

“DEPÓSITOS DE CARBONO DERIVADOS DE ASFÁLTENOS Y SU PAPEL EN LA CORROSIÓN BAJO DEPÓSITO DEL ACERO API 5L GRADO B EN AMBIENTES OIL & GAS CON CLORUROS Y AZUFRE”

Linares Lizeth/Petromark/lizeth.linares@petromark.com.ar

Martin Soto/PAE/amsoto@pan-energy.com

Los asfáltenos presentes en los fluidos de producción pueden precipitar bajo ciertas condiciones de presión, temperatura y composición, formando depósitos sólidos que atrapan agua y especies corrosivas. Su interacción con parafinas y otros compuestos favorecen la floculación y la pérdida de solubilidad, así como la degradación térmica u oxidativa, generan residuos que son carbonosos y se adsorben directamente sobre el metal, siendo así, promotores de la corrosión bajo depósito en los sistemas de transporte de hidrocarburos. Basado en esta problemática, se presenta este estudio realizado sobre un ducto de acero API 5L Grado B, perteneciente a la industria de Oil & Gas, el cual mostraba pérdidas severas localizadas del material, debajo de lodos y residuos asfálticos a lo largo del ducto. La metodología de evaluación se basó en la inspección visual, aplicación de técnicas de MEB/EDS, DRX, metalográficas, de dureza, análisis químicos y microbiológicos para determinar la composición del material adherido sobre el ducto, la morfología y la causa y raíz de los daños sobre el acero. Los resultados identificaron depósitos orgánicos provenientes de la precipitación de asfáltenos y de carbono amorfo adherido a la superficie metálica. El carbono precipitado actuó como un sustrato conductivo capaz de establecer celdas galvánicas locales con el acero, intensificando la corrosión bajo depósito que, en sinergia con la presencia de cloruros y azufre, favorecieron la formación de picaduras y cavidades profundas sobre el material. El ambiente reducido bajo los depósitos favoreció la proliferación de bacterias aeróbicas totales que consumen oxígeno y acidifican el medio, propiciando luego el crecimiento de bacterias sésiles anaeróbicas productoras de ácidos y reductoras de hierro. La combinación de depósitos carbonosos y la actividad microbiológica promovió un proceso de corrosión inducida microbiológicamente, acelerando la socavación del material hasta la perforación de la pared del ducto.

1. INTRODUCCIÓN

El petróleo es un fluido natural de origen fósil constituido por un sistema multicomponente de hidrocarburos alifáticos (parafínicos), cicloalifáticos (nafténicos) y aromáticos, en equilibrio con fracciones polares de alto peso molecular, principalmente resinas y asfáltenos, que constituyen la fase más pesada y estructuralmente compleja del crudo, que controlan su estabilidad coloidal y su comportamiento de fase. ^{[1],[2]}

La estabilidad de este sistema coloidal es sensible a variaciones termodinámicas, químicas y físicas; temperatura, presión, composición, presencia de sólidos y fuerzas mecánicas o eléctricas. La adición de solventes ionizantes como la dilución con n-alcanos (p. ej. n-pentano, n-heptano) o cambios provocados durante la producción favorecen la salida de resinas de la micela, la pérdida de fuerzas repulsivas y la subsecuente floculación y agregación de asfáltenos, lo que da lugar a material insoluble en la fase líquida del crudo. ^[3]

La agregación de asfáltenos y su posterior deposición constituye una problemática recurrente en la industria petrolera a nivel mundial, debido a que provoca el taponamiento progresivo de oleoductos y líneas de producción. ^[3] Los asfáltenos pueden precipitar y acumularse en el

yacimiento, en la región cercana al pozo, dentro del pozo, a lo largo de las tuberías de producción y en las instalaciones de superficie, ocasionando una reducción significativa del área efectiva de flujo e incluso bloqueos parciales o totales, lo que compromete directamente la eficiencia operativa y la continuidad de la producción.^[4]

Adicionalmente, los asfáltenos actúan como precursores directos de residuos carbonosos en sistemas petroleros, motivo por el cual su descomposición ha sido objeto de numerosos estudios, particularmente por su propensión a la formación de coque. Bajo condiciones de envejecimiento térmico u oxidativos, los asfáltenos sufren reacciones de condensación aromática y reticulación estructural, generando fracciones progresivamente más refractarias denominadas carbenos (insolubles en solventes aromáticos y solubles en CS₂) y carboides (insolubles en cualquier solvente orgánico). Estas especies altamente aromáticas constituyen etapas intermedias en la transformación hacia materiales carbonosos de mayor orden estructural.^[5]

Por otra parte, la deposición de asfáltenos y de parafinas sobre superficies metálicas modifican las condiciones de transporte de masa y la química local en la interfase metal-fluido, generando microambientes confinados y heterogeneidades que, pueden favorecer procesos de corrosión bajo depósito y corrosión localizada en los aceros al carbono.^[6]

En este contexto, el presente trabajo tiene como objetivo evaluar la influencia de depósitos de carbono derivados del asfáltenos en el proceso de corrosión bajo depósitos observados sobre una muestra de caño fallado de acero API 5L Grado B, de 4" de diámetro, recubierto externamente con un revestimiento tricapa de polietileno, perteneciente a una línea de producción instalada en el año 2005, con una longitud total de 168,38 m. Esta línea opera a una presión de boca de pozo de 109 psi y una temperatura de 126 °C, con una producción neta de 64,9 m³/día, de los cuales 4,2 m³/día corresponden a petróleo y el 93,5% restante a agua; y de acuerdo con el historial operativo de la línea, no se registraban pérdidas previas de fluido.

2. DESARROLLO

2.1. METODOLOGÍA

2.1.1. Toma de Muestra e Inspección Visual Preliminar

El material depositado sobre dos (2) medias cañas de acero de la línea de producción (Figuras 1 a) y b)) fue preservado sin aireación y removido inicialmente para su uso en la determinación de bacterias sésiles y del análisis químico del material; seguido de la inspección visual preliminar sin magnificación de ambos caños, que permitió identificar y seleccionar las zonas a seccionar para su correspondiente evaluación. Los caños se identificaron como media caña 1, de donde se extrajo muestra húmeda del material negruzco depositado y media caña 2, de donde se extrajo muestra seca de este mismo material.



Figura 1. Medias Cañas de Acero a) Material Húmedo adherido a media caña 1 y b) Material Seco adherido a media caña 2.

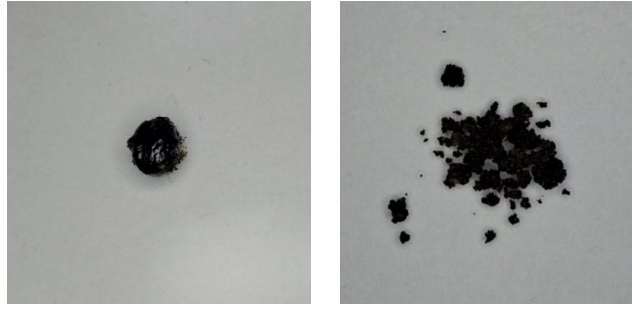


Figura 2. Material depositado a) en media caña 1 Muestra Húmeda b) en media caña 2 Muestra Seca.

En las imágenes de la Figuras 3, se muestran las piezas designadas como A y B luego del seccionamiento realizado a la media caña 1, en la zona fallada, que se utilizaron en la inspección y en el análisis macrográfico y micrográfico del material adherido, de los productos de corrosión y de la morfología de daño presentes en el acero.

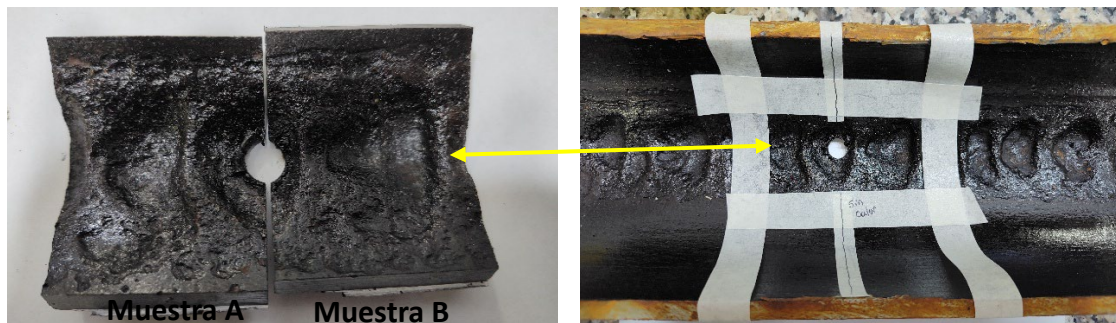


Figura 3. Muestra A y Muestra B obtenida de la media caña 1 con material negruzco húmedo adherido a la superficie

2.1.2. Determinación y Contaje de bacterias sésiles y aerobias totales

La detección y conteo de bacterias sésiles y aerobias totales se realizó bajo el método de la Dilución Seriada y del método del Número Más Probable (NMP), de acuerdo con lo establecido en la norma NACE TM0212 y TM0194, utilizando el material depositado sobre las medias cañas 1 y 2 para inocular los caldos de cultivos, preparados bajo la norma NACE TM 0194.

El material depositado tanto húmedo como seco sobre las medias cañas, se colocaron previamente en dos soluciones Buffer con una salinidad promedio de 5 gr/L. Posteriormente, se tomó una alícuota de esta solución y se inocularon 5 caldos/medios de cultivos (Ver Figuras 4 a) a d)) para cada tipo de bacteria y para cada tipo de muestra, las cuales fueron los siguientes:

- Bacterias Aerobias Totales (BAT) (Figura 8 a))
- Bacterias Productoras de Ácido (BPA) (Figura 8 b)),
- Bacterias Reductoras de Hierro (BRH-10) (Figura 8 c)) y,
- Bacterias Sulfato Reductoras (BRS-10) (Figura 8 d)).

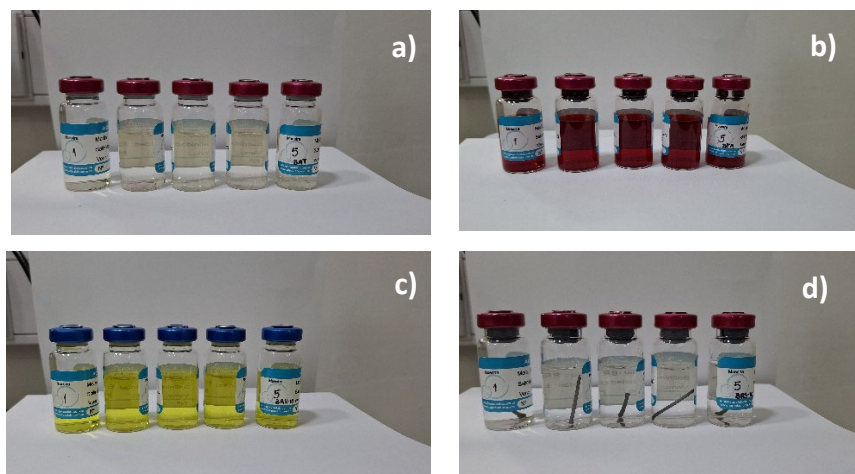


Figura 4. Caldo de cultivo a) BAT, b) BPA, c) BRH-10 y d) BRS-10

2.1.3. Análisis del material adherido al caño

2.1.3.1. Análisis químico cualitativo y cuantitativo

A fin de poder realizar los análisis químicos del material tanto húmedo como seco adherido sobre la superficie de las medias cañas 1 y 2, se realizó una prueba orientativa para definir el tipo de material y el acondicionamiento de las muestras para los ensayos a realizar.

Las pruebas orientativas involucraron:

- Solubilidad de la muestra en presencia de ácido.
- Solubilidad en Hexano y en Xileno
- Calentamiento de las muestras a 105°C

Para las incrustaciones inorgánicas presentes en el material adherido sobre el caño se realizaron las siguientes determinaciones:

- Sólidos solubles en ácidos utilizando el método gravimétrico.
- Calcio y magnesio a través del Estándar ASTM D511 A
- Hierro según método HACH- Ferrover - 8008-Hierro Total
- Sulfatos a través del método 8051 HACH-Sulfaver 4
- Sulfuros a través del método Iodometrico bajo el Estándar 4500-S2-Sulfide.
- Carbonatos detección por calcímetro gravimétrico de SCHROEDTER.

2.1.3.2. Bajo Microscopía Estereoscópica y Electrónica de Barrido acoplado a EDS.

La morfología y el análisis elemental del material depositado y de los productos de corrosión sobre la pieza A de la media caña 1, así como también la morfología de daños se realizó mediante;

a) la observación macroscópica con un microscopio estereoscópico marca Olympus SZX7 de magnificación hasta 112X con un digitalizador de imágenes Olympus Stream y,

b) la observación microscópica a través de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca Carl Zeiss modelo Crossbeam 550 acoplado a un Espectrómetro de Rayos X por dispersión de energía marca Oxford modelo Ultim-Max de 100 mm², en LAMARX – UNC. Las muestras fueron bañadas en oro con un equipo Sputtering.

2.1.3.3. Bajo Difractometría de Rayos X.

El análisis de los componentes presentes en el material adherido tanto en la porción de la muestra húmeda como en una porción de la muestra seca, tomadas de las medias cañas, presentadas en la Figura 2, se realizó a través de un difractómetro de rayos X, marca Rigaku, modelo SmartLab 3, equipado con radiación $K\alpha$ de cobre. El análisis se realizó en un rango de barrido de 2θ de 4° a 90° , con incrementos de paso de 0.01° y un tiempo de conteo de 0.5 segundos por paso. Los datos fueron procesados con el software PDXL 2 provisto por Rigaku y la base de datos PDF del ICDD.

2.1.3.4. Ensayo cualitativo de identificación de material carbonoso en depósitos.

El material sólido adherido a la superficie interna del caño fue sometido a un pretratamiento para remover fracciones orgánicas solubles y fases inorgánicas reactivas. El residuo insoluble fue posteriormente tratado con ácido nítrico concentrado (HNO_3) a temperatura ambiente. La reacción fue monitoreada de manera cualitativa mediante la observación directa de cambios en la coloración, textura y estabilidad del residuo sólido, así como por la eventual generación de productos de oxidación visibles. Este procedimiento se aplicó para la identificación de la materia orgánica carbonosa susceptible a la oxidación (Menéndez et al., 1995; Speight, 2004) y para la caracterización de materiales carbonosos (Shafeeyan), en la muestra.

2.2 RESULTADOS

2.2.1. Inspección Visual Preliminar

En la inspección visual preliminar realizado a ambas medias cañas de acero API 5L grado B, ASTM A 53, ASTM A 106B SL, se observaron depósitos de coloración negruzca, viscosos y untuosos adherido sobre las superficies interna del caño, así como zonas socavadas que forman depresiones, cráteres y/o valles, que miden desde 1 a 3 cm de diámetro, picaduras profundas de morfología elípticas, que se extienden a lo largo de la superficie del caño (Figura 5 a)). Por encima de estos valles, se observó un cordón o camino de picaduras (pitting) de menor tamaño que coalecen en sentido longitudinal al caño (Figura 5 b)).

Adicionalmente, al retirar el material adherido sobre estos valles, se pudo observar puntos de óxidos con coloraciones naranjas y marrones en el sustrato metálico, así como presencia de material negruzco dentro de los hoyuelos elípticos (Figura 5 b)).

La falla (perforación) encontrada en la cara interna del caño, sobre la media caña 1 de acero, se localizó dentro de uno de los valles y depresiones presentes en el metal con residuos de material negruzco húmedo (Figura 5 b)). El daño encontrado es de tipo localizado y la forma es por picadura (hoyuelo elíptico) con marcas de socavación hasta alcanzar la pared de la cara externa del caño.



Figura 5. a) zonas socavadas que forman depresiones, cráteres y/o valles, que miden desde 1 a 3 cm de diámetro.

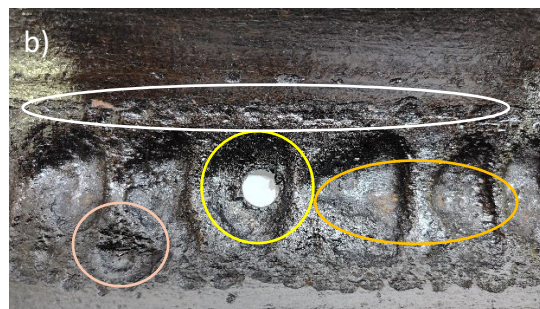


Figura 5. b) Ruptura sobre el caño, óxidos naranjas y marrones dentro de los valles y camino de picaduras (pitting) formados a lo largo del caño.

2.2.2. Determinación y Contaje de bacterias sésiles y aerobias totales.

Los resultados obtenidos referentes al número de viales positivos, bajo la norma NACE TM0194, indicaron que cinco (5) viales inoculados con el material depositado sobre las medias cañas 1 y 2, presentaron turbiedad y partículas biológicas dando como positivos a la presencia de Bacterias Aerobias Totales (BAT), tanto para los viales inoculados con muestra húmeda como con muestra seca.

Por otra parte, cuatro (4) viales de Bacterias Productoras de Ácidos (APB) de cinco (5) inoculados, tanto con muestra húmeda con muestra seca, mostraron cambios de color rojo a naranja, así como también, dos (2) viales de Bacterias Reductoras de Hierro (BRH-10) de cinco (5) inoculados, presentaron un precipitado de color ocre, dando ambos casos como positivo a la presencia de dichas bacterias.

Finalmente, en los viales inoculados para determinar la presencia de bacterias sulfatos reductoras (BRS-10), se observó (1) un ennegrecimiento del caldo y precipitado negro en el medio inoculado con muestra húmeda dando positivo el crecimiento de esta bacteria y cero (0) cambio en los viales inoculados con muestra seca adherida al caño; dando negativo a la presencia de sulfatos reductoras.

El conteo de bacterias aerobias y anaerobias se realizó por medio del método NMP tal como se mencionó en el aparte 3.2. definido en la Norma NACE TM0194 (Ver Tabla 1), indicando que existe presencia de 100.000 bacterias por ml Aerobias Totales con un nivel de población Excesivo, 10.000 bacterias por ml productoras de ácidos con un nivel de población Alto, bacterias reductoras de hierro con un nivel de población bajo y bacterias reductoras de sulfatos con un nivel de población muy bajo, este último con crecimiento en la muestra húmeda, resumidos en la Tabla 2.

Tabla 1. Interpretación de Resultados, NACE TMO 0194

Números de Viales Positivos	Dilución real de la Muestra	Reportes de bacterias por ml	Nivel de Población
1	1:10	10	Muy bajo
2	1:100	100	Bajo
3	1:1000	1000	Moderado
4	1:10000	10000	Alto
5	1:100000	100000	Excesivo
6	1:1000000	1000000	Excesivo alto

Tabla 2. Conteo de Bacterias en viales inoculados

Tipo de Bacteria	Número de Viales Positivos Muestra Húmeda	Reporte de Bacterias (ml)	Nivel de Población	Número de Viales Positivos con Muestra Seca	Reporte de Bacterias (ml)	Nivel de Población
Bacterias Aerobias Totales (BAT)	5	100.000	Excesivo	5	100.000	Excesivo
Bacterias Productoras de Ácido (BPA)	4	10.000	Alto	4	10.000	Alto
Bacterias Reductoras de Hierro (BRH-10)	2	100	Bajo	2	100	Bajo
Bacterias Sulfato Reductoras (BRS-10).	1	10	Muy bajo	0	0	-

2.2.3. Análisis del material adherido al caño

2.2.3.1. Análisis químico cualitativo y cuantitativo

La muestra del material adherido sobre las medias cañas 1 y 2 de coloración negruzca, con olor a hidrocarburo, textura viscosa y untuosa, con áreas compactadas en forma de grumos, fue analizado tanto cualitativa como cuantitativamente, tal como se menciona en la sección 2.1.3.1.

Al calentarse a 105°C, la muestra fundió moderadamente y solubilizó en hexano, tal como se muestra en la Figura 6-7, lo que indica que hay presencia de parafinas. Otra porción de la muestra en ácido clorhídrico reaccionó produciendo efervescencias y cambios cromáticos (coloración de incoloro a amarillo-verdoso) (Figura 8). Estos resultados indican que hay presencia de material inorgánico.

Adicionalmente, una tercera porción de muestra fue muy soluble al agregarle xileno, con un cambio en la tonalidad a marrón oscuro (Figura 9), demostrando que el material orgánico presente una alta proporción de Asfáltenos.



Figura 6. Fundición Moderada de la muestra

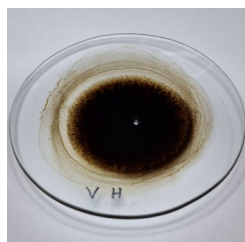


Figura 7. Disolución en Hexano de la muestra.
Categoría: Soluble



Figura 8. Reacción y cambio de color sin disolución de la muestra en HCl.



Figura 9. Disolución en Xileno de la muestra.
Categoría: muy Soluble

Los resultados obtenidos de los análisis químicos realizados a las incrustaciones inorgánicas sobre lo solubles filtrados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Análisis Químicos sobre Incrustaciones Inorgánicas

Sólidos Resultantes		Método	Resultado	Unidad
Peso del material depositado: 0,5032 gr	Sólidos Insolubles en ácidos	Gravimétrico	29,79	%
	Sólidos Solubles en ácidos		70,21	%
Determinación sobre Solubles Filtrados: 0,353 gr	Componentes	Método	Resultado	Unidad %
	Calcio	ASTM D 511 A	1,59	%
	Magnesio	ASTM D 511 A	0,55	%
	Hierro	HACH DR 1900 (FerroVer)	0,45	%
	Sulfuros	S.M. 4500-S-E	1,46	%
Análisis sobre Solubles Filtrados: 0,355 gr	Sulfatos	HACH DR 1900 (SulfaVer)	0,01	%
Análisis de carbonato sobre una muestra de 0,506 gr	Carbonatos	Calcímetro Schroedter	29,62	%

El análisis químico del material adherido indicó que existe un 70,21% de sólidos solubles en ácidos correspondiente a la presencia de incrustaciones inorgánicas compuestas por 29,62 % de carbonatos, 1,59 % de calcio, 0,55% de magnesio, 1,46% de sulfuros, 0,01 % de sulfatos y 0,45 % de hierro.

2.2.3.2. Bajo Microscopía Estereoscópica y Electrónica de Barrido acoplado a EDS.

Los resultados obtenidos de la observación macroscópica y microscópica realizados sobre la muestra A, se presentan desde las Figuras 10 a la 27.

En las Figuras 10 a), b), c) y d) se muestran las imágenes de la macrografía realizada a la pieza A en la zona de falla (perforada) y adyacente a ésta, a una magnificación de 8X, donde se pudo observar como el material negruzco se encuentra completamente adherido a la superficie del caño de acero. En la zona perforada, el material presente es semisólido con fases líquidas oleosa al igual que la depositada en el valle (2) o depresión adyacente, mostrada en las Figuras 10 a) y b) respectivamente. En general, la superficie es bastante irregular en toda la muestra.

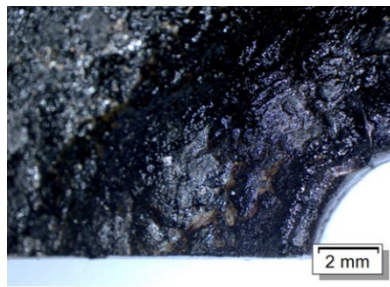


Figura 10 a). Macrografía en zona de falla hacia borde a 8X.

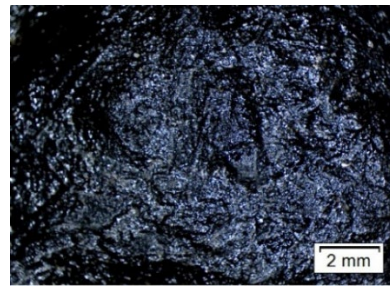


Figura 10 b). Macrografía en valle (2) adyacente a zona de falla a 8X.

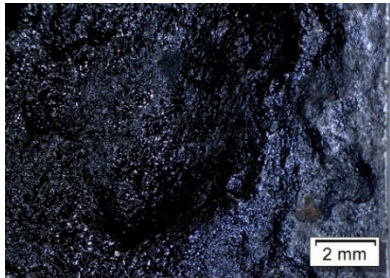


Figura 10 c). Macrografía en un tercer valle (3) adyacente al valle (2) y presencia de hoyuelos redondeados cercano al borde a 8X



Figura 10 d). Hoyuelo redondeado en borde y coloraciones marrones-rojizas en paredes irregulares adyacentes a zona de falla a 8X

En la figura 10 c) se observó un tercer valle (3) o depresión con menor profundidad que el anterior, y con hoyuelos redondeados parcialmente coalescentes, cercanos al borde de la muestra. De forma similar se detectó en las paredes adyacentes a la zona de falla, en sentido hacia los bordes; hoyuelos de forma redondeada y elípticos con poco material negruzco, óxidos de coloraciones marrones-rojizas y pérdida de material (Ver Figura 10 d)).

En el barrido realizado con el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) sobre la sección fallada de la Figura 10 a), se visualizó sobre el caño de acero del material negruzco, una morfología de una capa lisa amorfa con microporosidades, aglomerados embebidos en esta matriz amorfa e inclusiones brillantes (Figura 11 a) y b). Se observaron otras morfologías más agrietadas y estriadas que forman cavidades dejando ver solo un poco el sustrato metálico (Figura 11 c) y d)).

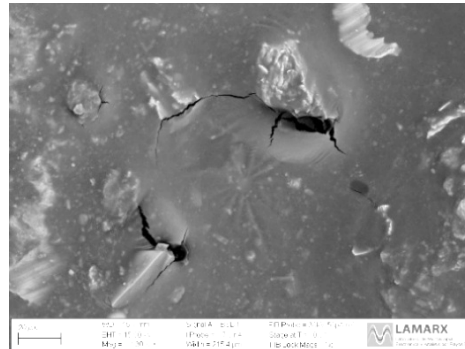
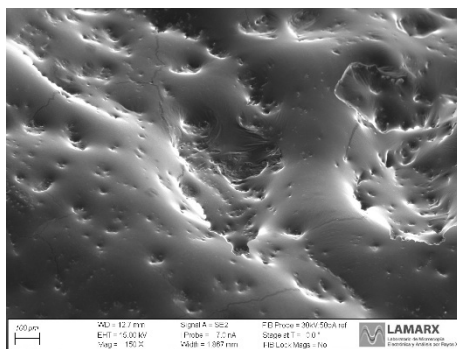
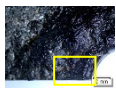
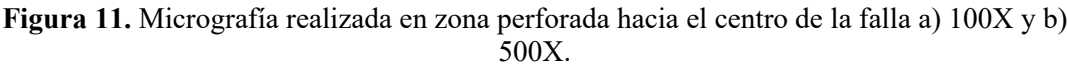


Figura 11. Micrografía realizada en zona de falla hacia borde a) 150X y b) 1300X.



+Espectro 2

Espectro 3

Espectro 5

1mm

Este enriquecimiento en carbono es consistente con la alta intensidad observada en el mapeo elemental (zonas en colores blanco, rojo y amarillo), lo que indica que la mayor concentración de este elemento se localiza en la región con morfología lisa y amorfa mostrada en la Figura 11a.

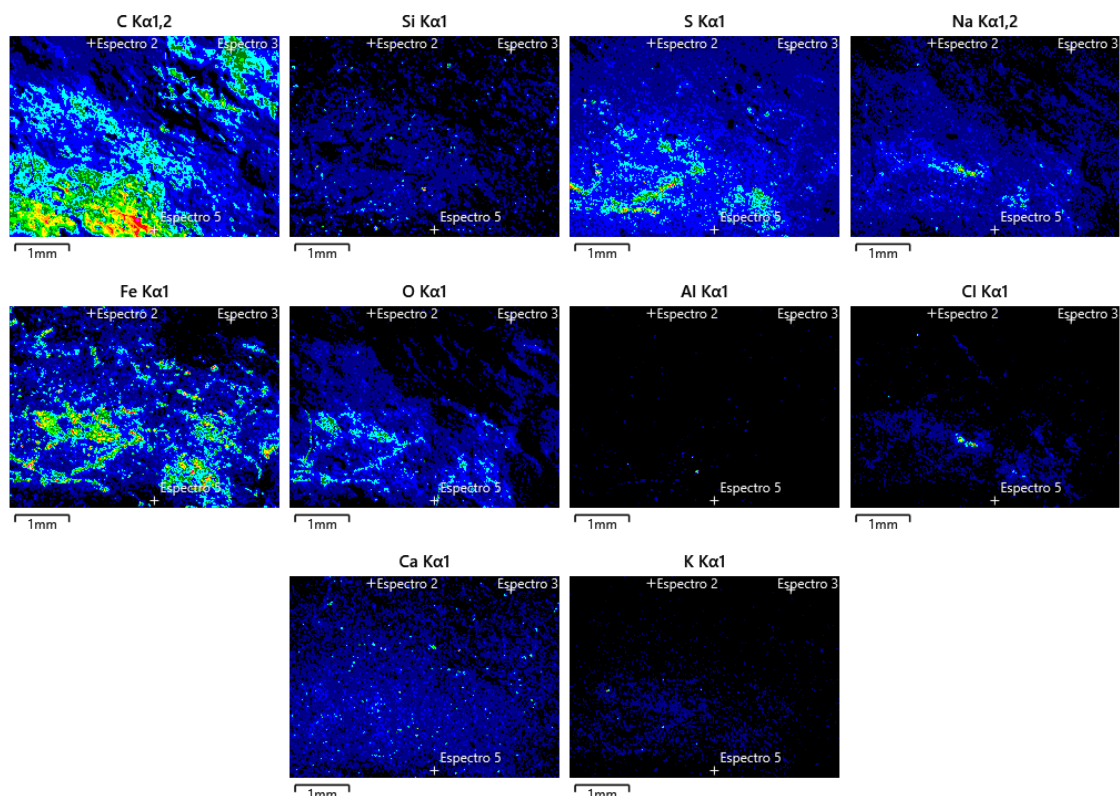


Figura 13. Mapa de Análisis EDS por elemento medido en muestra fallada de la Figura 12.

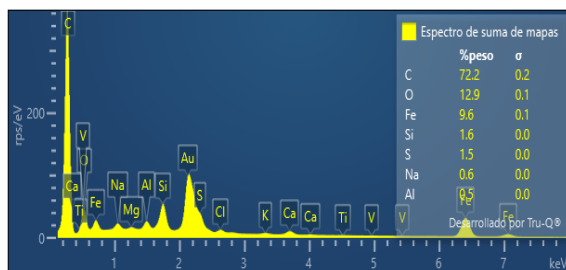


Figura 14. Espectro EDS de la muestra A correspondiente a la Figura 12.

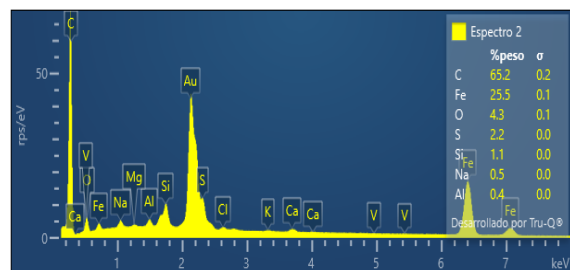


Figura 15 a). Espectro EDS correspondiente al Espectro 2 de la muestra A (Figura 12).

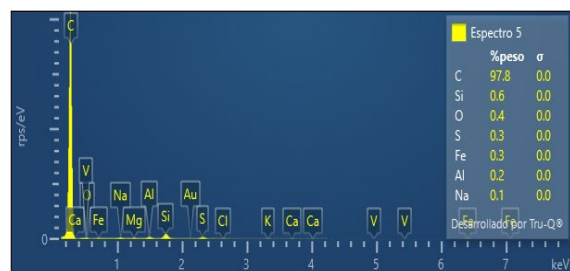
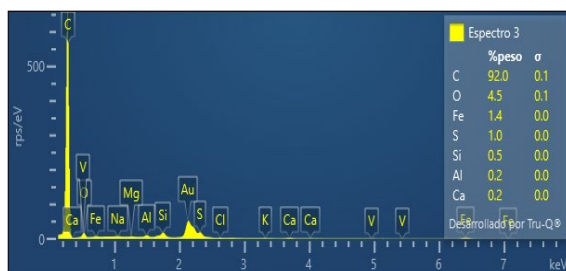


Figura 15. Espectro de EDS correspondiente b) Espectro 3 y c) Espectro 5 para muestra A de la Figura 12.

Adicionalmente, en los distintos espectros se detectaron proporciones significativas de oxígeno, hierro, azufre y silicio, y en menor proporción sodio, aluminio y calcio, junto con trazas de potasio, cloro y vanadio. El hidrógeno no es reportado debido a las limitaciones inherentes de la técnica EDS para su detección, y el oro presente en los espectros fue descartado al corresponder al recubrimiento conductor aplicado a la muestra para el análisis de microscopía.

Los resultados presentados en los espectros son consistentes con la presencia de material orgánico de naturaleza hidrocarbonada en la zona de falla y está en correspondencia con la presencia de las parafinas y los asfáltenos detectadas en el análisis químico cualitativo presentado en la Sección 2.2.3.1. Cabe destacar que los asfáltenos pueden incorporar elementos distintos al carbono y al hidrógeno como oxígeno y azufre, así como trazas de metales como el vanadio, lo cual es coherente con los elementos detectados por EDS en los depósitos analizados.

En las Figuras 16 a y b) se muestran las micrografías de la muestra A, en el valle (2) de la Figura 10 b), realizada a través de la MEB, en donde se pudo observar una superficie irregular y rugosa con partículas aglomeradas embebidas en el material adherido al acero e inclusiones brillantes, vistas a 42X y 1000X de magnificación.

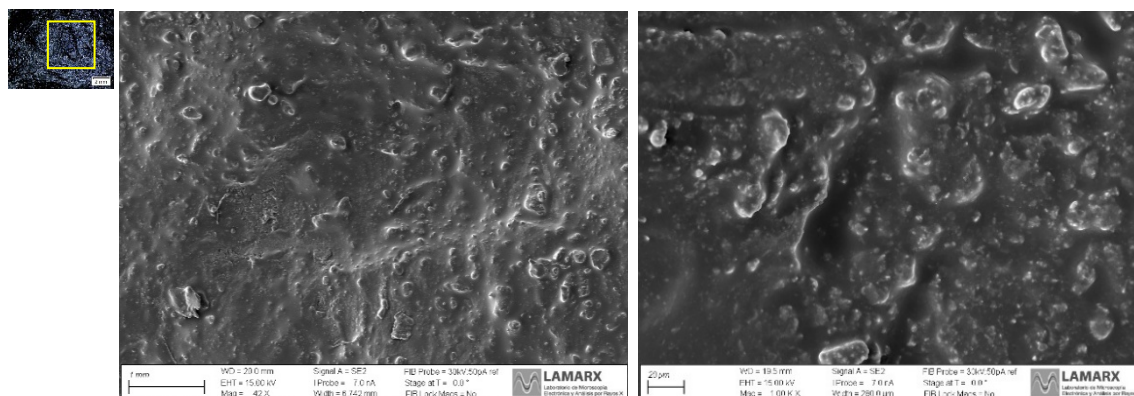


Figura 16. Micrografía realizada en valle (2) de la muestra fallada de la Figura 10 b) a) 42X y b) 1000X.

En la Figura 17 se presenta la micrografía de la muestra A, correspondiente al material negruzco depositado sobre la superficie del acero. Los resultados obtenidos mediante mapeo elemental y los espectros de EDS, mostrados en las Figuras 18 y 19, evidencian nuevamente un elevado contenido de carbono, acompañado de proporciones significativas de oxígeno, hierro, azufre y silicio, así como la presencia minoritaria de calcio, aluminio y potasio. La detección conjunta de oxígeno, hierro y azufre indican que existe la formación de óxidos e hidróxidos de hierro, junto con compuestos de corrosión de carácter sulfurado, compatibles con procesos de alteración superficial del acero en un medio químicamente activo.

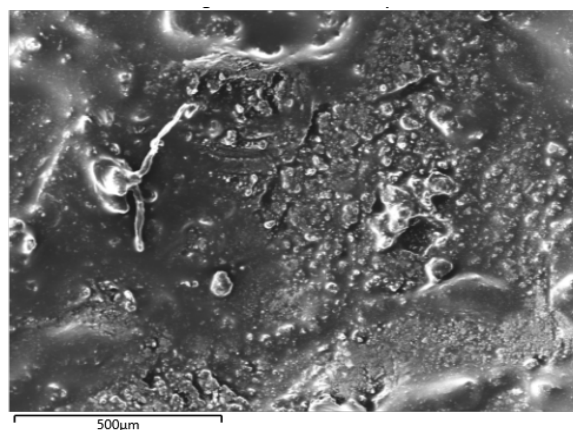


Figura 17. Micrografía de EDS en material depositado en valle (2) de la muestra A de la Figura 10 b)

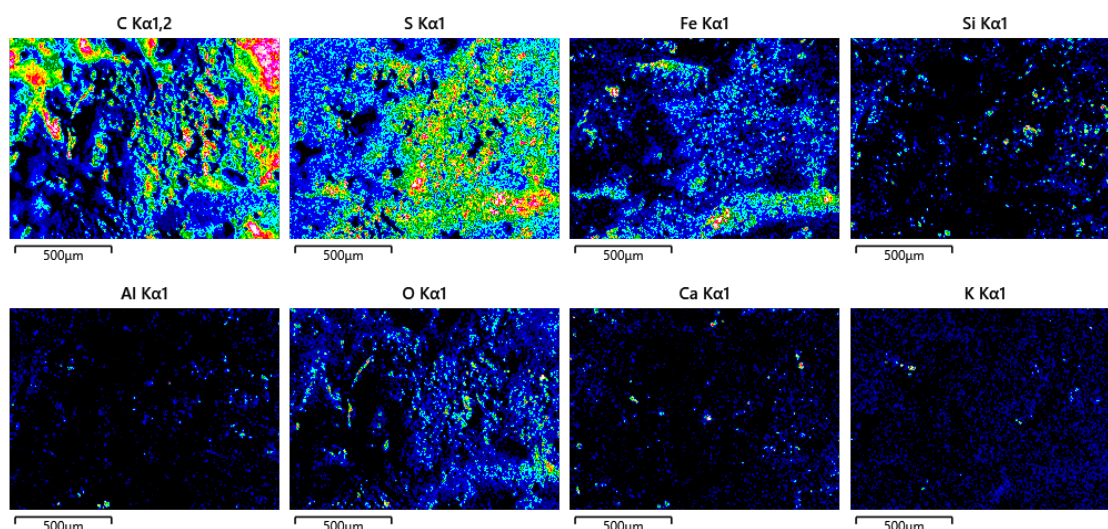


Figura 18. Mapa de Análisis EDS por elemento medido en valle (2) de la Figura 17.

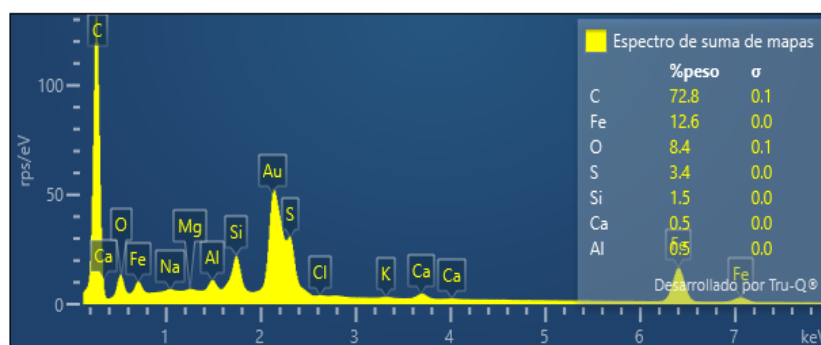


Figura 19. Espectro de Análisis EDS para muestra A de la Figura 17.

En las micrografías de las Figuras 20 a y b) realizadas a la muestra A, sobre el hoyuelo presentado en la Figura 10 c), a través de la MEB, se pudo observar a 3000X una capa densa de partículas aglomeradas, inclusiones brillantes y presencia de protuberancias globulares con una estructura parecida a las geodas que se forman sobre las estructuras de acero al carbono, compatibles con procesos de corrosión bajo depósitos.

En la micrografía 20 b) a 5000 X, se pudo observar estructuras tipo panal aglomeradas o de racimos con acumulación irregular de partículas, otras estructuras en forma de plumas o dendríticas y capas fragmentadas con marcas de río (como los patrones de clivaje), característicos del desprendimiento de las capas orgánicas endurecidas probablemente de asfaltenos o de carbono.

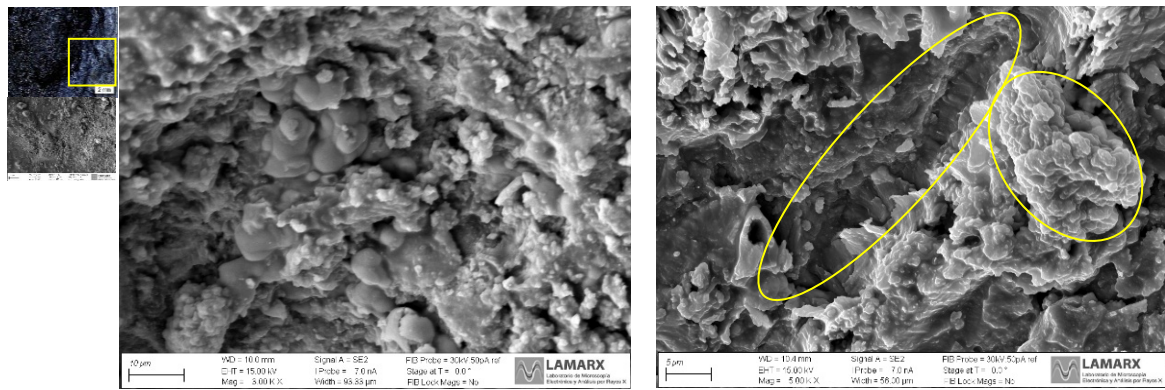


Figura 20. Micrografía realizada en hoyuelo presente en valle (3) de la Figura 10 c) a) 3000X y b) 5000X.

En la Figura 21 se presenta la micrografía correspondiente al análisis por EDS aplicado en el hoyuelo localizado en el borde del valle (3) de la Figura 10 c). Los resultados del mapeo elemental y los espectros de EDS, mostrados en las Figuras 22 a 24 a), b) y c), evidencian la distribución del hierro en la muestra, observándose una mayor concentración (colores blanco y rojo en el mapeo) en las partículas aglomeradas próximas a la región asociada al espectro 7.

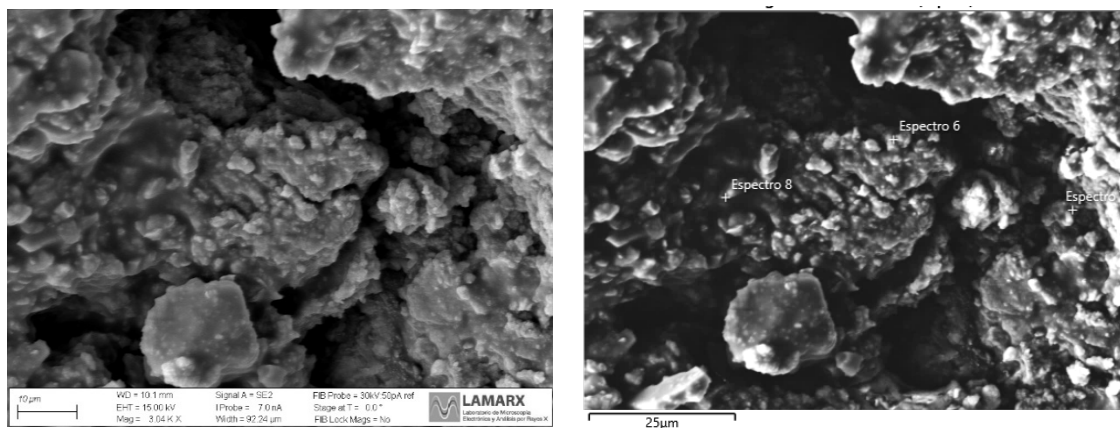


Figura 21. Micrografía de MEB y EDS en material depositado en hoyuelo del valle (3) de la muestra A de la Figura 10 c)

En los espectros 6-8 se identificó una disminución del contenido de carbono en la superficie analizada, acompañada de un incremento en la fracción en peso de hierro, oxígeno, azufre, cloro y silicio, lo cual indica la presencia predominante de productos de corrosión y fases minerales. Asimismo, se detectaron elementos como aluminio, los cuales no fueron evidentes en la zona de falla previamente analizada, debido a que se encontraban enmascarados por el material negrozco de naturaleza viscosa depositado sobre la superficie del acero.

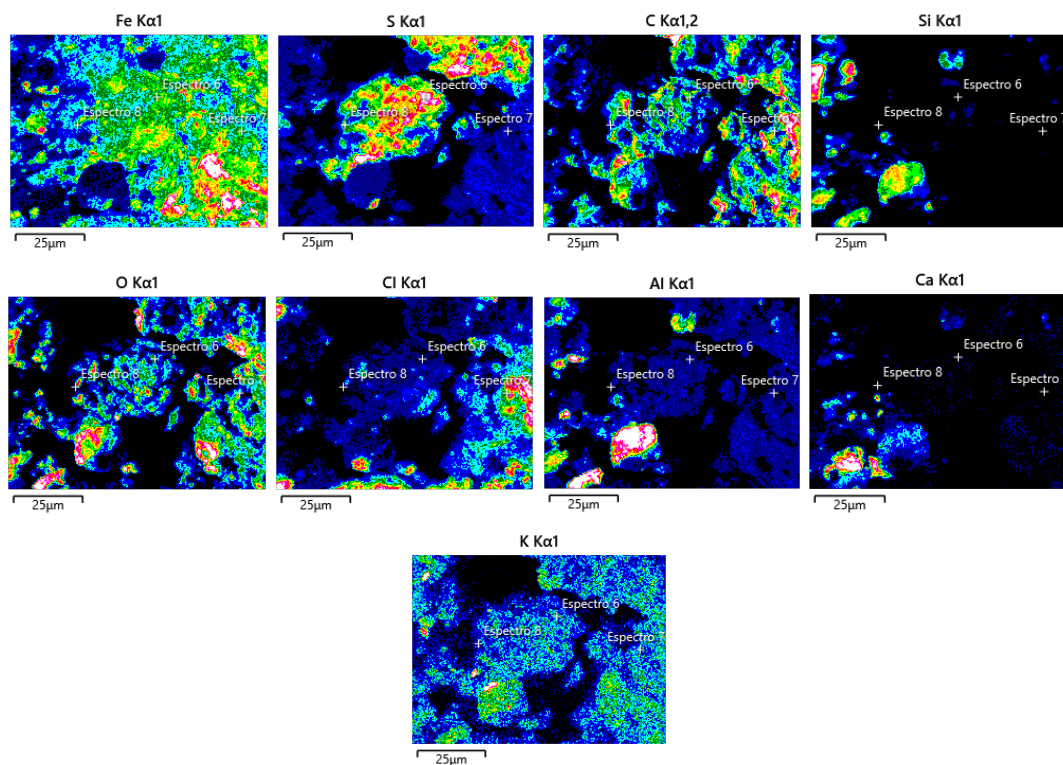


Figura 22. Mapa de Análisis EDS por elemento medido en material depositado en hoyuelo del valle (3) de la muestra A, de la Figura 10 c).

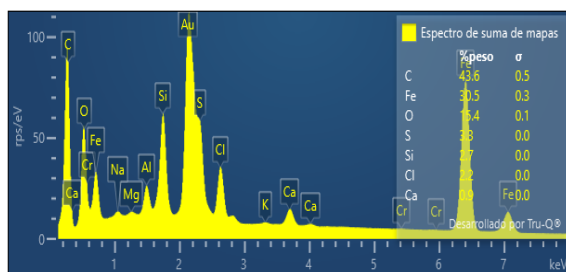


Figura 23. Espectro de Análisis EDS para muestra A de la Figura 21.

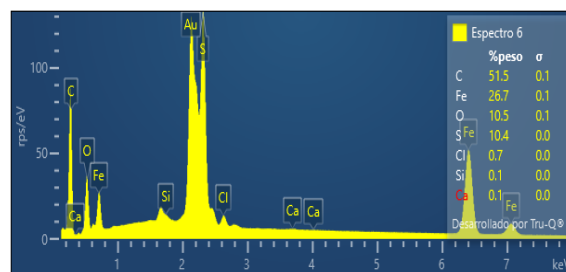


Figura 24. Espectro de Análisis EDS correspondiente al a) Espectro 6 para muestra A (Figura 21).

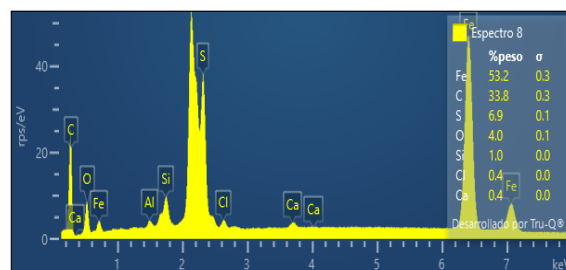
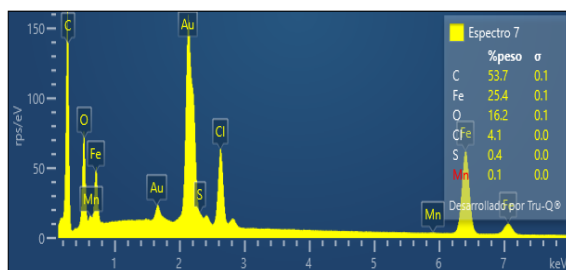


Figura 24. Espectro de Análisis EDS correspondiente b) Espectro 7 y c) Espectro 8 para muestra A de la Figura 21.

En las micrografías de las Figuras 25 a) y b), correspondientes a la muestra A de la media caña 1, obtenidas sobre el hoyuelo indicado en la Figura 10 d) y próximo a la zona de falla, se observan a 9000X partículas aglomeradas con morfología escamosa, inclusiones brillantes y otras embebidas en una matriz de aspecto amorfo.

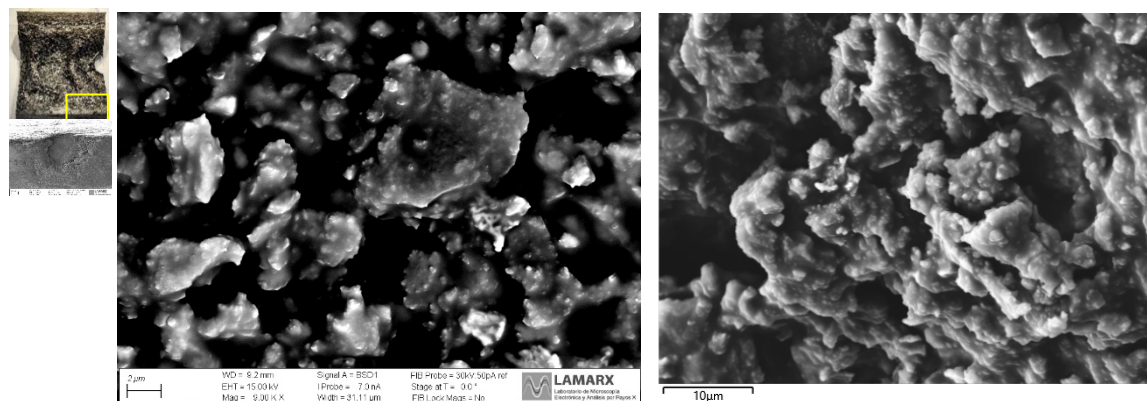


Figura 25. Micrografía de MEB realizada en hoyuelo en borde cercano a la falla de la Figura 10 d); a) 9000X y b) de EDS.

El mapeo elemental por EDS y su espectro asociado, presentados en las Figuras 26 y 27, realizados sobre el hoyuelo ubicado en el borde cercano a la perforación del material, confirman la presencia predominante de carbono, hierro, oxígeno, cloro y azufre, así como menores proporciones de silicio y aluminio, y trazas de manganeso y cromo.

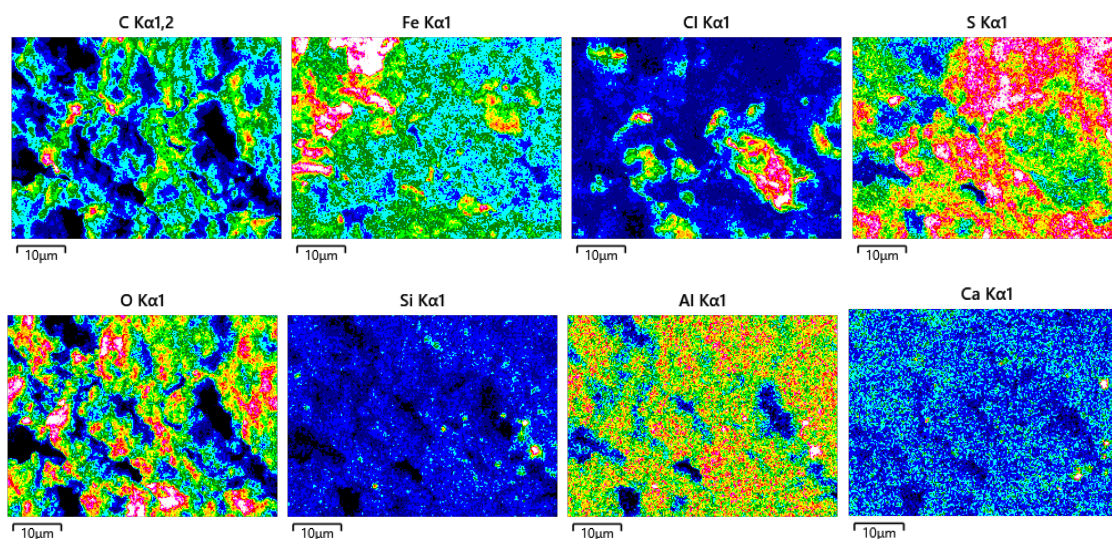


Figura 26. Mapa de Análisis EDS por elemento medido en material depositado en hoyuelo en borde cercano a la falla, de la Figura 10 d).

La combinación de la morfología observada y la composición elemental es consistente con la presencia de depósitos complejos constituidos posiblemente por material carbonoso de origen

orgánico, carbono parcialmente oxidado y productos de corrosión del acero, formados en un medio que contiene azufre y cloro. Estas condiciones son características de procesos de corrosión bajo depósito, donde la acumulación de material orgánico favorece la retención de especies agresivas y el establecimiento de microambientes electroquímicamente activos en la interfase metal-depósito.

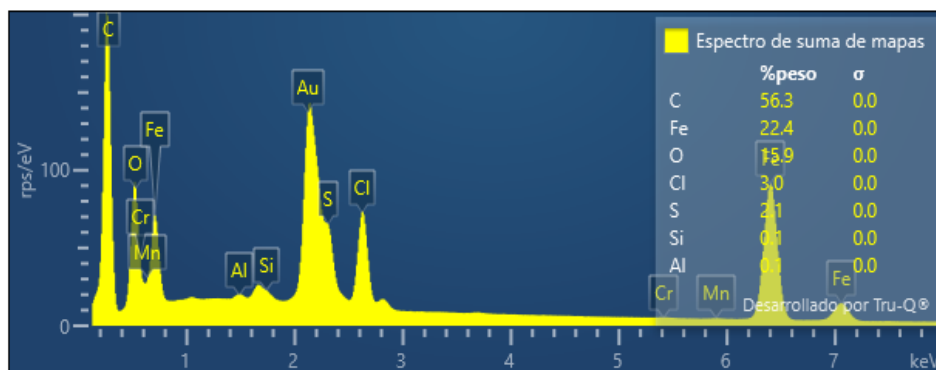


Figura 27. Espectro de Análisis EDS para muestra A de la Figura 10 d).

La morfología de daño o ataque sobre una muestra adyacente a la zona perforada de la media caña 1, se presenta en las Figuras 28 a), b), c) y d), después de ser limpiada con una solución decapante, según la norma ASTM G1. En estas macrografías se pudo apreciar la presencia de múltiples hoyuelos o cavidades de forma circular y/o elíptica, algunas anchas de poca profundidad y otras con crecimiento vertical y con profundidad (Figura 28 c) y d)), de acuerdo con lo especificado por la norma ASTM G46.

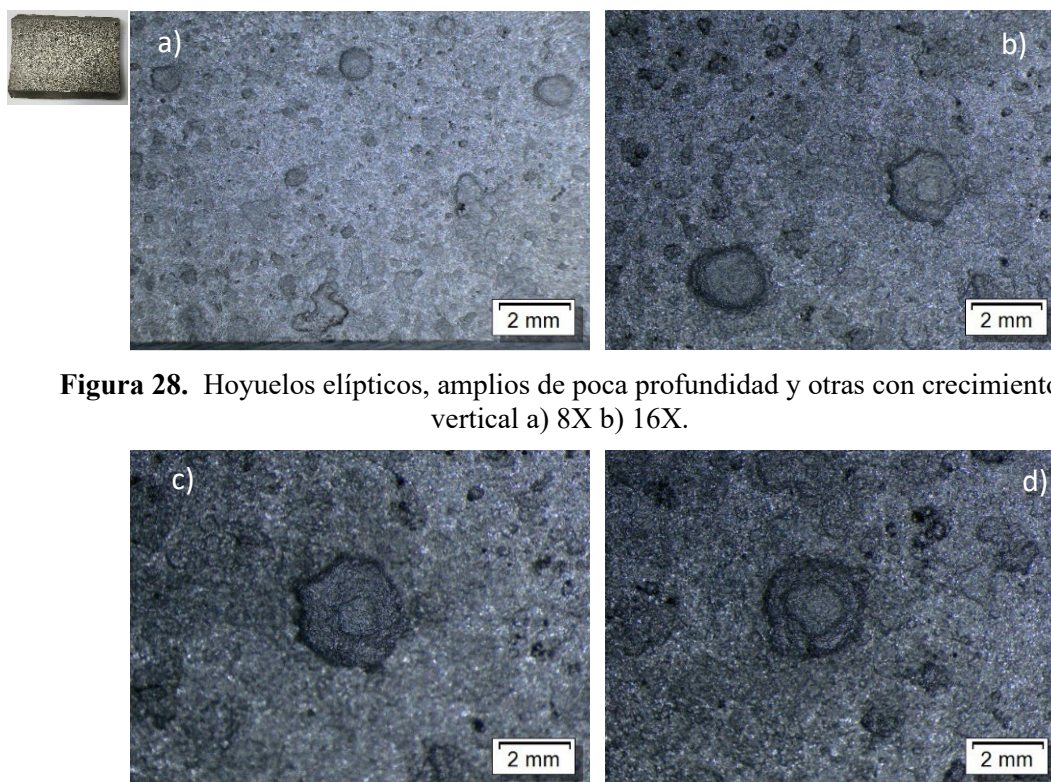


Figura 28. Hoyuelos elípticos, amplios de poca profundidad y otras con crecimiento vertical a) 8X b) 16X.

Figura 28. Hoyuelos elípticos con crecimiento vertical y profundidad c) y d) 25X.

Otras morfologías de daño encontrada en el caño, es la coalescencia de hoyuelos que van formando caminos, produciendo socavación y pérdida del material hasta perforar completamente la pared del ducto, tal como se muestra en la Figura 29 a) y b). Cabe destacar que esta perforación estaba completamente cubierta por el material depositado y se detectó al realizar la limpieza de la muestra.

En las macrografías de las Figuras 30 a) y b), obtenidas a 50X y 40X de magnificación respectivamente, se presenta la morfología de los depósitos localizados sobre una muestra adyacente a la zona de falla de la media caña 1. En estas imágenes se pudo apreciar la acumulación de un material negruzco de aspecto seco, no viscoso ni oleoso, que al tacto deja un residuo carbonoso. Adicionalmente, se identificó la presencia de óxidos con tonalidades amarillo-rojizas y negras localizadas en el interior de los hoyuelos (Figura 30 b)).

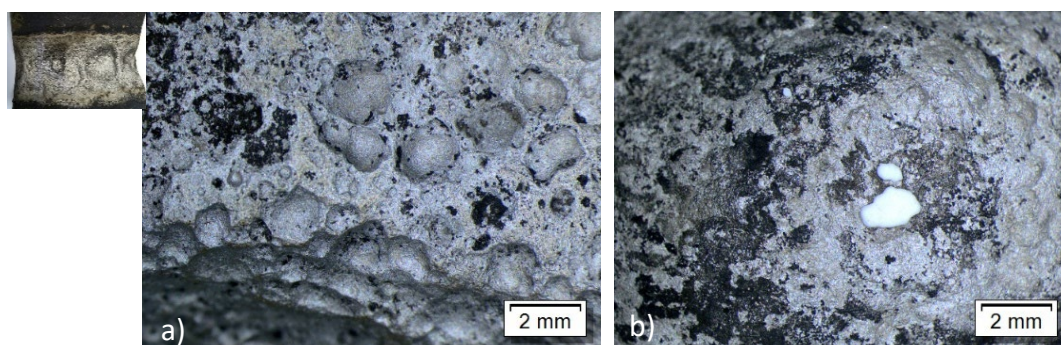


Figura 29. Macrografía de muestra adyacentes a zona de fallas de la media caña 1 a) 12,5X y b) 8X

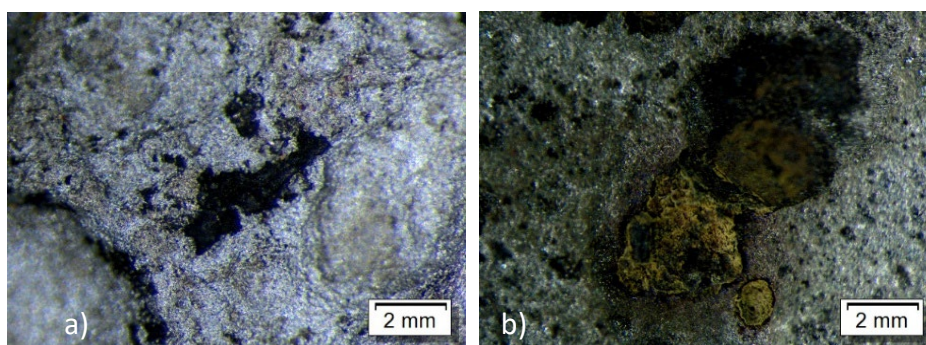


Figura 30. Macrografía del material localizado en el interior de los hoyuelos a) Depósito negruzco seco a 50X y b) Óxidos amarillo-rojizos y negros a 40X.

2.2.3.3. Bajo Difractometría de Rayos X.

Los resultados de la difracción de rayos X (DRX) del material adherido a las medias cañas 1 y 2, se muestran en la Tabla 4 y en el difractograma de las Figuras 31 y 32.

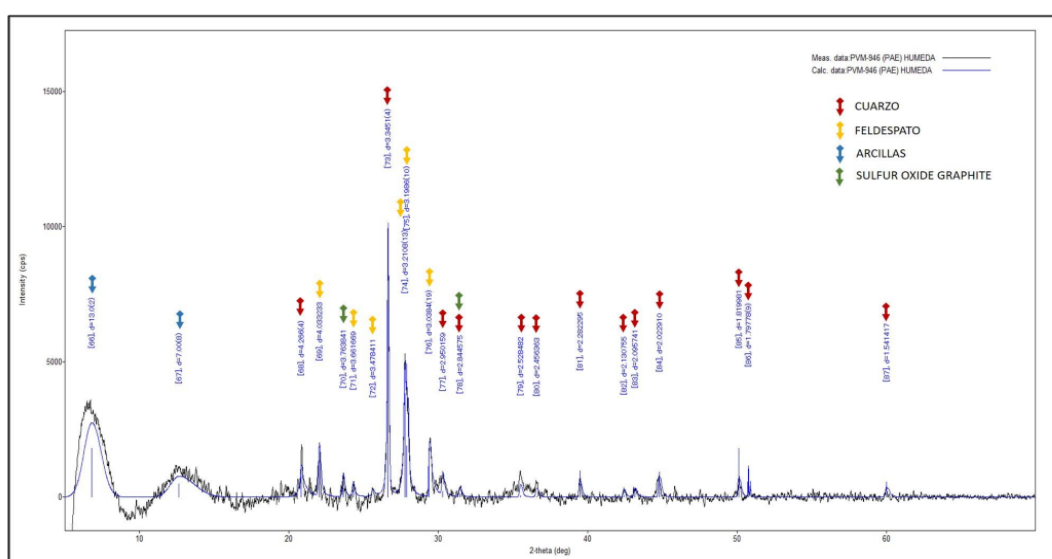
Tabla 4. Descripción macroscópica de las muestras analizada.

Muestra	Descripción Macroscópica
Muestra Seca	Polvo fino de color negro, acompañada de grano minerales, aparentemente de cuarzo y feldespatos.
Muestra Húmeda	Masa viscosa de color negro, acompañada de grano minerales, aparentemente de cuarzo y feldespatos.

Ambas muestras fueron analizadas mediante DRX según la técnica de polvo total orientado al azar, aunque en la muestra húmeda no fue posible asegurar completamente esta condición dada su consistencia viscosa.

Los resultados indicaron que ambas muestras presentan las mismas fases minerales, aunque en diferente proporción. La muestra húmeda presentó dióxido de silicio (SiO_2) en forma de cuarzo entre las fases mineralógicas presentes, acompañada por minerales indeterminados del grupo de las arcillas y de los feldespatos, con presencia de material amorfo evidenciada por una muy suave elevación del background con máxima intensidad entre 20° y 22° de 2 theta (Figura 31).

La muestra seca también presentó dióxido de silicio (SiO_2) en forma de cuarzo entre las fases mineralógicas presentes, acompañada por minerales indeterminados del grupo de las arcillas y de los feldespatos, sin presencia de material amorfo (Figura 32). Los minerales de cuarzo, arcillas y feldespatos son compatibles con rocas sedimentarias pertenecientes a recorte de pozo.



Adicionalmente, se puede ver en ambas muestra la presencia de de algún producto o fracción rica en carbono con oxígeno y azufre incrustado o superficial (C_2SO_3) (Tabla 5), alguna forma oxigenada de sulfuro de carbono; o puede corresponder con un pico de fase órgano-sulfurada o una fase amorfa con aproximación de estructura.

Tabla 5. Minerales, identificación cristalográfica y fórmula química del compuesto.

Mineral	Mineral	Composición Química
Muestra Seca	Cuarzo	SiO_2
	Arcillas indeterminadas	$X_x(Al,Mg)_x((Si,Al)_xO_x)(OH)_x \cdot xH_2O$
	Feldespatos indeterminados	$(X,X)AlSi_3O_8$
	Sulfur oxide graphite	C_2SO_3
Muestra Húmeda	Cuarzo	SiO_2
	Arcillas indeterminadas	$X_x(Al,Mg)_x((Si,Al)_xO_x)(OH)_x \cdot xH_2O$
	Feldespatos indeterminados	$(X,X)AlSi_3O_8$
	Sulfur oxide graphite	C_2SO_3

2.2.3.4. Ensayo cualitativo de identificación de material carbonoso en depósitos

Los resultados cualitativos obtenidos de la reacción química con el ácido nítrico fue el desarrollo de una coloración marrón rojiza con un leve matiz amarillento, sin efervescencia visible, validando la presencia de carbono amorfo y/o residuos orgánicos parcialmente oxidados en el material depositado sobre la muestra.

La respuesta del material depositado al ataque con ácido nítrico (HNO_3) concentrado indica que la matriz carbonosa sufre una oxidación parcial y superficial, mientras que persiste una fracción carbonosa químicamente más estable frente al agente oxidante bajo las condiciones ensayadas.

Esta interpretación se hace consistente con los resultados de EDS que muestran un alto contenido de carbono, oxígeno y la presencia de azufre, así como también la identificación por DRX de una fracción mayoritariamente amorfa con fases minerales y productos de corrosión.

2.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

El análisis integral del caño perteneciente a una línea de producción evidencia un mecanismo de corrosión localizada consistente con la corrosión bajo depósito, asociado a la presencia de depósitos carbonosos adheridos a la superficie interna. La morfología de daño, sobre el acero API 5L grado B, en forma de picaduras (hoyuelos) circulares y elípticas profundas con crecimiento vertical, progresan y coalescen formando caminos, produciendo así la socavación del material hasta perforar completamente la pared del ducto.

Estas picaduras se desarrollan debajo de una matriz orgánica amorfa rica en carbono, observada a través de la MEB/EDS y corroborada por la fracción amorfa detectada mediante DRX, indicando que el depósito sobre el acero no actúa únicamente como una acumulación superficial,

sino como un medio activo que modifica las condiciones electroquímicas desempeñando un papel determinante en la iniciación y estabilización del proceso corrosivo.

En las pruebas cualitativas con solventes se evidenció solubilidad en xileno, de una fracción de los depósitos recolectados sobre el acero, asociado a compuestos de naturaleza asfáltica, así como componentes parafínicos solubles en hexano y con comportamiento de fusión moderado. Estos resultados indican que el material depositado contiene fracciones orgánicas pesadas típicamente presentes en crudos que circulan en las líneas de producción.

Por otra parte, el análisis elemental por EDS mostró enriquecimiento localizado en carbono, oxígeno y azufre en las zonas cubiertas por depósitos, mientras que el ensayo cualitativo con ácido nítrico (HNO_3) evidenció oxidación parcial del material, con persistencia de un residuo sólido estable. La elevación suave del fondo difractométrico entre 20° y 22° (2θ) observada en DRX respalda la existencia de una fase mayoritariamente amorfa asociada a material carbonoso.

Dado que el sistema opera bajo condiciones multifásicas con alta fracción de agua, pueden presentarse fenómenos de segregación y deposición de componentes orgánicos del crudo sobre la superficie interna del ducto. La precipitación o desestabilización de fracciones asfálticas no depende necesariamente de la clasificación del crudo como pesado o liviano, sino de su estabilidad coloidal y de variaciones termodinámicas propias del régimen de flujo. Bajo tales circunstancias, los asfáltenos pueden desestabilizarse y formar capas orgánicas adherentes que, con el tiempo, experimentan oxidación parcial y reordenamiento estructural, evolucionando hacia residuos amorfos enriquecidos en carbono, sobre las superficies internas, coherentes con la evidencia obtenida mediante SEM/EDS y DRX.

Desde el punto de vista electroquímico, la formación de esta capa orgánica carbonosa favorece la generación de microambientes confinados en la interfase metal electrolito. La retención localizada de fase acuosa, cloruros y compuestos sulfurados bajo el depósito favorecen la formación de celdas de aireación diferencial y la disolución anódica localizada del acero API 5L Grado B. En estas condiciones, la zona cubierta actúa como región anódica preferencial, promoviendo disolución localizada del acero y estabilización del crecimiento de las picaduras. La limitada difusión de oxígeno y el restringido transporte de masa bajo el depósito contribuyen adicionalmente a mantener condiciones agresivas que favorecen la propagación vertical del daño.

Adicionalmente, existe un crecimiento de microorganismos como las bacterias aeróbicas con niveles de población excesivas en las zonas más superficiales de los depósitos del caño de acero API 5L Grado B, que pueden consumir el oxígeno presente para su proceso de respiración; creando condiciones anoxias que en conjunto a la diferencia de concentración de oxígeno en las capas más profundas, promueven las condiciones para el crecimiento de bacterias anaeróbicas, las cuales están presentes en niveles altos, iguales 10.000 bacterias por ml como las productoras de ácidos y niveles bajos para las reductoras de hierro con 100 bacterias por ml. Esto sugiere que la corrosión influenciada microbiológicamente pudo contribuir a la acidificación local y a la propagación de las picaduras, pero no constituye el mecanismo primario de iniciación.

En este contexto, la deposición derivada de fracciones asfálticas constituye el factor estructural que habilita el desarrollo de corrosión bajo depósito, mientras que las especies químicas presentes en la fase acuosa y los posibles aportes microbiológicos actúan como factores intensificadores del proceso.

3. CONCLUSIONES

- El daño observado en el caño de acero API 5L Grado B, corresponde a una corrosión localizada severa caracterizada por picaduras profundas y cavidades de morfología circular y elíptica, con crecimiento vertical, de acuerdo con lo especificado por la norma ASTM G46, asociada a la corrosión bajo depósito.
- El conteo de bacterias aerobias y anaerobias por método NMP determinó que existe 100.000 bacterias por ml Aerobias Totales con un nivel de población Excesivo, 10.000 bacterias por ml productoras de ácidos con un nivel de población Alto, bacterias reductoras de hierro con un nivel de población bajo y bacterias reductoras de sulfatos con un nivel de población muy bajo, este último con crecimiento en la muestra catalogada como húmeda, según la norma NACE TMO 0194.
- El material adherido sobre la superficie interna consiste en un depósito complejo compuesto por una fracción orgánica rica en carbono de naturaleza asfáltica y parafínica y, una fracción inorgánica constituida principalmente por carbonatos, silicatos y compuestos sulfurados.
- La caracterización por MEB evidenció que el material depositado presenta una morfología predominantemente amorfa, constituida por una matriz lisa con microporosidades e inclusiones brillantes embebidas. En zonas con menor contenido de humedad se observaron partículas aglomeradas en forma de escamas y capas fragmentadas con patrones de clivaje tipo “marcas de río”, consistentes con el desprendimiento de material orgánico endurecido de naturaleza asfáltica o carbonosa.
- En el interior de las picaduras, el depósito mostró una estructura más densa, compuesta por partículas aglomeradas y protuberancias globulares con morfología tipo geoda, características compatibles con procesos de corrosión bajo depósito sobre acero al carbono.
- El análisis por SEM/EDS se evidenció una alta concentración de carbono en las zonas afectadas, junto con oxígeno, hierro, azufre y cloro, confirmando la presencia de depósitos orgánicos carbonizados mezclados con productos de corrosión. Los mapas elementales corroboraron la naturaleza heterogénea y multifásica del depósito.
- La difracción de rayos X demostró la presencia de fases minerales como cuarzo y minerales arcillosos, junto con material amorfo en la muestra húmeda, consistente con residuos orgánicos transformados y carbono no cristalino.
- Las pruebas cualitativas con ácido nítrico confirmaron la existencia de carbono amorfo y/o residuos orgánicos parcialmente oxidados, compatibles con procesos de transformación de asfáltenos hacia depósitos carbonosos.
- La evidencia morfológica, química y microbiológica indica que el mecanismo de falla corresponde a corrosión bajo depósito inducida por la precipitación y acumulación de fracciones asfálticas, cuya transformación hacia residuos carbonosos generó microambientes electroquímicamente diferenciados. En presencia de cloruros, especies sulfuradas y actividad bacteriana, se favoreció la iniciación y propagación de picaduras profundas hasta la perforación del material.

4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Speight, J. G. (2004). “Petroleum Asphaltenes – Part 1: Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum“. Revista Oil & Gas Science and Technology.
- [2] Mullins, O. C. (2007). The Asphaltenes“. PennWell Books.
- [3] Tomás, Marín-Velásquez, Dany, Arrioja Tocuyo. Distribución del tamaño de agregados de asfáltenos mediante análisis de imágenes y su influencia en la eficiencia de productos dispersantes. Revista Ciencia UNEMI, Vol. 13, N° 32, Enero-Abril 2020, pp. 01 – 13.

- [4] Joseph Iranzi , Youngho Jang , Hanam Son. Simulation of asphaltene deposition in vertical oil wells: A computational approach Artículo. Energy Reports 13 (2025) 4236–4246.
- [5] Fernando Trejo, Mohan S. Rana, Jorge Ancheyta Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes. Catalysis Today. Volume 150, Issues 3–4, 30 March 2010, Pages 272-278.
- [6] Liu Y. et al. (2018) – Corrosion behavior of carbon steel under wax–asphaltene mixed deposits. Journal of Petroleum Science and Engineering, 170, 134–145.
- Teddys Guillermo Ospino Caro (2009). Aspectos Generales del Daño de Formación por Depositación de asfaltenos en Yacimientos de Petróleo. Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia.
- Sankara Papavinasam. Corrosión Control in the Oil and Gas Industry. Elsevier. USA 2014.
- INFORME N°: LMT 09-REV.00 - 2025. “Caracterización Microestructural y Medición de Microdureza de un Caño PVM-946”. Departamento de Mecánica Aplicada. FaIN-UNCo. Argentina, Marzo 2025.
- INFORME PETROMARK PVM-946, “Estudio por DRX sobre residuos de corrosión Muestra PVM-946”. Instituto de Investigación en Paleobiología y Geología. Laboratorio de Microscopía y Difractometría de Rayos X. Argentina, Abril 2025.
- NACE TM 0194 Field Monitoring of Bacterial Growth in Oil and Gas System
- NACE TM0212 Detection, Testing, and Evaluation of Microbiologically Influenced Corrosion on Internal Surfaces of Pipelines.
- ASTM D 511 Standard Test Methods for Calcium and magnesium in Water
- PO-305 Análisis químico de Incrustaciones, Petromark, Julio 2019.
- IO-307-08 Determinación De Dureza Total, Petromark, Julio 2019.
- IO-307-03 Determinación de Hierro, Petromark Julio 2019.
- IO-307-05 Determinación de Sulfatos, Petromark Julio 2019.

5. RESUMEN CURRICULAR

- **LIZETH MARIA LINARES PEREZ**

Magister Scientiarum en Corrosión, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.

Ingeniera Químico, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.

Magister en Corrosión e Ingeniero Químico con más de 18 años de experiencia en la planificación, coordinación, ejecución y seguimiento de la evaluación, diagnóstico y control de la corrosión sobre equipos y componentes metálicos de la industria de Oil & Gas y del sector de generación y transmisión de energía eléctrica. Certificada como Inspectora de Recubrimientos AMPP (NACE) CPI 2 y 1, así como Técnico y Tester en Protección Catódica AMPP (NACE) CP2 y CP1.

Cargo actual en la empresa:

PETROMARK, 2019 – presente. Líder Técnico en Protección Catódica/Corrosión

- **MARTIN SOTO**

Ingeniero Industrial, Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco

Ingeniero en Sistemas, Universidad Nacional de la Patagonia Austral

Posgrado en gestión Mejora Continua, Universidad General Sarmiento

Trayectoria: Profesional con más de 15 años de experiencia en la industria del O&G en diferentes áreas como Operaciones, Planning, Excelencia Operacional, Planificación y Programación, Corrosión e Integridad y Tratamientos químicos.

Actualmente desempeñándose como Líder de Ingeniería de Tratamientos Químicos y Corrosión para la Unidad de Gestión Golfo San Jorge en Pan American Energy.