

## EFFECTO DE MICROORGANISMOS EN LA CORROSIÓN DE ACERO SAE 1080

Luis-Marcelo Anchaluísa-Parra; Marco-Homero Armendáriz-Puente,  
Jhonny-Marcelo Orozco-Ramos

Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Mecánica,  
Escuela de Ingeniería Industrial.

E-mail: marcelin\_9631@hotmail.com

### R esumen

En la industria petrolera, existe una estimación de fallas del 25% al 35% en oleoductos de las instalaciones petroleras, que son hidrocarburos favorecidos por microorganismos. Las transferencias de iones son sustentadas por reacciones químicas, que demuestra el uso de métodos electroquímicos para su estudio. En la investigación, se analizan muestras de acero con bajo porcentaje de carbono (SAE 1080), bañadas en un medio rico en cloruros en ausencia y presencia de tres diferentes cargas microbianas, en tiempos de exposición de 48 horas y 28 días. Las probetas de acero obtenidas después del tratamiento a diferentes tiempos de exposición fueron caracterizadas empleando el análisis de resistencia a la polarización ( $R_p$ ), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Los resultados mediante  $R_p$  y EIS, muestran que el medio abiótico provoca mayor efecto corrosivo, resultando que los microorganismos tienen un efecto inhibitorio de la corrosión. Los resultados de MEB corroboran los encontrados por  $R_p$  y EIS. Los microorganismos presentan un efecto protector al reducir la velocidad de corrosión y a un tiempo de exposición de 28 días en ausencia de microorganismos se deteriora considerablemente la estructura del acero 1080 utilizada durante el desarrollo del trabajo.

**Palabras claves:** Corrosión microbiológica, acero de bajo carbono, métodos electroquímicos.

### A bstract

In the oil industry, there is an estimated 25 to 35% failures in oil pipelines in oil facilities, which are hydrocarbons favored by microorganisms. Ion transfers are supported by chemical reactions, which demonstrate the use of electrochemical methods for their study. In the research, samples of steel with a low percentage of carbon (SAE 1080) were analyzed, washed in a medium rich in chlorides in the absence and presence of three different microbial loads, in times of exposure of 48 hours and 28 days. The steel samples obtained after treatment at different exposure times were characterized using polarization resistance ( $R_p$ ) analysis, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM). The results by  $R_p$  and EIS show that the abiotic medium causes a greater corrosive effect, resulting in microorganisms having a corrosion inhibiting effect. The results of MEB corroborate those found by  $R_p$  and EIS. The microorganisms have a protective effect by reducing the corrosion rate and at a time of exposure of 28 days in the absence of microorganisms, the structure of the 1080 steel used during the development of the work is considerably deteriorated.

**Key words:** Microbiological corrosion, low carbon steel, electrochemical methods.

## INTRODUCCIÓN

Las industrias eléctricas, petroleras, nucleares, del papel y alimentos, se han visto afectadas por la corrosión microbológica (Videla HA, 2010). Donde existe una estimación de fallas del 25% a 35% en los oleoductos de las instalaciones petroleras, estas están relacionadas a inconvenientes de corrosión microbológica, perturbando la parte interna y externa de éstas. En la industria, se gastan alrededor de 120 millones de dólares al año en biocidas para contrarrestar este tipo de corrosión. Estos tratamientos tienen un efecto malicioso al medio ambiente y a la vida humana además de ser costosos (Borestein SW, 2012).

Se conoce como biopelícula al conglomerado microbiano compuesto por microorganismos como algas, bacterias, que está formado de una matriz gelatinosa de material polimérico extracelular con un elevado contenido de agua (80 al 95% de la masa) y células microbianas. Esta película biológica cambia las condiciones de la interfase metal/solución, donde las reacciones que se provocan entre los metabolitos microbianos y la superficie metálica tienen lugar por dentro o por debajo de la estructura del biofilm.

La bioprotección es la correlación entre los múltiples mecanismos, metal / biota / electrolito, que producen un efecto sinérgico en la inhibición de la corrosión. La inhibición originada por los microorganismos se debe a la acción neutralizadora de las sustancias corrosivas presentes en el ambiente, esto a través de la modificación en la concentración de oxígeno y del pH del medio, formando películas protectoras que impiden las reacciones entre el medio corrosivo y la superficie metálica.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Entre las técnicas electroquímicas utilizadas para el estudio de la corrosión microbológica tenemos:

- Potencial a circuito abierto (OCP),
- Resistencia a la polarización lineal (LPR) y
- Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Para el estudio se considera el método potencial a circuito abierto y Espectroscopia de impedancia electroquímica, pues son los métodos más utilizados en la industria, debido a que son pruebas electroquímicas sencillas de realizar y arroja resultados confiables.

### Potencial a circuito abierto

Es diferencia de potencial entre el metal sumergido en un ambiente iónico y un electrodo de referencia (generalmente un electrodo de calomel saturado SCE).

La magnitud y signo de este parámetro depende del metal, de la composición del medio, temperatura, de las condiciones hidrodinámicas, pH, etc. En la práctica resulta ser una prueba muy sencilla de realizar, una de sus desventajas radica en que no arroja valores y cambios en velocidades de corrosión.

### Espectroscopia de impedancia electroquímica

Es la aplicación de un voltaje alterno fijo a un electrodo transformando la frecuencia. Esta técnica establece la existencia de un monitoreo por transferencia de masa, además de ser útil en los estudios de películas no conductoras o poco conductoras que recubren metales como las películas orgánicas. Una de las desventajas es que los circuitos eléctricos equivalentes son complicados de modelar, como el caso de interfaces complejas.

El estudio electroquímico se realiza empleando muestras de acero de bajo carbono SAE 1018 debido a que su utilización es frecuente, con área de exposición de 1.5 x 1.5 cm, un acabado superficial a espejo. Se emplea un electrodo saturado de calomel como electrodo de referencia y una barra de grafito de alta pureza como electrodo auxiliar.

Además, se utiliza un potenciostato con interface electrónica a una computadora, para el registro y procesamiento de datos.

Los electrodos son sumergidos en el *medio de cultivo* a 37 °C previamente esterilizado por medio de autoclave (20 minutos, 121 °C, 15 psi). La composición del medio se presenta en la tabla 2. Los electrodos y termómetro se esterilizaron en frío. Los ensayos electroquímicos

cos se realizan con presencia (biótico) y ausencia (abiótico) de microorganismos, de signando una celda de trabajo y una de control, respectivamente. Para el caso biótico se realizaron conteos microbianos para la construcción de la curva de crecimiento microbiano.

| Compuesto                       | Cantidad |
|---------------------------------|----------|
| Citrato Férrico                 | 0.10 gr  |
| Estracto de Peptona             | 3 gr     |
| MgCl <sub>2</sub>               | 5 gr     |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 8.8 gr   |
| CaCl <sub>2</sub>               | 3.3 gr   |
| KCl                             | 1.8 gr   |
| NaCl                            | 0.6 gr   |
| NaHCO <sub>3</sub>              | 19.5 gr  |
| Agua destilada                  | 0.16 gr  |
|                                 | 1000 ml  |

*Tabla 1. Composición del medio de cultivo nace*

FUENTE: Scielo Analytics

AUTOR(ES): (Treseder, 2014; Martín, 2004)

Para el primer caso se estudió el comportamiento electroquímico cada hora por periodos de 48 horas y 28 días.

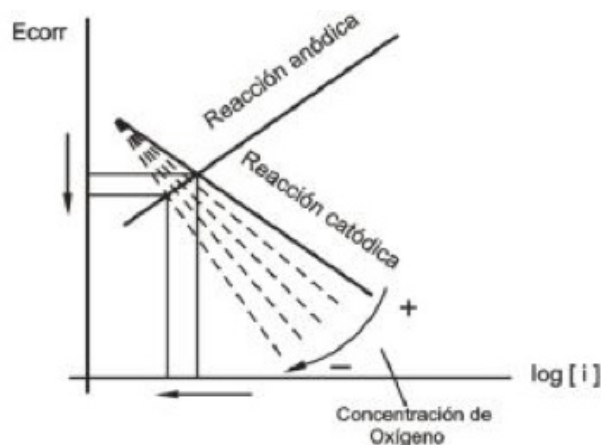
Para el segundo caso se empleó la técnica de recuento en placa, donde las mediciones fueron hechas los días 1, 2, 4, 7, 10, 15, 22 y 28. Seguidamente se construyeron las curvas de crecimiento microbiano para las diferentes bacterias estudiadas y tiempos de prueba.

Las técnicas electroquímicas aplicadas son: la estabilización del OCP mediante su monitoreo durante 55 min. Inmediatamente se efectúa el ensayo de EIS aplicando un barrido de frecuencias de  $10^5$  Hz a  $10^{-2}$  Hz, con una amplitud del voltaje de 10 mV. Los resultados obtenidos de impedancia, potencial y densidad de corriente son analizados para ajustar los semicírculos y rectas resultantes usando regresión por mínimos cuadrados y así poder determinar el valor de la Rtc.

Después de cada ensayo, las muestras son almacenadas en un aparato para eliminar la humedad llamado desecador, para posteriormente observar la superficie de éstas en el microscopio electrónico.

La investigación tiene como objetivo utilizar métodos electroquímicos potenciales a circuito abierto, y espectroscopia de impedancia electroquímica para el estudio del fenómeno de la corrosión microbiológica, utilizando acero de bajo carbono SAE 1018 expuesto a la operación de distintas cargas microbianas, con el fin de correlacionar los diferentes parámetros estudiados.

Debido a que los valores de pH están dentro de la zona neutra, la reacción catódica queda controlada por la reducción del oxígeno. En el diagrama de Evans – Tafel de la figura 1, se plantea una disminución del oxígeno debido a la respiración microbiana, lo que ocasiona una polarización catódica, esto es un cambio dependiente en la recta catódica que induce una disminución simultánea en los valores de OCP y Vcorr. Se considera que una disminución del potencial de corrosión, no necesariamente induce un aumento en las velocidades de corrosión.



*Figura 1. Mecanismo de polarización catódica provocado por una disminución en la concentración de oxígeno*

FUENTE: Scielo Analytics

AUTOR(ES): (Treseder, 2014; Martín, 2004)

## RESULTADOS

En las evaluaciones para los ensayos de 48 horas, el cambio de etapa de retardo a exponencial se muestra aproximadamente entre 9 a 10 horas para los dos tratamientos. La fase estacionaria se alcanza entre los 13 y 15 días durante la prueba de 30 días, con un alto número de células en el consorcio microbiano, seguido por las bacterias 33 sp. y 25 sp.

El consorcio microbiano y bacteria 33 sp. alcanzan la etapa de extinción celular aproximadamente a los 19 días, mientras que para la bacteria 25 sp. ésta se presenta aproximadamente al día 22.

En la etapa final se presenta en el consorcio microbiano en un tiempo mucho más corto, debido a la minimización de nutrientes en el medio ocasionado por la gran cantidad de células en la etapa estacionaria con relación a los demás sistemas bióticos.

De la misma forma, debido a una baja cantidad de células, la bacteria 25 sp exhibe la etapa de muerte en tiempos mucho más largos.

#### OCP 48 horas

Los comportamientos de OCP adquiridos en los tres sistemas bióticos experimentan una transformación abrupta aproximadamente entre 8 y 10 horas de prueba, elevando hasta valores muy altos y minimizando con altas velocidades hasta alcanzar una velocidad de cambio constante. La prueba de control presenta una sutil disminución de OCP sin experimentar cambios abruptos.

#### OCP 28 días

Las deducciones indican que durante los 7 primeros días de exposición el consorcio microbiano y bacteria 25 sp tienen comportamientos iguales y diferentes a los sistemas restantes. A partir del día 7, la tendencia de todos los sistemas es a disminuir con prácticamente una misma velocidad de cambio.

Los máximos niveles de OCP después del día 7 fueron los anotados por la prueba de control, y los mínimos los del consorcio microbiano.

#### Rtc 48 horas

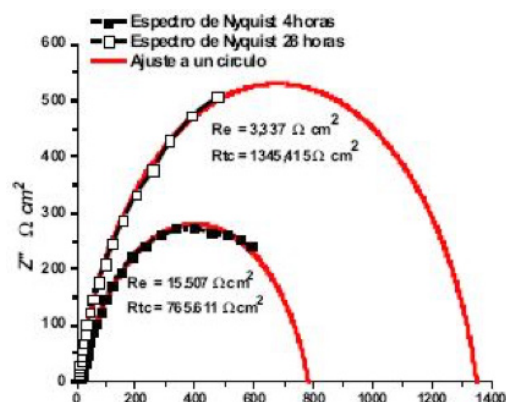
De la misma manera que los deducciones de OCP, los niveles de Rtc para los sistemas bióticos muestran cambios abruptos alrededor de 9 a 10 horas de exposición, hasta alcanzar un nivel en el que se presenta un aumento uniforme con respecto a la velocidad para todos los sistemas; las altas velocidades de corrosión son las producidas por la prueba de control, escoltadas por la bacteria 25 sp, bacteria 33 sp y por último las del consorcio microbiano, lo que demuestra que el resultado del consorcio microbiano en las velocidades de corrosión es baja en cualquier

momento, durante el periodo de tiempo estudiado; en contra parte, la prueba de control resulta con las velocidades mayores de corrosión con valores prácticamente iguales.

#### Rtc 28 días

Durante los primeros cuatro días de exposición la actuación de cada uno de los sistemas es disparejo, en la cual se observa máximos y mínimos en diferentes instantes. A partir del día 15 todos los sistemas tienden a bajar gradualmente hasta que a partir del día 16 tienden prácticamente a ser los mismos valores de Rtc. Los experimentos de control registran las máximas velocidades de corrosión a partir del día 3; en contra parte, las mínimas velocidades de corrosión, las anoto el consorcio microbiano durante el periodo en estudio, esto confirma los resultados obtenidos en la prueba de 48 horas.

En la siguiente figura se puede observar los espectros de Nyquist desde la 4 hora hasta la hora 28 de exposición para las diversas pruebas de trabajo y control.



**Figura 2.** Espectros de Nyquist con barridos de frecuencia de  $10^5$  hasta  $10^{-2}$  Hz.

En ellas se estima que en las frecuencias asimiladas el control activacional prevalece desde el comienzo hasta el final de los ensayos.



La extensión microbiana va en aumento en las velocidades de corrosión. Al mantenerse igual el crecimiento en el período estacionario, la velocidad de alteración de la velocidad de corrosión se reduce. El aumento o disminución del OCP indican máximas o mínimas tendencias de corrosión del metal.

La exposición de los cambios rugosos de Rtc en los ensayos de 48 horas en los sistemas bióticos se expone en la siguiente figura, donde el cambio rugoso de este parámetro ocurre a la par con el cambio de fase de retardo a exponencial en la curva de incremento. Los cambios rugosos de OCP y Rtc en los sistemas bióticos, suceden al mismo tiempo, lo que indica que ambos son perjudicados por el paso de fases en la curva de crecimiento.

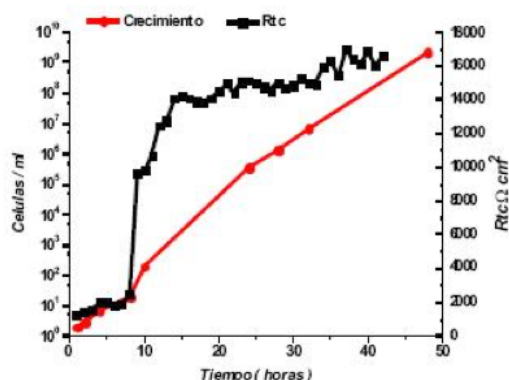


Figura 3. Efecto del cambio de fase de retardo a exponencial en los valores de (Rtc)

En la figura anterior después de 8 horas de exposición una desaceleración en las velocidades de corrosión se relaciona con una baja velocidad en el OCP. Para apoyar una posible explicación de esta relación se presentan en la siguiente tabla donde se observa las mediciones de pH al inicio y final de cada una de las pruebas de 48 horas.

| Microorganismo  | pH inicial | pH final (48 horas) |
|-----------------|------------|---------------------|
| Consorcio       | 7.35       | 7.54                |
| Bacteria 25 sp. | 6.72       | 6.94                |
| Bacteria 33 sp. | 7.14       | 7.28                |

Tabla 2. Valores del pH antes y después de las pruebas de 48 horas

Los resultados de las pruebas electroquímicas para los análisis de 30 días son preservados por las observaciones hechas en el MEB en las probetas del día final para cada uno de los sistemas estudiados, que se muestran en las figuras 4 y 6. Al comparar visualmente las imágenes es notable que el medio de cultivo ocasionó mayores daños superficiales al material, provocando ataques localizados en menor densidad, pero mayores en tamaño.

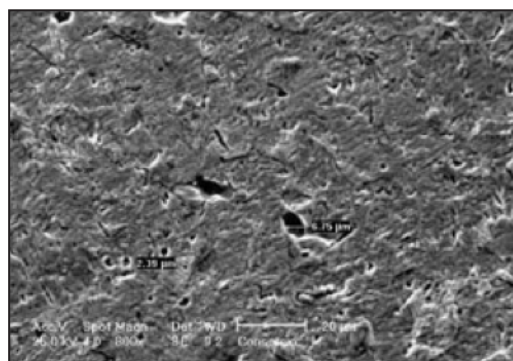


Figura 4. Superficie expuesta al consorcio microbiano, 800x

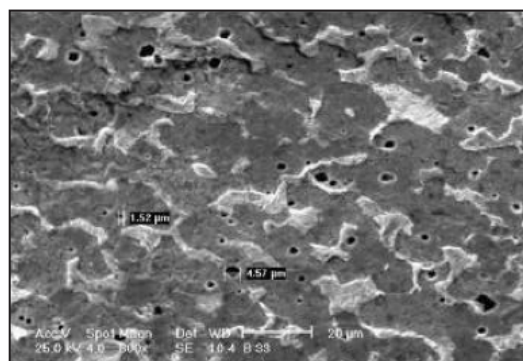
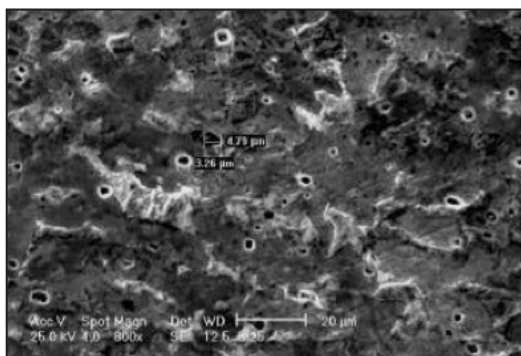


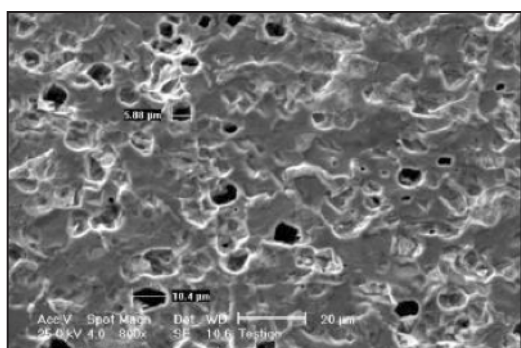
Figura 5. Superficie expuesta a la bacteria 33sp., 800x

FUENTE: Scielo Analytics

AUTOR(ES): (Treseder, 2014; Martín, 2004)



*Figura 6. Superficie expuesta a la bacteria 25 sp., 800x*



*Figura 7. Superficie expuesta únicamente al medio de cultivo, se observan menores ataques localizados, 800x*

## DISCUSIÓN

Los daños localizados en las superficies expuestas al medio abiótico fueron debido a la formación de una capa pasiva en la superficie en los primeros días de exposición, que conforme aumentó el tiempo de exposición, se rompió el medio de cultivo debido a la alta concentración de cloruros, provocando la formación y crecimiento de picaduras. Estos daños fueron inhibidos en los sistemas con presencia de bacterias debido a cualquiera de las siguientes posibilidades:

- La presencia de un biofilm protector aisló gradualmente la superficie del acero con el medio de cultivo conforme esta capa aumentaba en espesor; sin embargo, la picadura observada en el MEB en los sistemas bióticos fue causada por la generación de celdas de concentración provocadas por la presencia del biofilm.

- Se considera que las velocidades de corrosión son menores en los medios bióticos debido a la continua disminución de oxígeno ocasionada por el aumento en número de células, que también dio lugar a la formación de un biofilm que ocasiona la formación y crecimiento gradual de celdas de concentración de aireación diferencial, logrando simultáneamente un efecto de inhibición por parte de la respiración microbiana y un efecto corrosivo por parte de la presencia del biofilm. Ambas juegan un papel de competencia en las velocidades de corrosión, con un mayor efecto de inhibición antes del día 15, después el crecimiento microbiano deja de influir y se acentúa el efecto corrosivo debido al biofilm. Las picaduras observadas en el medio biótico son debidas a las celdas de concentración generadas por el biofilm, siendo menor el efecto de éste en número y tamaño de picaduras que en condiciones abióticas.

## CONCLUSIONES

- Los microorganismos estudiados completan en 22 días las cuatro etapas en una curva de crecimiento.
- El cambio de nivel de retardo a exponencial en la curva de crecimiento afecta abruptamente el potencial y velocidad de corrosión en todos los sistemas bióticos estudiados.
- La reducción de la velocidad y potencial de corrosión que experimentan los sistemas bióticos durante las pruebas de 48 horas, se explica por medio de una polarización catódica que induce una disminución simultánea en estos valores.
- Durante los primeros 15 días de exposición, las mayores velocidades de corrosión fueron las registradas por el medio sin bacterias, lo que indica un mayor efecto corrosivo del medio de cultivo y

la acción protectora por parte de los microorganismos estudiados.

- El efecto corrosivo de las bacterias 25 sp y 33 sp es mayor que la del consorcio microbiano durante los primeros 15 días de exposición.

- La técnica electroquímica EIS presenta una buena correlación en los resultados de  $R_{tc}$ , que enfatiza la efectividad de ésta, lo cual muestra la conservación de tendencias, así como mínimas diferencias numéricas.

## Referencias

1. Borestein S.W. Microbiologically Influenced Corrosion. Handbook. New York. 2006.
2. Cottis R., Turgoose S. Electrochemical Impedance and Noise. Serie Corrosion Testing Made Easy. USA. NACE International. 2007.
3. Flemming C. Biofouling in Water Systems (cases) Causes and Countermeasures. Montana, USA. Appl Microbiol Biotechnol. 2015.
4. Heitz H.E., Flemming C., Sand W. Microbially Influenced Corrosión of Materials. Montana, USA. Springer 2008.
5. Masfeld F. Polarization Resistance Measurement– Experimental Procedure and Evaluation of Test Data, in Electrochemical Techniques for Corrosion. Houston. R. Robain Editor. NACE. 204. 2004.
6. Rajasekar A., Maruthamuthu S., Muthukumar N., Mohanan S., Subramanian P., Palaniswamy N. Bacterial Degradation of Naphtha and its Influence on Corrosion. Corrosion Science 47. 2009.
7. Treseder R.S. NACE Corrosion Engineers Reference Book. Second edition, Houston. NACE International. 2014.
8. Videla H.A. Manual of Biocorrosión. Florida USA. Lewis Publishers. 2010.