

INFLUENCIA ELECTROQUÍMICA DE UN CONSORCIO MICROBIANO DURANTE LA CORROSIÓN ANAEROBIA DEL ACERO AL CARBÓN EXPUESTO A ELECTROLITOS SUPLEMENTADOS CON GASOLINA

Alcocer-Campos E. C**, **Domínguez-Benetton X.***

Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Yucatán

Biotecnología y Bioingeniería

Av. Juárez No. 421, Ciudad Industrial,

97288. Mérida, Yucatán, México.

* *xoch.dominguez@uady.mx*, ** *estelalcocer@hotmail.com*

ABSTRACT

Gasoline and other fuels are stored and distributed in large metallic facilities. Periodically, these fuels are contaminated with minor amounts of non-sterile water. This increases the potential risk of failures by promoting corrosion processes and a suitable environment for microbial colonization. Microbial populations in these systems may lead to biofouling or biocorrosion of the metallic structures, and biodegradation or biocontamination of the refined fuels. This study presents an electrochemical evaluation of carbon steel exposed to several gasoline-supplemented electrolytes under the influence of different anaerobic consortia isolated from industrial deposits. Qualitative and quantitative interpretations of electrochemical impedance are shown. Qualitative analysis indicates the presence of localized corrosion processes when microbial consortia establish at the metal-electrolyte interface. Quantitative analysis indicates the formation of heterogeneous non-protective layers over the carbon steel surface. The passive electrical properties examined indicate that under bacterial influence corrosion rates are enhanced, independently of the amount of gasoline added to the aqueous systems. The heterogeneous biofilms formed contributed in the double layer capacitance modifications and the diffusion properties, due to the alterations of the passive layer formed at the metal-electrolyte interface. Quantitative analysis indicates the formation of heterogeneous non-protective layers over the carbon steel surface. The passive electrical properties examined indicate that under bacterial influence corrosion rates are enhanced, independently of the amount of gasoline added to the aqueous systems. The heterogeneous biofilms formed contributed in the double layer capacitance modifications and the diffusion properties, due to the alterations of the passive layer formed at the metal-electrolyte interface.

Keywords: Electrochemical impedance, localized corrosion, microbial biofilm, gasoline concentrations.

RESUMEN

La gasolina y otros combustibles se almacenan y distribuyen en grandes instalaciones metálicas. Periódicamente, estos combustibles se contaminan con bajas cantidades de

agua no estéril. Esto incrementa el riesgo potencial de fallas al promover procesos de corrosión además de un ambiente propicio para la colonización microbiana. Las poblaciones microbianas en estos sistemas pueden conducir a bioensuciamiento o biocorrosión de las estructuras metálicas y biodegradación o biocontaminación de los combustibles refinados. Este estudio presenta una evaluación electroquímica de acero al carbón expuesto a varias concentraciones de gasolina-electrolito bajo la influencia de un consorcio anaerobio aislado de instalaciones de distribución de gasolina comercial. La interpretación de impedancia se muestra cualitativa y cuantitativamente. El análisis cualitativo indica la presencia de procesos de corrosión localizada cuando los consorcios microbianos se establecen en la interfaz metal-electrolito. El análisis cuantitativo indica la formación películas heterogéneas no protectoras sobre la superficie de acero al carbón. Las propiedades eléctricas indican que debido a la influencia bacteriana, las tasas de corrosión se incrementan independientemente de la cantidad de gasolina añadida a los sistemas de estudio. A mayor concentración de gasolina en presencia de bacterias, mayor es la velocidad de corrosión. Las biopelículas formada contribuyen a la modificación de las propiedades de capacitancia de la doble capa y a las propiedades de difusión, debido a las alteraciones de la capa pasiva formada en la interfaz metal-electrolito.

Palabras clave: Impedancia electroquímica, corrosión localizada, biopelícula microbiana, concentraciones de gasolina.

INTRODUCCIÓN

La corrosión microbiana es una de las consecuencias del bioensuciamiento y ha sido una de las causas de fallas en ductos de la industria petrolera y de gas bajo diferentes condiciones ambientales [1,3]. En la biocorrosión, participan biopelículas (comunidades complejas, especializadas y heterogéneas de microorganismos) que influyen en los procesos de degradación metálica, resultando en un incremento de la disolución de los metales. Estas biopelículas pueden desarrollarse debido a que el agua utilizada en las instalaciones petroleras no es estéril y las bacterias pueden proliferar con una cantidad mínima de ésta (<12%), causando serios problemas como la corrosión. Se ha encontrado que en estos ambientes diferentes tipos de bacterias se encuentran asociadas con fenómenos de corrosión, por ejemplo, las bacterias sulfato-reductoras (BSR), las oxidantes o reductoras del hierro y aquellas que secretan ácidos orgánicos o importantes masas viscosas de exopolímeros, entre otras [4]. La biocorrosión originada por el bioensuciamiento en la industria petrolera ocurre en los procesos de extracción, procesamiento, distribución y almacenamiento de petróleo crudo y productos refinados [8]. En estos sistemas los problemas originados por la actividad microbiana son particularmente difíciles de diagnosticar, evaluar y controlar. Como consecuencia, es necesario estudiar sistemas novedosos que permitan obtener la información necesaria de los fenómenos relacionados con los microorganismos y las biopelículas con influencia en la corrosión. A partir de ello pueden desarrollarse estrategias para su adecuada detección, seguimiento y control [3]. Las técnicas electroquímicas a menudo son utilizadas para la interpretación de fenómenos electroquímicos [5]. Por ejemplo, la espectroscopia por impedancia electroquímica (EIS) puede utilizarse para seguir sistemáticamente cada elemento de la celda electroquímica y los mecanismos de formación de los productos de corrosión, como son las reacciones químicas en fase homogénea, la difusión, los fenómenos de adsorción, etc. [2].

En éste trabajo se determinó la influencia electroquímica de microorganismos anaerobios formadores de biopelículas sobre acero al carbón expuesto a diferentes ambientes con variación en la relación electrolito-gasolina, mediante el análisis de EIS y potencial a circuito abierto (OCP). Con ello, se determinó en que medida la concentración de combustible es un factor que favorece la velocidad de biocorrosión, además de los potenciales mecanismos de corrosión predominantes y las características de la distribución de la interfaz que inducen fenómenos de corrosión localizada en estos sistemas.

MATERIALES Y MÉTODOS

La presente investigación compara 8 sistemas electroquímicos, 4 en ausencia de bacterias y 4 en presencia de un consorcio microbiano. Se evaluaron sistemas suplementados con diferentes concentraciones de gasolina comercial Premium estéril: 1%, 10% y 20% v/v, como se muestra en la tabla 1. La muestra colectada suplementada con medio de cultivo se utilizó como inóculo para los sistemas bióticos. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

Inóculo, medio y condiciones de cultivo Se utilizó un consorcio proveniente de instalaciones de distribución de gasolina comercial Premium. Se tomaron 2 mL de la muestra y se inocularon en 50 mL de un medio de cultivo preparado en anaerobiosis, de acuerdo con procedimientos reportados en la literatura científica [5,6]; esto se utilizó como cultivo semilla. En todos los experimentos se utilizó un medio de cultivo basal, cuya composición por litro de agua destilada es: 1g de NH_4Cl , 0.3g de K_2HPO_4 , 0.3g de KH_2PO_4 , 0.2g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2g de NaCl , 0.1g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1g de extracto de levadura, 1g de triptona/peptona, 0.5g de HCl/Cisteína, 0.02g de NaHCO_3 , 2.6 ml de lactato de sodio como fuente de carbono, 1ml de de resazurina al 1% como indicador de óxido-reducción y 0.5 mL de una solución al 2% p/v de Na_2SO_4 como aceptor de electrones. El pH del medio fue ajustado a 7.2 con NaOH. Posteriormente fue esterilizado a $121^\circ\text{C}/15\text{lb}/\text{in}^2$ durante 15 min. Los sistemas electroquímicos fueron inoculados con 10% v/v del cultivo semilla.

Sistema experimental Se utilizaron celdas electroquímicas de dos electrodos. Como electrodos de trabajo se utilizaron piezas cilíndricas de acero al carbón de 28.3 cm^2 de área superficial. Como contraelectrodo y electrodo de pseudo-referencia se utilizaron electrodos de Pt/Au 95/5% de 28.3 cm^2 de superficie expuesta. Todos los electrodos utilizados fueron recubiertos con teflón, exceptuando la cara expuesta al electrolito de estudio. Bajo condiciones estériles las celdas fueron selladas con tapones de goma butírica impermeable al oxígeno, en los cuales los electrodos fueron fijados con silicón. Posteriormente, las celdas fueron burbujeadas con N_2 (industrial) estéril e inyectadas con 140 ml de medio de cultivo en condiciones estériles y anaerobias. Antes de la inmersión, el electrodo de acero al carbón fue esterilizado con luz UV a 365 nm y etanol al 70% durante 25 min, mientras que el contraelectrodo de Pt/Au 95/5% fue esterilizado a $121^\circ\text{C}/15\text{lb}/\text{in}^2$ durante 15 min., ambos se mantuvieron bajo flujo laminar estéril hasta su uso. Las celdas fueron colocadas horizontalmente durante el tiempo de experimentación e incubadas a 30°C .

Caracterización electroquímica Se seleccionaron las técnicas de OCP y EIS, debido a la información potencial que puede derivarse de su análisis. Se realizaron mediciones de potencial a

circuito abierto (OCP) y espectroscopia por impedancia electroquímica (EIS) durante dos intervalos de tiempo, a un tiempo inicial denominado como 0h y un tiempo final de 48 h, tanto para el medio de cultivo estéril como para el sistema inoculado. Las mediciones de OCP fueron tomadas a 1 punto/s. Las mediciones de EIS se tomaron logarítmicamente (10 puntos/década), a una amplitud de 10 mV sobre el valor de OCP. El intervalo de frecuencias utilizado fue de 10 kHz a 10 mHz. Para el análisis de estas técnicas se utilizó la interfaz electroquímica Voltalab 80.

Análisis de la respuesta electroquímica

El análisis de la impedancia electroquímica se realizó mediante simulación con circuitos eléctricos equivalentes. El circuito utilizado se presenta en la figura 1. Se hizo uso de elementos de fase constante acoplados en un circuito con resistores. Un elemento de fase constante está representado por la ecuación 1.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^n Q} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde Q se refiere a la magnitud de una capacitancia (Farads) equivalente, j se refiere al número imaginario $\sqrt{-1}$, ω a la frecuencia (Hz) y n (adimensional) tiene un valor numérico entre 0 y 1. Cuando n =1, el CPE se comporta como un capacitor, mientras que cuando el parámetro n se acerca a 0 implica que alguna propiedad física del sistema electroquímico tiene comportamiento heterogéneo [3,6]. A partir de los resultados obtenidos de la resistencia a la transferencia de carga (Rct) se calcularon las velocidades de corrosión de acuerdo con procedimientos descritos en la literatura científica [3]. Por otra parte, el análisis cualitativo de las tendencias del potencial mixto se obtuvo mediante la extrapolación del potencial de corrosión (OCP) y la resistencia a la polarización obtenida a partir de los diagramas complejos de impedancia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados de OCP

Las magnitudes de OCP en condiciones abióticas con concentraciones altas de gasolina variaron de -0,48V a -0,58 V, (contra el electrodo Pt/Au 95/5%), y en presencia de bacterias a estas mismas concentraciones la evolución del OCP es de -0,51- 0.71 V. Para ambos sistemas el potencial de circuito abierto disminuye con el paso del tiempo (tabla 2). En presencia de bacterias el OCP varía en forma heterogénea, lo cual indica sitios activos localizados en la superficie del metal y por lo tanto una potencial corrosión localizada. En ausencia de bacterias no ocurren estas fluctuaciones y solo se observa una evolución progresiva de este parámetro con respecto al tiempo. El OCP obtenido alcanza un estado de equilibrio que se conserva hasta el final de la experimentación. Comparando las diferentes concentraciones de gasolina adicionadas y los 2 sistemas, los valores promedios de OCP tienden a aumentar. Estos incrementos en el OCP, se asocian con los procesos interfaciales que inhiben la corrosión en ausencia de bacterias y que la favorecen en la presencia de las mismas.

Espectroscopia por Impedancia Electroquímica (EIS)

En el diagrama de Nyquist (figura 2), se muestran los resultados obtenidos con EIS para el sistema abiótico a diferentes concentraciones de combustible. Puede observarse que a bajas concentraciones de gasolina existe un incremento tanto en la impedancia real como imaginaria con respecto al tiempo en el que el electrodo metálico está expuesto al electrolito. Esto se asocia con una mayor resistencia al paso de corriente e intercambio de electrones; es decir, se favorece una disminución en las velocidades de corrosión. En contraste, con concentraciones altas de gasolina la velocidad de corrosión se incrementa, aunque las magnitudes de la misma son despreciables (tablas 3 y 4). Además, se observa una tendencia lineal en el comportamiento del sistema, atribuible a fenómenos de difusión sobre la superficie metálica. El efecto de la difusión a través del tiempo debido a que la capa que se forma con los productos de corrosión acumulados sobre en la interfaz impide la reacción de oxidación del metal con los componentes del medio de cultivo.

En la figura 3 se observan los resultados obtenidos para el sistema biótico, en el cual se aprecia la formación de un semicírculo, asociado a fenómenos de activación sobre el metal. Esto se debe a la formación de productos de corrosión a partir de la disolución del metal a través del tiempo, por efecto de la actividad microbiana. Cuando hay concentraciones altas de gasolina, se favorece la concentración de compuestos recalcitrantes en la fase acuosa. Con ello, las bacterias que crecían en forma libre en el electrolito buscan un ambiente menos agresivo para su crecimiento, el cual encuentran sobre la superficie del acero al carbón al formar una biopelícula altamente heterogénea. Las reacciones electroquímicas que antes ocurrían en la fase acuosa ahora se ven favorecidas en la intermediación de la superficie metálica, razón por la que se incrementa la heterogeneidad de la interfaz y como consecuencia se favorecen procesos de corrosión.

Comparando, las magnitudes de impedancia del sistema biótico son menores con respecto al sistema abiótico debido que la presencia de bacterias que pueden favorecer la conductividad del electrolito y de la interfaz gasolina-analito. Al afectar esta interfaz y acumularse en la superficie metálica se acelera el intercambio de electrones en la misma, provocando un incremento en la velocidad de corrosión.

Cualitativamente R_p puede identificarse como la magnitud de intersección con el eje de la impedancia real a frecuencias altas y bajas; a su vez, este valor es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. En la tabla se presenta un análisis cualitativo de los valores de R_p comparando los sistemas estudiados, observando que la magnitud de este parámetro disminuye con respecto a las condiciones abióticas que se traduce en una velocidad de corrosión más alta.

Resultados del las simulaciones con circuitos equivalentes y cálculo de las velocidades de corrosión

A partir de estos los con el circuito equivalente de la figura 1 se obtuvieron las magnitudes de los elementos eléctricos representativos del sistema electroquímico, así como las velocidades de corrosión que se muestra en las tablas 3 y 4. Haciendo una comparación entre las velocidades de corrosión se observa notoriamente que la influencia de bacterias incrementa considerablemente las velocidades de corrosión, en este caso en 12 a 17 órdenes de magnitud. Algunos autores

sugieren que velocidades menores a 0.1 mm/año son aceptables para instalaciones relacionadas con industria petrolera [7]; a partir de los resultados obtenidos se infiere que de existir condiciones similares a las utilizadas de este estudio en instalaciones metálicas en contacto con gasolina, las velocidades de corrosión aceptables pueden excederse en sistemas industriales. Por otra parte, haciendo una comparación de los valores de n obtenidos (tabla 4) se observa una mayor predominancia de comportamiento heterogéneo en presencia del consorcio formador de biopelículas, que en condiciones abióticas, confirmando la tendencia a procesos de corrosión localizada bajo la influencia bacteriana.

CONCLUSIONES

Se determinó el efecto electroquímico de la relación electrolito-gasolina en la corrosión microbiana del acero al carbón. Se sugiere que a medida que la concentración de este combustible se incrementa en presencia de bacterias, la velocidad de corrosión aumenta considerablemente en comparación con un sistema abiótico y con respecto al tiempo. Desde el punto de vista electroquímico en el caso del sistema abiótico existe un control difusional debido a la gasolina presente en el medio, mientras que el sistema con el consorcio estudiado el control de la corrosión esta dado por procesos de activación pues los productos en la interfaz metal-electrolito tienden a agregarse en estructuras más ordenadas en zonas localizadas por efecto de la formación de biopelículas.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a los laboratorios de Biotecnología, Análisis Instrumental, y Química de la UADY así como al personal responsable de los mismos por todas las facilidades brindadas para el desarrollo de este proyecto.

ABREVIATURAS

EIS: Por sus siglas en inglés (Electrochemical Impedance Spectroscopy), Espectroscopía por Impedancia Electroquímica.

OCP: Por sus siglas en inglés (Open Circuit Potential), Potencial de Circuito abierto

CPE: Elemento de fase constante

Z', Z'': Impedancia real (Kohms), impedancia imaginaria (Kohms)

V_{corr} : velocidad de corrosión (mm/año)

E_{corr} : Potencial de corrosión

I_{corr} : Corriente de corrosión

REFERENCIAS

1. Brondel D., Edwards R., Hayman A., Hill D., Mehta S., Semerad T. (1994). Corrosion in the oilindustry, *Oil field review*, ww.oilfield.slb.com/media/resources/oilfieldreview/ors94/0494/p04_18.pdf
2. Chen G., Palmer R.J., White D.C. (1997). Instrumental analysis of microbiologically influenced corrosion, *Biodegradation*, Vol. 8, Issue 3, pp. 189-200.

3. Dominguez Benetton X. (2007). Biocomplexity and Bioelectrochemical Influence of Gasoline Pipelines Biofilms, in Carbon Steel Deterioration: A Transmission Lines and Transfer Functions Approach, Tesis de Doctorado, IMP, México.
4. Iwona B. Beech, Christine C. Gaylarde. (1999) Recent advances in the study of biocorrosión – an overview. *Revista de Microbiología*, 30,177-190.
5. Little B. J., Lee J. S. (2007). Electrochemical Techniques Applied to Microbiologically Influenced Corrosion, John Wiley & Sons, Inc., Naval Research Laboratory, Stennis Space Center, MS, USA.
6. Macdonald J. R. ed. (1987). Impedance Spectroscopy, John Wiley, Sect. 2.2.3.4.
7. Monfort M. N. (2001). Corrosion localisée des aciers au carbone induite par des bactéries sulfatoréductrices: développement d'un capteur spécifique, *Thèse de Doctorat*, Université Paris VI, Spécialité: Electrochimie.
8. Sanders P. F., Sturman P. J. (2005). Biofouling in the Oil Industry, *Petroleum Microbiology*, Olivier B. and Magot M., ASM Press, Washington, DC, pp. 171-198.

FIGURAS Y TABLAS

TABLA 1.

Matriz experimental utilizada en esta investigación.

Condiciones	Sistemas Abióticos				Sistemas Bióticos			
Medio de cultivo	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Gasolina al 1% v/v	×	✓	×	×	×	✓	×	×
Gasolina al 10% v/v	×	×	✓	×	×	×	✓	×
Gasolina al 20% v/v	×	×	×	✓	×	×	×	✓
Inoculación 10% v/v	×	×	×	×	✓	✓	✓	✓

TABLA 2.

Valores de OCP promedio para sistema biótico y abiótico a diferentes concentraciones.

OCP (V)								
Sistema biótico					Sistema Abiótico			
	Sin gasolina	1% de gasolina	10% de gasolina	20% de gasolina	Sin gasolina	1% de gasolina	10% de gasolina	20% de gasolina
0 h	-0.4072	-0.4401	-0.5704	-0.7122	-0.3908	-0.4679	-0.5520	-0.5816
48 h	-0.2364	-0.3240	-0.5180	-0.5686	-0.3522	-0.3411	-0.4945	-0.4720

TABLA 3.
Magnitudes de circuitos equivalentes para sistema Abiótico.

Sistema Abiótico									
Condiciones	Elementos	Re	Q _B	n _B	R _B	Q _{PC}	n _{PC}	R _{TC}	v _{corr} mm/año
Sin gasolina	Tiempo 0 h	0.052	0.147	0.778	0.005	0.015	1	1.00E+20	5.17E-18
	48 h	0.058	0.107	0.837	1.92E-07	0.045	0.941	1.00E+20	5.17E-18
1% de gasolina	0 h	0.056	0.157	0.797	3.45E-06	0.042	0.921	7.72E+19	6.69E-18
	48 h	0.053	0.142	0.817	2.35E-10	0.005	0.904	1.07E+18	4.81E-16
10% de gasolina	0 h	0.088	0.040	0.715	3.160	0.012	1	5.04E+17	1.02E-15
	48 h	0.118	0.039	0.654	7.535	0.010	1	9.27E+16	5.57E-15
20% de gasolina	0h	0.070	0.007	0.426	0.001	0.027	0.944	1.59E+15	3.24E-13
	48 h	0.069	0.044	0.526	4.46E-10	0.014	0.983	8.74E+14	5.91E-13

TABLA 4.
Magnitudes de circuitos equivalentes para sistema Biótico.

Sistema Biótico									
Condiciones	Elementos	Re	Q _B	n _B	R _B	Q _{PC}	n _{PC}	R _{TC}	v _{corr} mm/año
Sin gasolina	Tiempo 0 h	0.042	0.093	0.497	0.019	0.126	0.973	1467	0.124
	48 h	0.058	0.046	0.557	0.019	0.136	0.893	1320	0.138
1% de gasolina	0 h	0.054	0.049	0.442	3.34E-08	0.054	0.866	1115.60	0.163
	48 h	0.056	0.088	0.850	112.10	0.032	0.651	1109.78	0.164
10% de gasolina	0 h	0.062	0.095	0.857	1.994	0.038	0.432	907.60	0.201
	48 h	0.059	0.098	0.871	3.289	0.055	0.405	825.40	0.221
20% de gasolina	0h	0.080	0.018	0.819	0.045	0.021	0.931	639.10	0.285
	48 h	0.074	0.025	0.790	0.059	0.017	0.902	414	0.441

TABLA 5.
Cuadro comparativo de los sistemas Biótico-Abiótico con respecto al incremento de concentración de combustible.

Sistema Biótico con respecto al sistema abiótico	t	Rp	V _{corr}	Conclusión
Sin gasolina	48h	↓	↑	V _{corr} aumenta en presencia de bacterias
20% gasolina	48h	↓	↑	V _{corr} aumenta en presencia de bacterias

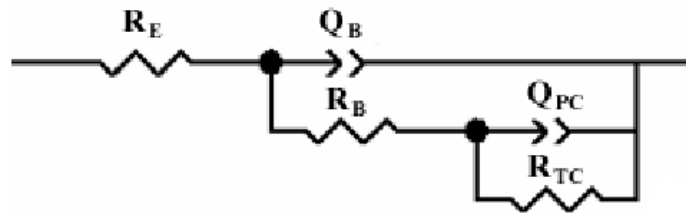


FIGURA 1. Circuito equivalente utilizado para la simulación de datos de impedancia, en donde R_E equivale a la resistencia al electrolito, R_B equivalente a la resistencia de la biopelícula y R_{TC} asociada a la transferencia de carga, Q_B asociada a la capacitancia de la biopelícula y Q_{PC} a la capacitancia de película de corrosión.

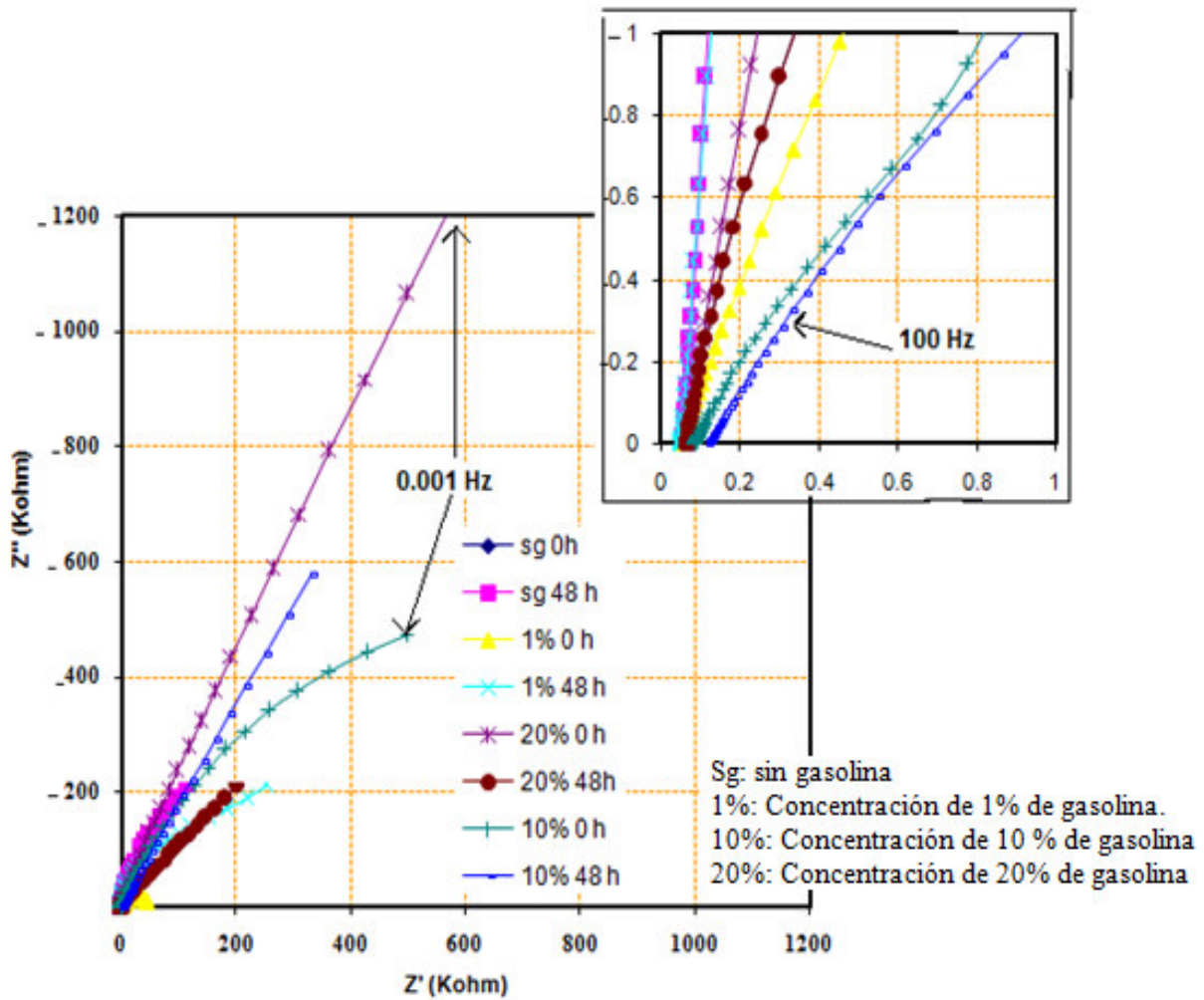


FIGURA 2. Diagrama complejo de la respuesta en frecuencia para el sistema abiótico medido experimentalmente al tiempo 0 y 48 h.

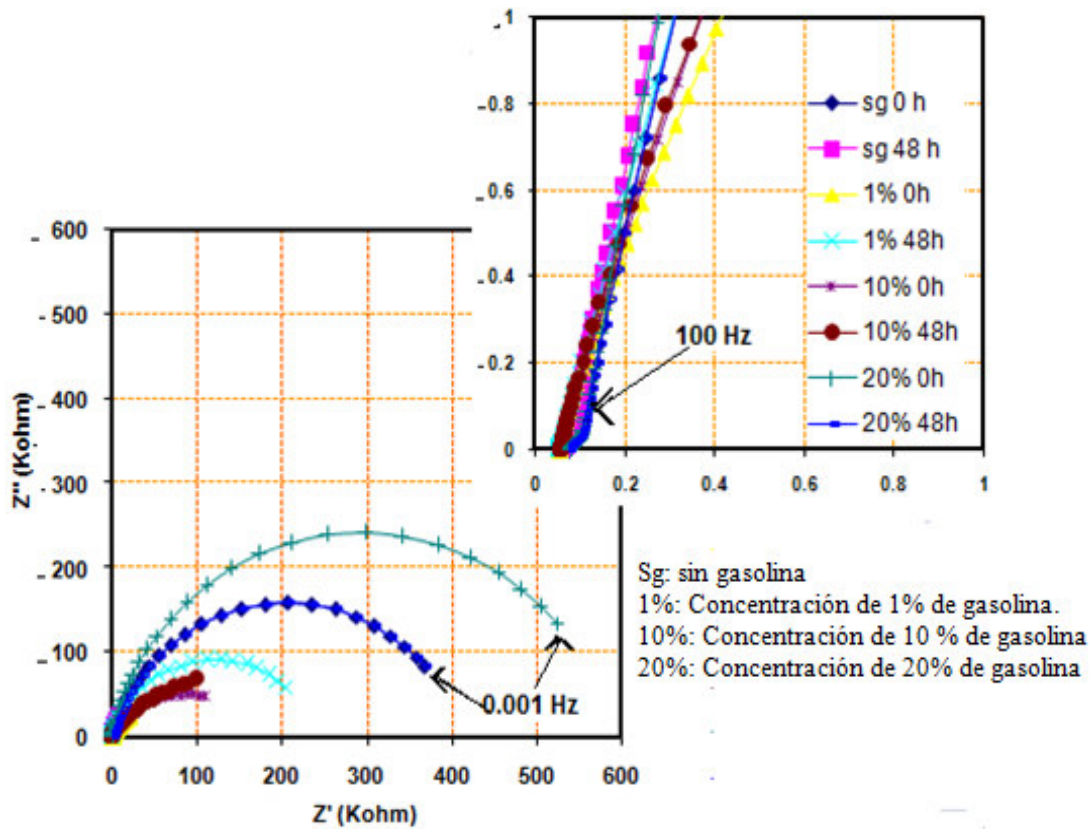


FIGURA 3. Diagrama complejo de la respuesta en frecuencia para el sistema biótico medidos experimentalmente al tiempo 0 h y 48 h.

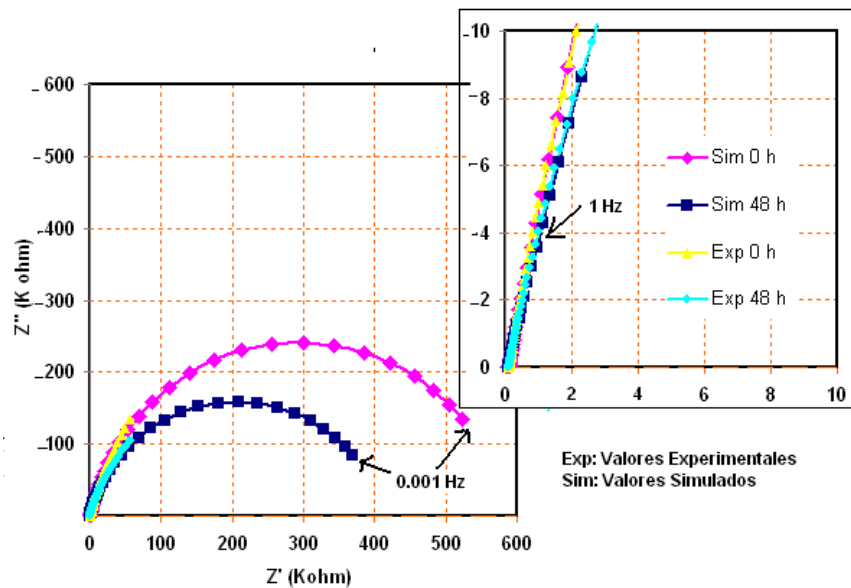


FIGURA 4. Ajuste de simulación a partir de los datos experimentales