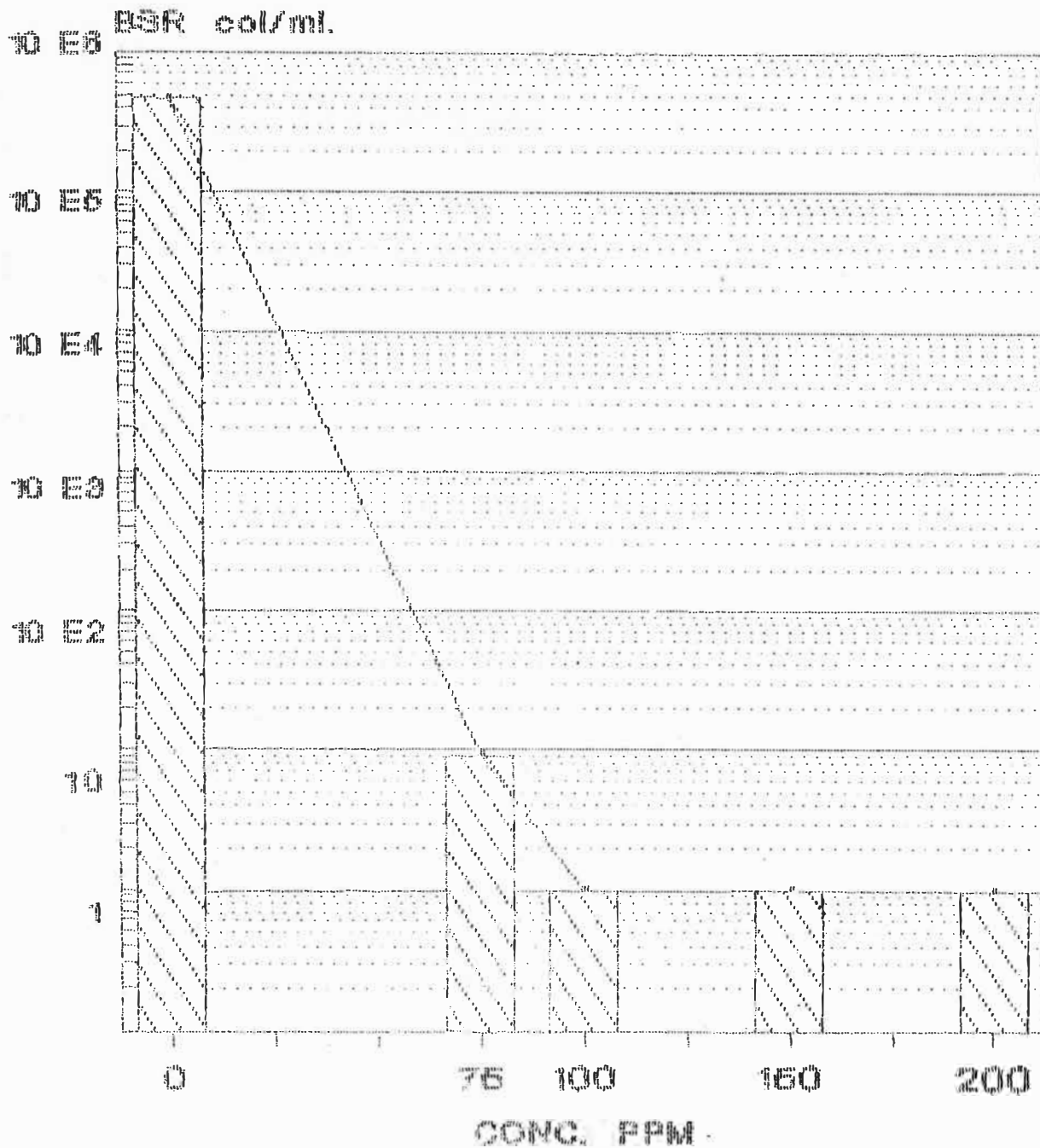
# EVALUACION DEL BIOCIDIDA B DOSIS LETAL.



TIEMPO DE EXPOSICION : 6 Hra.

FIG. N 5.12

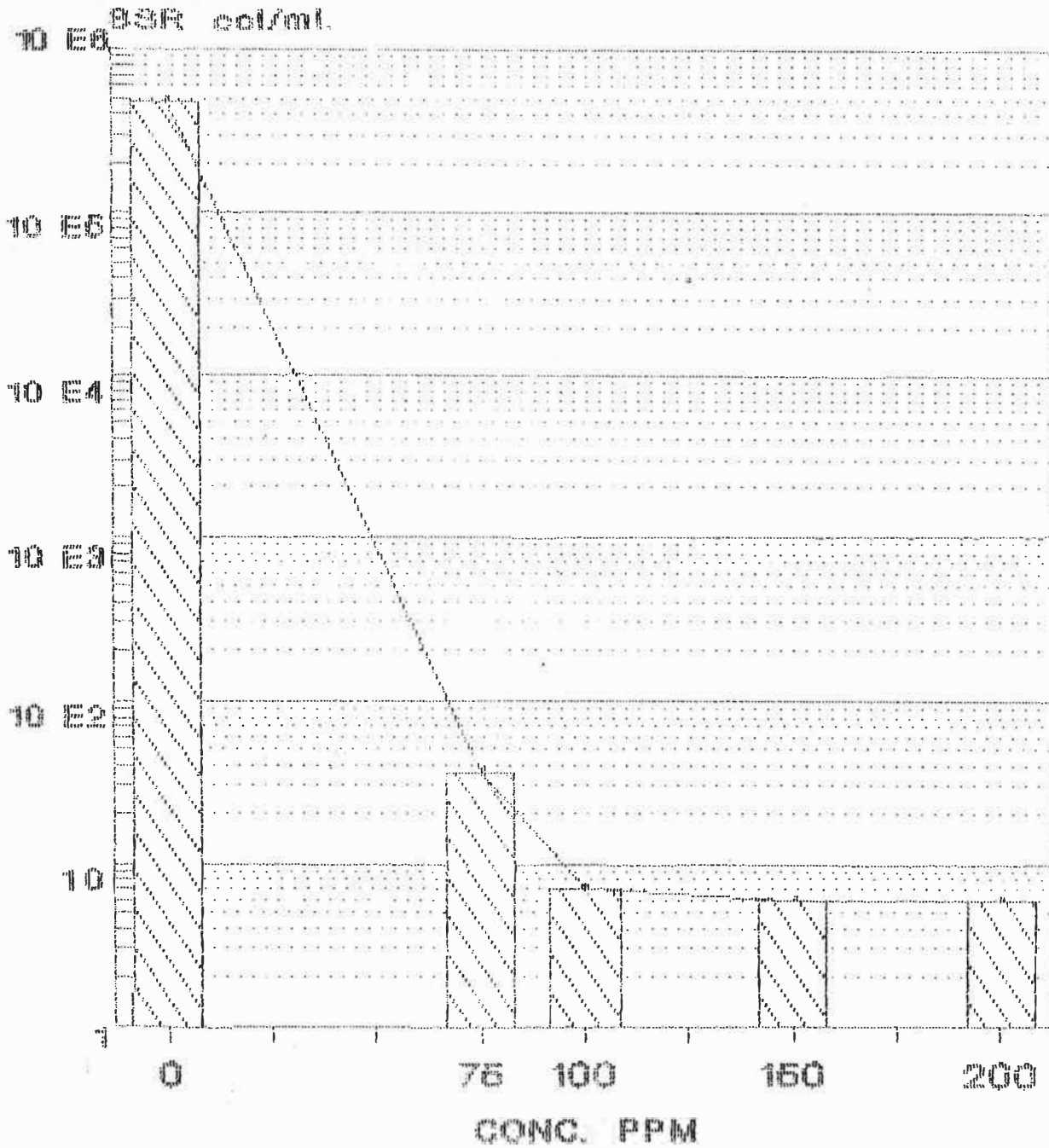
# EVALUACION DEL BIOCIDA C DOSIS LETAL



TIEMPO DE EXPOSICION : 5 Hrs.

FIG N 5.13

# EVALUACION DEL BIOCIDA D DOSIS LETAL



TIEMPO DE EXPOSICION : 5 Hrs.

FIG. N 6.14

## 2) "TIME KILL TEST"

Dosificación empleada de productos biocidas (dosis letales determinadas para cada producto) :

<u>PRODUCTO</u>	<u>DOSIFICACION</u>
A	200 ppm.
B	200 ppm.
C	100 ppm.
D	200 ppm.

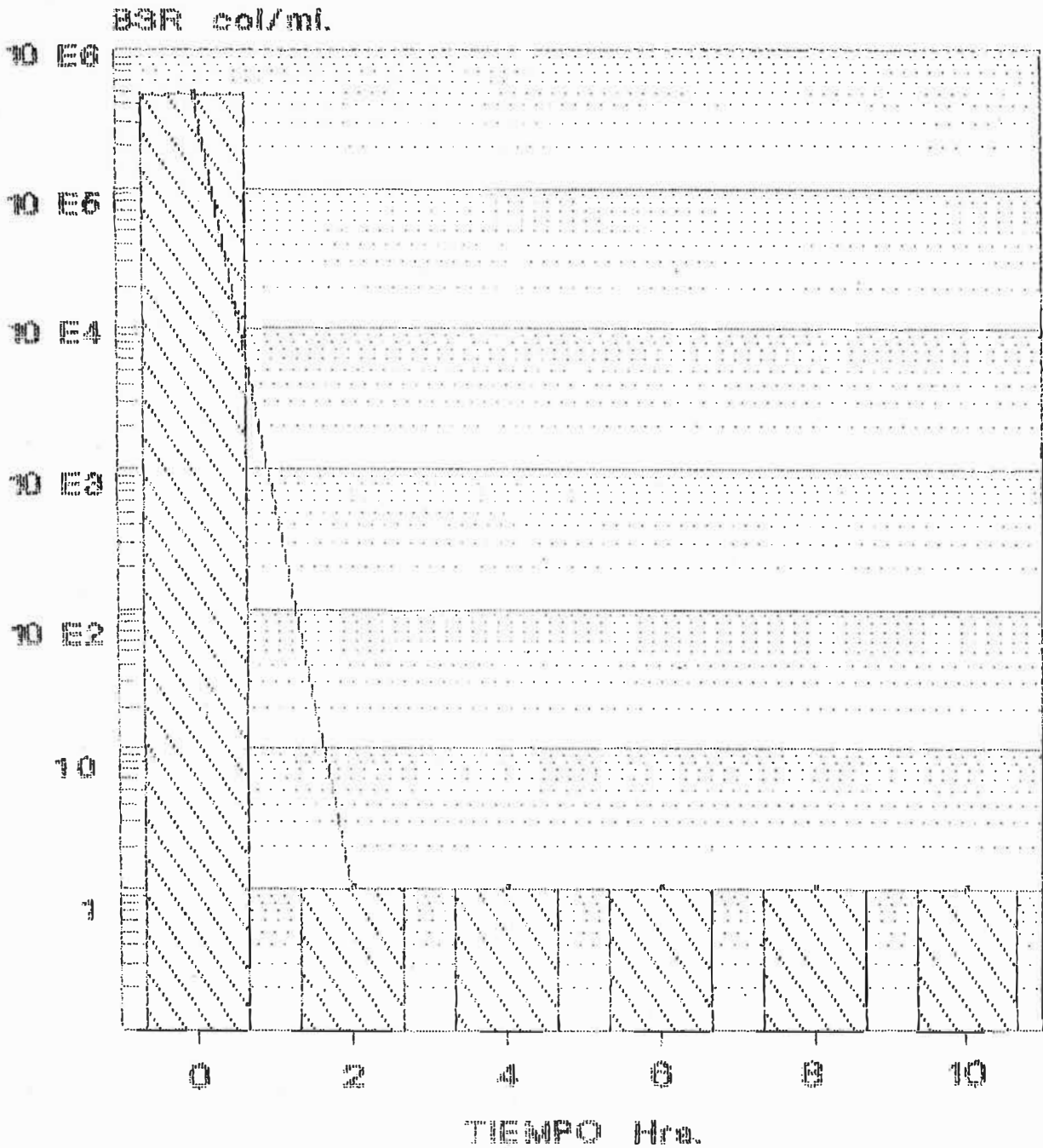
Tiempo horas	Producto A	Producto B	Producto C	Producto D
2	<1	100	<1	<1
4	<1	29	<1	<1
6	<1	8	<1	<1
10	<1	<1	<1	<1

Resultados expresados en col/ ml.

Estos resultados están expresados graficamente en las figuras 5.1.5, 5.1.6, 5.1.7, y 5.1.8.

Complementariamente a las pruebas anteriores, se realizó un análisis de dos de los productos evaluados: Producto A (actualmente usado) y Producto C (que arrojó mejores resultados en las pruebas anteriores).

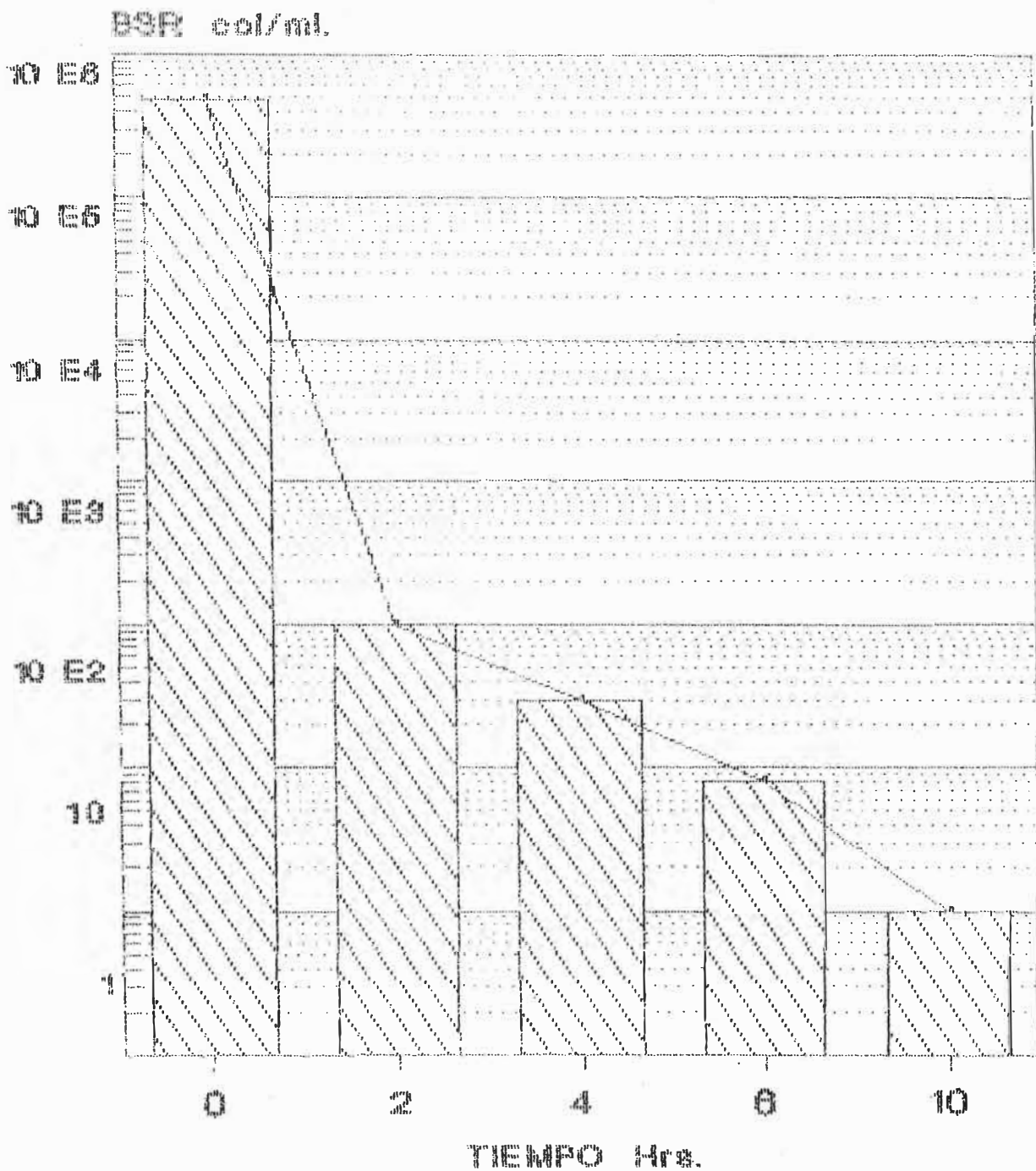
# EVALUACION DEL BIOCIDA A TIEMPO DE EXTERMINIO



DOSIFICACION : 200 PPM

FIG. N 6.1.5

# EVALUACION DEL BIOCIDIA B TIEMPO DE EXTERMINIO



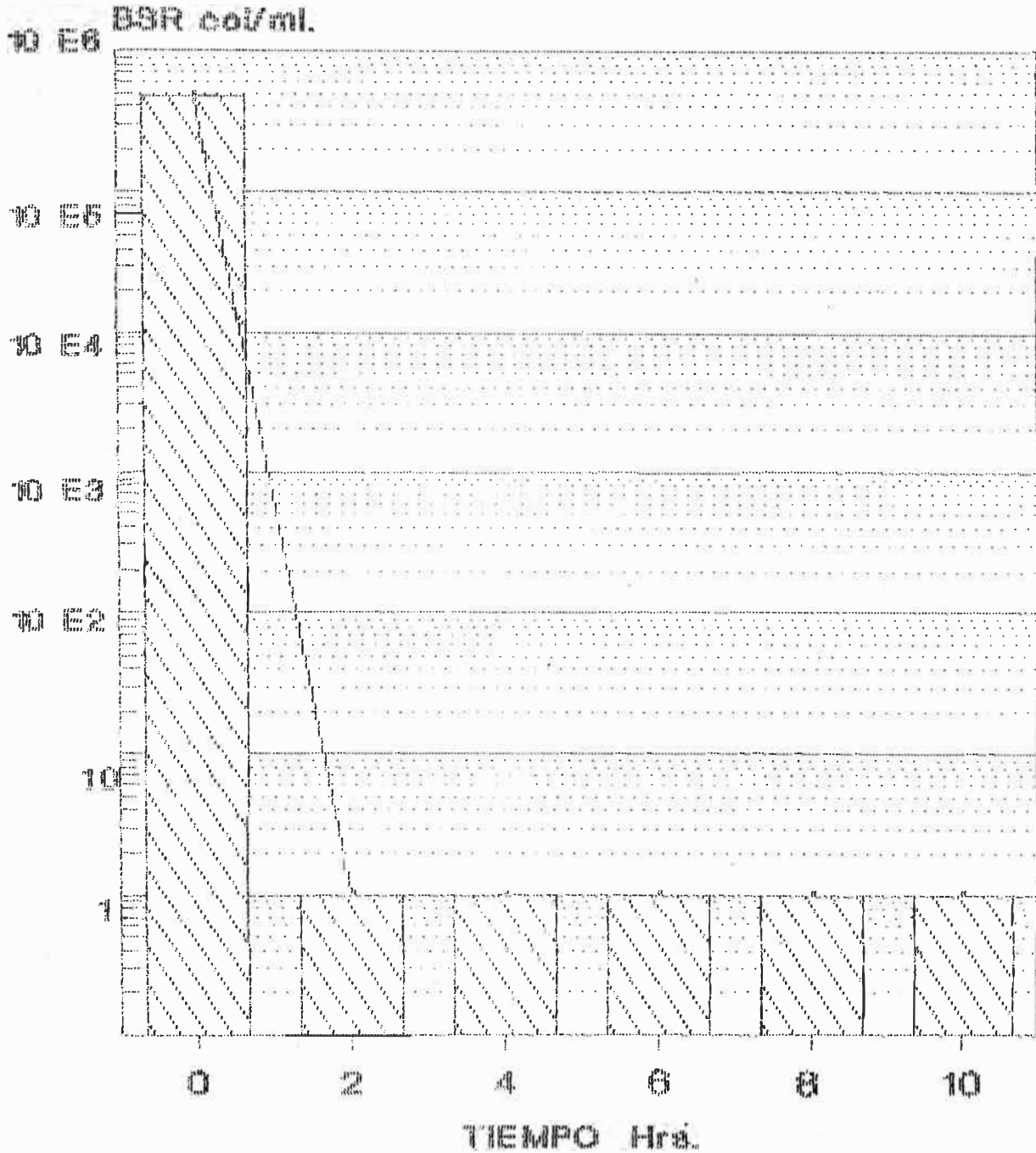
DOSIFICACION : 200 PPM

FIG. N 6.16



# EVALUACION DEL BIOCIDA C

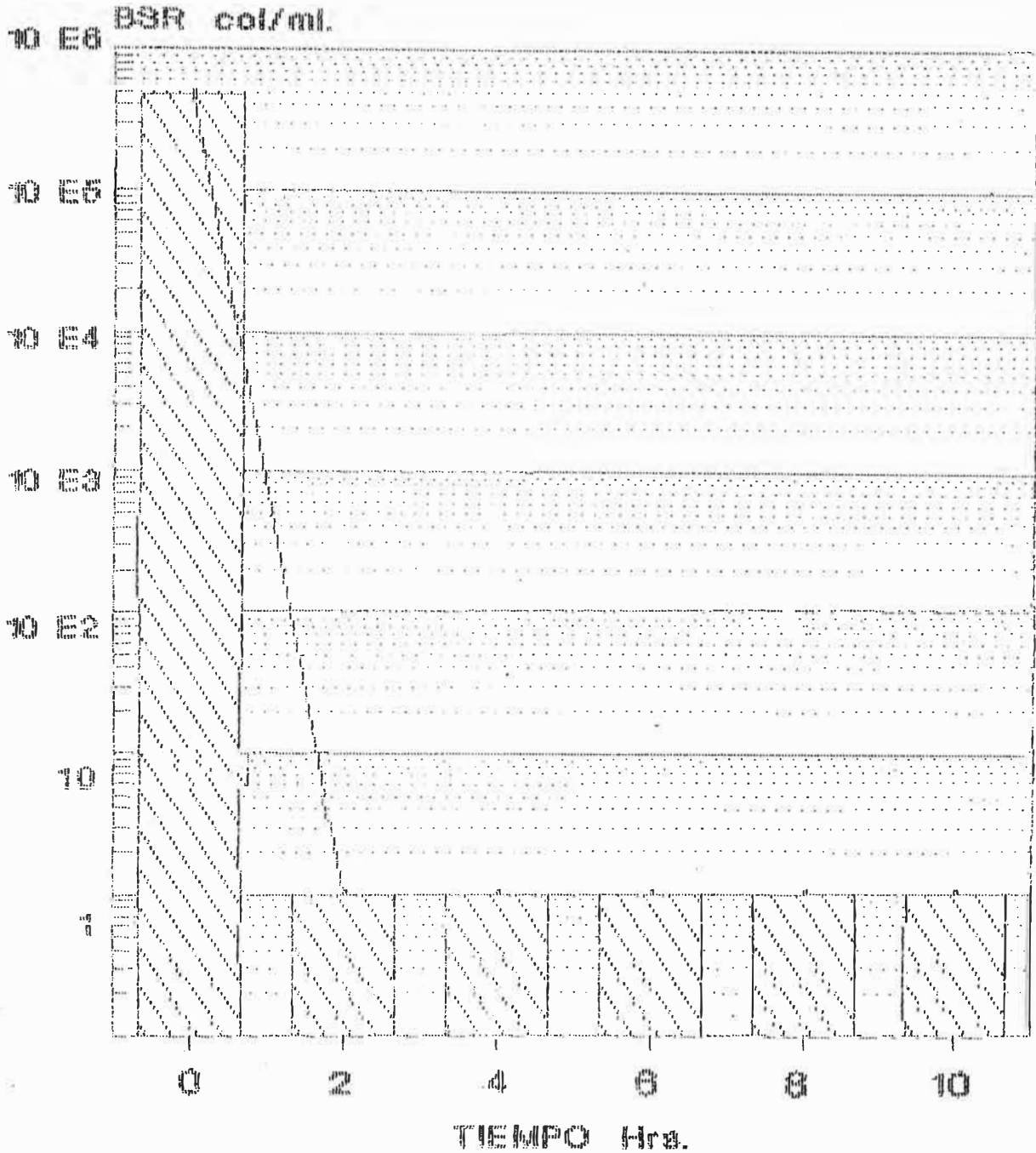
## TIEMPO DE EXTERMINIO



DOSIFICACION : 100 ppm

FIG. N 6.1.7

# EVALUACION DEL BIOCIDA D TIEMPO DE EXTERMINIO



DOSIFICACION : 200 PPM

FIG. N 15.8

Este análisis se realizó con la finalidad de determinar la composición (o corroborar la información proporcionada por el fabricante) de cada uno de estos productos y los resultados obtenidos fueron :

**PRODUCTO A:**

Glutaraldehido            45%

**PRODUCTO C :**

Amonio Cuaternario      15%

Glutaraldehido            30%

## 5.2 RECUBRIMIENTOS

El empleo de recubrimiento en base a pintura epoxi-coaltar para el interior de los tanques de almacenamiento de crudo de Operaciones Selva resulta ser el mas apropiado, basicamente debido a que el alquitrán presente en esta pintura, hace que sea más impermeable que otros sistemas como el epóxico poliámidá. La formulación C-200 cuya formulación se da en el Apéndice N° 5 es la usualmente empleada y la proveen la mayoría de los fabricantes nacionales.

Es imprescindible que después del curado de la pintura interior de los tanques se realice una inspección con el instrumento "holiday detector" utilizando el método estándar NACE RP-02-74, a fin de localizar zonas sin recubrimiento o con muy bajo espesor que constituyen puntos potenciales para el inicio de la corrosión. La pintura también debe ser sometida a una prueba de adhesión de acuerdo al método ASTM D4541.

## C A P I T U L O VI

### DISCUSION

Complementariamente a la evaluación técnica es necesario realizar una evaluación económica para finalmente poder recomendar el sistema de protección mas adecuado y económico para los tanques de almacenamiento y para el Oleoducto Nor-Peruano.

#### 6.1 TANQUES DE ALMACENAMIENTO

Para el caso de la protección del interior de los tanques de almacenamiento de crudo de Operaciones Selva Bateria-1 Trompeteros, se realizará un análisis de costos de las tres alternativas mencionadas a continuación :

Alternativa 1 : Recubrir el fondo interior de los tanques y el primer anillo con pintura epoxi-coaltar

Alternativa 2 : Continuar con el tratamiento químico actual (con los mismos productos biocidas y en las mismas condiciones).

Alternativa 3 : Ningún tratamiento protector con cambios periódicos del fondo de los tanques.

Los detalles de la evaluación económica de muestran el Apéndice 6.

El criterio para determinar la alternativa más rentable ha sido una Minimización de Costos, dado que el beneficio en todas las alternativas es mantener operativos los tanques.

Las alternativas fueron evaluadas para un período de 15 años y los resultados están expresados en moneda constante del Año 0.

Según este análisis se obtuvo el siguiente resultado:

<u>Alternativa</u>	<u>Costo (US \$)</u>
1	159259
2	1679775
3	2468265

De lo anterior se deduce que la alternativa más rentable es el pintado del fondo y el primer anillo de los tanques de almacenamiento de crudo.

## 6.2 OLEODUCTO NOR-PERUANO

La evaluación técnica de los biocidas es aplicable al uso éstos en el Oleoducto Nor-Peruano. En este acápite se discute las ventajas económicas del cambio de producto biocida, según los resultados de las pruebas experimentales. Así se presentan dos alternativas a evaluar :

Alternativa 1 : Tratamiento químico con nuevo producto biocida evaluado experimentalmente con mejores resultados.

Alternativa 2 : Continuar el tratamiento químico con el producto biocida usado actualmente.

Los detalles de la evaluación pueden encontrarse en el Apéndice 6.

Para el Oleoducto Non-Peruano, se busca optimizar el tratamiento de protección de la corrosión interna de la tubería buscando prolongar su vida útil.

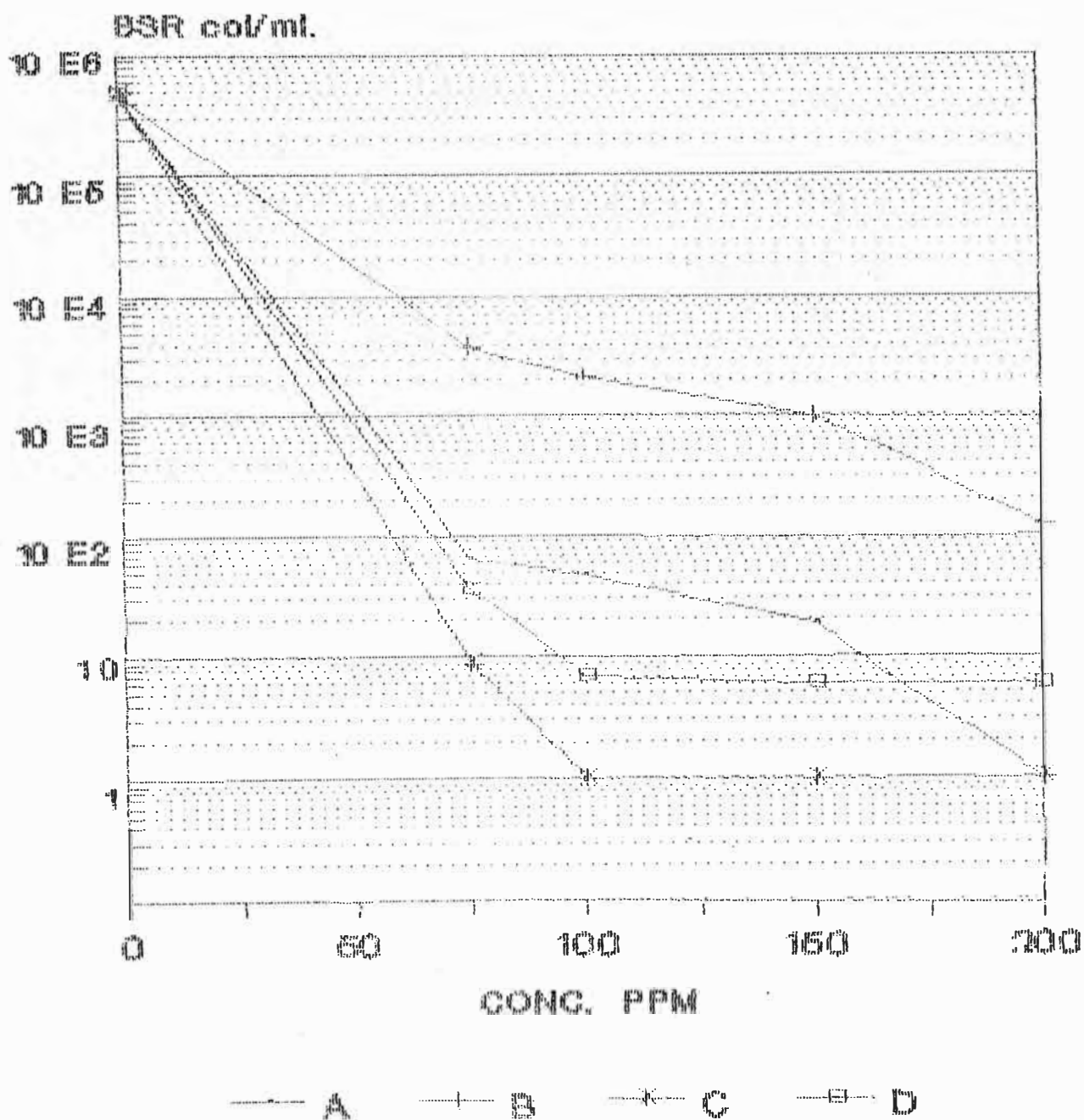
Se propone un tratamiento químico para el control microbiológico con un nuevo producto evaluado que presenta mas eficiencia técnica (ver figuras 6.2.1 y 6.2.2) y es mas rentable económicamente, como lo muestra los costos involucrados por el nuevo producto y el usado actualmente :

ALTER.	BIOCIDA	INVER. ANUAL US\$/año
1	Producto A	17604
2	Producto C	10452

Además de la mayor rentabilidad económica, el punto mas importante es que el producto evaluado presenta una mejor efectividad como biocida para la



# EVALUACION DE BIOCIDAS DOSIS LETAL



TIEMPO DE EXPOSICION : 5 Hra.

FIG. N 6.2.1

# EVALUACION DE BIOCIDAS

## TIEMPO DE EXTERMINIO

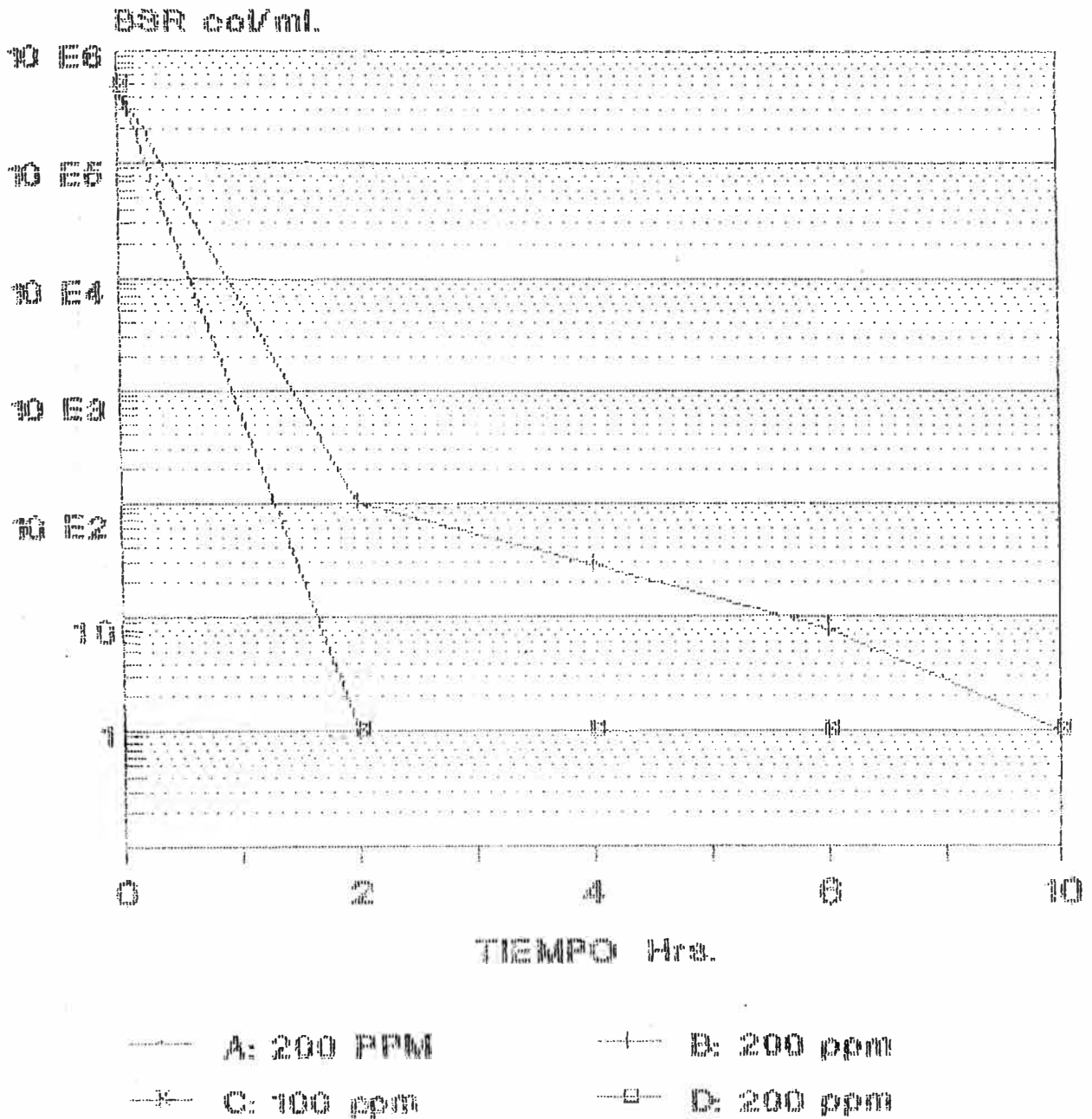


FIG N 0.2.2

eliminación de BSR, como lo demuestran los resultados de las pruebas experimentales realizadas, donde se aprecia que se requiere una menor dosis del producto para la eliminación total de las BSR.

Podemos concluir que la mayor eficacia del Producto C formulado en base a glutaraldehido y amonio cuaternario frente al Producto A en base solo a glutaraldehido, radica precisamente en la presencia del amonio cuaternario que actúa como biodispersante permitiéndo que el glutaraldehido pueda trabajar con mayor eficacia para eliminar a las BSR.

## C A P I T U L O VII

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 7.1 CONCLUSIONES

1. El tratamiento aplicado actualmente a base de productos biocidas para el control de la corrosión interior de los tanques de almacenamiento de crudo de Operaciones Selva es ineficaz por cuanto no ha podido detener el avance de la corrosión. La causa fundamental de esto es la gran acumulación de borra en los fondos de los tanques que no hace posible que el producto biocida tenga acceso a la superficie del metal del fondo del tanque donde la acción de las bacterias se desarrolla.
2. El recubrimiento en base a pintura Epoxi Coal Tar es el sistema de protección anticorrosiva, probado satisfactoriamente en instalaciones similares de varias empresas de la rama

petrolera, mas efectivo para el interior de los tanques de almacenamiento de crudo con la finalidad de incrementar el tiempo de vida de los mismos. Desde el punto de vista técnico es factible su utilización y economicamente resulta la alternativa mas rentable significando un beneficio de 1520514 US\$ por un período de 15 años, respecto a la alternativa de continuar con el tratamiento en base a productos biocidas...

3. Recientes investigaciones realizadas por Exxon Research y plasmadas en su patente sobre tanques de almacenamiento establecen que el empleo de borax combinado con recubrimiento es un método efectivo para la protección de la corrosión interior en tanques de almacenamiento de crudo. Es importante probar su efectividad en los tanques de almacenamiento de crudo de PETROPERU para su posible implementación como sistema anticorrosivo.

4. En el Oleoducto Nor Peruano es posible obtener buenos resultados en el tratamiento anticorrosivo con productos biocidas siempre que esté acompañado por un eficiente programa de limpieza mecánica del interior de la tubería en base al

paso periódico de raspatubos que permitan eliminar depósitos de suciedad y agua que reducen el efecto de los productos químicos empleados.

5. De las pruebas experimentales a nivel laboratorio, el producto biocida formulado con amonio cuaternario y glutaraldehído, presentó mayor eficacia en la eliminación de BSR comparativamente con otros disponibles en el mercado. Esta mayor eficacia se traduce en una menor dosis requerida del producto y menor costo involucrado, produciendo un ahorro efectivo de 6152 US\$ por año.
  
6. Entre los diferentes métodos de determinación y cuantificación de BSR disponibles, las botellas de cultivo son las más recomendables para su aplicación en operaciones, por la practicidad de su empleo y confiabilidad de sus resultados. El método directo por anticuerpos APS Reductasa (método ARA), es muy rápido y de resultados confiables pero involucra mayor inversión en reactivos y equipos.

## 7.2 RECOMENDACIONES.

1. No es conveniente continuar con el tratamiento químico actual en base a productos biocidas para el control de corrosión interna de los tanques de almacenamiento de crudo en Operaciones Selva. En su lugar, se recomienda recubrir el fondo y el primer anillo de los tanques con pintura Epoxi Coal Tar efectuando las inspecciones especificadas para este procedimiento.
  
2. Probar la efectividad del sistema propuesto por Exxon Research respecto al empleo de una combinación de borax por pintura epóxica para formar una película de mayor resistencia a la corrosión por BSR. Las combinaciones pueden hacerse en las siguientes propociones:

	A	B	C	D
Resina Epóxica	100	100	100	100
Endurecedor	60	60	60	60
Borax	-	50	100	200

donde las cifras representan partes por peso. Se puede realizar una premezcla entre la resina y el

borax y la mezcla A servirá de blanco o comparación respecto a las otras que varían en viscosidad de líquido a pasta.

3. Asegurar mediante un programa de limpieza mecánica por raspatubos una efectiva limpieza del interior de la tubería del Oleoducto Nor Peruano, dado que esto es un complemento indispensable para garantizar la efectividad del tratamiento en base a productos químicos.

4. Efectuar una evaluación a nivel de campo en Operaciones Oleoducto del biocida a base de amonio cuaternario y glutaraldehído, para usarlo como sustituto del biocida actualmente en uso, basado en glutaraldehído solo.

Esta evaluación se debe realizar por un período no menor de un mes, analizando durante el mismo la población de BSR remanente. Se recomienda iniciar las pruebas con una dosificación de 100 ppm, que representa, según las pruebas experimentales, la dosis letal. Esta dosificación puede ser modificada según los resultados de las pruebas de campo a realizarse.



5. Se debe verificar al adquirir un producto biocida a evaluarse en planta que la composición en porcentaje del componente activo no varíe respecto al del evaluado experimentalmente en Laboratorio. En el caso del producto evaluado en el presente trabajo, se adjunta su composición química obtenida mediante análisis Infrarrojo como parámetro de Control de Calidad.
  
6. No se debe detener el monitoreo de la efectividad del tratamiento mediante biocidas aplicado en el Oleoducto, por cuanto representa la única forma de poder cuantificar éste. Este monitoreo debe proseguir con la medición de regímenes de corrosión mediante probetas y cupones instalados en puntos de la línea y con la cuantificación de las Bacterias Sulfato Reductoras remanentes en el agua presente con el crudo..

## C A P I T U L O   V I I I

### RESUMEN

El presente proyecto ha sido desarrollado con la finalidad de contribuir a la solución de los problemas de corrosión bacteriana, especialmente por bacterias tipo Sulfato Reductoras, que han venido ocasionando serios deterioros en las instalaciones de producción Petroleos del Perú, específicamente en los tanques de almacenamiento de crudo y en la tubería del Oleoducto Nor - Peruano.

Para su desarrollo se ha recopilado información técnica disponible que hará posible el entendimiento de los mecanismos de ataque de las bacterias y en lo que respecta a la evaluación del producto óptimo para su tratamiento, se realizaron pruebas experimentales de diferentes productos disponibles en el mercado los que según los fabricantes , son diseñados específicamente para la eliminación de las Bacterias Sulfato Reductoras y que potencialmente pueden ser utilizados en las instalaciones de PETROPERU.

Asimismo se proponen alternativas de solución para los problemas de corrosión por bacterias Sulfato Reductoras en los Tanques de Almacenamiento de Crudo de Operaciones Selva y en la tubería del Oleoducto Nor Peruano.

Se ha llegado a la conclusión que el tratamiento químico con biocida en base a amonio cuaternario y glutaraldehido, que evidenció mejores resultados en la evaluación experimental, es la mejor alternativa para el caso del Oleoducto Nor-Peruano y para los tanques de almacenamiento de crudo de Operaciones Selva, la utilización de recubrimiento con pintura en base a epoxi-coaltar es la solución mas viable y económica.

A P E N D I C E S

APENCICE 1

MONITOREO DE LA CORROSION INTERNA EN EL OLEODUCTO NOR  
FERUANO MEDIANTE PROBETAS Y CUPONES

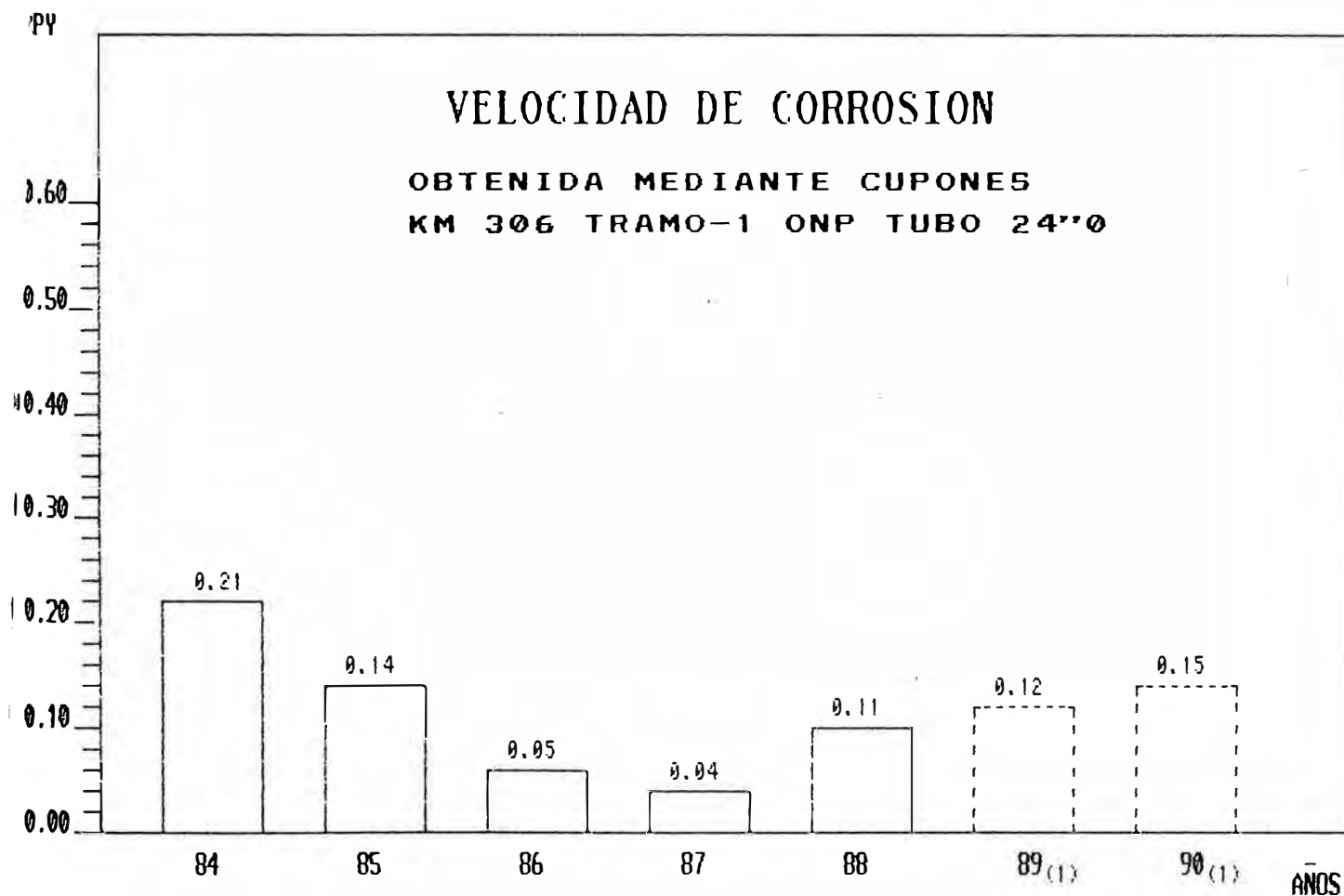
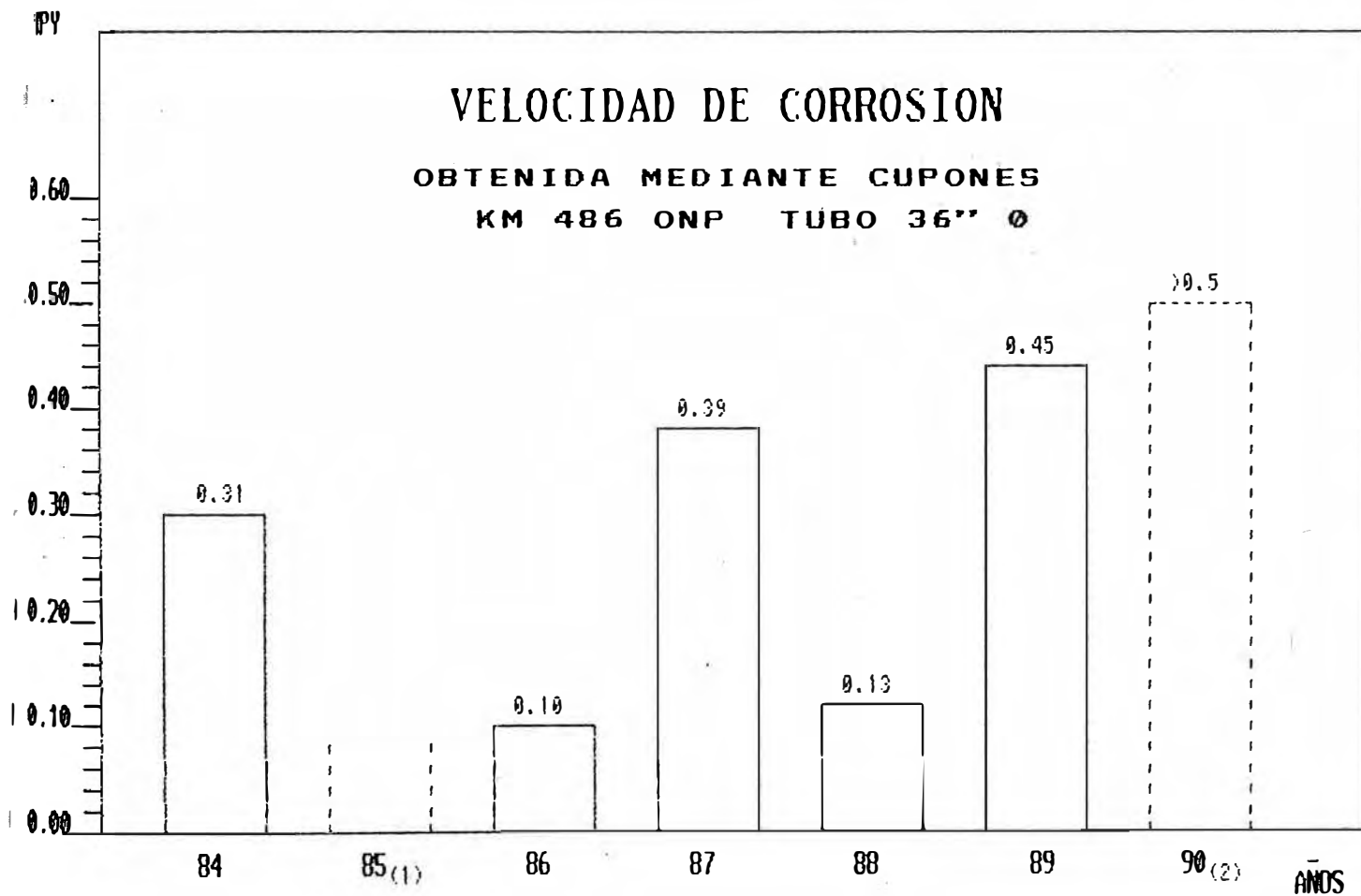


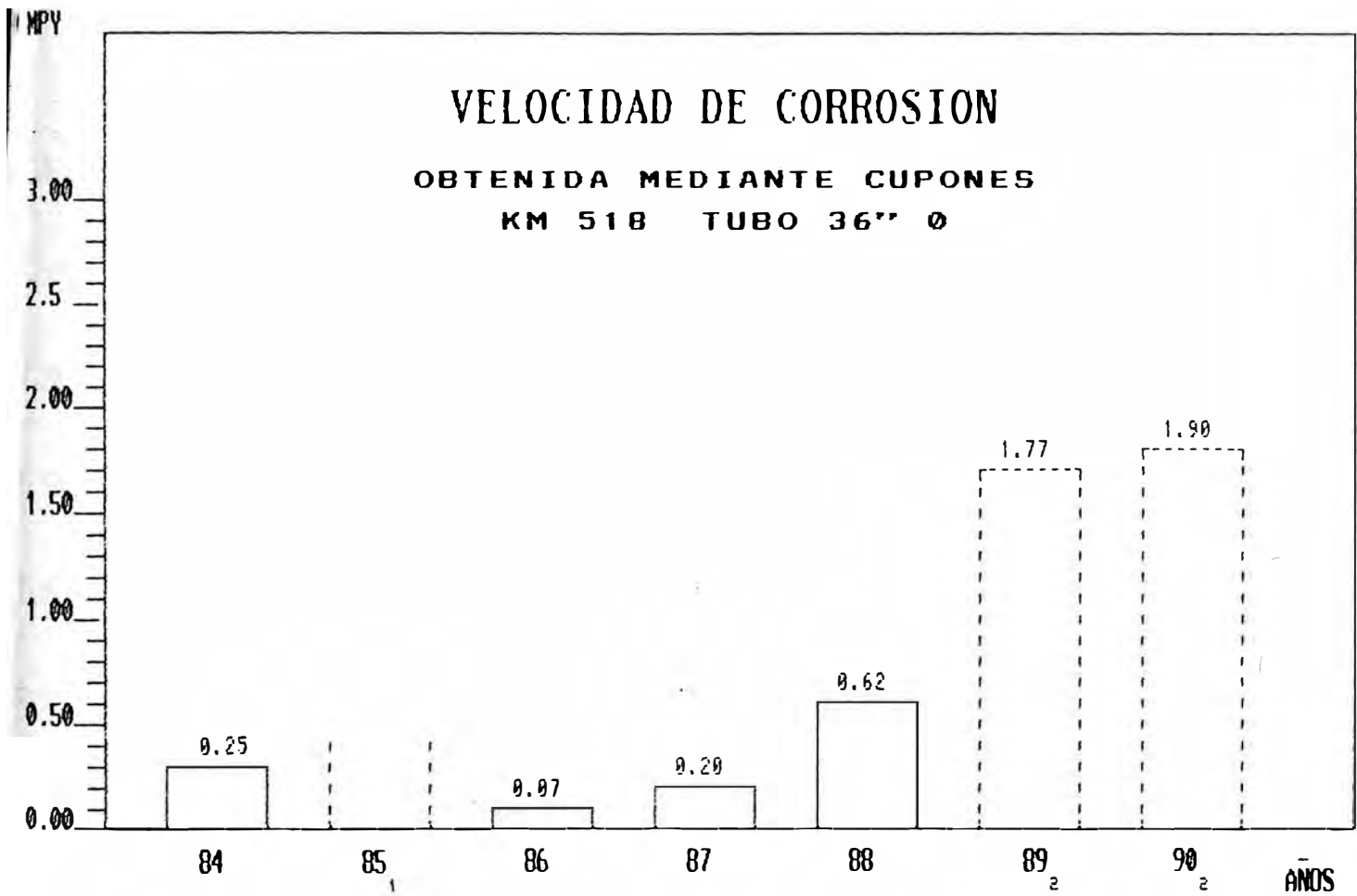
FIG. No 1.1

(1) VALOR OBTENIDO MEDIANTE PROBETAS. CUPON AUN NO RETIRADO.



**FIG. No 1.2**

- (1) CUPON DETERIORADO.
- (2) CUPON PENDIENTE DE RETIRO. NO CUENTA PROBETA INSTALADA. DE ACUERDO A RESULTADOS DE OTROS PUNTOS DE LA LINEA SE ESTIMA ESTE VALOR.



**FIG. No 1.3**

- 1 CUPON DETERIORADO
- 2 VALOR OBTENIDO MEDIANTE PROBETAS, CUPON AUN NO RETIRADO.

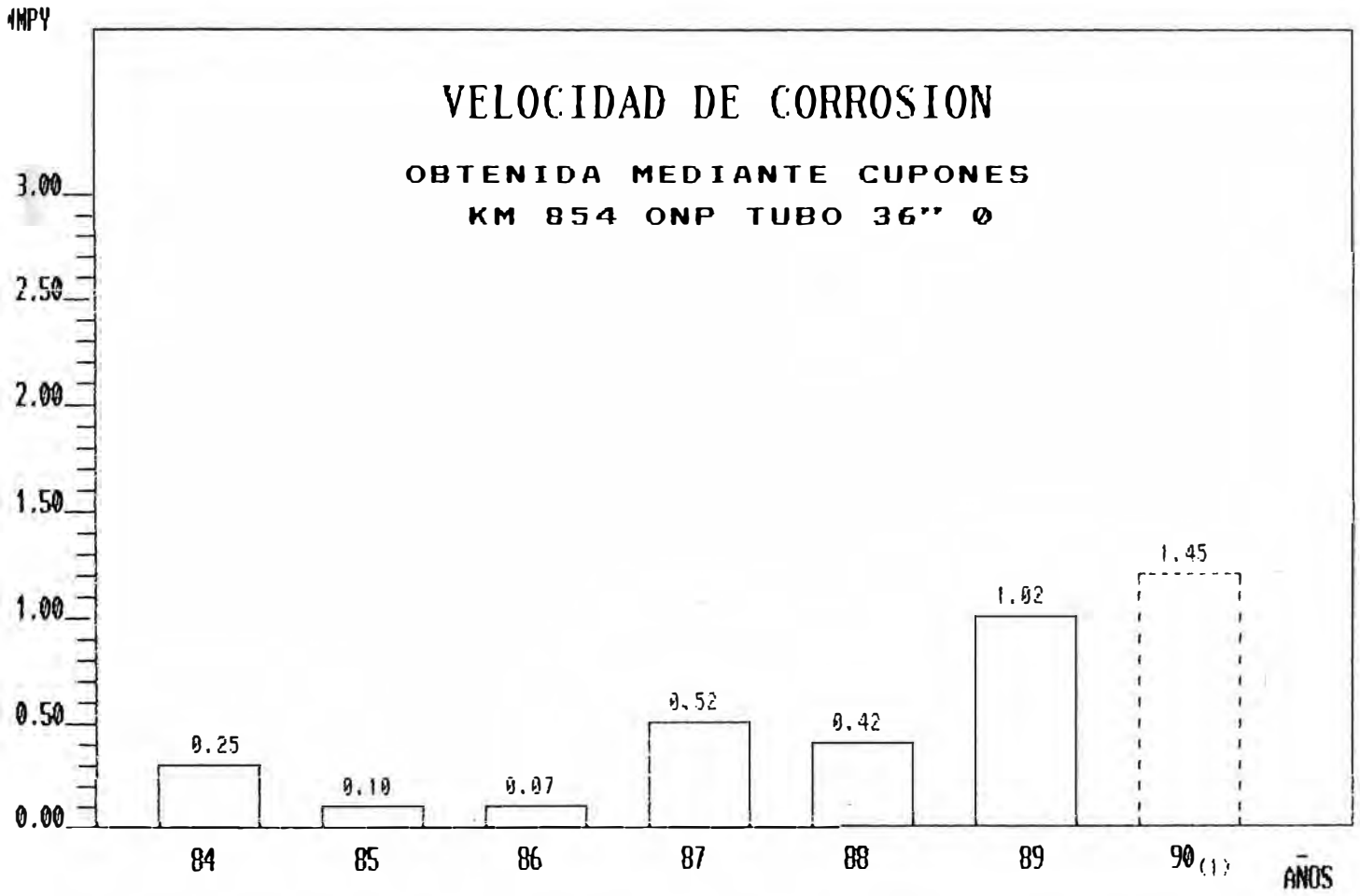


FIG. No 1.4

(1) VALOR OBTENIDO MEDIANTE PROBETA.  
 CUPON AUN NO RETIRADO.



## AFENDICE 2

### CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS BIOCIDAS EVALUADOS

#### 1. PRODUCTO A

Base activa      glutaraldehido 49 %

Solubilidad      soluble en agua.

#### Propiedades Físicas :

Gravedad Específica a 20 °C..... 1.118  
Presión de vapor a 20 °C.....14.7  
mm Hg  
Punto de Congelamiento °C.....-17  
pH.....3.1 a 4.5

**2. PRODUCTO B**

Base activa : 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona  
1.15%

2-metil-4-isotiazolin-3-ona 0.35%

Solubilidad : soluble en agua.

**3. PRODUCTO C**

Base activa : compuesto de amonio cuaternario  
mezclado con un aldehido.

Solubilidad : soluble en agua e insoluble en  
petróleo.

**Propiedades Físicas :**

Grav. Especifica a 68 °F.....	1.030
Densidad, Lb/gal.....	8.58
Viscosidad SUS a 70 °F.....	51
Punto de Inflamación, °F.....	64
Punto de Turbidez, °F.....	< 10
pH, (concentrado).....	2.9

**4. PRODUCTO D**

Base activa : aldehido

Solubilidad : soluble en agua, insoluble en petróleo.

**Propiedades Fisicas :**

Densidad, Lb/gal a 60 °F.....	9.41
Viscosidad	
cs a 100 °F.....	6.8
cs a 40 °F.....	60
Punto de Inflamación..°F.....	210
Punto de Congelamiento °F.....	-6
pH.....	4.0

### APENDICE 3

#### COMPOSICION DEL MEDIO DE CULTIVO API RP-38

Lactato de Sodio.....	4.0 grs.
Extracto de Levadura.....	1.0 gr.
Acido Ascórbico.....	0.1 gr.
Sulfato de Magnesio ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ).....	0.2 gr.
Fosfato Dibásico de Potasio ( $K_2HPO_4$ - anhidro).....	0.01 gr.
Sulfato de Hierro y Amonio ( $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ).....	0.1 gr.
Cloruro de Sodio.....	10.0 grs.
Agar Bacto.....	15.0 grs.
Agua destilada.....	100 ml.
pH del medio.....	7.0 - 7.4

## APENDICE 4

### ESPECIFICACIONES PARA LOS RECUBRIMIENTOS EPOXI COAL TAR

Especificación : PEMEX-RP-5-80

**Denominación :**

Primario de Alquitrán de Hulla (Coal Tar) Epoxico Catalizado; Tipos A y B.

**Generalidades :**

Esta especificación se refiere a dos compuestos primarios de alquitrán de hulla, resinas epóxicas, pigmentos inertes y reactivo químico que se envasan por separado. Estos deberán mezclarse inmediatamente antes de la aplicación y tendrán una vida de aplicación de 7 horas a temperatura ambiente.

**Características :**

Tiene un alto contenido de sólidos por volumen y dejará una película dura, resistente al agua salada, agua cruda y tratada, petróleo crudo y combustóleo para inmersión continua a una temperatura máxima de de 70°C.

**Usos :**

El producto está formulado para aplicarse sobre superficies metálicas previa limpieza con chorro de abrasivo tipo comercial. Se preferirá el tipo B cuando se prefiera mayor flexibilidad.

**Aplicación :**

En lugares bien ventilados y por aspersion. Adelgazadores adecuados Tolueno o Xileno.

**Acabado :**

Se usará el mismo producto, el que deberá aplicarse entre 4 y 12 horas después de la primera mano.

**Rendimiento práctico promedio :**

3 m<sup>2</sup>/litro a 203 micras (8 mils).

Se proporciona en dos envases por separado, un componente epóxico y un reactivo químico, para el Tipo A componente aminico, o un componente poliamidico para el Tipo B.

La proporción de mezcla deberá ser de 19 partes del componente epóxico y 1 de componente aminico, en volumen para el tipo A y de 4 partes de componente epóxico y 1 de poliamidico, en volumen para el Tipo B.

## Características y pruebas físicas "A" y "B"

	Mín	Máx	Método
1. Tiempo de secado (horas)			
Al tacto		4	MP-1-80
Duro		24	"
2. Estabilidad (de cada componente)			
Envase cerrado (horas)	-	-	-
Almacenamiento (días)	180	-	MP-2-80
3. Flexibilidad y adherencia			
Doblado en mandril cónico	pasa	-	MP-3-80
Lámina pintada	pasa	-	MP-4-80
4. Intemperímetro			
Ciclo 102/18 (mín.) duración horas	750	-	MP-5-80
5. Gabinete salino (horas)	750	-	MP-6-80
6. Densidad (gramos/cc)			
Componente epóxico	1.4	1.6	MP-7-80
Componente amínico o poliamínico	0.90	0.95	"
7. Viscosidad Brookfield LV, componente epóxico (centipoises)	3500	-	MP-8-80
8. Color	negro	001	-
9. Finura (unidades Hegman)	-	-	-
10. Retenido en malla U.S. 325 en %			
Componente epóxico	-	5	MP-10-80
11. Aplicación por aspersion	pasa	-	-
12. Apariencia	pasa	-	MP-11-80
13. Poder cubriente (m <sup>2</sup> /lt)	-	-	MP-12-80
	% en Peso		
Composición	Mín.	Máx.	Metodo
14. Cantidad de pigmento			
Componente epóxico	-	38	MP-17-80
Pigmentos inertes de silicato sobre pigmento	98	-	MP-45-80
Otros	-	2.0	-
Componente amínico o poliamídico	-	0	-
15. Vehículo	62	-	-
Componente epóxico, resinas epóxicas con equivalente epóxico 230-280, sobre vehículo	29	-	MP-41-81
Alquitrán de Hulla, sobre vehículo	38	-	-
Solventes	-	33	-
Componente amínico o poliamídico	100	-	-
Resina amínica (dietilen-triamina como base); Resina poliamídica (valor amínico 230-246) sobre vehículo	57	-	MP-42-80
Solventes	-	43	MP-32-80
16. Agua libre	-	0.5	MP-33-80
17. Compatibilidad	pasa	-	MP-15-80

Pruebas Químicas; MF-16-80	Temperat.	Tiempo
Reactivo		
Crudo	48°C	30 días
Agua destilada	60°C	30 días
Acido Sulfúrico 30% (solución)	Ambiente (25°C)	30 días
Agua al 3% de NaCl	Ambiente (25°C)	30 días
Agua de mar	40°C	30 días

Las pruebas químicas se efectuarán después de 7 días de aplicado el recubrimiento.

Al término de las pruebas y después de 2 horas de recuperación, el recubrimiento no debe mostrar ablandamiento, ampollamiento, agrietamiento o pérdida de adhesión.



**FABRICANTES NACIONALES DE PINTURAS EPOXI COAL TAR CON  
FORMULACION C-200**

FABRICANTE MARCA	DELFIN AMERCOAT	FAB.FR.Q. e INF. AURORA	CEILCOTE MISSION	SHERWIN-W SHERWIN	IND.VENCED VENCEDOR
Nombre y Código de Fábrica	Amercoat 78 c/cu- rador ti- po AMINA	1698 Au- ro Foxi- Alquitr. c/End. 1287	Coaltar Epoxi 1032 c/ Activad. 1039	Sher Tar B69B35 con Cata- lizador Shertar B 60V35	Vencepoxy Coaltar 28-417 c/ End. 28- 418
Porcentaje de Sólidos	70%+-2% (En vol.)	43% +- 3% (En vol.)	78% +- 1% (En vol.)	73% +- 3% (En vol.)	75.5% +-3% (En vol.)
Vida Útil en almacén	5 meses s/mezclar	10 meses s/mezclar	10 meses s/mezclar	10 meses s/mezclar	10 meses s/mezclar
Proporcio- nes de mezcla	19 Resi. x 1 End. En vol.	4 Resina x 1 End. En peso	4 Resina x 1 Act. En vol.	1 Resina x 1 Cat. En vol.	3.5 Resi. x 1 End. En vol.
Solvente para lim- pieza.	Amercoat 12 Clean- er	Disolven- te Aurora 1222	Thinner 1033 Mi- ssion	Reductor N° 54	Xilol de PETROPERU
Adelgazan- te para Dilución	Amercoat 10 Thinner	Disolven- te Aurora 1222	Thinner 1033 Mission	No requiere	Solvente 80-008
Proporción de Adelga- zante	Máximo 10 %	Brocha 8% Airless 3% Aerografía ca 12%	Máximo 3%	No requiere	Maximo 11%
Tiempo de Inducción	30 min. de mez- clado	10 min. de mez- clado	30 min. de mez- clado	30 min. de mez- clado	45 min. de mez- clado

## APENDICE N° 5

### EVALUACION ECONOMICA

#### TANQUES DE ALMACENAMIENTO

Para la evaluación económica de los sistemas de protección contra la corrosión por BSR en los tanques de almacenamiento de crudo de Operaciones Selva Bateria-1 Trompeteros, se realizará un análisis de costos de las tres alternativas mencionadas a continuación :

Alternativa 1 : Recubrir el fondo interior de los tanques (hasta el primer anillo con pintura epoxi-coaltar

Alternativa 2 : Continuar con el tratamiento químico actual (con los mismos productos biocidas y en las mismas condiciones).

Alternativa 3 : Ningún tratamiento protector con cambios de fondos de tanques.

### INVERSION.

En las tablas 5.2.1 a y b, 5.2.2, y 5.2.3 a y b se muestra la inversión necesarias para las alternativas 1, 2 y 3 respectivamente.

#### Alternativa 1

TABLA 4.1a

Tanque	Area Base m <sup>2</sup>	Area Lateral 1° Anillo m <sup>2</sup>	Area Total a pintar m <sup>2</sup>
30M9S	467.60	153.40	621.00
50M12S	735.10	192.30	927.40
125M17S	1632.40	286.50	1918.90

TABLA 4.1b

Descripción	Costo Unitario US \$/m <sup>2</sup> (*)	Costo Total US \$
Limpieza Acabado Comerc.	30	103999
Pintado c/ Epoxi-Coaltar	15.94	55260
Costo Total Pintado	US\$	159259

(\*) Estos costos incluyen materiales, equipos y mano de obra.

### Alternativa 2

TABLA 4.2

Tanque	Productos Químicos	Consumo Anual Gal.	Costo Parcial US \$	Costo Total US \$
30M9S	Glutaraldehi. 45% Metil-Nitroimida.	54 108	1467 1561	3028
50M12S	Glutaraldehi. 45% Metil-Nitroimida.	85 170	2307 2450	4757
125M17S	Glutaraldehi. 45% Metil-Nitroimida.	204 408	5606 5879	11485
Costo Total Trat. Químico			US \$/año	19270

#### Consideraciones :

- Dosis aplicadas a los tanques: 200 ppm de c/producto. Glutaraldehido cada mes c/2 aplicaciones intermedias de Metil-Nitroimidazola c/10 días.
- Costo de los productos (en Iquitos):  
 Glutaraldehido 45% 1467 US \$/cilindro  
 Metro-Nidazola 793 US \$/cilindro

### Alternativa 3

#### Costo de Materiales:

Planchas de Acero ASTM A-203

Grado C de 6' x 12' x 1/4" 6.25

US\$/pie<sup>2</sup>

#### Costos de Transporte:

Lima-Pucallpa 0.10

US\$/Kg

Pucallpa Trompeteros 0.06

US\$/Kg

**Total** 0.16 US\$/Kg

TABLA 4.3a

Tanque	Pie <sup>2</sup> de planchas	Peso (Kg)
30M9S	5529.2	25441.8
50M12S	8703.5	40047.7
125M17S	19327.1	154420.0

TABLA 4.3b

Tanque	Costo de Materiales US \$	Costo de Transporte US \$	Costo de Instalación US \$ (*)	Costo Parcial US \$
30M9S	34558	4071	13346	51975
50M12S	54397	6408	19777	80582
125M17S	120795	14229	43918	178942
Costo Total Cambio Fondos 3 Tanques US \$				311499

(\*) El Costo de Instalación incluye soldadura.

## RENTABILIDAD

La finalidad del presente estudio es incrementar la vida útil de los tanques de almacenamiento por un periodo mayor al que presenta actualmente, evitando el frecuente y costoso cambio de fondos.

El criterio para determinar la alternativa más rentable ha sido una Minimización de Costos, dado que el beneficio en todas las alternativas es mantener operativos los tanques.

TABLA 4.4

ANO	ALTERNATIVA 1	ALTERNATIVA 2	ALTERNATIVA 3
0	159259	0	0
1	0	20234	0
2	0	21245	0
3	0	22307	360599
4	0	23423	0
5	0	24594	0
6	0	25824	417438
7	0	27115+438310	0
8	0	28471	0
9	0	29894	483237
10	0	31389	0
11	0	32958	0
12	0	34606	559407
13	0	36336	0
14	0	38153+616747	0
15	0	40061	647584

De la Tabla 5.2.4 se obtiene que los costos involucrados por cada una de las alternativas por un período de 15 años son :

Alternativa	Costo (US \$)
1	159259
2	1679775
3	2468265

## OLEODUCTO NOR-PERUANO

Para el Oleoducto Nor-Peruano se evaluará económicamente el cambio de producto biocida, según los resultados de las pruebas experimentales. Así se presentan dos alternativas a evaluar :

Alternativa 1 : Tratamiento químico con nuevo producto biocida evaluado experimentalmente con mejores resultados.

Alternativa 2 : Continuar el tratamiento químico con el producto biocida usado actualmente.

## INVERSION

Para poder establecer la comparación analizaremos el consumo de productos biocidas en un tramo del Oleoducto.

	Caudal	Consumo Biocida(*)
Tramo 1-5	18 MBPD	1 cilindro/mes



(\*) Este consumo se determinó mediante prueba y error en línea.

El nuevo producto evaluado experimentalmente en laboratorio aún no ha podido ser evaluado en planta, pero dado los resultados de las pruebas realizadas se estima que requerirá un consumo menor al actualmente usado.

Para efectos de la evaluación de costos se asumirá un consumo igual para ambas alternativas.

Alter.	Producto	Costo Unitario	Consumo Anual	Costo
	Biocida	US\$/cil.	cil/año	US\$/año
1	A	1467	12	17604
2	C	871	12	10452

#### RENTABILIDAD

Para el Oleoducto Nor-Peruano, se busca optimizar el tratamiento de protección de la corrosión interna de la tubería buscando prolongar su vida útil.

Se propone un tratamiento químico anticorrosivo con un nuevo producto evaluado que presenta mas eficiencia técnica y es mas rentable económicamente, como lo muestra los costos involucrados por el nuevo producto y el usado actualmente :

ALTER.	PRODUCTO	INVER. ANUAL
	BIOCIDA	US\$/año
1	A	17604
2	B	10452

Además de la mayor rentabilidad económica, el producto evaluado presenta una mejor performance para la eliminación de BSR, como lo demuestran los resultados de las pruebas experimentales realizadas, donde se aprecia que se requiere una menor dosis del producto para la eliminación total de las BSR.

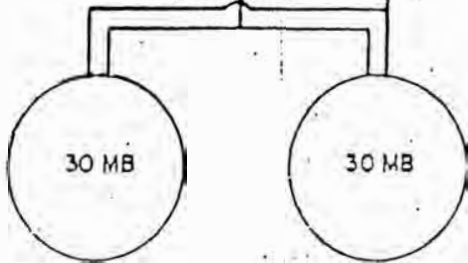
Según lo anterior se puede esperar una mayor rentabilidad del producto propuesto.

RIO CORRIENTES →

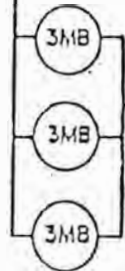
BOMBAS CAPTACION AGUA

EMBARCADERO

BOMBAS DE TRANSFERENCIA

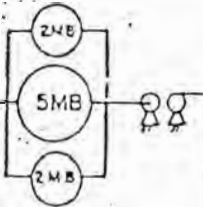


POZAS DE DRENAJE



SEPARADORES

MANIFOLD



BOMBAS PRINCIPALES

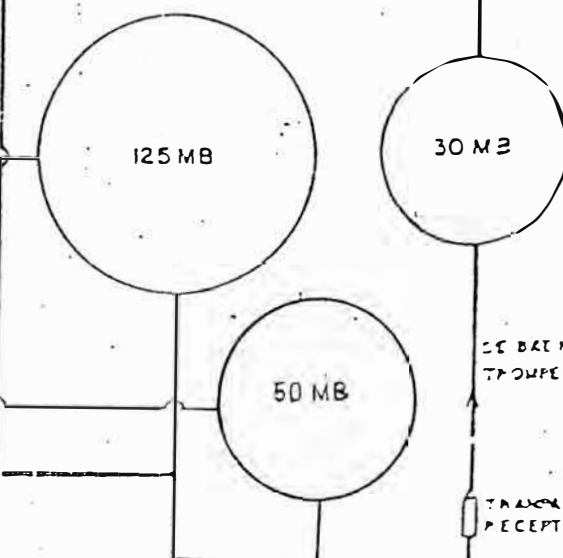
TRAMPAS LANZADORAS

10" B

A ESTACION N°1 DUCTO.  
HOR - PERUANO

DESALADORAS

BOMBAS DE TRANSFERENCIA



SE BUE N°2  
TROMPETEROS

TRAMPAS  
RECEPTORA

OPERACIONES SELVA

N°1 - TROMPETEROS



## BIBLIOGRAFIA

- (1) ABEL JACOB DE LA CRUZ. Selección de Recubrimientos Orgánicos en el Control de la Corrosión. Seminario de Recubrimientos Orgánicos . NACE Sección Peruana, 1989.
- (2) ARTHUR KENDRICK. Bacterial Corrosion in the Process Industries - an overview, Canadian Chemical Processing, June 1984, pgs. 24-28.
- (3) BELIZARIO CORNEJO Y SERGIO TORRES. Control de Corrosión en Oleoductos de Producción en PETROPERU S.A. Seminario sobre Procesos de Corrosión en instalaciones de perforación y producción de petróleo. Lima, 22-25 Octubre 1987.
- (4) BOOTH G.H., TILLER A.K.. 1960, Trans Faraday Soc., Vol 58, p. 110.
- (5) BOOTH G.H., WORMWELL F., 1961. 1st. Int. Congr. Comes, p. 341.

- (6) BOOTH G.H., SHIVA P.M., WAKERLY D.S., 1964, Comptes Rendus du Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures, Cannes, p. 363.
- (7) CHARLES C. WRIGHT., Monitoring Biological Corrosion and its Interpretation. CORROSION 84, paper number 100, pgs. 1-7.
- (8) CHARLES G. MUNGER. Corrosion Prevention by Protective Coatings, NACE, Houston, 1986.
- (9) COSTELLO J.A. 1969, Int. Biodeterioration Bull, Vol. 5. N° 3, p. 101.
- (10) DANIEL H. POPE AND R. J. SORACCO. 1982, Methods of detecting, enumerating and determining viability of microorganisms involved in biologically induced corrosion, CORROSION 82, paper number 23, pgs. 1-12.
- (11) DAVIS J.B. 1967, Petroleum Microbiology, Academic Press, London and New York, p. 403.
- (12) FONTANA MARS. Corrosion Engineering. 3° Ed., Mc Graw Hill, 1986. Pgs. pgs. 392-396.

- (13) G.A.H. ROBERTS AND R.D. RIEGELHUTH. Patent Especification 1 571 901. Reducing Corrosion in Storage Tanks. EXXON Research and Engineering Company. 1980. pgs. 1-3.
- (14) IVERSON WARREN .P. 1974, Microbial Iron Metabolism, Academic Press, London and New York, p. 475
- (15) IVERSON WARREN P. 1983 Anaerobic Corrosion Mechanisms. CORROSION 83, paper number 243, pgs. 1-5.
- (16) LUIS ACUÑA. Fundamentos del Uso de Recubrimientos. Seminario de Recubrimientos Orgánicos. NADE Sección Peruana. 1989.
- (17) MARA D.D., WILLIAMS D.J.A., 1971, Biodeteration of materials, Applied Science Publishers Ltd, Lodon, Vol. 2 p. 103.
- (18) MILLER J.D.A., KING R.A, 1975, Microbial Aspects of the Deterioration of Materials academic Press, London and New York, p. 83.

- (19) MILLER J.D.A. 1981, Microbial Biodeterioration, Academic Press, London and New York, p. 149.
- (20) MTI PUBLICACION N 13. Microbiologically Influenced Corrosion: A State of the Art Review. Materials Technology Institute of the Chemical Process Industry.
- (21) NACE-B. Biologically Induced Corrosion. NACE, 1984.
- (22) PEABODY A.W. . Control of Pipeline Corrosion. NACE, Houston-Texas, 1976, FGS. 173-176.
- (23) PEMEX. Recubrimientos para Proteccion Anticorrosiva. Normas de Calidad de Materiales y Equipos. Petroleos Mexicanos, 1982.
- (24) PETROPERU, "INGECORR 90". III Seminario Internacional de Control de la Corrosión en la Industria del Petróleo, Talara 4 al 6 de Julio 1990.
- (25) PETROPERU. Medidas de Control en el Oleoducto Nor-Peruano. Operaciones Oleoducto, 1982.



- (26) R.E. TATNALL AND K.M. STANTON. Testing for the Presence of Sulfate-Reducing Bacteria. NACE, Houston-Texas, August 1988, pgs. 1-10.
- (27) S. MAXWELL. Effect of Cathodic Protection on the activity of microbial biofilms. NACE, Nov. 1986, pgs. 53-56.
- (28) TRAPATHI J. 1964, Sci. Industr. Res., Vol 23. p. 379
- (29) TFC PUBLICACION 3. the Rol of the Bacteria in the Corrosion of Oil Field Equipment. NACE, 1986.
- (30) von WOLZOBEN KUHR, C.A.H. van der VLUGT, 1934, L.W. Water, Vol. 18, p. 147.