

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Efecto de BSR, CO<sub>2</sub>, crudo y un tratamiento químico en la agresividad corrosiva de un agua de producción sintética**

Antonio de Turrís<sup>1</sup>, Matilde Romero<sup>2</sup>, Sankara Papavinasam<sup>3</sup>, Lisseth Ocando<sup>4</sup>

### **Resumen**

En esta investigación se evaluó el efecto combinado de las bacterias reductoras de sulfato (SRB), CO<sub>2</sub> y crudo sobre la corrosión del acero al carbono en un agua de producción sintética utilizando una caja rotatoria. Durante los experimentos, se realizaron mediciones del pH, crecimiento de BSR planctónicas, y concentración de iones sulfuro, sulfato, hierro, calcio y magnesio. Después de cada experimento, se cuantificaron las BSR sésiles mediante sonicado y dilución seriada y se identificaron los productos de corrosión, las células bacterianas y la velocidad de corrosión por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, pérdida de masa y perfilometría láser. Se determinó que tanto la pérdida de masa como la corrosión por picaduras localizadas es dos y tres veces mayor en soluciones que contienen 10% SRB y 10% de CO<sub>2</sub>, respectivamente, y cinco veces mayor con soluciones que contienen 10% CO<sub>2</sub> y 10% de BSR simultáneamente. El crudo evaluado tiene un punto de inversión de la emulsión del 50%, una humectabilidad mixta y un comportamiento inhibitor puesto que se observó una reducción del 26% en la pérdida de masa. El uso de un paquete comercial de tratamiento con un inhibidor de corrosión fílmico a base de sales de amonio cuaternario, un biocida a base de glutaraldehído y sales de amonio cuaternario y un inhibidor de incrustaciones a base de ácido poliepoxisuccínico disminuyó la velocidad de corrosión en un 96%, controla el crecimiento de BSR por debajo de 10<sup>2</sup> cél/cm<sup>2</sup> y reduce el riesgo de formación de incrustaciones.

Palabras clave: bacterias reductoras de sulfato, CO<sub>2</sub>, incrustaciones, productos de corrosión, morfología de ataque, humectabilidad, crudo inhibido

<sup>1,2,4</sup> Universidad del Zulia / Centro de Estudios de Corrosión

<sup>3</sup> CANMET Materials Technology Laboratory

---

## Introducción

---

La industria del petróleo y gas utiliza tuberías y equipos fabricados con aceros al carbono y de baja aleación, debido a su bajo costo, alta disponibilidad, alta resistencia mecánica y relativamente fácil fabricación. La corrosión interna por picaduras es un problema importante en estas infraestructuras debido al flujo, la presión, la temperatura, los gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_2$ ) y SRB.<sup>1-3</sup> El riesgo de corrosión interna se controla mediante un diseño apropiado de las instalaciones y equipos de producción y de transporte, así como el uso de tratamientos químicos apropiados.<sup>4-7</sup>

En general, los estudios sobre la corrosión inducida microbiológicamente (MIC) se basan en pruebas microbiológicas y técnicas gravimétricas en los que se establece el tiempo experimental basado en la cinética de crecimiento de los microorganismos planctónicos. Sin embargo, una característica básica de MIC es la formación de una biopelícula sobre la superficie metálica (microorganismos sésiles). Estudios<sup>8-19</sup> a nivel de laboratorio, han determinado que la cinética de crecimiento de las bacterias sésiles es diferente de la de los microorganismos planctónicos y que el período de incubación para el crecimiento de bacterias sésiles es relativamente más largo. Una vez que se forma la biopelícula, la superficie metálica es susceptible a la corrosión localizada. MIC por SRB afecta a la industria del petróleo, en particular durante los procesos de extracción, transporte y almacenamiento de petróleo.

El petróleo puede tener un efecto importante en las tasas de corrosión de la infraestructura de tuberías en medios que contienen  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , dependiendo del tipo de crudo, corte de agua y las condiciones hidrodinámicas. Investigaciones previas<sup>20-29</sup> se ha llevado a cabo para tratar de explicar el efecto del crudo en la corrosión del acero al carbono; que se utiliza ampliamente en la industria petrolera. El agua puede entrar en una tubería desde diversas fuentes y puede entrar en contacto con las superficies de tuberías de acero al carbono. El petróleo crudo tiene un papel importante en la determinación de si el agua entra en contacto con la superficie y si el agua es corrosiva. La corrosividad de petróleo conteniendo agua se puede determinar por una combinación de tres propiedades:<sup>30</sup> el tipo de emulsión formada entre el petróleo y el agua, la humectabilidad de la superficie de acero, y la corrosividad de la fase acuosa presente en el crudo.

El efecto inhibitor del petróleo ha sido atribuida a su composición, propiedades de auto-inhibición, formación y estabilidad de la emulsión, la humectabilidad, la conductividad de la mezcla, etc. Los mecanismos de inhibición se pueden combinar en dos efectos principales generalmente concurrentes:

1. Un efecto químico: relacionada con las propiedades inhibitoras de los compuestos presentes en el petróleo. Estos compuestos inhibitoras pueden llegar a la superficie del acero por el contacto directo del petróleo crudo o por sus componentes particionadas en la fase acuosa que contacta con la superficie de acero.
2. Un efecto físico: relacionado con la capacidad del crudo para evitar que el agua entre en contacto con la superficie de acero. Este efecto está influenciado no sólo por las propiedades físico-químicas del petróleo, sino también por las condiciones hidrodinámicas.

Se han realizado varias investigaciones que analizan la influencia de los gases ácidos y las SRB individualmente<sup>8-19</sup> pero son mínimos los estudios que investigan su efecto combinado. Los paquetes de productos químicos a nivel de campo para el control de la corrosión, consta de

inhibidores de corrosión, inhibidores de incrustaciones y biocidas.<sup>5</sup> Según varios estudios,<sup>31-40</sup> no existe un consenso sobre el efecto combinado de los inhibidores de corrosión, biocidas e inhibidores de incrustaciones sobre la corrosión, bacterias e incrustaciones.

El objetivo de este trabajo fue investigar el efecto relativa entre las SRB, CO<sub>2</sub>, el petróleo y el tratamiento químico contra la corrosión del acero al carbono expuesto a un agua producida .

## **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **Cultivo mixto de SRB (MCSR)**

Se obtuvo una muestra de MCSR de un agua de producción de un yacimiento de petróleo en el oeste de Venezuela. Se prepararon varios inóculos en Postgate B (PGB) con cloruros siguiendo los procedimientos descritos en la norma NACE TM0194.<sup>41</sup> Se almacenaron a 4 ° C y se activaron antes de su uso. Tras la activación; la concentración de bacterias planctónicas alcanzó 10<sup>8</sup> células / ml en 48 horas para alcanzar concentraciones sésiles similares a la del estuario natural (10<sup>6</sup> células/cm<sup>2</sup>).

### **Agua de producción sintética (APS)**

Se preparó el APS con una composición similar a la del agua de producción natural siguiendo las directrices generales establecidas en la norma ASTM-D1141.<sup>42</sup> Se añadió lactato de sodio, como una fuente orgánica para el crecimiento de la SRB.<sup>41</sup>

### **Punto de Inversión de la Emulsión (PIE)**

El PIE se determinó según los procedimientos descritos en la norma ASTM G205,<sup>43</sup> a partir de una gráfica de resistencia versus proporción petróleo-agua siendo el PIE el primer punto en el gráfico donde la resistencia comienza a disminuir de manera significativa.

### **Humectabilidad**

Esta prueba se llevó a cabo utilizando el método de difusión según lo descrito en la norma ASTM G205.<sup>43</sup> Para los experimentos a alta presión, el equipo se presurizó a la presión de operación de 10 bares con CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> para evaluar el posible efecto de ambos gases en los resultados de la humectabilidad. La humectabilidad de la superficie del acero al carbono se determinó basada en el número de probetas que exhiben baja resistencia (< 200 k Ω). Si 16 o más probetas indican una baja resistencia, entonces la superficie se clasifica como una superficie humedecible por agua. Si entre 5 a 15 probetas exhiben baja resistencia, entonces se clasifica como una superficie de humectabilidad mezclada. Si 4 o menos probetas indican baja resistencia, se considera una superficie húmedecible por petróleo. Las probetas utilizadas en el aparato de PIE y de humectabilidad son de acero al carbono similar al material de campo y se acondicionaron hasta un acabado final de la superficie de 600 grit.

### **Pruebas de corrosión**

Los ensayos de corrosión se realizaron en una caja rotatoria<sup>44-45</sup> según lo descrito en las normas ASTM G170,<sup>46</sup> ASTM G184<sup>47</sup> y ASTM G202.<sup>48</sup> Las variables directas para simular en el laboratorio fueron: composición de material (acero al carbono), la composición de líquidos (agua de producción y petróleo), crecimiento planctónicas y sésil (10<sup>8</sup> células/ml y 10<sup>6</sup> células/cm<sup>2</sup>

respectivamente), temperatura (37 °C), presión atmosférica y pH de la solución con una mezcla 90/10 argón-CO<sub>2</sub>. El flujo es una variable indirecta y para simularla, se determinaron los parámetros hidrodinámicos de la tubería como el esfuerzo de corte y el número de Reynolds con ecuaciones desarrolladas previamente.<sup>45,49-51</sup> Todas las pruebas se realizaron por duplicado con una caja rotatoria de 80 mm de diámetro y una velocidad de rotación de 100 rpm . En cada prueba, se utilizaron 8 cupones (área superficial de 34,14 cm<sup>2</sup>), y los experimentos se llevaron a cabo en cuatro litros de solución. Para los experimentos con el petróleo, se utilizaron 400 ml (10 %) de petróleo. Para los experimentos en presencia de SRB; se utilizaron 400 ml (10 %) de inóculo. El volumen total de la solución se completó con agua de producción sintética (APS). Cada prueba se llevó a cabo durante un período de 96 horas. Los cupones se prepararon de acuerdo con los procedimientos descritos en la norma ASTM G01<sup>52</sup> y ASTM G31<sup>53</sup>. Los líquidos (APS y petróleo) y la caja rotatoria se desgasificaron antes de comenzar las pruebas con argón según el procedimiento descrito en ASTM G 202<sup>48</sup>. La solución fue luego pre-saturada con la mezcla 90/10 de argón-CO<sub>2</sub>. Se mantuvo esta atmósfera de gas durante toda la prueba. Durante la prueba, se tomaron muestras cada 24 horas para determinar el crecimiento de bacterias planctónicas por el método de dilución seriada según lo escrito en la norma TM0194, el pH y las concentraciones de sulfuro, sulfato, calcio, magnesio e hierro. Después de la prueba, se limpiaron siete cupones químicamente y se determinó la pérdida de masa por el procedimiento descrito en la norma ASTM G16<sup>54</sup> y ASTM G46.<sup>55</sup> Se utilizó un cupón para medir las bacterias sésiles sometiendo el cupón a ultrasonido (energía equivalente 2880 J) para desprender las SRB sésiles. Las bacterias fueron contadas utilizando el método de dilución seriada según lo descrito en la norma TM0194.<sup>41</sup>

### **Influencia del tratamiento químico**

Se estudió la influencia del tratamiento químico sobre la velocidad de corrosión evaluando para un paquete comercial utilizado individualmente en el campo, la pérdida de masa, el crecimiento de SRB planctónicas y sésiles, así como el aumento de la solubilidad del calcio y de magnesio. La Tabla 1 presenta las principales características del paquete de productos químicos y en la Tabla 2 se presenta el diseño experimental utilizado en esta investigación para evaluar la eficacia de los productos. Esta tabla muestra las ecuaciones utilizadas para calcular el efecto sinérgico de los productos químicos utilizados para el tratamiento, teniendo en cuenta un porcentaje de cada problema característico del sistema que se reduce al mínimo por el uso de un tratamiento químico apropiado. Los beneficios generados por los productos químicos utilizados se pueden clasificar como: reducción de la pérdida de masa (RPM), la reducción de las SRB planctónica (RBP), reducción de SRB sésiles (RBS) y el aumento en la solubilidad del calcio (ISC) y del magnesio (ISM). Se consideraron las siguientes fracciones de relevancia: 28 % en la reducción de la pérdida de masa, 13 % y 22 % en la reducción de las SRB planctónicas y sésiles, respectivamente, y 19 % y 18 % para el aumento de la solubilidad de los iones calcio y magnesio, respectivamente. Estos valores de importancia se obtuvieron de las encuestas realizadas a personal especializado de plantas, empresas de tratamiento químico e investigadores en el área de corrosión y de tratamiento químico.

**Tabla 1**  
**Productos químicos utilizados para el tratamiento del agua de producción sintética con SRB y CO<sub>2</sub>**

Producto	Ingrediente Activo	Dosis Recomendada (mg/L)	Dosis Utilizada (mg/L)	pH
Inhibidor de corrosión	Sales de amonio cuaternario que actúan como aminas filmicas	5 - 30	30	7,5
Biocida	Glutaraldehido con sales de amonio cuaternario	20 - 200	200	4,3
Inhibidor de incrustaciones	Acido polyepoxysuccinico (PESA)	1 - 10	10	12,8

### Morfología de ataque y caracterización de productos

Las superficies de los cupones limpios fueron examinadas utilizando un microscopio óptico (microfotografías tomadas a magnificaciones de 5x), un microscopio electrónico de barrido (MEB) y un perfilómetro láser para determinar la morfología de ataque de la corrosión. Para identificar los depósitos y productos de corrosión formados, se utilizó un MEB y un difractor de rayos X (DRX) con el software Jade 9.0<sup>†</sup> el cual contiene la base de datos de difracción del centro internacional de datos de difracción - Archivo de difracción de polvo (ICDD-PDF), el Centro Internacional de datos de difracción – Base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas (ICDD-ICSD) y los Archivos de Linus Pauling (ICDD-LPF).

<sup>†</sup> Nombre comercial.

**Tabla 2**

**Ecuaciones utilizadas para calcular el efecto sinérgico de los químicos involucrados en el tratamiento de un agua de producción sintética en presencia de SRB y CO<sub>2</sub>.**

Reducción en la pérdida de masa (RPM) Reducción en las SRB planctónicas (RBP) Reducción en las SRB sésiles (RBS)	Incremento en la solubilidad del calcio (ISC) Incremento en la solubilidad del magnesio (ISM)
$RX = \frac{X_{No,Quimico} - X_{Quimico}}{X_{No,Quimico}} * 100 \quad (1)$	$IY = \frac{\Delta Y_{Quimico} - \Delta Y_{No,Quimico}}{\Delta Y_{Quimico,max} - \Delta Y_{No,Quimico}} * 100 \quad (2)$
X: Pérdida de masa (PM), SRB Planctónica (BP) y SRB Sésil (BS) Y: Concentración de Calcio (C) y Magnesio (M) R: Reducción I: Incremento	
<b>ESTQ (%) = Y<sub>RPM</sub>*RPM + Y<sub>RBP</sub>*RBP + Y<sub>RBS</sub>*RBS + Y<sub>ISC</sub>*ISC+Y<sub>ISM</sub>*ISM (3)</b>	
ESTQ (%):	Eficiencia sinérgica del tratamiento químico
Y <sub>RPM</sub> (fracción):	Relevancia en la Reducción en la pérdida de masa= 0.28
Y <sub>RBP</sub> (fracción):	Relevancia en la Reducción en las SRB Planctónica= 0.13
Y <sub>RBS</sub> (fracción):	Relevancia en la Reducción en las SRB Sésil= 0.22
Y <sub>ISC</sub> (fracción):	Relevancia en el Incremento en la solubilidad del calcio= 0.19
Y <sub>ISM</sub> (fracción):	Relevancia en el Incremento en la solubilidad del Magnesio= 0.18
Criterio de Clasificación para los tratamientos químicos:	
ESTQ < 70%	Eficiencia Baja
70% < ESTQ < 90%	Eficiencia Media
ESTQ ≥ 90%	Eficiencia Alta

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Agua de producción sintética

La Tabla 3 presenta la composición del agua de producción natural (APN) y del agua de producción sintética. Las composiciones de ambos son similares, con altas concentraciones de cloruro. Los sólidos totales disueltos (STD) estuvieron dentro del rango que se encuentra normalmente en el agua de producción natural de campos petroleros.<sup>5</sup> La presencia de cationes como el calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) indican que el agua de producción tiene una alta tendencia a formar incrustaciones.

### Punto de inversión de la emulsión

El punto de inversión obtenido para el mismo petróleo por duplicado fue de 50 % y se presenta en la Figura 1. Una investigación anterior utilizando crudos livianos (gravedad API  $\geq 30$ ) obtuvo que en general, la mayoría de los puntos de inversión de la emulsión se producen a un 40% o más bajo.<sup>30,56</sup> El petróleo analizado en esta investigación es un petróleo mediano (gravedad API 25) y presenta un punto de inversión de la emulsión superior, y, posiblemente, menos susceptibles a la corrosión. Cabe señalar que los experimentos se llevaron a cabo sólo a presión atmosférica y a temperatura ambiente con solución deaireada. La presión elevada y la temperatura pueden afectar el punto de inversión de la emulsión.

### Humectabilidad

La Tabla 4 presenta el número de probetas que mostraron baja resistencia ( $< 200 \text{ K}\Omega$ ) en las pruebas de humectabilidad a baja y alta presión para el petróleo analizado. La resistencia en todas las mediciones fue superior a  $200 \text{ K}\Omega$  cuando se colocó en el equipo sólo petróleo a baja y alta presión, tal como se indica por la norma ASTM G205<sup>43</sup>. Cuando se inyectó APS al petróleo, la resistencia a baja presión mostró una superficie humedecible por el crudo puesto que ninguna probeta arrojó bajo valor de resistencia, pero a alta presión mostró una superficie de humectabilidad mezclada (10 probetas en promedio mostraron una baja resistencia). Los experimentos a presión elevada indican claramente que la superficie de acero se convirtió humectabilidad mezclada y posiblemente más susceptibles a la corrosión.

**Tabla 3**  
**Comparación de la calidad del agua de producción natural (APN) y sintética (APS)**

Parámetro	Agua de producción natural APN (mg/L)	Agua de producción sintética APS (mg/L)
pH	6.9	$6.9 \pm 0.1$
Sulfato	191	$205 \pm 11$
Calcio	11920	$11770 \pm 423$
Magnesio	1522	$1614 \pm 95$
Hierro	1.8	$<1.1$
Sodio	7625	8720
Cloruro	36873	37872
Alcalinidad Total	414	606
Sólidos Disueltos Totales	70833	79000
Conductividad (mS/cm)	85	82
SRB planctónica (cel/mL)	$10^6 - 10^8$	$10^6 - 10^8$
SRB sésil (cel/cm <sup>2</sup> )	$10^4$	$10^4-10^6$

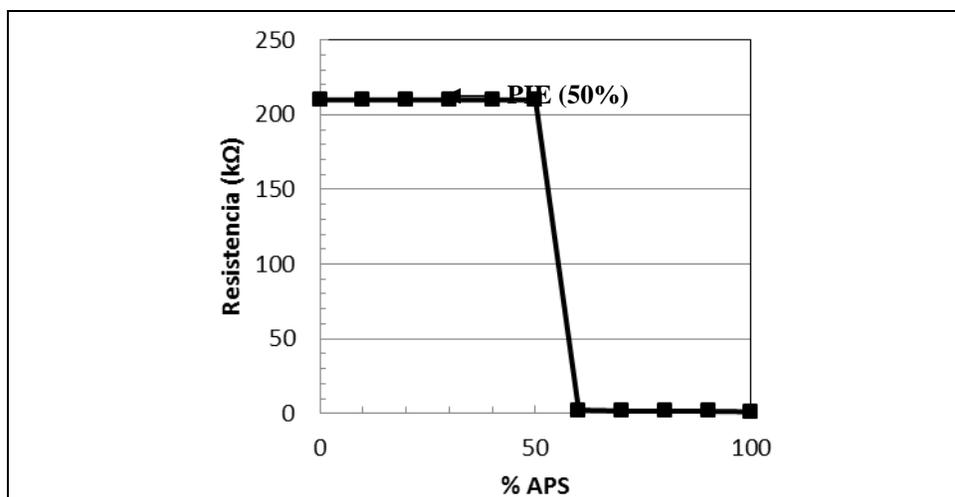


Figura 1: Punto de inversión de la emulsión para un crudo venezolano

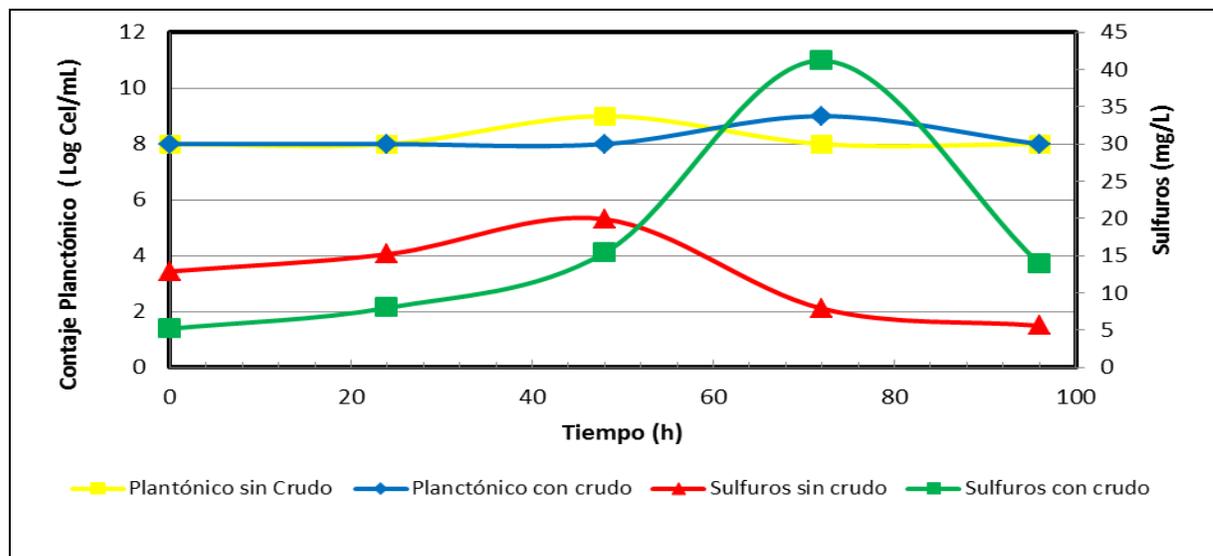
**Tabla 4**  
Número de probetas que exhibieron baja resistencia (< 200 KΩ) en las pruebas de humectabilidad

P(bar)	Petróleo + CH <sub>4</sub>		Petróleo + APS + CH <sub>4</sub>		Petróleo + CO <sub>2</sub>		Petróleo + APS + CO <sub>2</sub>	
	30 min	24 h	30 min	24 h	30 min	24 h	30 min	24 h
1	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	10	9	0	0	9	11

### Efecto del Petróleo y del tratamiento químico sobre el crecimiento de SRB

La Figura 2 presenta el crecimiento SRB planctónicas a condiciones dinámicas con 10 % de inóculo, junto con la variación en las concentraciones de sulfuros en las pruebas con y sin CO<sub>2</sub> y petróleo sin tratamiento químico. La Tabla 5 presenta el efecto del petróleo y del tratamiento químico en el crecimiento planctónico y sésil, en la producción de sulfuro y consumo de sulfato. Sin tratamiento químico, el crecimiento de las bacterias planctónicas se mantuvo constante en 10<sup>8</sup> células/ml aproximadamente, lo que indica la alta concentración bacteriana. Sin embargo a las 48 horas mostró un ligero aumento a 10<sup>9</sup> células/ml, que corresponde con un aumento en la producción de sulfuro para las pruebas sin petróleo y luego una reducción del crecimiento bacteriano a 10<sup>8</sup> células/mL hasta el final de la prueba. La presencia de petróleo cambió el tiempo en el que se observó el crecimiento máximo de SRB planctónicos y el contenido de sulfuro de 72 horas en lugar de las 48 horas obtenidos para las pruebas sin petróleo crudo. Este efecto fue posiblemente debido a la interferencia del petróleo en el proceso de adaptación de las bacterias al medio. Este efecto también se reflejó en un menor crecimiento de bacterias sésiles

debido a la afinidad parcial del petróleo a la superficie del acero afecta la rápida formación y adhesión de biopelículas en la superficie del cupón. Desde un máximo; el contenido de sulfuro disminuye hasta el final de las pruebas debido al alto consumo de estos iones cuando los iones ferrosos aumentan demasiado debido a la corrosión de metal, siendo este mayor en la presencia de CO<sub>2</sub> sin petróleo. Por otro lado, hubo un consumo de sulfato de 162 mg/L, 193 mg/L y 187 mg/L en las pruebas con SRB, SRB + CO<sub>2</sub> y SRB + CO<sub>2</sub> + petróleo, respectivamente, debido al consumo de las bacterias. Con el desarrollo de esta curva de crecimiento se confirmó que después de 96 horas se obtuvo un crecimiento SRB sésiles de 10<sup>6</sup> células/cm<sup>2</sup> similar al campo en pruebas sin la presencia de petróleo.



**Figura 2. Comparación del crecimiento planctónico y el contenido de sulfuro en APS con SRB y CO<sub>2</sub> en la presencia de crudo y sin crudo.**

Las pruebas con inhibidor de corrosión indican que este producto tiene algún efecto biocida, ya que reduce el crecimiento de SRB planctónico y sésil entre uno y dos órdenes de magnitud, debido a que este inhibidor tiene sales de amonio cuaternario que son productos tensoactivos, pero también se observó un aumento en la producción de sulfuro y en el consumo de sulfato lo cual indica que las bacterias estaban activas.

En las pruebas con biocida no se observó crecimiento de SRB ni planctónicas ni sésiles, ni hubo producción de sulfuro en el medio y sólo hubo un pequeño consumo de sulfato, debido a que este producto consiste en una mezcla de glutaraldehído y sales de amonio cuaternario que oxidan las células bacterianas.

**Tabla 5**  
**Efectos del petróleo y del tratamiento químico en el crecimiento planctónico y sésil, producción de sulfuro y consumo de sulfato**

% SRB (1)	% CO <sub>2</sub> (2)	% Petróleo (3)	Tratamiento Químico (mg/L)			Inoculo (cel/mL)	Promedio	SRB Planctónica (cel/mL)				SRB Sésil (cel/cm <sup>2</sup> )	Promedio	Producción Sulfuro (4) (mg/L)	Promedio	Consumo Sulfato (5) (mg/L)	Promedio	
			IC	B	II			Inicial	Promedio	Final	Promedio							Final
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0	0,0	3	3	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0	0,0	3	3	
0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0	0,0	3	5	
0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0	0,0	7	5	
10	0	0	0	0	0	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup> -10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup> -10 <sup>7</sup>	11,4	10,1	153	162	
10	0	0	0	0	0	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup> -10 <sup>9</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>6</sup> -10 <sup>7</sup>	8,8	10,1	170	162	
10	10	0	0	0	0	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	6,1	7,1	194	193	
10	10	0	0	0	0	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	8,0	7,1	191	193	
10	10	10	0	0	0	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>	11,1	10,2	205	187	
10	10	10	0	0	0	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>	9,3	10,2	169	187	
10	10	0	30	0	0	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup> -10 <sup>7</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup>	4,5	4,3	170	157	
10	10	0	30	0	0	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>5</sup> -10 <sup>7</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup>	4,0	4,3	144	157	
10	10	0	0	200	0	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	0	0	0	0	0,0	0,0	19	19	
10	10	0	0	200	0	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	0	0	0	0	0,0	0,0	18	19	
10	10	0	0	0	10	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>	3,7	5,2	95	104	
10	10	0	0	0	10	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>	6,7	5,2	112	104	
10	10	0	30	200	0	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	0	0	0	0	0,0	0,0	16	10	
10	10	0	30	200	0	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	0	0	0	0	0,0	0,0	3	10	
10	10	0	30	200	10	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	0	0	0	0	0,0	0,0	8	12	
10	10	0	30	200	10	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	0	0	0	0	0,0	0,0	15	12	

IC: Inhibidor de Corrosión

B: Biocida

II: Inhibidor de incrustaciones

(1): % volumétrico de inóculo añadido al medio en fase líquida utilizada en la prueba

(2): % volumétrico de CO<sub>2</sub> añadido al medio en fase gas mezclado con argón

(3): % volumétrico de petróleo añadido al medio en fase líquida utilizada en la prueba

(4): Se calcula como la diferencia en el contenido de sulfuro en el tiempo t = 48 h menos el contenido de sulfuro en t = 0 h

(5): Calculado como la diferencia entre el contenido de sulfato al principio y al final de la prueba

En las pruebas con inhibidor de incrustaciones a base de ácido poliepoxisuccínico se observó que este producto no tuvo ningún efecto biocida debido a que las bacterias planctónicas se mantuvieron en un nivel alto (con una alta producción de sulfuro y un consumo alto de sulfato en el medio debido al crecimiento bacteriano obtenido) , pero el crecimiento de las bacterias sésiles fue 104 células/cm<sup>2</sup> aproximadamente dos órdenes menor que el del blanco, asociada con un efecto de dispersión del inhibidor de incrustaciones que causó un crecimiento sésiles menor .

Debido a todos estos efectos individuales de los productos químicos, cuando ellos se usan juntos cesa por completo la actividad bacteriana tanto planctónicas como sésiles, sin producción de sulfuro y con bajo consumo de sulfato.

### **Efecto del tratamiento químico sobre las incrustaciones y el hierro**

La Tabla 6 muestra el pH final y el cambio en el contenido de calcio, magnesio, hierro y el hierro precipitado. Se puede observar que la mejor condición es cuando el APS + 10 % SRB + 10 % CO<sub>2</sub> se trata con un paquete comercial de tratamiento químico, donde el pH es ácido (5.7). Bajo esta condición se obtuvo la más alta solubilidad del calcio y de magnesio debido a la acción del inhibidor de incrustaciones. En general, el pH en las demás pruebas se mantuvo dentro de un rango ácido (5.7 a 5.8), debido a la adición continua de CO<sub>2</sub> al medio con el fin de mantener las condiciones anaeróbicas en el reactor, y para simular las condiciones de la planta relacionadas con la coexistencia de SRB y CO<sub>2</sub>.

El hierro en el medio se reduce a medida que la pérdida de masa de cupones fue disminuida por el uso de diferentes tratamientos químicos. Sin embargo, se observó una mayor cantidad de hierro en el medio en pruebas con inhibidor de incrustaciones en comparación con la prueba no tratada. Este efecto se asocia con el efecto de dispersión del inhibidor de incrustaciones y depósitos que permitían mantener los iones ferrosos en solución.

La precipitación más alta de calcio y de magnesio se observa en las pruebas sin tratamiento químico o con el uso de inhibidor de corrosión solamente, debido a la tendencia incrustante del agua de producción por el alto contenido de iones calcio y magnesio en combinación con la adición continua de CO<sub>2</sub>, lo que hace a estos iones precipitar como carbonatos o sulfatos.<sup>5</sup>

Las pruebas con inhibidor de incrustaciones mostraron un aumento en iones de calcio y magnesio en solución, asociado con el efecto de dispersión del ácido poliepoxisuccínico, que evitan las incrustaciones a pesar del alto contenido de calcio, magnesio, sulfatos y los iones de carbonato en el agua de producción. Cabe señalar que la reducción de sulfato en el medio se asocia sobre todo con el proceso de desasimilación de sulfato llevado a cabo por las SRB durante su crecimiento. Sin embargo, una parte de sulfato también precipita con el calcio en el medio. Esto explica por qué en las pruebas con inhibidor de incrustaciones solamente, el contenido de sulfatos fue ligeramente mayor que en otras pruebas con crecimiento bacteriano. Las pruebas con biocida mostraron que este producto (sales de glutaraldehído y de amonio cuaternario) también mantiene una mayor cantidad de iones calcio y magnesio dispersa en el medio, debido a su efecto tensoactivo

### **Efecto de la SRB, CO<sub>2</sub> y tratamiento químico en la corrosión del acero al carbono**

La Tabla 7 presenta el efecto de SRB, CO<sub>2</sub>, el petróleo y el tratamiento químico en la pérdida de masa, su desviación estándar y el aumento de la densidad de picaduras del acero al carbono. En ausencia de CO<sub>2</sub> y SRB la pérdida de masa general y localizada fue baja (5,4 mg) y 0 pic/mm<sup>2</sup> respectivamente, pero en presencia de CO<sub>2</sub> o SRB se puede observar que tanto la pérdida de masa y la corrosión localizada por picaduras aumento, sin embargo, con SRB la susceptibilidad a la corrosión localizada por picaduras fue mayor que en la presencia de CO<sub>2</sub> solo.

**.Tabla 6**  
**pH final y cambio en el contenido de hierro, calcio, magnesio y hierro precipitado**

% SRB (1)	% CO <sub>2</sub> (2)	% Petróleo (3)	Tratamiento Químico (mg/L)			pH Final	Promedio	Δ Calcio (mg/L)	Promedio	Δ Magnesio (mg/L)	Promedio	Δ Hierro (mg/L)	Promedio	Hierro Precipitado (mg/L)	Promedio
			IC	B	II										
0	0	0	0	0	0	6,9									
0	0	0	0	0	0	7,0	7,0	-180	-190	-25	7,6	7,8	2,1	1,8	
0	10	0	0	0	0	5,2	5,3	-792	-666	-41	26,3	24,3	3,8	6,1	
0	10	0	0	0	0	5,3		-539		-33	22,2		8,3		
10	0	0	0	0	0	6,7	6,6	-232	-215	-37	12,8	13,1	6,5	8,5	
10	0	0	0	0	0	6,4		-197		-27	13,3		10,4		
10	10	0	0	0	0	5,9	5,8	-751	-836	-96	22,0	25,3	23,7	21,9	
10	10	0	0	0	0	5,7		-921		-130	28,6		20,1		
10	10	10	0	0	0	5,7	5,7	-689	-535	-30	25,5	25,3	8,6	8,1	
10	10	10	0	0	0	5,7		-380		-28	25,1		7,6		
10	10	0	30	0	0	5,8	5,8	-696	-705	-71	10,2	9,7	2,3	2,4	
10	10	0	30	0	0	5,8		-714		-70	9,2		2,5		
10	10	0	0	200	0	5,7	5,8	-239	-187	-19	19,3	19,8	0,0	1,0	
10	10	0	0	200	0	5,8		-135		-16	20,2		1,9		
10	10	0	0	0	10	5,7	5,7	455	384	17	35,8	33,6	2,9	4,5	
10	10	0	0	0	10	5,7		313		31	31,3		6		
10	10	0	30	200	0	5,7	5,7	-153	-181	-29	6,7	7,2	0,0	0,2	
10	10	0	30	200	0	5,7		-208		-38	7,7		0,4		
10	10	0	30	200	10	5,7	5,7	474	429	30	4,9	3,9	0,0	0,0	
10	10	0	30	200	10	5,7		384		34	2,9		0,0		

**Tabla 7**  
**Efecto de las SRB, CO<sub>2</sub>, petróleo y el tratamiento químico sobre la pérdida de masa y corrosión localizada por picaduras**

% SRB (1)	% CO <sub>2</sub> (2)	% Petróleo (3)	Tratamiento Químico (mg/L)			Pérdida de masa (mg)	Promedio	Desviación Estándar (mg)	Promedio	Cambio en la densidad de picaduras (pits/mm <sup>2</sup> )	Promedio
			IC	B	II						
0	0	0	0	0	0	5,4	5,4	0,9	0,7	0	0
0	0	0	0	0	0	5,3		0,5		nd	
0	10	0	0	0	0	15,6	15,2	0,5	1,2	0,7	0,7
0	10	0	0	0	0	14,8		1,9		nd	
10	0	0	0	0	0	9,3	10,7	1,5	1,4	2,6	2,6
10	0	0	0	0	0	12		1,3		nd	
10	10	0	0	0	0	22,9	23,9	0,3	0,9	3,5	3,5
10	10	0	0	0	0	24,9		1,5		nd	
10	10	10	0	0	0	17,6	17,3	0,3	0,9	3,5	2,4
10	10	10	0	0	0	16,9		1,5		nd	
10	10	0	30	0	0	6,8	6,6	0,6	0,9	0	0
10	10	0	30	0	0	6,4		1,1		nd	
10	10	0	0	200	0	9,9	10,8	0,4	1,0	0	0
10	10	0	0	200	0	11,6		1,5		nd	
10	10	0	0	0	10	19,9	19,6	1	0,8	2,5	2,5
10	10	0	0	0	10	19,2		0,5		nd	
10	10	0	30	200	0	3,6	3,4	1,1	1,1	0	0
10	10	0	30	200	0	3,2		1		nd	
10	10	0	30	200	10	3	2,5	0,1	0,4	0	0
10	10	0	30	200	10	2		0,7		nd	

La presencia simultánea de ambos SRB y 10 % de CO<sub>2</sub> aumentó sinérgicamente tanto la pérdida de masa y la corrosión localizada por picaduras del acero al carbono en 23,9 mg y 3,5 pic/mm<sup>2</sup> respectivamente. La presencia de petróleo redujo la pérdida de masa en un 26% a 17,3 mg y la corrosión localizada por picadura de 2,4 pic/mm<sup>2</sup>, por lo se observa que el petróleo mostró un comportamiento inhibitorio. Otros autores<sup>1-5</sup> trabajando con crudo venezolano han obtenido efectos inhibitorios entre 35-52 % para diferentes fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos). La pérdida de masa fue 17,3 mg menor que en el blanco, asociado con el efecto inhibitor del petróleo. El biocida redujo la pérdida de masa de 13,1 mg debido a la eliminación de SRB planctónicas y sésiles, y con el inhibidor de incrustaciones la pérdida de masa fue de 4,3 mg más bajo que en el blanco, lo que confirma la baja función de este producto como inhibidor de corrosión. La pérdida de masa más baja se obtuvo en las pruebas en las que se utilizan los productos químicos juntos debido al efecto sinérgico entre ellos.

### Eficiencia del tratamiento químico

La Tabla 8 presenta la eficiencia del tratamiento químico en el agua de producción sintética con SRB y CO<sub>2</sub>. Las pruebas con solo inhibidor de corrosión o inhibidor de incrustaciones mostraron una baja

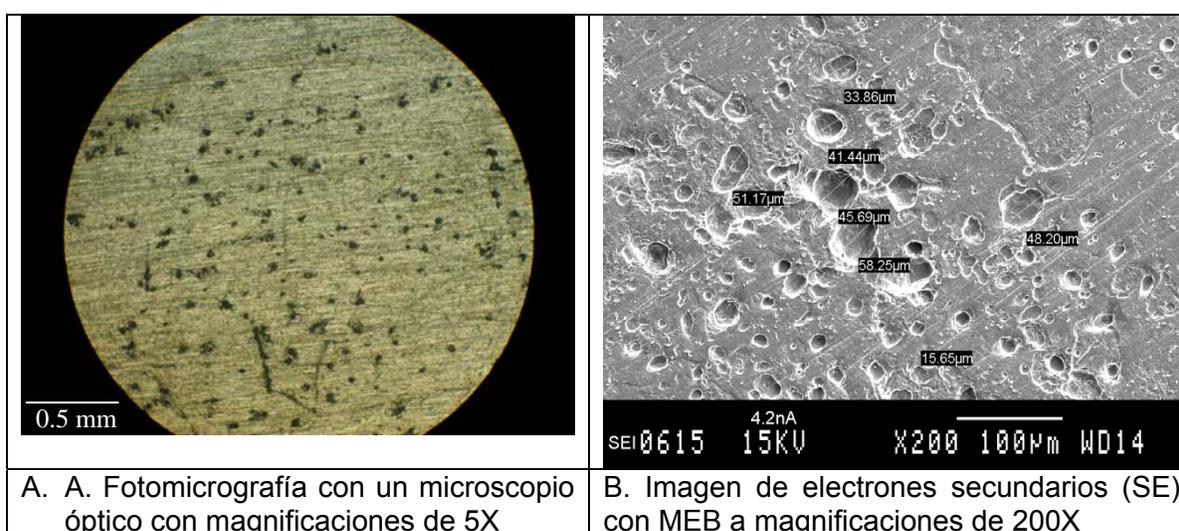
eficiencia del tratamiento y con biocida mostraron una eficiencia de tratamiento intermedio. Las pruebas con una mezcla de inhibidor de corrosión y biocida mostraron una eficiencia de tratamiento intermedio y con la mezcla de inhibidor de corrosión, biocida e inhibidor de incrustaciones juntos mostraron la mayor eficiencia del tratamiento (96 %). El producto con una mayor contribución a la eficiencia global de tratamiento químico (ESTQ) es el biocida.

**Tabla 8**  
**Eficiencia del Tratamiento Químico de Agua Producida sintético con SRB y CO<sub>2</sub>**

Tratamiento Químico (mg/L)			Reducción en pérdida de masa (mg)	Reducción en SRB Planctónico	Reducción en SRB Sésil	Incremento Solubilidad del Calcio	Incremento Solubilidad del Magnesio	Eficiencia tratamiento químico
IC	BI	II	RPM (%)	RBP (%)	RBS (%)	ISC (%)	ISM (%)	ESTQ (%)
30	0	0	72	19	25	10	29	35
0	200	0	55	100	100	50	65	72
0	0	10	18	6	33	93	93	48
30	200	0	86	100	100	50	54	78
30	200	10	90	100	100	97	99	96

### Morfología de ataque y caracterización de depósitos y productos de corrosión

La máxima densidad de picaduras se observó en las pruebas sin tratamiento químico equivalente a una tasa de corrosión máxima de corrosión localizada por picadura de 172 mpa, lo que representa una grave corrosión por picadura (>15 mpa) de acuerdo con la NACE RP0775.<sup>57</sup> Las microfotografías tomadas con un microscopio óptico a magnificaciones de 5X e imágenes de electrones secundarios (SE) tomadas con un microscopio electrónico de barrido (MEB) a magnificaciones de 200X mostraron el tipo de daño por corrosión y se utilizó para determinar el diámetro promedio de las picaduras formadas por las diferentes pruebas (Figura 3). El daño más extenso por picaduras se obtuvo en las pruebas en los que hubo un crecimiento significativo de SRB, la densidad de picaduras también fue mayor. Las picaduras más grandes (50 micras de diámetro promedio) se obtuvieron en cupones expuestos a SRB y CO<sub>2</sub> simultáneamente.



A. A. Fotomicrografía con un microscopio óptico con magnificaciones de 5X

B. Imagen de electrones secundarios (SE) con MEB a magnificaciones de 200X

**Figura 3: Microfotografía con microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido**

Los espectros de dispersión de energía (EDS) con MEB indicaron la presencia de calcio, magnesio y sodio, depósitos asociados con la tendencia incrustante del agua de producción, y la presencia de sulfuro de hierro. Se observó un pico de fósforo en el espectro, que se asocia con la presencia de células bacterianas de SRB, como todos los organismos vivos contienen adenosintrifosfato (ATP).<sup>58</sup> Se observó una biopelícula bacteriana de SRB con pequeños bacilos de 1,5 micras de longitud, rodeado de depósitos, productos de corrosión y exopolímero generados por las bacterias .

En pruebas con un crecimiento significativo SRB, el cupón estuvo cubierto casi por completo por un depósito de color negro característico de la formación de sulfuros de hierro. Estos productos de corrosión se disolvieron inmediatamente por inmersión del cupón en una solución de ácido clorhídrico emitiendo un olor característico a huevo podrido del H<sub>2</sub>S formado por la reacción inversa del sulfuro de hierro con HCl. Los mapas de puntos de rayos X indican la formación de sulfuro de hierro en el cupón, lo que apoya los resultados de EDS y DRX.

### CONCLUSIONES

1. La adición de SRB o CO<sub>2</sub> en el APS aumenta la pérdida de masa observada en aproximadamente 2X y 3X, respectivamente. Estos elementos también aumentaron la corrosión localizada, siendo más severo el ataque en los ensayos en presencia de SRB.
2. La adición de CO<sub>2</sub> y SRB en el APS resultó en un aumento de 5X en la pérdida de masa, y produjo la corrosión localizada más severa. En estas pruebas, los efectos sinérgicos de cada componente fueron aproximadamente aditivos.
3. Bajo las condiciones de funcionamiento de las tuberías estudiados en esta investigación, la inversión de la emulsión agua/petróleo (no corrosiva) a emulsión petróleo/agua (corrosiva) se produce con un 50 % de agua para el petróleo mediano (gravedad API 25) probado y analizado.
4. La fase acuosa fue menos corrosiva en presencia del petróleo evaluado, por lo tanto, el petróleo se considera un crudo inhibidor.
5. El uso simultáneo de un inhibidor de la corrosión a base de mezclas de sales de amonio cuaternario, un biocida a base de mezclas de glutaraldehído y sales de amonio cuaternario y un inhibidor de incrustaciones a base de ácido poliepoxisuccinico a las dosis utilizadas de 30 , 200 y 10 ppm, respectivamente , produce la máxima protección (96 %).
6. El inhibidor de corrosión en el paquete utilizado tuvo un pequeño efecto biocida, el biocida tuvo un pequeño efecto dispersante de sales incrustante y el inhibidor de incrustaciones tuvo un pequeño efecto dispersante de biopelículas.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Laboratorio de Tecnología de Materiales CANMET, al Laboratorio de Ciencias Minerales y Minería MMSL-CANMET, el Centro de Estudios de Corrosión de la Universidad del Zulia y la Organización de los Estados Americanos por su apoyo técnico y económico en el desarrollo de esta investigación.

### REFERENCIAS

1. M.B. Kermani, L.M. Smith, A Working Party Report on CO<sub>2</sub> Corrosion Control in Oil and Gas Production: Design Considerations, (London, GB: European Federation of Corrosion Publications, Number 23, 1997), p. 6-17.
2. S. Papavinasam, A. Doiron and R. W. Revie, Corrosion 66, 3 (2010): p. 035006-035006-11.
3. M. de Romero, L. Ocando, O. de Rincón, A. Vílchez, N. Rincón, C. Henríquez, "Online Monitoring System of MIC by SRB on Carbon Steel in Water Injection Plants", CORROSION 2012, paper no. 01484. (Houston, TX: NACE International, 2012), p. 1-15.

4. A.J. McMahon, S. Groves, Corrosion Inhibitor Guidelines. A practical guide to the selection and deployment of corrosion inhibitors in oil and gas production facilities, (BP, Sunbury Report No. ESR.95.ER.050, 1995), p. 11-46.
5. F. Kemmer, J. McCallion, Manual del Agua su Naturaleza, Tratamiento y Aplicaciones, (Nalco Chemical Company, Tomo III, Edición McGraw Hill, 1989), p. 43-1 – 43-19.
6. J. K. Fink, Oil Field Chemicals, (Burlington, MA: Elsevier Science, 2003), p. 67-107.
7. P.R. Roberge, Corrosion Inspection and Monitoring, (Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2007), p. 233-301.
8. M.J. Hernández, G. Zabala, N. Ruiz, C. Juarez, R. García, A. Padilla, *Electrochimica Acta* 49, (2004): p. 4295-4301.
9. M. de Romero, Z. Duque, L. Rodríguez, O. de Rincón, O. Pérez, and I. Araujo, *Corrosion* 61, 1 (2005): p. 68-75.
10. L. Rodríguez, M. de Romero, O. de Rincón, L. Ocando, W. Campos, V. Rincón, J. Infante, *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia* 33, 3 (2010): p. 194-204.
11. A. De Turrís, M. de Romero, T. Haile, S. Papavinasam, W. D. Gould. "Correlation Between the Growth of a Mixed Culture of Sulphate-Reducing Bacteria Isolated from Produced Water and the Corrosion of Carbon Steel", *CORROSION* 2012, paper no. 01126. (Houston, TX: NACE International, 2012), p. 1-13.
12. A. De Turrís, M. de Romero, S. Papavinasam, W. D. Gould, "Synergistic Effect of Sulphate-Reducing Bacteria and CO<sub>2</sub> on the Corrosion of Carbon Steel in Synthetic Produced Water". *CORROSION* 2012, paper no. 01233. (Houston, TX: NACE International, 2012), p. 1-12.
13. M. Rzczycka, M. Blaszyk, *Polish Journal of Environmental Studies* 14, 6 (2005): p. 891-895.
14. H.A. Videla, *Manual of Biocorrosion*, (Boca Ratón, FL: CRC Press, 1996), p. 1-254.
15. S. Watkins Borenstein, *Microbiologically influenced corrosion handbook*, (Abington, Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 1994), p. 1-26.
16. A. Vargas, Z. Duque, M. de Romero, *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia* 30, 3 (2007): p. 216-224.
17. R. Javaherdashti, *Microbiologically Influenced Corrosion: An Engineering Insight*, (Springer, 2008), p. 29-155.
18. J. G. Stoecker, *A practical Manual on Microbiologically Influenced Corrosion, Second Edition, Volume 2*, (Houston, TX: NACE International, 2001), p. 1.1-1.7.
19. G. Kobrin, *A practical Manual on Microbiologically Influenced Corrosion*, (Houston, TX: NACE International, 1993), p. 1-111.
20. S.E Hernández; S. Hernández; H. Rincón; J. Vera (2002). Flow Induced Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide Corrosion Studies Using the Dynamic Field Tester in Crude Oil Wells. *Corrosion*. Vol. 58. No 10. Pp. 881-890.
21. M. Castillo, H. Rincón, S. Duplat, J. Vera, E. Barón (2000). Protective properties of crude oil in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S corrosion. *NACE CORROSION* 2000. Paper No 00005. pp 1-11.
22. C. Méndez, S. Duplat, S. Hernández; J. Vera (2001). On the mechanism of corrosion inhibition by crude oil. *NACE CORROSION* 2001. Paper No 01030. pp 1-19.
23. S. Hernández; S. Duplat; J. Vera; E. Barón (2002). A statistical approach for analyzing the inhibiting effect of different types of crude oil in CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel. *NACE CORROSION* 2002. Paper No 02293. pp 1-17.
24. S. Hernández; J. Bruzual, F. López-Linares, J. Luzón (2003). Isolation of Potential Corrosion Inhibiting Compounds in Crude Oils. *NACE CORROSION* 2003. Paper No 03330. pp.
25. K.D. Efirid, R.J. Jasinski (1989). Effect of crude oil on corrosion of steel in crude oil/brine production. *Corrosion*. Vol. 45. No. 2. pp. 165-171.
26. H. Rincón, S. Hernández, J. Salazar, R. Case, J. Vera (1999). Effect of the Water/Oil Ratio on the SSCC Susceptibility of High Strength OCTG Carbon Steel. *NACE CORROSION* 99. Paper No 602. pp. 1-9.

27. K.D. Efird, J.L. Smith, S.E. Blevins, N.D. Davis (2004). The Crude Oil Effect On Steel Corrosion. Wettability Preference and Brine Chemistry. NACE CORROSION 2004. Paper No 04366. pp.
28. K.D. Efird (2006). Oil characteristics, water/oil wetting and flow influence on the metal loss corrosion. Part 1: Effect of oil and flow on CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion. NACE CORROSION 2006. Paper No 06114. pp.
29. B.F.M. Pots, S.D. Kapusta (2005). Prediction Of Corrosion Rates Of The Main Corrosion Mechanisms In Upstream Applications. NACE CORROSION 2005. Paper No 05550. pp.
30. S. Papavinasam, A. Doiron, T. Panneerselvam, R. Winston Revie (2007). Effect of Hydrocarbons on the Internal Corrosion of Oil and Gas Pipelines. Corrosion. Vol. 63. No. 7. pp. 704-712.
31. R. W. Revie, H. H. Uhlig, Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition, (Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2011), p. 229-243, 589-599, 1021-1032.
32. V.S. Sastri, Corrosion Inhibitors Principles and Applications, (Baffins Lane, Chishester: John Wiley & Sons, 1998), p. 25-191.
33. B.P. Boffardi, Corrosion Inhibitors in the Water Treatment Industry, In: Corrosion Fundamentals, testing, and Protection, ASM Handbook, Vol. 13A (Materials Park, OH: ASM International, 2003), p. 891-906.
34. A.G. Ostroff, Introduction to Oilfield Water Technology, 2nd Edition (Houston, TX: NACE International, 1979), p. 17.
35. D.P. Pope, Pipe Line & Gas Industry, (1997): p. 23-25.
36. A. Al Hashem, J. Carew, "The synergistic / antagonistic effect of water treatment chemicals on corrosion inhibition of carbon steel in the water injection system of west Kuwait oil fields", CORROSION 2005, paper no. 05279. (Houston, TX: NACE International, 2005), p. 1-15.
37. J. Busch, R. Webb, G. Jenneman, "Evaluating corrosion inhibitors as a means to control MIC in produced water", CORROSION 2010, paper no. 10256. (Houston, TX: NACE International, 2010), p. 1-15.
38. Q. Amir, M. Upreti, M. Singh, S. Dubey, "Performance of corrosion inhibitors used in underground petroleum product pipeline under microbial influenced corrosion risk", CORROSION 2010, paper no. 10222. (Houston, TX: NACE International, 2010), p. 1-6.
39. R. Prasad, "Chemical treatment options for hydrotest water to control corrosion and bacterial growth", CORROSION 2003, paper no. 03572. (Houston, TX: NACE International, 2003), p. 1-14.
40. E.R. Freiter. Corrosion 48, 4 (1992): p. 266-276.
41. TM0 194-04, "Standard Test Method. Field Monitoring of Bacterial Growth in Oilfield Systems" (Houston, TX: NACE International, 2004).
42. ASTM D1141-98, "Standard Practice for the Preparing of Substitute Ocean Water" (West Conshohocken, PA: ASTM International, 1998).
43. ASTM G205-10, "Standard Guide for Determining corrosivity of crude oil". (West Conshohocken, PA: ASTM International, 1998).
44. S. Papavinasam, R.W. Revie, M. Attard, A. Demoz, K. Michaelian, Corrosion 59, 10 (2003): p. 897-912.
45. S. Papavinasam, R.W. Revie, M. Attard, MP 39, 8 (2000): p. 58-60.
46. ASTM G170-06, "Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory" (West Conshohocken, PA: ASTM International, 2006).
47. ASTM G184-06, "Standard practices for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using Rotating Cage" (West Conshohocken, PA: ASTM International, 2006).
48. ASTM G202-09, "Standard Test Method for Using Atmospheric Pressure Rotating Cage" (West Conshohocken, PA: ASTM International, 2009).

49. S. Papavinasam, R. Winston Revie, M. Attard, A. Demoz, K. Michaelian (2003). Comparison of Laboratory Methodologies to Evaluate Corrosion Inhibitors for Oil and Gas Pipelines. *Corrosion*. Vol 59. No 10. pp 897-912.
50. S. Papavinasam, R. Winston Revie, M. Attard, A. Demoz, K. Michaelian (2003). Comparison of Techniques for Monitoring Corrosion Inhibitors in Oil and Gas Pipelines. *Corrosion*, Vol. 59, No. 12, 1096-1111.
51. J. Wen, T. Gu; M. Srdjan. (2007). Investigation of the effects of fluid flow on SRB Biofilm. *NACE CORROSION 2007*. Paper No 07516. pp 1-11.
52. ASTM G1-03, "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens" (West Conshohocken, PA: ASTM International, 2003).
53. ASTM G31-72, "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals" (West Conshohocken, PA: ASTM International, 2004).
54. ASTM G16-95, "Standard Guide for Applying Statistic to Analysis of Corrosion Data" (West Conshohocken, PA: ASTM International, 2010).
55. ASTM G46-94, "Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion" (West Conshohocken, PA: ASTM International, 2005).
56. S. Papavinasam, A. Doiron, T. Panneerselvam, R. Winston Revie (2006). Predicting Internal Pitting Corrosion of Oil and Gas Pipelines: Hydrocarbon-Wet to Water-Wet Transition. *NACE CORROSION 2006*. Paper No 06641. pp. I-21.
57. RP0775-05, "Standard Recommended Practice. Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations". (Houston, TX: NACE International, 2005).
58. B.J. Little, J.S. Lee, R.I. Ray, *Corrosion* 62, 11 (2006): p. 1006-1017.