

55 24'

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



DETERMINACION DEL POTENCIAL EN ACERO ESTRUCTURAL EN PRESENCIA DE CORROSION MICROBIOLOGICA INDUCIDA POR Desulfovibrio desulfuricans.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A
JAIME PEREZ DELGADO

MEXICO, D. F.

1990



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

INTRODUCCIÓN	1
--------------------	---

CAPÍTULO 1

POTENCIAL DE UNA CELDA	4
TIPOS DE ELECTRODOS	6
ELECTRODOS EMPLEADOS	8
SERIE GALVÁNICA	10
TEORÍA TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN	11
CORROSIÓN	17
CORROSIÓN MICROBIANA	19
MATERIALES	20
CONDICIONES DEL MEDIO	21
MICROORGANISMOS	24
BACTERIA SULFATO-REDUCTORA	28
CORROSIÓN AEROBIA	30
CORROSIÓN ANAEROBIA	32

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS DE ANÁLISIS EMPLEADAS PARA DETERMINAR LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN	
ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO	38
ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL	39
DIFRACCIÓN DE RAYOS X	42
MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA	43

CAPÍTULO 3

MICROORGANISMO EMPLEADO	45
ELECTRODO DE TRABAJO (ANODO)	45
MEDIO CORROSIVO (ELECTROLITO)	46
CELDA DE CORROSIÓN	46
EVALUACIÓN DEL POTENCIAL, pH Y TEMPERATURA	48
ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE METÁLICA	49
ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE LA CORROSIÓN	50

CAPÍTULO 4

EVALUACIÓN DEL POTENCIAL	52
EVALUACIÓN DEL pH	56
EVALUACIÓN DE LA TEMPERATURA	58
ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE LA CORROSIÓN	60
ANÁLISIS TOPOGRÁFICO	64

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
ANÁLISIS DEL POTENCIAL vs. TIEMPO	68
ANÁLISIS DEL pH	70
MORFOLOGÍA Y ANÁLISIS DE	
LOS PRODUCTOS DE LA CORROSIÓN	70

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES	74
--------------------	----

APENDICE 1	76
APENDICE 2	81
BIBLIOGRAFÍA	82

INTRODUCCION

La corrosión es un fenómeno de destrucción de los materiales, en especial de los metales y que produce grandes pérdidas económicas en México y el mundo. En México se calcula que las pérdidas representan el 3.96% del Producto Interno Bruto (32)

Actualmente se reconoce como uno de los problemas más graves los que ocasiona la corrosión microbiana ya que el tipo de ataque es de caracter localizado o por picadura, ocasionando con esto problemas en las partes metálicas empleadas en plantas industriales, como son: intercambiadores de calor, tuberías de distribución, estructuras enterradas, tanques de almacenamiento, etc.

Este tipo de corrosión suele atacar una gran variedad de materiales tales como el acero al carbono, aceros inoxidable, níquel y aleaciones a base de níquel, cobre y aleaciones, aluminio y aleaciones, etc.

En nuestro país el ataque microbiológico puede llegar a representar entre un 10-15% del costo total de la corrosión. Algunos ejemplos de corrosión microbiana de los que se tiene conocimiento son: la corrosión bacteriana de ductos de enfriamiento en la Central Nucleoeléctrica de Laguna Verde (Veracruz), la corrosión en cables eléctricos sumergidos en la laguna de Nichupte en Cancun, además del amplio uso de biocidas en los sistemas de refrigeración y en las torres de enfriamiento de las refinerías de PEMEX.

Los microorganismos que son capaces de ocasionar este tipo de corrosión se pueden encontrar en una gran variedad de habitats como suelos, agua dulce, agua de mar, lodos, etc; así como también en un amplio intervalo de temperatura (5°C- 40°C) y de pH (1 - 10). Sin embargo uno de los microorganismos más importantes que afectan la corrosión en agua de mar es una bacteria sulfato-reductora llamada *Desulfovibrio desulfuricans*. Este microorganismo se desarrolla en ambientes anaerobios creados por las algas muertas y bajo los voluminosos productos de corrosión del acero en agua de mar.

El presente trabajo pretende contribuir a una mejor comprensión del mecanismo de corrosión bacteriana provocadas por la bacteria *Desulfovibrio desulfuricans*, en acero estructural (S.A.E. 1010) y en agua de mar, a través del estudio de sus productos de corrosión por medio de técnicas como Infrarrojo, Microscopia electrónica, Rayos X y termoanálisis, así como evaluar mediante determinaciones sencillas de pH y de potencial la presencia de este tipo de corrosión.

CAPITULO 1

FUNDAMENTO TEORICO

Es conocido que los metales tienen diferente tendencia a corroerse en un medio dado. La corrosión representa el proceso inverso por el cual un metal es producido de un compuesto natural existente, como son óxidos, sulfuros, cloruros, etc.

Si el medio en el cual se corroe un metal es no iónico, se denomina corrosión química (por ejemplo: oxidación en aire a alta temperatura), si por el contrario el medio es de naturaleza iónica y por lo tanto implica un transporte simultáneo de electricidad a través de un electrólito, se le denomina corrosión electroquímica (por ejemplo: corrosión en agua de mar, corrosión en suelos, etc.).

Una celda electroquímica común está constituida básicamente por dos piezas metálicas, denominadas electrodos, y una solución que contiene iones, llamada electrolito. Los electrolitos pueden ser líquidos, sólidos, o en forma de pasta.

Las celdas electroquímicas se dividen en celdas galvánicas y celdas electrolíticas, las cuales se diferencian en lo siguiente: en la celda galvánica ocurre una reacción espontánea, por lo tanto el ΔG de la reacción es negativo y la celda entrega energía al exterior (por ejemplo: una pila), mientras que en una celda electrolítica ocurre una reacción no espontánea; el ΔG de la reacción es positivo y la celda recibe energía del exterior.

Para cualquier reacción de la celda, que incluya n equivalentes,

$$\Delta G = -nFE \quad (1)$$

es la relación fundamental entre la fem de la celda y la energía libre de la reacción.

POTENCIAL DE UNA CELDA

Al sumergir un metal en una solución acuosa se inicia un intercambio continuo de iones metálicos entre la fase metálica y la fase acuosa.

Consideremos una reacción química cualquiera que ocurra en la interfase metal-solución:



en la cual la sustancia A cambia su estado de oxidación y origina la sustancia C, mientras que la sustancia B origina la sustancia D. Si A pierde electrones, en B debe producirse una ganancia de los mismos.

Para que está reacción ocurra en forma espontánea debe producirse una disminución en la energía libre (celda galvánica).

Considerando que la energía libre de reacción se expresa como:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (2)$$

y combinando la ecuación (1) con la ecuación (2) se obtiene:

$$-nFE = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (3)$$

La fem estándar de la celda se define como:

$$-nFE^\circ = \Delta G^\circ \quad (4)$$

Combinando la ecuación (4) en la ecuación (3), obtenemos:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (5)$$

Esta última se conoce como la ecuación de Nernst. La ecuación de Nernst relaciona la fem de la celda con un valor estándar, E° , y con las concentraciones de las especies que toman parte en la reacción de la celda. Conociendo los valores de E° y las concentraciones, podemos calcular la fem teórica de la celda (1).

En la práctica la medición de la fem de una celda electroquímica se mide equilibrándola con una diferencia de potencial igual y opuesta, empleando un potenciómetro (*fig. A*), la batería B suministra una corriente i a través del cursor R. El contacto S se ajusta de tal manera que no se observe deflexión alguna en el galvanómetro G. En el punto cero, la fem de la celda está equilibrada

por la diferencia de potencial entre los puntos S y P del cursor, el cursor está calibrado de tal manera que la caída de potencial ir entre los puntos S y P se puede leer directamente (2).

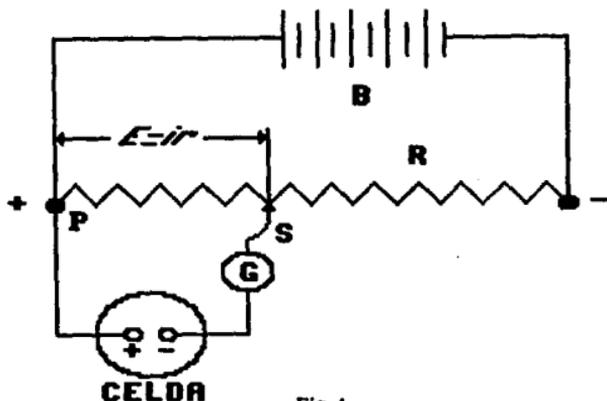


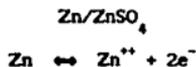
Fig A

Desde el punto de vista termodinámico es posible expresar el proceso de corrosión en términos de diferentes cantidades de energía. El estudio de los cambios de energía asociados con reacciones químicas nos da la posibilidad de saber si hay o no corrosión natural, pero no nos dice nada acerca de la velocidad de corrosión o de la forma en la cual ocurre.

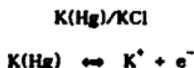
TIPOS DE ELECTRODOS

Los electrodos pueden dividirse en tres grupos, de acuerdo con las fases que se ponen en contacto.

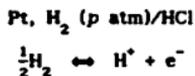
Electrodos de primera especie: Incluye los electrodos cuyos iones son determinantes del potencial. Entre ellos se cuentan los electrodos metálicos. Por ejemplo:



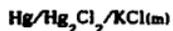
Los electrodos de amalgama.



Finalmente los electrodos gaseosos.



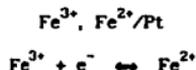
Electrodos de segunda especie: Consisten en tres fases. El metal se halla cubierto de una sal poco soluble y sumergido en una solución que contiene un ion de esa sal. Aquí, éste es el determinante del potencial, por ejemplo, el electrodo de calomel.



la reacción de electrodo es:



Electrodos de oxidación-reducción: En estos electrodos los estados oxidado y reducido de un par redox se encuentran como iones en la disolución y el intercambio de electrones se produce en la superficie del metal inerte, por ejemplo:



ELECTRODOS EMPLEADOS

Se empleó para la determinación del pH un electrodo doble de vidrio el cual consiste en un tubo de vidrio lleno con una solución diluida de HCl; el electrodo es de plata cubierto con cloruro de plata (AgCl). La parte inferior del bulbo se hace lo más delgada posible (membrana).

Este electrodo funciona como una celda de concentración. Si las soluciones dentro y fuera de la membrana de vidrio difieren en concentración de H^+ , se producirá una diferencia de potencial a través de la membrana, esta diferencia de potencial dependerá del pH de la solución exterior según la ecuación:

$$E = E' - \frac{2.303 RT}{F} \text{pH}$$

donde E' es una constante que depende del electrodo de referencia empleado (en este caso del electrodo saturado de calomel) y de las características de cada electrodo de vidrio.

Entre los electrodos comunes usados para medir el pH, el de vidrio es el más conveniente. No se afecta por agentes oxidantes o reductores ni por cualquier otro material presente en la solución.

El electrodo de referencia empleado en las celdas de corrosión y usado en este trabajo es el electrodo saturado de calomel.

La elección de este tipo de electrodos en una situación particular depende de las sustancias en solución; si el sistema electródico de interés consta de un metal-ión metálico, podemos usar convenientemente un electrodo de metal-sal insoluble-anión.

La reacción de semicelda del electrodo de calomel es:



A 25°C , el potencial de este electrodo es:

$$E = 0.2676 - 0.05915 \log a_{\text{Cl}^-}$$

El electrodo saturado de calomel es además relativamente fácil de construir (1,2).

SERIE GALVANICA

En el proceso de corrosión se involucra la remoción de un electrón o electrones de los átomos del metal para formar un ión y esto debe ser asociado a algún cambio de energía en el proceso.



Cuando un metal con una alta energía de reacción (ánodo) está en un electrolito y es conectado, mediante un conductor eléctrico, a otro de energía de reacción baja (cátodo) en el mismo electrolito, los electrones fluirán del nivel de energía alto al bajo; este flujo de electrones constituye una corriente eléctrica (fig. 1).

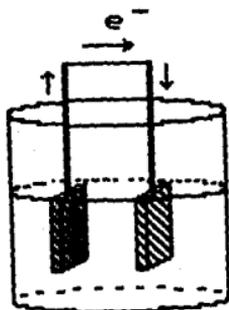


fig. 1

Si un voltímetro de alta resistencia es conectado a través de la celda, este mostrará la diferencia de potencial (E) entre los dos metales. Esta es una medición de la tendencia relativa de los metales a corroerse en un medio particular. Haciendo estas mediciones de potencial eléctrico, puede escribirse una lista de metales y aleaciones para un electrolito dado como puede ser el agua de mar, con aquellos que tienen gran tendencia a corroerse en un extremo y aquellos con menor tendencia a corroerse en el otro extremo. Esta lista se conoce como serie galvánica (tabla 1.)

TEORÍA TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN.

Tanto en la serie galvánica como en la serie electromotriz se representan las tendencias termodinámicas de varios elementos para reaccionar en un medio dado, entre más negativo sea el valor del potencial (E) mayor será la tendencia del metal a corroerse. Por ejemplo, en la serie electromotriz vs. H^+/H_2 , el zinc tiene un valor de potencial más negativo que el del cobre.

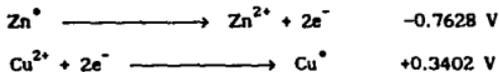


TABLA No. 1

Serie galvánica en agua de mar a 25°C (3).

METAL	E.S.C. (V)
ZINC	1.03*
ALUMINIO (ALCLAD 3S)	0.94
ALUMINIO 3S-H	0.79
ALUMINIO 6S-H	0.76
HIERRO FORJADO	0.61
ACERO AL CARBON	0.61
ACERO SS 430 (17% Cr)	0.57
ACERO FORJADO CON NI (20% NI)	0.54
ACERO FORJADO CON NI (30% NI)	0.46
COBRE	0.36
BRONCE TIPO G	0.31
CUPRONIQUEL 90-10 (0.8% Fe)	0.28
CUPRONIQUEL 70-30 (0.47% Fe)	0.25
NIQUEL	0.2
ACERO SS 410 (13% Cr)	0.15
TITANIO COMERCIAL	0.15
PLATA	0.15
MONEL	0.08

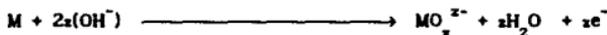
* POTENCIALES NEGATIVOS DE MEDIA CELDA REFERIDOS AL E.S.C.

Las reacciones representan la corrosión del zinc balanceadas por la reducción del cobre.

La serie electromotriz tiene severas limitaciones, ya que no toma en cuenta la naturaleza de la película formada sobre el metal bajo una variedad de condiciones, solo toma el equilibrio electroquímico entre el metal y uno de sus cationes.



Esta reacción solo depende del potencial, si este metal se encuentra en un electrolito como el agua, las posibles reacciones serían:



En la primera reacción se forma un hidróxido del metal que puede ser una película protectora, adherente y de baja solubilidad, mientras que la segunda reacción representa la corrosión del metal en un medio alcalino. Estas reacciones están equilibradas con respecto a "e⁻" y son dependientes del potencial, pero también están en equilibrio con H⁺ u OH⁻, lo que las hace depender también del pH:

Otras reacciones pueden ser:



Como se puede observar en las reacciones anteriores, estas no se encuentran en términos de "e⁻", (electrones en juego) por lo tanto no dependen del potencial, pero si contiene los términos de H⁺ y OH⁻ lo que las hace dependientes del pH.

Con base en lo anterior, es necesario considerar más de un dato en la serie electromotriz para tener un conocimiento más profundo de la corrosión, además de considerar la relación existente entre el potencial y el pH.

El equilibrio entre el pH y el potencial fue propuesto por M. Pourbaix en forma de diagramas de E-pH; a estos diagramas se les denomina diagramas de Pourbaix. Uno de los más utilizados es el diagrama del sistema Fe-H₂O (fig. 2) y esto se debe a que la mayoría de las estructuras metálicas en el mundo son de hierro y sus aleaciones. Los diagramas para el hierro son complejos, afortunadamente es posible utilizar un diagrama simplificado tomando en consideración las siguientes reacciones.

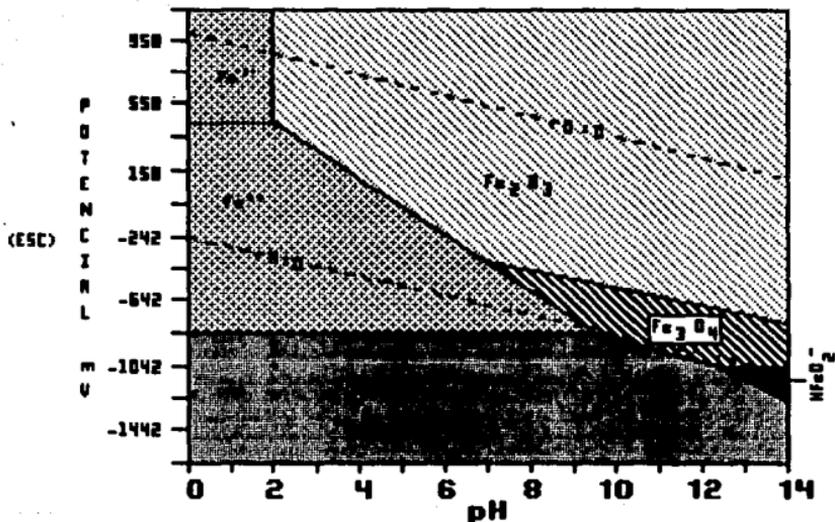
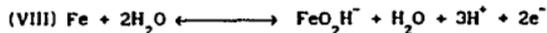
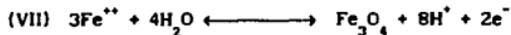
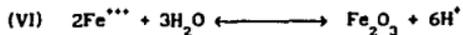
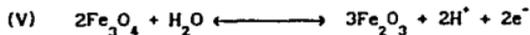
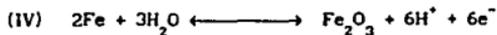


fig. 2 (a)

Si el potencial del acero inmerso en agua a pH 7 (fig. 3) es medido usando un electrodo de hidrógeno (valor marcado en el diagrama con un asterisco), se pueden observar tres posibles zonas, inmunidad, pasivación y corrosión.

Primero, si el potencial del acero es cambiado en dirección negativa, este entra en la zona de inmunidad. Esto sugiere desde el punto de vista termodinámico, la posible utilización de protección catódica.

Segundo, si el potencial del metal es cambiado en dirección positiva hasta que el metal entre en la zona de pasivación, es posible la utilización de protección anódica.

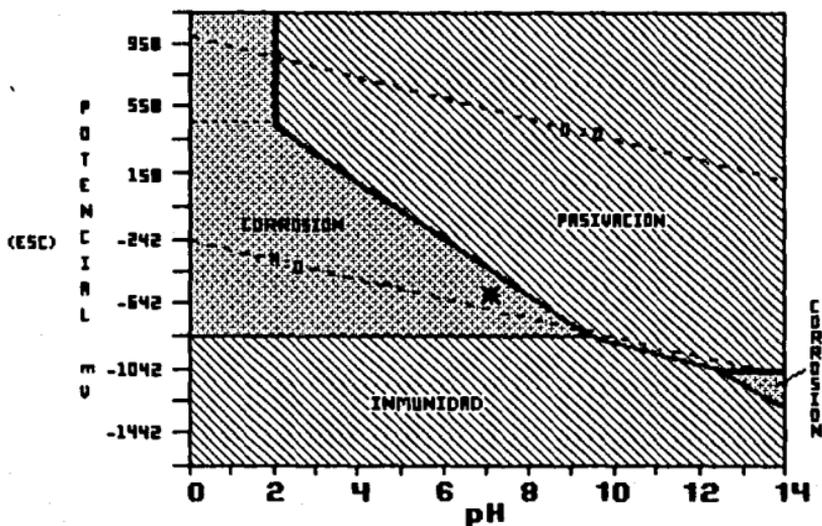


fig. 3 (5)

El pH del electrolito puede ser ajustado para que el metal entre en el dominio de la pasivación (inhibidores).

Tercero, si el metal se mantiene en el punto marcado con el asterisco o se disminuye el pH, se está en la zona de corrosión (3).

CORROSIÓN

Para evaluar los daños producidos por la corrosión resulta conveniente clasificarla según su forma de ataque:

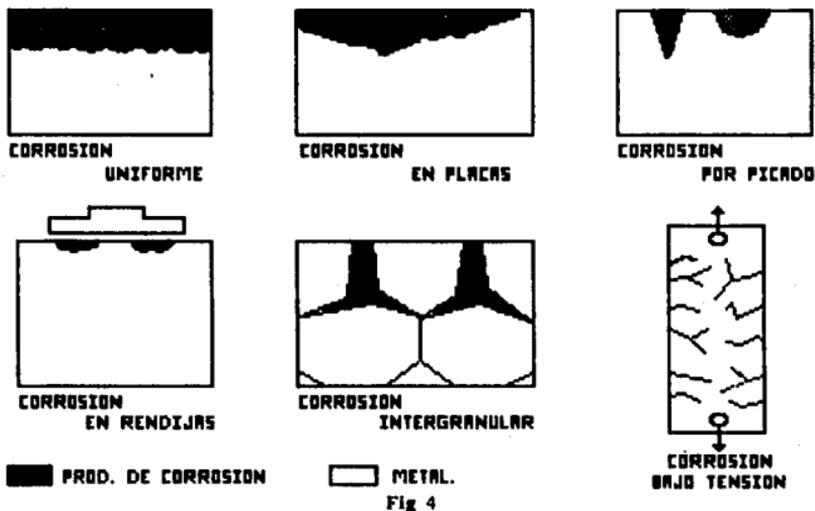
Corrosión uniforme: El ataque se lleva a cabo en forma homogénea sobre toda la superficie metálica, sin que haya una zona particular de ataque, y su penetración media es igual en todos los puntos.

Corrosión en placas: Este tipo de corrosión se presenta aun como de tipo uniforme, sin embargo hay pequeñas zonas en las que el ataque se extiende un poco más.

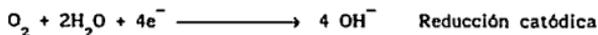
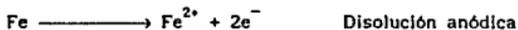
Corrosión por picado: Este tipo de ataque es de los más peligrosos, ya que se localiza en puntos aislados de la superficie metálica y se puede propagar hacia el interior del metal, en ocasiones formando tuneles microscópicos.

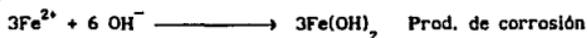
Corrosión intergranular: Se presenta como una franja estrecha de ataque que se propaga a lo largo de los límites de grano.

Corrosión bajo tensión: Se presenta cuando el metal esta sometido a la acción simultanea de un medio corrosivo y a fuerzas mecánicas de tracción (fig. 4). Este ataque se propaga hacia el interior del metal, hasta que las tensiones se relajan o el metal se fractura (6).



Para que el proceso de corrosión se realice, necesitamos de un ánodo, un cátodo y un electrolito. Considerando (en el mejor de los casos) un electrolito homogéneo tal como el agua y un ánodo de hierro entonces el mecanismo de corrosión será el siguiente:





En ausencia de oxígeno la reducción catódica usual es la reducción de los protones del agua:



La relación de estas es limitada a soluciones de pH neutro, en tal caso se presenta un proceso de corrosión moderado. Sin embargo, un criterio importante, son las reacciones anódicas y catódicas. Es importante también saber que otros factores intervienen en el proceso de corrosión, tales como la heterogeneidad de la superficie metálica, variación de la concentración de oxígeno del medio y la concentración de aniones agresivos tanto en la solución como en la superficie metálica (7).

CORROSIÓN MICROBIANA

La corrosión microbiana se define como el deterioro de los materiales metálicos por medio de la acción directa (sobre el metal) o indirecta (modificación del medio) de los microorganismos, ya que estos actúan de manera importante al acelerar un proceso ya establecido o al crear condiciones favorables para que se produzca dicho fenómeno (8).

Para que éste tipo de corrosión se genere se requieren ciertos factores, los cuales son comentados a continuación:

MATERIALES (9)

1. Mala selección y composición incorrecta.

(a) Alta concentración de algunos elementos, como el carbón en acero inoxidable.

(b) Baja concentración de elementos necesarios o deseables como el titanio para la estabilización del acero inoxidable, el arsénico en bronce o el fierro en aleaciones cobre-níquel.

2. Susceptibilidad para formas peculiares de corrosión.

A. Intergranular.

B. Por tensión.

C. Por picado.

3. Condiciones incorrectas de operación.

A. Mal tratamiento térmico.

(a) Temperatura incorrecta, tiempo o proporción de enfriamiento.

(b) Atmósfera incorrecta.

4. Mala fabricación.

- A. Superficies agrietadas.
- B. Protuberancias o rasgado.
- C. Tensión residual.
- D. Juntas de materiales impropios.
- E. Contaminación de la superficie.
- F. Mal recubrimiento en el metal.

5. Combinación incompatible de metales.

- A. Efectos galvanicos.
- B. Productos de corrosión.
- C. Corrientes parásitas.

Estos factores son muy importantes, la estructura, las alteraciones superficiales, el deterioro mecánico que presente el material propicia el inicio del proceso de corrosión. Una vez iniciado el ataque se observa la acción que posteriormente desempeñarán las baterías (10).

II. CONDICIONES DEL MEDIO (9)

1. Temperatura.

- A. Moderada (ambiente).

2. Velocidad de flujo (solo en agua).

- A. Alta.
- B. Baja.
- C. Irregular.

3. Medio oxidante.

- A. Alto.
- B. Bajo.

4. Contaminantes.

- A. Oxidantes.
- B. Reductores.
- C. Sales metálicas como el cobre o mercurio.

5. pH del medio.

- A. Alto.
- B. Bajo.

6. Composición química del medio.

- A. Cantidad de oxígeno disuelto.
- B. Materia orgánica presente.
- C. Sales inorgánicas.

La composición química del medio desempeña una función de primer orden. El contenido de oxígeno y de gas carbónico en el medio llevará a la formación de óxidos y de carbonatos. Además de que el oxígeno favorecerá el desarrollo de microorganismos aerobios, mientras que el gas carbónico sirve como fuente de carbono para las bacterias autótrofas.

La presencia de iones minerales tales como el azufre, el hierro, nitrógeno, fósforo, etc., en forma de sales provee de una fuente alimenticia necesaria para el crecimiento de las bacterias (los utilizan en sus vías metabólicas para la obtención de energía). La presencia de materia orgánica en el medio también es utilizada como fuente de carbono para bacterias quimioorganótrofas.

La temperatura es otro de los factores importantes, debido a que cada microorganismo posee un intervalo de temperatura óptima para su crecimiento, generalmente el intervalo de temperatura se encuentra alrededor de 25 a 30°C.

El pH juega un papel muy importante ya que la acidez o alcalinidad del medio tienen al principio una acción directa sobre la superficie metálica, posteriormente, de acuerdo con el grado de pH presente, se favorece o se inhibe el desarrollo de las bacterias. En términos generales el pH se encuentra alrededor de la neutralidad (10).

MICROORGANISMOS (9)

1. Hongos.
2. Algas.
3. Levaduras.
4. Bacterias.
5. Acción de los microorganismos
 - A. Directa en las reacciones de corrosión.
 - B. Indirecta (modificación del medio).

Los microorganismos se clasifican en 4 grupos generales: (1) Hongos, (2) Algas, (3) Levaduras, (4) bacterias. Estos grupos representan toda la flora y fauna microbiana, de los cuales ciertas especies pueden causar serios problemas de corrosión debido a su acción metabólica.

Los mecanismos de corrosión inducida por las bacterias no son completamente conocidos, sin embargo se sabe que tienen cierta influencia sobre el metal y sobre el medio (tabla 2)

TABLA 2

1. Producción de ácidos inorgánicos, como el ácido sulfúrico, ácidos orgánicos como el fórmico y acético.
2. Destrucción de películas protectoras (recubrimientos).

3. Creación de celdas de corrosión (celdas de aireación diferencial) y celdas de concentración iónica por ejemplo.
4. Producción de ácido sulfhídrico.
5. Concentración de aniones y cationes.
6. Iones metálicos oxidados.
7. Sitios de despolarización catódica por consumo de hidrógeno.
8. Fallas de equipo como torres de enfriamiento, líneas de agua, intercambiadores de calor, etc.

Los microorganismos corrosivos los podemos clasificar en 6 grupos generales:

1. Productores de ácido. Algunos microorganismos pueden transformar los compuestos de azufre a ácido sulfúrico; a pH menores de 2 se pueden encontrar activas las bacterias oxidantes de azufre. Otros pueden producir ácidos orgánicos a partir de compuestos orgánicos.

2. Productores de moho. Son principalmente hongos.

3. Formadores de lodos. Ciertas especies de bacterias, algas, hongos y levaduras pueden producir vesículas gelatinosas y lodos provocando celdas de concentración, precipitación de sales y fallas en equipo.

4. Reductores de sulfato. Tal vez el microorganismo más conocido en corrosión, estos reducen los sulfatos a sulfuros y producen sitios de despolarización catódica en la superficie metálica por consumo de hidrógeno.

5. Consumidores de hidrocarburos. Virtualmente los microorganismos se pueden alimentar de hidrocarburos y pueden producir la ruptura de películas de pintura y recubrimientos orgánicos.

6. Oxidantes y concentradores de iones metálicos. Las bacterias del hierro y del manganeso son los ejemplos más importantes de este grupo. Estos generalmente producen grandes depósitos, crean celdas de corrosión y crean habitats para otros microorganismos corrosivos (11).

Virtualmente los microorganismos están presentes en todos los suelos y agua (agua dulce y agua salada), al igual que en un intervalo de pH de 2 a 10 y en un intervalo de temperatura de 5° a 50°C (algunos ejemplos se presentan en la tabla 3, sin embargo, existe en la literatura (30, 31) datos más completos sobre todos los microorganismos que causan problemas de corrosión). Desde luego existen sus excepciones.

TABLA 3
MICROORGANISMOS QUE INFLUYEN EN LA CORROSION

Grupo y ejemplo	Oxígeno	Compuesto Inorgánico	Producto final del metabolismo	Habitat	Rango de pH Optimo	Maximo	Temperatura Optima (°C)
Oxidantes de Azufre: Thiobacillus thiooxidans	Aerobica	Azufre, Tiosulfato.	Acido sulfurico.	Suelo, Agua.	2-4	0.5-6	28-30
Oxidantes de Tiosulfato: Thiobacillus thioparvus	Aerobica	Tiosulfatos, Azufre.	Azufre, Acido sulfurico.	Suelo, Agua.	7	4.5-8	28-30
Ferrobacterias: Crenothrix, Leptotrix y Gallionella	Aerobicas	Iones ferrosos, Manganeso, Carbonato.	Oxidos ferricos, Oxidos de manganeso.	Agua	8	5-10	25
Reductora de Nitratos: Thiobacillus denitrificans	Anaerobico facultativo	Tiosulfatos, azufre, sulfuros.	Sulfatos	agua, tierra.	7-9	5-10	30
Aceptores de Hidrogeno Hydrogenomonas	Microaerofilico	Hidrogeno	Agua	Tierra, agua.	7	-	28-30
Reductora de sulfatos Desulfocovrio desulfuricans	Anaerobia	Sulfatos, Tiosulfatos	Sulfuros	Suelo, agua	6-7.5	5-9	25-30

BACTERIA SULFATO-REDUCTORA

El microorganismo más importante que afecta la corrosión en agua de mar es la bacteria sulfato-reductora. Este microorganismo se desarrolla bajo condiciones anaerobias creadas bajo sedimentos marinos y voluminosos productos de corrosión formados por el fierro en agua de mar (13).

Existen dos géneros de bacterias sulfato-reductoras, la *Desulfovibrio* (no produce esporas) y la *Desulfotomaculum* (productora de esporas). El género más común es el *Desulfovibrio*, del cual prácticamente todas las bacterias de este género utilizan el lactato y el ión sulfato como fuentes de crecimiento, estas especies pueden utilizar otras fuentes de carbono tales como piruvato, colina, malato, formiato, acetato y glucosa, sin embargo es necesario el ión sulfato para su subsistencia.

La bacteria más conocida del género *Desulfovibrio* es la *Desulfovibrio desulfuricans* (tabla 4 y fig. 5), esta bacteria asimila el ión sulfato y lo integra a su metabolismo, como consecuencia libera iones sulfuro que atacan a la superficie metálica, además esta bacteria posee una enzima (deshidrogenasa), por lo que utiliza el hidrógeno catódico y como consecuencia causa despolarización (fig. 6)(14).

TABLA 4.

Desulfovibrio desulfuricans

Genero: Bacterias sulfato-reductoras.

Morfología: Bastoncillos curvos que miden de 0.5 a 1 micra de ancho por 1 a 5 micras de largo, presentan un flagelo en uno de los extremos.

Temperatura (°C): 25-30 (óptimo), límites 15-65.

pH: 6-7.5 (óptimo), límites 5-9



fig. 5

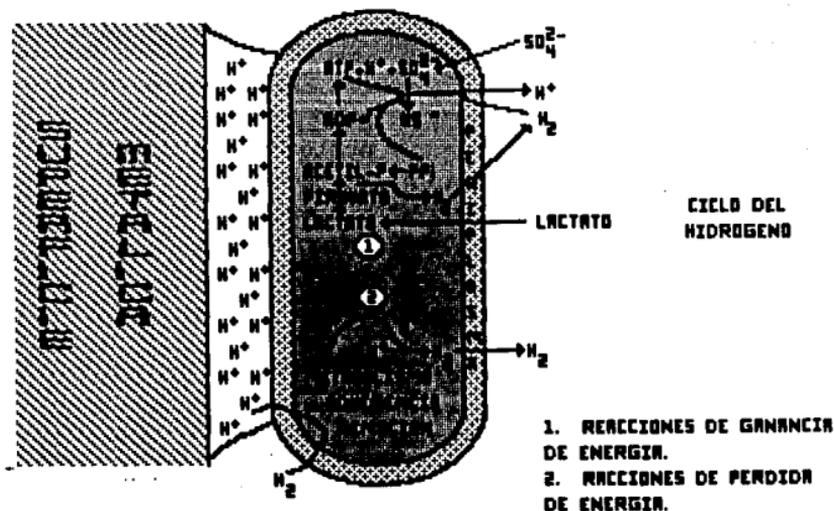


fig. 6 (17)

CORROSIÓN AEROBIA

La corrosión aerobia no parece ser un problema muy serio comparado con el de la corrosión anaerobia (15).

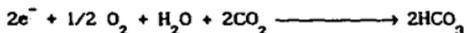
La colonización de la superficie metálica puede ser dada por un amplio intervalo de microorganismos aerobios, los cuales siempre favorecen la corrosión, debido a la formación de celdas de concentración y celdas de aireación diferencial. Esta colonización

causa problemas en los sistemas de calentamiento de agua, intercambiadores de calor, estructuras metálicas costeras, tanques de combustible, etc.(14)

La corrosión microbiana aerobia no se inicia directamente por los microorganismos, sino que cuando se establece el proceso, las bacterias aceleran o contribuyen a la formación de productos de corrosión. Las reacciones anódica y catódica en ausencia de bacterias pueden ser (en el caso de hierro):



ánodo



cátodo

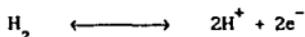
Una vez establecido este proceso de corrosión las bacterias de hierro pueden transformar el ión ferroso en un producto gelatinoso (óxidos férricos hidratados) y crear condiciones favorables para las celdas de aireación diferencial (15).



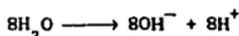
CORROSIÓN ANAEROBIA

Una corrosión significativa de los metales ferrosos no se supone en un ambiente libre de oxígeno, cerca de pH neutro, ni que dos reacciones catódicas comunes provoquen una corrosión sustancial. Sin embargo, en la práctica, frecuentemente se presenta una corrosión severa que puede llegar a tener órdenes de magnitud más grandes que las experimentadas bajo condiciones normales de aireación.

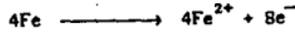
Alrededor de 1939, investigadores Holandeses (Von Wolzogen Kühr y Van der Vlugt) plantean que la corrosión puede ser atribuida a la actividad de bacterias sulfato-reductoras, las cuales son anaerobias estrictas y que tienen la habilidad de utilizar el hidrógeno catódico por medio de una enzima deshidrogenasa, para la asimilación de la reducción del ion sulfato, por lo que ellos postulan que la hidrogenasa cataliza la oxidación reversible del hidrógeno molecular (*fig. 7*).



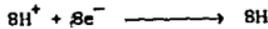
Von Wolzogen Kühr y Van der Vlugt proponen el siguiente mecanismo para la corrosión anaerobia (16):



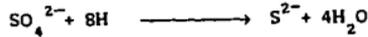
(Disociación electrolítica del agua)



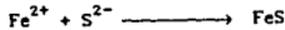
(Reacción anódica)



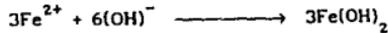
(Reacción catódica)



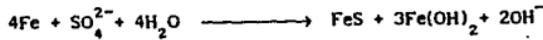
(Depolarización catódica por bacterias Sulfato-reductoras)



(Producto de corrosión en sitio anódico)



(Producto de corrosión en sitio anódico)



(Ecuación global)

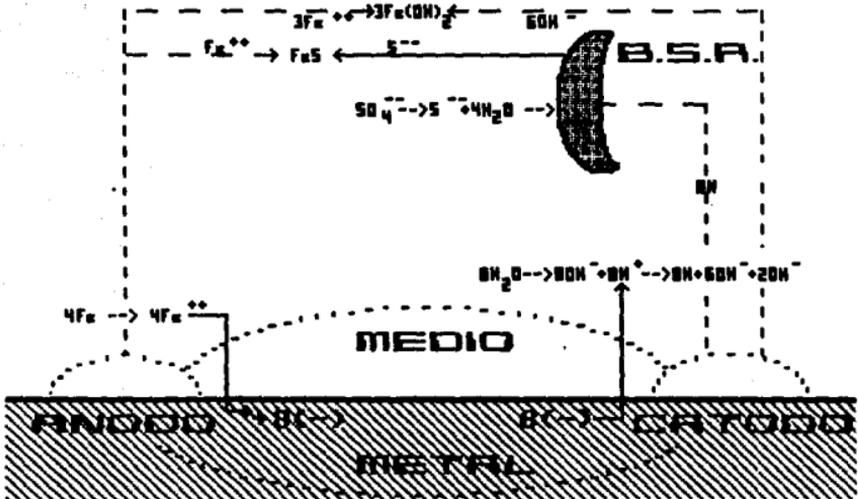


fig. 7 (19)

Como se puede observar, la relación existente entre el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y el FeS es de 3:1, sin embargo, en numerosos casos esta relación no se cumple, siendo esta de 1:1 hasta 20:1.

Miller y Tiller muestran que existe una serie de factores que contribuyen a que esta relación no se cumpla del todo y estas son:

Utilización del hidrógeno por la bacteria sulfato-reductora.

Despolarización catódica por FeS .

Prevención de una película protectora de sulfuros debido a un exceso de iones ferrosos producidos.

Estimulación anódica de iones sulfuro.

Formación de celdas de concentración locales (oxígeno).

Crecimiento, en medios aeróbicos, de bacterias en el interior de tubérculos, los cuales tienen deficiencia en oxígeno.

Formación de películas de FeS sugeridas como corrosivos directos para el hierro y el acero, dependiendo de la concentración estequiométrica de los sulfuros.

Desafortunadamente este mecanismo no explica la naturaleza corrosiva del H_2S y/o del FeS como productos de corrosión, sin embargo, Horvatch et al (7) muestran que la naturaleza corrosiva del sulfuro de hierro puede explicarse por medio de la evaluación del diagrama

potencial-pH para el sistema Fe-S-H₂O (fig. 8). En este diagrama se muestra que la formación del sulfuro de hierro se lleva a cabo a potenciales más negativos que la formación de óxidos de hierro, lo que indica termodinámicamente, es que la adición de azufre al sistema Fe-H₂O parece incrementar la corrosión del hierro.

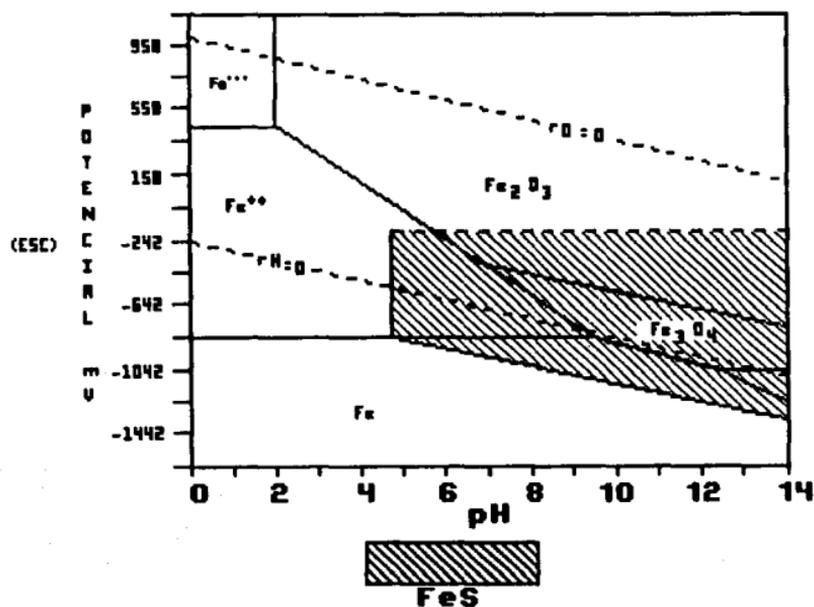


fig. 8

Los productos de corrosión formados como primera etapa son polisulfuros de hierro y siderita (FeCO_3), solamente la siderita es protectora, pero ambas sufren transformaciones debido a la concentración de sulfuros, hacia greita (Fe_3S_4) y pirita (FeS_2), sin embargo, si en dado momento este metal se pone en condiciones aeradas, los productos de corrosión sufren una transformación hacia óxidos hidratados (fig. 9).

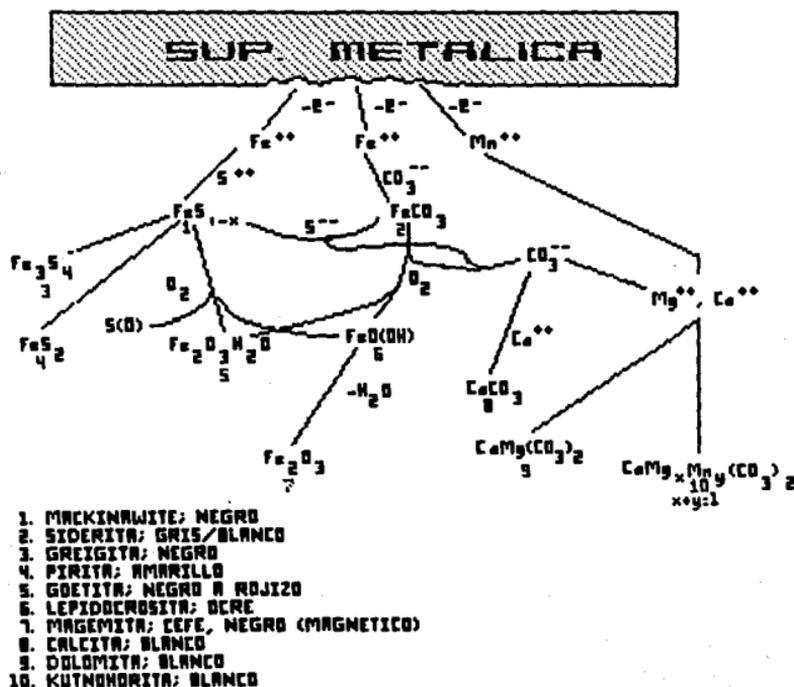


fig. 9 (20)

En la práctica los efectos de los ciclos anaerobios-aerobios suelen ser más importantes, debido a que estos se acercan más a las situaciones de campo, en la cual la corrosión por picado suele ocurrir durante estos procesos. Obviamente, el oxígeno juega un papel importante en los procesos de corrosión totales, ya sea directa o indirectamente (18).

CAPITULO 2

TECNICAS DE ANALISIS EMPLEADAS

**TÉCNICAS DE ANÁLISIS EMPLEADAS PARA DETERMINAR
LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.**

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

Es conocido que la luz absorbida por una molécula puede ser utilizada en tres formas diferentes.

- a) Para causar una excitación electrónica.
- b) Para causar cambios en el movimiento vibracional.
- c) Para causar cambios en el movimiento rotacional.

Se encuentra en la práctica que solamente la luz visible y ultravioleta tienen suficiente energía para producir cambios en los niveles de energía de los electrones en una molécula.

La radiación infrarroja, por eso, solamente es capaz de producir cambios en los estados vibracionales y rotacionales de la molécula ya que estos cambios de estado están asociados a la absorción de pequeñas cantidades de energía.

La radiación de infrarrojo lejano, generalmente, solo tiene suficiente energía para producir cambios en el estado rotacional de una molécula. Por otra parte, el cambio del estado vibracional, producido por absorción de radiación infrarroja en la región de 4000 a 400 cm^{-1} , está acompañado de cambios rotacionales en la molécula.

Básicamente el espectro de infrarrojo consiste de dos secciones.

- a) La región donde los grupos funcionales absorben.

b) La región donde aparecen picos debido a la torsión y vibración general de toda la molécula conocida como región de huella digital.

Resumiendo, se puede decir que la espectroscopía infrarroja es una técnica instrumental utilizada para la identificación o verificación de la estructura tanto de moléculas orgánicas como inorgánicas.

El espectrofotómetro consiste esencialmente de una fuente de radiación infrarroja, un compartimiento de muestra, un monocromador, detector, una rendija, un atenuador y un sistema de registro (21).

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

El análisis térmico puede definirse como: "la medición de cambios en propiedades físicas o químicas de los materiales en función de la temperatura". Estas propiedades pueden ser: coeficientes de expansión térmica, dureza, calor específico, o algunos eventos térmicos (cambios de fase, polimorfismo, fusión, cristalización, descomposición etc.).

Una de las técnicas de análisis térmico es la denominada Análisis Térmico Diferencial *DTA* (Differential Thermal Analysis). En donde la diferencia de temperatura (ΔT) entre la muestra y la

referencia (material inerte) es medida en función del cambio de temperatura; esta diferencia (ΔT) debe ser igual a "cero", a menos que la muestra tenga un cambio térmico.

Para poder emplear esta técnica es necesario que la muestra (generalmente) tenga actividad térmica y que los cambios sean más o menos rápidos, ya que generalmente las velocidades de calentamiento o enfriamiento usadas son de 1 a 20 °C/min. y si los cambios necesitan mucho más tiempo que estas velocidades no se podrán ver en el análisis térmico.

En el Análisis Térmico Diferencial la temperatura de la muestra se compara con un material de referencia térmicamente inerte durante un cambio de temperatura programado.

En la figura B se muestra como opera el Análisis Térmico Diferencial. Hay dos recipientes, en el cual uno contiene la muestra (M) y el otro la referencia (R) (usualmente se emplea Al_2O_3 por ser térmicamente inerte y tener p.f. aproximado de 2050°C) y los dos recipientes se colocan en un horno o sobre un bloque de calentamiento.

Un juego de termopares iguales se conecta en la muestra y la referencia, de manera que estas tengan la misma temperatura por lo tanto el voltaje resultante de los termopares será cero. De todas maneras si la muestra tiene un cambio, la temperatura de ésta será diferente de la referencia y dará un pico en una gráfica ΔT vs. T.

Estos picos pueden ser de naturaleza endotérmica o exotérmica; si ($T_m - T_r$) es negativo, la muestra deja de calentarse y

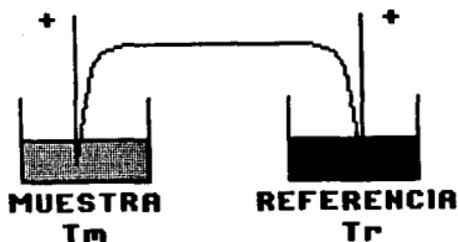


figura B

el evento es endotérmico (ejemplos: fusión, ebullición, sublimación, cambios de fase cristalinos etc.); si $(T_m - T_r)$ es positivo la muestra se sobrecalienta y se tiene un evento exotérmico (ejemplos: oxidación, combustión, polimerización, etc.). En el enfriamiento se tiene, por supuesto: endotérmicas o exotérmicas opuestas, en caso de que el evento sea reversible.

El análisis térmico tiene una gran variedad de aplicaciones tales como caracterización de materiales, estabilidad térmica, hidratación-deshidratación, pureza, diagramas de fase, etc., sin embargo, en el caso de que se desconozca totalmente la muestra, no es recomendable realizar primero el análisis térmico; deberá llevarse a cabo previamente otro tipo de análisis (22, 23).

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Esta técnica de difracción de rayos X es muy empleada para el análisis estructural de polvos cristalinos, sin embargo, también nos puede dar información acerca de la naturaleza de la muestra (amorfa o cristalina).

Para fines analíticos, los rayos X se obtienen de tres formas:

A) Por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de alta energía.

B) Por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X, con objeto de generar un haz secundario de rayos X fluorescentes.

C) Por el empleo de una fuente radioactiva cuyo proceso de desintegración da por resultado la emisión de rayos X.

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal a cierto ángulo θ , una parte es dispersada por la capa de átomos de la superficie, éste fenómeno se conoce como difracción de rayos X. La fracción no dispersada de haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal, es una difracción de haz muy parecida a como la radiación visible es difractada por una rejilla de reflexión.

Para estudios de difracción, la muestra se reduce a un polvo homogéneo fino, de tal manera que la gran cantidad de pequeños cristales se orienten en todas las direcciones posibles; así cuando un haz de rayos X atraviesa el material, un número importante de partículas pueda presentar reflexión.

El registro de la difracción de rayos X puede hacerse de varias formas: registro fotográfico y registro electrónico. En el registro fotográfico se utiliza una película dispuesta dentro de una cámara de polvo. El registrador electrónico proporciona un registro que relaciona el ángulo del goniómetro donde se coloca la muestra con la intensidad relativa correspondiente al plano (24).

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

El objeto del microscopio electrónico es conseguir ampliaciones enormes de objetos pequeñísimos por observación visual o fotográfica.

Empleando un haz electrónico en lugar de ondas luminosas se puede obtener ampliaciones directas de hasta 25 000 diámetros y su poder resolutivo es grande.

Los electrones producidos por el cátodo de filamento incandescente son acelerados a través del ánodo, por un potencial de 50 000 a 250 000 volts. Después de que el haz de electrones ha pasado por el colimador, atravieza el objeto de examen y es selectivamente

absorbido o difractado por diferentes partes del espécimen. Luego el haz electrónico es amplificado por bobinas magnéticas (de objetivo y ocular), antes de aparecer en una pantalla fluorescente, o ser fotografiado para producir una micrografía electrónica.

La operación ha de tener lugar en un vacío elevado, porque el aire absorbe y dispersa los electrones.

La difracción de electrones producida por la muestra puede ser graficada, obteniéndose un espectro que presenta un análisis elemental de la muestra.

La información obtenida del microscópio electrónico es muy completa ya que nos puede dar un análisis elemental de la muestra así como la naturaleza de los cristales o de la superficie (imperfecciones, picaduras, aglomerados, etc.), además, este análisis también puede realizarse sobre una superficie localizada por apreciación visual (25, 26).

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

MICROORGANISMO EMPLEADO.

Se empleó una cepa pura (liofilizada) de bacteria sulfato-reductora *Desulfovibrio desulfuricans* (ATCC 27774), la cual se cultivó en un medio enriquecido con sulfatos (Apéndice 1). El medio seleccionado se denomina medio de Chantereau, el cual tiene como finalidad el activar la bacteria liofilizada y así poder inducir la corrosión. Se incubó en dicho medio durante 96 hrs. a 37°C y en anaerobiosis (se empleó GAS-PACK para provocar la anaerobiosis), para así tenerla en la fase de máximo desarrollo (figura 10).

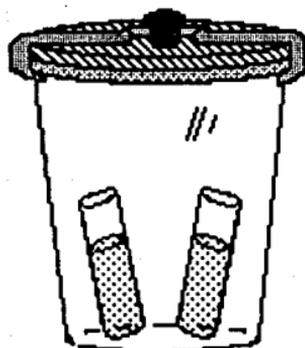


Figura 10.

ELECTRODO DE TRABAJO (ÁNODO).

Se emplearán placas de acero estructural del tipo S.A.E. 1010 previamente pulidas con lija No.240 (experimento No. 01 y 02) y con

pulido a espejo (experimento 03, se pulleron con lija del No. 600 y posteriormente con alumina). La superficie expuesta al ataque es de 4 cm^2 (figura 11).

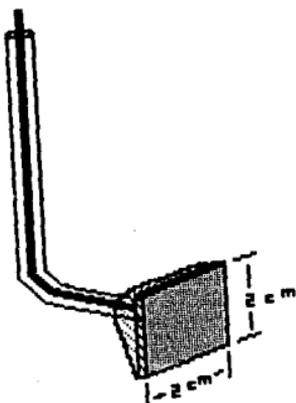


Figura 11.

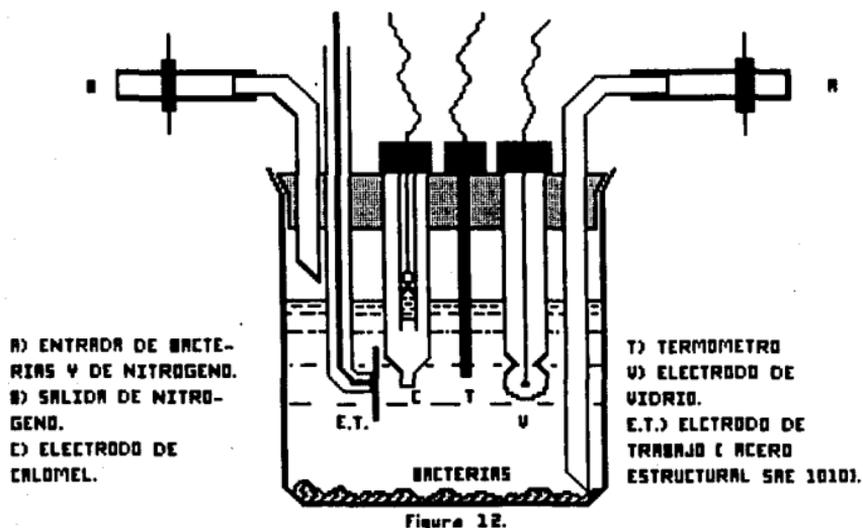
MEDIO CORROSIVO (ELECTRÓLITO).

Se empleó como electrolito agua de mar sintética, preparada según la norma del A.S.T.M. D1141-75 (27) (Apéndice 2).

CELDA DE CORROSIÓN.

Para evaluar el comportamiento de la corrosión inducida por la bacteria sulfato-reductora con respecto al tiempo se diseñó una celda de corrosión (celda con bacteria). Esta celda con bacteria está construida de tal forma que no haya aireación (figura 12), previamente se bombea nitrógeno por espacio de 30-40 minutos (para eliminar el

oxígeno disuelto en el agua de mar y así mantener la anaerobiosis), al término de este tiempo se inoculan con una jeringa esterilizada 15 ml del cultivo de bacteria *Desulfovibrio desulfuricans*. Al término de la adición de esta se cierra la celda con bacteria por medio de sus válvulas.



Para el experimento No. 1 se preparó una celda con bacteria (celda con bacteria 01), que tuvo como finalidad estimar el tiempo, en el cual ocurre el ataque y así tener un tiempo definido para las siguientes pruebas.

El experimento No. 2 se realizó teniendo tres celdas: dos con bacterias y una celda de control (celda con bacteria 02, 03 y celda de control 01 respectivamente). La celda de control se preparó de forma similar a la celda con bacteria, a la celda de control se le adicionó 15 ml de medio de cultivo de Chantereau esterilizado, y a las celdas con bacterias 02 y 03, 15 ml del mismo medio de cultivo pero con bacterias.

El experimento No. 3 se realizó con tres celdas: dos con bacterias y una celda de control (celda con bacteria 04, 05 y celda de control 02 respectivamente), la celda de control es preparado de igual manera que la anterior y a las tres se les determinó el pH.

EVALUACIÓN DEL POTENCIAL, pH Y TEMPERATURA.

Para realizar la evaluación de la diferencia del potencial (mV), pH y temperatura ($^{\circ}$ C) con respecto al tiempo se empleó un pHmetro digital JENWAY MOD. PHM6 (figura 13).

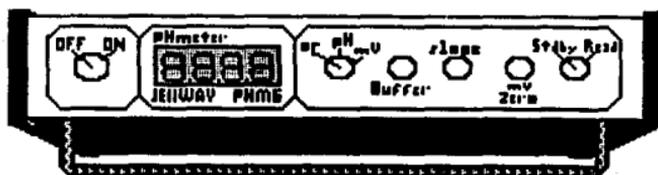


Figura 13.

La celda con bacteria (figura 12) se conectó al equipo de la manera siguiente: En la parte posterior del pHmetro (figura 14) donde se marca con mV, se conectó el electrodo de calomel saturado (E.S.C.) en la entrada inferior, el electrodo de trabajo se conectó en la entrada superior, el electrodo doble de vidrio (para medición de pH) se colocó en la entrada indicada con pH y el termopar en TEMP. PROBE.

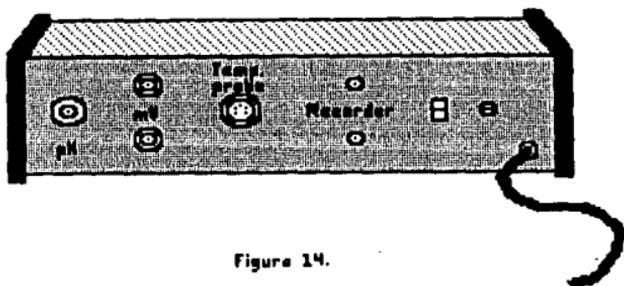


Figura 14.

ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE METÁLICA.

Para analizar el tipo de ataque que presenta la superficie metálica se empleó la microsonda (mencionada anteriormente), éste se realizó a diferentes aumentos y zonas localizadas. A este análisis se le denomina -análisis topográfico-.

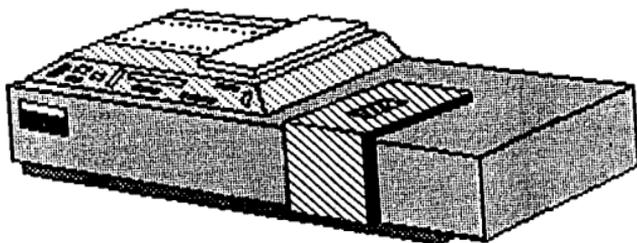
ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN.

Se realizaron varios análisis a los productos de corrosión, uno de ellos se realizó sobre la placa de acero y los demás como polvos.

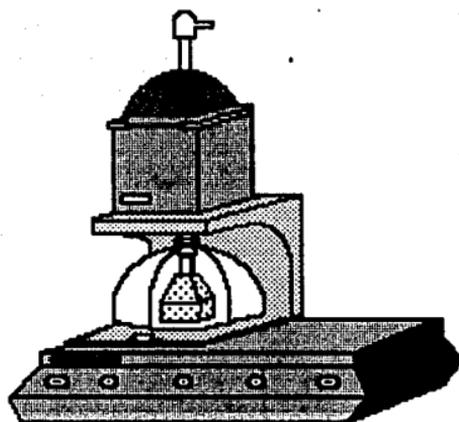
El análisis que se llevó a cabo sobre las placas de acero se realizó por la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (S.E.M.); el equipo empleado es una **Microsonda EG G Ortec System 5000** y se utilizó el programa para análisis elemental **Standardless ZAF Analysis Autozaf Vers. 3.08**, el análisis se realizó sobre una zona localizada por apreciación visual en la pantalla de la Microsonda.

Los análisis realizados sobre los polvos fueron: Análisis por espectroscopía de Infrarrojo, Difracción de rayos X y Termoanálisis (Análisis Térmico Diferencial).

Los equipos empleados fueron: un espectrofotómetro de infrarrojo (Figura 15) **PERKIN ELMER MOD 599B**, un difractor de rayos X **PHILLIPS MOD. LZ5** y un DTA (Análisis Térmico Diferencial) **DUPONT 990** (figura 16).



ESPECTROFOTOMETRO DE INFRAROJO
PERKIN ELMER
MOD. 599 B
Figura 15.



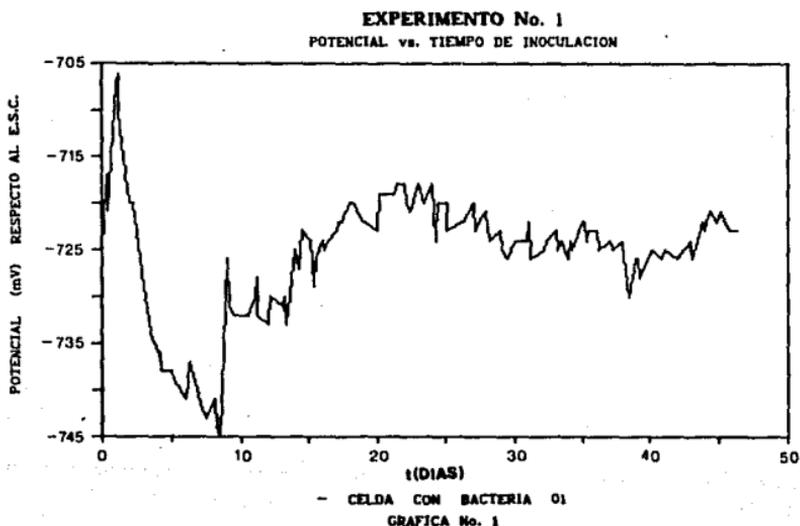
EQUIPO DE ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL
(D.T.A.)
DUPONT 990
Figura 16.

CAPITULO 4

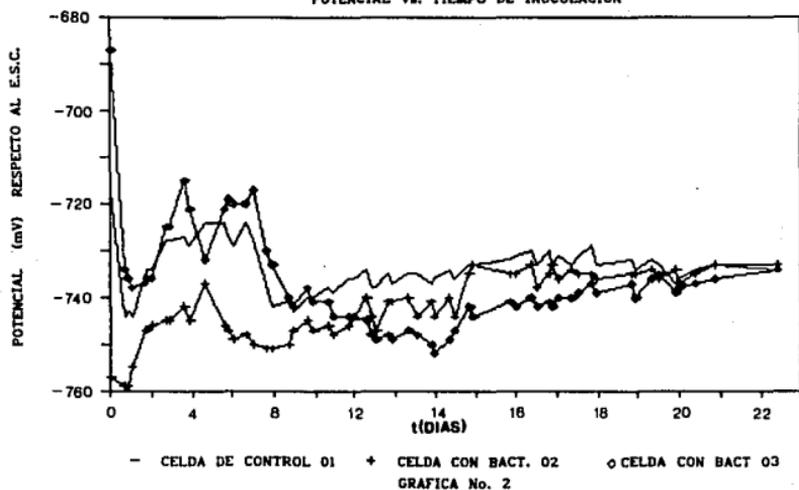
RESULTADOS EXPERIMENTALES

EVALUACIÓN DEL POTENCIAL.

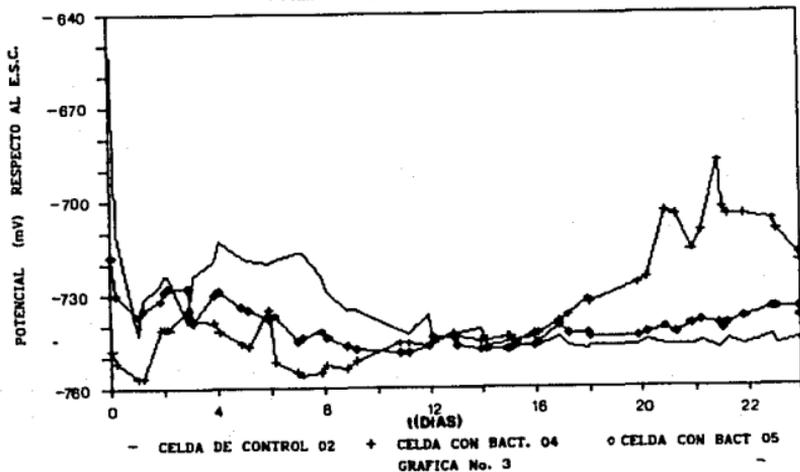
El experimento No. 1 se llevó a cabo por espacio de 47 días, gráfica No. 1, en el que se puede observar una variación apreciable del potencial en los primeros 8 días y posteriormente una aparente estabilidad, por lo que se decidió realizar los otros dos experimentos por espacio de 30 días aproximadamente, gráficas No. 2 y 3, en las cuales se observa que tienen la misma tendencia que la primera.



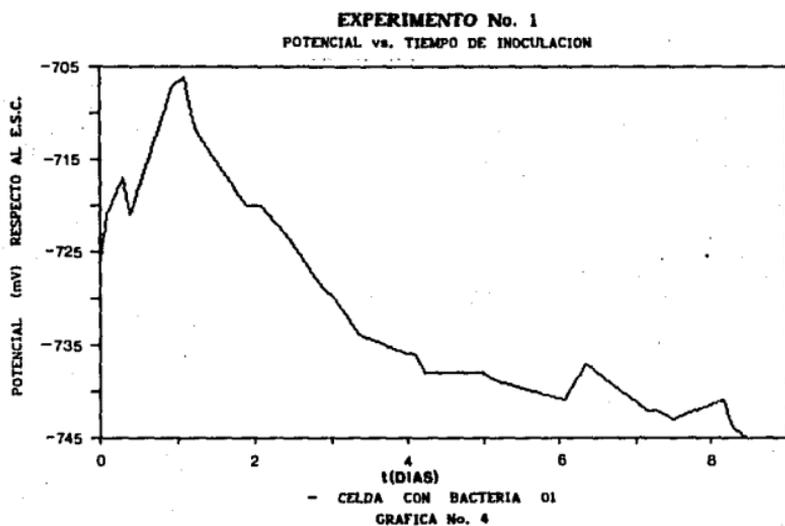
EXPERIMENTO No. 2
POTENCIAL vs. TIEMPO DE INOCULACION



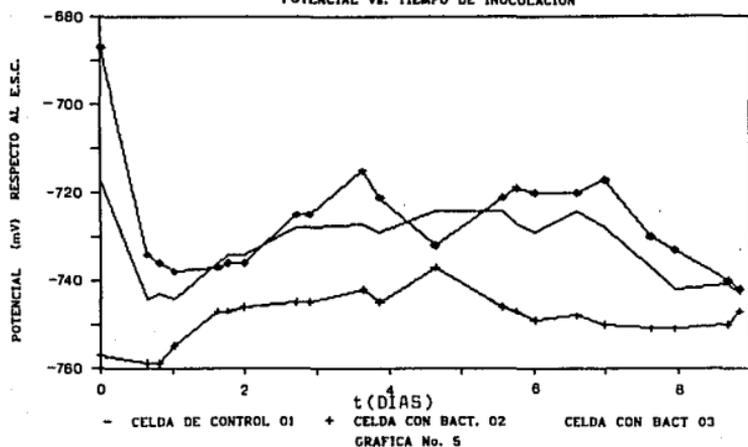
EXPERIMENTO No. 3
POTENCIAL vs. TIEMPO DE INOCULACION



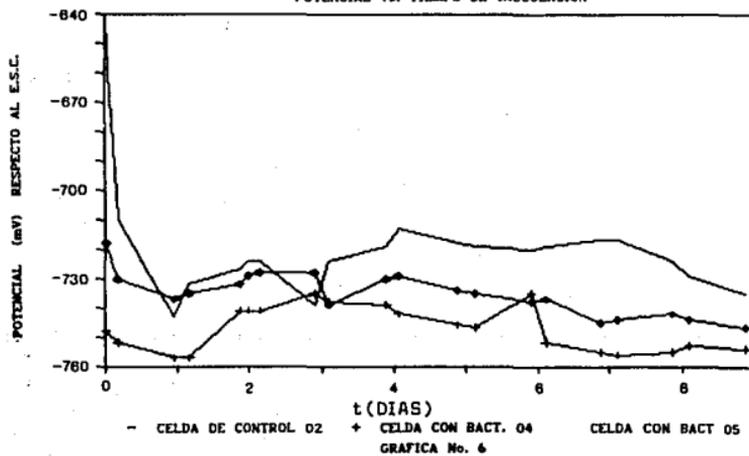
Las gráficas anteriores muestran que las diferencias de potencial más grandes ocurren en los primeros 8 días por lo que se decidió ampliar esta zona para analizarla, gráficas 4, 5 y 6.



EXPERIMENTO No. 2
POTENCIAL vs. TIEMPO DE INOCULACION

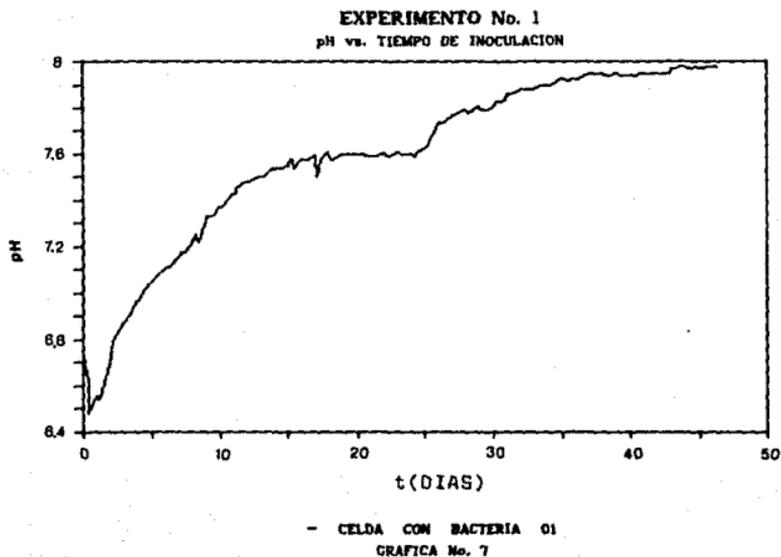


EXPERIMENTO No. 3
POTENCIAL vs. TIEMPO DE INOCULACION

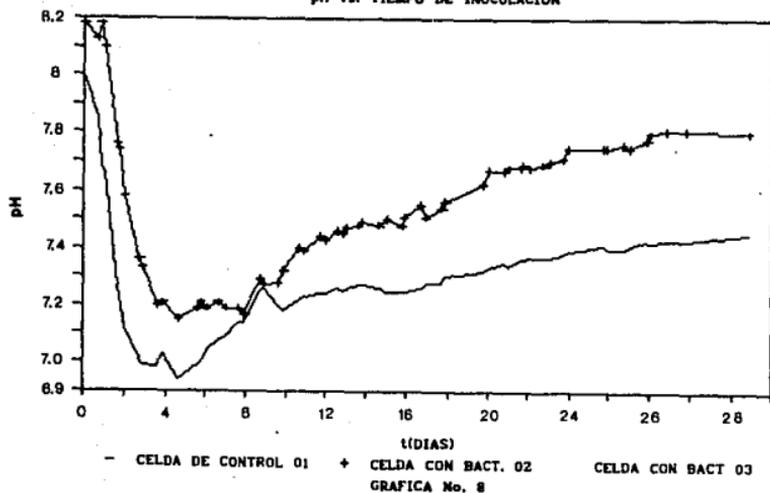


EVALUACIÓN DEL pH.

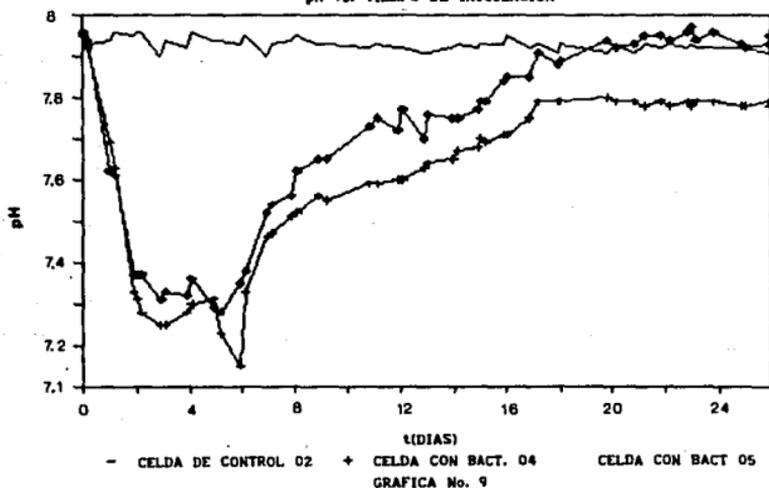
La evaluación del pH se realizó en los tres experimentos, ésta tiene como finalidad seguir el desarrollo bacteriano en función de su metabolismo (gráficas 7, 8 y 9), así como la construcción de gráficas pH vs. potencial de las celdas de corrosión (gráfica 10).

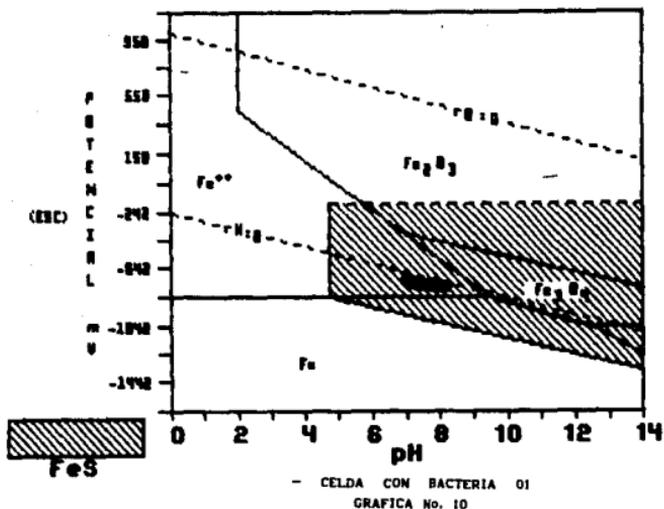


EXPERIMENTO No. 2
pH vs. TIEMPO DE INOCULACION



EXPERIMENTO No. 3
pH vs. TIEMPO DE INOCULACION

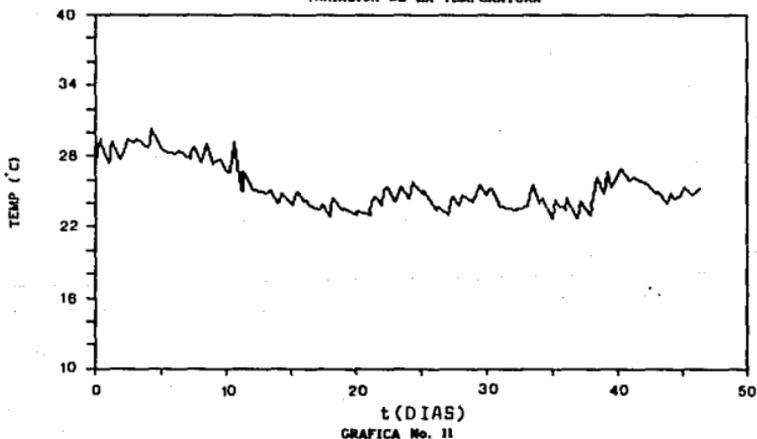




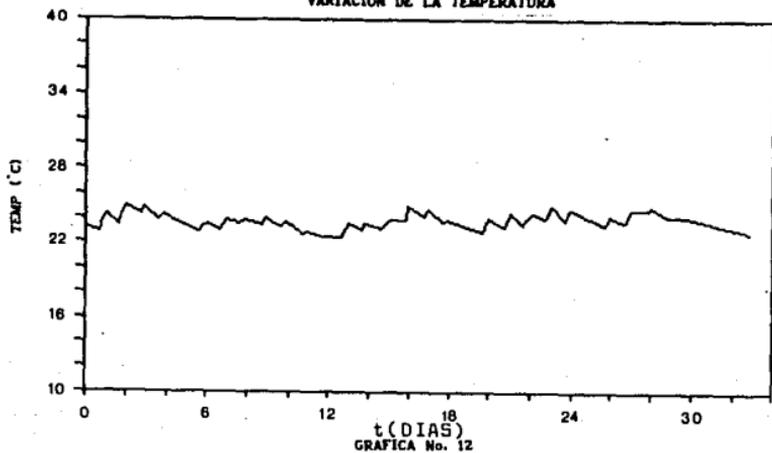
EVALUACIÓN DE LA TEMPERATURA.

La variación de la temperatura con respecto al tiempo de experimentación se muestra en las gráficas 11, 12 y 13.

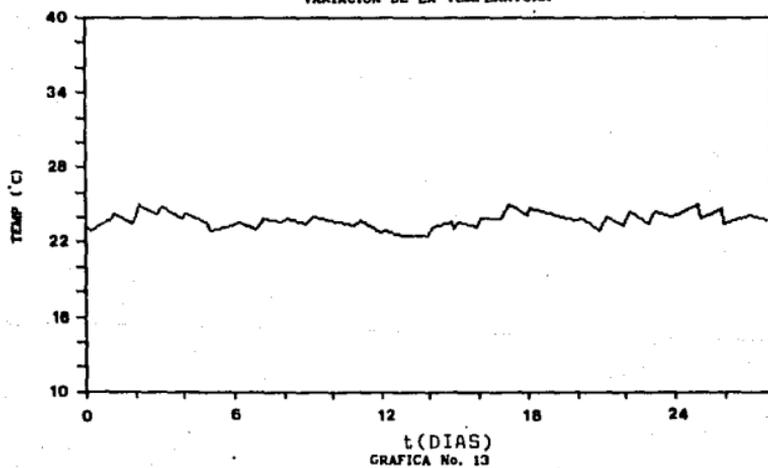
EXPERIMENTO No. 1
VARIACION DE LA TEMPERATURA



EXPERIMENTO No. 2
VARIACION DE LA TEMPERATURA

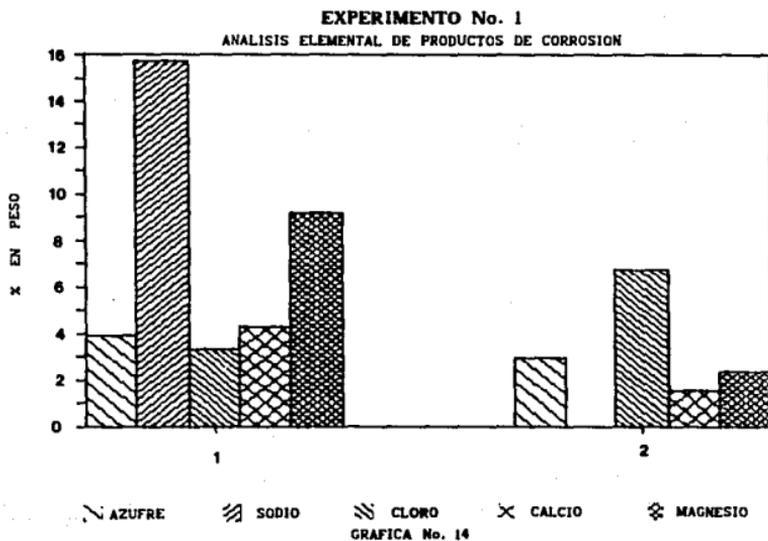


EXPERIMENTO No. 3
VARIACION DE LA TEMPERATURA

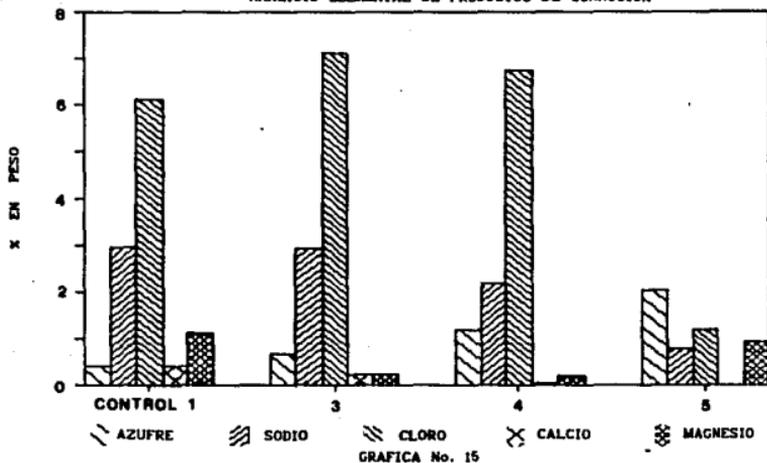


ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN.

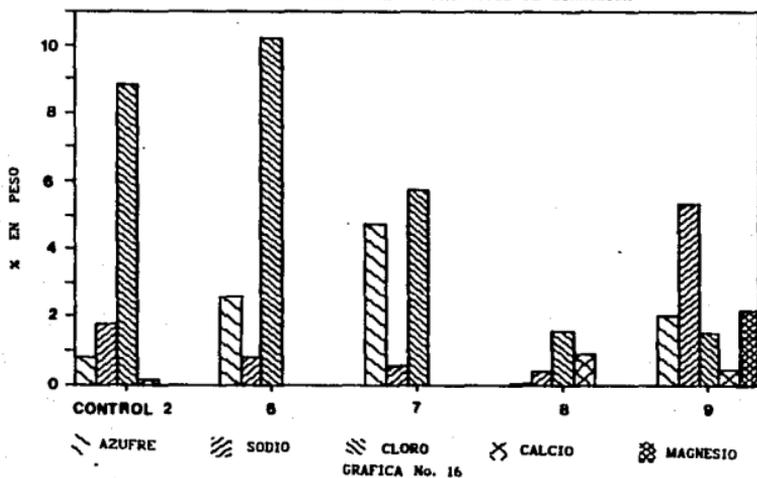
Se realizó un análisis elemental en la microsonda de los productos de corrosión depositados sobre la placa de acero (tabla No. 5 y gráficas 14, 15 y 16), y tres análisis más (tabla No. 6) realizados por técnicas de espectroscopia de infrarrojo (figura No. 17) , difracción de rayos X (figura No. 18) y análisis térmico diferencial (figuras No. 19 y 20).



EXPERIMENTO No. 2
ANALISIS ELEMENTAL DE PRODUCTOS DE CORROSION



EXPERIMENTO No. 3
ANALISIS ELEMENTAL DE PRODUCTOS DE CORROSION



**ANÁLISIS ELEMENTAL DE LOS PRODUCTOS DE
CORROSIÓN EN PLACA DE ACERO
(TABLA 5)**

MICROSONDA

MOD. DE EQUIPO: EG&G Ortec System 5000

PROGRAMA DE COMPUTACIÓN PARA EL ANÁLISIS: Standardless ZAF Analysis

AUTOZAF vers. 3.08

% En peso de los sig. elementos						
Muestra:	Fe	S	Na	Cl	Ca	Mg
Control (1)	88.97	0.38	2.94	6.10	0.41	1.12
Control (2)	88.44	0.79	1.75	8.79	0.15	0.00
1	59.93	3.95	15.72	3.32	4.29	9.15
2	86.26	2.97	0.00	6.76	1.52	2.33
3	88.52	0.64	2.91	7.12	0.22	0.21
4	89.48	1.19	2.16	6.73	0.01	0.18
5	94.29	2.03	0.78	1.19	0.00	0.93
6	86.45	2.58	0.78	10.20	0.00	0.00
7	88.96	4.74	0.56	5.73	0.00	0.00
8	97.13	0.03	0.37	1.56	0.92	0.00
9	88.42	2.04	5.36	1.53	0.44	2.20

- 1 ANÁLISIS GENERAL DE LA PLACA DE ACERO DE LA CELDA CON BACTERIA 01
- 2 ANÁLISIS LOCALIZADO EN LA PLACA DE ACERO DE LA CELDA CON BACTERIA 01
- 3 ANÁLISIS GENERAL DE LA PLACA DE ACERO DE LA CELDA CON BACTERIA 02
- 4 ANÁLISIS GENERAL DE LA PLACA DE ACERO DE LA CELDA CON BACTERIA 03
- 5 ANÁLISIS LOCALIZADO EN LA PLACA DE ACERO DE LA CELDA CON BACTERIA 03
- 6 ANÁLISIS GENERAL DE LA PLACA DE ACERO DE LA CELDA CON BACTERIA 04
- 7 ANÁLISIS LOCALIZADO EN LA PLACA DE ACERO DE LA CELDA CON BACTERIA 04
- 8 ANÁLISIS GENERAL DE LA PLACA DE ACERO DE LA CELDA CON BACTERIA 05
- 9 ANÁLISIS LOCALIZADO EN LA PLACA DE ACERO DE LA CELDA CON BACTERIA 05

El control (1) (celda de control 01) se realizó paralelamente con las celdas con bacteria 02 y 03, mientras que el control (2) (celda con bacteria 20) se llevó a cabo con las celdas con bacteria 04 y 05.

TABLA 8
TÉCNICAS EMPLEADAS

TÉCNICA

RESULTADOS

ANÁLISIS
TÉRMICO
DIFERENCIAL
(D.T.A.)

Este termograma se corrió en un equipo -Dupont 990- a una velocidad (H) de 20 C/min. con una sensibilidad T de 0.5 C/inch (Y), con una escala de temperatura de 100 C/inch (X) y se corrió en una atmósfera de aire.

En el termograma se observa un pico endotérmico y un pico exotérmico, que corresponden a diferentes fases, que podrían ser debidas a la transición de Fe (II) a Fe (III).

El mismo análisis corrido en atmósfera inerte no presenta ningún pico, esto se debe a que no hay oxidación de los componentes de la muestra, con estos resultados podemos decir que las exotermas que aparecen cuando se trabaja en atmósfera de aire se deben a oxidaciones.

2

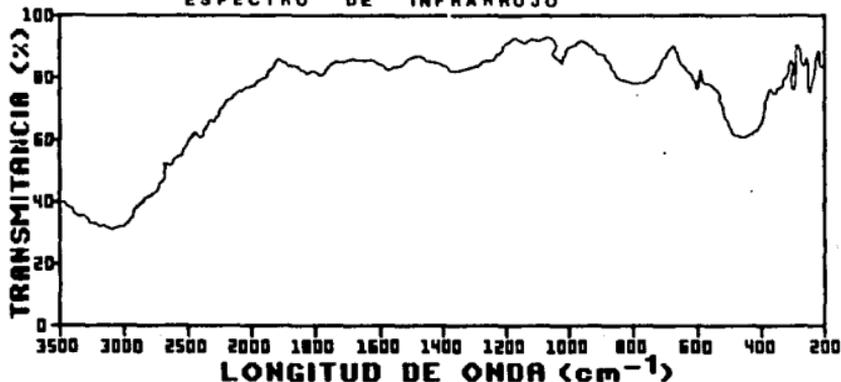
DIFRACCIÓN
DE RAYOS X

La muestra se analizó en forma de polvos en un equipo de difracción de rayos X -Phillips- mod LZ5, este difractograma presenta una banda ancha con picos de poca intensidad, los que se atribuyen a ruido del equipo, por lo que podemos decir que la muestra es de compuestos amorfos, debido a lo anterior no se pueden identificar los compuestos de corrosión.

INFRARROJO

Este análisis se realizó utilizando los productos de corrosión en forma de pastilla utilizándose como medio KBr y se realizó a una velocidad de 12 cm/min. El espectro de infrarrojo no presenta ningún pico, esto se debe a la superposición de bandas de los diferentes compuestos presentes en la muestra, lo que se observa es básicamente ruido del equipo.

ESPECTRO DE INFRARROJO



MUESTRA	SOLVENTE: KBr	OBSERVACION	VEL. DE BARRIDO 12X1	DIA.
ORIGEN	CONC. CELDA DE REFERENCIA: Aire		ABERTURA N	REF. No.

FIGURA No. 17

DIFRACTOGRAMA DE RAYOS -X-

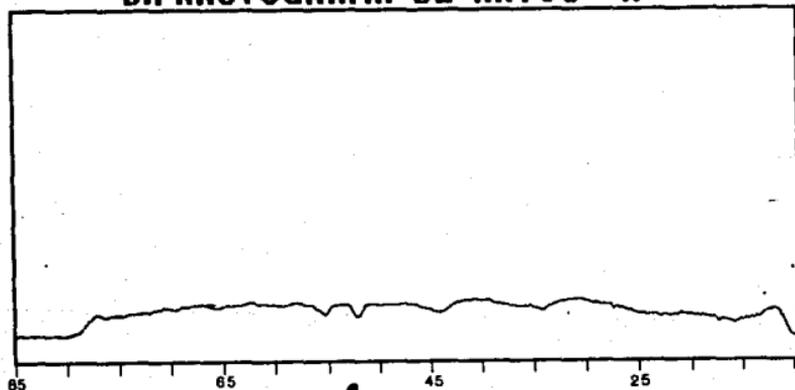


FIGURA No. 18

MTA: Prod. de corrosión

TERMOGRAMA

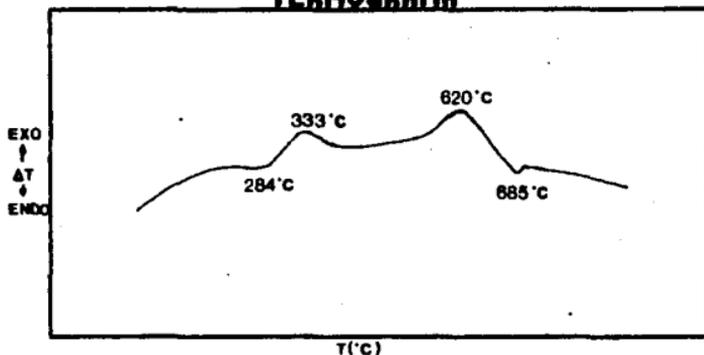


FIGURA No. 18

MTA: Prod. de corrosión

ATM: Aire

TERMOGRAMA

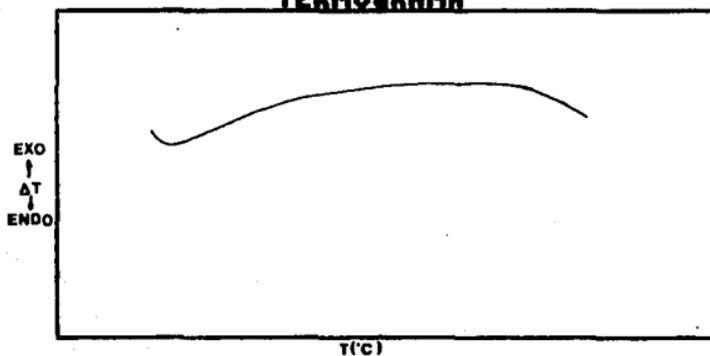


FIGURA No. 20

MTA: Prod. de corrosión

ATM: NITRÓGENO

ANÁLISIS TOPOGRÁFICO.

El tipo de ataque que presentarán las placas de acero en los diferentes experimentos se muestran en las figuras 21, 22, 23, 24, 25, 26 y 27.



FIGURA No. 21

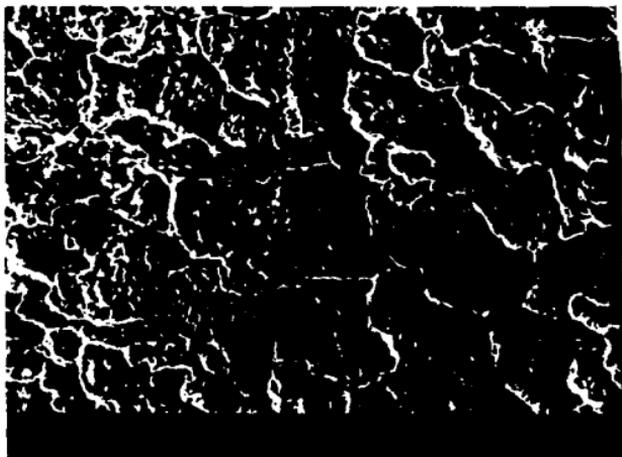


FIGURA No. 22

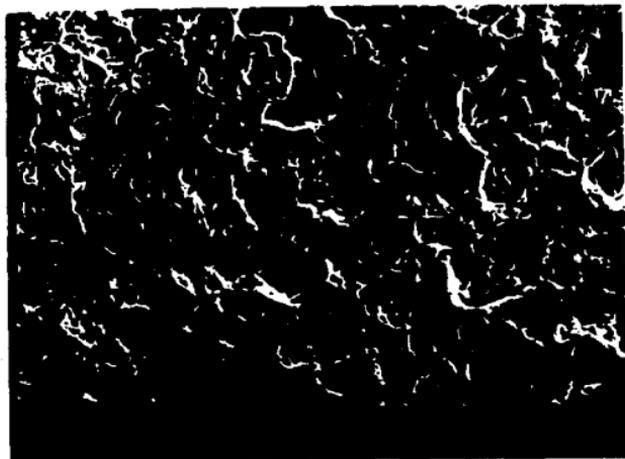


FIGURA No. 23

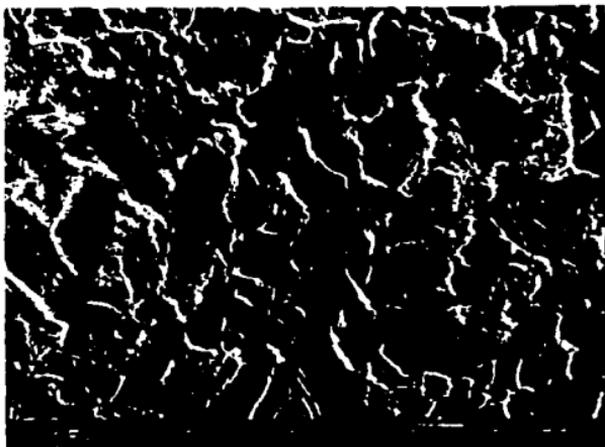


FIGURA No. 24

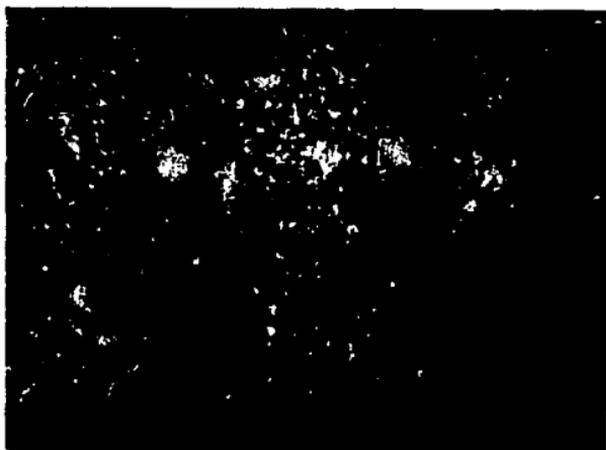


FIGURA No. 25

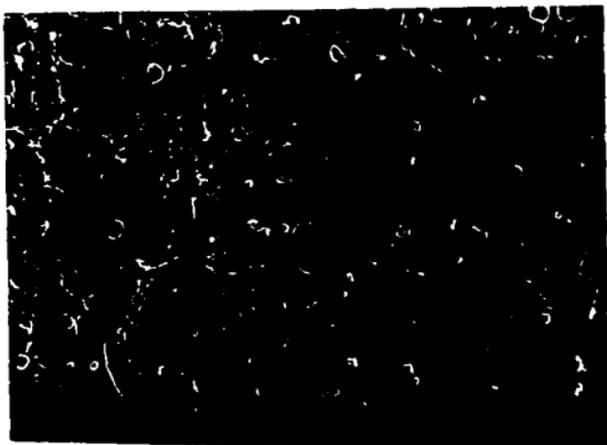


FIGURA No. 26

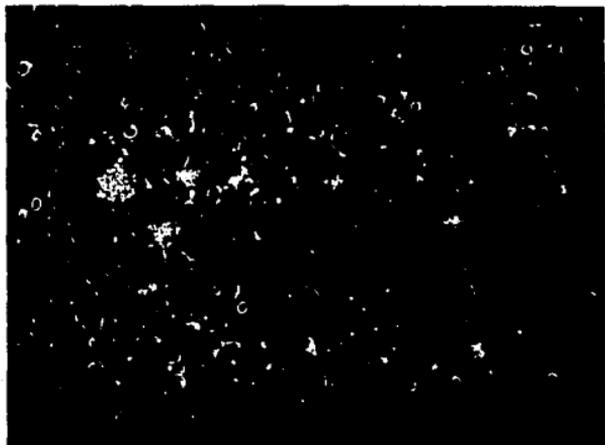


FIGURA No. 27

CAPITULO 5

DISCUSION DE RESULTADOS

Análisis de Potencial vs. Tiempo.

En las gráficas presentadas anteriormente (capítulo 5, gráficas 1, 2 y 3) se observa una marcada variación del potencial en los primeros 8 días (el intervalo de potencial varía de -650 a -760 mV con respecto al E.S.C.), mientras que en los datos posteriores a este tiempo la variación no parece ser muy grande (aproximadamente 10-15 mV).

Esta variación que ocurre en los primeros 8 días (gráficas 4, 5 y 6) se puede atribuir a la posible disolución de una película de óxido formada espontáneamente en aire, sobre la superficie del electrodo de acero, antes de la inmersión de éste en el medio (celda de control y celda con bacterias). Por lo tanto el valor inicial del potencial no puede ser atribuido al potencial del acero en agua de mar (-680 mV con respecto al E.S.C.), sino al potencial de la película de óxido formada sobre la superficie metálica, esta película se va destruyendo progresivamente y va dejando partes de la superficie desnudas, las cuales son perfectas para el ataque de iones sulfuro provenientes de la reducción del sulfato por el metabolismo de la bacteria (en el caso de las celdas con bacterias) o de los iones hidroxilos (en la celda de control y celda con bacterias).

Los productos de corrosión en las celdas con bacterias podrían ser sulfuros e hidróxidos de hierro hidratados $[\text{FeS}_x$ y $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, los cuales predominan en un ambiente anaerobio,

principalmente los sulfuros de fierro, mientras que para la celda de control se espera encontrar hidróxidos de fierro hidratados. Si observamos el diagrama de estabilidad termodinámica de potencial vs pH (diagrama de Pourbaix) del sistema Fe-H₂O-S encontramos que el sulfuro de fierro es más estable que los óxidos de fierro (Fe₃O₄ y Fe₂O₃), ya que el sulfuro de fierro se presenta a potenciales más negativos. (capítulo 2 pag. 35).

Al llegar a un potencial de aparente equilibrio éste empieza a aumentar, pero no llega al potencial inicial, lo que indica que las celdas con bacterias sufren un continuo ataque, sin embargo no podemos saber a que velocidad ocurre este ataque, además de que un aumento en el potencial involucra un ennoblecimiento del electrodo, éste puede ser atribuido a la capacidad protectora de la película de sulfuros ferrosos formada sobre los electrodos.

La capacidad protectora de la película formada queda en duda debido a las fluctuaciones presentadas después del aumento del potencial, por lo que podríamos decir que la película presenta características parcialmente protectoras y que no llegan a pasivar completamente al metal.

Análisis del pH.

Analizando las gráficas 7, 8 y 9 para las celda con bacterias podemos seguir la evolución del mecanismo de corrosión bacteriana propuesto por Von Wolzogen Kuhr (capítulo 2 pag. 33), debido a que primero la bacteria reduce el sulfato a sulfuro con lo que el pH disminuye (primeros 8 días), este ion reacciona con el Fe^{2+} formando sulfuro de hierro, mientras que la bacteria despolariza el sistema por un continuo uso del hidrógeno catódico (fluctuaciones del potencial en las gráficas 1, 2 y 3) y consecuentemente libera OH^- al medio, esto lleva a un aumento del pH.

Las fluctuaciones del pH en la celda de control (gráfica 9) son mínimas, lo cual concuerda con la teoría de corrosión del Fe en agua bajo condiciones desaeradas.

La variación de la temperatura en los 3 experimentos fluctua entre 22-26 °C (gráficas 11, 12 y 13) la cual es óptima para un buen desarrollo bacteriano.

Morfología y análisis de los productos de corrosión.

Los productos de corrosión del FeS son de color negro, los cuales se aprecian en las celda con bacterias, estos productos se observan primero en las orillas del electrodo y avanzan hasta cubrir toda la superficie de la placa. En las celdas de control se observa un

precipitado color ocre sobre la superficie de la placa, pero aun al final de los experimentos se encuentran zonas donde aparentemente no han sido atacadas.

El conjunto de análisis realizados a los productos de corrosión (polvos) nos da una gran cantidad de información acerca de la naturaleza de los mismos.

Los análisis realizados por difracción de rayos X (figura 18) muestran que los productos de corrosión son de naturaleza amorfa, mientras que el análisis térmico diferencial (DTA, figura 19 y 20) muestra cambios de fase, las cuales podrían ser debidas a la transición de Fe (II) a Fe(III).

Al igual que el análisis por difracción de rayos X el espectro de infrarrojo (figura 17) no indica de que compuesto se trata, sin embargo, muestra que los productos de corrosión son una mezcla de varios compuestos y no un compuesto puro.

El análisis elemental realizado por la microsonda muestra una cantidad apreciable de azufre en las celdas con bacterias con respecto a las celdas de control, lo cual podría explicar la supuesta formación de una película de sulfuro de fierro sobre los electrodos.

Sin embargo, esto no quiere decir que la película formada sea homogénea, esto se comprueba realizando un análisis elemental en zonas locales de la superficie metálica de las celdas con bacterias, se encontró un marcado aumento en el contenido de azufre, siendo de hasta un 700 % (tabla 5). Esto concuerda con la teoría de la corrosión

microbiológica anaerobia, en la cual el ataque que se presenta es de carácter localizado.

Las micrografías presentadas en el capítulo anterior muestran que el ataque superficial es de carácter aparentemente homogéneo, esto se debe a que posiblemente el tiempo de estudio fué corto (26 a 28 días), ya que en una de las primeras pruebas el estudio se realizó por espacio de 45 días y se observó una exfoliación, que es característica de ataque con sulfuros. También se presenta una micrografía en la que se observa el crecimiento de unos cristales en forma de laminillas apiladas (*fig. 28*), esta micrografía es de características muy similares con la reportada en la literatura (*fig. 29*)(28), la comparación de ambas fotografías se muestra a continuación:

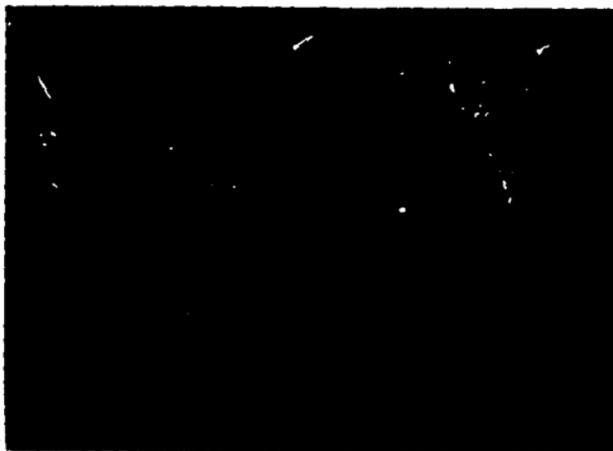


figura 28



figura 29

Según la literatura la presencia de este tipo de cristales indica el crecimiento de microcolonias bacterianas y es en estos lugares donde se presenta la corrosión localizada, ya que las colonias no cubren homogéneamente toda la superficie, lo cual genera potenciales de corrosión.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

La utilización de técnicas electroquímicas sencillas para evaluar la presencia de corrosión bacteriana inducida es posible, sin embargo, es necesario también recurrir a técnicas de análisis de los productos de corrosión para determinar el tipo de ataque superficial que sufre la muestra, así como para evaluar el o los posibles mecanismos de ataque.

El tiempo de exposición para poder observar el tipo de daño superficial en probetas de acero estructural SAE 1010 tiene que ser superior a 45 días, pues, de lo contrario no es fácil de observar a simple vista.

Con los resultados obtenidos y reportados en el capítulo 4 se puede decir que hay formación de una película de sulfuros ferrosos (en las celdas con bacteria) en la superficie de los electrodos de acero, sin embargo, no podemos afirmar que esta película tenga características protectoras.

La película formada en la superficie de los electrodos de acero no es homogénea, lo que puede provocar pares galvánicos entre los productos de corrosión y la superficie del metal que no haya sido atacada.

Se puede decir que los productos de corrosión encontrados en las celdas que contienen bacteria son los propuestos en la teoría de

Von Wolzogen Kühr (capítulo 1 pág 26), mientras que las celdas de control tienden a formar hidróxidos ferrosos hidratados, que son los propuestos en los mecanismos de corrosión desaerada (capítulo 1 pág 12).

Debido a que la fluctuación del potencial en las celdas no es muy grande y observando el diagrama de estabilidad termodinámico del Fe-S-H₂O se puede pensar en utilizar la protección catódica en sistemas que son atacados con bacterias sulfato-reductoras.

APPENDICE 1

MEDIOS DE CULTIVO PARA BACTERIAS SULFATO-REDUCTORAS

(29)

MEDIO DE BAARS:

Fosfato dipotásico	0.5 g
Cloruro de amonio	1 g
Sulfato de calcio	1 g
Sulfato de magnesio $7 H_2O$	2 g
Lactato de sodio al 70 %	5 g
Agua	1 l

Disolver y ajustar el pH entre 7 y 7.5

Esterilizar durante 20 minutos a $121^{\circ}C$.

Preparar por separado una solución de sulfato ferroso amoniacal $6 H_2O$ al 1%, y esterilizar con vapor durante una hora por tres días seguidos.

Agregar 5 ml de esta solución a 100 ml del medio en el momento de empleo. Cultivar en anaerobiosis.

MEDIO DE STARKEY.

Fosfato dipotásico	0.5 g
Cloruro de amonio	1 g
Sulfato de sodio	1 g
Cloruro de calcio $2H_2O$	0.1 g
Sulfato de magnesio $7H_2O$	2 g
Lactato de sodio al 70 %	5 g
Agua destilada	1 l

Después de la disolución, ajustar el pH entre 7 y 7.5, y esterilizar en autoclave.

Preparar una solución de sulfato ferroso amoniacal $6 \text{ H}_2\text{O}$ al 1% . En el momento de empleo agregar 5 ml de esta solución a 100 ml de medio.

MEDIO DE MILLER.

Fosfato dipotásico	0.5 g
Cloruro de amonio	1 g
Sulfato de sodio	1 g
Cloruro de calcio $6\text{H}_2\text{O}$	0.1 g
Sulfato de magnesio $7\text{H}_2\text{O}$	2 g
lactato de sodio al 70 %	3.5 g
Extracto de malta (Difco)	1 g
Sulfato ferroso $7\text{H}_2\text{O}$	0.002 g
Agua destilada	1 l

Disolver y ajustar el pH a 7.5. Esterilizar a 120°C durante 20 minutos.

Filtrar y esterilizar de nuevo.

Preparar en forma separada una solución al 0.6 % de clorhidrato de cisteína en agua destilada y esterilizar (120°C). Esta solución tiene un pH de 1.8 y es relativamente estable , a condición de que no se le neutralice. Agregar a 1 ml de esta solución 9 ml de medio,

inmediatamente antes de emplearlo. La concentración es entonces de 5 micromoles/ml.

Cultivar en anaerobiosis.

MEDIO DE CHANTEREAU para *Desulfovibrrio desulfuricans*
(semisólido).

Lactato de sodio al 70 % 5g ó 3g
si es puro.

Sulfato de sodio 1 g

Sulfato de magnesio 1 g

Sulfato de amonio 0.5 g

Fosfato dipotásico 0.2 g

Acetato de sodio 0.2 g

Cloruro de sodio 0.1 g

Aspargina 0.1 g

Nitrato de potasio 0.05 g

Clorhidrato de cisteína 0.05 g

Cloruro de calcio anhidro 0.05 g

Sulfato de zinc 0.0001 g

Sulfato de cobre 0.0001 g

Sulfato de manganeso 0.001 g

Gelosa 4.5 g

Agua 1 l

Filtrar y esterilizar en autoclave a 120 °C durante 20 minutos. Ajustar el pH a 7.5.

Preparar una solución al 5% de sulfato ferroso amoniacal y una solución al 10 % de sulfito de sodio $7H_2O$. Estas dos soluciones se esterilizan por filtración.

Agregar estérilmente al medio gelosado 1 ml de la solución de sulfato ferroso amoniacal y 2 ml de solución de sulfito de sodio. Verificar el pH.

Dejar enfriar en posición vertical después de haber hecho la distribución en tubos de 30 cm de longitud llena en sus dos terceras partes (aproximadamente 33 ml). Conservar en el refrigerador.

Siembra: Regenerar la gelosa en baño maría durante 10 minutos , dejar enfriar, cuando la temperatura desciende a cerca de $40^{\circ}C$ introduzca 2 ml de agua supuestamente impura o de bacteria liofilizada, una parte de muestra de fango, de limo, o de sedimento.

MEDIO DE POSTGATE (INSTITUTO PASTEUR DE LILLE)

Fosfato monopotásico	0.5 g
Cloruro de amonio	1 g
Cloruro de calcio $6H_2O$	1 g
Lactato de sodio	1.6 g
Sulfato de magnesio $7H_2O$	3 g
Sulfato de sodio	1 g
Cloruro de magnesio $7H_2O$	2 g
Extracto de levadura	1 g
Ácido ascórbico	1 g

Gelosa 15 g
Sulfato ferroso $7H_2O$ 0.5 g
Agua destilada 1 l

Esterilizar en autoclave 20 minutos a $115^{\circ}C$ y distribuir a razón de 10 ml en cada tubo.

Agregar soluciones que deben ser esterilizadas por filtración.

Sulfato ferroso al 0.5 % 0.1 ml
Ácido tioglicólico al 1 % 0.1 ml
Ácido ascórbico al 1 % 0.1 ml
Ajustar el pH 7.6

Siembra: se agrega 1 ml de dilución y se recubre con parafina.

Incubación: 15 días a $30^{\circ}C$.

APPENDICE 2

1. Dionisio Posadas. Introducción a la Electroquímica Monografía No. 22, Serie Química O.E.A. (1980) pág. 2 - 6 .
2. Castellan, G. W., Físicoquímica Fondo Educativo Interamericano (1976) pág. 384 - 395.
3. Ailor, W. H. Handbook on Corrosion Testing and Evaluation Ed John Wiley & Sons. U.S.A. (1971) pág. 152.
4. Pourbaix, M. Atlas D' Équilibres Electrochimiques á 25°C. Ed. Gauthier-Villards & C^{le} France. (1963) pág 312.
5. Steward, D. Principles of Corrosion and Protective capítulo 2 U.K. (1968).
6. Galvele, J. Corrosión Monografía No. 28 O.E.A. (1979) pág. 4-5.
7. Tiller, A. K. A Revjeaw of the European Research Effort on Microbial Corrosion Between 1950 and 1984 *Biologically Induced Corrosion (NACE 8)* Maryland U.S.A. pág. 9-32 (1985).
8. Fontana and Greene Engineering Corrosion 2^a Edition Ed. Mc Graw Hill International Book Company U.S.A. (1978)

9. Laque, F. L. Marine Corrosion Causes and Prevention
Ed. John Wiley & Sons, N.Y. U.S.A. (1975) pág. 4-5.

10. Chantereau, J. Corrosión Bacteriana Ed. Limusa
México (1985) pág 122-123.

11. Kobrin, E. G. Corrosion by Microbiological Organism in
Natural Water *Materials Performance* July pág. 38-43 U.S.A.
(1976).

12. Davis, J. B. Petroleum Microbiology Ed. Elsevier
Publishing Company Amsterdam (1967) pág 409.

13. Laque, F. L. *op. cit.* 125

14. Postgate, J. R. The Sulphate-Reducing Bacteria Ed.
Cambridge University Press U. K. (1979) pág. 8-20.

15. Davis, J. B. *op. cit.* 407

16. Tiller, A. K. *ibid*

17. Williams, R. E. *et al* Surface Stimulated Increases in
Hydrogenase Production by Sulphate-Reducing Bacteria Consequences in
Corrosion *Biologically Induced Corrosion (NACE 8)* pág 188 Maryland
U.S.A. (1985).

18. Tiller, A. K. *ibid*
19. Kobrin, E. G. *ibid*
20. R. G. (Bob) Worthingam and Thomas R. Jack External Corrosion of Line Pipe Part I: Identification of Bacterial Corrosion in the Field *Biologically Induced Corrosion (NACE 8)* pág. 335 Maryland U.S.A. (1985).
21. Waring, C. Escuela de Espectroscopía. Parte I D.E.Pg. Fac. de Química (1985) pág 1-10.
- 22 Margarita Portilla Instrumentación en termoanálisis y algunas de sus aplicaciones en la actualidad. *Soc. Quím. de Mex.* Vol. 28 No. 3 pág. 141-144 (1984).
23. Margarita Portilla de Dabbah y A. R. West Análisis térmico-principios y aplicaciones. *Soc. Quím. de Mex.* Vol. 21 No. 6 pág. 335-341.
24. Skoog, D. A., West, D. M., Análisis Instrumental. Ed. Interamericana. México (1975).
25. Guy, A. G. Fundamentos de Ciencia de Materiales. Ed. Mc Graw Hill México (1980) pág. 172-173.

26. Bogue, R. H. *La Química del Cemento Portland* . Ed. Dossat Madrid (1982) pág 78-79.
27. Standar Specification for Substitute Ocean Water Annual Book of ASTM Standards Section 11 Vol. 11.2 (Water II) U.S.A. (1985) pág 536-538.
28. Costerton, J. W. and Geesey, G. G., *The Microbial Ecology of Surface Colonitacion and Consequent Corrosion Biologically Induced Corrosion (NACE 8)*; pág. 230 Maryland, U.S.A. (1985).
29. Chantereau, J. *op. cit.* 110-114
30. Chantereau, J *Corrosión Bacteriana* Ed. Limusa México (1985).
31. *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology* Ed. William and Wilkins (1984).
32. Tejada, C. S., *Prácticas de corrosión Soc. Quím. de Méx. Vol. 30 No. 3 pag. 108.*