



7
20j-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LA CORROSION MICROBIOLOGICA
POR EL ALGA *Spirulina maxima* SOBRE CABLE
DE ACERO

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 :

NOE CASTILLO MARTINEZ



MEXICO. D. F.

1992

FALLA DE ORIGEN



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.

INDICE

T E M A

Pág.

INTRODUCCIÓN1

CAPÍTULO I .- F U N D A M E N T O S

I.A. ASPECTOS BÁSICOS DE LA CORROSIÓN

I.A.1.- QUÉ ES LA CORROSIÓN ?5

I.A.2.- QUÉ TAN SIMPLE ES LA CORROSIÓN ?5

I.A.3.- CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN8

I.A.4.- CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA10

I.A.4.1.- ENERGÍA LIBRE Y POTENCIAL10

I.A.4.2.- POTENCIAL DE CELDA12

I.A.4.3.- LA TERMODINÁMICA EN LA CORROSIÓN17

I.A.4.4.- DENSIDAD DE CORRIENTE DE INTERCAMBIO19

I.A.5.- SOBRETENSIÓN Y POLARIZACIÓN22

I.A.6.- FENÓMENOS DE POLARIZACIÓN24

I.A.6.1.- POLARIZACIÓN POR ACTIVACIÓN24

I.A.6.1.1.- DERIVACIÓN DE LA ECUACIÓN DE TAFEL
...28

I.A.6.2.- POLARIZACIÓN POR CONCENTRACIÓN34

I.A.6.3.- POLARIZACIÓN POR RESISTENCIA36

I.A.6.4.- POLARIZACIÓN COMBINADA39

I.A.7.- TEORÍA DEL POTENCIAL MIXTO40

I.A.8.- DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN41

I.A.9.- RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN Ó POLARIZACIÓN LINEAL	...42
I.A.9.1.- DERIVACIÓN DE ECUACIONES BÁSICAS	44
I.B.- ASPECTOS BÁSICOS DE LA MICROBIOLOGÍA	
I.B.1.- DIFICULTADES PARA LA CLASIFICACIÓN SISTEMÁTICA ...	52
I.B.1.1.- DIFERENCIACIÓN ENTRE CÉLULAS EUCARIÓTAS Y CÉLULAS PROCARIÓTICAS	53
I.B.2.- CLASIFICACIÓN SEGÚN LA NUTRICIÓN	54
I.B.3.- LAS ALGAS	56
I.B.3.1.- DISTRIBUCIÓN	56
I.B.3.2.- PIGMENTO DE ALGAS	58
I.B.3.3.- MOVILIDAD	62
I.B.3.4.- REPRODUCCIÓN	62
I.B.3.5.- <i>Spirulina maxima</i>	62
I.B.3.6.- FOTOSÍNTESIS	64
I.B.4.- CURVA DE CRECIMIENTO	69
I.C.- ASPECTOS BÁSICOS DE CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA	
I.C.1.- CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA	72
I.C.2.- INFLUENCIA DE LOS MICROORGANISMOS EN EL PROCESO DE CORROSIÓN	72
I.C.3.- FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN	73
I.C.3.1.- ESTADO EN QUE SE ENCUENTRA EL MATERIAL ...	73
I.C.3.2.- LA COMPOSICIÓN DEL MEDIO	73
I.C.3.3.- LOS MICROORGANISMOS	75
I.C.3.3.1.- BACTERIAS.....	75
I.C.3.3.1a.- BACTERIAS FOTOLITÓTROFAS Y	

FOTOORGANÓTROFAS	75
I.C.3.3.1b. BACTERIAS QUIMILITÓTROFAS	76
I.C.3.3.1c. BACTERIAS QUIMIOORGANÓTROFAS ..	77
I.C.3.3.2.MICROORGANISMOS ASOCIADOS	78
I.C.3.3.2.1.- HONGOS	78
I.C.3.3.2.2.- ALGAS	78
I.C.4.- MECANISMO DE LA CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA	79
I.C.4.1.- CASO TÍPICO: REACCIONES ELECTROQUÍMICAS EN LA CORROSIÓN POR BACTERIAS	82
I.C.5.- INTERACCIÓN ALGA-BACTERIA	84
 CAPITULO II.- PARTE EXPERIMENTAL	88
CAPITULO III.- ANÁLISIS DE RESULTADOS	99
CAPITULO IV.- CONCLUSIONES	123
CAPITULO IV.- RECOMENDACIONES	124
BIBLIOGRAFÍA	125

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Muchas personas consideran a la corrosión como un sinónimo de oxidación o herrumbre ... o sea como un proceso simple y natural de oxidación, que se limita sólo al hierro o al acero.

Sin embargo, la corrosión tiene por objeto investigar el deterioro de los materiales por la acción del medio en que se usan. Es importante reconocer que la corrosión en sus diversas manifestaciones no es únicamente un mal menor. Las prácticas que se seguían anteriormente, como por ejemplo el sobrediseño que compensara las pérdidas por corrosión o la aceptación de continuas aplicaciones de pintura y renovación periódica de equipo, han dejado de ser económicamente factibles debido a las alzas de costos, tanto de mano de obra como de materiales y de producción¹. Se ha comprobado mediante estudios hechos en numerosos países que los perjuicios causados por la corrosión equivalen del 1.5 al 3.5 % del Producto Bruto Nacional².

En corrosión se estudia la velocidad con que se deterioran los materiales (metales, piedra, madera, etc.) y las formas de control de dicha velocidad. Se requiere entonces del buen conocimiento de los mecanismos implícitos en los procesos de corrosión, y el estudio de tales mecanismos muestra que la corrosión es un problema muy complejo y objeto de varias disciplinas, es decir, la solución de la mayoría de los problemas de corrosión requieren de la colaboración de especialistas en varias disciplinas.

Para estudiar la corrosión de un metal, se necesita conocer la estructura del metal, su composición química, el medio corrosivo y el conocimiento electroquímico de las fases que han de seguir los átomos metálicos en su paso de la estructura metálica al medio corrosivo. Sin embargo al estudiar la corrosión en agua de mar o en suelos, por ejemplo, es necesario recurrir a la microbiología si se nota la influencia de alguna bacteria³ (como en el caso de *Desulfovibrio desulfuricans*), algas⁴ (*Anabaena sphaerica* y *N. parmeliodes*) y Hongos .

Esta relación de la corrosión con la Biología establece un área de estudio conocida como *Corrosión Biológica* o *Microbiológica*, aunque desconocida hasta recientemente debido a su origen, este tipo de corrosión constituye un gravamen muy fuerte a la economía de nuestro país.

Aunque las bacterias de la corrosión han sido las más estudiadas³, la mayoría de los estudios se realizarán utilizando cultivos puros¹³. Sin embargo debemos considerar que ningún organismo vive aislado e independiente de otros organismos, es decir, además de las bacterias en el agua, por ejemplo, existen numerosos microorganismos de origen diverso y que constituyen lo que se denomina zooplancton y fitoplancton. Aparte de los perjuicios que ocasionan y que le son propios, dichos microorganismos no constituyen factores de corrosión. A pesar de ello, sí desempeñan un papel de gran importancia en dicho fenómeno puesto que favorecen el desarrollo de ciertas bacterias. Los desechos producidos por estas especies, así como también sus

cuerpos muertos, proporcionan al medio una cantidad de elementos nutritivos suficientes para acelerar la proliferación de todas las bacterias heterótrofas corrosivas.

Debido a lo anterior esta tesis tiene por objeto estudiar la influencia del alga *Spirulina maxima* en condiciones óptimas de desarrollo, en la corrosión de cable de acero, determinando el potencial a circuito abierto (ΔE) y utilizando el método de resistencia de polarización (R_p). Además de que se pretende establecer un método sencillo y práctico de evaluar el crecimiento de la *Spirulina maxima*, para su utilidad en estudios de campo.

En el primer capítulo se abordan las bases teóricas de este estudio, dividiéndolo en tres secciones. En la primera se dan los fundamentos electroquímicos de la corrosión. La segunda sección es una breve descripción de la taxonomía de los microorganismos, así como las características morfológicas y fisiológicas generales. La tercera parte y última parte de este capítulo habla sobre la corrosión microbiológica, definiéndola y mencionando los factores que influyen en la corrosión microbiológica. En el capítulo segundo se aborda el procedimiento seguido para el desarrollo de este trabajo. Los resultados gráficos así como su análisis se realiza en el capítulo tres, donde se analiza la variación del potencial, el pH y la resistencia de polarización con respecto al tiempo, y se busca la relación con una curva de crecimiento tomando como base la absorción de luz por la clorofila. Las conclusiones y recomendaciones se tratan en el

capítulo cuatro. La última parte presenta la bibliografía de apoyo para el desarrollo de este trabajo.

CAPITULO I
FUNDAMENTOS

I.A.- ASPECTOS BASICOS DE LA CORROSION

FUNDAMENTOS

I.A.1.- QUÉ ES LA CORROSION⁹?

La mayoría de los metales existentes en la naturaleza se hallan en estado oxidado, formando parte de diversos compuestos estables bajo condiciones físico-químicas ambientales. Los metales se extraen de estos compuestos mediante procesos de reducción por los que se pasan al estado metálico. Sin embargo los metales así obtenidos, siguiendo las leyes de la Termodinámica, con el transcurso del tiempo son gradualmente destruidos por la acción del agua, aire u otros agentes agresivos, y vuelven a su estado primitivo estable.

La oxidación espontánea de los metales, se denomina *corrosión*, representa un ataque destructivo de los mismos por el medio ambiente, a través de reacciones químicas o electroquímicas.

I.A.2.- QUÉ TAN SIMPLE ES LA CORROSIÓN ?^{1,2}

Tomemos como ejemplo el "simple" proceso mediante el cual se corroen las superficies de hierro o acero. Lo que antes se consideraba como un simple proceso de oxidación, ahora se sabe que es una complicada reacción electroquímica mediante la cual, diminutas zonas de una superficie metálica actúan como pilas o baterías microscópicas. Debido a las diferencias en su estructura cristalina, concentración de esfuerzos y dureza de trabajo, ciertas zonas de la superficie de acero tienden a volverse

anódicas, en tanto que las áreas adyacentes de la misma superficie se vuelven catódicas¹. Cuando estas "placas de la pila o batería" se colocan en un electrólito natural como lo constituyen la humedad y las impurezas de la atmósfera que contienen iones, se crea un flujo de corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo a través del cuerpo del metal, y de regreso, el circuito se completa. Como resultado se tiene la rápida formación de hoyos o picaduras, cubiertos por ejemplo de óxidos en los ánodos y posteriormente la desintegración total de la superficie (Fig. I.A.1).

Otro tipo de corrosión por ejemplo se produce por el contacto de dos metales diferentes. La tendencia es siempre que el metal más activo se corroa antes que el menos activo. Esta reacción puede presentarse indeseablemente y producir una severa corrosión, tal como se muestra en la falla prematura del remache de la Fig.I.A.2, ó bien, este fenómeno puede ser usado deliberadamente para quitar la corrosión como en el caso de la protección catódica en la que se emplean "ánodos de sacrificio".

Para personas que tengan pocos conocimientos de la tecnología de la corrosión, pueden decir que una de las maneras de prevenir la formación de "óxido", sería evitando el contacto del oxígeno con la superficie metálica. Sin embargo, tal como se muestra en el esquema de la Fig.I.A.3, la corrosión puede ser provocada por la creación de una "hendedura carente de oxígeno". En tales condiciones, el área expuesta con libre acceso al oxígeno tiende a volverse catódica con la cual lo cual "fuerza"



Fig.1.A.1.-Mecanismo de corrosión por fallas en la estructura cristalina del metal.

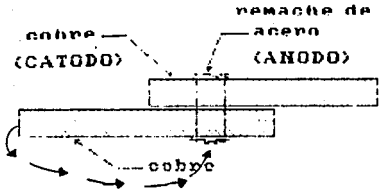


Fig.1.A.2.- Mecanismo de corrosión por contacto de metales de diferente naturaleza.

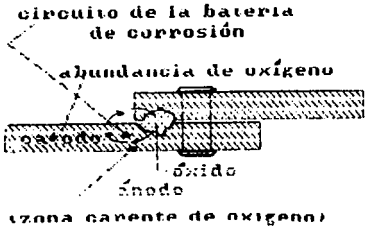
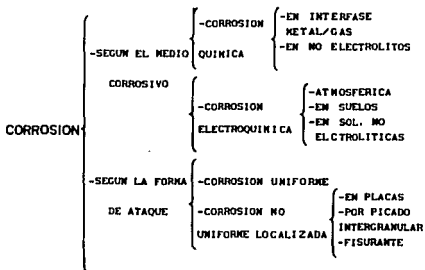


Fig.1.A.3.-Mecanismo de corrosión por presión de oxígeno

al área carente de oxígeno a que actúe como ánodo y se corraa severamente.

I.A.3.- CLASIFICACION DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN

Los procesos de corrosión se pueden agrupar, para su estudio, según el medio en que se desarrolla o según su morfología. Una clasificación, es la que se muestra a continuación:



- i) La corrosión química que comprende la corrosión de un metal en un medio no iónico (ejemplos: la oxidación de un metal en el aire, la reacción de un metal con una solución de yodo en tetracloruro de carbono).

-ii) La corrosión electroquímica que se produce con un transporte simultáneo de electricidad a través del electrolito (ejemplos: la corrosión de metales en soluciones salinas, la corrosión atmosférica, la corrosión en suelos).

-iii) La corrosión uniforme que es un ataque homogéneo de toda la superficie metálica y la penetración media es igual en todos los puntos. Un ataque de este tipo permite calcular fácilmente la vida útil de los materiales que se corroen (Fig.I.A.4a). Es la menos perjudicial desde el punto de vista de las propiedades estudiadas de un material¹¹.

-iv) La corrosión en placas es un caso de corrosión intermedio entre la corrosión uniforme y la corrosión localizada en la cual el ataque del material es general pero no uniforme (Fig. I.A.4b).

-v) La corrosión por picado que es un ataque localizado en puntos aislados de la superficie metálica pasiva, se propaga hacia el interior del metal en forma de canales cilíndricos o cónicos (ejemplo: la perforación de cañerías o de tanques, el ataque por microorganismos, etc.). Este tipo de ataque junto con la corrosión intergranular y la corrosión fisurante, son las formas más peligrosas de corrosión. La cantidad de material corroído no guarda relación con la magnitud de los inconvenientes que produce (Fig.I.A.4c).

-vi) La corrosión intergranular se presenta como una franja estrecha de ataque que se propaga a lo largo de los límites de grano, extendiéndose hasta inutilizar el material afectado (Fig.I.A.4d).

-vii) La corrosión fisurante denominada comunmente corrosión bajo tensión, se presenta en metales sometidos simultáneamente a la acción del medio corrosivo y a las tensiones metálicas de tracción. Se caracteriza por fisuras transgranulares o

intergranulares que se propagan hacia el interior del metal, hasta que las tensiones se relajan o el metal se fractura. La velocidad de propagación oscila entre 1 y 10 mm/h (Fig. I.A.4e). En la Fig I.A.5 se da una representación más detallada de las formas de corrosión.

I.A.4.-CORROSION ELECTROQUÍMICA²

La hipótesis de que la corrosión es un proceso electroquímico es bastante antigua. La idea surgió como resultado de los primeros trabajos con pilas galvánicas, y se supuso que durante la corrosión actuaban micropilas en el metal. La primera mención del tema se atribuye por algunos autores a De la Rive (1830), en tanto que otros la adjudican a Thénard (1819). La demostración cuantitativa de la relación entre corrientes eléctricas y ataque de metales en corrosión se debe a Evans y Hoar (1932). Estos autores demostraron que durante la corrosión se cumplen las leyes de Faraday.

I.A.4.1.- ENERGIA LIBRE Y POTENCIAL⁵

El cambio de energía libre ΔG es una medida directa de la capacidad de trabajo ó la máxima energía eléctrica disponible por un sistema. Si el cambio de energía libre que acompaña el paso de un estado a otro es negativo, indica una pérdida de energía libre y también que la reacción es espontánea. Si el cambio en la energía libre es positiva, esto indica que la transición representa un incremento en energía, es decir, requiere de una



FIG. I. A. 4

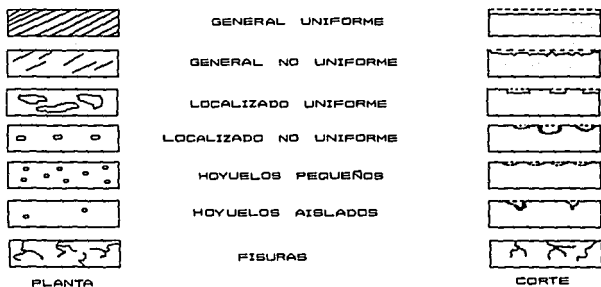


Fig. I. A. 5 Detalles de las distintas formas de corrosión.

energía adicional para que el cambio se lleve a cabo, el proceso es llamado " no espontáneo ".

El cambio en la energía libre es una función de estado y es independiente de la trayectoria seguida para el cambio. La ΔG solo nos permite definir la dirección que sigue el proceso, mediante el signo del incremento, pero no la velocidad con que se lleva a cabo.

El cambio de energía libre acompañada en una reacción electroquímica puede ser calculada por la siguiente ecuación:

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

donde

ΔG = es el cambio de energía libre

n = número de electrones involucrados en la reacción

F = constante de Faraday

E = potencial de la celda

I.A.4.2.-POTENCIAL DE CELDA

El cambio en la energía libre acompañada en una reacción electroquímica ó reacción de corrosión puede ser calculada del conocimiento del potencial de la celda de la reacción.

Para ejemplificar el principio de un potencial de celda reversible, consideremos la reacción de remplazamiento entre el cobre y zinc en el equilibrio:



La reacción escrita arriba con un signo igual indica una reacción en equilibrio.

Considerando electrodos de zinc y de cobre en equilibrio con sus iones, la ecuación (I.2) representa la suma de ambas reacciones. Es decir



Para el estudio del cambio de energía libre asociada con la reacción anterior, se puede construir una celda electroquímica formada por un electrodo de cobre y zinc en equilibrio con sus iones separados por medio de una membrana porosa para evitar que se mezclen (Fig.I.A.6). Por simplicidad, la concentración de los iones metálicos equivalen a una actividad igual a la unidad; cada solución contiene aproximadamente 1 peso-atómico gramo del ion metálico por litro. Esto es necesario para que ambos electrodos estén en equilibrio. Esto significa que la reacción en cada compartimiento esta representada en las ecuaciones (I.3) y (I.4), y la velocidad de disolución del metal y el depósito debe ser la misma; no hay un cambio neto en el sistema. Esto se ilustra en la Fig.I.A.7.

En ciertos puntos en la superficie del metal, los átomos de cobre son oxidados a iones cúprico, y en otros puntos los iones cúprico son reducidos a cobre metálico. En condiciones de equilibrio ambas reacciones tienen la misma velocidad r_1 y r_2 . Un

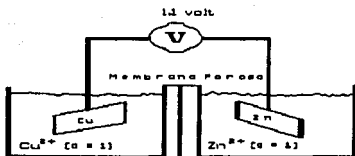


Fig. I. A. 6. Celda reversible conteniendo cobre y zinc en equilibrio con sus iones

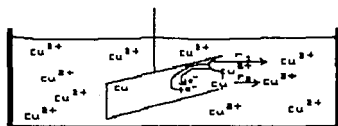


Fig. I. A. 7. Electrodo de cobre

proceso similar se lleva acabo en el electrodo de zinc. Estos electrodos en equilibrio son llamadas *medias celdas*, y cuando la concentración de todos los reactivos son mantenidos con una actividad igual a la unidad, son llamadas "*medias celdas standars*".

Si se conecta un vóltmetro de alta impedancia entre los electrodos de cobre y de zinc, se observa una diferencia de potencial aproximadamente de 1.1 volts. Este es el potencial de la celda el cual es usado en la determinación de la energía libre de la reacción electroquímica. La terminal positiva del vóltmetro debe conectarse al electrodo de cobre, y la terminal negativa debe conectarse al electrodo de zinc.

Aunque es posible establecer celdas electroquímicas reversibles para cualquier reacción, por simplificación se representa y calcula el potencial de celda, con respecto a una media celda arbitraria que se utiliza como referencia a la cual se le asigna un potencial de cero. Aunque cualquier media celda puede ser tomada como referencia, la correspondiente al sistema hidrógeno-ión hidrógeno es la universalmente aceptada. En base al electrodo de hidrógeno-ión hidrógeno se tiene la tabla de potenciales standars ó serie electromotriz (Tabla I.1).

De los datos presentados en la Tabla I.1 es posible calcular el potencial de celda de numerosas reacciones electroquímicas. Es importante notar que en todos los casos esos potenciales se refieren a electrodos en contacto con sus iones a una actividad igual a la unidad.

Tabla I. 1 Potenciales estandar de Oxido - Reducción a 25°C con respecto al electrodo normal de Hidrógeno.⁵

$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{+3} + 3\text{e}^{-}$	+1.498 volts
$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229 volts
$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{+2} + 2\text{e}^{-}$	+1.200 volts
$\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Pd}^{+2} + 2\text{e}^{-}$	+0.987 volts
$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^{+} + \text{e}^{-}$	+0.799 volts
$2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{++} + 2\text{e}^{-}$	+0.788 volts
$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2}$	+0.771 volts
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-} \rightleftharpoons 4\text{OH}^{-}$	+0.401 volts
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^{-}$	+0.337 volts
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Sn}$	+0.150 volts
$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2$	+0.000 volts
$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{+2} + 2\text{e}^{-}$	-0.126 volts
$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{+2} + 2\text{e}^{-}$	-0.136 volts
$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^{-}$	-0.250 volts
$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{+2} + 2\text{e}^{-}$	-0.277 volts
$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{+2} + 2\text{e}^{-}$	-0.403 volts
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^{-}$	-0.440 volts
$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{+3} + 3\text{e}^{-}$	-0.744 volts
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^{-}$	-0.763 volts
$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{+3} + 3\text{e}^{-}$	-1.663 volts
$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{+2} + 2\text{e}^{-}$	-2.363 volts
$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^{+} + \text{e}^{-}$	-2.714 volts
$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^{+} + \text{e}^{-}$	-2.925 volts

Para determinar el potencial de un sistema en el cual los reactivos no están a una actividad igual a uno, la ecuación de Nernst puede ser utilizada.

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{oxi}}}{a_{\text{red}}} \quad (\text{I.6})$$

donde E es el potencial de la media celda, E_0 es el potencial de media celda estándar, R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, n el número de electrones involucrados en la reacción, F la constante de Faraday, a_{oxi} y a_{red} son las actividades (concentraciones) de la especie oxidante y la especie reductora. Como indica la ecuación (I.6), el potencial de media celda se hace más positivo cuando la concentración del oxidante aumenta. Por cada diez veces que aumenta la concentración del oxidante aumenta el potencial 59 mV cuando un electrón es intercambiado.

I.A.4.3.- LA TERMODINAMICA EN LA CORROSIÓN^{5,6}

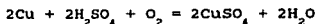
Se definió la relación entre el cambio de energía libre y el potencial de una celda. Sin embargo la magnitud del cambio de energía no es tan importante como el signo, el cual no indica si la reacción es espontánea o no.

La ecuación I.1 es la forma termodinámica básica para los cálculos, y es rara su utilización en los fenómenos de corrosión. Sin embargo, una regla simple deriva de la ecuación I.1 y es usada para predecir la dirección espontánea de cualquier reacción

electroquímica. Esta regla puede resumirse en : *En cualquier reacción electroquímica la media celda más negativa o más activa tiende a oxidarse y la más positiva o más noble tiende a reducirse*

Los potenciales redox son muy usados en la predicción de los fenómenos de corrosión, de la regla anterior se sigue que todos los metales con potenciales reversibles más activos (negativos) que el hidrógeno tienden a ser corroídos por soluciones ácidas, cobre y plata , los cuales tienen potenciales más nobles no son corroídos por soluciones ácidas, si el oxígeno esta presente hay la posibilidad de la reducción del oxígeno. La tabla I.1 indica que en la presencia de oxígeno, cobre y plata tienden a corroerse espontáneamente.

Por ejemplo:



Aunque la termodinámica permite predecir si una determinada reacción es posible y no dice nada respecto a la velocidad con que ésta ocurrirá. Suele ser útil conocer las reacciones termodinámicamente posibles de un determinado metal en una región de potenciales y valores de pH (en disoluciones acuosas).

Esta es la aplicación de la termodinámica a los fenómenos de corrosión que se generalizan por medio de gráficas de

pH-potencial. Estas son frecuentemente llamadas Diagramas de Pourbaix.

El diagrama para el sistema de Fe es mostrado en la Fig.I.A.9 . Estos diagramas se construyen por medio de cálculos basados en la ecuación de Nernst (Ec.I.6) y de datos de solubilidad de varios compuestos metalicos.

Los principales usos de estos diagramas son:

- 1.- Predecir la direccion espontanea de la reaccion.
- 2.- Estimar la composicion de los productos de corrosion
- 3.- Predecir los cambios ambientales en la cual se pueda prevenir o reducir la corrosion.

I.A.4.4.- DENSIDAD DE CORRIENTE DE INTERCAMBIO^{5,7}

Consideremos al electrodo reversible de hidrógeno establecido en platino como lo muestra la fig.I.A.8. Las condiciones de equilibrio dictan que la velocidad de oxidación y reduccion , r_1 y r_2 , son respectivamente iguales. Por lo tanto en el electrodo de hidrógeno al equilibrio hay una velocidad finita de intercambio entre moléculas de hidrógeno y los iones hidrógeno en solución. Al representar gráficamente el potencial del electrodo en función a la velocidad de reacción como se muestra en la fig I.A.10, es posible establecer un punto correspondiente al electrodo platino-hidrógeno. Este punto representa la velocidad de intercambio de la reacción en términos de moles por centímetro cuadrado por segundo. No se tiene una corriente neta puesto que la velocidad de reacción de la oxidación y de

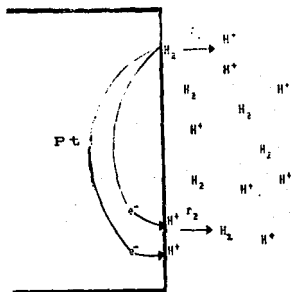


Fig. I.A.8 Electrodo de Hidrógeno en Pt

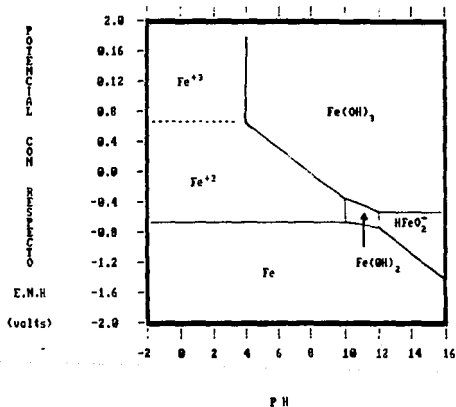


Fig. I.A.9 Diagrama de PH-potencial para el sistema $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$

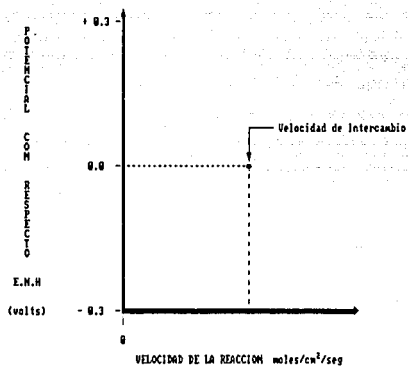


Fig.1.A.10 Velocidad de Intercambio H₂ - ion H⁺

reducción son iguales. La velocidad de intercambio puede ser expresada en forma más conveniente en términos de la densidad de corriente. La relación entre la velocidad de reacción de intercambio y la densidad de corriente puede derivarse directamente de las leyes de Faraday:

$$r_{\text{oxi}} = r_{\text{red}} = \frac{i_0}{nF} \quad (\text{I.7})$$

donde r_{oxi} , r_{red} son al equilibrio las velocidades de oxidación y reducción y i_0 es la densidad de corriente de intercambio; n y F ya se han definido en otra sección.

La magnitud de i_0 es función de varias variables:

- a) De la reacción redox en particular
- b) Del tipo de electrodo
- c) La velocidad de reducción y de oxidación de las especies
- d) De la temperatura

No hay forma teórica precisa para determinar la i_0 para ningún sistema; esta debe ser obtenida experimentalmente.

I.A.5.- SOBRETENSIÓN Y POLARIZACIÓN⁹

Cuando se emplea una celda electroquímica para convertir la energía química en eléctrica, la energía obtenida es consecuencia de la disminución de la energía libre asociada a la reacción espontánea dentro de la celda. Las reacciones que van acompañadas de un aumento de energía libre no pueden utilizarse para hacer trabajo. Para hacer factible dichas reacciones debe

proporcionarse energía a fin de elevar el contenido de energía libre de los productos sobre las de los reactivos. electroquímicamente esta adición de energía va acompañada por el paso de electricidad bajo un potencial aplicado a la celda. Por medio de la electrólisis tienen lugar cambios químicos en los electrodos, y hay una acción química a expensas de la energía eléctrica.

De consideraciones termodinámicas la energía mínima requerida para realizar una reacción no espontánea deberá ser igual al incremento de energía libre que acompaña al cambio, y este ΔG es igual a su vez, pero de signo contrario, a la variación de energía libre que acompaña al proceso inverso. Esto será cierto cuando la electrólisis se efectúa reversiblemente, es decir, cuando los electrodos son totalmente reversibles y cuando sólo pasa a través de la celda una corriente muy pequeña. Cuando no se satisfacen estas condiciones, la energía mínima requerida para llevar a cabo el proceso es, la energía mínima teórica más la energía necesaria para sobrepasar la irreversibilidad. Esto significa que en presencia de cualquier irreversibilidad el potencial aplicado para la electrólisis tiene que ser mayor que la F.E.M reversible de la celda. Una celda tal, que exija un sobre voltaje respecto al teórico se encuentra polarizada. El exceso de potencial se llama "voltaje de polarización (η)" mientras que el fenómeno en general se conoce con el nombre de polarización.

I.A.6.- FENÓMENOS DE POLARIZACIÓN^{2,5}

Al estudiar la cinética de las reacciones electroquímicas, se encuentra que las velocidades de reacción están limitadas por una serie de etapas que tanto el metal como el medio electrolítico tienen que superar para que se pueda llevar a cabo la reacción.

Independientemente del tipo de etapas que controle el proceso electroquímico la reacción entre un metal y el electrolito se lleva a cabo, sin embargo, estas etapas se estudian apartando al sistema de sus condiciones de equilibrio, es decir polarizándolo.

Entre las polarizaciones más importantes que controlan la cinética al electrodo en los procesos de corrosión, se encuentran las siguientes:

- 1.- Polarización por activación (transferencia de carga)
- 2.- Polarización por concentración (o de Difusión)
- 3.- Polarización por resistencia
- 4.- Polarización combinada

I.A.6.1.- POLARIZACIÓN POR ACTIVACIÓN

Durante una reacción electroquímica controlada por el fenómeno de polarización por activación, la secuencia de etapas que llevan a la formación de productos puede ser diferente dependiendo del tipo de reacción que se esté llevando a cabo, sin embargo, es necesario que se de una etapa que se caracteriza por ser la más lenta de todas, y es la que determina la velocidad de

proceso. Esta etapa se conoce como etapa de transferencia de carga y corresponde a la situación crítica en donde el reactivo debe cumplir con el requisito de superar una energía de activación para poder formar productos.

En las figuras I.A.11 y I.A.12 se esquematiza el proceso activacional para el caso del hierro en equilibrio con sus iones y en donde al mismo sistema se le ha aplicado una sobretensión mediante la aplicación de una corriente externa.

En ambos procesos existen etapas que se dan con mayor facilidad con respecto a la etapa de transferencia de carga, pudiéndose representar como se indica en la figura I.A.13.

En el punto I se representa la presencia de iones ferrosos susceptibles de ser reducidos sobre la superficie metálica (M).

En el estado II los iones ferrosos migran hacia la superficie metálica atraídos por la presencia de dos electrones libres provenientes de una corriente externa o por su liberación al formarse iones ferrosos en una reacción anterior (ver fig. I.A.11 y I.A.12).

En el punto III se forma el complejo activado típico del fenómeno de polarización por activación, e indica el estado crítico, en donde los iones ferrosos pueden reducirse a hierro metálico como lo indica el estado IV, o bien, pueden regresarse al estado II, dependiendo de las condiciones energéticas tanto de los iones como de la superficie metálica.

Finalmente el estado V hay una definición de especies en donde el átomo de hierro se deposita sobre la superficie del

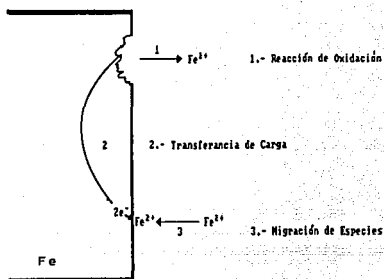


Fig.1.A.11 Etapas fundamentales de la polarización por activación.

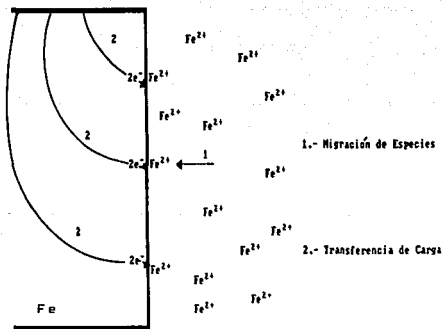


Fig.1.A.12 Etapas principales de un proceso activacional al aplicar una corriente externa.

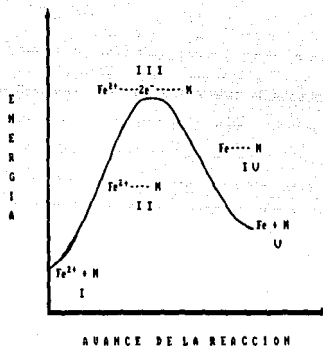


Fig.I.A.13 Variación de la energía potencial durante la reacción de transferencia de carga.

metal.

La relación entre la velocidad de reacción y el sobrepotencial en una polarización por activación es:

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \log \frac{i}{i_0} \quad (I.8)$$

donde η_a es el sobrepotencial, β es una constante, y i es la velocidad de oxidación o reducción en términos de densidad de corriente. La ecuación I.8 es llamada la ecuación de Tafel, y β es llamada frecuentemente la "pendiente de Tafel".

I.A.6.1.1.- DERIVACION DE LA ECUACIÓN DE TAFEL⁹

Como se había dicho antes, los fenómenos de polarización se estudian apartando al sistema de las condiciones de equilibrio, mediante la aplicación de una corriente externa o bien imponiendo un sobrepotencial. La relación que predice el comportamiento en forma general de la velocidad de reacción en términos de densidad de corriente con el sobrepotencial para el sistema en el cual un elemento se encuentra en contacto con sus propios iones y que está controlado por la transferencia de carga, es la ecuación de Butler-Volmer.

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right) - \exp \left(\frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right) \right] \quad (I.9)$$

Donde

i = Densidad de corriente total medida en A/cm²

i_0 = Densidad de corriente de intercambio en A/cm^2

α = coeficiente de transferencia de carga

n = número de electrones intercambiados en la reacción

F = Constante de Faraday

η = sobretensión aplicada en volts

R = Constante de los gases = 8.31 Joules/gmol K

T = Temperatura en K

La función de esta ecuación consiste en evaluar la magnitud de corriente con la que contribuye la reacción anódica y catódica al ser aplicada una sobretensión a un sistema controlado por la transferencia de carga.

Para sobretensiones muy grandes, superiores a unos 100mV, es posible despreciar una de las corrientes parciales según la dirección de la sobretensión, es decir:

$$i_a = i_0 \left[\exp \left(\frac{-(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right) \right] \quad \text{Si } \eta \text{ es positiva} \quad (I.10)$$

$$i_c = i_0 \left[\exp \left(\frac{-\alpha F\eta}{RT} \right) \right] \quad \text{Si } \eta \text{ es negativa} \quad (I.11)$$

Esto equivale a suponer que a sobretensión anódica muy positivas la reacción catódica tiene muy poco efecto en la corriente total, mientras que a sobretensiones catódicas muy negativas, la reacción anódica es la que tiene muy poco efecto.

Tomando logaritmos y despejando el término de sobretensión,

las ecuaciones (I.10) y (I.11) se transforma en:

$$\eta = \frac{-2.3RT}{(1-\alpha)nF} \text{Log } i_0 + \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \text{Log } i_a \quad (\text{I.12})$$

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \text{Log } i_0 - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \text{Log } i_c \quad (\text{I.13})$$

Que obedecen a la ecuación de una recta con ordenada al origen (a) dada por :

$$a_a = \frac{-2.3RT}{(1-\alpha)nF} \text{Log } i_0 \quad (\text{I.14})$$

$$a_c = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \text{Log } i_0 \quad (\text{I.15})$$

Y pendiente (b)

$$b_a = \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{I.16})$$

$$b_c = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad (\text{I.17})$$

Con base en lo anterior, las ecuaciones (I.12) y (I.13) se podrán escribir como :

$$\eta = a \pm b \text{log } i_0 \quad (\text{I.18})$$

Cuya expresión, como se anotó anteriormente, constituye la ecuación de Tafel, la cual pone de manifiesto que a

sobretensiones altas , existe un comportamiento lineal entre la sobretensión y el logaritmo de la densidad de corriente.

Al considerar los términos de que consta las expresiones de las pendientes de Tafel (ecuaciones (I.16) y (I.17)) , la ecuación de Butler-Volmer podrá escribirse de la siguiente forma:

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{\eta}{b_a} \right) - \exp \left(-\frac{\eta}{b_c} \right) \right] \quad (I.19)$$

En las figuras I.A.14 y I.A.15, se observa el comportamiento de la ecuación I.18, en ellas se puede distinguir dos zonas bien definidas, unas de bajo sobrepotencial en donde se observa una ligera curvatura, conocida como Región Pretafeliana, en la cual la reacción contraria (anódica o catódica) tiene una contribución importante en el registro de la corriente neta, y la otra de alto sobrepotencial, de comportamiento lineal, llamada Región Tafeliana, regida por la ecuación (I.19), en donde la contribución de la reacción contraria es prácticamente despreciable.

Debido a la manifestación de estas zonas es posible evaluar la corriente de intercambio, extrapolando la zona tafeliana hasta el potencial de equilibrio.

A este método para determinar la corriente de intercambio (que implica la velocidad de corrosión) se le conoce como el Método de Extrapolación de Tafel y solo es válido cuando las curvas de polarización sean construidas a partir del potencial de corrosión, como se indica en la figura I.A.16.

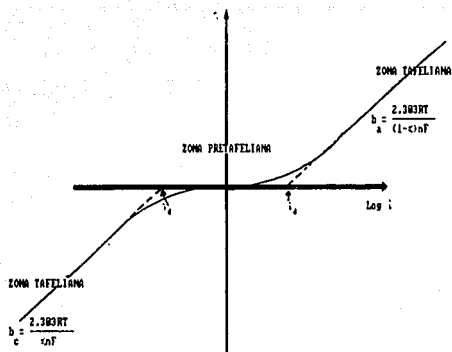


Fig. I.A.14

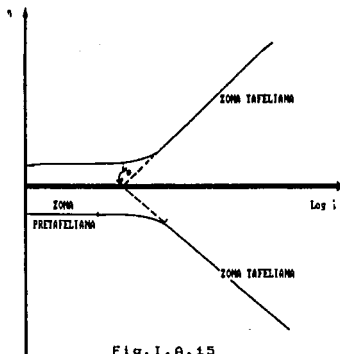
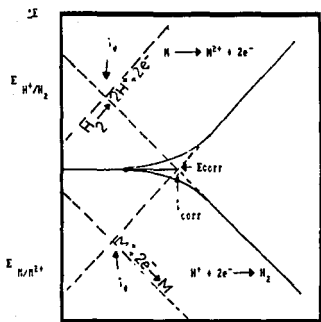


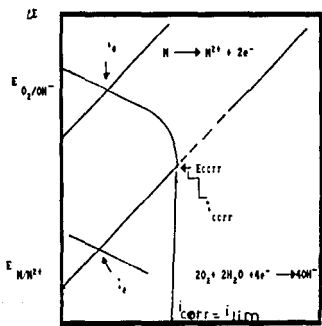
Fig. I.A.15

Curvas de polarización para una reacción al electrodo bajo control activacional. Para valores altos de sobrepotencial las líneas en las graficas son rectas (Zona Tafeliana), b/c y b/a son las pendientes de Tafel



Log i

Fig. I.A.16 Método de Extrapolación de Tafel en un sistema controlado por la transferencia de carga



Log i

Fig. I.A.17 Curvas de polarización para un sistema controlado por la difusión en la región catódica.

I.A.6.2.- POLARIZACIÓN POR CONCENTRACIÓN^{5,10}

Normalmente los iones, tanto antes de reaccionar como después de haberlo hecho, deben pasar por una serie de etapas que, a su vez, pueden frenar la reacción electroquímica. Una de estas etapas da lugar al llamado fenómeno de polarización por concentración y se caracteriza por que las especies tienen que difundirse a lo largo de la solución para tener contacto con la superficie metálica.

En la figura I.A.17 y I.A.18 se presenta el caso más común en donde la corrosión del hierro en solución ácida y aireada, el oxígeno disuelto en el medio tiene que difundirse para poder llevarla a cabo la reacción predominante.

En contraste con el proceso controlado por la transferencia de carga, la etapa que determina la velocidad del proceso electroquímico (la difusión), se da lejos de la superficie del electrodo, provocando que la corriente que se registra al aplicar un sobrepotencial esté determinada por la velocidad con la que las especies se difunden hacia la superficie del electrodo. A esta corriente se la conoce como " corriente límite de difusión " y esta definida por :

$$i_{lim} = \frac{D n F C}{X} \quad (I.20)$$

Donde

i_{lim} = Densidad de corriente límite de Difusión en A/cm²

D = Coeficiente de Difusión en cm²/seg

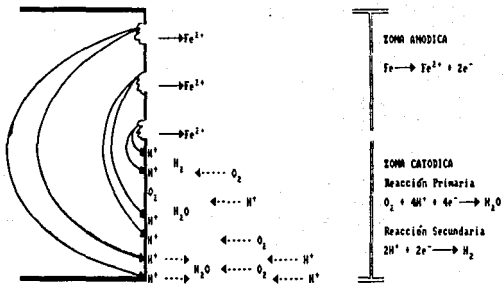


Fig. I.A.18 Etapas características del fenómeno de polarización por concentración.

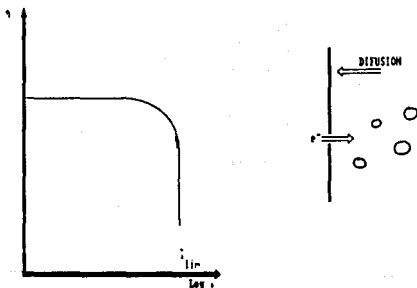


Fig. I.A.19 Representación gráfica de la ecuación I.21, donde se demuestra que la polarización por concentración no se manifiesta hasta que la corriente se hace igual a la corriente límite de difusión.

n = Número de electrones intercambiados
 F = Constante de Faraday
 C = Concentración de los iones en moles/cm³
 X = espesor de la capa de Difusión

La corriente límite de difusión frecuentemente solo es significativa en los procesos de reducción, y despreciable en las reacciones de disolución de los metales

Para un proceso en el cual no hay polarización por activación, la ecuación para la polarización por concentración es

$$\eta = \frac{2.3RT}{nF} \text{Log} \left(\frac{i_{lim} - i}{i_{lim}} \right) \quad (I.21)$$

una representación gráfica de la ecuación (I.21), se muestra en la figura I.A.19, en donde se demuestra que la polarización por concentración no se manifiesta hasta que la densidad de corriente neta se aproxima a la corriente límite de difusión.

La i_{lim} es modificada por algunas de las siguientes razones; por la agitación, la temperatura y la concentración.

I.A.6.3.- POLARIZACIÓN POR RESISTENCIA⁹

La polarización por resistencia, se atribuye cuando existe una capa poco conductora entre el metal y la solución.

Para un sistema electroquímico compuesto por tres electrodos como el de la figura I.A.20, la caída óhmica como también se le conoce a dicho fenómeno, se presenta entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar y se manifiesta cuando al aplicar

una diferencia de potencial el valor de la corriente leída resulta ser menor al valor real esperado, es decir, es como si de alguna manera se hubiera aplicado una diferencia de potencial menor.

Si se representa por ΔE a la diferencia de potencial aplicado entre el electrodo de trabajo (E_T) y auxiliar (E_A), que da lugar al paso de una corriente (I), se puede escribir:

$$\Delta E = E_T - E_A - I (R_s + R_f) \quad (I.22)$$

En donde R_s se refiere a la resistencia eléctrica de la solución, R_f es la resistencia producida por películas poco conductoras de productos de corrosión formados sobre la superficie del electrodo o por recubrimientos aplicados intencionalmente.

En la ecuación anterior el término $I (R_s + R_f)$ es lo que se conoce como polarización por resistencia o caída óhmica

$$\eta = IR_o = I (R_s + R_f) \quad (I.23)$$

En la determinación de la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia, la caída óhmica de potencial (IR) está incluida en la lectura, por lo que para eliminarla en lo posible es necesario compensar al sistema mediante la aplicación de un voltaje extra igual al valor de la caída óhmica, o bien, cuando la resistencia de la película

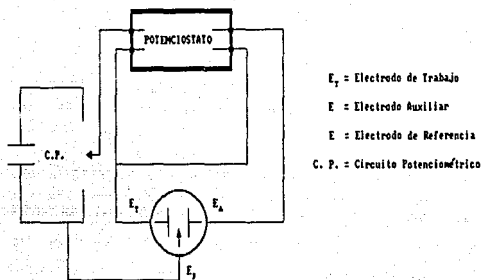


Fig. 1.A.20 Esquema básico de un potenciostato

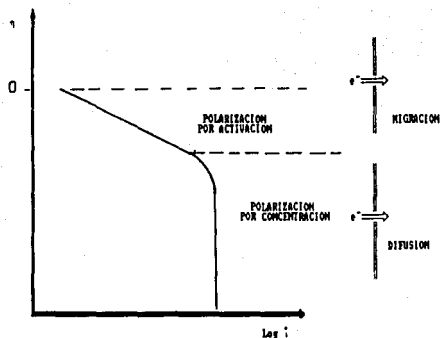


Fig. 1.A.21 Representación de la ecuación 1.26. b, a bajos sobrepotenciales la transferencia de carga es la que controla el proceso de un sistema a ser controlado por la difusión.

adherida sobre la superficie metálica (R_f) es despreciable, el término (IR) puede ser eliminado, situando al electrodo de referencia lo más cercano posible al electrodo de trabajo.

I.A.6.4.- POLARIZACION COMBINADA⁵

En una reacción electroquímica es muy difícil que se encuentren por separado los diferentes estados de polarización. Lo que realmente existe es una mezcla de todos los fenómenos de polarización, por lo que la lectura total será:

$$\eta_T = \eta_A + \eta_C + \eta_R \quad (\text{I.24})$$

Donde:

η_T = Polarización total leída

η_A = Polarización por activación

η_C = Polarización por concentración

η_R = Polarización por resistencia

En la actualidad existen potencioestatos que pueden compensar la caída óhmica independientemente del valor de la resistencia del medio electrolítico o de la capa adherida a la superficie metálica, por lo que la ecuación I.24, podrá escribirse como:

$$\eta_T = \eta_A + \eta_C \quad (\text{I.25})$$

A bajas velocidades de reacción, la polarización por activación generalmente es la que controla el proceso

electroquímico, sin embargo ante la inminente presencia de otros agentes en el medio electrolítico, tales como el oxígeno, la polarización por concentración tiende a tomar el control del proceso a diferencias de potencial o velocidades de reacción relativamente altos.

Considerando las ecuaciones I.10 y I.11, la ecuación I.21 podrá escribirse como:

$$\eta_r^{ox} = b_a \text{ Log } \frac{i}{i_0} + \frac{2.3 RT}{nF} \text{ Log } \left(\frac{i_{lim} - i}{i_{lim}} \right) \quad (\text{I.26a})$$

$$\eta_r^{red} = b_c \text{ Log } \frac{i}{i_0} + \frac{2.3 RT}{nF} \text{ Log } \left(\frac{i}{i_{lim}} \right) \quad (\text{I.26b})$$

Que son las ecuaciones que predicen el cambio de control activación-difusión para un proceso tendiente a sufrir polarización por concentración.

En la figura I.A.21, puede observarse la representación de la ecuación I.26b correspondiente a un proceso catódico.

I.A.7.- TEORÍA DEL POTENCIAL MIXTO^{2.5}

Desde el punto de vista de la corrosión, un metal en presencia de sus iones, que se encuentre al potencial de equilibrio termodinámico previsto por la ecuación de Nernst, no es más que una curiosidad de laboratorio. Normalmente, sobre un metal en corrosión ocurren en forma simultánea e independiente dos o más reacciones electroquímicas.

La teoría del potencial mixto consiste en dos simples hipótesis:

1.- Cualquier reacción electroquímica puede ser dividida en dos o más reacciones parciales de oxidación o reducción.

2.- No puede existir acumulación de carga eléctrica durante la reacción electroquímica.

La primera hipótesis es obvia, y puede demostrarse experimentalmente. La segunda hipótesis es nada menos que una extensión de la ley de la conservación de la carga. Esto significa, que un metal inmerso en un electrolito no puede espontáneamente acumular carga eléctrica. De esto mismo se sigue que *durante la corrosión de un metal aislado eléctricamente la velocidad total de oxidación es igual a la velocidad de reducción*

I.A.8.- DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

La teoría del potencial mixto forma la base para los dos métodos usados para determinar la velocidad de corrosión. Estos son: el método de extrapolación de Tafel y la polarización lineal.

El método de extrapolación de Tafel ya se abordó en secciones anteriores, ahora toca el turno al método de polarización lineal.

I.A.9.- RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN

(ó POLARIZACION LINEAL)^{5,12,13}

La técnica electroquímica de resistencia de polarización (R_p) es usada como una medida absoluta de la velocidad de corrosión, usualmente expresada en milipulgadas por año (mpy).

Existe una estupenda correlación entre la determinación de la velocidad de corrosión por el método de pérdida de peso y la R_p .

Las desventajas de la técnica de extrapolación de Tafel está en el hecho de que el electrodo de trabajo es polarizado sobre un amplio rango de potenciales y de corrientes para obtener las líneas de Tafel. Una polarización anódica puede producir, la disolución del electrodo, aumento en la rugosidad y la formación de películas por productos de corrosión. En la polarización cátodica, la película que pudo haber sido formada en el proceso de corrosión puede ser reducida, el cual dará una corriente cátodica adicional, y la composición del electrolito en la superficie puede cambiar.

Las desventajas en el método de extrapolación de Tafel pueden ser salvadas usando la R_p . Mediante una polarización de 10 mv mas anódicos ó mas cáticos con respecto al potencial de corrosión, la densidad de corriente es una función lineal del potencial del electrodo Fig.I.A.22. El potencial de corrosión es usado como punto de referencia y una gráfica de sobrevoltaje contra la corriente anódica y catódica produce una línea recta. La pendiente esta relacionada por los parámetros cinéticos del

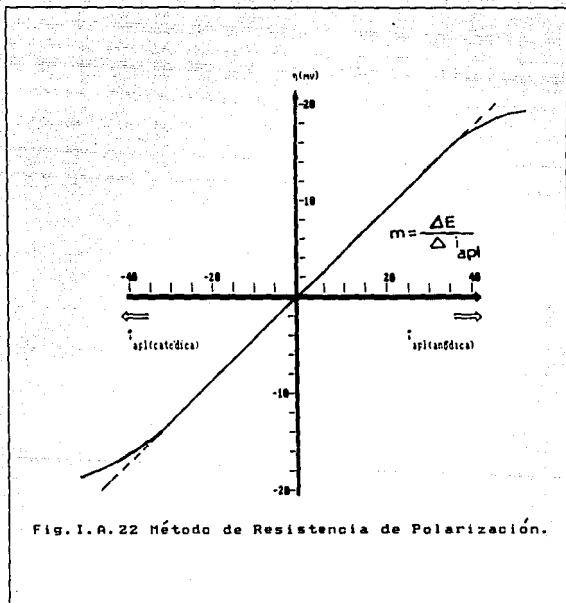


Fig. I. A. 22 Método de Resistencia de Polarización.

sistema como sigue:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{ap1}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (i_{corr}) (\beta_a + \beta_c)} \quad (I.27)$$

donde β_a y β_c son las pendientes de Tafel de la reacción ánoda y cátodica respectivamente.

I.A.9.1.- DERIVACIÓN DE LAS ECUACIONES BÁSICAS

Como se dijo anteriormente la interacción entre las reacciones de oxidación y reducción que ocurren en un metal corroyéndose pueden ser descritas en base a la teoría del potencial mixto usando las relaciones entre la corriente (velocidad de reacción) y el potencial (fuerza electromotriz). Para un par de reacciones electroquímicas



y



las cuales se llevan a cabo simultáneamente, la relación entre la corriente i y el potencial E puede escribirse como

$$i_1 = i_{1a} + i_{1c} = i_{01} \left[\exp \left(\frac{E - E_{01}}{b'_{1a}} \right) - \exp \left(- \frac{E - E_{01}}{b'_{1c}} \right) \right]$$

$$i_2 = i_{2a} + i_{2c} = i_{02} \left[\exp \left(\frac{E - E_{02}}{b'_{2a}} \right) - \exp \left(- \frac{E - E_{02}}{b'_{2c}} \right) \right]$$

(I.30)

Cada una de las reacciones, Ecs. I.28 y I.29, tienen una potencial característico reversible E_0 y una corriente de intercambio i_0 , que corresponde a la densidad de corriente en el potencial E_0 . La constante b' en la ecuación I.30, depende del mecanismo de la reacción. Las corrientes parciales i_{1a} y i_{1c} Ec.I.28 relacionan la velocidad de la reacción desplazada hacia la oxidación ó reducción, respectivamente. Las corrientes ánódicas se consideran positivas; las corrientes cátódicas como negativas.

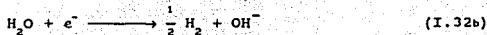
Un mecanismo usual de corrosión involucra la disolución de un metal



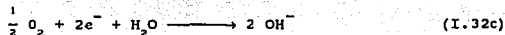
esta acompañada por la reducción de algunas especies como los protones :



ó agua:



ó oxígeno:



El potencial de corrosión E_{corr} es el potencial que adquiere el metal en un ambiente corrosivo, este potencial es un potencial mixto que estará entre los potenciales reversibles de las reacciones individuales involucradas [Ecs. (I.28) y (I.29)]:

$$E_{01} < E_{\text{corr}} < E_{02} \quad (\text{I.33})$$

De acuerdo con esto un metal que se corroe en un medio ácido, su potencial reversible (potencial normal), E_{01} , debe ser más negativo que el potencial normal E_{02} del electrodo de hidrógeno.

La teoría del potencial mixto postula que la corriente i en cualquier potencial E , es la suma de todas las corrientes parciales:

$$i = i_1 + i_2 = i_{1a} + i_{1c} + i_{2a} + i_{2c}$$
$$i = i_{01} \left[\exp \left(\frac{E - E_{01}}{b'_{1a}} \right) - \exp \left(- \frac{E - E_{01}}{b'_{1c}} \right) \right] +$$
$$i_{02} \left[\exp \left(\frac{E - E_{02}}{b'_{2a}} \right) - \exp \left(- \frac{E - E_{02}}{b'_{2c}} \right) \right] \quad (\text{I.34})$$

De la ecuación I.33 sabemos que el potencial mixto ó potencial de corrosión, E_{corr} se encuentra entre los potenciales reversibles (comunmente llamados potenciales normales), E_{01} y E_{02} por lo tanto uno puede despreciar en muchos de los casos la reacción de reducción del ion metálico (i_{1c}) :



y la reacción de oxidación del hidrógeno (i_{2a}) :



La ecuación (I.34) es reducida entonces a:

$$i = i_{1a} + i_{2c} - i_{01} \exp \left(\frac{E - E_{01}}{b'_{1a}} \right) - i_{02} \exp \left(- \frac{E - E_{02}}{b'_{2c}} \right) \quad (\text{I.35})$$

En el potencial de corrosión E_{corr} la corriente externa i es cero y por lo tanto se obtiene

$$i_{1a}(E_{\text{corr}}) = | i_{2c}(E_{\text{corr}}) | = i_{\text{corr}} \quad (\text{I.36})$$

donde i_{corr} es la corriente de corrosión. Tomando las ecuaciones I.35 y I.36, la corriente de corrosión i_{corr} puede expresarse como

$$i_{\text{corr}} = i_{01} \exp \left(\frac{E - E_{01}}{b'_{1a}} \right) = i_{02} \exp \left(- \frac{E - E_{02}}{b'_{2c}} \right) \quad (\text{I.37})$$

Combinando las ecuaciones (I.35) y (I.36) se obtiene

$$i = i_{\text{corr}} \left\{ \exp \left(\frac{E - E_{\text{corr}}}{b'_{1a}} \right) - \exp \left(- \frac{E - E_{\text{corr}}}{b'_{2c}} \right) \right\} \quad (\text{I.38})$$

La forma de la ecuación (I.38) sugiere otra posibilidad para la medida de la corriente de corrosión. Diferenciando la ecuación I.35 con respecto al potencial E , resulta

$$\frac{\delta i}{\delta E} = \frac{i_{01}}{b'_{1a}} \exp \left(\frac{E - E_{01}}{b'_{1a}} \right) - \frac{i_{2c}}{b'_{2c}} \exp \left(- \frac{E_{02} - E}{b'_{2c}} \right) \quad (\text{I.39})$$

En el potencial de corrosión ($E = E_{\text{corr}}$) el gradiente de una curva de corriente potencial $\delta i / \delta E$ será

$$\left(\frac{\delta i}{\delta E} \right)_{E_{\text{corr}}} = \frac{i_{01}}{b'_{1a}} \exp \left(\frac{E_{\text{corr}} - E_{01}}{b'_{1a}} \right) - \frac{i_{2c}}{b'_{2c}} \exp \left(- \frac{E_{02} - E_{\text{corr}}}{b'_{2c}} \right) \quad (\text{I.40})$$

Combinando la ecuación I.37 en la forma

$$i_{01} = i_{\text{corr}} \exp \left(\frac{E_{01} - E_{\text{corr}}}{b'_{1a}} \right) \quad (\text{I.37a}')$$

$$i_{02} = i_{\text{corr}} \exp \left(\frac{E_{\text{corr}} - E_{02}}{b'_{2c}} \right) \quad (\text{I.37b}')$$

con la ecuación I.40 resulta

$$\left(\frac{\delta i}{\delta E} \right)_{E_{\text{corr}}} = i_{\text{corr}} \left(\frac{1}{b'_{1a}} + \frac{1}{b'_{2c}} \right) \quad (\text{I.41})$$

esta última ecuación muestra que la corriente de corrosión i_{corr} puede ser calculada de la medida de la pendiente en una gráfica de corriente-potencial en el potencial de corrosión, conociendo el valor de las constantes b'_{1a} y b'_{2c} . Estas constantes están relacionadas con las pendientes de Tafel por

$$b_a = 2.303 b'_{1a} = \frac{\delta E}{\delta \log i_{1a}} \quad (\text{I.42a})$$

$$b_c = 2.303 b'_{2c} = \frac{\delta E}{\delta \log i_{2c}} \quad (\text{I.42b})$$

La ecuación (I.41) puede ser formulada como

$$\left(\frac{\delta i}{\delta E} \right)_{E_{corr}} = i_{corr} \left(\frac{2.303 (b_a + b_c)}{b_a b_c} \right) \quad (I.43)$$

quedando en términos de parámetros que se pueden determinar experimentalmente. La ecuación I.43 nos muestra que la "conductancia de polarización" $(\delta i / \delta E)_{E_{corr}}$ es directamente proporcional a la corriente de corrosión i_{corr} . Es más común usar el término $(\delta E / \delta i)$ el cual es llamado "resistencia de polarización".

Definiendo la resistencia de polarización (R_p) como

$$\left(\frac{\delta E}{\delta i} \right)_{E_{corr}} = R_p \quad (I.44a)$$

además de considerando a

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \quad (I.44b)$$

la corriente de corrosión i_{corr} puede ser calculada por

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \left(\frac{\delta i}{\delta E} \right)_{E_{\text{corr}}} \quad (\text{I.45a})$$

$$= \frac{B}{R_p} \quad (\text{I.45b})$$

Las principales ventajas de las medidas electroquímicas de la velocidad de corrosión, y en particular la técnica de R_p , son:

1.- Permite una rápida determinación de la velocidad de corrosión y puede ser usada como técnica de monitoreo.

2.- Es bastante exacta en la medida de velocidades de corrosión pequeñas (menos de 0.1 mpy) las cuales son dificultosas y tediosos para realizar en el convencional método de pérdida de peso ó técnicas analíticas.

3.- Los métodos electroquímicos para evaluar la velocidad de corrosión son muy útiles donde las estructuras no pueden ser inspeccionadas visualmente o no pueden examinarse por pérdida de peso.

CAPITULO I
FUNDAMENTOS

I.B.- ASPECTOS BASICOS DE
MICROBIOLOGIA

I.B.1.- DIFICULTADES PARA LA CLASIFICACIÓN SISTEMÁTICA

Todos los microorganismos están relacionados de alguna forma, y la naturaleza no los ha ordenado en tipos claramente definidos, sino que ha permitido la supervivencia de numerosos organismos que parecen formas intermedias o de transición entre los grupos principales.

Se tiene por costumbre dividir el mundo en dos reinos: el reino vegetal y el reino animal. Sin embargo, colocar cada uno de los grupos de microorganismos en el reino animal o vegetal no es tan fácil. Las diferencias entre plantas simples y animales simples no están bien definidas y, cuando se estudian organismos tan pequeños como éstos, no hay una característica que los separe claramente.

De esta manera, se propuso una solución lógica a este problema; crear un tercer reino, el de los *PROTISTAS*, que incluía los hongos, las algas, los protozoarios y las bacterias.

Los protistas se distinguen del resto de los seres vivos gracias a su organización biológica, que es relativamente simple, y se tiene por costumbre dividirlos en dos grupos diferentes.

1.- Los protistas inferiores que agrupan a las algas azul verdes y a las bacterias que presentan como unidad estructural la célula procariótica.

2.- Los protistas superiores que agrupan a las algas diferentes de las azul verdes, los protozoarios y los hongos, cuyo elemento básico es la célula eucariótica.

I.B.1.1.-DIFERENCIACIÓN ENTRE CÉLULAS EUCARIOTAS Y CÉLULAS PROCARIÓTICAS⁴

Célula Eucariótica

En este tipo de célula, el núcleo está separado del protoplasma por una membrana nuclear bien definida y el código genético lo determinan los cromosomas.

Su mecanismo de división celular es de tipo mitótico.

El citoplasma siempre contiene plastos, inclusiones con función propia, mitocondrias y cloroplastos (en el caso de fotosintéticos).

Célula procariótica

La célula procariota no presenta ninguna membrana alrededor del núcleo. Mediante la microscopía electrónica se observa que el núcleo de tales células no es en realidad sino un apilamiento de fibrillas al parecer formadas, por lo menos en su mayor parte, por ADN.

Ese conjunto de fibrillas no muestra en ningún caso una organización cromosómica caracterizada.

De hecho, el núcleo de la bacteria está formado por una banda de ADN, circular y entrecruzada, que contiene el material genético.

La división celular de la célula procariota nunca se realiza por mitosis; se lleva a cabo por lo que se denomina división amitótica.

El citoplasma de esta célula no contiene jamás inclusiones de los plastos. A pesar de esa ausencia de inclusiones la

respiración celular y la fotosíntesis están del todo aseguradas.

I.B.2.- CLASIFICACIÓN SEGÚN LA NUTRICIÓN¹⁴

La composición química de los microorganismos puede variar con la de su ambiente y edad; pero, en general se puede decir que están formados por: 70 a 90% de agua. Su peso seco (lo cual significa cerca de 10 al 30% del peso húmedo) tiene una composición elemental, aproximadamente de: 50% de carbono, 20% de oxígeno, 15% de nitrógeno, 8% de hidrógeno, 3% de azufre y 1% de fósforo.

Contiene, en pequeñas cantidades, elementos como: potasio, magnesio, sodio, calcio y cloro, así como trazas de aluminio, cobalto, cobre, hierro, manganeso, etc.

Todos lo organismos necesitan para su desarrollo de las sustancias necesarias para:

- a) la síntesis de sus constituyentes celulares (lípidos, carbohidratos, proteínas, ácidos nucleicos, etc.) y
- b) para obtener la energía necesaria para el crecimiento.

Por lo tanto se pueden clasificar a los microorganismos:

A.-Según la fuente de energía

1.- Utilización de la energía luminosa. A los organismos que emplean la energía luminosa se les llama *fotoótrofos*, como las algas, las cianobacterias y algunas bacterias, capaces de convertir la energía de la luz en energía química.

2.- Utilización de la energía química. Otros organismos emplean la energía química y se les llama *quimioótrofos*, los cuales pueden

subdividirse de acuerdo a la fuente donadora de electrones:

a) *quimiolitótrofos* o sea que emplean materia inorgánica, como algunas cianobacterias y

b) *quimioorganótrofos*, emplean materia orgánica oxidable como fuente donadora de electrones, como gran parte de los organismos, aparte de los ya mencionados y los parásitos estrictos.

3.- Energía del metabolismo del anfitrión. Son aquellos microorganismos que obtienen su energía para sus reacciones biosintéticas del metabolismo del organismo que parasitan, como todos los virus.

B.-Clasificación según la fuente de carbono.

De acuerdo con sus necesidades de carbono es posible dividir a los microorganismos en tres grupos:

1.- Utilización de dióxido de carbono como única fuente de carbono. Se llama autótrofo a aquel microorganismo que puede crecer empleando CO_2 como fuente de carbono; taxonómicamente son organismos como los antes mencionados fotótrofos y quimiolitótrofos.

2.- Utilización del carbono orgánico. Los microorganismos que deben tener una fuente de carbono orgánico para su desarrollo son los llamados heterótrofos, a semejanza de los quimioorganótrofos, por ejemplo muchas bacterias y protozoarios.

3.- Carbono obtenido del anfitrión. A los organismos que dependen del sistema enzimático del huésped para su multiplicación se le llama *hipótrofos*, como los virus.

Esta clasificación se esquematiza en la Fig.I.B.1.

I.B.3.- LAS ALGAS^{15,16}

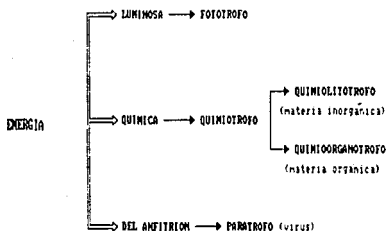
I.B.3.1.- DISTRIBUCIÓN.

La mayoría de las algas microscópicas, son las más sencillas y las más parecidas a las bacterias. Representan probablemente formas de vida celular muy primitivas, tal vez la más primitiva sobre la Tierra. No puede sorprendernos, por lo tanto, encontrar entre ellas formas, adaptadas para su desarrollo, en casi todo tipo de medios, incluyendo lugares donde no puede existir otro tipo de vegetación. Se encuentran no solamente en aguas dulces y salobres a temperaturas ordinarias sino en aguas termales (a 80°C) y en corrientes frías de montañas y algunas viven en concentraciones salinas hasta de 27% .

Las pequeñas formas acuáticas forman gran parte de la vida microscópica flotante llamada plancton, que son el principal alimento de animales que viven en ese medio. En general se considera, que el plancton esta formado por algas y formas animales microscópicas. El Fitoplankton se refiere solo a plantas, como algas, y el Zooplankton al compuesto de organismos animales. Las algas se encuentran donde haya suficiente luz, humedad y alimentos simples.

Pueden crecer como células microscópicas individuales, y con frecuencia forman colonias filamentosas y alargadas que constan principalmente de un tipo de células múltiples algacéas, que se mantienen unidas de una vaina gelatinosa (Fig.I.B.3)¹⁶. Cuando se desarrolla una vegetación espesa de estas algas, por ejemplo

A.- Clasificación según la fuente de Energía



B.- Clasificación según la fuente de Carbono

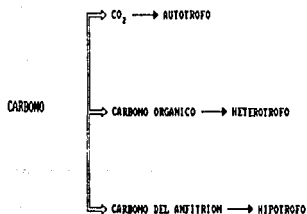


Fig. I.B.1 Clasificación de los organismos de acuerdo a la Nutrición.

sobre las superficie de un depósito de agua o una charca, o sobre un área bastante extensa a la orilla del mar, se dice que hay una *floración*.

Muchas se parecen a las bacterias en su aspecto y agrupación; la *Menspomeidia* se asemeja a las *Sarcinas*, el *Gloeotheca* a los bacilos, la *Spirulina* a los espirilos y el *Phormidium* a los estreptobacilos.

La mayor parte de estas especies tienen pared celular fina y rígida; como las de las diatomeas, que está impregnada de sílice. La pared de las cianobacterias contienen péptidoglucanos y ácido diaminopimérico, como las bacterias.

Las algas tienen núcleo discreto y otras inclusiones como granos de almidón, gotas de aceite y vacuolas. La clorofila y otros pigmentos se encuentran en organelos rodeados de membrana conocida como *cloroplastos*, los cuales se presentan como estructuras masivas cerca de la pared (parietales) o embebidas en el seno del citoplasma (asteriodales).

I.B.3.2.-PIGMENTO DE ALGAS

Los cloroplastos contienen pigmentos, muy parecidos en todas las especies. En general en las algas hay tres clases de pigmentos fotosintéticos: *clorofila*, *carotenoides* y *biliproteínas* (también llamadas *ficobilinas*)

1.- CLOROFILAS

Hay cinco tipos de clorofila: *a*, *b*, *c*, *d* y *e*. La clorofila

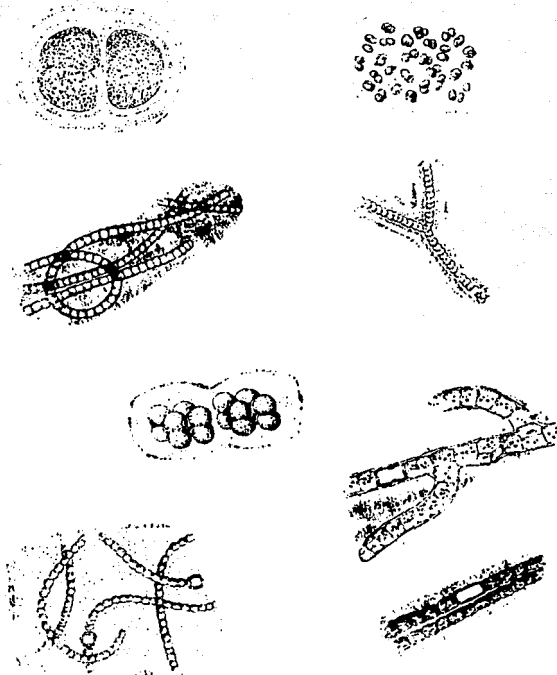


Fig. I. B. 3 Diferentes tipos de Algas. Pueden ser filamentosas o no filamentosas

a se encuentran en todas las algas, y todos los organismos fotosintéticos diferentes de las bacterias. La clorofila b en los *Euglenoficofita*, en los *Cloroficofita*, así como en otras divisiones de las algas. La clorofila c está más ampliamente difundida; se observa en miembros de las *Baciliarioficofita*, *Chrysoficofita*, *Pyrroficofita*, *Cryptoficofita* y *Phaeoficofita*. La clorofila d parece existir en los *Rodoficofita*. La clorofila e es rara y se la ha encontrado en sólo dos géneros de *Xantoficofita*.

En la fig I.B.4, se muestra la estructura de la clorofila a y b así como el espectro de absorción teórico correspondiente.

2.-CAROTENOIDES

Existen dos clases de carotenoides: los carotenos y las xantófilas, los primeros son hidrocarburos lineales no saturados y las xantófilas son derivados oxigenados de estos.

3.- BILIPROTEINAS (FICOBILINAS)

Son pigmentos solubles en agua, mientras que las clorofilas y carotenoides son solubles en lípidos. Las ficobilinas son proteínas solubles complejas y se las encuentra en sólo tres divisiones de algas; *Cianobacterias* (*Cianoficofitas*), *Rhodoficofita* y *Cryptoficofita*. De las ficobilinas hay dos clases: ficocianina y ficoeritrina. La proporción entre una y otra clase de pigmento varía considerablemente al cambiar las condiciones del medio.

En la tabla I.B.1, se muestra la distribución de los pigmentos en algunas divisiones de algas.

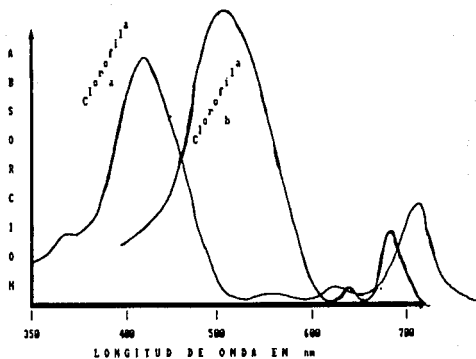
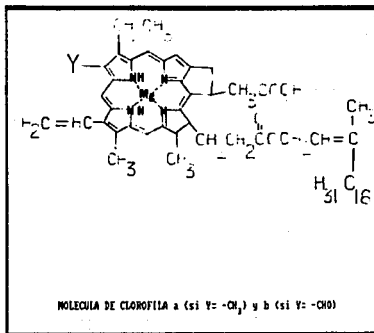


Fig.1.B.4 Estructura y espectro de absorción de la la clorofila a y b en cianobacterias.

I.B.3.3.- MOVILIDAD

Las algas móviles, también llamadas algas nadadoras, tienen un flagelo o varios en pares o mechones colocados en la porción anterior o posterior de la células. Algunas algas no tienen medios de locomoción y son arrastradas por corrientes, olas y mareas. Y como se dijo anteriormente algunas algas (Cianobacterias) se mueven o deslizan por movimientos sinuosos de flexión.

I.B.3.4.- REPRODUCCIÓN

Las algas se reproducen tanto sexual como asexualmente. Algunas de las especies se limita a uno de los procedimientos, pero muchas tienen complicados ciclos en los que se emplean los dos tipos de multiplicación.

I.B.3.5.- *Spirulina maxima*^{16,17}.

TAXONOMIA¹⁷

- REINO : PROTISTA
- DIVISION : CIANOBACTERIA (CIANOBACTERIACEAE)
- ORDEN : NOSTOCALES (NOSTOCALES)
- FAMILIA : OSCILATORIACEAE (OSCILLATORIACEAE)
- GENERO : *Spirulina* (*Spirulina*)
- ESPECIE : *maxima* (*maxima*)

La *Spirulina maxima* es un alga de color verde en forma de espiral. Por ser *Cianobacteria* presenta las características

TABLA I.B.1 Distribucion de clorofila, biliproteinas y carotenoides en algunas algas.

PIGMENTOS	CHLOROPHYTA		EUGLENOPHYTA	XANTHOPHYTA	CHRYSOPHYTA	PHAEOPHYTA	CIANO-BACTERIA	
	SHIPHONALES	OTROS					CYANOPHYTA	RHODOPHYTA
CLOROFILA								
a	+	+	+	+	+	+	+	+
b	+	+	+	-	-	-	-	-
c	-	-	-	-	?	+	-	-
d	-	-	-	-	?	-	-	+
e	-	-	-	-	?	-	-	-
BILIPROTEINAS								
FICOCIANINA			-	-	-	+	+	+
FICOERITRINA			-	-	-	+	+	+
CAROTENOS								
α-CAROTENO	+	+				+		+
β-CAROTENO	+	+	+	+	+	+	+	+
γ-CAROTENO								
LICOPENO								
ε-CAROTENO								

+ PRESENTE

- AUSENTE

? INFORMACION INSUFICIENTE.

comunes a esta división. Habitan en las aguas dulces y marinas o en las tierras de todos los continentes. La estructura celular es procariótica. No tiene cloroplastos típicos, sus pigmentos están dispersos en el citoplasma en forma laminar o en tilacoides.

Es importante hacer notar que pueden ser incoloras, grises, verdes, anaranjadas, amarillas, moradas, café, violetas, o rojas.

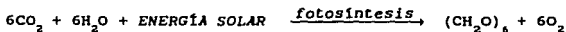
La reproducción en las Cianobacterias unicelulares es por división celular simple. Las colonias de estas algas son conglomerados de células resultantes de divisiones celulares sucesivas que se mantienen juntas por un material mucoso que constituye la vaina. Estas colonias son aplanadas o esféricas, o filamentos simples o ramificados formados por células unidas por los extremos Fig. I.B.3.

Las Cianobacterias filamentosas se reproducen por fragmentación. Los productos principales de la fotosíntesis son compuestos similares al glucógeno en vez del almidón, que se producen en las plantas superiores.

I.B.3.6.- FOTOSÍNTESIS¹⁸

La fotosíntesis es el proceso más importante que ocurre en la superficie de la tierra. Ya que es la mayor fuente exógena tanto de carbono como de energía, de la cual dependen vitalmente los organismos no fotosintetizadores. Los carbohidratos, $(CH_2O)_n$, se hacen disponibles en la naturaleza sólo a través de la fijación del CO_2 atmosférico por las células fotosintetizadoras. Además la producción de oxígeno que la acompaña, el cual, por

supuesto, es indispensable para la existencia de todos los organismos aeróbicos. La fotosíntesis es la única fuente química de oxígeno en este planeta.



La importancia vital de la fotosíntesis para los organismos aeróbicos es recíproca, ya que su metabolismo aeróbico es mutuamente importante para los organismos fotosintetizadores. En realidad, ambos procesos son totalmente complementarios, puesto que los productos de carbono principales de la fotosíntesis sirven como reactivos para los organismos aeróbicos, que a su vez producen nuevamente los reactivos de la fotosíntesis. Esta relación crucial se denomina generalmente ciclo del carbono (Fig I.B.5).

En términos químicos, el efecto neto de la fotosíntesis es bien simple. El carbono en su forma oxidada y de más baja energía como el bióxido de carbono es asimilado por los organismos fotosintéticos en su forma más reducida y de mayor energía como carbohidrato. De este modo, el proceso es endergónico (requiere energía) y reductor (requiere poder reductor). La energía inicialmente la proporciona la luz de la radiación solar, y el poder reductor lo suministra el agua. La ubicación en la célula donde tienen lugar las reacciones químicas de este proceso, como se dijo anteriormente se realiza en los cloroplastos.

Los procesos químicos ocurren en dos fases distintas,

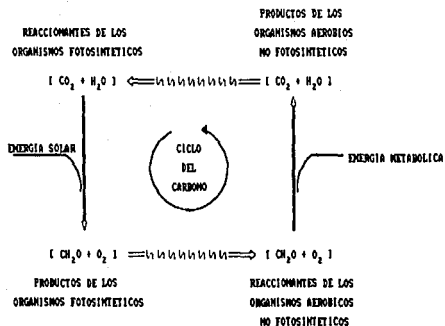
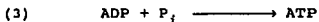
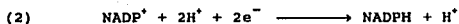
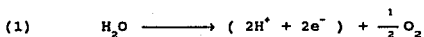


Fig. I.B.5 Representación esquemática del ciclo del carbono.

denominadas *reacción luminosa* y *reacción oscura*.

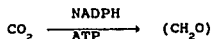
Como su nombre lo indica, la reacción luminosa es dependiente de la energía radiante. El proceso completo, que probablemente representa la química más completa conocida hasta ahora por el hombre, implica muchas sustancias, siendo la más importante la *clorofila*.

La reacción luminosa implica tres eventos: la ruptura oxidativa del agua, la formación de moléculas de alta energía el NADPH (nicotinamida adenín dinucleótido fosfato reducido) y el ATP (adenosín trifosfato).



(dependientes de la energía radiante).

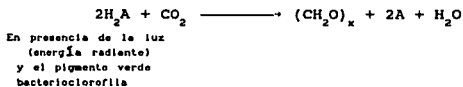
La reacción oscura implica la asimilación y conversión enzimática del CO_2 en carbohidratos. El NADPH y ATP formados en la reacción luminosa se utilizan como fuentes metabólicas de poder reductor y energía, respectivamente.



En las plantas verdes, el proceso de fotosíntesis ocurre principalmente en las células de las hojas verdes, conteniendo

cada célula varios cloroplastos. Por otra parte, las algas fotosintetizadoras contienen cloroplastos. En contraste con las algas más avanzadas y las plantas verdes, las bacterias fotosintetizadoras no contienen cloroplastos. En estas células, el proceso de la fotosíntesis ocurre en *cromatóforos*, que se consideran como cloroplastos primitivos, de función similar pero más pequeños y menos complejos en estructura que los cloroplastos.

Por ejemplo varios grupos de bacterias (verdes y púrpuras) se caracterizan por su capacidad para efectuar la fotosíntesis sin producir finalmente oxígeno. Sin embargo la ecuación general de la fotosíntesis bacteriana muestra la similitud de ambos procesos:



En la reacción bacteriana, H_2A representa el término general para un compuesto sulfúreo inorgánico reducido o un compuesto orgánico; sí, por ejemplo, H_2A representa sulfuro de hidrógeno, H_2S , A es entonces azufre elemental.

I.B.4.- CURVA DE CRECIMIENTO^{15,16}

La vida de los microorganismos en la naturaleza está profundamente influida por las características de los otros

organismos presentes, por el contenido de humedad, pH, temperatura y otros factores ambientales. Por esta razón, el número de individuos vivos de una especie que probablemente se encuentra en un lugar determinado, fluctúa mucho de un momento a otro y en forma que no se puede predecir.

Sin embargo, en condiciones sumamente artificiales de un cultivo puro que se desarrolla en un medio líquido, encontramos que el aumento y disminución de la población microbiana sigue un curso definido y se puede predecir. Haciendo un recuento de células en diferentes intervalos de tiempo durante la incubación, y trazando una gráfica de estos datos en relación con el tiempo, podemos obtener una curva de crecimiento (Fig I.B.6).

Se acostumbra a dividir la curva de crecimiento en varias etapas, pero pueden combinarse en cuatro fases principales:

1.- Fase Lenta, de Retardo o Fase Lag. (A-B)

La siembra en un medio nuevo no va seguida de la duplicación de la población de acuerdo con el tiempo de reproducción. En lugar de esto, la población permanece temporalmente inalterada, como se aprecia en la curva normal de desarrollo, pero esto no quiere decir que las células permanezcan inactivas o latentes, al contrario, durante este estadio cada una de las células incrementa su tamaño más allá de las dimensiones normales. Se necesita tiempo para establecer ajustes en el medio físico que rodea a cada célula. Los organismos están en actividad metabólica, pero hay un retardo (lag) en el crecimiento.

2.- Fase de Crecimiento, Logarítmica o Exponencial. (B-C)

Durante este periodo las células se multiplican regularmente a ritmo constante, y graficando el logaritmo del número de microbios contra tiempo nos dará una recta. En condiciones apropiadas durante esta fase, el grado de desarrollo es máximo. La población de microorganismos es casi uniforme en composición química actividad metabólica y otras características fisiológicas.

3.- Fase Estacionaria. (C-D)

En esta fase hay una tendencia hacia el cese del desarrollo, se puede atribuir a gran variedad de circunstancias, sobre todo al agotamiento de algunos nutrientes y en grado menos frecuente, a la producción de sustancia tóxicas durante el crecimiento. Por un tiempo la población permanece constante, quizá como resultado de la cesación completa de la división celular.

4.- Fase de Descenso. (D-E)

Después del periodo estacionario las células pueden estar muriendo más rápidamente que la producción de células nuevas.

El agotamiento de las sustancias nutritivas y la acumulación de productos inhibidores, como ácidos, contribuye a la muerte de los microorganismos. Durante la fase de muerte, el número de células vivas desciende geométricamente (exponencialmente, a la inversa de lo que sucede en la fase logarítmica de desarrollo.

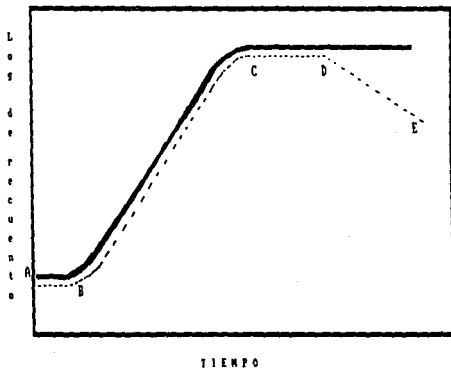


Fig.1.B.6 Representación gráfica de una curva de crecimiento de una población microbiana.

**CAPITULO I
FUNDAMENTOS**

**I.C. - ASPECTOS BASICOS DE LA
CORROSION MICROBIOLOGICA**

I.C.1.- CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA¹⁹

La corrosión microbiológica puede definirse como el deterioro de un material por influencia de los microorganismos, en forma directa o indirecta, como resultado de la actividad metabólica.

I.C.2.- INFLUENCIA DE LOS MICROORGANISMOS EN EL PROCESO DE CORROSIÓN

Los microorganismos contribuyen a la corrosión por uno o varios de los siguientes factores, los cuales son dependientes de las características fisiológicas del microorganismo:

- 1.- Influencia directa en la velocidad de la reacción anódica o cÁTODICA.
- 2.- Cambios de resistencia de la película del metal por su metabolismo o productos del metabolismo.
- 3.- Creando un ambiente corrosivo.
- 4.- Estableciendo una barrera por su crecimiento y multiplicación además de crear una celda de concentración en la superficie del metal.

En la actualidad no existe lugar a dudas en cuanto a que deterioros de mucha importancia, incluso en materiales de gran resistencia, se deben en parte a la acción de microorganismos.

I.C.3.- FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN

En términos generales, puede decirse que estos factores son de tres tipos:

I.C.3.1.- ESTADO EN QUE SE ENCUENTRA EL MATERIAL

Este aspecto es muy importante; la estructura, las alteraciones de la superficie (por mínimas que éstas sean), el deterioro mecánico que presenta el metal son factores que permiten que se inicie el proceso de corrosión. Una vez iniciado el fenómeno se observa la acción que posteriormente desempeñan los microbios. Practicamente todas las superficies presentan imperfecciones.

I.C.3.2.- LA COMPOSICIÓN DEL MEDIO

a) La composición química del agua desempeña una función de primer orden. El contenido de oxígeno y de gas carbónico en ésta llevará a la formación de óxidos y carbonatos, especialmente en los puntos que presentan deterioro. Además, el oxígeno favorecerá el desarrollo de los microorganismos aeróbios y, por otra parte, el gas carbónico servirá como fuente de carbono para las células autótrofas.

La presencia de iones minerales, nitrógeno, fósforo, azufre, hierro, manganeso, calcio, etc., en forma de nitratos, fosfatos, sulfatos o sulfuros, aportará los oligoelementos para su propio desarrollo u obtendrán de la transformación de éstos la energía necesaria para su metabolismo.

I.C.3.- FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN

En términos generales, puede decirse que estos factores son de tres tipos:

I.C.3.1.- ESTADO EN QUE SE ENCUENTRA EL MATERIAL

Este aspecto es muy importante; la estructura, las alteraciones de la superficie (por mínimas que éstas sean), el deterioro mecánico que presenta el metal son factores que permiten que se inicie el proceso de corrosión. Una vez iniciado el fenómeno se observa la acción que posteriormente desempeñan los microbios. Practicamente todas las superficies presentan imperfecciones.

I.C.3.2.- LA COMPOSICIÓN DEL MEDIO

a) La composición química del agua desempeña una función de primer orden. El contenido de oxígeno y de gas carbónico en ésta llevará a la formación de óxidos y carbonatos, especialmente en los puntos que presentan deterioro. Además, el oxígeno favorecerá el desarrollo de los microorganismos aeróbios y, por otra parte, el gas carbónico servirá como fuente de carbono para las células autótrofas.

La presencia de iones minerales, nitrógeno, fósforo, azufre, hierro, manganeso, calcio, etc., en forma de nitratos, fosfatos, sulfatos o sulfuros, aportará los oligoelementos para su propio desarrollo u obtendrán de la transformación de éstos la energía necesaria para su metabolismo.

Del mismo modo, las bacterias quimioorganótrofas utilizarán los compuestos orgánicos.

b) *La Temperatura.* Cada microorganismo tiene una temperatura óptima en la cual la velocidad de crecimiento tiende a ser máxima, dicha temperatura se encuentra por lo general alrededor de 25°C a 30°C. Sin embargo, ciertas esporas pueden resistir temperaturas mucho más bajas o mucho más elevadas.

c) *El pH.* La acidez o alcalinidad del medio tiene al principio una acción directa sobre el metal y luego, de acuerdo con el grado que presentan, favorecen o inhiben el desarrollo de los microorganismos. En general, el pH óptimo se encuentra alrededor de la neutralidad (pH=7). A pesar de ello, ciertos gérmenes, como por ejemplo el *Thiobacillus*, se adaptan muy bien en un pH próximo a 1. Además, dichos gérmenes al "secretar" ácido sulfúrico consiguen cambiar de manera significativa el pH del medio, que se vuelve entonces muy corrosivo para el metal.

d) *La Luz .* La luz condiciona el desarrollo de los microorganismos fotolitótrofos y, asimismo, de los fotoorganótrofos.

I.C.3.3.- LOS MICROORGANISMOS

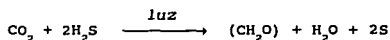
I.C.3.3.1.-BACTERIAS

I.C.3.3.1a.- BACTERIAS FOTOLITÓTROFAS Y FOTOORGANÓTROFAS

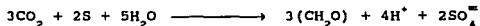
Al contrario de las plantas, estas bacterias no utilizan el agua como donador de electrones. Los electrones exógenos provienen del hidrógeno molecular y de los compuestos reducidos del azufre, en anaerobiosis.

Estas bacterias reducen el gas carbónico que constituye para ellas la única fuente de obtención de carbono y se desarrollan en un medio totalmente inorgánico.

Numerosas bacterias púrpuras y verdes utilizan el ácido sulfhídrico como donador de electrones.



Esas bacterias acumulan el azufre en sus células y posteriormente, una vez que se ha agotado el medio, se encargan de oxidarlo.



Otras bacterias, al parecer más pequeñas, no tienen la posibilidad de almacenar el azufre, de esta manera lo arrojan al exterior y lo reabsorben para oxidarlo posteriormente.

Esto es lo que sucede con las sulfobacterias verdes de tamaño pequeño y con las sulfobacterias incoloras.

Existe otro grupo de sulfobacterias púrpuras que son fotosintéticas orgánotrofas, las cuales utilizan sus sustancias orgánicas como fuentes de carbono y como donadores de electrones.

Podemos ver en las ecuaciones anteriores los perjuicios de este tipo de bacterias ya sea porque depositan azufre en el medio ambiente o porque lo transforman en ion SO_4^{2-} .

Es necesaria la presencia de la luz y que el medio sea anaerobio.

I.C.3.3.1b.- BACTERIAS QUIMIOLITÓTROFAS

Estas bacterias tienen la peculiaridad de desdeñar toda sustancia orgánica como elemento de construcción molecular y asimismo, la de no utilizar sino el gas carbónico como única fuente para obtener carbono para sus síntesis internas.

Obtienen su energía a partir de elementos no orgánicos, por ejemplo de la transformación de los compuestos reducidos del azufre (ácido sulfhídrico, tiosulfatos y el azufre mismo con producción terminal de sulfato), del hierro, del manganeso, del nitrógeno y del hidrógeno gaseoso.

Estas bacterias son susceptibles de desarrollarse en un medio desprovisto de toda sustancia orgánica e inclusive en la oscuridad, pues no son fotosintéticas. Estas bacterias son estrictamente quimiolitótrofas.

Cierto tipo de estas bacterias tienen la propiedad de almacenar el azufre producido a partir del ácido sulfhídrico o de los tiosulfatos. Si en el medio ya no encuentran algún factor

para oxidar, utilizan el azufre que conservan en reserva, lo oxidan y lo transforman en ácido sulfúrico.

La mayor parte de los microorganismos son estrictamente quimiolitótrofos. Sin embargo, existen géneros que en ciertas condiciones particulares, pueden utilizar compuestos orgánicos, por ejemplo el *Thiobacillus novellus*.

Varias especies de *Thiobacillus* pueden adaptarse bien en un medio muy ácido. El *Thiobacillus thiooxidans* puede desarrollarse perfectamente en un medio en el que el pH se encuentre próximo a 0. Además son organismos aeróbios.

Aparte de la facultad que presentan estas bacterias de oxidar el azufre o sus compuestos reducidos, hay otras que tienen la capacidad de oxidar las formas reducidas del hierro. En general se toma el género *Gallionella* como representante de esta categoría.

En resumen, las bacterias quimiolitótrofas obtienen su energía a partir de compuestos reducidos de azufre, hierro o del manganeso y toman el carbono del gas carbónico del ambiente.

I.C.3.3.1c.- BACTERIAS QUIMIOORGANÓTROFAS

Para este tipo de bacterias la energía es producida por reacciones de oxidorreducción. Esta categoría comprende numerosas bacterias y vibrios.

El género *Desulfovibrio*, es estrictamente anaerobios y tiene la facultad de reducir los sulfatos al mismo tiempo que se produce la oxidación de moléculas orgánicas.

La gama de compuestos orgánicos útiles como donadores de

electrones es muy reducida, se limita al alcohol etílico al ácido láctico, succínico y málico.

La oxidación de estos compuestos es siempre incompleta y la reacción lleva siempre la formación de ácido acético

I.C.3.3.2.- MICROORGANISMOS ASOCIADOS A LA CORROSIÓN

I.C.3.3.2.1.- HONGOS

Son organismos heterótrofos que pueden causar importantes daños por sus actividades enzimáticas, las cuales se manifiestan por el deterioro biológico de los derivados celulósicos, plásticos o metales, cuyos productos pueden ser utilizados por algunas bacterias. En el medio los hongos secretan, además, numerosos ácidos orgánicos. El género característico que participa más activamente en la corrosión es el *Clostridium*.

I.C.3.3.2.2.- LAS ALGAS

Como se anotó en apartados anteriores, las algas son organismos autótrofos que se desarrollan en presencia de la luz. Son organismos que proporcionan la materia orgánica necesaria para el crecimiento de otros microorganismos. Como sucede en el caso de los hongos, también las algas secretan enzimas que atacan numerosos substratos, madera, papel, metales, etc. y pueden asimismo metabolizar sustancia ácidas corrosivas.

Por otra parte, las algas conducen a la formación de lodos o sedimentos que pueden favorecer el desarrollo de las bacterias

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

anaerobias.

En resumen los desechos producidos por los hongos, algas u otro organismo, así como también sus cuerpos muertos, proporcionan al medio una cantidad de elementos nutritivos suficientes para acelerar la proliferación de todas las bacterias heterótrofas. Es de este modo como en las "zonas" estancadas causan la formación de colonias de microorganismos susceptibles de contaminar, por ejemplo, toda una red de distribución de agua.

I.C.4.- MECANISMO DE LA CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA^{4,20}

Entre los puntos en los que el metal presenta imperfecciones se forman diferencias de potencial las cuales provocan el paso de corriente a través del líquido que se encuentra entre esas diferentes partes del metal.

En las zonas anódicas, la corriente pasa del metal al líquido y por el contrario, en las zonas catódicas, la corriente pasa del líquido al metal. De este modo se observa una disolución del metal en el ánodo y la formación de hidrógeno en el cátodo.

En condiciones normales, al desprenderse el hidrógeno catódico, permanece suspendido en la superficie del metal, en forma de película a escala molecular, y de este modo crea un potencial de oposición suficiente para neutralizar " la pila". Es decir se polariza Fig.I.C.1.

De esta manera al principio se produce una ligera corrosión anódica con disolución del hierro en forma de sales ferrosas que

pronto se oxidan en sales férricas por efecto del oxígeno del agua.

Al polarizarse los elementos , sin embargo, la corrosión se suspende. En esta etapa del proceso se observa una ligera capa de herrumbre que no afecta al metal (pasivación), y dicho estado de equilibrio puede durar mucho tiempo, en tanto que el oxígeno no movilice el hidrógeno catódico.

De hecho, *cualquier sustancia o mecanismo que utilice el hidrógeno catódico despolarizará el sistema y la corrosión continuará.* Por ejemplo, cuando intervienen las ferrobacterias y las sulfatobacterias.

En la parte correspondiente al ánodo las ferrobacterias obtienen su energía de la transformación de sales ferrosas en sales férricas y provocan la formación acelerada del herrumbre, con lo cual rompen en forma continua el equilibrio por despolarización anódica y catódica simultáneamente.

Este proceso produce la disolución continua del metal y llega hasta la perforación del mismo. La corrosión microbiológica se caracteriza por producir corrosión en forma de picaduras.

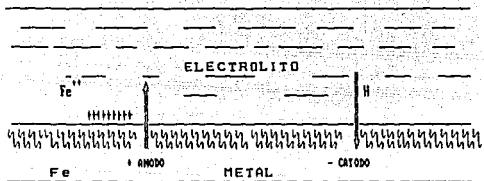


Fig. I.C.1 Mecanismo de corrosión de Fierro en contacto con una solución acuosa.

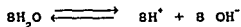
I.C.4.1.- CASO TÍPICO: REACCIONES ELECTROQUÍMICAS EN LA
CORROSIÓN POR BACTERIAS

En la parte correspondiente al cátodo las bacterias sulfatorreductoras movilizan el hidrógeno y provocan una despolarización catódica. Las reacciones electroquímicas involucradas son:

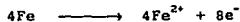
Reducción de los sulfatos:



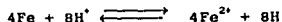
Autodisociación del agua:



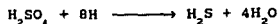
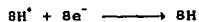
1.- Despolarización anódica



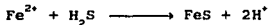
o bien



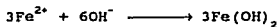
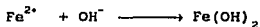
2.- Despolarización catódica:



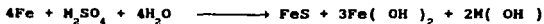
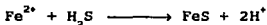
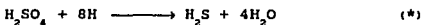
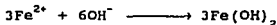
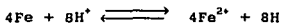
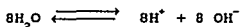
Los iones sulfuro reaccionarán a la altura del ánodo con una parte de los iones ferrosos puestos en solución.



Otra parte de los iones ferrosos va a combinarse con los iones oxidrilos.



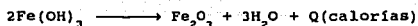
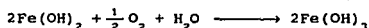
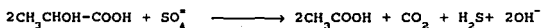
Por lo tanto en forma global



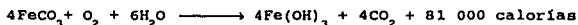
*El H_2SO_4 se toma aquí por razones de facilidad.

Puede ser una sal en forma de sulfato.

Estas reacciones corresponden a la vida litótrofa del *Desulfovibrio desulfuricans*, sin la intervención de ninguna materia orgánica. Pero el átomo de azufre puede servir también como aceptor de electrones para la oxidación de ciertas sustancias orgánicas. Como se dijo anteriormente esta reacción no siempre es incompleta y produce ácido acético. Se trata por esta razón de un organismo que también es quimioorganótrofo.



y también



En la fig. I.C.2, se muestra el ciclo de corrosión microbiológica que involucra a bacterias sulfatoreductoras, ferrobacterias y sulfobacterias.

I.C.5.- INTERACCION ALGA-BACTERIA²²

La vida de cualquier microorganismo en su hábitat natural está afectada notablemente por la presencia de otros microbios. En la naturaleza las diversas especies nunca se encuentran aisladas, como se tiene en los cultivos puros del laboratorio.

Con frecuencia dos microorganismos se adaptan de tal manera

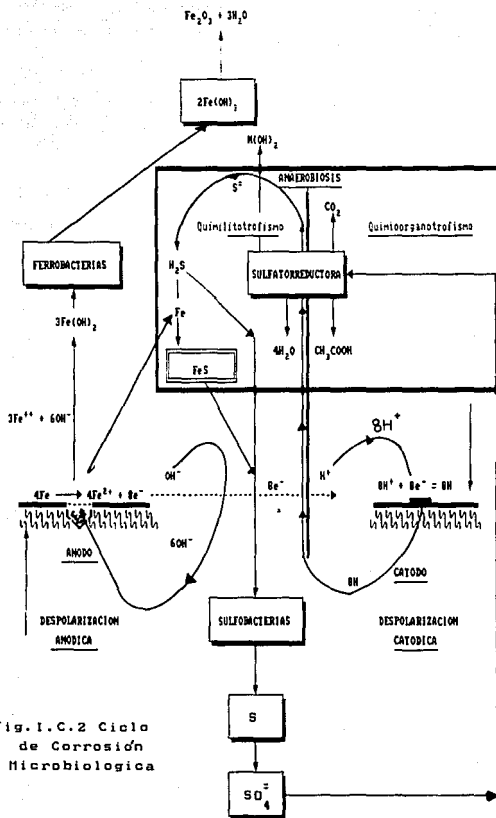


Fig. I.C.2 Ciclo de Corrosión Microbiológica

uno a otro, que ninguno de los dos se puede desarrollar perfectamente sin su compañero habitual. Cuando estos dos viven tan dependientes que se ayudan mutuamente, decimos que crecen en *simbiosis*.

En la Fig I.C.3, se muestra un modelo de la interacción entre las algas y bacterias aerobias.

En este modelo se plantea que en condiciones físicas y químicas favorables puede existir una simbiosis entre el alga y las bacterias.

El alga por ser un organismo fotosintético, proporciona el O_2 necesario para que la bacteria oxide a la materia orgánica indispensable para sobrevivir. Mientras que la bacteria, como producto de desecho, libera carbono inorgánico en forma de CO_2 , que es captado por el alga. Como se sabe es la única forma de carbono inorgánico capaz de ser asimilada por las algas.

Debemos considerar por lo tanto que, esta cooperación puede afectar en mayor o menor grado la velocidad de corrosión de los materiales en los que se encuentren presentes estos microorganismos.

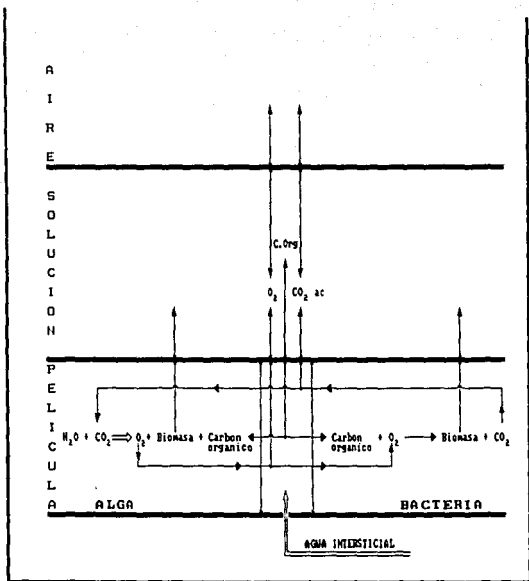


Fig.1.C.3 Diagrama esquemático de las interacciones alga-bacteria dentro de una película biológica.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

Las celdas electroquímicas diseñadas para el estudio de corrosión de cable de acero en presencia de algas tienen las siguientes características:

-El Electrodo de Trabajo (E_T), es cable de acero doblado en forma de U para favorecer el contacto con las algas. Cada electrodo tuvo un acabado a espejo, que se logro lijandolo primero con una lija del No.100, despues con lija de agua No. 240 y por último utilizando alúmina. Como parte final de este tratamiento se utilizó etanol para desengrasar la superficie y esterilizarla.

- Electrodo de Referencia (E_R): Se empleó el electrodo de Calomel sobresaturado (ECS), (236mv/ENH).

- Electrodo Auxiliar, consistió de un par de electrodos de gráfita.

Cada celda utilizada en el estudio mantenía el flujo de aire (que contiene por supuesto CO_2), por medio de un orificio hecho en la tapa y, colocando una malla de algodón.

- Microorganismos:

Se utilizaron especies puras de algas. Para mantener este parámetro constante se esterilizaron todos los aditamentos implicados en el estudio, utilizando métodos de esterilización

sencillos y prácticos. En las inoculaciones y en las tomas de muestra se estableció una zona estéril, colocando un par de mecheros, alejados uno de otro aproximadamente 40 o 50cm.

La elección de la especie de alga para el estudio de la corrosión se basó en la facilidad de adaptación y desarrollo en condiciones del laboratorio (temperatura, luz , nutrientes, aireación). Las algas sometidas a prueba fueron:

- Spirulina maxima* (Cianobacteria)
- Dunaliella* sp. (Cianobacteria)
- Ankistrodesmus* sp. (Clorofita)
- Chorella vulgaris* (Clorofita)

La prueba fue muy simple, y consistió en sembrar cada alga en 500 ml de medio de cultivo adecuado, bajo luz artificial (de lámparas fluorescentes de 15watts, respetando la fase luminosa y oscura), suministrando aire (con una bomba para peceras), durante 30 días. Al cabo de este tiempo solo la *Spirulina maxima* manifestó un mayor desarrollo en comparación con las otras especies, pues el color y la cantidad de algas era notablemente mayor . Aunque la evaluación fue muy cualitativa, el trabajar con microorganismos pigmentados nos permite tener una idea, más o menos certera, del grado de desarrollo relativo, tomando como base la masa y la intensidad del color particular.

La composición de los medios de cultivo para cada alga se muestran más adelante.

MEDIO DE CULTIVO PARA CIANOBACTERIAS

Spirulina maxima

(MEDIO ZABOUK)

MACRONUTRIENTES	g/lit		MICRONUTRIENTES	g/lit																								
NaHCO ₃	16.8		(Solucion As)																									
K ₂ HPO ₄	0.5		H ₃ BO ₃	2.86																								
NaNO ₃	2.5		MnCl ₂	1.01																								
K ₂ SO ₄	1.0		ZnSO ₄ 7H ₂ O	0.22																								
NaCl	1.0		CuSO ₄ 5H ₂ O	0.079																								
MgSO ₄ 7H ₂ O	0.2		MoO ₃	0.015																								
CaCl ₂	0.04	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 5px;">14/250ml</div> <div style="margin-right: 5px;">}</div> <div style="margin-right: 5px;">14/250ml</div> <div style="margin-right: 5px;">}</div> <div style="margin-right: 5px;">2.5/250ml</div> <div style="margin-right: 5px;">}</div> <div style="margin-right: 5px;">2.5/250ml</div> <div style="margin-right: 5px;">}</div> <div style="margin-right: 5px;">0.01</div> <div style="margin-right: 5px;">}</div> <div style="margin-right: 5px;">0.00</div> <div style="margin-right: 5px;">}</div> <div style="margin-right: 5px;">0.01</div> <div style="margin-right: 5px;">}</div> <div style="margin-right: 5px;">0.01</div> <div style="margin-right: 5px;">}</div> </div>	tomar 1 ml																									
(si es CaCl ₂ 7H ₂ O)	0.056																											
FeSO ₄ 7H ₂ O	0.01																											
EDTA	0.00																											
(si es EDTA Na ₂)	0.01																											
<table border="0" style="width: 100%;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">MICRONUTRIENTE</th> <th style="text-align: left;">mg/lit</th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>(Solucion B₁)</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>NH₄VO₃</td> <td>22.96</td> <td></td> </tr> <tr> <td>NiCr(SO₄)₂ 12H₂O</td> <td>192</td> <td></td> </tr> <tr> <td>NiSO₄ 6H₂O</td> <td>44.8</td> <td></td> </tr> <tr> <td>NaMoO₄ 2H₂O</td> <td>17.94</td> <td></td> </tr> <tr> <td>TiOSO₄ 8H₂O</td> <td>61.1</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Cu(MO₃)₂ 6H₂O</td> <td>43.98</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>					MICRONUTRIENTE	mg/lit		(Solucion B ₁)			NH ₄ VO ₃	22.96		NiCr(SO ₄) ₂ 12H ₂ O	192		NiSO ₄ 6H ₂ O	44.8		NaMoO ₄ 2H ₂ O	17.94		TiOSO ₄ 8H ₂ O	61.1		Cu(MO ₃) ₂ 6H ₂ O	43.98	
MICRONUTRIENTE	mg/lit																											
(Solucion B ₁)																												
NH ₄ VO ₃	22.96																											
NiCr(SO ₄) ₂ 12H ₂ O	192																											
NiSO ₄ 6H ₂ O	44.8																											
NaMoO ₄ 2H ₂ O	17.94																											
TiOSO ₄ 8H ₂ O	61.1																											
Cu(MO ₃) ₂ 6H ₂ O	43.98																											
			tomar 1 ml																									
			Se agrega 1ml de los Micronutrientes al Macronutriente y esterilizar.																									

MEDIO DE CULTIVO PARA CLOROFITAS

Ankistrodusmus sp. y Chlorella vulgaris

(MEDIO BOLD-BASAL)²³

pH=6.6

a) MACRONUTRIENTES (usar 10ml por cada 940ml)

K_2HPO_4	3.0 g/490ml
$NaNO_3$	10.0
$CaCl_2 \cdot 7H_2O$	1.0
$NaCl$	1.0
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	3.0
KH_2PO_4	7.0

MICRONUTRIENTES -usar 1 ml

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.82 g/l
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	1.44
MnO_2	0.071
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	1.57
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.49

b) EDTA -usar 1ml/l

EDTA	50 g/l
KOH	31

c) Hierro -usar 1ml/l

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	4.98 g/l
H_2SO_4	1 ml/l

d) Boro -usar 1ml/l

H_2BO_3	11.42 g/l
-----------	-----------

MEDIO DE CULTIVO PARA CIANOBACTERIAS

Dunaliella sp.²⁴

(Medio "1/2")

1. Nutrientes Mayores	g/100 ml de H ₂ O
NaNO ₃ , granular, refinado	7.5
NaH ₂ PO ₄ , 4H ₂ O	0.5
Na ₂ SiO ₃ , 9H ₂ O	3.0
NH ₄ Cl	2.65

2.- Metales Trazas

FeCl ₃ , 6H ₂ O	3.15
Na ₂ FeEDTA	4.36
CuSO ₄ , 5H ₂ O	0.98
ZnSO ₄ , 7H ₂ O	2.2
CoCl ₂ , 6H ₂ O	1.0
MnCl ₂ , 4H ₂ O	10.0
Na ₂ MoO ₄ , 2H ₂ O	0.63
	1 ml

3.- Vitaminas

Biotina cristalina	1.0 mg	} esterilizar a pH=5
Cianocobalamina cristalina (B ₁₂)	1.0 mg	
Tiamina clorhidrica (B ₁)	200 mg	
	1ml	

1 ml de amortiguador TRIS

DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (E_{corr})

Para la evaluación de la diferencia de potencial, se utilizó un multímetro digital FLUKE 8050A, conectando una de sus terminales (+) al electrodo de referencia y la otra al electrodo de trabajo (-). El potencial a circuito abierto o ΔE se lee en la pantalla del aparato.

Se tienen dos variantes en las condiciones de esta parte del estudio:

DETERMINACIÓN DE E_{corr} y pH CON AGITACION PREVIA DE LA CELDA.

La primera fue la de montar solo tres celdas, (en condiciones estériles) ; dos inoculadas con 20 ml de un cultivo de algas y una celda de control, conteniendo solo el medio de cultivo. El volumen total en las celdas se llevó hasta 60 ml. Cuatro horas antes de las mediciones, se agitaban en forma moderada y se dejaba reposar.

Con estas mismas celdas y en las mismas condiciones, se determinó el pH de la solución utilizando como electrodo indicador un electrodo de vidrio acoplado a un pHmetro digital JENWAY MOD. PHM6.

En esta primera parte, las mediciones se realizaron cada días durante veintiocho días.

DETERMINACIÓN DEL E_{corr} SIN AGITACIÓN PREVIA DE LA CELDA.

En la segunda variante se montaron cinco celdas, manteniendo

las mismas condiciones descritas arriba, excepto que, la agitación se eliminó por completo, es decir, las determinaciones se hicieron sobre celdas prácticamente en reposo permanente. Tres celdas fueron inoculadas con 20 ml de un cultivo de algas y dos se tomaron como celdas de control conteniendo solo el medio de cultivo. El volumen total fue de 60 ml para cada celda. Estas cinco celdas nos permitieron medir el potencial a circuito abierto y determinar la Resistencia de Polarización (RP). Se empleó para las determinaciones del potencial el multímetro digital usado en la primera determinación, solo que este ahora, se acopló a un potencióstato marca Princeton Applied Research modelo 173. El potencial con respecto al electrodo de calomel se leía sobre la pantalla del multímetro.

La lecturas se hicieron cada tercer día durante treinta y ocho días.

DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

Para la determinación de la velocidad de corrosión de cable de acero en presencia de Algas se utilizó el método de Resistencia de Polarización (Rp). Este método consiste en aplicar un sobrepotencial anódica y catódica (η_a y η_c respectivamente) de 10 mV a partir del potencial de corrosión (E_{corr}).

El sobrepotencial se aplicó en la modalidad de barrido (SCAN) utilizando un programador de potenciales acoplado a un potencióstato. El potencial de corrosión E_{corr} se leyó del

multímetro digital también acoplado al potencióstato.

Para evaluar la R_p se utilizó un graficador X-Y acoplado al potencióstato. Este dispositivo nos permite obtener una gráfica de sobrepotencial contra corriente, en la cual la R_p , el η y la corriente están relacionados por

$$R_p = \frac{\delta i}{\delta E}$$

La R_p es la pendiente de la recta que une los dos puntos de los extremos de la gráfica.

La velocidad de corrosión (V_{corr}) implicada en la corriente de corrosión i_{corr} está relacionada con la R_p por

$$V_{corr} = i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

donde a B le podemos asignar un valor promedio de 0.12 Volt.

EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA OHMICA

El valor de la resistencia óhmica o eléctrica se evalúa seleccionando el rango aproximado en que puede estar esta resistencia, teniendo en cuenta que la escala en el potencióstato obedece a la siguiente relación:

$$R_e = \frac{1}{I} \text{ (ohms)}$$

De tal manera que los valores obtenidos en cada punto de la

escala se incrementa en un factor de diez, es decir:

I		Re (ohms)
1	A	1
100	mA	10
10	mA	100
1	mA	1000
100	μ A	10000
10	μ A	100000
1	μ A	1000000

DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE CRECIMIENTO

Las algas Cianofitas son organismos que contienen clorofila, pigmentos capaces de absorber la luz y utilizarla como fuente de energía.

La clorofila es un componente indispensable en las algas, por lo tanto, puede servir como parámetro de medida del grado de desarrollo en un ambiente determinado.

DETERMINACIÓN DEL ESPECTRO DE ABSORCIÓN

El espectro de absorción fue determinado experimentalmente para saber la longitud de onda de máxima absorción de la clorofila en las condiciones de trabajo.

La clorofila fue extraída con metanol de la siguiente manera:^{25,26,27}

Se tomó una alícuota aproximadamente de 3 ml de un cultivo

de algas (en fase exponencial), que se agitó para tener una muestra homogénea, este volumen fue llevado a un probeta de 50 ml, se le agregaron 15 ml de metanol. Se agitó durante 15 minutos y después fue filtrado lentamente a través de una malla de algodón, previamente pesada (0.5gr) y saturada de metanol. Para la filtración, está malla de algodón o "torunda de algodón", se colocó a la mitad de otra probeta de 50 ml. Después el algodón fue exprimido cuidadosamente para evitar que las partículas sólidas pasaran a través de la malla. La solución obtenida, de color verde, alcanzó un volumen total de aproximadamente 20 ml.

Sólo se hizo uso de 10 ml de esta solución para obtener el espectro de absorción

Para el trazo del espectro de absorción se empleó un rango de longitudes de onda (λ) que va desde 550nm a 730nm y como medida de la interacción de la clorofila con la luz se empleó la Absorbancia (A). El "blanco" utilizado fue Metanol.

Los espectros fueron obtenidos en dos aparatos diferentes; un espectrocolorímetro COLEMAN y un SPECTRONIC 20 (Bausch & Lomb).

CURVA DE CRECIMIENTO

Las primeras mediciones de absorbancia se hicieron con el aparato COLEMAN a 665 nm, (del día 1 al 12), después se cambió a un SPECTRONIC 20 (λ_{max} = 680 nm), por lo cual las siguientes determinaciones, del día 13 en adelante, se tuvieron que realizar a 665nm y a 680 nm, obteniéndose por eso dos curvas de desarrollo.

La curva de crecimiento se elaboró prácticamente en las mismas condiciones descritas en la determinación del espectro de absorción.

Se tomó una alícuota de 1ml de las proximidades del electrodo de trabajo . Y este volumen fue llevado a un tubo de ensaye (15x125mm) y se le agregó 5 ml de metanol. Se agitó durante 10 minutos y después fue filtrado lentamente a través de una malla de algodón, previamente pesada (0.5gr) y saturada de metanol. Para la filtración, está malla de algodón o "torunda de algodón", se colocó a la mitad de otro tubo de ensaye. Después el algodón fue exprimido cuidadosamente. La solución obtenida, ligeramente de color verde, alcanzó un volumen total de aproximadamente 8 ml. Este procedimiento fue aplicado para las cinco celdas de la segunda variante mencionada anteriormente.

La alícuota, volumen total y el color de la solución fue suficiente para la medida espectrofotométrica de la clorofila durante todo el estudio (treinta días). La absorbancia, fué determinada a la longitud de onda de máxima absorción mostrada en los Espectros de Absorción y utilizando como "blanco" también metanol. Las medidas de absorbancia se determinaron cada tercer día.

La curva de crecimiento solo se elaboró a partir de las cinco celdas de la segunda variante. Por lo tanto, sólo es válido buscar una relación del crecimiento de las algas con el potencial de corrosión, (medido para programar el barrido de sobrepotencial en la determinación de la Rp.), y la Rp.

CAPITULO III

ANALISIS DE RESULTADOS

ANÁLISIS DE RESULTADOS

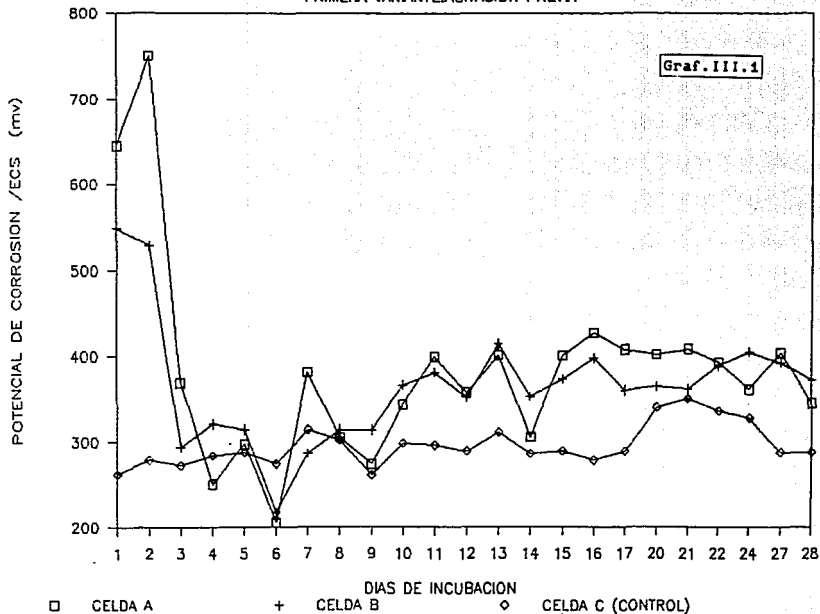
VARIACIÓN DEL POTENCIAL

(PRIMERA VARIANTE: CON AGITACIÓN PREVIA)

Se observa en las celdas con algas, A y B (Gráf.III.1) que al inicio del experimento aumenta el potencial; 750 mv y 550mv respectivamente, luego tiende a bajar (250 mv y 300 mv) para después mantenerse variando en forma de zig-zag (alrededor de 200-390 mv para la celda A y entre 210-390 mv para la celda B). La caída brusca del potencial podría deberse al rompimiento de una película pasivante, posiblemente hidróxido, depositada sobre el electrodo (ver el diagrama de Pourbaix en la fig.I.A.9), cuya influencia es mayor por la presencia de las algas que por la agitación, (observar el comportamiento de la celda de control, C, en la misma gráfica). Después las variaciones de potencial, son consecuencia del ambiente tan variable en las inmediaciones del electrodo de trabajo, debido a que las algas se mantuvieron siempre, prácticamente en suspensión aun cuando se dejó reposar cerca de cuatro horas antes de cada lectura. Es posible que se haya formado una película biológica no visible a simple vista sobre el electrodo de trabajo, pero ésta era rota y retirada total o parcialmente del electrodo por la agitación provocando las variaciones en el potencial de corrosión y como consecuencia de algún otro parámetro electroquímico.

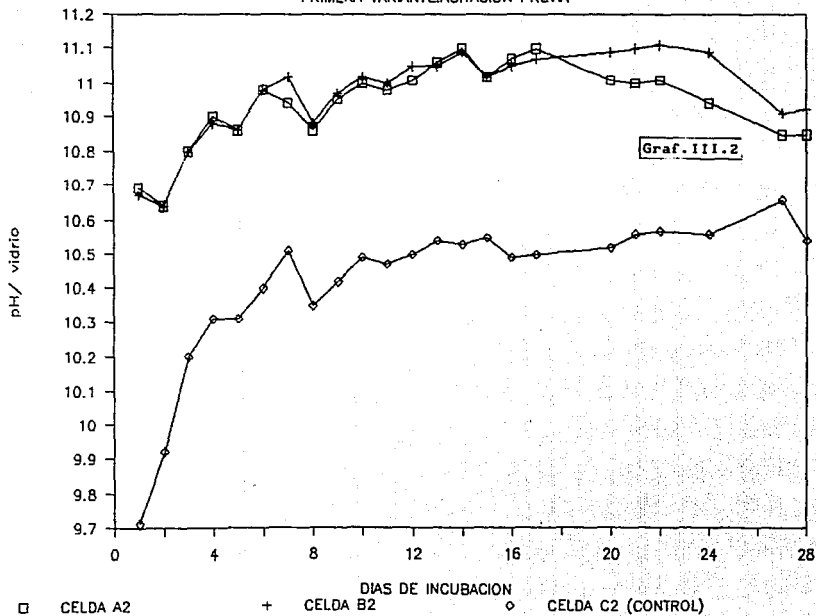
VARIACION DE POTENCIAL DE CORROSION

PRIMERA VARIANTE: AGITACION PREVIA



VARIACION DEL pH

PRIMERA VARIANTE: AGITACION PREVIA



Graf. III.2

VARIACIÓN DEL pH
(PRIMERA VARIANTE)

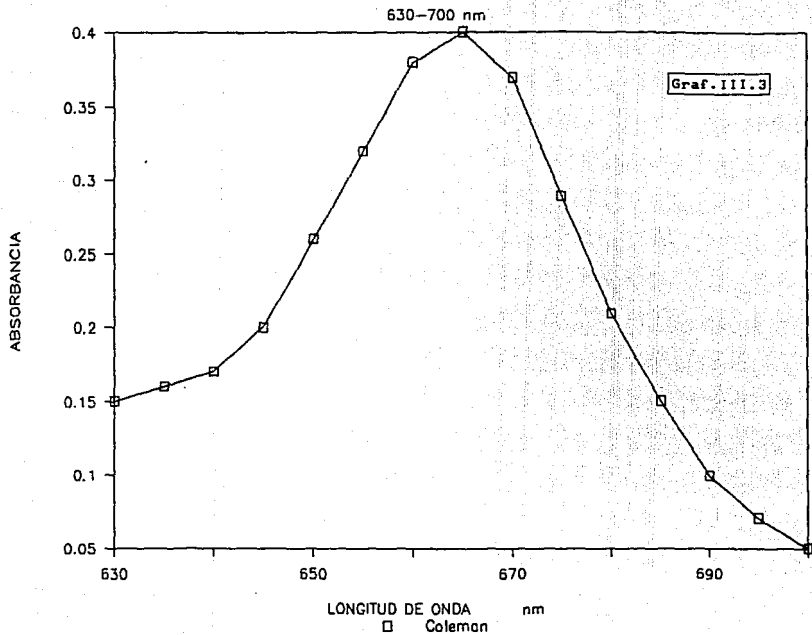
La gráfica III.2 nos permite observar que el pH aumenta ligeramente hasta aproximadamente los catorce días y luego empieza a disminuir (celdas A2 y B2) pero siempre manteniéndose en un pH alcalino. El comportamiento puede explicarse considerando que las algas, son organismos vivos que toman nutrientes del medio, por ejemplo Fe^{2+} , así como también pueden desalojar algunas sustancias de carácter básico. El tomar Fe^{2+} evita la precipitación de hidróxidos de hierro, manteniendo OH^- en solución, por lo tanto aumenta el pH, pero este equilibrio no puede ser mantenido por las algas durante todo el tiempo y por eso empieza a bajar el pH, como si estuvieran en una fase de muerte. Desafortunadamente no se elaboró un curva de crecimiento simultanea a la determinación del pH para fundamentar este comportamiento, por lo tanto solo es una hipótesis.

ESPECTROS DE ABSORCIÓN

En el espectrocolorímetro COLEMAN (Gráf.III.3), se obtiene una longitud de onda de máxima absorción a los 665 nm (λ_{max}^{665}), mientras que en el espectrocolorímetro SPECTRONIC 20 (Gráf.III.4), se presento a 680 nm (λ_{max}^{680}).

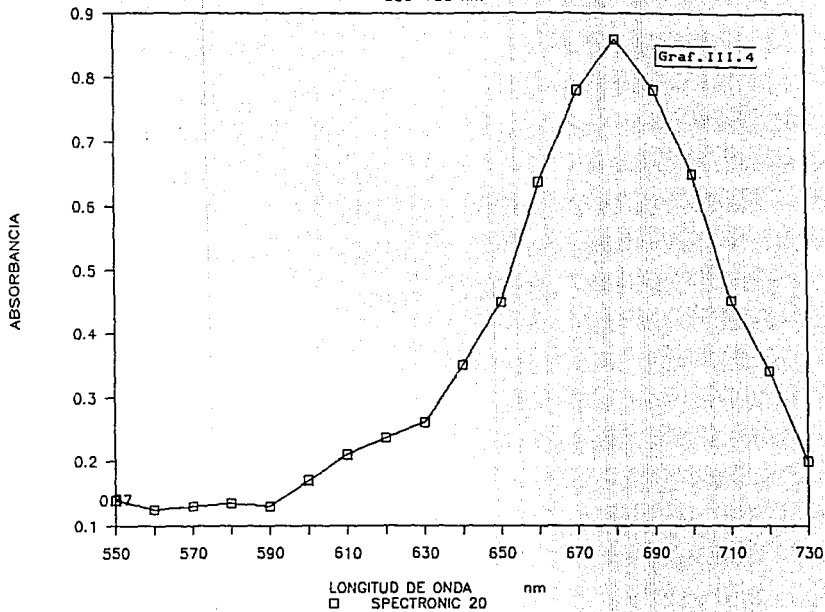
Esta diferencia de 15 nm en la posición de longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}) puede deberse al hecho de que son aparatos diferentes además, de que sus componentes son susceptibles de irse deteriorando, por su uso o por el tiempo.

ESPECTRO DE ABSORCION I



ESPECTRO DE ABSORCION II

550-730 nm



Aun cuando estas λ_{max} caen en el intervalo de longitudes de onda reportadas en la literatura para la clorofila a pura, (entre 650 nm y 680 nm), debemos considerar que la extracción en este estudio fue solo hecha con metanol y por lo tanto, no solo contiene clorofila a sino también puede contener grasas, que pueden provocar un desplazamiento de la longitud de onda.

CURVA DE CRECIMIENTO

En las curvas de crecimiento obtenidas podemos observar tres zonas de desarrollo:

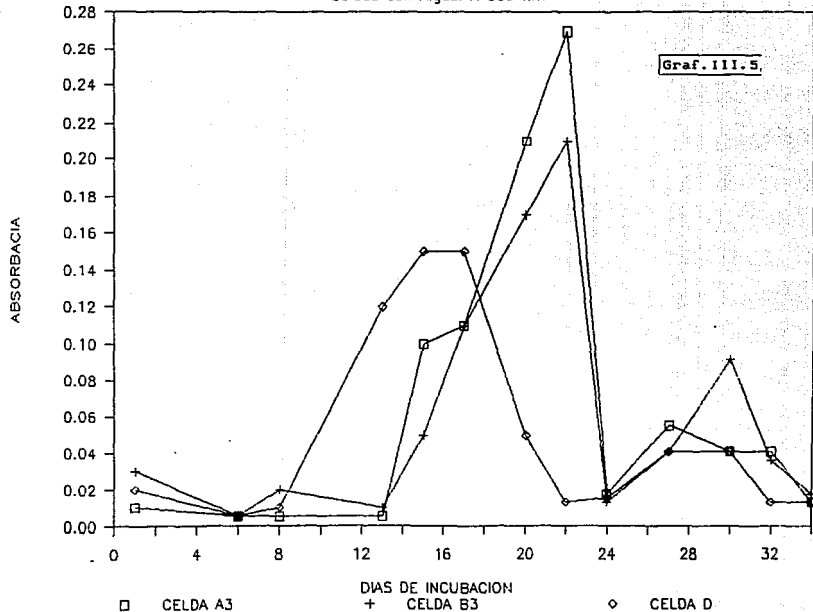
- A 665 nm (Gráf.III.5):

La primera se trata de una *zona constante*, en el intervalo que va del día en que se inició el experimento (día de la inoculación, día 0), hasta aproximadamente el día 8 en la celda D, y continuando hasta el día trece en dos celdas (A3 y B3), pareciera que en la celda D, en la cual, empieza a aumentar la absorbancia a los 8 días se tomara una mayor cantidad de algas, como si en esta celda se tuviera un desarrollo más acelerado que en las otras. En esta zona las algas se mantenían en el *fondo* de la celda y un poco en *suspensión*. Se parece mucho a una *fase de retardo* o *fase lag*.

A partir del treceavo día hasta el día veintiuno o veintidos (del octavo día al dieciseisavo día en la celda D) se observa la segunda zona. Cuya característica es un aumento de la absorbancia y por lo tanto, implica un mayor crecimiento de la población ficológica. Este aumento de la población puede provocar que se empiecen a cubrir los electrodos de algas más rápidamente.

CURVA DE CRECIMIENTO

Celdas con Algas. A 665 nm



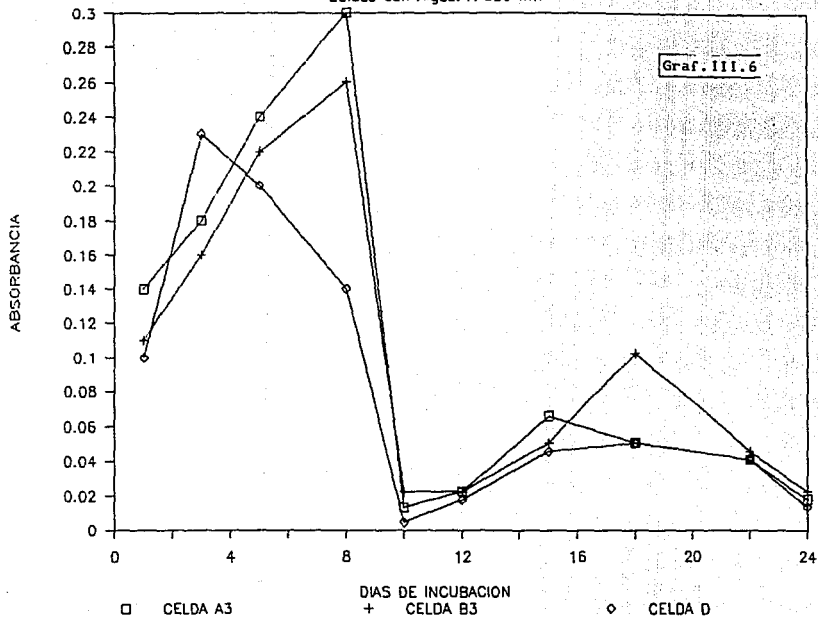
La segunda zona es parecida a la llamada *fase logarítmica o exponencial*. En esta zona prácticamente las algas están en el fondo de la celda. No hay un recubrimiento visiblemente notorio, de algas sobre los electrodos en las celdas.

La caída tan brusca de la absorbancia alrededor del veinticuatroavo día se debe a la adición de medio de cultivo, para compensar los mililitros tomados para la extracción de la clorofila, es decir, se ha producido una *dilución*. En la celda D a partir del día diecisiete y hasta el veintidos empezó a haber una disminución de la absorbancia debido a la *formación de una película biológica compacta* en el fondo de la celda. Por eso la dilución no afecta a la celda D.

La tercera zona (entre el día veinticuatro y treinta y cuatro) las celdas A3, B3 y C, se comportan prácticamente en la misma forma, mostrando una curva de crecimiento típica; una pequeña zona de crecimiento parecido a la *fase logarítmica* (entre el día veinticuatro y veintisiete), posteriormente entre el día veintisiete y el treinta y dos una zona semejante a la llamada *fase estacionaria*, para después caer en forma parecida a la *fase de muerte*. Debemos considerar que al agregar medio de cultivo se renovaron los nutrientes y por lo tanto, empezaron a desarrollarse y la absorbancia aumentó, pero este aumento no fue tan largo y pronunciado como en la segunda zona, ya que las algas pudieron formar una *película biológica muy compacta* que dificultaba la toma de muestra. Esta película no solo se formó en el fondo de la celda, sino también sobre los electrodos. Por lo

CURVA DE CRECIMIENTO

Celdas con Aigas. A 680 nm



tanto a esta zona le llamamos *Zona de Formación de Película*.

- A 680 nm (Gráf.III.6):

En la curva de crecimiento obtenida a esta longitud de onda podemos observar las mismas zonas que las mencionadas anteriormente, a excepción de la zona constante al inicio de del estudio, porque como ya se explicó en la parte experimental se hizo cambio de aparato después del día trece.

Comparando los resultados de la curva de crecimiento por la medida de la absorbancia, con una evaluación visual podemos decir, que las algas nunca parecieron morir, mantuvieron siempre un color verde constante o se intensificó pero nunca se desvaneció su color, ni estando en el fondo ni sobre el electrodo.

VARIACIÓN DEL POTENCIAL Y R_p

(SEGUNDA VARIANTE: REPOSO ABSOLUTO)

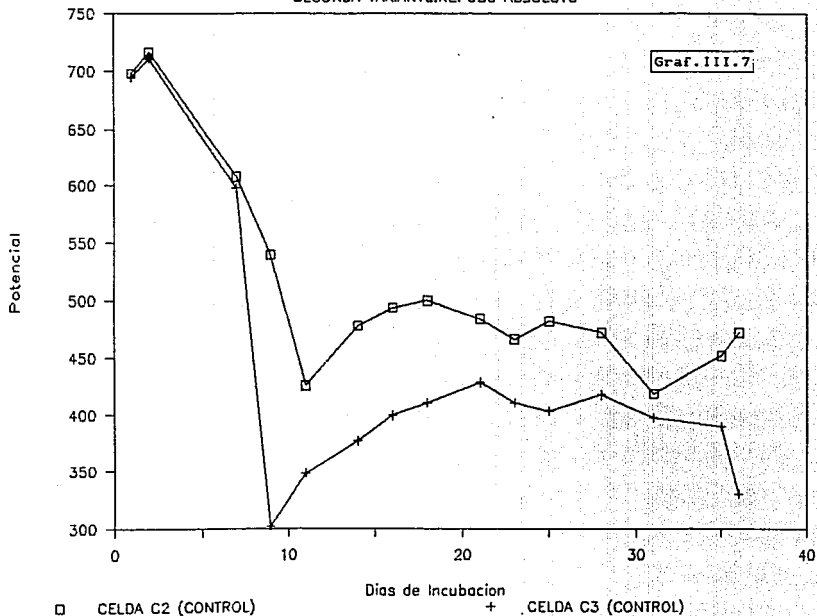
El comportamiento es un poco diferente por que ahora, las celdas no fueron agitadas, y por lo tanto se induce la formación de una población compacta de algas. Para el análisis en esta parte, se cuenta con el apoyo de la curva de crecimiento.

Las celdas de control (Gráf.III.7), muestran una caída brusca de potencial; de 720 a 420 mv para la celda C2 y de 720 a 300 mv para la celda C3, debido a la disolución de una capa pasivante formada durante los primeros días. Después hay una ligero aumento (de 420 a 520 mv y de 300 a 400 mv

VARIACION DEL POTENCIAL DE CORROSION

SEGUNDA VARIANTE: REPOSO ABSOLUTO

Graf. III.7

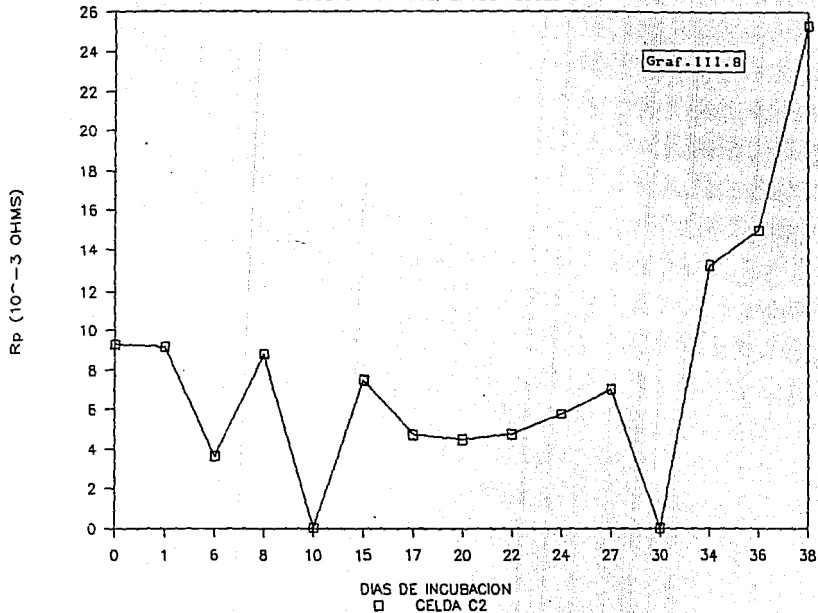


respectivamente), posteriormente tiende a mantenerse constante (entre 420-470 mv para C2 y 380-430 mv para C3). Debemos mencionar que las celdas de control, presentaron un sólido suspendido y precipitado de color café rojizo, también depositado sobre el electrodo, e indicativo de la descomposición del medio. Este sólido no parecía muy estar muy adherido a la superficie del electrodo de trabajo, (aproximadamente entre el día nueve y quince) pero se fue cimentando conforme pasaba el tiempo (entre el día quince y treinta), por lo cual se puede hablar de que la superficie pasivada se mantuvo prácticamnte inalterada en estos días. Aunque el movimiento tendia a provocar la suspensión del precipitado en el fondo, la influencia de este efecto lo notamos más en la determinación de la resistencia de polarización, R_p que en el potencial (Gráf. III.8 y 9).

Las celdas donde se hizo la inoculación (Gráf.III.10), al inicio presentan una caída de potencial; de 750 a 420 mv para D (variación muy brusca), 390 a 230 mv para A3 y de 310 a 210 mv para B3, que como se dijo es la despolarización del electrodo de trabajo. Después, una zona que (para dos de las celdas) es prácticamente una zona lineal (entre el día diez y el veinticinco), seguido de una caída de potencial (entre el día veinticinco y veintiocho), para luego aumentar (entre el día veintiocho y treinta y seis). Esta zona de decaimiento-aumento del potencial coincide con la zona definida en la curva de crecimiento como la "zona de formación de película", esto quiere decir que el comportamiento mostrado en este intervalo se debe

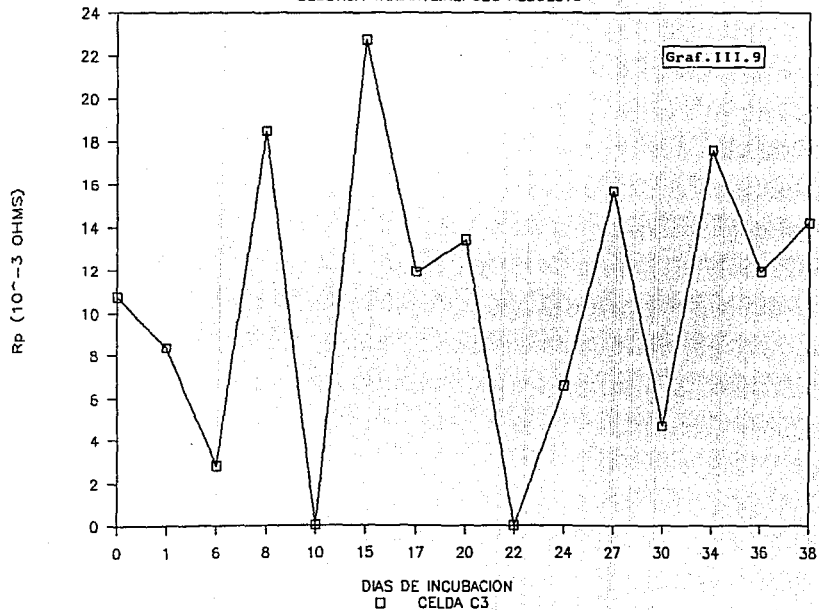
CONTROL I

SEGUNDA VARIANTE: REPOSO ABSOLUTO



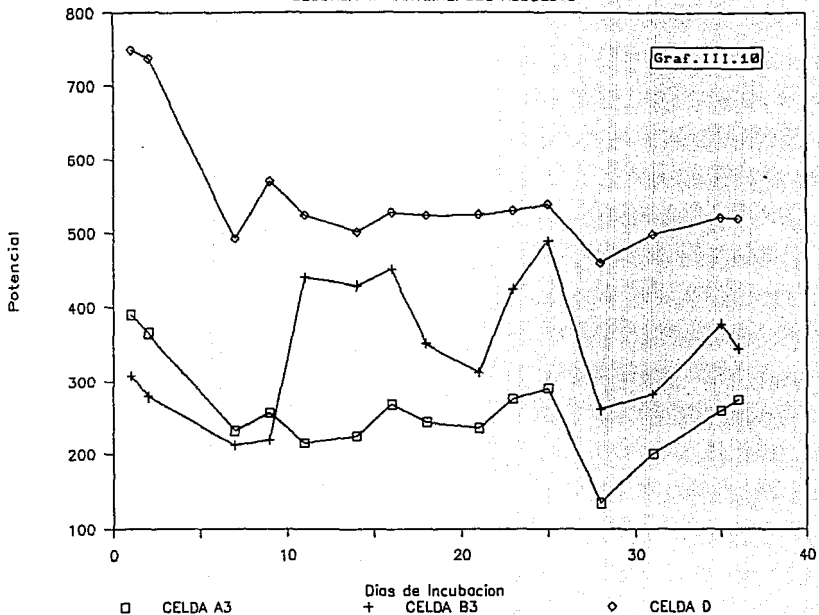
CONTROL II

SEGUNDA VARIANTE: REPOSO ABSOLUTO



VARIACION DEL POTENCIAL DE CORROSION

SEGUNDA VARIANTE: REPOSO ABSOLUTO

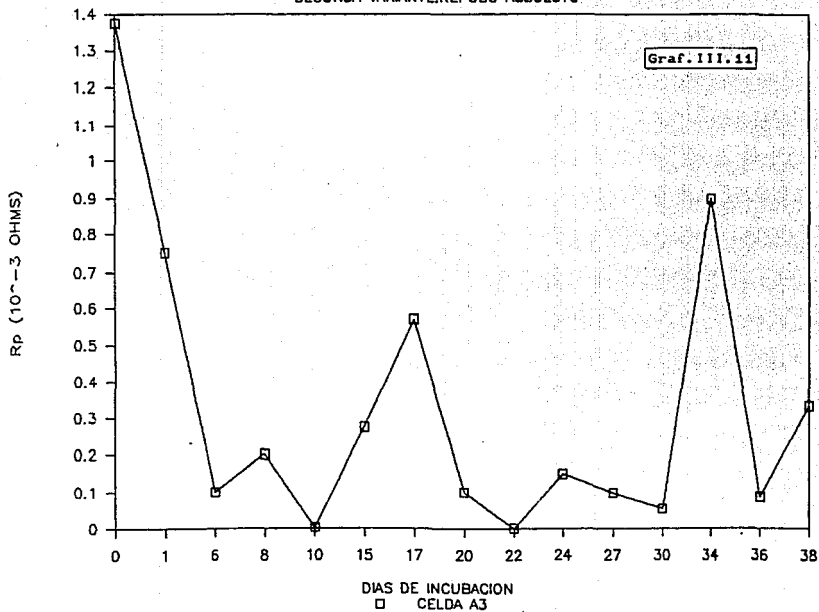


primero al rompimiento de la capa biológica en el electrodo de trabajo y después a su formación. Otro parámetro que nos sirve para fundamentar lo dicho anteriormente es la R_p . Al disminuir la R_p se puede suponer que se ha roto la capa protectora que esta sobre el electrodo (es decir, básicamente la capa de algas), y esto coincide muy bien en las gráficas de R_p para las celdas con algas (Gráf. III.11, 12 y 13), donde se presenta una disminución de la R_p entre el día veinticuatro y treinta. A partir del día treinta la R_p aumenta implicando la formación de nuevo de la película biológica sobre el electrodo y esto coincide con el aumento del potencial.

Otra característica importante que hay que notar en la gráfica de la variación del potencial contra tiempo, (Gráf. III.10), es que, ninguna celda presenta coincidencia en los valores de potencial, esto significa tal vez la característica propia de la película biológica, es decir, la celda con potenciales más altos ha formado una capa más gruesa y más compacta (población mayor de algas sobre el electrodo), que las de potenciales menores (población menor de algas sobre el electrodo). Esto coincide con la evaluación visual que se realizó. La celda con los mayores potenciales presentó burbujas muy grandes de gas sobre el electrodo de trabajo, las otras también las presentaron, (pero no fueron tan grandes) y en el orden definido por la magnitud de los potenciales, como había de esperar. Debido a la formación de las vesículas de gas se establecería una gran barrera entre el electrodo de trabajo y el

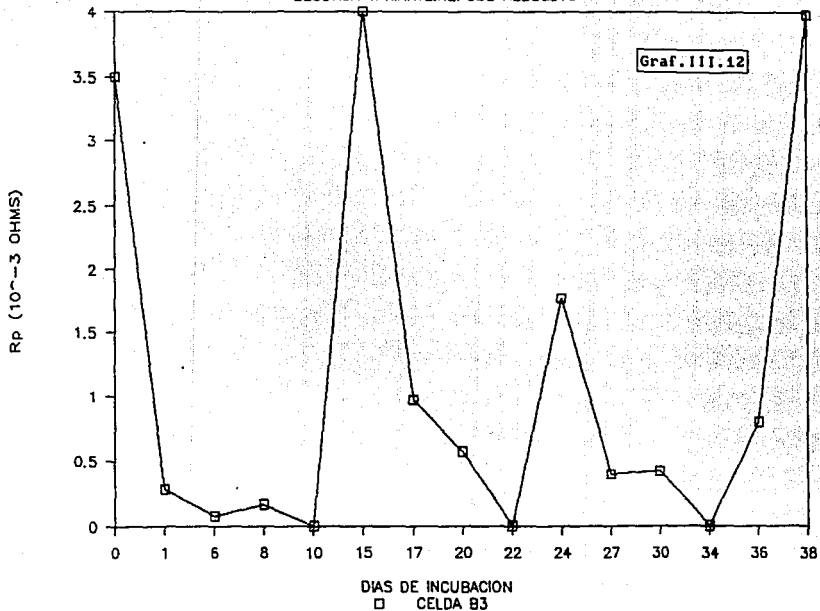
CELDA CON ALGAS I

SEGUNDA VARIANTE: REPOSO ABSOLUTO



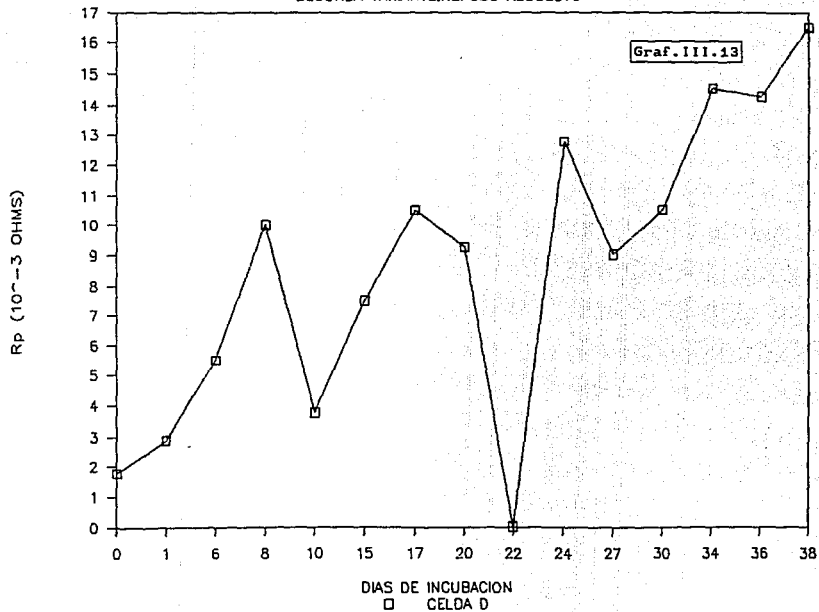
CELDA CON ALGAS II

SEGUNDA VARIANTE: REPOSO ABSOLUTO



CELDA CON ALGAS III

SEGUNDA VARIANTE: REPOSO ABSOLUTO



de referencia; de hecho también este electrodo presentaba algas adheridas, la R_p debe mostrar un orden similar, es decir, a mayor crecimiento, la magnitud de la R_p medida debe ser mayor. Y esto coincide muy bien.

Debido a la presencia de las algas, se debe evaluar la resistencia por caída óhmica (R_e), para así calcular la velocidad de corrosión. Se determinó R_e , pero al restar esta resistencia de la primera R_p para obtener así la R_p real se obtenían valores de resistencia negativos. Por lo tanto no fue posible evaluar la velocidad de corrosión.

Resumiendo, las algas provocan una *despolarización* por el rompimiento de una película pasivante presente en el electrodo de trabajo al inicio del estudio, poniendo de manifiesto la influencia que puede tener sobre la corrosión. Además de que nos indica que es muy difícil la estabilización del potencial de corrosión debido al cambio constante del ambiente cercano al electrodo o en el electrodo.

Las celdas con algas mantienen un pH entre 10.6 y 11.1 lo cual indica un pH alcalino, por lo tanto deben considerarse en el estudio la influencia de la formación de hidróxidos, precipitados o depositados sobre el electrodo. Las algas como seres vivos acuáticos toman nutrientes del medio para su desarrollo, y también desalojan sustancia que pueden alterar las características del medio, por ejemplo modificando el pH.

La influencia de la formación de precipitado se observa en la celda de control, donde el medio se descompuso y produjo un

precipitado café, tal vez hidróxidos de hierro.

Las longitudes de onda de máxima absorción (λ_{max}) de la clorofila extraída utilizando solo metanol, muestra una gran concordancia con la reportada en la literatura (λ_{max} entre 650nm y 680 nm) en la cual, la clorofila es pura, esto quiere decir que, la presencia de algún otro componente, por ejemplo grasas o carbohidratos solubles en metanol no interfieren prácticamente en la determinación de la absorbancia, y por lo tanto, la técnica de extracción utilizada en este estudio es válida y confiable aun cuando la clorofila no se haya purificado.

Aunque la curva a λ_{max}^{680} muestra un inicio de inoculación en el día trece, debido a que se cambio el equipo con el que inicialmente se hizo la medición de absorbancia, presenta las tres zonas equivalentes a la de las curva a λ_{max}^{665} .

Estas tres zonas son :

- a) Zona de Adaptación o Fase Lag.
- b) Zona de Crecimiento o Fase Exponencial y
- c) Zona de Formación de Película Biologica

Las dos primeras zonas estan caracterizadas por no presentar una población de algas compacta y visiblemente depositadas sobre los electrodos. La tercera zona involucra la formación de una población biologica bien compacta y depositada sobre los electrodos.

En base a lo anterior podemos decir que, si después de un intervalo parecido a la fase exponencial le sigue un intervalo también de fase exponencial pero de menor magnitud, este último

sera la zona de formación de película biológica (si se toma la muestra cerca del electrodo de trabajo).

La evaluación visual y la curva de crecimiento fueron complementarias y no se contradijeron.

Se encontró relación entre el desarrollo de las algas, el potencial de corrosión y la resistencia de polarización:

a) A un mayor desarrollo de las algas, la capa biológica es más compacta y gruesa, provocando que los valores de potenciales de corrosión sean mayores.

b) La película biológica se esta rompiendo y formando constantemente a consecuencia de la formación de vesículas. Y estas vesículas cada vez son más resistentes (implicito en variaciones bruscas), este comportamiento lo observamos en las gráficas de la siguiente forma:

Para una gráfica de potencial contra tiempo (Gráf.III.10), existe un aumento del potencial (formación de la película), después una caída (rompimiento de la película) y así sucesivamente para dar una comportamiento en zig-zag.

Para una gráfica de R_p contra tiempo (Gráf.III.11 a 13) se tendrá primero un aumento (formación de la película) y después una disminución (rompimiento de la película) y así sucesivamente, se obtendrá un zig-zag.

c) El método de resistencia de polarización R_p , no resultó adecuado para evaluar la velocidad de corrosión, por que al formase una película biológica sobre el electrodo, el fenómeno ya no depende solo de la transferencia de electrones, sino que

también involucra el fenómeno de transferencia de masa, las características de la película; por ejemplo, el grosor, la estructura, el grado de actividad biológica en las inmediaciones del electrodo. Todo esto provoca que los estudios de corrosión microbiológica, presenten una gran dificultad no solo al tratar de analizar los resultados sino de diseñar una celda que permita controlar perfectamente las condiciones de medida y de desarrollo de los microorganismos.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- 1.- El método de Rp (utilizando corriente directa) no resultó ser el apropiado para determinar la velocidad de corrosión de cable de acero en presencia de algas.
- 2.- Es posible eleaborar una curva de crecimiento para algas por la medida de la Absorbancia.
- 3.- El procedimiento llevado acabo en este estudio debe ser optimizado para sar aplicado en estudios de campo (ver recomendaciones).

RECOMENDACIONES

- 1.- En un trabajo posterior sería interesante involucrar bacterias aerobias con las algas, para simular condiciones cada vez más parecidas a los ambientes de corrosión reales.
- 2.- El alga *Spirulina maxima* puede sobrevivir en un intervalo de pH entre 7 y 10, por lo tanto para poder minimizar la influencia de la precipitación se sugiere trabajar a un pH de siete u ocho.
- 3.- Para evitar la descomposición del medio de cultivo se debe elaborar el mismo día de inicio del experimento.
- 4.- Comparar el espectro obtenido por la extracción de clorofila utilizando solo metanol , con el espectro obtenido por la misma clorofila pero realizando todo el proceso de purificación.
- 5.- Perfeccionar la técnica de muestreo, de tal forma que sea posible tomar muestras más cercanas al electrodo de trabajo , sin alterar la superficie del mismo.
- 6.- Evaluar la Rp utilizando el método de impedancia faradaica, para saber, que etapa controla el proceso electroquímico en este estudio: la difusión o la activación.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Sistemas de Protección de Superficies. Manual. Amercoat Mexicana S.A. de C.V.
- 2.- Galvele, J.R. *Corrosión*. O.E.A. 1979
- 3.- Chanterau, J. *Corrosión Bacteriológica*. 2^{da} Ed. LIMUSA 1980
- 4.- Das, C.R. and Mishra, K.G. *Biological Corrosion Of Welded Steel Due To Marine Algae*. NACE 1984.
- 5.- Fontana, M.G. and Grene, N.D. *Corrosion Engineering*. Mc. Graw-Hill; Book Co.; N.Y. 1967
- 6.- Posadas, D. *Introducción a la Electroquímica*. OEA, 1980.
- 7.- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons 1980.
- 8.- Maron & Prutton . *Fundamentos de Fisicoquímica* . Ed. Limusa 1968
- 9.- Costa Jose M., *Fundamentos de Electrónica*. Ed. Alhambra, Madrid 1980
- 10.- Stern, M., *Corrosion Science* , November 1957, p.p. 775t.
- 11.- Curso " *Electroquímica , Corrosión y Protección Catódica*". Dr. José Podesta, 1980. Facultad de Química.
- 12.- Mansfel, F., *Advances in Corrosion Science and Technology*. Vol 6.
- 13.- *Corrosion Microbiological*. N.A.C.E. 1985.
- 14.- Manriquez, Gil Sara. *Microbiología General*. Fac de Química UNAM 1985.
- 15.- Burdon, L.K. and Williams, P.R. *Microbiología* . Publicaciones Culturales 1971.

- 16.- "The Blue-Green Algae". *Sci. Amer.* 214, 75-80 Junio de 1966.
- 17.- Pelczar, M.J., Reid, R.G., Chan E.C.S. *Microbiología*. McGraw Hill. 2da Edición 1982.
- 18.- Lewin, R.A. *Physiology And Biochemistry Of Algae*. Academic Press 1962.
- 19.- Bohinski, R.C. *Bioquímica*. Fondo Educativo Interamericano 1978.
- 20.- Uhlig, H.H. *Corrosion Handbook*. (*J. Elec. Socie. Inc.*), New York.
- 21.- Davis, J.B. *Petroleum Microbiology*. Elsevier Publishing Company 1967.
- 22.- Escher, A. and Characklis, W.C., *Biotechnology and Bioengineering*. 24, 2283-90 (1982).
- 23.- Stern, R.J. *Handbook Of Phycological Methods Culture And Growth Measurements*. Cambridge University Press 1973.
- 24.- Paniagua, Michel J., Bückie, Ramirez F., Granados, Mochuca C., Loya, Salinas D.H. *Manual De Metodología Y Alternativas Para El Cultivo De Microalgas*. Informe Especial CICESE Acuicultura. Ensenada Baja California Julio 1986.(OC-86-02)
- 25.- Godwin, T.W. *Chemistry And Biochemistry Of Plant Pigments*. Vol. 2 Academic Press 1976.
- 26.- Harbone, J.B., *Phytochemical Methods*. Chapman and Hall. 204-207, 1973
- 27.- Conti, S.F. and Wishniac, W. *Nature London*. 188, 489 (1960).