

11661



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

5

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

KG
29.

ESTUDIO DE LA CORROSION POR METODOS
ELECTROQUIMICOS DE ACERO ESTRUCTURAL
1010 CAUSADA POR UNA MEZCLA DE
MICROORGANISMOS ANAEROBIOS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
EN EL AREA DE MICROBIOLOGIA
P R E S E N T A :
QFB. JOSE DE JESUS PEREZ SAAVEDRA

DIRECTORES DE TESIS: DR. ELISEO HERNANDEZ BAUMGARTEN
OFB. SILVIA TEJADA CASTAÑEDA.

258771

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1998

TESIS CON
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.

El Honorable Jurado.

Presidente: Dr. Eliseo Hernández Baumgarten.

Vocal: M.C. Clara Inés Álvarez Manrique.

Secretario: M.C. Guillermo Vázquez Coutiño.

1er Supl. Dr. Carlos A. Galán Vidal.

2do Supl. Dra. Susana E. Mendoza Elvira.

A todos ellos mi agradecimiento.

AGRADECIMIENTOS.

**A Dios...
por la vida.
A Maribel, Paulina y Alejandro...
por ser el centro de mi existencia
A mis padres....
por su amor.**

DEDICATORIA.

**A Genaro, Francisco, Ana Isabel, Silvia, Guillermo, Ismael, Sofía, Margarita,
Teresa, Ma. Luisa , Ma. Eugenia, Clara Inés, Ricardo y Miss Domy...
Que hicieron posible este trabajo gracias a su agradable ayuda.**

**Al Doctor Miguel Angel Guillén González
A la QFB Elvira Rojas
A Sonia
A Delia
A Cecilia
Al Dr Juan Grimaldo
A Víctor Guillermo
A Ricardo
Al tío Paco
A Ismael.....
Por Mostrarme la opción para continuar.**

**Al Sr Drauci Jiménez Celi por la elaboración del material de vidrio con el
que se realizó el presente trabajo.**

El presente trabajo fue realizado en los laboratorios de:

1.- Físicoquímica de Semiconductores de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM. Con la asesoría de la QFB Silvia Tejada Castañeda.

2.- Electroquímica del Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana. Con la asesoría de la Doctora María Teresa Ramírez Silva.

3.- Química Analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM.

4.- Bacteriología de la Coordinación de Estudios de Posgrado de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM. Con la asesoría de la M. en C. Clara Inés Álvarez Manrique.

5.- Microscopía Electrónica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM.

Con la asesoría del Dr. Eliseo Hernández Baumgarten.

6.- Electroquímica Teórica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM.

Con la asesoría del M. en C. Guillermo Vázquez Coutiño.

7.- Métodos Computacionales Aplicados al Cálculo Matemático de los Procesos de Corrosión. Con la asesoría del Q. Francisco García Gómez.

| | |
|---|----|
| INDICE | |
| RESUMEN. | 1 |
| 1.- INTRODUCCIÓN. | 3 |
| 2.- ANTECEDENTES. | 4 |
| 2.1.- <i>Producción de Acero.</i> | 4 |
| 2.1.1.- Clasificación de los Aceros. | 5 |
| 2.1.2.- Método de Manufactura. | 5 |
| 2.1.3.- Uso.. | 5 |
| 2.1.4.- De Acuerdo a su Contenido de Carbón. | 6 |
| 2.1.5.- Composición Química. | 6 |
| 3.- OBJETIVOS. | 7 |
| 4.- CORROSIÓN. | 8 |
| 4.1.- <i>Definición.</i> | 8 |
| 4.2.- <i>Formas de Corrosión.</i> | 8 |
| 4.3.- <i>Termodinámica de los Procesos de Corrosión.</i> | 10 |
| 4.3.1.- Equilibrio Termodinámico Para Una Reacción. | 10 |
| 4.4.- <i>El Diagrama de Pourbaix (Diagrama de Potencial Contra pH).</i> | 11 |
| 5.- CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA. | 15 |
| 5.1.- <i>Métodos de Protección y Prevención.</i> | 16 |
| 6.- TÉCNICAS PARA EL ESTUDIO DE LA CORROSIÓN INDUCIDA POR MICROORGANISMOS (CIM). | 17 |
| 6.1.- <i>El Potencial de Corrosión (PC).</i> | 17 |
| 6.2.- <i>El Potencial Redox (PR).</i> | 18 |
| 6.3.- <i>La Resistencia a la Polarización (Rp).</i> | 18 |
| 6.4.- <i>Método de Extrapolación de Tafel (Tf) (1, 8, 28).</i> | 19 |
| 6.5.- <i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE).</i> | 20 |
| 6.6.- <i>Ruido Electroquímico (RE)</i> | 20 |
| 6.7.- <i>Dinámica del Caos Determinista y Geometría Fractal (método formal de estudio del RE). (13, 15, 34, 46, 47)</i> | 21 |
| 6.7.1.- Sensibilidad a las Condiciones Iniciales. | 21 |
| 6.7.2.- Sistemas Dinámicos : Atractores. | 21 |
| 6.7.3.- Espacio de Estado. | 21 |
| 6.7.4.- Sistema Dinámico. | 22 |
| 6.7.5.- Sistema Dinámico Determinista. | 22 |
| 6.7.6.- Movimiento Caótico. | 22 |
| 6.7.7.- Atractor. | 22 |
| 6.7.8.- Atractor Extraño. | 22 |
| 6.8.- <i>Elementos de la Geometría Fractal.</i> | 22 |
| 6.8.1.- Dimensión Fractal. | 22 |
| 6.8.2.- Exponentes de Lyapunov. | 23 |
| 6.8.3.- Entropía de Kolmogorov. | 23 |

| | |
|--|----|
| 6.9.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). | 25 |
| 6.9.1.- Evaporación al Vacío y lluvia de iones. | 26 |
| 6.10.- Cuantificación de Microorganismos. | 26 |
| 7.- METABOLISMO DE LOS MICROORGANISMOS. | 29 |
| 7.1.- Fuentes de Energía de los Microorganismos. | 29 |
| 7.2.- Respiración Anaeróbica. | 30 |
| 7.3.- Metabolismo Asimilativo y desasimilativo. | 30 |
| 7.4.- Sulfato Reducción. | 31 |
| 7.4.1.- Bioquímica de la Sulfato Reducción. | 31 |
| 7.4.2.- Producción de ATP por las Bacterias Sulfato Reductoras. | 32 |
| 7.4.3.- Crecimiento de las Bacterias Sulfato Reductoras Sobre Acetato. | 32 |
| 7.4.4.- Problemas de Corrosión Asociado con Microorganismos. | 36 |
| 8.- MATERIAL Y MÉTODOS. | 40 |
| 8.1.- Elaboración de las Celdas de Trabajo. | 40 |
| 8.2.- Elaboración de las Probetas. | 40 |
| 8.3.- Estructura de Trabajo y Nomenclatura. | 43 |
| 8.4.- Determinación de las Pendientes de Tafel. (38, 39, 40, 42) | 44 |
| 8.5.- Determinación de la Resistencia a la Polarización. | 45 |
| 8.6.- Determinación de Ruido Electroquímico. | 46 |
| 9.- ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA. | 47 |
| 9.1.- Efectos del Método Electroquímico de Análisis Sobre la Estructura del Acero 1010. | 47 |
| 9.2.- Técnica de Resistencia a la Polarización. | 48 |
| 9.3.- Técnicas de Pendientes de Tafel. | 49 |
| 10.- RESULTADOS. | 50 |
| 10.1.- Determinación del Crecimiento Bacteriano por Turbidimetría. | 50 |
| 10.2.- Resumen de datos Complementarios (pH, Absorbancia y Temperatura). | 52 |
| 10.3.- Cuadro I | 53 |
| 11.- DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES | 58 |
| 12.- BIBLIOGRAFIA | 61 |
| 13.-ANEXOS. | 67 |

RESUMEN.

El presente trabajo es una investigación de la corrosión microbiológica por tres diferentes métodos electroquímicos, Pendientes de Tafel (T_f), Resistencia a la polarización (R_p) y Ruido Electroquímico (R_e) y su observación utilizando Microscopía Electrónica, mediante un diseño de experimento que permite evaluar la corrosión que ocurre sobre acero estructural 1010 en una solución de agua de mar sintética con medio de Barrs modificado para una mezcla de microorganismos anaerobios (32).

El diseño del experimento permitió evaluar por espacio de siete semanas:

- 1.- El crecimiento bacteriano por medio de densitometría óptica en tres celdas, en condiciones de anaerobiosis (atmósfera de nitrógeno).
- 2.- El pH.
- 3.- La temperatura.
- 4.- Mediante una celda "blanco" (sin microorganismos) comparar como afecta la presencia de los microorganismos, la corrosión del acero 1010.
- 5.- El estudio comparativo, de la corrosión microbiológica, por tres diferentes métodos electroquímicos, en una misma celda.
- 6.- Evaluar el efecto de las medidas continuas de R_p a).- una medida por semana por siete semanas, con un total de siete medidas por electrodo b).- con medidas al principio y al final del experimento (una medida la primera semana y una medida la última semana, con un total de dos medidas por electrodo).
- 7.- Evaluar el efecto de las medidas continuas de T_f (siete en total), con las medidas de principio y final (dos en total)
- 8.- Comparar el método de Ruido electroquímico para la evaluación de la corrosión del acero estructural 1010, con los métodos convencionales de T_f y R_p .
- 9.- Evaluar el comportamiento del acero estructural 1010 en presencia y ausencia de microorganismos por la técnica de R_e .
- 10.- Comparar el comportamiento del acero estructural 1010 y el platino por la técnica de R_e .
- 11.- Determinar el efecto físico, sobre el acero, de las medidas continuas de R_p y T_f con medidas de principio y final, mediante Microscopía Electrónica.
- 12.- Observar el tipo de colonización que ocurre sobre el acero, por parte de la mezcla de microorganismos anaerobios.

Las conclusiones más relevantes del presente trabajo son que:

- a.- Para todos los casos (cuatro electrodos por celda, por tres celdas, total de doce electrodos) hubo un incremento de la corrosión en el acero.
- b.- Para las medidas de T_f y R_p hubo más corrosión en la celda que contuvo los microorganismos.
- c.- En los electrodos de las celdas en donde se midió R_p se encontró un significativo incremento de la corrosión en los electrodos de las celdas con microorganismos respecto a los electrodos de las celdas sin microorganismos.

d.- las medidas de T_f no demuestran un gran efecto de la presencia de los microorganismos sobre la corrosión del acero 1010 debido, probablemente a que dicha técnica, que utiliza sobrepotenciales muy elevados respecto a R_p , afecta la biopelícula.

e.- Las observaciones por Microscopía Electrónica, muestran que las medidas de T_f dañan por sí mismas, la estructura del acero analizado, las medidas de R_p lo afectan en menor proporción.

f.- Por Microscopía Electrónica se observa que existe la conformación de un "consorcio" entre las bacterias anaerobias y la mezcla de otros microorganismos (hongos por ejemplo) que permiten a las bacterias anaerobias estar "bajo cubierta" de la posible presencia de oxígeno.

g.- La técnica de Ruido Electroquímico define lo que es un proceso de corrosión del que no lo es, sin provocar ningún tipo de alteración sobre el material de estudio.

1.- INTRODUCCIÓN.

La corrosión metálica es el desgaste de las superficies expuestas al medio ambiente reactivo, el producto del desgaste son sustancias químicas de mayor estabilidad que el metal original (un metal generalmente es obtenido a partir de sales minerales de elevada estabilidad a las cuales hay que suministrarles energía para obtener el metal). El costoso gasto energético que se invierte para la obtención del metal, se recupera por los múltiples usos que se dan a dicho metal (baste mirar nuestro entorno para verificar lo anterior). Ahora bien, la corrosión al atacar al metal y al devolverlo a su condición original genera pérdidas económicas, entre mas rápido el metal se corroa, menor provecho se obtiene de dicho metal y mayores son las pérdidas.

Uno de los mecanismos de la corrosión, poco estudiado en nuestro país pero de gran relevancia, es la corrosión microbiológica (41) es decir, el desgaste de los metales, mediado por microorganismos, mecanismo que a primera vista pareciera una mera curiosidad científica, pero que profundizando en la literatura resulta ser uno de los mecanismos más importantes de la corrosión, por ejemplo en la industria petrolera (9, 11,14, 36, 37). Los estudios realizados a la fecha sobre este fenómeno y presentados en la literatura internacional son amplios y profundos, pero poco concluyentes, porque la investigación en este campo de la corrosión involucra diversos desafíos, dentro de los que se pueden mencionar (24):

a.- Formación de grupos multidisciplinarios de trabajo con especialistas en temas tales como microbiología, electroquímica, química analítica, física y matemáticas. Los especialistas en microbiología y electroquímica deben ser los encargados del diseño fundamental del experimento, el químico analítico debe ser el encargado de procurar la generación de las condiciones experimentales óptimas para la obtención adecuada de datos (datos congruentes y estadísticamente representativos), las dos últimas áreas deben de proveer los especialistas necesarios para poder interpretar matemáticamente los resultados obtenidos.

b.- Desarrollo de modelos experimentales de trabajo que permitan obtener resultados congruentes , repetibles y aplicables (la mayoría de la literatura al respecto relata casos anecdóticos o sólo describe situaciones históricas o bien relatan que es un estudio "microbiológico" pero en el trabajo experimental se olvidan de los microorganismos) y que además se puedan efectuar preferentemente en un laboratorio sin gran equipamiento.

c.- Procurar las condiciones de laboratorio al estudio de la corrosión microbiológica que permitan extrapolar los resultados obtenidos a la corrosión en campo.

2.- ANTECEDENTES.

2.1.- Producción de Acero.

El arrabio o hierro de fundición se produce a partir del mineral de hierro, piedra caliza y carbón en un alto horno. El arrabio o hierro de fundición, producto no refinado del alto horno, contiene aproximadamente 4% de carbono, 2% de silicio, huellas de azufre y hasta 1 % de fósforo y manganeso. El azufre es probablemente la impureza más perjudicial, puesto que hace quebradizo el acero, por tal motivo se le debe de eliminar en las operaciones de refinación.

La mayor parte del hierro de fundición se refina para obtener el acero, mediante el quemado de las impurezas, para dejar cantidades pequeñas y controladas de carbono. La Eliminación de impurezas se puede efectuar en un horno básico de oxígeno, en un horno de hogar abierto o en un horno eléctrico. Los procesos de fabricación de acero más conocidos se muestran en la tabla 2.1

| PROCESO | MATERIAS PRIMAS | CARACTERÍSTICAS |
|--------------------------------|---|---|
| Acero básico al oxígeno | Arrabio fundido, Chatarra Oxígeno, cal. | Se obtiene rápidamente (20 min. en un horno de 200 toneladas) baja inversión de costos de operación. |
| Acero de hogar abierto básico. | Piedra caliza, arrabio, Chatarra, oxígeno. | Menor velocidad (6 a 12 horas según el volumen de inyección de oxígeno), obtención de acero con recubrimiento interno silicio y contenido de fósforo. |
| Acero Bassemer | Arrabio, aleaciones con C, Si, Mn, oxígeno | Proceso rápido (8 a 10 toneladas en 20 minutos), obtención de acero poco uniforme. |
| Acero Eléctrico | Arrabio de alta calidad y composición bien conocida óxido de hierro u oxígeno, cal, arena, espato, elementos de aleación. | Proceso rápido, obtención de acero con composición muy específica de alta calidad. |

Tabla 2.1

2.1.1.- Clasificación de los Aceros.

Para clasificar los aceros se pueden emplear varios métodos.

2.1.2.- Método de Manufactura.

Este da lugar, al acero bessemer, de hogar abierto, de horno abierto, de horno eléctrico, de crisol, etc.

2.1.3.- Uso..

generalmente se refiere al uso final que se le dará al acero; como acero para máquinas, para resortes, para calderas, estructural o acero para herramientas.

La variedad de aplicaciones para fines de ingeniería se debe al amplio intervalo de propiedades físicas que puede obtener por cambios en el contenido de carbono y en el tratamiento térmico. las aplicaciones de los aceros al carbono se muestran en la tabla 2.1.3

| PORCENTAJE DE CARBONO | APLICACIONES. |
|-----------------------|---|
| 0.05 - 0.1 | Lámina, tira, tubos, clavos de alambre o puntas de París |
| 0.1 - 0.20 | Remaches, tornillos, partes para cementarse o templarse superficialmente. |
| 0.20 - 0.35 | Acero estructural, placa o palastro, piezas forjadas tales como eje de levas. |
| 0.35 - 0.45 | Acero de maquinaria (árboles, ejes, etc.) |
| 0.45 - 0.55 | Piezas grandes de forja (cigüeñales, engranajes para trabajo pesado) |
| 0.60 - 70 | matrices para cabezas de pernos y para estampación; rieles, tornillos, picos sierras de cinta. |
| 0.70 - 80 | Matrices y punzones de corte para preparar discos base, barrenas, perforadores para roca, cinceles de mano. |
| 0.80 - 90 | Resortes, escariadores, brochaladoras, punzones pequeños, y matrices de dados. |

| | |
|-------------|--|
| 1.00 - 1.10 | resortes pequeños, herramientas para tomo, cepilladora, limadora y ranuradora o mortajadora. |
| 1.10 - 1.20 | Brocas, dado para cortar rosca o cojinetes de terraja. |
| 1.20 - 1.30 | limas, asientos o jaulas para bolas, hojas de afeitar. |

Tabla 2.1.3

2.1.4.- De Acuerdo a su Contenido de Carbón.

Los aceros al carbón pueden subdividirse en tres grupos:

- a).- De bajo contenido de carbono, DE 0.5 A 0.25 % de carbono, en los que se requiere una resistencia moderada unida a una plasticidad considerada.
- b).- Aceros para maquinaria, 0.30 a 0.55 % de carbono, los cuales pueden tratarse térmicamente para desarrollar alta resistencia.
- c).- Aceros para herramientas con 0.60 a 1.30 % de carbono, que pueden tratarse térmicamente para desarrollar alta resistencia; acero para rieles y resortes.

2.1.5.- Composición Química.

Este método indica, por medio de un sistema numérico, el contenido aproximado de los elementos importantes en el acero, es el método de clasificación más conocido. El American Iron and Steel Institute (A.I.S.I), ha establecido un sistema normalizado para la designación de estos aceros de acuerdo a su composición química. Para cada acero se usa una cantidad de cuatro o cinco dígitos. Los primeros dos números se refieren a los elementos de aleación más importantes y los dos o tres últimos números indican el porcentaje de carbono. Un acero A.I.S.I 1040 es un acero con 0.40 % de carbono sin otros elementos aleantes, un acero A.I.S.I. 4340 tiene 0.40% de carbono, el 43 indica la presencia de elementos aleantes. De este modo, el primero de los cuatro dígitos es 1 que indica un acero al carbono, 2 un acero al níquel, 3 un acero níquel-cromo, etc. En los casos de acero de aleación simple, el segundo dígito indica el porcentaje aproximado del elemento predominante en la aleación. Los dos o tres últimos dígitos indican el contenido de carbono medio dividido entre 100. (34). En el presente trabajo se eligió el acero 1010, es decir un acero con 0.10 % de carbono sin otros elementos aleantes que es un acero ampliamente utilizado en la industria petrolera por su bajo costo y en el cual se han detectado graves problemas de corrosión influida por microorganismos.

3.- OBJETIVOS.

- 1.- Diseñar un modelo de trabajo experimental para el estudio electroquímico de la corrosión microbiológica.
- 2.- Determinar la corrosión de acero estructural 1010 en presencia y ausencia de microorganismos.
- 3.- Estudiar comparativamente la mejor forma de medir la corrosión microbiológica de acero estructural 1010 usando las técnicas electroquímicas de Resistencia a la Polarización, Pendientes de Tafel y Ruido Electroquímico, además de evaluar mediante Microscopía Electrónica el efecto físico de la corrosión.
- 4.- Determinar el efecto de las medidas de Resistencia a la Polarización y Pendientes de Tafel sobre la corrosión microbiológica mediante Microscopía Electrónica.
- 5.- Evaluar el comportamiento del acero estructural 1010, en presencia y ausencia de microorganismos, contra el comportamiento del platino, en presencia de una mezcla de microorganismos anaerobios, por medio de la técnica de Ruido Electroquímico.
- 6.- Con la técnica de Ruido Electroquímico generar los atractores correspondientes para el acero estructural 1010 y platino y su evolución con el tiempo, asimismo, efectuar el análisis de sistemas dinámicos que incluyen el calculo de: Dimensión de Capacidad, Dimensión de Correlación y Exponente de Lyapunov y concluir sobre su aplicación directa, para evaluar la rapidez de corrosión microbiológica del acero.

4. - CORROSIÓN.

4.1.- Definición.

La corrosión metálica es el desgaste que ocurre cuando los metales se exponen al medio ambiente reactivo. Los compuestos químicos que constituyen los productos de tal desgaste son parientes cercanos de los minerales metalíferos que se encuentran en la corteza terrestre. En otras palabras, las reacciones de corrosión ocasionan que los metales regresen a sus menas originales.

A temperaturas superiores a 200 °C, existe una reactividad significativa de la mayoría de los metales al aire seco, y la rapidez y magnitud de la reacción aumenta progresivamente conforme se incrementa la temperatura.

A las temperaturas en que el agua es líquida, el proceso de corrosión que predomina es electroquímico; esto es, el desgaste metálico ocurre por disolución anódica. Así aún en aire húmedo, puede formarse una capa muy delgada de agua, quizá como resultado de la hidratación de una capa sólida de óxido, sulfuro o carbonato formada químicamente. En esta delgada capa de agua se tiene el disolvente y el electrólito necesario para la corrosión electroquímica. Cualquiera que sea el origen del agua, ya sea una capa condensada o una masa, los mecanismos básicos de la corrosión son similares. El metal se disuelve primero como iones y los productos sólidos pueden o no formarse mediante una reacción subsecuente.

A temperatura ambiente, el progreso de la corrosión electroquímica está determinado por diversos factores, dentro de los cuales, tiene primordial importancia la naturaleza de cualquier reactivo oxidante que este presente. La rapidez de corrosión electroquímica no solo está determinada por las propiedades conductoras de las capas superficiales formadas por el proceso, sino también por factores cinéticos, tales como la difusión y las reacciones de transferencia de electrones, todos los cuales, ocurren mas lentamente a bajas temperaturas. El estudio de la corrosión a bajas temperaturas es entonces un estudio de la electroquímica, la cinética heterogénea del electrodo, de la influencia de la temperatura, el pH, la concentración, geometría del espécimen y la formación y propiedades de las capas superficiales.

Se han invertido muchos esfuerzos y recursos en el desarrollo de recubrimientos artificiales que aislen al metal del ambiente o que disminuyan la rapidez de la corrosión. Algunas veces este objetivo puede alcanzarse, añadiendo inhibidores de la corrosión, o bien, mediante la adición de elementos de aleación al metal.

4.2.- Formas de Corrosión.

La corrosión toma muchas formas, de las cuales la más simple es el *ataque uniforme*, que se caracteriza por el adelgazamiento progresivo y uniforme del

componente metálico. La corrosión uniforme se aprovecha en los procesos de acabado de metales, en los que mediante un control cuidadoso, es posible detener la corrosión en el punto en el que la superficie metálica atacada tiene una apariencia atractiva, o ha adquirido una capa deseada de producto de corrosión.

En el *ataque en hendiduras*, la corrosión se concentra en huecos, o en cualquier lugar en donde se encuentre una discontinuidad geométrica.

La *corrosión bimetálica*, denominada también "ataque galvánico" es causada por la yuxtaposición de dos o más metales, que se caracteriza por la disolución acelerada del metal más reactivo, este efecto puede limitarse, por ejemplo, aislando eléctricamente los dos metales *corrosión en capas* (algunas veces denominada "exfoliación" debido a la cáscara en forma de hoja que se forma) se produce por la disolución preferencial de un componente de una aleación. La leixiviación de cinc contenido en latón se llama *descincificación*. La leixiviación del hierro contenido en fundiciones de grafito laminar se llama *grafitación*.

En cualquiera de estos dos últimos casos, el componente retiene su forma exterior, pero en su interior se convierte en una cáscara porosa.

En el *ataque por picado*, la picadura es un hoyo que se desarrolla de tal manera que su ancho es comparable o menor que su profundidad. Por lo general es localizado. Con frecuencia, el picado sucede debajo de una capa del producto de la corrosión, y de hecho es iniciado debido a una forma de ataque por aireación diferencial debajo de la capa. Cuando se presenta, el picado puede provocar la falla repentina en un componente que de otra manera sería inmune al ataque. Por tanto, es una de las formas de corrosión más destructiva.

El *agrietamiento por corrosión bajo tensión*, puede considerarse como una forma especial de ataque en hendiduras, puesto que las grietas que se desarrollan constituyen una región que perpetúa por sí misma el ataque localizado.

La segunda forma de fractura de capas se encuentra en el *ataque por colisiones* (corrosión-erosión) que es consecuencia de las colisiones de partículas inmersas dentro de un agente corroyente.

La *fragilización por hidrógeno* es debida a la interacción entre una tensión de tracción aplicada junto al hidrógeno disuelto en la red metálica. Su manifestación más frecuente es el agrietamiento de juntas soldadas y otros aceros endurecidos cuando quedan expuestos a ambientes que generan hidrógeno como un producto de corrosión.

Por último y no menos importante tenemos la *corrosión microbiológica* que se manifiesta en cualquiera de los tipos de corrosión antes mencionados acelerándolos, ya sea por que los microorganismos elaboren especies agresivas, tales como protones o iones sulfuro, o por que actúen como catalizadores de las reacciones de corrosión (43).

4.3.- Termodinámica de los Procesos de Corrosión.

Los metales poseen tendencias diferentes a corroerse en los diferentes medios, creando sobre su superficie diversas celdas galvánicas localizadas, es decir, que algunos metales tienden a ionizarse más fácilmente que otros.

La corrosión es el proceso opuesto a la extracción del metal de su estado natural en la que existen como compuestos estables, termodinámicamente hablando, por lo que el metal regresará a ese estado cuanto más difícil sea su extracción, debido a la corrosión, pero la rapidez con que ocurra dependerá de la naturaleza del metal, del medio, así como de la magnitud del potencial eléctrico.

El estudio de los cambios energéticos asociados con reacciones químicas es función de la termodinámica, y en base a estos cambios nos predice si la reacción va a ocurrir o no. Por lo que, cuando en el mismo electrólito tenemos sumergidos dos metales (uno de alta y otro de baja energía) y se unen por medio de un conductor metálico, existirá un flujo de electrones del nivel de energía más alto al nivel de energía más bajo; este flujo de electrones constituye una corriente eléctrica, medible si colocamos en serie un amperímetro con la unión eléctrica, asimismo podemos medir la diferencia de potencial entre los dos metales.

Al realizar una serie de mediciones de potenciales eléctricos de metales en un medio dado se crea una serie galvánica, en la que los metales más nobles (potenciales más positivos) sufren un mínimo de corrosión, mientras que los metales más activos se corroen rápidamente. En la práctica la medición de la diferencia de potencial para cada metal se hace en una solución en equilibrio con sus propios iones en condiciones estándar. Estas mediciones de diferencia de potencial se hacen sin el paso de corriente. Estas diferencias de potencial es lo que realmente se mide y no los valores absolutos, debido a que el sistema de medición es de celda o electroquímico. La reacción electroquímica toma lugar en la interfase metal-solución creando un campo eléctrico medible, si tomamos como referencia uno de los electrodos. Este electrodo de referencia debe poseer un potencial estable y conocido. Por convención se asigna al electrodo normal de hidrógeno el valor de potencial de 0.000 volts. En condiciones de que el hidrógeno tenga una fugacidad unitaria y el ion una actividad unitaria, este electrodo se abrevia como ENH.

4.3.1.- Equilibrio Termodinámico Para Una Reacción.

La energía libre de Gibbs (G): $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, es una función termodinámica que nos dice que una reacción a temperatura y presión constantes es espontánea si la energía libre del sistema se abate: $\Delta G < 0$, asimismo predice las condiciones de equilibrio: $\Delta G = 0$.

El Equilibrio termodinámico para una reacción electroquímica es una reacción en la que toman parte especies químicas y cargas eléctricas libres en forma de electrones:

$\Delta G_q + ne^- = 0$, en términos de energía.

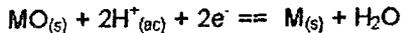
$\Delta G_q + (- nFE) = 0$, en términos de potencial

$E = E^0 + (2.303 RT/nF) \log (OX) / (RED)$, Ecuación de Nernst.

La factibilidad de que la corrosión ocurra nos lo dice la termodinámica, pero no nos dice que tan rápido ocurrirá. La aproximación termodinámica de la serie electromotriz, como base única para cualquier teoría de la corrosión, tiene grandes limitaciones, ya que solo toma en cuenta equilibrios electroquímicos, que involucran a los metales y a sus cationes, es decir que es una reacción que depende del potencial. Hay otras reacciones que la serie no toma en cuenta, las cuales están en término de electrones de pH o de pOH (42).

4.4.- El Diagrama de Pourbaix (Diagrama de Potencial Contra pH).

La información termodinámica que describe el comienzo de la formación de películas pasivas puede presentarse de manera útil en la forma de un diagrama de fases isotérmico. El equilibrio de interés, expresado en la forma de una reducción, es:



$$E = E^0_{\text{óxido / metal}} + (RT/F) \ln a_{H^+}$$

Considerar que:

(s) = sólido.

(ac) = acuoso.

a = actividad.

a_{H^+} = actividad de los iones hidrónio.

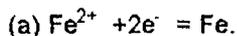
De manera que las variables experimentales son el potencial y el pH, los diagramas para el sistema metal/agua se conocen generalmente como los *diagramas de Pourbaix*. En el diagrama 1 se muestra el diagrama de Pourbaix para el sistema Fe/H₂O, en el cual se indican las condiciones experimentales de potencial y pH para las cuales son estables el hierro, sus distintos iones solvatados y dos de los óxidos principales a 25 °C. De este modo, la región de estabilidad del Fe²⁺ está limitada por dos líneas horizontales que representan los equilibrios entre:

a).- Fe / Fe²⁺ y b).- Fe²⁺ / Fe³⁺;

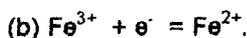
y dos líneas inclinadas que representan los equilibrios entre:

c).-Fe²⁺ / Fe₃O₄ y d).- Fe²⁺ / Fe₂O₃.

A 25 °C, estos son, respectivamente:



$$\begin{aligned} E &= E^0 + (RT/F) \ln (a_{\text{Fe}^{2+}} / a_{\text{Fe}}) \\ &= -0.44 + 0.0295 \log(10^{-6}/1) \\ &= -0.061 \text{ V.} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} E &= E^0 + (RT/F) \ln (a_{\text{Fe}^{3+}} / a_{\text{Fe}^{2+}}) \\ &= +0.77 + 0.059 \log (10^{-6}/10^{-6}) \\ &= -0.77 \text{ V.} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} E &= E^0 + (RT/2F) \ln (a_{\text{H}^+}^8 / a_{\text{Fe}^{2+}}^3) \\ &= +0.98 - 0.236 \text{ pH} - 0.088 \log (10^{-6}) \\ &= +1.51 - 0.236 \text{ pH V.} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} E &= E^0 + (RT/2F) \ln (a_{\text{H}^+}^6 / a_{\text{Fe}^{2+}}^2) \\ &= +0.73 - 0.177 \text{ pH} - 0.059 \log (10^{-6}) \\ &= +1.08 - 0.177 \text{ pH V.} \end{aligned}$$

Puede verse que las líneas son horizontales cuando los iones hidrógeno no participan en el equilibrio y que son inclinadas cuando sí lo hacen. Las líneas verticales, tal como la que separa las regiones de Fe^{3+} y Fe_2O_3 , se obtienen cuando no participan electrones en el equilibrio. En todos los casos, las actividades de todos los iones excepto H^+ se toman iguales a 10^{-6} . Esto es debido en parte a que aún en el agua "pura" se tiene trazas de diversas sales y en parte, a que en cualquier circunstancia, pequeñas cantidades de algún metal disuelto producen iones en el orden de micromoles; cuando las regiones que indican los límites de estabilidad de las fases se dibujan tomando esto en cuenta, corresponden con bastante precisión, con el comportamiento de la corrosión observadas para el hierro quién tiende a corroerse por encima de un potencial de alrededor de -0.6 V.

El diagrama de Pourbaix se simplifica generalmente en función de los dominios del comportamiento de corrosión. Las regiones que corresponden con los estados iónicos estables (Fe^{2+} , Fe^{3+} y $\text{Fe}(\text{OH})_3$) se llaman dominios de "corrosión"; las correspondientes a los compuestos sólidos pasivantes (Fe_2O_3 y Fe_3O_4), se llaman dominios de "pasividad"; mientras que el estado metálico (Fe) se designa como "inmune". Tal diagrama simplificado resume el comportamiento de corrosión que

Diagrama 1

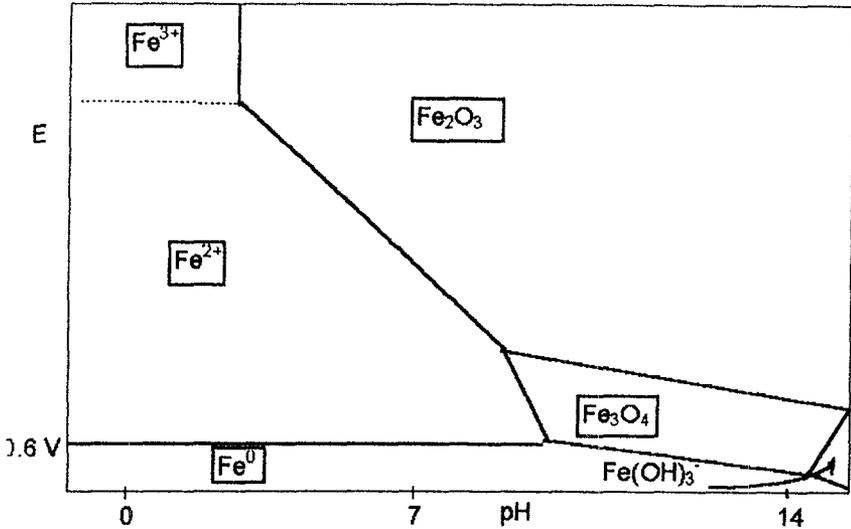


Diagrama de Pourbaix para el hierro en agua pura a 25°C. Los límites que separan las distintas regiones de estabilidad de fases representan equilibrios termodinámicos en el cual las actividades de las especies iónicas son iguales a 10^{-6} .

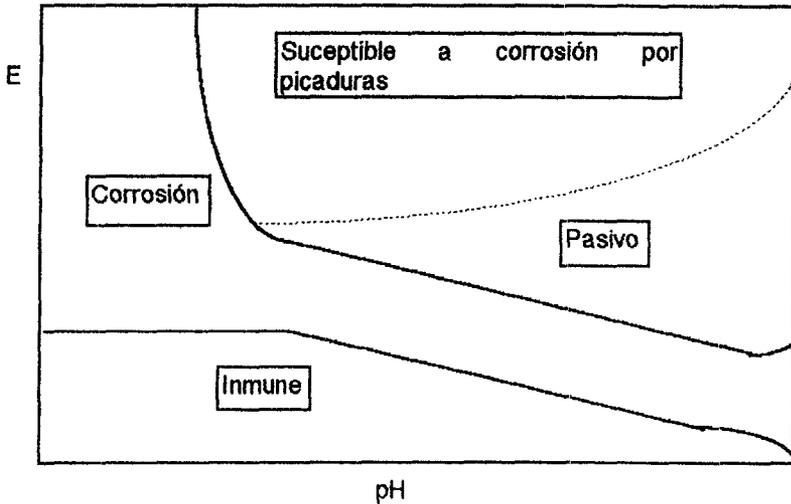


Diagrama de Pourbaix para hierro en agua de mar a 25°C. Las regiones individuales han sido omitidas para mayor claridad y se han reemplazado por dominios de comportamiento de corrosión.

puede esperarse para el metal puro, sumergido en agua pura, suponiendo que los sólidos "pasivantes" son realmente protectores (43).

5.- CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA.

La Corrosión Influida por Microorganismos (CIM) en años recientes, en los países desarrollados, ha recibido gran atención por los especialistas en el área de corrosión, por el innegable impacto que ha tenido en los diferentes materiales de construcción en las plantas industriales, y también por el desarrollo de nuevas técnicas electroquímicas que permiten cuantificar el impacto de los microorganismos sobre los fenómenos electroquímicos subyacentes en los procesos de corrosión. Existe gran cantidad de documentación sobre la CIM en relación a metales expuestos al agua de mar, agua potable, agua desmineralizada, alimentos, tierra, combustible, plasma humano, plantas industriales etc. En los procesos químicos de generación de electricidad y combustibles se ha reconocido el grave daño que propicia la CIM. El hecho de que de unos 13 años a la fecha se hayan efectuado más de 20 conferencias internacionales que incluyen el tema da a entender el nivel de relevancia que ha adquirido, por ejemplo, en la International Conference on Biological Induced Corrosion, celebrada en Gaithersburg Meryland USA en 1985 estuvieron representantes de 13 países presentando 37 artículos referentes al área. (35).

Los microorganismos colonizan cualquier tipo de material de construcción, bajo ciertas condiciones mínimas de nutrientes, y producen biopelículas. Las biopelículas son variadas en su composición, aunque usualmente incluyen bacterias, algas y hongos sumado a material exopolimérico que proporciona adhesividad e integridad estructural a la colonia. En la biopelícula se absorben diversos tipos de materiales como por ejemplo, metales pesados, partículas inorgánicas y los constituyentes celulares. Las células dentro de la biopelícula crecen, se reproducen y forman colonias que provocan anomalías sobre la superficie de colonización generando la formación de cátodos y ánodos locales, provocando celdas de aireación diferenciales. La biopelícula puede evitar la entrada de oxígeno provocando que se genere una anaerobiosis dentro de la biopelícula.

Aunque la biopelícula no solamente provoca daños a la industria, también puede provocar beneficios, removiendo partículas contaminantes disueltas en agua al fijarlas en la biopelícula (por ejemplo en las plantas tratadoras de aguas residuales). Las biopelículas pueden también determinar la calidad del agua modificando la cantidad de oxígeno disuelto o eliminando agentes tóxicos. Los microorganismos dentro de las biopelículas pueden ser utilizados para recuperar minerales y degradar hidrocarburos (12).

El Término de Corrosión Influenciada por Microorganismos se utiliza para designar a la corrosión resultante de la presencia y actividad de microorganismos dentro de una biopelícula sobre un material. Los Microorganismos pueden acelerar y controlar la velocidad de la corrosión mediante diversos mecanismos: Formación de celdas de concentración diferencial. Formación de metabolitos agresivos, tales como sulfuros o ácidos, oxidación reducción de los metales, desactivación de los inhibidores de la corrosión. Las bacterias implicadas en los procesos de corrosión son:

Hierro-oxidantes, Hierro-reductoras, sulfuro-oxidantes, sulfuro-reductoras, sulfato-reductoras, productoras de ácido, productoras de amoníaco y productoras de

hidrógeno. Las bacterias sulfato-reductoras se han encontrado comunmente como las responsables de la corrosión en condiciones de anaerobiosis, mediante la producción de H_2S . Las bacterias depositadoras de metal, especialmente las del género de oxidantes de hierro, forman depósitos densos de células y iones metálicos, generando celdas de concentración de oxígeno y por lo tanto corrosión. Las bacterias exopoliméricas formadoras de ácido pueden enlazar iones metálicos de la fase acuosa incrementando las velocidades de corrosión mediante la generación de una reacción catódica adicional. (19, 21, 29, 44)

5.1.- Métodos de Protección y Prevención.

Los sistemas empleados para prevenir los casos de corrosión causada por microorganismos deben considerar los aspectos microbiológico y electroquímico. desde el punto de vista microbiológico, se puede atacar el problema desde dos aspectos fundamentales:

- a).- Destruyendo o inhibiendo el crecimiento o la actividad metabólica de los microorganismos añadiendo sustancias bactericidas o bacteriostáticas.
- b).- Modificando las características del medio donde se desarrollan los microorganismos (aireación en el caso de las bacterias anaerobias, cambios de pH etc).

Desde el punto de vista electroquímico, se pueden emplear varios métodos:

- a).- Protección catódica, la cual consiste en aplicar una corriente eléctrica al sistema que se está corroyendo, y esta se reduce virtualmente hasta un valor igual a cero, pudiéndose mantener una superficie metálica en un medio corrosivo sin sufrir deterioro durante un tiempo indefinido.
- b).-Uso de cubiertas protectoras, como recubrimientos metálicos (galvanizado, cromado, etc), recubrimientos inorgánicos (vidrio, cemento etc.), recubrimientos orgánicos (pinturas, resinas, etc).

El estudio de la corrosión influida por microorganismos es muy importante en todo el mundo y particularmente en México, en donde las condiciones climatológicas y sus extensos litorales favorecen el crecimiento de los microorganismos causantes de la corrosión (41).

6.- TÉCNICAS PARA EL ESTUDIO DE LA CORROSIÓN INDUCIDA POR MICROORGANISMOS (CIM).

La corrosión inducida por microorganismos ha llamado la atención a científicos e ingenieros de la corrosión en años recientes. CIM se debe a la presencia de microorganismos sobre una superficie metálica que produce cambios en los tipos de reacción electroquímica que se involucran en los procesos de corrosión o en la velocidad de corrosión. No es sorprendente, por lo tanto, que se haya enfocado la atención en las técnicas electroquímicas para estudiar en detalle la CIM.

Las evidencias parecen sugerir que la presencia de microorganismos sobre la superficie metálica frecuentemente produce cambios localizados de la concentración de alguno de los electrolitos constituyentes, del pH y de los niveles de oxígeno. Para metales pasivados esos cambios localizados provocan corrosión en forma de picadura o por fractura aunque también, como para otros sistemas de corrosión, existen dificultades en la interpretación de los datos electroquímicos obtenidos. Aún con estas dificultades las técnicas electroquímicas han demostrado ser muy útiles para estudios de investigación en el laboratorio y para propósitos de monitoreo en el campo, también se tiene claro que mayor información y más detallada se puede obtener cuando diferentes técnicas se combinan. En el caso especial de CIM, además de utilizar microorganismos también es importante acoplar técnicas analíticas de superficie (microscopía electrónica de barrido por ejemplo). Se debe hacer patente que el estudio de la CIM entraña, por su misma naturaleza, una gran complejidad, por que se deben tomar en consideración, además de los aspectos electroquímicos, aspectos, la mayoría de los casos poco reproducibles, tales como:

- a).- Microorganismo en estudio.
- b).- Pureza de la cepa.
- c).- Actividad biológica de la cepa.
- d).- Adaptación de la cepa al medio de cultivo para su estudio.
- e).- Aseguramiento de la pureza de la cepa a través de todo el estudio.
- f).- Esterilidad de los medios "blanco" o control. etc.

6.1.- El Potencial de Corrosión (PC).

La medida del Potencial de Corrosión (PC), es el análisis electroquímico mas sencillo, pero que proporciona cierta información. La medida del PC requiere un electrodo de referencia estable, un voltímetro de alta impedancia y de ser posible un sistema de captura de datos (Posibles alteraciones en las medidas del potencial de referencia son debidas a la formación de una biopelícula) La sola medida de PC puede llevar a falsas interpretaciones, por lo tanto se recomienda, medir de manera paralela, la Resistencia a la Polarización (Rp). Los cambios de ambos parámetros se pueden interpretar en términos de cambio en las velocidades de las reacciones parciales anódicas o catódicas, las cuales determinan la velocidad de corrosión.

Existen datos de PC que se tomaron en acero en presencia de bacterias sulfato reductoras, que son de muy difícil interpretación. Diversos autores han explicado que PC negativos se deben a una reducción de la velocidad de reacción catódica y por un incremento de la velocidad de reacción anódica (21), las cuales son las dos posibilidades más simples que pueden explicar los resultados. De esta manera, se puede decir que solamente cuando se conoce el mecanismo exacto de CIM, se pueden utilizar los datos de PC para conocer si existen velocidades uniformes de corrosión, o corrosión localizada debido a la presencia de bacterias.

6.2.- El Potencial Redox (PR).

El potencial de óxido-reducción de una solución, que usualmente se mide con un electrodo de platino y un calomel como referencia puede ser usado como una medida de la corrosividad del electrólito. De hecho las medidas del PR se han utilizado para monitorear el cambio de las propiedades corrosivas de una solución como resultado del metabolismo bacteriano. Buena información se puede obtener de los procesos de corrosión bacteriana combinando los datos de PR, PC y Rp. Para el caso de bacterias corrosivas que existen en tierra la combinación del PR, y medidas de conductividad arrojan adecuada información.

6.3.- La Resistencia a la Polarización (Rp).

La principal ventaja de la técnica de Rp es la posibilidad de monitorear la velocidad de corrosión instantánea de un metal expuesto a un medio corrosivo (27). Por lo tanto esta técnica es muy adecuada para detectar los cambios en las velocidades de corrosión debido a la presencia de bacterias, inhibidores, luz solar, biocidas etc. Como en los casos anteriores de evaluación de la corrosión, la interpretación de los datos es el punto crítico. Rp se define como:

$$R_p = \left(\frac{\delta E}{\delta i} \right)_{i=0}$$

El valor de Rp puede ser evaluado, por lo tanto, como la pendiente de la curva Potencial vs Intensidad de corriente, donde la intensidad de corrosión (i_{corr}) es calculada de Rp como:

$$i_{corr} = B / R_p,$$

donde

$$B = b_a b_c / 2.303 (b_a + b_c).$$

El cálculo exacto de i_{corr} para un tiempo dado durante un experimento, requiere, por lo tanto la medida simultánea de Rp y las pendientes de Tafel b_a y b_c .
Ejemplo del cálculo, incluyendo los datos se muestra en la gráfica de RP1DS

6.4.- Método de Extrapolación de Tafel (Tf) (1, 8, 28).

La extrapolación de las rectas de Tafel, anódica y/o catódica correspondientes a una reacción de corrosión controlada por transferencia de carga, permite determinar la intensidad de corriente de corrosión (i_{corr}) como se muestra en la figura TF1FS de la "Gráfica ejemplo para obtener la rapidez de corrosión." (pag 68) la rapidez de corrosión puede calcularse mediante RC (mm/año) = $3223.413 \times i_{corr} / D$ donde:

RC = Rapidez de Corrosión.

i_{corr} = Densidad de corriente de corrosión (A / cm²).

D = Densidad del material en estudio (gramos / cm³).

3223.413 = Peso Equivalente del metal en estudio (Fe) entre la constante de Faraday por el área del electrodo. (30)

Las rectas de Tafel anódica y catódica están descritas por la ecuación de Tafel:

$$\eta = b \log i / i_{corr} \quad \text{ó} \quad \eta = b (\log i - \log i_{corr})$$

siendo η = sobretensión.

b = pendiente.

La ecuación anterior corresponde a la forma general $y = bx + a$. La representación gráfica de η vs $\log i$ es una línea recta de pendiente b y ordenada al origen a.

Las pendientes de Tafel anódica y catódica, b_a y b_c pueden determinarse de las ramas anódica y catódica de la representación gráfica de η vs $\log i$, que por lo general se expresa en unidades de mV / década.

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación general de una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga. Las curvas de polarización pueden obtenerse en estado estacionario, en condiciones galvanostáticas o potencioestáticas, polarizando el electrodo hasta potenciales η mayores que RT / F. Debido precisamente a esta elevada polarización aplicada al electrodo de trabajo es posible que puedan tener lugar cambios irreversibles, por lo cual este método es de un valor limitado para propósitos de control de la corrosión, aunque en diversos sistemas que presentan corrosión uniforme en medio ácido, las velocidades de corrosión determinadas por esta método presentan una buena concordancia con los resultados obtenidos por las mediciones de pérdida de peso (18)

6.5- Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE).

La EIE es una técnica electroquímica relativamente nueva en investigación de la corrosión, a la cual se le han encontrado diversas aplicaciones. En esta técnica los datos de impedancia son graficados como una función de la frecuencia de la señal aplicada en un punto fijo de trabajo (E, i) de la curva de polarización. En estudios de corrosión este punto de trabajo, es frecuentemente el potencial de corrosión. Usualmente, una gran cantidad de intervalos de frecuencia necesitan ser investigados para obtener completo el espectro de impedancia. En la mayoría de los estudios de corrosión el intervalo de frecuencias varía de 65 kHz a 10 kHz. Los datos de impedancia se determinan con un sistema de tres electrodos, aunque es posible utilizar un sistema de dos electrodos si ambos son del mismo material. Se utiliza un potencióstato para aplicar el potencial para el cual se necesitan los datos. El tipo de información obtenida por esta técnica difiere de las anteriormente mencionadas, ya que el sistema en corrosión es analizado en un punto dado de potencial o de intensidad. Las propiedades del sistema en este punto dado pueden ser determinados a través del análisis de la dependencia de la frecuencia de la impedancia. Una de las ventajas de la EIE es el hecho de que solo pequeñas señales son aplicadas.

Diversos informes se han publicado en los cuales la EIE ha sido usada para el estudio de CIM. La evaluación de estos informes es difícil por la forma inadecuada de presentarlos (26).

6.6.- Ruido Electroquímico (RE)

En las medidas de RE las fluctuaciones de potencial o de corriente se grafican como una función del tiempo de experimentación. Una de las grandes ventajas de esta técnica, es que no se aplican señales externas para la obtención de los datos del RE. En algunos casos el potencial de un electrodo de prueba es medido contra un electrodo de referencia estable, en otros casos los datos se obtienen de dos electrodos del mismo material, que se exponen a condiciones experimentales similares. En principio, un adecuado análisis estadístico de los datos de RE, puede proporcionar la información relativa a la naturaleza del proceso de corrosión y a la magnitud de la velocidad de corrosión. Aunque es un hecho que la mayoría de los estudios de RE en su interpretación han sido de manera cualitativa. La frecuencia y la amplitud de las fluctuaciones, son utilizadas en ocasiones para estimar las velocidades de corrosión. Los resultados reportados al momento sugieren que esta técnica en el presente estado de desarrollo es más apropiada para estudios de monitoreo que para estudios mecanísticos (26). Una forma útil para monitorear la corrosión es la utilizada por el grupo de investigadores del Instituto de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Manchester quienes combinan las medidas de impedancia y RE en una serie de experimentos para simular tanques de

almacenamiento de aceite en concreto. Los efectos de las bacterias sulfato reductoras y otras comunidades de microorganismos que provocan corrosión del concreto y del acero reforzado fueron estudiadas. Los datos de RE se monitorearon con un microvoltímetro acoplado a una computadora mediante la cual se obtuvieron 1024 lecturas de potencial a intervalos de un segundo. Estos datos fueron transformados a dominios de frecuencia y se les realizó un análisis estadístico. El análisis de ejemplos como el anterior se concluye que las magnitudes de fluctuación del RE dependen de la impedancia total del sistema. Un metal que está sufriendo corrosión uniforme es menos ruidoso que un metal pasivado que muestra fracturas ocasionales de la película seguido de una repasivación (17, 26)

6.7.- Dinámica del Caos Determinista y Geometría Fractal (método formal de estudio del RE). (13, 15, 34, 46, 47)

Caos significa un comportamiento aperiódico, aparentemente aleatorio y muy semejante al comportamiento que exhiben los sistemas estocásticos.

6.7.1.- Sensibilidad a las Condiciones Iniciales.

En 1903 Poincaré había notado que pequeñas diferencias en las condiciones iniciales puede provocar grandes cambios en el fenómeno final. Así pequeños errores en principio resultarán en un gran error final. Lorentz, redescubre hacia 1961 la importancia de este fenómeno en relación a un sistema determinista no lineal de ecuaciones diferenciales. Concluye en el llamado *efecto mariposa* que se refiere a la dependencia sensible al estado inicial en la solución de ecuaciones diferenciales o en diferencias asociadas a la modulación matemática de un sistema dinámico.

6.7.2.- Sistemas Dinámicos : Atractores.

El análisis de sistemas dinámicos constituye una poderosa herramienta en el estudio de fenómenos que exhiben un comportamiento aperiódico, como el RE, que no es fácil de predecir mediante un algoritmo simple. La evolución de este tipo de sistemas puede representarse gráficamente en el espacio por las variables de estado, el cual es llamado *espacio de estado*.

6.7.3.- Espacio de Estado.

Espacio matemático abstracto cuyas coordenadas son las variables de estado o las componentes de un vector de estado.

6.7.4.- Sistema Dinámico.

Sistema cuyo estado cambia con el tiempo t . Es un sistema dinámico discreto si la variable t es discreta, y es un sistema dinámico continuo si la variable t también lo es.

6.7.5.- Sistema Dinámico Determinista.

Sistema dinámico cuyas ecuaciones de movimiento, parámetros y condiciones iniciales son conocidas y no son estocásticas o aleatorias.

6.7.6.- Movimiento Caótico.

Denota un tipo de movimiento que es sensible a las condiciones iniciales. Es un movimiento para el cual las trayectorias de un sistema que parte de un estado inicial ligeramente diferente diverge exponencialmente.

6.7.7.- Atractor.

Es un conjunto de valores de A , con la propiedad de que hay un vecindario de valores A , tales que, para casi cualquier condición inicial, el conjunto límite de las órbitas del sistema es A . Así, casi cualquier trayectoria en este vecindario de A , pasa arbitrariamente cerca de cualquier punto A .

6.7.8.- Atractor Extraño.

Se refiere a un conjunto atractor en el espacio de estado sobre el cual se mueven órbitas caóticas. Es un atractor que no es un punto fijo, no es un ciclo límite, ni un atractor cuasiperiódico. Un atractor extraño, es un atractor en el espacio de estado al que se le puede asociar una dimensión fractal.

6.8.- Elementos de la Geometría Fractal.

6.8.1.- Dimensión Fractal.

Dado que un fractal está compuesto por estructuras semejantes, su longitud no está claramente definida y esta medida carece de significado. Es por esto que la característica fundamental de los fractales es su singular dimensión. Para estos sistemas dinámicos multidimensionales se puede calcular la dimensión de correlación, que esta definida por la variación de la función de correlación $C(R)$ con respecto a R (distancia) :

$$C(R) = R^{d_G}$$

Por lo tanto, la dimensión de correlación es la pendiente de una gráfica de:

$\ln C(R)$ vs $\ln (R)$. (15).

6.8.2.- Exponentes de Lyapunov.

Característicamente, los sistemas caóticos exhiben una dependencia sensible al estado inicial, en el espacio de estado, esta sensibilidad se manifiesta gráficamente como una amplia divergencia entre trayectorias adyacentes. el *exponente de Lyapunov* (λ) es una medida cuantitativa de ésta divergencia si λ es negativo, las trayectorias ligeramente separadas convergen y la evolución del sistema no es caótica, si λ es positivo, las trayectorias próximas divergen, la evolución es sensible a las condiciones iniciales y por lo tanto, el sistema es caótico.

Para un mapa específico unidimensional dado por : $X_{n+1} = f(X_n)$, la velocidad promedio de divergencia por iteración n definida por exponente de Lyapunov, puede calcularse mediante la expresión :

$$\lambda = \lim_{n \rightarrow \infty} (1/n) \sum_{i=0}^{n-1} \log_e f'(x_i)$$

Para mapas n -dimensionales, existen n exponentes de Lyapunov en virtud de que la divergencia puede ocurrir para cada eje. En tales casos se define un volumen inicial promedio n - dimensional como :

$$V = V_0 e^{(\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n) n}$$

6.8.3.- Entropía de Kolmogorov.

La *Entropía de Kolmogorov*, o K , es una medida importante para el estudio de sistemas dinámicos no lineales. Cualitativamente, K permite distinguir sistemas regulares e irregulares: K es cero en sistemas periódicos, finita y positiva en sistemas caóticos e infinita en sistemas aleatorios.

D. Farmer (13) da la siguiente definición de entropía: Considere un sistema dinámico con P grados de libertad. Suponiendo que el espacio de fase P - dimensional se

divide en cajas de tamaño ξ^p y que existe un atractor cuya trayectoria $X(t)$ se encuentra en la vasija de atracción, si el sistema se mide a intervalos regulares de tiempo t , entonces, la probabilidad de que $X(t = t)$ visite la caja i_1 , $X(t = 2t)$ visite la caja i_2, \dots y $X(t = dt)$ visite la caja i_d , es $p(i_1, \dots, i_d)$ luego entonces, la entropía de Kolmogorov se define como:

$$K = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{\xi \rightarrow \infty} \lim_{d \rightarrow \infty} (1/dt) \sum_{i_1, \dots, i_d} p(i_1, \dots, i_d) \ln p(i_1, \dots, i_d)$$

el conjunto de entropías Renyi de orden q introducen la noción de entropías generalizadas $K^{(q)}$ las cuales se definen como (36) :

$$K^{(q)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{\xi \rightarrow \infty} \lim_{d \rightarrow \infty} (1/dt) (1/q-1) \ln \sum_{i_1, \dots, i_d} p^{(q)}(i_1, \dots, i_d)$$

De todas las cantidades $K^{(q)}$, K_2 es la mas simple de calcular a partir de una serie de tiempo, la cual tiene las siguientes propiedades :

- 1.- $K_2 \geq 0$,
- 2.- $K_2 \leq K$,
- 3.- K_2 es infinita para sistemas aleatorios y
- 4.- $K_2 \neq 0$ para sistemas caóticos.

6.9.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La microscopía electrónica, no es una técnica electroquímica de estudio de la corrosión microbiológica, pero es una herramienta auxiliar muy potente en el estudio de dicha corrosión y de cierta manera imprescindible. Sus principales características son: En el microscopio electrónico de barrido, se produce un rayo delgado de electrones que viaja en una columna a alto vacío; el rayo es enfocado sobre la muestra por varios lentes electromagnéticos y la superficie de la muestra es barrida punto a punto con el haz de electrones por medio de bobinas de barrido formándose un rastreo como el que se observa en un televisor. Al chocar los electrones en la superficie de la muestra, se producen electrones secundarios los cuales son recogidos por un colector y conducidos a un amplificador. La capacidad del amplificador determina el potencial del electrodo modulador del tubo de rayos catódicos (TRC), la corriente es convertida en señal de voltaje. El generador que opera las bobinas de barrido está también conectada a las placas deflectoras de TRC. la señal de voltaje es empleada para modular la brillantes en el TRC sincronizada con el movimiento del haz electrónico, o sea que esencialmente, la brillantes de un punto es controlada por la corriente que llega al colector. Los electrones secundarios que emergen de cada punto de la superficie del espécimen son característicos de la superficie de este punto por lo tanto la corriente recibida de cualquier punto está determinada por las características de la superficie.

Cualquier cambio en la composición, textura o topografía en el punto en donde chocan los electrones en la superficie, provoca variaciones en la corriente electrónica que llega al colector y modifica la brillantes del TRC. La imagen del MEB es construida punto por punto y no toda al mismo tiempo, como en el caso del microscopio electrónico de transmisión (MET).

Las muestras para ser observadas al MEB deben de cumplir con ciertas características como son: conservar la estructura interna lo mejor posible, no contener dentro de su estructura, moléculas de agua, resistir el haz de electrones, ser capaces de emitir electrones secundarios. Las muestras que pueden ser observadas en el MEB, en donde se observa la microestructura de superficie, son mas grandes que las que se utilizan en el MET (0.5 mm). Es importante señalar que además de las muestras biológicas también se pueden observar sólidos en polvo, metales, polímeros etc, el único requisito es cuidar que las muestras cumplan con las características anteriormente señaladas. Para obtener las muestras biológicas libres de moléculas de agua, además de la deshidratación con alcoholes en concentraciones ascendentes se procede al desecado en punto crítico. Todos los líquidos tienen un punto crítico el cual es definido como aquel punto o momento en el que a una temperatura y una presión en particular para cada líquido, éste se encuentra simultáneamente en estado líquido y gaseoso, de tal manera que no hay tensión superficial. Si un material acuoso es llevado a su punto crítico y la temperatura es sostenida en este punto, el

gas puede liberarse hasta llegar a una presión atmosférica, evitando así los efectos de la tensión superficial sobre el material biológico. El freon, el bióxido de carbono etc. son ideales para la desecación a punto crítico, ya que estas sustancias tienen una temperatura crítica dentro del intervalo de 19.7 a 36.5 ° C, y una presión crítica entre 432 y 1072 psi. Para utilizar estos fluidos es necesario líquidos entre la solución acuosa y estos, generalmente se interponen acetona, alcohol, acetato de Amilo etc. El bióxido de carbono tiene un punto crítico de 31 ° C y 1072 psi con la gran ventaja de ser barato y de fácil adquisición.

6.9.1.- Evaporación al Vacío y lluvia de iones.

El objeto de cubrir una muestra por medio de evaporación o ionización de metales es prevenir o reducir apreciablemente las cargas eléctricas sobre la superficie del espécimen, en esta forma se evita la distorsión de la imagen y adquieren conductividad para el haz de electrones, además de aumentar la emisión de electrones secundarios; que se traduce en una reducción del daño causado al espécimen por el bombardeo de electrones. Un recubrimiento ideal consiste en una película uniforme sobre la superficie del espécimen, de tal manera que sea una réplica exacta de la superficie que cubre, para lograr esto es importante seleccionar cuidadosamente el metal y el tiempo en el que se expone el material conductor a la muestra. El material mas recomendable para el recubrimiento de una muestra es oro-paladio, la película de esta aleación es más uniforme y muestra menos granulaciones y fracturas en la superficie, por lo que pueden llevarse a cabo trabajos de mayor resolución que con oro exclusivamente.

6.10.- *Cuantificación de Microorganismos.*

Existen numerosos métodos que permiten establecer el número de microorganismos en una muestra dada. Los resultados de este tipo de ensayos tienen múltiples aplicaciones, se pueden utilizar por ejemplo, para efectuar el seguimiento de la dinámica poblacional de un cultivo, como es nuestro caso. En general los ensayos de cuantificación microbiana se agrupan en métodos directos y métodos indirectos, con los primeros se determina la cantidad total de microorganismos (vivos y muertos), con los segundos se cuantifica únicamente los microorganismos vivos (25).

Métodos Directos.- Mediante éstos se establece la población total de microorganismos existentes en una muestra. Tienen la ventaja de ser rápidos, sin embargo, a través de ellos es imposible diferenciar a las células vivas de las muertas, los métodos son: turbidimetría, microscopía y contadores electrónicos.

Turbidimetría.- En una suspensión microbiana, la cantidad de microorganismos esta directamente relacionada con la turbiedad o densidad óptica de la misma e inversamente relacionada con la cantidad de luz que pasa por la misma. De este

modo, se puede precisar con bastante exactitud el número de microorganismos presentes en una suspensión mediante la determinación de la turbiedad, para ello se emplean nefelómetros o espectrofotómetros.

La suspensión microbiana se deposita en una celda, se dirige una fuente de luz constante hacia la suspensión (luz incidente) y mediante una celda fotoeléctrica se registra la intensidad de luz transmitida, que sale de la celda.

Los resultados se comparan con una curva estándar construida con una suspensión testigo de concentración celular conocida, por ejemplo la escala de McFarland, la que se basa en la mezcla de concentraciones crecientes de cloruro de bario con concentraciones decrecientes de ácido sulfúrico, obteniéndose un precipitado de sulfato de bario en cantidades diferentes. La turbidez producida por cada mezcla ha sido calibrada para aproximar un cierto número de bacterias por unidad de volumen. En otras palabras, la turbiedad que resulta de agitar bien una de estas mezclas, se aproxima a la turbiedad producida por un cierto número de bacterias en suspensión.

La metodología es útil con suspensiones de densidad microbiana baja y con cultivos, en donde los microorganismos son unicelulares, características que les permiten mantenerse suspendidos y distribuidos homogéneamente. (33)

Metodología.

Material.

- 1.- 10 celdas bausch and Lomb.
- 2.- 1 pipeta de 1.0 ml.
- 3.- 1 pipeta de 10 ml.
- 4.- 1 espectrofotómetro Baush and Lomb.
- 5.- Solución de cloruro de bario al 1 %.
- 6.- Acido Sulfúrico al 1 %.

Método.

a).- Escala de MC Farland.

- a1.- Identificar los tubos con claves indicadas en la tabla 4.1.
- a2.- Con la pipeta de 1 ml, agregar a cada uno de los tubos, el volumen de cloruro de bario indicado en la tabla.
- a3.- Con la pipeta de 10 ml, agregar a cada tubo los volúmenes correspondientes de ácido sulfúrico.
- a4.- Con el espectrofotómetro determinar la absorbancia de las diferentes mezclas. (teniendo previamente calibrado el aparato).
- a5.- Graficar las lecturas, colocando en el eje de las abscisas los valores de absorbancia y en las ordenadas el número aproximado de bacterias representado.

B).- Lectura del problema.

- b1.- Identificar los matraces que contienen diferentes volúmenes de medio de cultivo.

b2.- Proceder a determinar la turbidez con el espectrofotómetro.

b3.- Calcular el número de microorganismos / ml que existen en cada matraz, interpolando las lecturas obtenidas en el inciso b2 en la gráfica obtenida con la escala de Mc Farland.

El Método de Mc Farland cuantifica tanto las bacterias vivas como las muertas. Este método de conteo es efectivo cuando se trabaja con cultivos que todavía no alcanzan la parte final de su fase logarítmica, ya que antes de llegar a este punto el número de bacterias muertas en el cultivo es despreciable. Sin embargo, este método se vuelve inexacto conforme aumenta el número de organismos muertos durante la fase crítica del cultivo.

Tabla 4.1 Escala de Mc Farland.

| Clave del Tubo | Cloruro de Bario | Acido Sulfúrico | No Aprox de Bacterias | Absorbancia |
|----------------|------------------|-----------------|-----------------------|-------------|
| 1 | 0.1 | 9.9 | 300 | 0 |
| 2 | 0.2 | 9.8 | 600 | 12 |
| 3 | 0.3 | 9.7 | 900 | 15 |
| 4 | 0.4 | 9.6 | 1200 | 17 |
| 5 | 0.5 | 9.5 | 1500 | 18 |
| 6 | 0.6 | 9.4 | 1800 | 32 |
| 7 | 0.7 | 9.3 | 2100 | 36 |
| 8 | 0.8 | 9.2 | 2400 | 44 |
| 9 | 0.9 | 9.1 | 2700 | 47 |
| 10 | 1.0 | 9.0 | 3000 | 60 |

7.- METABOLISMO DE LOS MICROORGANISMOS.

7.1.- Fuentes de Energía de los Microorganismos.

Los microorganismos muestran una gran diversidad de procesos metabólicos para obtener energía. En la figura 1 se muestran los tipos básicos de metabolismos para obtener energía.

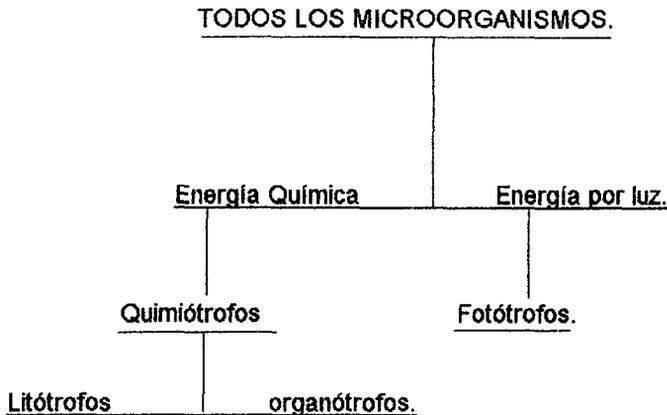


Figura 1.- Clasificación de organismos en términos de cómo obtienen energía.

Gran variedad de microorganismos utilizan compuestos orgánicos como fuente de energía, a estos se les denomina Organotrófos, cierto tipo, exclusivamente procariontes usan, compuestos inorgánicos como fuente de energía, a estos se les denomina Litotrofos. Una gran variedad de organismos, llamados fototrofos, utilizan la luz como fuente de energía (fotosíntesis), obviamente, aquí se incluyen las plantas verdes, aunque también una gran variedad de microorganismos, tanto procariontes como eucariotes. Por quienes realizan el proceso de fotosíntesis, se puede definir dos tipos, la efectuada por microorganismos procariontes y eucariotes y la efectuada por un grupo especial de bacterias (moradas y verdes).

Los organismos que utilizan compuestos químicos inorgánicos o luz como fuente de energía son capaces de crecer en ausencia de compuestos orgánicos, utilizando, por ejemplo bióxido de carbono como única fuente de carbono. El término autótrofo (que se autoalimenta) es aplicado a organismos capaces de obtener todo el carbón para sus necesidades de fuentes inorgánicas.

A causa de que los humanos y otros animales requieren de carbón orgánico, la vida de la biosfera, depende de la actividad de los organismos autótrofos.

7.2.- Respiración Anaeróbica.

En el proceso de la respiración aeróbica, el oxígeno molecular sirve como un aceptor de electrones externo, aceptando los electrones de acarreadores tales como el NADH (nicotinamida adenina dinucleótido) por medio de una cadena de transporte, una gran variedad de aceptores de electrones, se pueden usar en vez del oxígeno, en cuyo caso se denomina respiración anaeróbica.

En la mayoría de los casos, las fuentes de energía usadas por los microorganismos para efectuar la respiración anaeróbica, son compuestos orgánicos, pero diversos organismos litotrofos son también capaces de efectuar este proceso. También se ha discutido que los aceptores de electrones son compuestos inorgánicos, pero también diversos compuestos orgánicos pueden efectuar la misma función. La mayoría de los organismos que efectúan la respiración anaeróbica son procariones y las transformaciones químicas que realizan durante su proceso de generación de energía, frecuentemente tiene gran relevancia ecológica o industrial.

Las bacterias que llevan a cabo la respiración anaeróbica generalmente poseen sistemas de transporte de electrones que contienen citocromos. Sus sistemas de respiración son análogos a los de los microorganismos aerobios. En algunos casos se puede dar en un mismo microorganismo tanto la respiración aerobia como la anaerobia. Para esta situación si existe oxígeno en el medio la respiración aerobia es la mas favorecida, y solamente se da la respiración anaeróbica cuando no existe oxígeno. Algunos microorganismos son totalmente incapaces de utilizar el oxígeno como aceptor de electrones, a estos microorganismos se les denomina anaerobios obligados. A causa de que el sistema oxidorreductor O_2/H_2O es el sistema más oxidante al que puede acceder el microorganismo, se obtiene mas energía cuando se utiliza como aceptor al oxígeno sobre cualquier otro sistema. Otros aceptores electrónicos además del O_2 son Fe^{3+} , NO_3^- y NO_2^- .

7.3.- Metabolismo Asimilativo y desasimilativo.

Compuestos inorgánicos tales como NO_3^- , SO_4^{2-} y CO_2 son reducidos por diversos organismos con fuentes de nitrógeno azufre y carbono. El producto final de tales reducciones son grupos amino, grupos sulfhidrilo y compuestos orgánicos de carbono. Bien se sabe que todos los organismos necesitan fuentes de N, S, y C para su desarrollo. Cuando un compuesto inorgánico tal como NO_3^- , SO_4^{2-} y CO_2 es reducido para utilizarlo como nutriente se dice que esta siendo asimilado y el proceso de reducción se llama metabolismo asimilativo. Aquí se debe notar que el metabolismo asimilativo de NO_3^- , SO_4^{2-} y CO_2 es diferente del uso de estos compuestos como aceptores de electrones para obtener energía. Para distinguir

estas dos clases de procesos de reducción, el uso de estos compuestos como aceptores de electrones para la obtención de energía se llama metabolismo desasimilativo.

El metabolismo asimilativo y desasimilativo es muy diferente. En el metabolismo asimilativo solo se reduce suficiente compuesto (ya sea de NO_3^- , SO_4^{2-} o CO_2) para satisfacer las necesidades nutricionales del microorganismo, los átomos reducidos al final del proceso quedan dentro como macromoléculas. En el metabolismo desasimilativo una gran cantidad de aceptores de electrones son reducidos, y el producto reducido es excretado al medio. Una gran variedad de organismos llevan a cabo el metabolismo asimilativo (varias bacterias, hongos, algas y plantas superiores) solo una pequeña variedad de microorganismos efectúan el metabolismo desasimilativo (todos los procariotes).

7.4.- Sulfato Reducción.

Diferentes compuestos de azufre inorgánico son importantes receptores de electrones en la respiración anaeróbica. Los sulfatos, la forma más oxidada del azufre, se encuentra frecuentemente en agua de mar y es utilizado por las bacterias sulfato reductoras en su metabolismo, el producto final de la sulfato reducción es el H_2S , un producto natural de gran relevancia en la naturaleza. Aquí es importante distinguir los procesos asimilativos y desasimilativos de la sulfato reducción por los microorganismos. Diversos organismos (plantas superiores, algas, hongos y diversas bacterias) utilizan el sulfato como fuente de azufre para su biosíntesis Pero la habilidad de utilizarlo como un aceptor de electrones, para el proceso de generación de energía esta restringido a un grupo especial de bacterias anaerobicas estrictas, las bacterias sulfato reductoras.

7.4.1.- Bioquímica de la Sulfato Reducción.

La reducción del SO_4^{2-} a H_2S es un proceso, que involucra 8 electrones y procede bioquímicamente a través de diversos estados intermediarios. Los iones sulfato primeramente son activados por medio de un Adenosina Trifosfato (ATP). La enzima *ATP sulfurilasa* cataliza la unión del ion sulfato al fosfato del ATP, generando la formación de adenosina fosfosulfato (AFS), en la reducción desasimilativa, el sulfato, pasa a sulfito (SO_3^{2-}), en la reducción asimilativa, otro fosforo se añade al AFS para formar fosfoadenosina fosfosulfato (FAFS) y entonces el sulfato se reduce a sulfito como en el primer caso, en los pasos subsecuentes de reducción estos proceden fácilmente. En la reducción asimilativa de sulfato, el H_2S formado se convierte en azufre orgánico en la forma de aminoácidos, en la reducción desasimilativa de sulfatos, el H_2S se secreta. Los microorganismos sulfato reductores son susceptibles

a los efectos tóxicos del H₂S, pero en el medio en donde se desarrollan, generalmente hay suficientes iones hierro, que eliminan del medio homogéneo el H₂S formando FeS, que es un precipitado de color negro.

7.4.2.- Producción de ATP por las Bacterias Sulfato Reductoras.

Las bacterias sulfato reductoras llevan a cabo un transporte electrónico basado en el sistema de citocromos, los electrones de la fuente de energía transfieren los iones sulfato a AFS. El citocromo de las bacterias sulfato reductoras es un tipo único, denominado citocromo c₃, este citocromo no se encuentra en otros microorganismos que utilizan aceptores de electrones diferentes a los iones sulfato. Otros acarreadores electrónicos en la cadena de transporte de electrones de las bacterias sulfato reductoras incluyen ferredoxina y flavodoxina. El sistema de transporte electrónico se muestra en las figuras 2 y 3.

En el transporte electrónico en las bacterias sulfato reductoras el hidrógeno (H₂), directamente del medio ambiente o vía donadores orgánicos de electrones, transfiere los electrones a la enzima *hidrogenasa*, la cual está situada en la membrana en asociación con el citocromo c₃. Debido al arreglo espacial de los componentes del transporte de electrones en la membrana, cuando el H₂ se oxida, los protones (H⁺) permanecen fuera de la membrana, mientras que los electrones son transportados a través de la membrana. Mediante este sistema, la diferencia de potencial de membrana es utilizada para la síntesis de ATP. En el citoplasma, los electrones son utilizados en la reducción del AFS.

7.4.3.- Crecimiento de las Bacterias Sulfato Reductoras Sobre Acetato.

Diversas bacterias sulfato reductoras son capaces de crecer utilizando exclusivamente el acetato como fuente de energía, muchos de estos microorganismos son de origen marino. Estos organismos oxidan completamente los acetatos a CO₂ y reducen el sulfato a H₂S:



$$\Delta G^0 = -63 \text{ kJ/reacción}$$

Se conocen dos mecanismos bioquímicos para la oxidación de acetatos por bacterias sulfato reductoras, el ciclo modificado del ácido tricarboxílico (TCA) y el camino de acetil-Coenzima A. Organismos como el *Desulfobacter* usan el TCA ya que contiene una enzima la cual primero activa el acetato por reacción con succinil-Coenzima A para producir succinato y acetil Co-A, el cual entra al TCA y se oxida hasta CO₂ (figura 4). Como el par oxidorreductor SO₄²⁻ / SO₃²⁻ tiene un potencial bajo, se requiere de una energía de activación para este primer paso en la reducción de

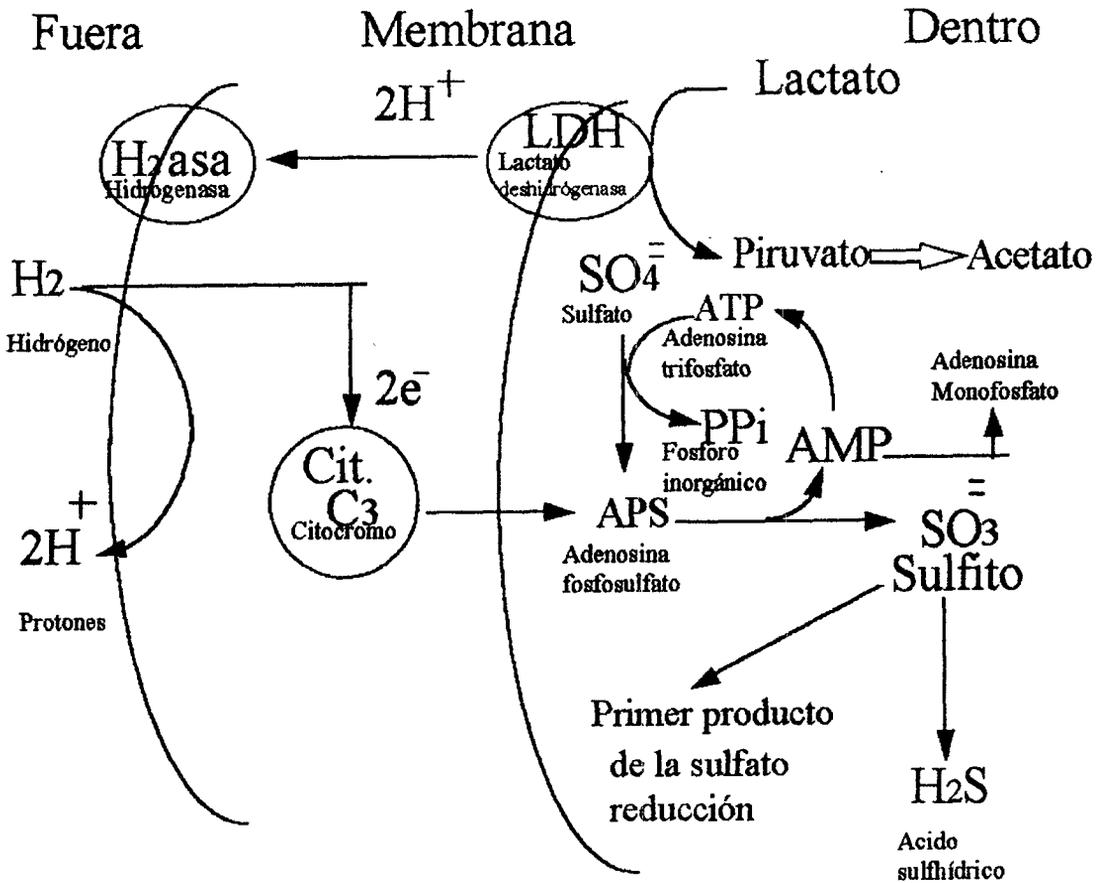


Figura 2.- Transporte electrónico y generación de una fuerza motriz en una bacteria sulfato reductora, provocado por hidrógeno externo proveniente del metabolismo de una fermentación anaerobia o generado por el catabolismo de compuestos orgánicos tales como el lactato.

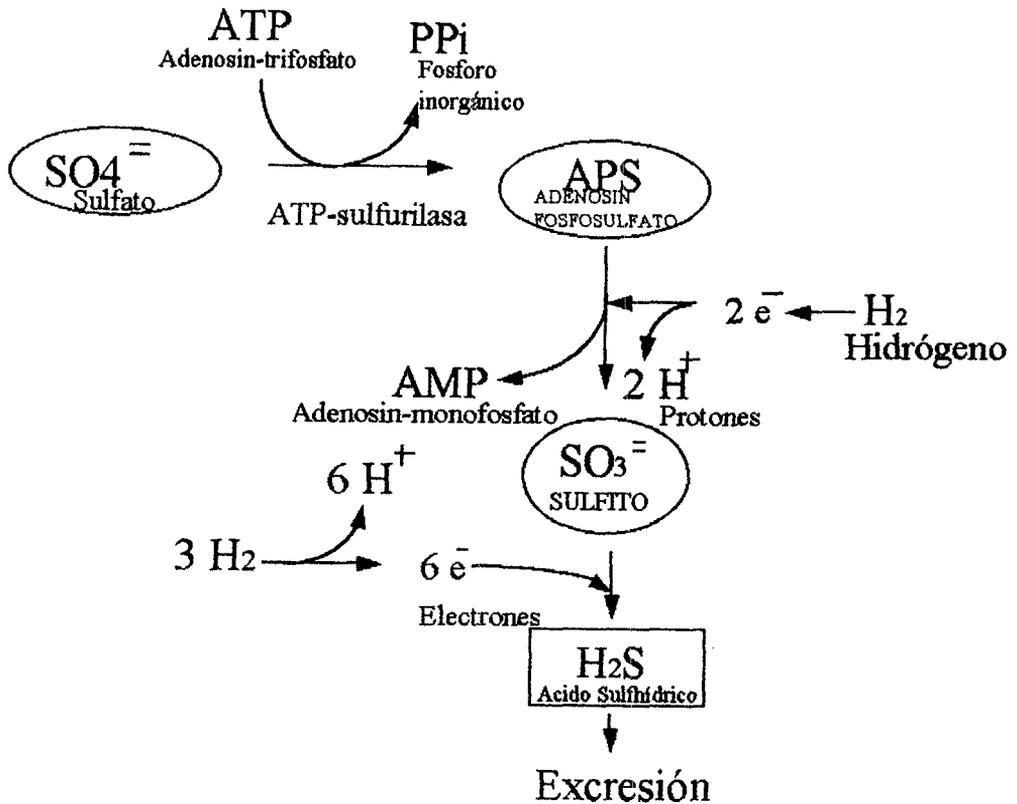


Figura 3.- Complemento de la figura 2. El sulfato se reduce a sulfito mediante el paso del ATP a APS y la liberación de fosforo inorgánico. El Sulfito se reduce a ácido sulfhídrico a través de la oxidación de hidrógeno, liberándose iones hidrógeno que salen de la membrana por estar cargados. (7)

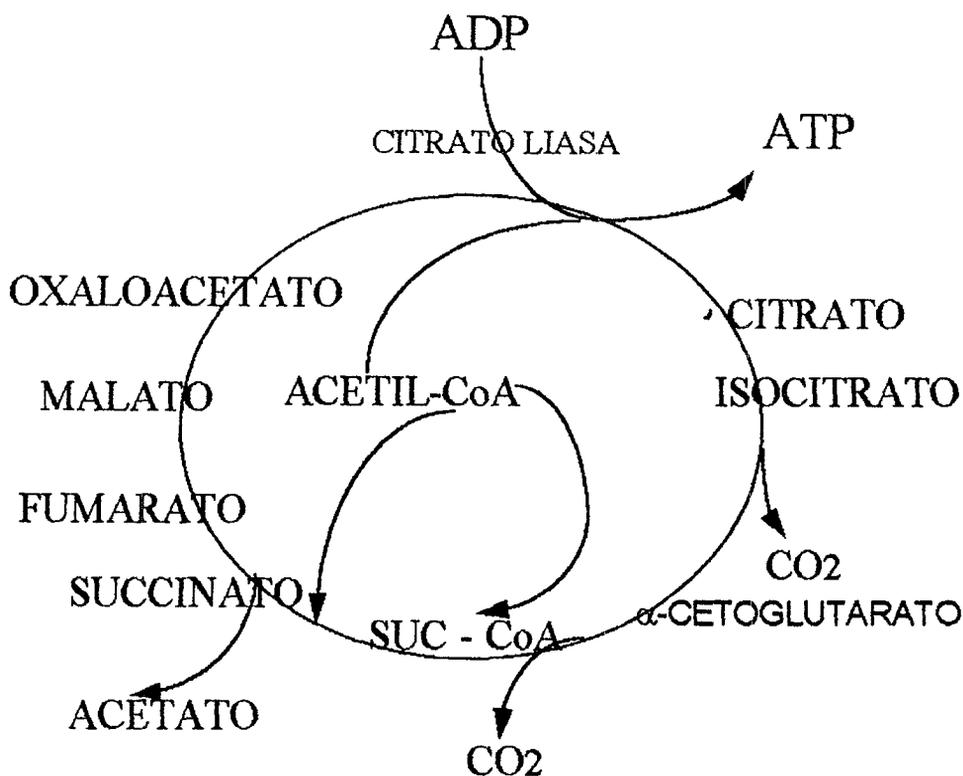


Figura 4.- Mecanismo de la oxidación de acetato a CO₂ en bacterias sulfato reductoras que usan el ciclo del ácido cítrico para la oxidación del acetato. La coenzima A es reciclada a través de la interacción con succinil-coenzima A y acetato. La citrato liasa forma el citrato.

sulfato. Esta energía requerida genera un problema especial para los organismos sulfato reductores que utilizan el acetato, ya que el ATP producido por la oxidación del acetato vía TCA, es el requerido para la activación de sulfato para formar AFS (y el consiguiente sulfito). para mantener una producción neta de ATP, y por lo tanto su metabolismo, a partir del acetato, las bacterias sulfato reductoras utilizan una enzima especial para el TCA (*Desulfobacter* utiliza la enzima citrato liasa) (figura 4). Este ATP adicional hace posible el crecimiento de las bacterias sulfato reductoras.

Diversas bacterias sulfato reductoras oxidantes de acetato no usan el TCA sino que emplean la vía de acetil-CoA para la oxidación de acetato. Esta vía sirve para oxidar el acetato a CO₂ con algunas reacciones diferentes a las del TCA empleando la enzima *monóxido de carbono deshidrogenasa* (5, 7).

En el ciclo del TCA, los grupos acetilos pasan a formar CO₂ e hidrógeno, los electrones generados entran a cadena respiratoria. Este proceso es efectuado en una serie de reacciones consecutivas cíclicas, en cada uno de los ciclos, una molécula de acetato (dos átomos de carbón) entran por condensación con una molécula de ácido oxaloacético (cuatro átomos de carbón) para formar el ácido cítrico (seis átomos de carbón), el cual es degradado para producir dos moléculas de CO₂ y el ácido succínico (cuatro átomos de carbón), que es oxidado a ácido axaloacético, con el que se puede iniciar otro ciclo. El TAC es un sistema catalizado doblemente, en cada paso del ciclo, una enzima cataliza la reacción, pero además, cada una de las moléculas intermedias cataliza la utilización de mas moléculas de acetato. (23)

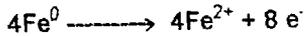
7.4.4.- Problemas de Corrosión Asociado con Microorganismos.

La corrosión de metales por picadura desarrollado bajo condiciones estrictamente anaeróbicas involucra a bacterias sulfato reductoras como por ejemplo el *Desulfovibrio desulfuricans*. En las picaduras se encuentra FeS. La cuestión es aclarar cual es el mecanismo exacto de la corrosión metálica por las bacterias sulfato reductoras, aunque se entiende, que la corrosión esta ligada al metabolismo de las bacterias que reducen el sulfato a H₂S o a FeS.

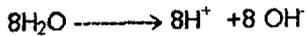
El desarrollo de biopelículas sobre las superficies metálicas generan las condiciones anaeróbicas ideales para el crecimiento de las bacterias sulfato reductoras estrictamente anaeróbicas. Estas condiciones se alcanzan cuando las biopelículas alcanzan un grosor que varia de 10 µm a 100 µm. La teoría más aceptada, es la teoría de la depolarización catódica (figura 5). La oxidación neta del metal es catalizada por la actividad de la bacteria sulfato reductora. En el ánodo el metal es polarizado por la salida del ion Fe²⁺, los electrones liberados del ánodo, reducen los protones (H⁺) del agua a hidrógeno molecular (H₂) en el cátodo. El hidrógeno molecular es eliminado de la superficie metálica por la bacteria sulfato reductora (depolarización catódica). El producto final es el H₂S, el cual se combina con el Fe²⁺ para formar FeS el cual se acumula en la superficie del metal.

La corrosión anaeróbica del hierro se puede resumir como sigue:

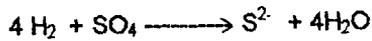
Rección anódica:



Disociación del agua:



Depolarización catódica :



La presencia de sustratos orgánicos (donadores de electrones) ayuda en la producción de sulfuro adicional. La enzima *hidrogenasa* de las bacterias sulfato reductoras, la cual elimina hidrógeno catódico, está relacionado con la iniciación del proceso de biocorrosión y su actividad es un buen indicador de la biocorrosión.

Las bacterias sulfato reductoras pueden ser controladas, controlando la cantidad de sustrato o sulfato, cambiando las condiciones por aireación o cambiando el pH o añadiendo biocidas adecuados (4).

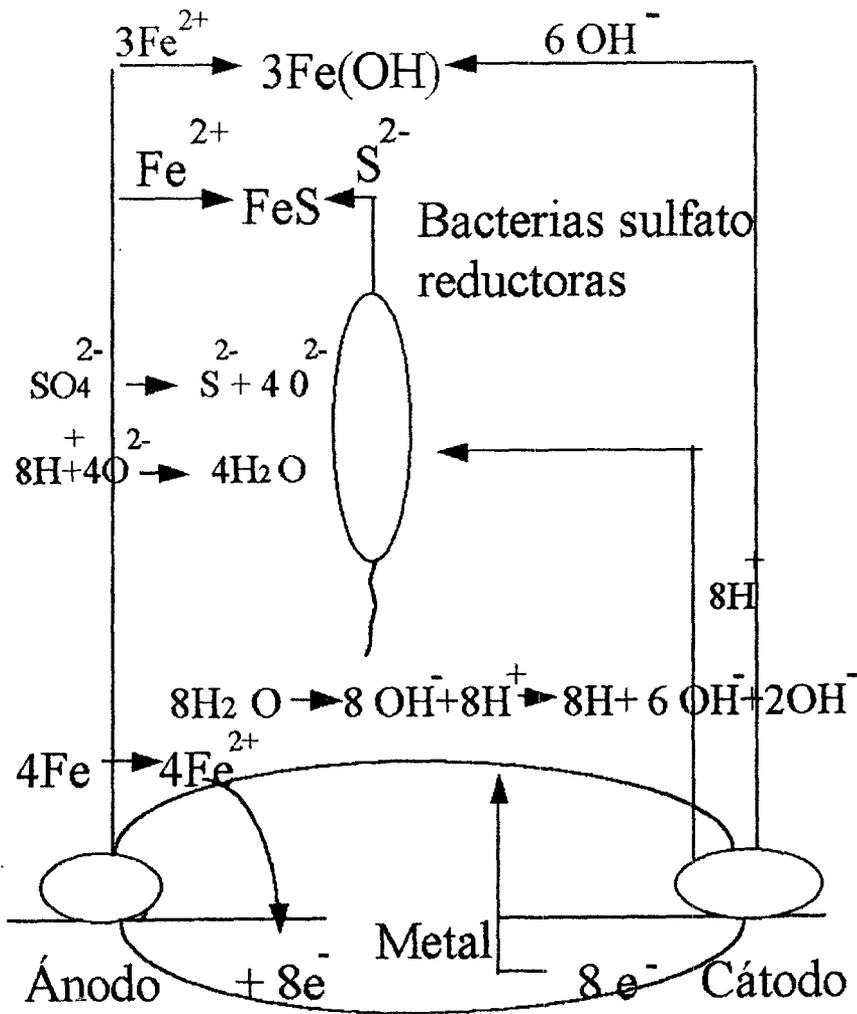


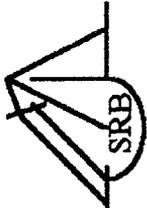
Figura 5. Diagrama de las reacciones incidentes a la corrosión causada por las bacterias sulfato reductoras.

Picaduras en Metales Ferrosos



Tubérculo de Ferrobacteria

Microdeposición
o Sedimento



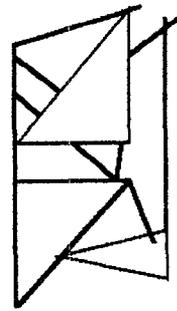
Macrodeposito

Picaduras en Metales No Ferrosos

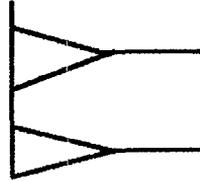


SRB ó Bacterias
Productoras de
Ácidos Orgánicos

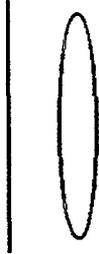
Película de FeS ó H₂S Disuelto



Grafitización del
Hierro Fundido



Fractura por H₂
en aceros de alta
Tensión



Burbuja de Hidrógeno
en Aceros con
Protección Catódica

Figura 6.- Algunos tipos de corrosión causados por el crecimiento de las bacterias Sulfato Reductoras (SRB) y generación de sulfuro.

8.- MATERIAL Y MÉTODOS.

8.1.- Elaboración de las Celdas de Trabajo.

Con el fin de estudiar la corrosión microbiológica en anaerobiósis y que se pueda determinar: potencial, intensidad de corriente, pH, temperatura y crecimiento microbiano por turbidimetría, se elaboraron celdas de la siguiente manera: Vasos de precipitado de 600 ml se les corta la parte superior, para acoplarles un tapón de hule de 8.5 cm de diámetro. A 3cm del borde superior se le hace una salida con un tubo de 1 cm del diámetro, al cual se le adapta con una manguera, una celda para espectrofotómetro Bausch and Lomb, al tapón de hule se le hacen 6 perforaciones para acoplarles, siguiendo el orden mostrado en el figura 7.

- 1.- Entrada de nitrógeno. (con un tubo con fibra de vidrio estéril)
- 2.- Termómetro.
- 3.- Electrodo de Referencia de Calomel.
- 4.- Probeta de acero 1010.
- 5.- Electrodo auxiliar de grafito.
- 6.- Salida de nitrógeno.
- 7.- Celda para medida de turbidez.
- 8.- Potenciostato.
- 9.- Computadora.
- 10.- Medio de cultivo.
- 11.- Electrodo de vidrio.

8.2.- Elaboración de las Probetas.

Varilla de acero 1010 cuadrada de 3/16 pulgadas (4.8 mm) se corta en probetas de 6 mm cada una, 12 de los cortes se perforan con una broca de 1/16 de pulgada, en la perforación se une a un alambre de cobre, que es la conexión de la probeta con el potenciostato, la probeta con la unión del alambre de cobre se coloca en una jeringa de plástico de 1cm de diámetro y 3 ml de capacidad, a la que previamente se le selló la punta. Así preparada la jeringa se le agrega una mezcla de resina (araldita Ciba-geigy) procurando que cubra toda la probeta, incluyendo el alambre de conexión que se encuentra expuesto, se deja por 24 horas y se quita la jeringa (con un esmeril

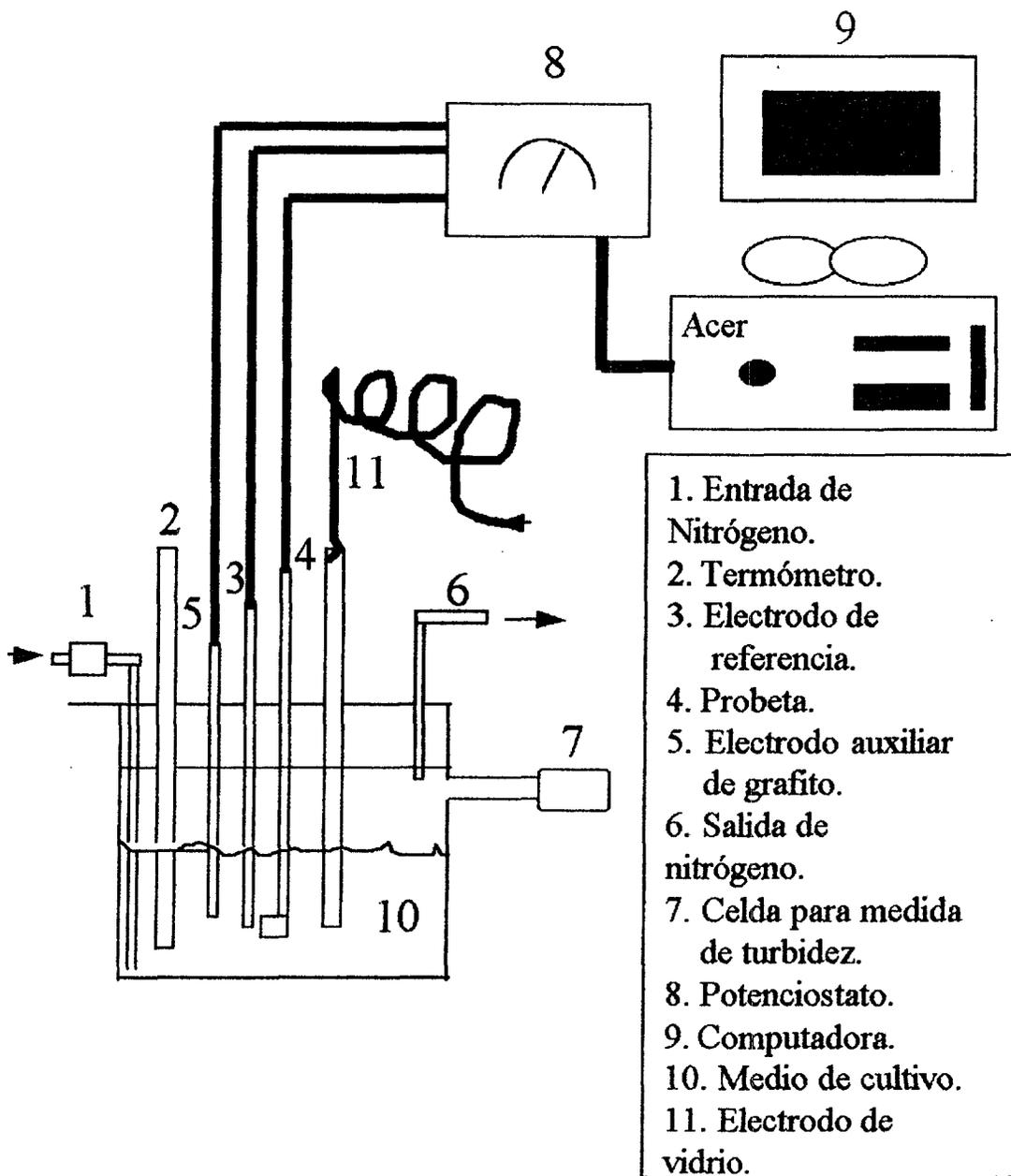


Figura 7.-Celda de Trabajo

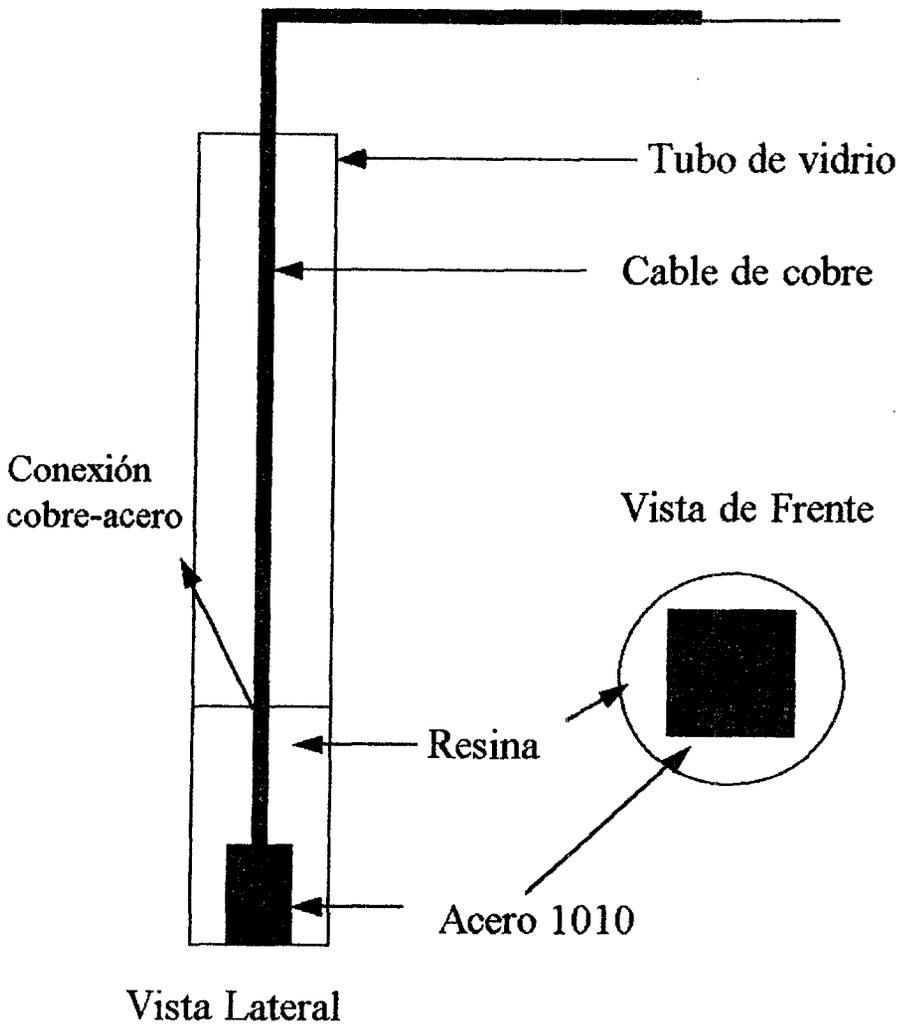


Figura 8.- probeta de acero 1010

se elimina la punta y por allí se saca la probeta) la varilla se pule con lija de agua del número 220 y finalmente del número 500 (fandelli) y se limpia con acetona. Esta operación se repite con todas las probetas que sean necesarias para los ensayos. (figura 8)

8.3.- Estructura de Trabajo y Nomenclatura.

Se hicieron las determinaciones de Tf, Rp y RE de acuerdo con el cuadro siguiente:

| SEMANA | CELDA I (Blanco, sin microorganismos) | | | | CELDA II (con microorganismos) | | | | CELDA III (ruido electroquímico) | | |
|--------|--|------|-----|------|-----------------------------------|------|-----|------|-------------------------------------|-----|-----|
| | Tf1 | Tf1s | Rp1 | Rp1s | Tf2 | Tf2s | Rp2 | Rp2s | REB | REA | REP |
| 1 | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| 2 | | X | | X | | X | | X | X | X | X |
| 3 | | X | | X | | X | | X | X | X | X |
| 4 | | X | | X | | X | | X | X | X | X |
| 5 | | X | | X | | X | | X | X | X | X |
| 6 | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |

Tf1 = Determinación de la Pendiente de Tafel (Tf) de la celda 1 la primera y sexta semana.

Tf1s = Determinación de la Pendiente de Tafel (Tf) de la celda 1 semanalmente.

Rp1 = Determinación de la Resistencia a la Polarización (Rp) de la celda 1 la primera y sexta semana.

Rp1s = Determinación de la Resistencia a la Polarización (Rp) de la celda 1 semanalmente.

Tf2 = Determinación de la Pendiente de Tafel (Tf) de la celda 2 la primera y sexta semana.

Tf2s = Determinación de la Pendiente de Tafel (Tf) de la celda 2 semanalmente.

Rp2 = Determinación de la Resistencia a la Polarización (Rp) de la celda 2 la primera y sexta semana.

Rp2s = Determinación de la Resistencia a la Polarización (Rp) de la celda 2 semanalmente.

REB = Ruido Electroquímico del Blanco ,con acero 1010, sin microorganismos.

REA = Ruido Electroquímico de Acero 1010, con microorganismos.

REP = Ruido Electroquímico de Platino (con microorganismo)

Las lecturas de Tf y Rp se tomaron en dos diferentes probetas, en la misma celda, para poder evaluar el efecto de las medidas continuas (6 medidas, una cada semana) sobre la medida al inicio y al final (dos medidas), sobre la corrosión de los electrodos. El pH la Absorbancia y la temperatura se midieron en las tres celdas durante seis semanas.

8.4- Determinación de las Pendientes de Tafel. (38, 39, 40, 42)

Mediante el montaje presentado en la figura 7 se mide la intensidad obtenida al aplicar un sobrepotencial de ± 300 mv a partir de los diferentes potenciales de reposo de las probetas problema, cada celda contuvo cuatro probetas, dos para medir pendientes de tafel, y dos para medir Resistencia a la Polarización. Los datos se capturan en computadora por medio de la interfase rs-232. Dichos datos de sobrepotencial vs logaritmo de la intensidad se grafican obteniéndose los datos de regresión de las rectas:

$$\delta = b \text{ logaritmo } (I) + K, \text{ catódica, (pendiente catódica "b")}$$

donde: δ = sobrepotencial.

b = pendiente catódica.

I = intensidad de corriente.

K = Constante de regresión.

$$\delta = -a \text{ logaritmo } (I) + K, \text{ anódica (pendiente anódica"-a").}$$

donde: δ = sobrepotencial.

a = pendiente anódica

I = intensidad de corriente.

K = Constante de regresión

El punto de intersección de las dos rectas (c) es el logaritmo de la intensidad de corrosión. Con el antilogaritmo obtenemos la "I" de corrosión en milímetros por año y aplicando la ecuación:

$$R_c = 3223.43 (I_{corr} \times P. E.) / D \dots\dots\dots(a) (30)$$

$$R_c = 11575.2275 \times I_{corr} \dots\dots\dots(b) (31)$$

$$b \text{ logaritmo } (I) + K_b = -a \text{ logaritmo } (I) + K_a \dots\dots(c)$$

donde:

R_c = Rapidez de Corrosión en milímetros por año.

I_{corr} = intensidad de corrosión.

P. E. = Peso Equivalente del metal en estudio en g * eq/ mol.

D = Densidad del metal en estudio en g/ml.

Cuatro de las gráficas experimentales obtenidas, se presentan en el anexo I, (a. inicio se incluye la gráfica ejemplo para obtener la Rc) el resumen de los datos obtenidos de las 16 gráficas experimentales que incluye la rapidez de corrosión para cada probeta se muestra en el cuadro I y II (páginas 53 y 54).

8.5.- Determinación de la Resistencia a la Polarización.

Mediante el mismo montaje y la misma metodología, pero en una probeta diferente de acero 1010 se obtiene la Resistencia a la Polarización (Rp) aplicando un sobrepotencial de ± 10 mv a partir del potencial de reposo, graficando potencial como una función de la intensidad obtenemos una ecuación del tipo $y = mx + b$ donde $m =$ pendiente = I de corrosión. Aplicando las formulas:

$$R_c = 3223.43 (I_{corr} \times P. E.) / D \dots \dots \dots (a) \quad (30)$$

$$R_c = 11575.2275 \times I_{corr} \dots \dots \dots (b) \quad (31)$$

se obtiene la Rc en milímetros por año. Cuatro de las gráficas experimentales se presentan en el anexo II, (al inicio se incluye la gráfica ejemplo para obtener la Rc) el resumen de los datos obtenidos de las gráficas experimentales que incluye la rapidez de corrosión para cada probeta se muestra en el cuadro I y II.

A cada celda se le mide pH, Temperatura y Absorbancia.

La descripción anterior se aplica para dos celdas diferentes:

Celda 1 conteniendo medio de cultivo estéril en anaerobiosis (agua de mar sintética con medio de Barrs modificado) (32)

Celda 2 conteniendo medio de cultivo estéril en anaerobiosis (agua de mar sintética con medio de Barrs modificado). mas 2 ml de medio de cultivo conteniendo una mezcla de microorganismos anaerobios, sin caracterizar, obtenidos en "campo" (de tuberías petroleras de Pemex que presentaban corrosión) de una semana de crecimiento.

Cada celda contuvo cuatro probetas, dos para medir Pendientes de Tafel, y dos para medir Resistencia a la Polarización.

8.6.- Determinación de Ruido Electroquímico.

Mediante el mismo montaje y la misma metodología se tomaron lecturas de potencial como una función del tiempo, dos mil lecturas, tomando una lectura por segundo, esto por medio de una computadora personal. Las lecturas se tomaron de acuerdo al siguiente orden:

- a.- De acero 1010 en la celda I , REB = Ruido Electroquímico del Blanco, sin microorganismos.
- b.- De acero 1010 en la celda II , REA = Ruido Electroquímico de Acero, con microorganismos.
- c.- De platino en la celda III REP = Ruido Electroquímico de Platino, con microorganismos.

Se tomó una lectura para cada electrodo por semana, por seis semanas.

Seis gráficas experimentales obtenidas de Potencial medido como una función del tiempo se presentan en el anexo III. Al inicio se incluye la gráfica de Ruido electroquímico de acero, (REA II) con valores sucesivos de 2000 datos a 400 y de 400 a 50 para apreciar el nivel de ruido que se esta midiendo. Asimismo, tomando como ejemplo ruido electroquímico del platino (REP 44), Ruido electroquímico del blanco (REB 44) y Ruido electroquímico del acero (REA 44) y eliminando la interferencia de fondo, se da el nivel de ruido, medido para cada celda del segundo 1000 al segundo 1025. Seis de los atractores generados con el ruido electroquímico, se presentan en el anexo IV, al principio se muestran las tablas con los resultados del cálculo del coeficiente de Lyapunov (λ) a partir de la Dimensión Fractal (D) y la Dimensión de correlación ($\Delta\eta$) y las gráficas de Rapidez de corrosión de TF1 vs λ de Ruido electroquímico del blanco; de Rapidez de corrosión de TF2 vs λ de Ruido electroquímico del acero; de Rapidez de corrosion de RP1 vs λ Ruido electroquímico del blanco y Rapidez de corrosión de RP2 vs λ de Ruido electroquímico de Acero.

9.- ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

Anterior al ensayo se observó el estado original de una de las probetas (fotos 1 y 2); de una de las celdas, posterior a las seis semanas de estudio de la corrosión, se toman las cuatro probetas y se marcan de la siguiente manera:

a.- Probeta limpia de microorganismos trabajada con Rp inicio y final.

b.- Probeta limpia de microorganismos trabajada con Tf inicio y final.

c.- Probeta con microorganismos trabajada con Rp semanal.

d.- Probeta con microorganismos trabajada con Tf semanal.

I.- Las probetas libres de microorganismos (se lavaron con agua corriente y se limpiaron con un cepillo dental) se observaron directamente al microscopio electrónico.

II.- Las probetas con microorganismos se sacan del medio de cultivo, se colocan por una hora en glutaraldehído al 2.5% se enjuaga con agua destilada y se procede a deshidratarlos, colocándolos en refrigeración por una hora, en un amortiguador pH = 7.2 por dos horas en frío, se seca y coloca en etanol 70%, 80%, 90% y absoluto (15 minutos cada uno) se seca la muestra y se observa al microscopio.

9.1.- Efectos del Método Electroquímico de Análisis Sobre la Estructura del Acero 1010.

En las fotos 1 y 2 (anexo V) se puede apreciar el estado original de las probetas de acero 1010, previas a cualquier ensayo (45X).

En la foto 3 se puede observar la probeta que se utilizó como blanco, sin microorganismos ni ensayo (45X), en la foto 4 se observa la misma probeta a 100X.

En las fotos 5 y 6 se observan las probetas posteriores al ensayo de 6 semanas por la técnica de pendiente de Tafel (en ellas se puede observar una profunda modificación en la estructura de la superficie de la probeta) (45X).

En las fotos 7 y 8 se observan las probetas posteriores al ensayo de 6 semanas por la técnica de Resistencia a la Polarización, la superficie inicialmente homogénea

ahora se aprecia con modificaciones en su estructura sin ser tan pronunciadas como en la técnica de Tf, (45X).

En las fotos 9 y 10 se puede apreciar el estado original de la probeta previa a cualquier ensayo (1000X).

En las fotos 11 y 12 se observan las probetas posteriores al ensayo de 6 semanas por la técnica de Resistencia a la Polarización, la magnificación de 1000 aumentos permite apreciar con claridad la corrosión sobre la probeta, (1000X).

En la foto 13 se puede apreciar la vista del centro de una probeta posterior al ensayo de 6 semanas por la técnica de Pendiente de Tafel a 45X, aunque el centro se daña, el daño no es tan pronunciado como en las orillas. En la foto 14 se aprecia el detalle de la foto 11 (1000X).

En las fotos 15 y 16 se observan las probetas posteriores al ensayo de 6 semanas por la técnica de Resistencia a la Polarización en donde se puede apreciar la colonización por parte de la mezcla de microorganismos de la probeta (45X).

9.2.-Técnica de Resistencia a la Polarización.

En la foto 17 la probeta analizada por la técnica de Rp, se puede apreciar la formación de una "capa" semifracturada y en la parte superior de ésta, filamentos, aparentemente de hongos (2000X).

En la foto 18 de la misma probeta se enfoca una de estas "capas" que presenta un orificio, por donde se puede apreciar en la parte inferior, la colonización bacteriana, por su estructura física parece ser *Desulfovibrio Desulfuricans* (300X) en la foto 19 (3000X) y 20 (3500X) se aprecian detalles de la foto 18.

En la foto 21 se aprecia otra zona de la misma probeta donde se observa la "capa" rota, bajo ella otra capa también rota y por último la colonización rotunda por *Desulfovibrio Desulfuricans* (300X) en la foto 22 (1000X) y 23 (3000X) se aprecian detalles de la colonización.

9.3.-Técnicas de Pendientes de Tafel.

En la foto 24 analizada por la técnica de Tf (1000X) se puede apreciar un modo diferente de colonización, probablemente debido al tipo de técnica utilizada para el análisis, se logran apreciar microorganismos (aparentemente *Desulfovibrio Desulfuricans*) pero aislados, unidos a un sustrato, con formación de sales cristalinas a su alrededor. En la secuencia de fotos 25 (2000X) 26 (3000X) y 27 (4500X) se aprecian detalles de la colonización.

En la foto 28 (2000X) se aprecia algo similar a la foto 24 (colonización no muy diseminada y formación de sales cristalinas), en la foto 29 (4500X) se aprecia en detalle la foto 28.

10.- RESULTADOS.

10.1.- *Determinación del Crecimiento Bacteriano por Turbidimetría.*

Elaboración de una curva patrón:

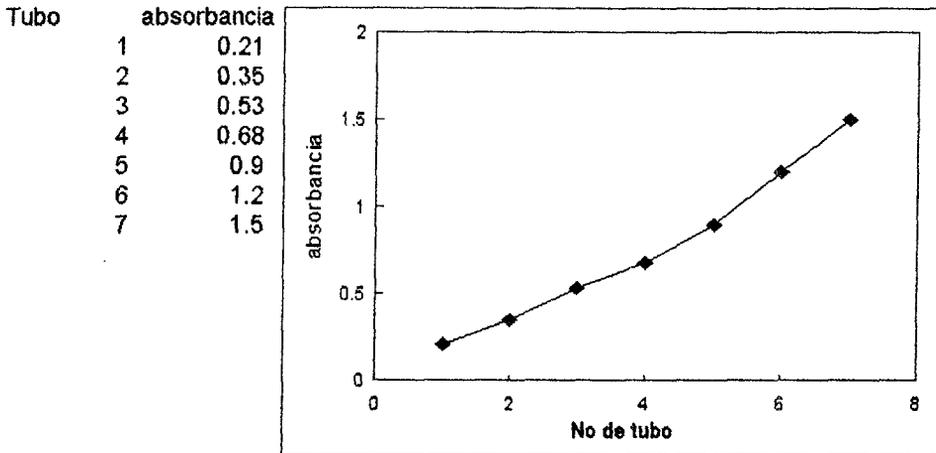
Se trabaja experimentalmente el siguiente cuadro:

| Tubo | BaCl ₂ 1% | H ₂ SO ₄ 1% | A _t |
|------|----------------------|-----------------------------------|----------------|
| 1 | 0.1 | 9.9 | 0.21 |
| 2 | 0.2 | 9.8 | 0.35 |
| 3 | 0.3 | 9.7 | 0.53 |
| 4 | 0.4 | 9.6 | 0.68 |
| 5 | 0.6 | 9.4 | 0.90 |
| 6 | 0.7 | 9.3 | 0.975 |
| 7 | 0.8 | 9.2 | 1.2 |
| 8 | 0.9 | 9.1 | 1.5 |

Las medidas se realizaron a una longitud de onda de 600 nanómetros, en un espectrofotómetro Bausch and Lomb modelo Spectronic 20 con celdas de la misma marca, como blanco se utilizó agua destilada .

Resultados de la determinación del crecimiento bacteriano por turbidimetría

Diagrama 2.- Curva patrón de absorbancia vs número de tubo por el método de Mc Farland.



Resultado regresión

| | |
|------------------------------------|----------|
| Constante | 0.052345 |
| Error de estim. Y | 0.056664 |
| Coef. determinac.(r ²) | 0.987558 |
| Tamaño de la muestra | 7 |
| Grados de libertad | 5 |
| Coeficiente(s) X | 0.151624 |
| Error coef. X | 0.007611 |

10.2.- RESUMEN DE DATOS COMPLEMENTARIOS (pH, Absorbancia y Temperatura).

En la siguiente tabla se presenta un resumen de los datos obtenidos de las tres celdas trabajadas con respecto a pH (diagrama 3), Temperatura "T" (diagrama 4) y Absorbancia "A" (diagrama 5).

| Semana | CELDA I | | | CELDA II | | | CELDA III | | |
|--------|---------|-----|------|----------|-----|------|-----------|-----|------|
| | pH | A | T° C | pH | A | T° C | pH | A | T° C |
| 1 | 9.0 | .06 | 25 | 9.3 | .07 | 25 | 8.6 | 0.1 | 25 |
| 2 | 9.3 | 0.1 | 25 | 9.0 | 0.1 | 25 | 8.6 | .05 | 25 |
| 3 | 8.7 | .04 | 26 | 9.2 | 0.1 | 25 | 8.2 | .08 | 25 |
| 4 | 7.8 | .08 | 23 | 9.0 | .18 | 25 | 8.4 | .15 | 23 |
| 5 | 8.0 | .06 | 24 | 9.0 | .12 | 24 | 8.7 | .18 | 24 |
| 6 | 7.8 | .04 | 24 | 8.6 | .16 | 24 | 8.4 | .18 | 24 |
| 7 | | .05 | | | .17 | | | .11 | |
| 8 | | .04 | | | .05 | | | .05 | |

10.3.- Cuadro I

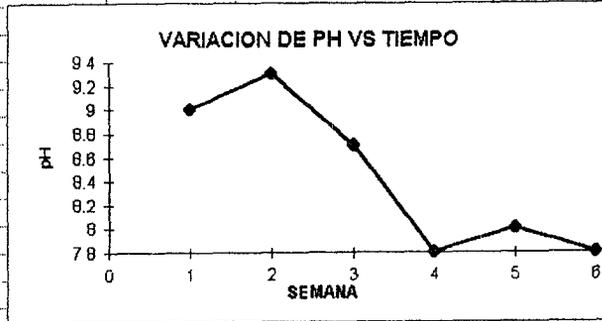
Resumen de resultados de Rapidez de corrosión (Rc) en milímetros por año para el acero 1010 obtenidos por las técnicas electroquímicas de Pendientes de Tafel y Resistencia a la Polarización, considerando primero (I), las celdas en las que solo se tomaron dos lecturas (en la semana 1 y la semana 6) y segundo (II) las celdas en las cuales se tomaron lecturas semanales.

| I.- Lecturas de Inicio y Final. | | |
|---|--------------------|--------------------|
| Pendientes de Tafel | | milímetros por año |
| Celda I.- (Blanco) | RC inicial (TF1A) | 0.0009 |
| | RC final (TF1F) | 4.91 |
| Celda II.- (Prueba) | RC inicial (TF2A) | 0.14 |
| | RC final (TF2F) | 5.22 |
| Resistencia a la Polarización | | |
| Celda I.- (Blanco) | RC inicial (RP1A) | 0.59 |
| | RC final (RP1F) | 5.46 |
| Celda II.- (Prueba) | RC inicial (RP2A) | 4.78 |
| | RC final (RP2F) | 195.22 |
| II.- Lecturas semanales(considerando sólo lecturas inicial y final) | | |
| Pendientes de Tafel | | milímetros por año |
| Celda I.- (Blanco) | RC inicial (TF1AS) | 0.09 |
| | RC final (TF1FS) | 6.5 |
| Celda II.- (Prueba) | RC inicial (TF2AS) | 0.19 |
| | RC final (TF2FS) | 5.44 |
| Resistencia a la Polarización | | |
| Celda I.- (Blanco) | RC inicial (RP1AS) | 0.59 |
| | RC final (RP1FS) | 8.8 |
| Celda II.- (Prueba) | RC inicial (RP2AS) | 1.2 |
| | RC final (RP2FS) | 175.0 |

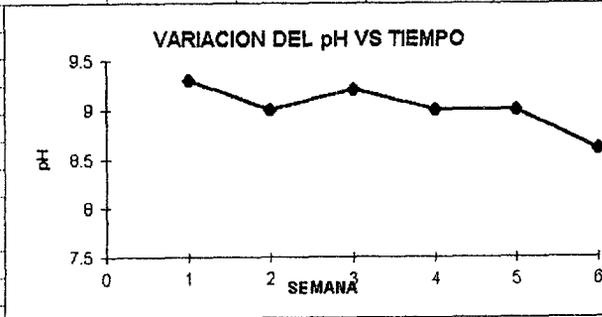
| CUADRO II.-Cuadro resumen de la metodología matemática para determinar Rc | | | | | | |
|---|----------------|----------------|-------------------|------------------------|---------------|-----------------------|
| PENDIENTES DE TAFEL (Tf1) | | | CELDA I (BLANCO) | | | |
| | | | Logaritmo de | | Rapidez de | Coefficiente de |
| Tf1 | recta catódica | recta anódica | intensidad | intensidad | Corrosión(Rc) | Liapunov(λ) |
| | | | | | mm/año | REB |
| A | 0.078X-1.215 | 0.069X-0.32 | -6.09 | 8.16x10 ⁻⁷ | 0.009445 | 0.215 |
| AS | 0.16X-1.52 | 0.16X+0.144 | -5.11 | 7.83x10 ⁻⁶ | 0.090631 | 0.215 |
| BS | 0.155X-1.133 | 0.27X+0.156 | -3.03 | 9.27x10 ⁻⁴ | 10.72976 | |
| CS | 0.244X-1.37 | 0.165X-0.106 | -3.09 | 8.12x10 ⁻⁴ | 9.398677 | 0.409 |
| DS | 0.199-1.21 | 0.05X-0.347 | -3.46 | 3.42x10 ⁻⁴ | 395.975 | 0.9 |
| ES | 0.265X-1.42 | 0.42X+0.61 | -2.98 | 1.09x10 ⁻³ | 12.59005 | 0.033 |
| FS | 0.303X-1.474 | 0.086X-0.209 | -3.25 | 5.67x10 ⁻⁴ | 6.568173 | 0.188 |
| F | 0.171X-0.998 | 0.075X-0.166 | -3.37 | 4.24x10 ⁻⁴ | 4.912115 | 0.188 |
| | | | CELDA II (PRUEBA) | | | |
| | | | Logaritmo de | | Rapidez de | Coefficiente de |
| Tf2 | recta catódica | recta anódica | intensidad | intensidad | Corrosión(Rc) | Liapunov(λ) |
| | | | | | mm/año | REA |
| A | 0.215X-1.84 | 0.134X+0.05 | -4.913 | 1.22x10 ⁻⁵ | 0.141515 | 0.161 |
| AS | 0.159X-1.457 | 0.265X+0.57 | -4.79 | 1.62x10 ⁻⁵ | 0.187688 | 0.161 |
| BS | 0.299X-1.457 | 0.523X+0.86 | -2.821 | 1.51x10 ⁻³ | 17.47283 | |
| CS | 0.3058X-1.58 | 0.62X+1.165 | -2.965 | 1.084x10 ⁻³ | 12.54665 | 0.28 |
| DS | 0.445X-1.997 | 0.743X+1.5 | -2.944 | 1.14x10 ⁻³ | 13.1804 | 0.9 |
| ES | 0.373X-1.897 | 0.467X+0.956 | -3.396 | 4x10 ⁻⁴ | 4.646251 | 0.14 |
| FS | 0.46X-2.1412 | 0.504X+1.06 | -3.328 | 4.69x10 ⁻⁴ | 5.439049 | 0.168 |
| F | 0.439X-2.076 | 0.473X+0.97 | -3.345 | 4.51x10 ⁻⁴ | 5.225605 | 0.168 |
| RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp) | | | | | | |
| | | | CELDA I (BLANCO) | | | Nomenclatura. |
| | Pendiente | Pendiente | | | | A SEMANA 1 |
| Rp1 | anódica(ba) | Catódica(bc) | Rp | Rc | REB | AS SEMANA1 |
| A | 0.069 | -0.078 | 135.75 | 0.5922 | 0.215 | BS SEMANA2 |
| AS | 0.159 | -0.158 | 1811.34 | 69.8 | 0.215 | CS SEMANA3 |
| BS | 0.27 | -0.155 | 52.91 | 34.61492 | | DS SEMANA4 |
| CS | 0.165 | -0.244 | 53.08 | 48.31914 | 0.409 | ES SEMANA5 |
| DS | 0.05 | -0.199 | 87.46 | 3.842649 | 0.9 | FS SEMANA6 |
| ES | 0.42 | -0.265 | 37.32 | 96.83342 | 0.033 | F SEMANA 6 |
| FS | 0.0867 | -0.303 | 69.39 | 8.808666 | 0.188 | S=Lecturas |
| F | 0.0758 | -0.171 | 124.7 | 5.468982 | 0.188 | semanales. |
| | | | | | | A y F=Lectura |
| | i=abc/2.3(ba | bc)Rp | | | | semana 1 y |
| | | | | | | semana 6 |
| | | | CELDA II (PRUEBA) | | | |
| Rp2 | Pendiente (ba) | Pendiente (bc) | Rp | Rc | REA | |
| A | -0.134 | -0.251 | 302.53 | 4.782 | 0.161 | |
| AS | -0.265 | -0.159 | 1680.02 | 1.205128 | 0.161 | |
| BS | -0.523 | -0.299 | 61.28 | 57.33364 | | |
| CS | -0.82 | -0.3058 | 97.63 | 31.10592 | 0.28 | |
| DS | -0.743 | -0.445 | 122.09 | 45.73576 | 0.9 | |
| ES | -0.467 | -0.373 | 155.17 | 60.10264 | 0.14 | |
| FS | -0.504 | -0.46 | 151.18 | 175.4063 | 0.168 | |
| F | -0.473 | -0.439 | 157.36 | 195.2234 | 0.168 | |

REPRESENTACION GRAFICA DE LA VARIACION DEL pH DURANTE EL ESTUDIO DE LA CORROSION MICROBIOLOGICA.

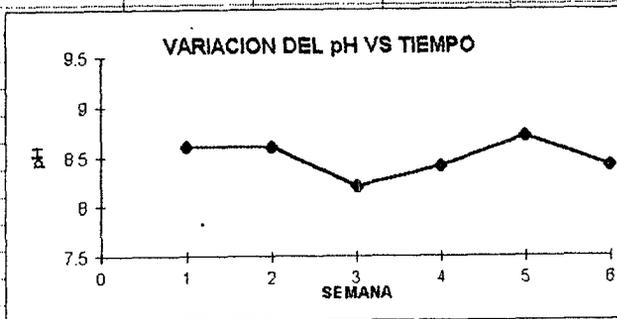
| CELDA I SEMANA | pH |
|-------------------|-----|
| 1 | 9 |
| 2 | 9.3 |
| 3 | 8.7 |
| 4 | 7.8 |
| 5 | 8 |
| 6 | 7.8 |



| CELDA II SEMANA | pH |
|--------------------|-----|
| 1 | 9.3 |
| 2 | 9 |
| 3 | 9.2 |
| 4 | 9 |
| 5 | 9 |
| 6 | 8.6 |



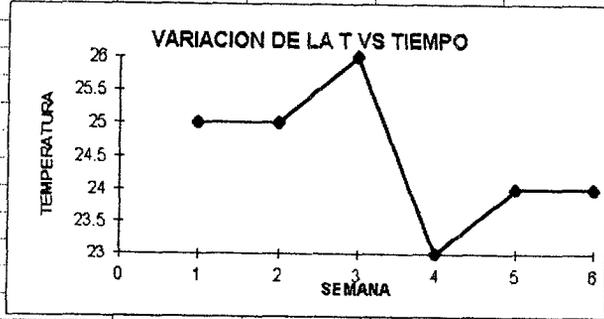
| CELDA III SEMANA | pH |
|---------------------|-----|
| 1 | 8.6 |
| 2 | 8.6 |
| 3 | 8.2 |
| 4 | 8.4 |
| 5 | 8.7 |
| 6 | 8.4 |



REPRESENTACION GRAFICA DE LA VARIACION DE LA TEMPERATURA DURANTE EL ESTUDIO DE LA CORROSION MICROBIOLÓGICA.

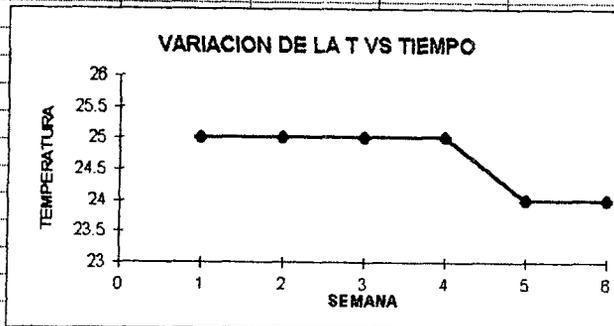
CELDA I

| SEMANA | Temperatura |
|--------|-------------|
| 1 | 25 |
| 2 | 25 |
| 3 | 28 |
| 4 | 23 |
| 5 | 24 |
| 6 | 24 |



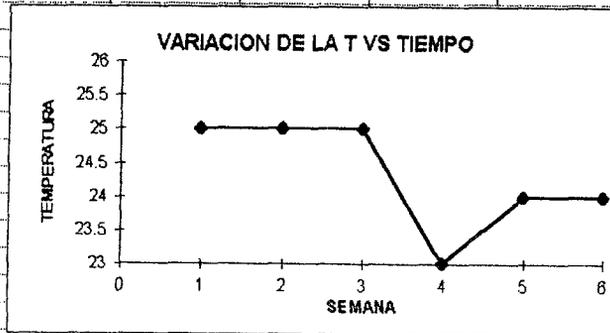
CELDA II

| SEMANA | Temperatura |
|--------|-------------|
| 1 | 25 |
| 2 | 25 |
| 3 | 25 |
| 4 | 25 |
| 5 | 24 |
| 6 | 24 |



CELDA III

| SEMANA | Temperatura |
|--------|-------------|
| 1 | 25 |
| 2 | 25 |
| 3 | 25 |
| 4 | 23 |
| 5 | 24 |
| 6 | 24 |



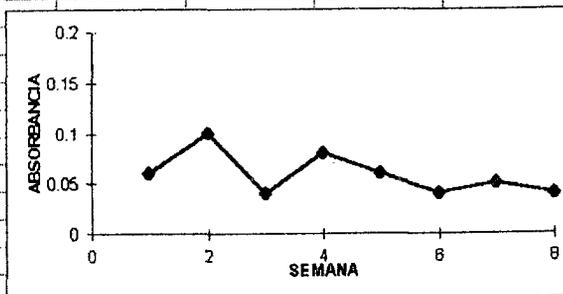
DIAGRAMA

5

REPRESENTACION GRAFICA DEL CRECIMIENTO BACTERIANO POR TURBIDIMETRIA.

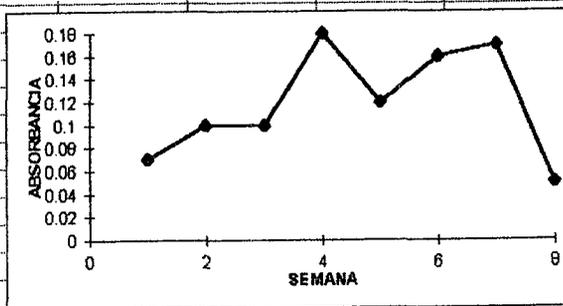
CELDA 1

| SEMANA | Absorbancia |
|--------|-------------|
| 1 | 0.06 |
| 2 | 0.1 |
| 3 | 0.04 |
| 4 | 0.08 |
| 5 | 0.06 |
| 6 | 0.04 |
| 7 | 0.05 |
| 8 | 0.04 |



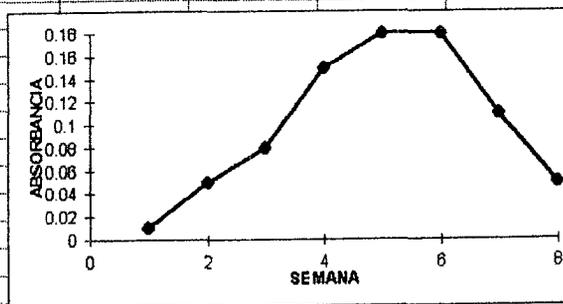
CELDA II

| SEMANA | Absorbancia |
|--------|-------------|
| 1 | 0.07 |
| 2 | 0.1 |
| 3 | 0.1 |
| 4 | 0.18 |
| 5 | 0.12 |
| 6 | 0.16 |
| 7 | 0.17 |
| 8 | 0.05 |



CELDA III

| SEMANA | Absorbancia |
|--------|-------------|
| 1 | 0.01 |
| 2 | 0.05 |
| 3 | 0.08 |
| 4 | 0.15 |
| 5 | 0.18 |
| 6 | 0.18 |
| 7 | 0.11 |
| 8 | 0.05 |



11.- DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.

De acuerdo a observaciones hechas por otros autores (6) en el trabajo realizado, no se establecieron condiciones especiales para provocar una corrosión acelerada, considerando que estas condiciones pudiesen provocar alteraciones en los resultados que impidan su extrapolación a condiciones de campo. Aunque el uso de técnicas electroquímicas convencionales (Resistencia a la Polarización y Pendientes de Tafel) pueden modificar los resultados por las elevadas sobretensiones que se provocan sobre las probetas, por lo que al igual que ellos (6) se sugiere profundizar en la técnica de Ruido Electroquímico, que prácticamente no perturba al sistema de medida, Otros autores (45) señalan que todos los sistemas de laboratorio que se utilizan para hacer seguimiento de la corrosión influida por microorganismos siempre son menos agresivos que las condiciones de campo. Estas discrepancias según Mansfeld, (27) son debidas a que los estudios no se realizan en el lugar adecuado, estrictamente, bajo la biopelícula, aspecto que en el presente trabajo sí se cubrió (los estudios de microscopía electrónica realizados, muestran un elevado crecimiento de *Desulfovibrio desulfuricans* bajo la biopelícula y las medidas tomadas para el estudio de la corrosión fueron exclusivamente del acero 1010 expuesto a la biopelícula). Aunque cabe señalar que se han estado desarrollando(22) métodos cada vez más finos para medir parámetros asociados con la corrosión a nivel de interfase biopelícula-solución-metal, conforme estas metodologías se vayan refinando y los diseños de los experimentos sean más confiables, se obtendrán resultados más reproducibles que ayudarán a conocer mejor los fenómenos involucrados en el proceso de la corrosión microbiológica.

El diseño de la celda mostrada en la figura 7, cumplió con varios requisitos que permiten definir con claridad la posible repetición de las condiciones experimentales, estas son:

- a.- La celda puede mantenerse en anaerobiosis.
- b.- se pueden tomar lecturas de pH, temperatura, potencial, intensidad y turbidez sin alterar las condiciones de trabajo (la celda es un recipiente aislado) parámetros que al ser medidos en el experimento, permiten reproducirlos en futuros ensayos y eliminar su efecto.
- c. -El tamaño de la celda permite contener suficiente medio de cultivo para permitir un estudio de 6 a 7 semanas (la representación gráfica del crecimiento bacteriano por turbidimetría muestra que el máximo de turbidez en las celdas II y III se alcanza alrededor de la sexta semana).
- d.- Se pueden tener 4 probetas en la misma celda, para su estudio simultáneo.
- e.- El diseño permite su fácil transporte.
- f.- Se lograron condiciones de completa esterilidad en el medio de la celda blanco.
- g.- Si fuera necesario, es posible agregar al medio de estudio nutrientes y hacer toma de muestras, sin contaminar el sistema.
- h.- Se puede seguir visualmente el comportamiento del medio de cultivo e inclusive las modificaciones que le van ocurriendo a las probetas durante el estudio.

i.- Es un diseño económico.

Las observaciones realizadas por Microscopía Electrónica, demuestran experimentalmente la existencia de un "consorcio" entre los microorganismos, que incrementa la rapidez de corrosión del acero (secuencia de fotografías 17,18,19, 20, 21, 22 y 23) el microorganismo que se encuentra presente de manera más difundida es el *Desulfovibrio desulfuricans*, microorganismo anaerobio, que no se ve afectado por el oxígeno gracias a la formación de una "capa" protectora formada probablemente por hongos (foto 17). La Microscopía Electrónica es una herramienta complementaria al método electroquímico de elección, pero imprescindible, puesto que gracias a ella se puede clarificar visualmente lo que ocurre con las probetas, y cómo es la colonización microbiológica de las mismas.

Respecto a la mejor forma de medir la corrosión microbiológica, la técnica de Ruido Electroquímico debe ser la técnica de elección, si se cuenta con las herramientas matemáticas suficientes para interpretar los datos, esta elección se basa en que es un método de obtención de datos que no perturba al sistema de medida, las técnicas de T_f y R_p afectan tanto a las probetas como al biosistema, aunque por el momento, tanto la técnica de R_p como de T_f son las únicas que nos muestran datos concretos sobre la R_c . En el cuadro I del resumen de resultados se puede observar que independientemente de la técnica electroquímica aplicada (R_p y T_f) en el estudio, en todos los casos existe un incremento de la corrosión en función del tiempo, y la corrosión es mayor cuando existe la mezcla de microorganismos, notando que en el estudio por R_p el incremento de la corrosión al finalizar el estudio de 6 semanas es muy elevado con respecto a las Pendientes de Tafel en presencia de microorganismos. Esta diferencia probablemente sea debida a que la medida de T_f afecta la formación de la biopelícula, elemento que es de gran relevancia para la corrosión microbiológica. Cabe mencionar que en las gráficas del diagrama 5 (representación gráfica del crecimiento bacteriano por turbidimetría, pag 57), el máximo de turbidez se alcanza en la semana 6, donde se detecta por R_p la máxima rapidez de corrosión, para un futuro ensayo sería interesante evaluar la rapidez de corrosión a tiempos mayores de 7 semanas, donde disminuye la turbidez debido probablemente a la muerte de los microorganismos, esperando una disminución de la rapidez de corrosión. Los análisis efectuados, para relacionar el Ruido Electroquímico (RE) con la rapidez de corrosión (anexo III) nos muestran que el nivel de ruido (eliminando la interferencia mínima de fondo) tiene una relación directa con la rapidez de corrosión, evaluada por las técnicas de T_f y R_p , ya que el RE promedio del platino en presencia de la mezcla de microorganismos fue de 0.0001 mV (REP44), el RE del acero sin la mezcla de microorganismos, en valores absolutos fue de 0.00285 mV (REB44) y el RE del acero en presencia de microorganismos, en valores absolutos, fue de 0.0377 (REA44). El cálculo matemático del coeficiente de Liapunov (λ), a partir de "D" (embedding Dimension), de la " Δn " (dimensión fractal) y de " Δv " (dimensión de correlación) y sus gráficas correspondientes con rapidez de corrosión (anexo III) no muestran una relación matemática sencilla, situación que induce a profundizar más en el cálculo matemático.

Sugerencias operativas para obtener mejores resultados.

Las celdas equipadas para el estudio de la corrosión microbiológica deben estar completamente estériles, pero no pueden ser esterilizadas por el método convencional de autoclave porque se puede dañar el cableado de los electrodos y los mismos electrodos (vidrio, calomel) y las probetas pueden sufrir oxidación por lo que se sugiere esterilizar las celdas ya equipadas, manteniéndolas por espacio de tres días en un medio ambiente saturado en fenol, posterior a lo cual se debe realizar una prueba de esterilidad para la celda, esta observación es especialmente importante para la celda blanco.

Para mantener anaerobiosis en las celdas se burbujea nitrógeno en ellas, hay que asegurar que el nitrógeno esté estéril para lo cuál hay que colocar un filtro antes de la entrada del nitrógeno al medio de cultivo de las celdas.

El medio de cultivo elegido para el estudio de la corrosión microbiológica no debe formar ningún tipo de precipitado, ya que afecta las medidas de turbidez.

Para las medidas de la turbidez se deben utilizar celdas bausch and lomb calibradas.

Para el análisis por microscopía electrónica de las probetas, se sugiere observarlas primero mediante un microscopio estereoscópico a 40 aumentos y elegir las zonas de mayor interés para su observación al microscopio electrónico cada una de las zonas elegidas a 300, 1000, 2000 y 4500 aumentos.

Para la elaboración de las probetas hay que tener cuidado en que las medidas sean las adecuadas al receptor o contenedor en el microscopio electrónico y de ésta manera, evitar manipulaciones que puedan dañar las muestras.

Es conveniente que para este tipo de estudios se forme un equipo de investigación de al menos un electroquímico y un microbiólogo.

12.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- Aguilar R. J. J., Domínguez T. J. A., Sánchez M. M. J.
Estudio de la Corrosión en Acero Estructural AISI 1010 Causada por *Pseudomonas Aeruginosa*.
Tesis Profesional I.Q. 1996.
FES-Z. UNAM. México.
- 2.- Aprais B.J.
Fabricación de Hierro, Acero y Fundiciones Tomo II.
Ed. Urmo. S.A. 1975. España.
- 3.- Aceros de Llodio S.A.
Aceros de cementación.
Ed. Urmo S.A. 1975. España.
- 4.- Bitton G.
Wastewater Microbiology.
Ed. Wiley-Liss. 1994. USA.
- 5.- Bergey's.
Manual of Systematic Bacteriology.
Ed. William and Wilkins. 1997. U.S.A.
- 6.- Brennenstul. A.M., Gendron T.S.
The Use of Field Tests and Electrochemical Noise to Define Conditions For Accelerated Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) Testing.
Microbiologically Influenced Corrosion Testing.
ASTM Special Technical Publication.
1232: 15-27. 1994. U.S.A
- 7.- Brock T.D., Madigan M.T., Martinko J.M., Parker J.
Biology of Microorganisms. Seventh Edition.
Ed. Prentice Hall. New Jersey. 1994 USA.
- 8.- Castillo M. N.
Estudio de la Corrosión Microbiológica Por el Alga Spirulina Máxima Sobre Cable de Acero.
Tesis Profesional Q. 1992.
Facultad de Química UNAM . México.

- 9.- Chantereau, J.
Corrosión Bacteriana.
Ed. Limusa. 1985. México.
- 10.- De Mele M.F.L., Gómez de Saravia S.G., Videla H.A.
Interactions Between Sulfate Reducing Bacteria Biofilms and Stainless Steel Under Cathodic Protection.
Primer congreso de Corrosion NACE, Región Latinoamericana 6 al 11 de noviembre 1994 Maracaibo Venezuela.
- 11.- Dexter, S. C. et al.
Use and Limitations of Electrochemical Techniques for Investigating Microbiologically Corrosion.,
Corrosion 47 (4): 308-318. 1991. USA.
- 12.- Ehrlich. H.L., Brierty. C. L.
Microbial Mineral Recovery.
Ed. McGraw-Hill. New York. N. Y. 1990. USA
- 13.- Farmer, D.
Physica D. North Holland Pub. Company. 4: 366-393. 1982 Holland.
- 14.- Firstenberg, Eden R., Zendulis J.
Electrochemical Changes in Media Due to Microbial Growth.
Journal of Microbiological Methods 2 : 103-115 Elsevier. 1984. USA.
- 15.- Grassberger p., Procacia I.
Physical Review. 28 (4): 2591-2593. 1983. USA.
- 16.- Gullaey A.D.
Metalografía. Tomo II.
Ed. Mir. 1977 Moscu.
- 17.- Gil T. M. C., Llovet B. R., Eden D. A., Moore D. C. A.
Sistema Avanzado de Monitorización de la Corrosión.
Séptimas Jornadas de Análisis Instrumental Madrid 3-6 abril 1995.
- 18.- Genescá LL. J.
Métodos Electroquímicos Para la Determinación de la Velocidad de Corrosión.
Cuadernos de Posgrado (24) : 193-204.
Facultad de Química UNAM.

19.- Jeffery R. K., Brenda J. L. Editores.
Microbiologically Influenced Corrosion Testing.
ASTM Special Technical Publication.
1232. 1994. U.S.A

20.- Lasheras y E., J. M.
Tecnología del Acero.
Ed. Cedel 1978. España.

21.- Little, B.
An Overview of Microbiology Influenced Corrosion.
Electrochemical Acta, 37(2) : 2185-2193. 1992. USA.

22.- Lawandowski,Z., Funk. T., Roe.F., Little J.B.
Spatial Distribution of at Mild Steel Surfaces Using and Iridium Oxide Microelectrode.
Microbiologically Influenced Corrosion Testing.
ASTM Special Technical Publication.
p.153-169. 1994 U.S.A.

23.- Lehninger A. L.
Biochemistry.
Ed. Worth Pub. Inc New York, N. Y. 1972 USA.

24.- Little J.,Wagner.A.
Advances in MIC Testing.
Microbiologically Influenced Corrosion Testing.
ASTM Special Technical Publication.
1232: 1-11. 1994 U.S.A.

25.- Mackintosh, W., O' Grady.
Development and Further Applications of a Simple Turbidity Cell of Continuously
Monitoring Bacterial Growth.
Phys. Med. Biol., 18. (2) : 265-271.1973 USA

26.- Mansfeld F., Little B.
A Technical Review of Electrochemical technique Applied to Microbiologically
Influenced Corrosion.
Corrosion Science 32. (3). : 247-272. 1991 USA.

27.- Mansfeld F., Xiao. H.,
Electrochemical Techniques for Detection of Localized Corrosion Phenomena.
Microbiologically Influenced Corrosion Testing.
ASTM Special Technical Publication.

1232: 42-57. 1994. USA.

28.- Meas V.Y.

Tres Métodos Para Evaluar Una Velocidad de Corrosión.

Ingeniería Hidráulica en México.

p. 21-35. Enero-Abril 1991. México.

29.- Nievens D.E., Nichols P.D., Henson J.M., Geesey G.G., White D.C.,
Reversible Acceleration of the Corrosion of AISI 304 Stainless Steel Exposed to Sea
Water Induced by Growth and Secretions of the Marine Bacterium *Vibrio Natrigens*
Corrosion-NACE 42 (4) :204-210. 1986. USA.

30.- Paredón D. J.

Aplicaciones de los Métodos Electroquímicos a los Estudios de Corrosión.

Tecnolab-CFE. México. p. 23-37. Octubre 1986, México.

31.- Pacheco L.D., Hernández G.L., Priego B. E.A.

Evaluación de la Corrosión en Acero Estructural A.I.S.I. 1010 Inducida por Bacterias
Aerobias y Anaerobias.

Tesis Profesional I.Q. 1995.

Facultad de Química-UNAM. México.

32.- Pérez D. J.

Determinación del Potencial en Acero Estructural en Presencia de Corrosión
Microbiológica Inducida por *Desulfovibrio desulfuricans*.

Tesis Profesional I.Q. 1990.

Facultad de Química-UNAM, México.

33.- Ramírez-Gama R.M. Editor.

Manual de Prácticas de Microbiología General.

Facultad de Química. UNAM 1992 México.

34.- Renyi A.

Probability Theory

North-Holland. Amsterdam 1970) Appendix.

35.- Sanders, P.F.

Biological and Corrosión Activities of Sulphate -Reducing Bacteria in Industrial Process
Plant.

Proceedings of the International Conference on Biologically Induced Corrosion.

June 10-12. 1985 p.131-136.

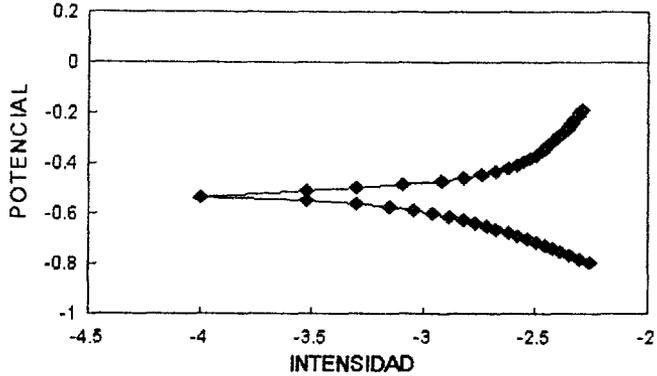
- 36.- Salvago G.,Taccani G.,Fumagalli G.
Review of Effects of Biofilms on the Probability of Localized Corrosion of Stainless Steel in Seawater.
Microbiologically Influenced Corrosion Testing.
ASTM Special Technical Publication.
1232: 90-95. 1994 U.S.A.
- 37.- Soakes P. S. N., Winters M.A., Zúñiga P.O. Shloenmier, D.
Development in on-line Fouling and Corrosión Surveillance.
Microbiologically Influenced Corrosion Testing.
ASTM Special Technical Publication.
1232: 99-170. 1994 U.S.A.
- 38.- Standard Guide for Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data G16-88.
Annual Book of ASTM Vol 3.02 1992 U.S.A.
- 39.- Standard Practice for Convention Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, G3-89
Annual Book of ASTM, vol 3.02. p. 56-61. 1991 U.S.A.,
- 40.- Standard Practice for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion G46-76.
Annual Book of ASTM Vol 3.02 1992 U.S.A.,
- 41.- Tejada C. S.
Corrosión Microbiológica. ICYT 15, 200, 1993 México.
- 42.- Villalobos O.F.J.
Métodos Electroquímicos Para determinar la Velocidad de Corrosión de Hojalata.
Tesis Profesional I.Q. 1988.
Facultad de Química UNAM. México.
- 43.- West J.M.
Corrosión y Oxidación.
Fundamentos.Ed. Limusa. 1986 México.
- 44.- Wagner,P.A., Ray R.
Surface Analytical Techniques for Microbiologically Influenced Corrosion. A Review.
Microbiologically Influenced Corrosion Testing.
ASTM Special Technical Publication.
1232: 153-169. 1994 U.S.A.

- 45.- Webster B.J., Newman R.C.
Producing Rapid Sulfate-Reducing Bacteria (SRB) Influenced Corrosion in the
Laboratory .
Microbiologically Influenced Corrosion Testing.
ASTM Special Technical Publication.
1232: 28-41. 1994 U.S.A.
- 46.- Yashima M., Neogi D., Fan I.t.
Elementary Introduction to Spatial and Temporal Fractals.
Springer-Verlag Berlin 1991 Germany.
- 47.- Zepeda. Z. J.
Teoría de las Bolas de Control de la Calidad.
Tesis Profesional. I. I. M. especialidad I.Q. 1994.
Escuela Militar de Ingenieros. Universidad del Ejército y Fuerza Aérea.

ANEXO I

| log inten | potencial | TF1FS | Grafica ejemplo para obtener la rapidez de corrosión(Rc) | | |
|------------|-----------|------------------------------------|--|------------|------------|
| -2.2596373 | -0.793 | | | | |
| -2.30103 | -0.78 | | | | |
| -2.3467875 | -0.767 | | | | |
| -2.3872161 | -0.754 | | | | |
| -2.4202164 | -0.741 | | | | |
| -2.455932 | -0.728 | | | | |
| -2.49485 | -0.715 | | | | |
| -2.537602 | -0.703 | | | | |
| -2.5850267 | -0.69 | | | | |
| -2.6197888 | -0.677 | | | | |
| -2.6777807 | -0.664 | | | | |
| -2.7212464 | -0.651 | | | | |
| -2.7695511 | -0.638 | | | | |
| -2.8239087 | -0.625 | | | | |
| -2.8860566 | -0.612 | | | | |
| -2.9586073 | -0.599 | | | | |
| -3.0457575 | -0.586 | | | | |
| -3.154902 | -0.574 | | | | |
| -3.30103 | -0.561 | | | | |
| -3.5228787 | -0.548 | | | | |
| -4 | -0.535 | | | | |
| -3.5228787 | -0.509 | | CATÓDICA | | |
| -3.30103 | -0.496 | Constante | Resultado regresión | | -1.4742647 |
| -3.09691 | -0.483 | Error de estim. Y | | | 0.00314743 |
| -2.9208188 | -0.47 | Coef. determinac.(r ²) | | | 0.99685631 |
| -2.8239087 | -0.458 | Tamaño de la muestra | | | 14 |
| -2.7447275 | -0.445 | Grados de libertad | | | 12 |
| -2.6777807 | -0.432 | | | | |
| -2.6197888 | -0.419 | Coefficiente(s) X | | -0.3026422 | |
| -2.5850267 | -0.406 | Error coef. X | | 0.00490617 | |
| -2.552842 | -0.393 | | ANÓDICA | | |
| -2.5228787 | -0.38 | | Resultado regresión | | |
| -2.49485 | -0.367 | Constante | | | -0.2091433 |
| -2.4814861 | -0.355 | Error de estim. Y | | | 0.00671564 |
| -2.455932 | -0.342 | Coef. determinac.(r ²) | | | 0.9507398 |
| -2.4436975 | -0.329 | Tamaño de la muestra | | | 7 |
| -2.4202164 | -0.316 | Grados de libertad | | | 5 |
| -2.4089354 | -0.303 | | | | |
| -2.3872161 | -0.29 | Coefficiente(s) X | | 0.0867314 | |
| -2.3767507 | -0.277 | Error coef. X | | 0.00882894 | |
| -2.3565473 | -0.265 | | | | |
| -2.3467875 | -0.252 | | | | |
| -2.3372422 | -0.239 | | | | |
| -2.3279021 | -0.226 | | | | |
| -2.3098039 | -0.213 | | | | |
| -2.30103 | -0.201 | | | | |

Pendiente de Tafel. Celda 1
Potencial de Reposo -5 V



EJEMPLO GRAFICO DEL CALCULO DE LA INTENSIDAD DE CORROSION y Rc.

Ecuación de la rama catódica de TF1FS. $n = -0.303X - 1.474$

Ecuación de la rama anódica de TF1FS. $n = 0.086X - 0.209$

Igualando la ecuación anódica con la catódica:

$$0.303X - 1.474 = 0.086X - 0.209$$

Acomodando términos

$$0.303X - 0.086X = 1.474 - 0.209$$

Sumando términos

$$0.389X = 1.265$$

despejando X (Log de la intensidad de corrosión)

$$X = 1.265 / 0.389$$

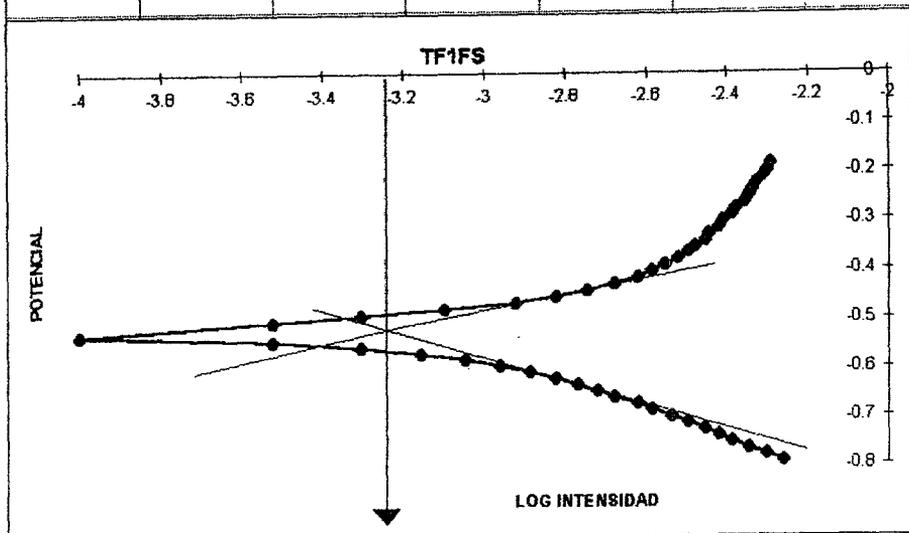
Donde $X = -3.25$

antilog de $-3.25 = 0.000567$

Intensidad de Corrosión = 0.000567

si $Rc(\text{mm/año}) = 3223.413 \times P.E. \times X \text{ | corr/D}$ y $3223.413 \times P.E/D = 11575.2275$

Entonces $Rc = 11575.2275 \times 0.000567 = 6.57$

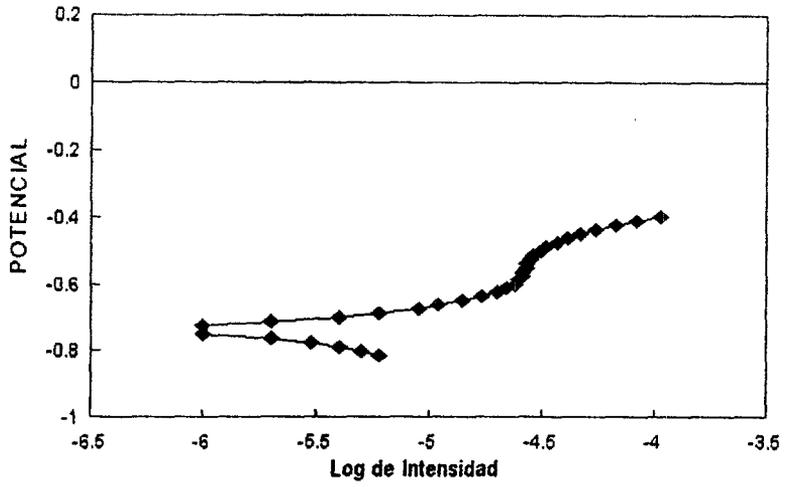


3.25

Rc = Rapidez de corrosión en mm / año
n = Sobretensión.

TFIA

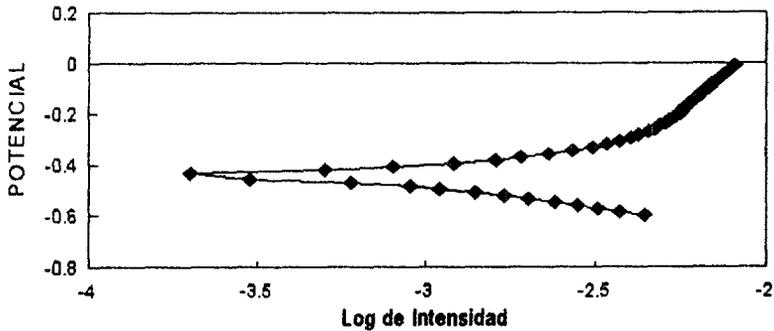
Pendiente de Tafel. Celda 1. Semana A
 Potencial de Reposo -52 V



| | | | |
|-------------------------------------|----------------------------|------------|------------|
| | CATODICA | | |
| | Resultado regresión | | |
| Constante | | | -1.2146406 |
| Error de estim. Y | | | 0.00662808 |
| Coef. determinac. (r ²) | | | 0.93529978 |
| Tamaño de la muestra | | | 6 |
| Grados de libertad | | | 4 |
| Coeficiente(s) X | | -0.0783233 | |
| Error coef. X | | 0.01030003 | |
| | ANODICA | | |
| | Resultado regresión | | |
| Constante | | | -0.3190295 |
| Error de estim. Y | | | 0.00830507 |
| Coef. determinac. (r ²) | | | 0.93754107 |
| Tamaño de la muestra | | | 8 |
| Grados de libertad | | | 6 |
| Coeficiente(s) X | | 0.06910615 | |
| Error coef. X | | 0.00728187 | |

Pendiente de Tafel. Celda 1. Semana F

Potencial de Reposo -.369 V

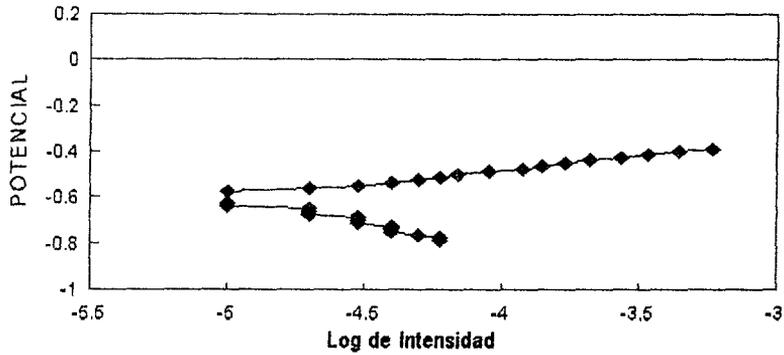


| CATODICA | | | | |
|------------------------------------|---------------------|------------|------------|--|
| | Resultado regresión | | | |
| Constante | | | -0.997611 | |
| Error de estim. Y | | | 0.00304123 | |
| Coef. determinac.(r ²) | | | 0.99313138 | |
| Tamaño de la muestra | | | 9 | |
| Grados de libertad | | | 7 | |
| Coeficiente(s) X | | -0.170979 | | |
| Error coef. X | | 0.00537434 | | |
| ANODICA | | | | |
| | Resultado regresión | | | |
| Constante | | | -0.1664374 | |
| Error de estim. Y | | | 0.01016792 | |
| Coef. determinac.(r ²) | | | 0.90402733 | |
| Tamaño de la muestra | | | 8 | |
| Grados de libertad | | | 6 | |
| Coeficiente(s) X | | 0.07558413 | | |
| Error coef. X | | 0.01005398 | | |

TF2A

Pendiente de Tafel. Celda 2, Semana A

Potencial de Reposo -0.5 V

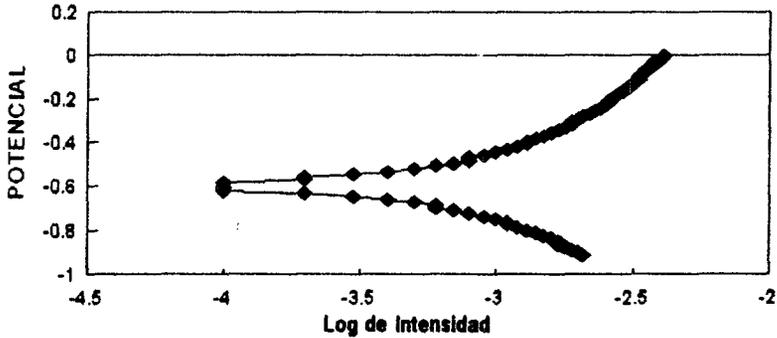


| | | | |
|------------------------------------|---------------------|------------|--|
| | CATODICA | | |
| | Resultado regresión | | |
| Constante | | -1.839547 | |
| Error de estim. Y | | 0.01070312 | |
| Coef. determinac.(r ²) | | 0.94818549 | |
| Tamaño de la muestra | | 12 | |
| Grados de libertad | | 10 | |
| | | | |
| Coefficiente(s) X | -0.2509615 | | |
| Error coef. X | 0.0185518 | | |
| | ANODICA | | |
| | Resultado regresión | | |
| Constante | | 0.05136868 | |
| Error de estim. Y | | 0.00222508 | |
| Coef. determinac.(r ²) | | 0.99738873 | |
| Tamaño de la muestra | | 11 | |
| Grados de libertad | | 9 | |
| | | | |
| Coefficiente(s) X | 0.13376963 | | |
| Error coef. X | 0.00228155 | | |

TF2F

Pendiente de Tafel. Celda 2.Semana F

E DE REP-.6



| | | | |
|------------------------------------|---------------------|------------|--|
| | CATODICA | | |
| | Resultado regresión | | |
| Constante | | -2.0762106 | |
| Error de estim. Y | | 0.01064741 | |
| Coef. determinac.(r ²) | | 0.97406342 | |
| Tamaño de la muestra | | 17 | |
| Grados de libertad | | 15 | |
| Coeficiente(s) X | -0.4395015 | | |
| Error coef. X | 0.01851729 | | |
| | ANODICA | | |
| | Resultado regresión | | |
| Constante | | 0.97543478 | |
| Error de estim. Y | | 0.01250249 | |
| Coef. determinac.(r ²) | | 0.97581531 | |
| Tamaño de la muestra | | 21 | |
| Grados de libertad | | 19 | |
| Coeficiente(s) X | 0.47262303 | | |
| Error coef. X | 0.01706985 | | |

ANEXO II

| GRAFICA EJEMPLO PARA OBTENER LA RAPIDEZ DE CORROSION (Rc) | | | |
|---|-----------|-------|--|
| INTENSIDAD | POTENCIAL | RPIDS | |
| -0.0012 | -0.621 | | |
| -0.0012 | -0.619 | | |
| -0.0012 | -0.618 | | |
| -0.0012 | -0.616 | | |
| -0.0011 | -0.615 | | |
| -0.0011 | -0.614 | | |
| -0.0011 | -0.612 | | |
| -0.0011 | -0.611 | | |
| -0.001 | -0.61 | | |
| -0.001 | -0.609 | | |
| -0.001 | -0.607 | | |
| -0.001 | -0.606 | | |
| -0.001 | -0.605 | | |
| -0.0009 | -0.604 | | |
| -0.0009 | -0.602 | | |
| -0.0009 | -0.601 | | |
| -0.0009 | -0.6 | | |
| -0.0009 | -0.598 | | |
| -0.0008 | -0.597 | | |
| -0.0008 | -0.596 | | |
| -0.0008 | -0.594 | | |
| -0.0008 | -0.593 | | |
| -0.0008 | -0.592 | | |
| -0.0008 | -0.591 | | |
| -0.0007 | -0.59 | | |
| -0.0007 | -0.588 | | |
| -0.0007 | -0.587 | | |
| -0.0007 | -0.585 | | |
| -0.0007 | -0.584 | | |
| -0.0006 | -0.583 | | |
| -0.0006 | -0.582 | | |
| -0.0006 | -0.58 | | |
| -0.0006 | -0.579 | | |
| -0.0006 | -0.578 | | |
| -0.0006 | -0.577 | | |
| -0.0006 | -0.575 | | |
| -0.0005 | -0.574 | | |
| -0.0005 | -0.573 | | |
| -0.0005 | -0.571 | | |
| -0.0004 | -0.57 | | |
| -0.0005 | -0.569 | | |
| -0.0005 | -0.567 | | |
| -0.0004 | -0.566 | | |
| -0.0004 | -0.565 | | |
| -0.0004 | -0.564 | | |

Resistencia a la Polarización. Celda 1

Potencial de Reposo -52 V

| | | Resultado regresión | |
|---------|--------|---|------------|
| -0.0008 | -0.592 | Constante | -0.523878 |
| -0.0007 | -0.59 | Error de estim. Y | 0.00423474 |
| -0.0007 | -0.588 | Coef. determinac.(r²) | 0.99495224 |
| -0.0007 | -0.587 | Tamaño de la muestra | 159 |
| -0.0007 | -0.585 | Grados de libertad | 157 |
| -0.0006 | -0.583 | Coeficiente(s) X | 87.4594083 |
| -0.0006 | -0.582 | Error coef. X | 0.49716996 |
| -0.0006 | -0.58 | | |
| -0.0006 | -0.579 | I corr= (a) (d)/2.303(Rp)(a - c) donde: | |
| -0.0006 | -0.578 | I corr=Intensidad de corrosión en mm/año | |
| -0.0006 | -0.577 | a=pendiente anódica(en el ejemplo de la TFIDS que es 0.05) | |
| -0.0006 | -0.575 | c=pendiente catódica(en el ejemplo de la TFIDS que es -0.199) | |
| -0.0005 | -0.574 | Rp=Resistencia a la polarización(pendiente de la gráfica potencial contra | |
| -0.0005 | -0.573 | intensidad en el ejemplo de RPIDS que es 87.4594) así que: | |
| -0.0005 | -0.571 | I corr =(0.05) (-0.199)/2.303(87.4594)(0.05-0.199)=0.000332 | |
| -0.0004 | -0.57 | Si Rc = I corr X 11575.275 entonces: | |
| -0.0005 | -0.569 | Rc=0.000332 X 11575.275 =3.8426 | |
| -0.0005 | -0.567 | Rc = Rapidez de corrosión en mm/año = 3.8426 | |
| -0.0004 | -0.566 | | |
| -0.0004 | -0.565 | | |
| -0.0004 | -0.564 | | |

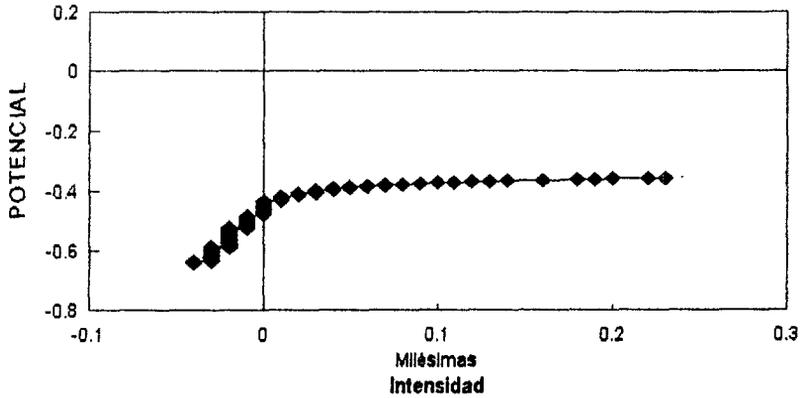
| | | | | | | |
|---------|--------|--|--|--|--|--|
| -0.0004 | -0.562 | | | | | |
| -0.0004 | -0.561 | | | | | |
| -0.0004 | -0.56 | | | | | |
| -0.0003 | -0.558 | | | | | |
| -0.0003 | -0.557 | | | | | |
| -0.0003 | -0.558 | | | | | |
| -0.0003 | -0.554 | | | | | |
| -0.0003 | -0.553 | | | | | |
| -0.0003 | -0.552 | | | | | |
| -0.0003 | -0.551 | | | | | |
| -0.0002 | -0.549 | | | | | |
| -0.0002 | -0.548 | | | | | |
| -0.0002 | -0.547 | | | | | |
| -0.0002 | -0.546 | | | | | |
| -0.0002 | -0.544 | | | | | |
| -0.0002 | -0.543 | | | | | |
| -0.0001 | -0.542 | | | | | |
| -0.0001 | -0.54 | | | | | |
| -0.0001 | -0.539 | | | | | |
| -0.0001 | -0.538 | | | | | |
| -0.0001 | -0.536 | | | | | |
| -0.0001 | -0.535 | | | | | |
| -0.0001 | -0.534 | | | | | |
| -0.0001 | -0.533 | | | | | |
| 0 | -0.531 | | | | | |
| 0 | -0.53 | | | | | |
| 0 | -0.529 | | | | | |
| 0 | -0.528 | | | | | |
| 0 | -0.526 | | | | | |
| 0 | -0.525 | | | | | |
| 0 | -0.524 | | | | | |
| 0 | -0.522 | | | | | |
| 0 | -0.521 | | | | | |
| 0.0001 | -0.52 | | | | | |
| 0 | -0.518 | | | | | |
| 0.0001 | -0.517 | | | | | |
| 0.0001 | -0.516 | | | | | |
| 0.0001 | -0.514 | | | | | |
| 0.0001 | -0.513 | | | | | |
| 0.0001 | -0.512 | | | | | |
| 0.0001 | -0.511 | | | | | |
| 0.0002 | -0.509 | | | | | |
| 0.0002 | -0.508 | | | | | |
| 0.0002 | -0.507 | | | | | |
| 0.0002 | -0.505 | | | | | |
| 0.0002 | -0.504 | | | | | |
| 0.0002 | -0.503 | | | | | |

| | | | | | | |
|--------|--------|--|--|--|--|--|
| 0.0003 | -0.502 | | | | | |
| 0.0003 | -0.5 | | | | | |
| 0.0003 | -0.499 | | | | | |
| 0.0003 | -0.498 | | | | | |
| 0.0003 | -0.496 | | | | | |
| 0.0003 | -0.495 | | | | | |
| 0.0003 | -0.494 | | | | | |
| 0.0003 | -0.492 | | | | | |
| 0.0004 | -0.491 | | | | | |
| 0.0004 | -0.49 | | | | | |
| 0.0004 | -0.489 | | | | | |
| 0.0004 | -0.487 | | | | | |
| 0.0004 | -0.488 | | | | | |
| 0.0004 | -0.485 | | | | | |
| 0.0004 | -0.483 | | | | | |
| 0.0005 | -0.482 | | | | | |
| 0.0005 | -0.481 | | | | | |
| 0.0005 | -0.48 | | | | | |
| 0.0005 | -0.478 | | | | | |
| 0.0005 | -0.477 | | | | | |
| 0.0005 | -0.476 | | | | | |
| 0.0005 | -0.474 | | | | | |
| 0.0005 | -0.473 | | | | | |
| 0.0006 | -0.472 | | | | | |
| 0.0006 | -0.471 | | | | | |
| 0.0006 | -0.469 | | | | | |
| 0.0006 | -0.468 | | | | | |
| 0.0006 | -0.467 | | | | | |
| 0.0006 | -0.465 | | | | | |
| 0.0007 | -0.464 | | | | | |
| 0.0007 | -0.463 | | | | | |
| 0.0007 | -0.461 | | | | | |
| 0.0007 | -0.46 | | | | | |
| 0.0007 | -0.459 | | | | | |
| 0.0007 | -0.458 | | | | | |
| 0.0007 | -0.456 | | | | | |

RP1A

Resistencia a la Polarización. Celda 1. Sem. A

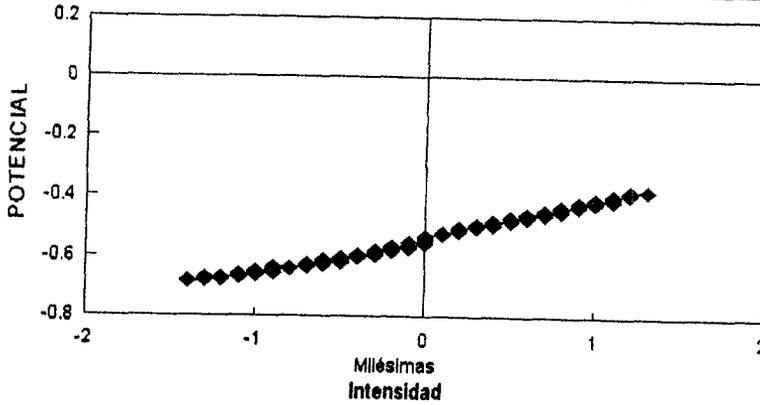
Potencial de Reposo -0.55 V



| Resultado regresión | | | | | |
|-------------------------------------|------------|--|------------|--|--|
| Constante | | | -0.4538574 | | |
| Error de estim. Y | | | 0.01600155 | | |
| Coef. determinac. (r ²) | | | 0.93284599 | | |
| Tamaño de la muestra | | | 171 | | |
| Grados de libertad | | | 169 | | |
| Coeficiente(s) X | 5081.95729 | | | | |
| Error coef. X | 104.886274 | | | | |

RP1F

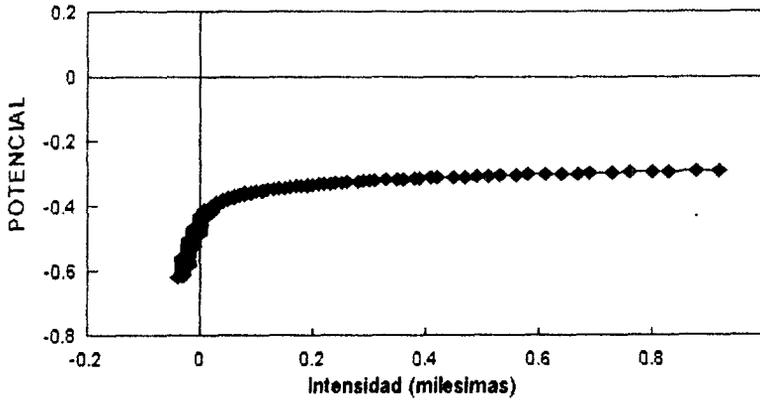
Resistencia a la Polarización. Celda1 Sem. F
 Potencial de Reposo -0.369 V



| | Resultado regresión | | | | |
|-------------------------------------|---------------------|------------|--|--|--|
| Constante | | -0.539372 | | | |
| Error de estim. Y | | 0.00953118 | | | |
| Coef. determinac. (r ²) | | 0.98881935 | | | |
| Tamaño de la muestra | | 244 | | | |
| Grados de libertad | | 242 | | | |
| Coeficiente(s) X | 124.7016 | | | | |
| Error coef. X | 0.85239202 | | | | |

Resistencia a la Polarización. Celda 2 Sem A

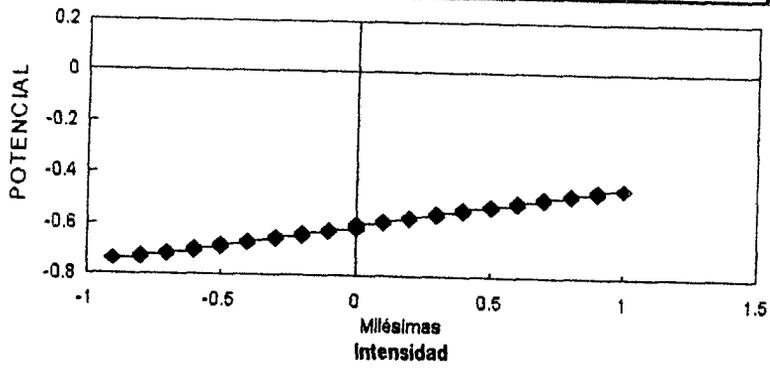
Potencial de Reposo -.53 V



| Resultado regresión | |
|-------------------------------------|------------|
| Constante | -0.4538486 |
| Error de estim. Y | 0.05384224 |
| Coef. determinac. (r ²) | 0.5371333 |
| Tamaño de la muestra | 221 |
| Grados de libertad | 219 |
| Coeficiente(s) X | 302.532837 |
| Error coef. X | 18.9774298 |

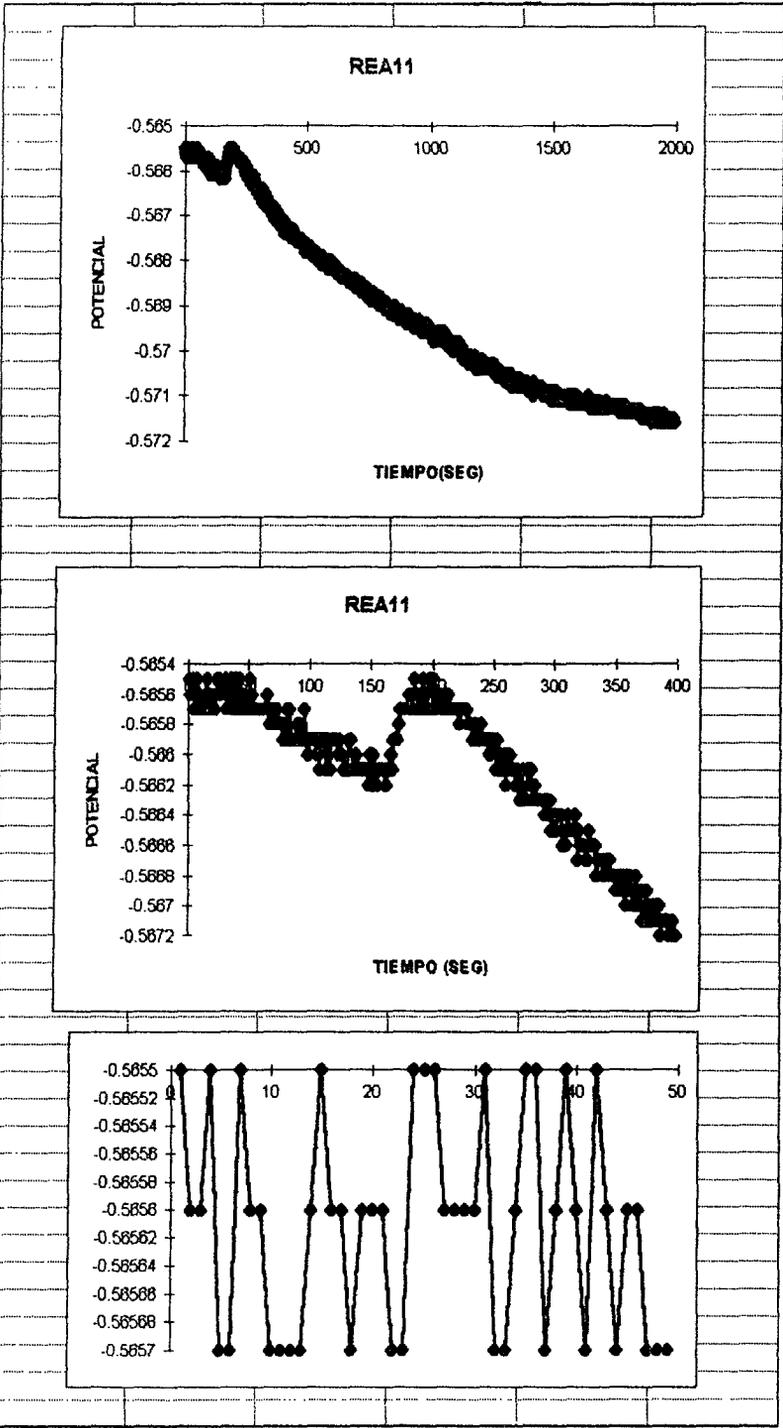
RP2F

Resistencia a la polarización. celda 2 Sem F.
 Potencial de Reposo -0.636 V

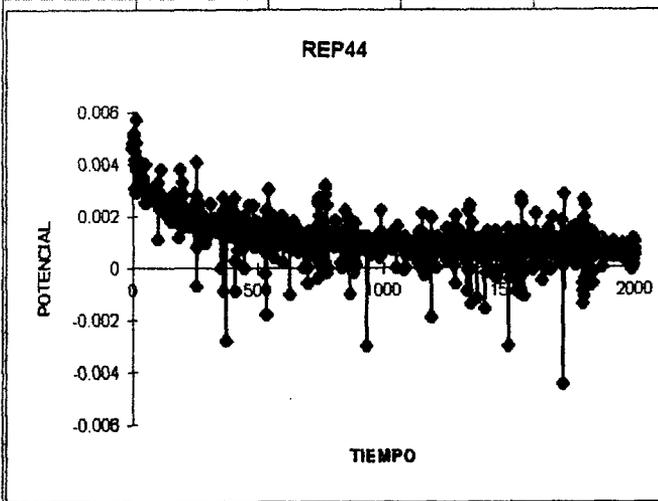


| | Resultado regresión | | | |
|-------------------------------------|---------------------|--|------------|--|
| Constante | | | -0.6034031 | |
| Error de estim. Y | | | 0.00551971 | |
| Coef. determinac. (r ²) | | | 0.99615684 | |
| Tamaño de la muestra | | | 249 | |
| Grados de libertad | | | 247 | |
| | | | | |
| Coefficiente(s) X | 157.365117 | | | |
| Error coef. X | 0.62192809 | | | |

ANEXO III

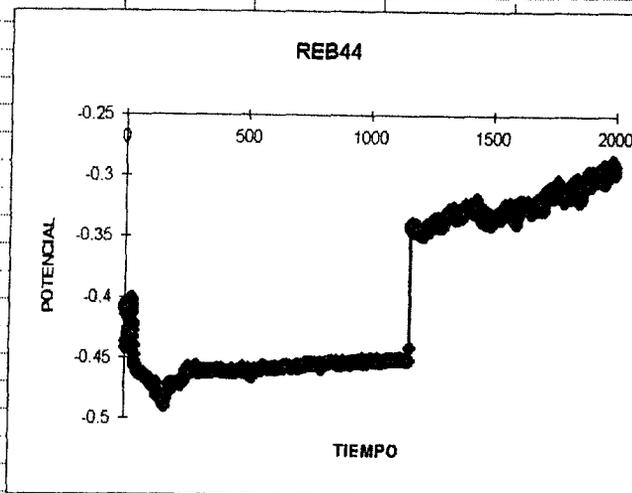


Ruido Electroquímico del Platino en presencia de microorganismos



| REP44 DE 1000 A 1025 MENOS .0008 (NIVEL DE RUIDO) | | | |
|---|---------|--|--|
| 0.0009 | 1E-04 | | |
| 0.001 | 0.0002 | | |
| 0.001 | 0.0002 | | |
| 0.0011 | 0.0003 | | |
| 0.0009 | 1E-04 | | |
| 0.0012 | 0.0004 | | |
| 0.0009 | 1E-04 | | |
| 0.001 | 0.0002 | | |
| 0.001 | 0.0002 | | |
| 0.0009 | 1E-04 | | |
| 0.0007 | -0.0001 | | |
| 0.001 | 0.0002 | | |
| 0.0012 | 0.0004 | | |
| 0.001 | 0.0002 | | |
| 0.0009 | 1E-04 | | |
| 0.0008 | 0 | | |
| 0.001 | 0.0002 | | |
| 0.0011 | 0.0003 | | |
| 0.0008 | 0 | | |
| 0.0008 | 0 | | |
| 0.0008 | 0 | | |
| 0.001 | 0.0002 | | |
| 0.0008 | 0 | | |
| 0.001 | 0.0002 | | |
| 0.0009 | 1E-04 | | |
| 0.0009 | 1E-04 | | |
| Promedio | 1E-04 | | |

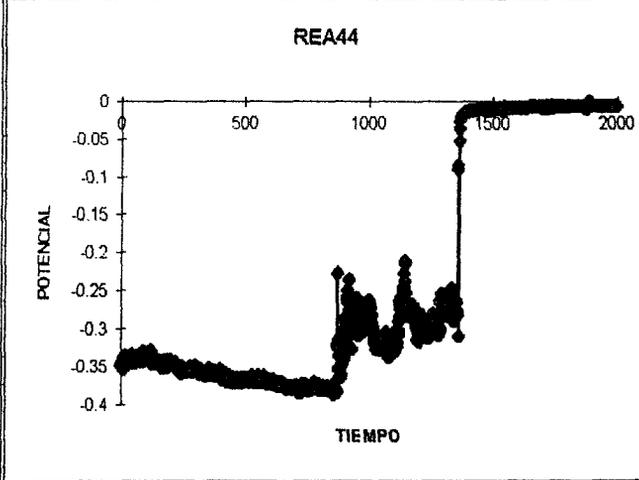
Ruido Electroquímico de Acero sin Microorganismos



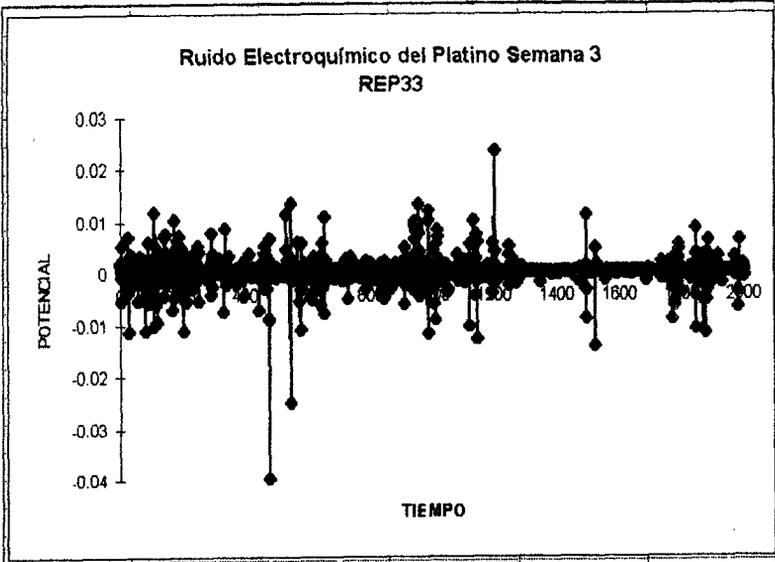
REB44 DE 1000 A1025 MAS 0.45 (NIVEL DE RUIDO)

| | |
|----------|----------|
| -0.4531 | -0.0031 |
| -0.4523 | -0.0023 |
| -0.4527 | -0.0027 |
| -0.4513 | -0.0013 |
| -0.4523 | -0.0023 |
| -0.4524 | -0.0024 |
| -0.4515 | -0.0015 |
| -0.4502 | -0.0002 |
| -0.4513 | -0.0013 |
| -0.4522 | -0.0022 |
| -0.4512 | -0.0012 |
| -0.4514 | -0.0014 |
| -0.4506 | -0.0006 |
| -0.4515 | -0.0015 |
| -0.4513 | -0.0013 |
| -0.4511 | -0.0011 |
| -0.4513 | -0.0013 |
| -0.4509 | -0.0009 |
| -0.4513 | -0.0013 |
| -0.4509 | -0.0009 |
| -0.451 | -0.001 |
| -0.451 | -0.001 |
| -0.4512 | -0.0012 |
| -0.4519 | -0.0019 |
| -0.4516 | -0.0016 |
| -0.4526 | -0.0026 |
| Promedio | -0.00285 |

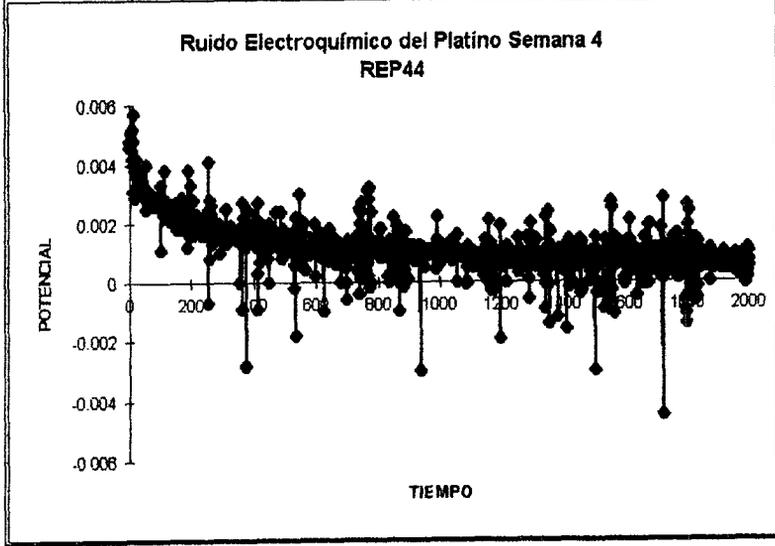
Ruido Electroquímico de Acero en presencia de Microorganismos

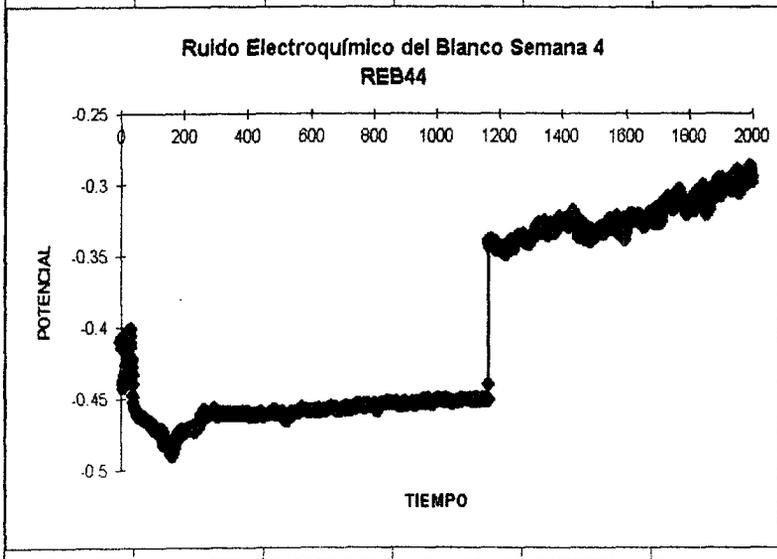
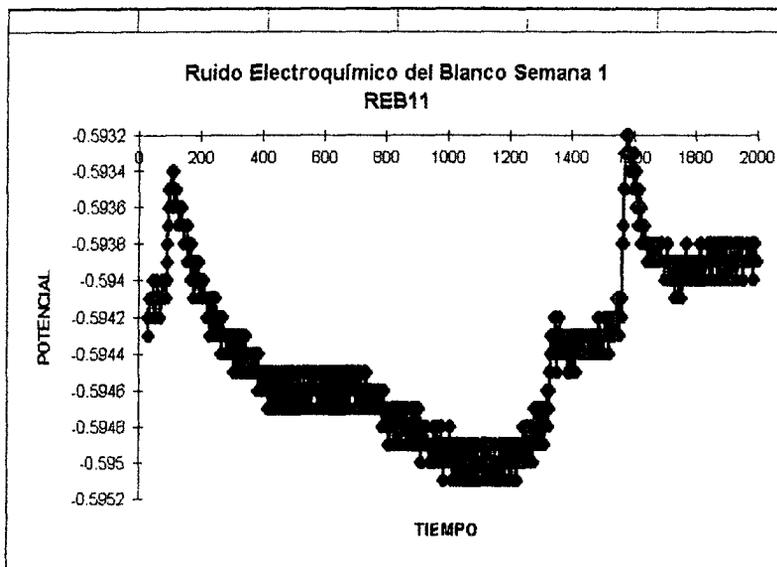


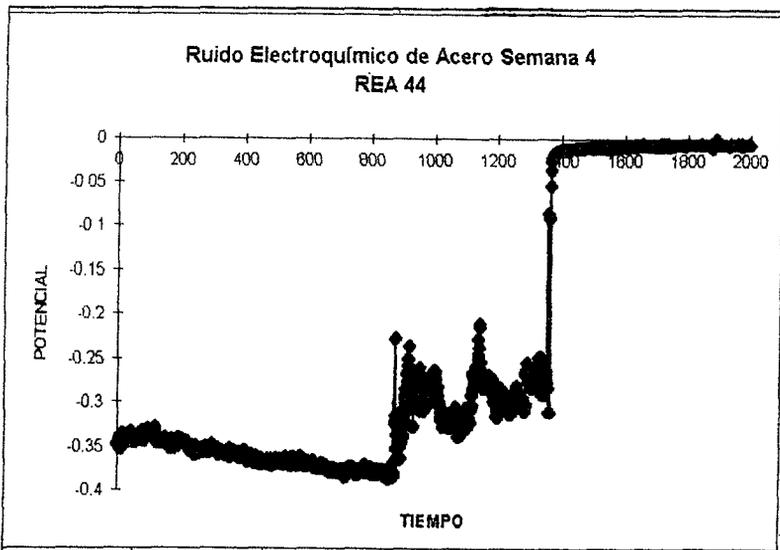
| REA44 DE 1000 A 1025 MAS 0.26(NIVEL DE RUIDO) | |
|---|---------|
| -0.28 | -0.02 |
| -0.2719 | -0.0119 |
| -0.2648 | -0.0048 |
| -0.2674 | -0.0074 |
| -0.2629 | -0.0029 |
| -0.2699 | -0.0099 |
| -0.2725 | -0.0125 |
| -0.2647 | -0.0047 |
| -0.2753 | -0.0153 |
| -0.2726 | -0.0126 |
| -0.2804 | -0.0204 |
| -0.2895 | -0.0295 |
| -0.2861 | -0.0261 |
| -0.2878 | -0.0278 |
| -0.2926 | -0.0326 |
| -0.2918 | -0.0318 |
| -0.2823 | -0.0223 |
| -0.2959 | -0.0359 |
| -0.2967 | -0.0367 |
| -0.2992 | -0.0392 |
| -0.3025 | -0.0425 |
| -0.3035 | -0.0435 |
| -0.3003 | -0.0403 |
| -0.3066 | -0.0466 |
| -0.3109 | -0.0509 |
| -0.3154 | -0.0554 |
| PROMEDIO | -0.0377 |



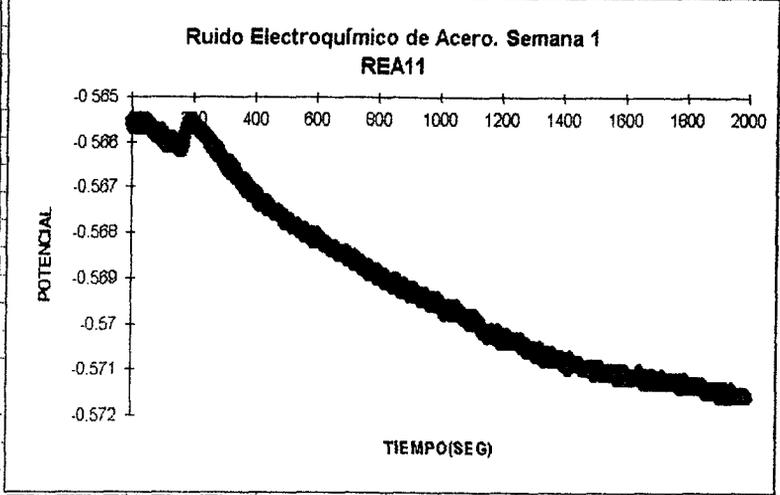
| | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | |
| | | | | | |







| | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |



ANEXO IV

ANALISIS MATEMATICO DEL RUIDO ELECTROQUIMICO.

| REA11 | | REA33 | | REA44 | |
|-------------------------|---------------|-------------------------|---------------|------------------------|---------------|
| D | $\Delta\eta$ | D | $\Delta\eta$ | D | $\Delta\eta$ |
| 1 | 0.476 ± 0.075 | 1 | 0.929 ± 0.145 | 1 | 0.769 ± 0.120 |
| 2 | 1.073 ± 0.168 | 2 | 1.548 ± 0.242 | 2 | 0.924 ± 0.145 |
| 3 | 1.022 ± 0.160 | 3 | 1.611 ± 0.260 | 3 | 1.161 ± 0.182 |
| 4 | 1.202 ± 0.188 | 4 | 1.841 ± 0.288 | 4 | 1.766 ± 0.276 |
| 5 | 1 ± 0.157 | 5 | 1.837 ± 0.287 | 5 | 2.273 ± 0.356 |
| $\Delta\eta$ | | $\Delta\eta$ | | $\Delta\eta$ | |
| 1 | | 1 | 0.948 | 1 | 1.722 |
| 2 | 4.387 ± 4.387 | 2 | 1.004 ± 0.295 | 2 | 1.499 ± 0.652 |
| 3 | 3.769 ± 1.112 | 3 | 1.026 ± 0.445 | 3 | 1.716 ± 0.774 |
| 4 | 3.76 ± 1.126 | 4 | 1.004 ± 0.351 | 4 | 1.697 ± 0.704 |
| 5 | 3.919 ± 1.387 | 5 | 1.016 ± 0.426 | 5 | 1.868 ± 0.895 |
| 6 | 3.955 ± 0.034 | 6 | 1.020 ± 0.382 | 6 | 1.996 ± 0.971 |
| 7 | 4.071 ± 1.334 | 7 | 1.030 ± 0.414 | 7 | 2.121 ± 1.087 |
| 8 | 4.506 ± 1.469 | 8 | 1.026 ± 0.497 | 8 | 1.887 ± 0.714 |
| 9 | 4.283 ± 0.714 | 9 | 1.040 ± 0.592 | 9 | 1.989 ± 0.785 |
| 10 | 4.727 ± 1.345 | 10 | 1.060 ± 0.663 | 10 | 2.093 ± 1.345 |
| $\lambda=161 \pm 0.019$ | | $\lambda=280 \pm 0.041$ | | $\lambda=90 \pm 0.036$ | |
| $n=3$ | | $n=3$ | | | |
| $A=10-4$ | | $A=10-4$ | | | |
| REA55 | | REA66 | | | |
| D | $\Delta\eta$ | D | $\Delta\eta$ | | |
| 1 | 0.809 ± 0.127 | 1 | | | |
| 2 | 1.350 ± 0.211 | 2 | 1.220 ± 0.191 | | |
| 3 | 1.738 ± 0.272 | 3 | 1.085 ± 0.170 | | |
| 4 | 1.755 ± 0.275 | 4 | 1.248 ± 0.195 | | |
| 5 | 1.443 ± 0.226 | 5 | 1.585 ± 0.248 | | |
| $\Delta\eta$ | | $\Delta\eta$ | | | |
| 1 | | 1 | | | |
| 2 | 2.276 ± 1.530 | 2 | | | |
| 3 | 3.006 ± 1.264 | 3 | | | |
| 4 | 2.495 ± 0.303 | 4 | 4.909 ± 4.909 | | |
| 5 | 2.613 ± 0.844 | 5 | 4.157 ± 0.949 | | |
| 6 | 3.033 ± 1.067 | 6 | 4.312 ± 0.823 | | |
| 7 | 2.986 ± 0.945 | 7 | 4.100 ± 4.100 | | |
| 8 | 2.644 ± 0.871 | 8 | 5.693 ± 5.693 | | |
| 9 | 2.829 ± 1.205 | 9 | 3.280 ± 0.460 | | |
| 10 | 2.795 ± 1.153 | 10 | 4.872 ± 4.872 | | |
| $\lambda=140 \pm 0.036$ | | $\lambda=168 \pm 0.022$ | | | |

ANÁLISIS MATEMÁTICO DEL RUIDO ELECTROQUÍMICO.

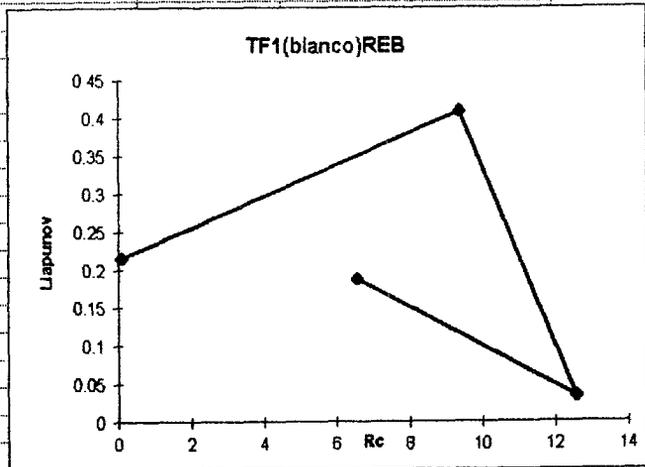
| | | | | | |
|-------|----------------------------|-------|----------------------------|-------|--------------------------|
| REB11 | | REB33 | | REB44 | |
| D | $\Delta\eta$ | D | $\Delta\eta$ | D | $\Delta\eta$ |
| 1 | | 1 | 0.953 ± 0.179 | 1 | 0.883 ± 0.138 |
| 2 | 1.404 ± 0.221 | 2 | 1.418 ± 0.267 | 2 | 0.904 ± 0.141 |
| 3 | 1.105 ± 0.174 | 3 | 1.292 ± 0.243 | 3 | 1.73 ± 0.271 |
| 4 | 1.503 ± 0.237 | 4 | 1.129 ± 0.212 | 4 | 3.087 ± 0.483 |
| 5 | 1.563 ± 0.247 | 5 | 1.344 ± 0.253 | 5 | 3.7 ± 0.579 |
| | Δt | | Δt | | Δt |
| 1 | | 1 | 1.595 ± 1.46 | 1 | 1.55 ± 1.45 |
| 2 | | 2 | 1.958 ± 0.133 | 2 | 1.841 ± 0.196 |
| 3 | | 3 | 2.792 ± 0.196 | 3 | 2.788 ± 0.226 |
| 4 | 4.923 ± 4.923 | 4 | 3.181 ± 0.283 | 4 | 3.133 ± 0.493 |
| 5 | 5.261 ± 5.261 | 5 | 3.553 ± 0.257 | 5 | 3.718 ± 0.673 |
| 6 | 4.583 ± 0.996 | 6 | 3.947 ± 0.241 | 6 | 3.831 ± 0.474 |
| 7 | 5.739 ± 0.066 | 7 | 4.394 ± 0.413 | 7 | 4.279 ± 0.553 |
| 8 | 3.436 ± 0.699 | 8 | 3.871 ± 0.544 | 8 | 4.66 ± 0.575 |
| 9 | 4.566 ± 0.204 | 9 | 4.099 ± 0.576 | 9 | 5 ± 0.568 |
| 10 | 4.849 ± 0.306 | 10 | 4.314 ± 0.595 | 10 | 5.263 ± 0.56 |
| | $\lambda = 2.15 \pm 0.026$ | | $\lambda = 4.09 \pm 0.046$ | | $\lambda = 90 \pm 0.033$ |
| REB56 | | REB66 | | | |
| D | $\Delta\eta$ | D | $\Delta\eta$ | | |
| 1 | 0.921 ± 0.144 | 1 | 0.236 ± 0.037 | | |
| 2 | 1.404 ± 0.22 | 2 | 1.073 ± 0.188 | | |
| 3 | 0.792 ± 0.124 | 3 | 1.065 ± 0.167 | | |
| 4 | 1 | 4 | 1.541 ± 0.241 | | |
| 5 | 1 | 5 | 1.672 ± 0.262 | | |
| | Δt | | Δt | | |
| 1 | | 1 | | | |
| 2 | | 2 | | | |
| 3 | 4.229 ± 4.229 | 3 | 4.735 ± 4.735 | | |
| 4 | 4.683 ± 4.683 | 4 | 4.092 ± 1.043 | | |
| 5 | 4.096 ± 1.061 | 5 | 5.321 ± 0.16 | | |
| 6 | 5.352 ± 0.205 | 6 | 3.889 ± 0.091 | | |
| 7 | 5.61 ± 5.61 | 7 | 4.424 ± 0.059 | | |
| 8 | 4.166 ± 0.014 | 8 | 5.897 ± 5.897 | | |
| 9 | 4.536 ± 0.072 | 9 | 5.901 ± 0.961 | | |
| 10 | 6.015 ± 6.015 | 10 | 6.071 ± 6.071 | | |
| | $\lambda = 0.33 \pm .029$ | | $\lambda = 1.88 \pm 0.024$ | | |

ANALISIS MATEMATICO DEL RUIDO ELECTROQUIMICO.

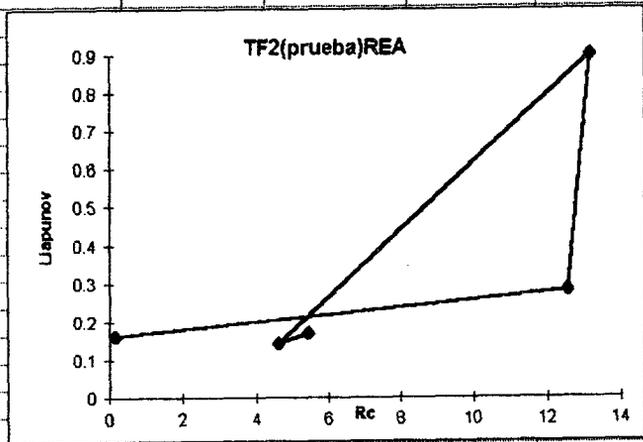
| | | | | | |
|---------------------------|---------------|--------------------------|---------------|--------------------------|---------------|
| REP11 | | REP33 | | REP44 | |
| D | Δt | D | Δt | D | Δt |
| 1 | 0.983 ± 0.154 | 1 | 0.806 ± 0.126 | 1 | 0.694 ± 0.109 |
| 2 | 1.029 ± 0.161 | 2 | 0.892 ± 0.14 | 2 | 1.619 ± 0.253 |
| 3 | 1.085 ± 0.17 | 3 | 1.404 ± 0.22 | 3 | 1.522 ± 0.238 |
| 4 | 1.263 ± 0.198 | 4 | 2.059 ± 0.322 | 4 | 1 ± 0.157 |
| 5 | 1.322 ± 0.207 | 5 | 2.193 ± 0.343 | 5 | 0.807 ± 0.126 |
| Δt | Δt | Δt | Δt | Δt | Δt |
| 1 | 2.378 ± 0.987 | 1 | | 1 | |
| 2 | 3.46 ± 1.281 | 2 | | 2 | |
| 3 | 3.749 ± 1.533 | 3 | 4.968 ± 4.968 | 3 | 5.408 ± 5.408 |
| 4 | 4.092 ± 1.686 | 4 | 5.44 ± 5.44 | 4 | 3.318 ± 0.533 |
| 5 | 4.223 ± 1.74 | 5 | 4.822 ± 0.943 | 5 | 4.812 ± 4.812 |
| 6 | 4.338 ± 1.959 | 6 | 4.507 ± 0.215 | 6 | 4.264 ± 0.047 |
| 7 | 4.384 ± 1.935 | 7 | 5.168 ± 1.346 | 7 | 5.182 ± 0.725 |
| 8 | 4.446 ± 2.004 | 8 | 4.407 ± 0.862 | 8 | 5.203 ± 0.302 |
| 9 | 3.382 ± 0.81 | 9 | 5.258 ± 0.573 | 9 | 5.199 ± 5.199 |
| 10 | 3.405 ± 0.81 | 10 | 5.799 ± 5.799 | 10 | 5.521 ± 5.521 |
| $\lambda=0.012 \pm 0.006$ | | $\lambda=2.44 \pm 0.057$ | | $\lambda=.323 \pm 0.036$ | |
| REP55 | | REP66 | | | |
| D | Δt | D | Δt | | |
| 1 | 0.792 ± 0.124 | 1 | 0.825 ± 0.13 | | |
| 2 | 1.345 ± 0.211 | 2 | 1.416 ± 0.223 | | |
| 3 | 1.633 ± 0.256 | 3 | 1.322 ± 0.208 | | |
| 4 | 1.672 ± 0.262 | 4 | 1.585 ± 0.25 | | |
| 5 | 1.79 ± 0.28 | 5 | 1.538 ± 0.243 | | |
| Δt | Δt | Δt | Δt | | |
| 1 | | 1 | | | |
| 2 | 2.893 ± 1.49 | 2 | | | |
| 3 | 2.532 ± 0.231 | 3 | | | |
| 4 | 3.117 ± 0.266 | 4 | | | |
| 5 | 3.485 ± 0.003 | 5 | 6.566 ± 6.566 | | |
| 6 | 3.674 ± 0.623 | 6 | | | |
| 7 | 3.671 ± 0.428 | 7 | 4.867 ± 4.867 | | |
| 8 | 3.933 ± 0.493 | 8 | 4.962 ± 4.962 | | |
| 9 | 4.185 ± 0.484 | 9 | 5.037 ± 5.037 | | |
| 10 | 4.44 ± 0.567 | 10 | 4.315 ± 0.809 | | |
| $\lambda=0.88 \pm 0.044$ | | $\lambda=.349 \pm 0.052$ | | | |

Relación entre Tf y coeficiente de Liapunov

| Rapidez de Corrosión(Rc) mm/año | Coefficiente de Liapunov(λ) REB |
|---------------------------------|---|
| 0.009445 | 0.215 |
| 0.090631 | 0.215 |
| 9.398677 | 0.409 |
| 12.59005 | 0.033 |
| 6.568173 | 0.188 |
| 4.912115 | 0.188 |

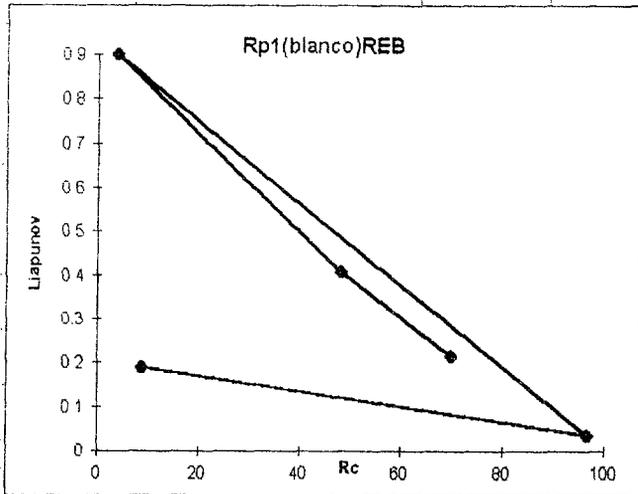


| Rapidez de Corrosión(Rc) mm/año | Coefficiente de Liapunov(λ) REA |
|---------------------------------|---|
| 0.141515 | 0.161 |
| 0.187888 | 0.161 |
| 12.54685 | 0.28 |
| 13.1804 | 0.9 |
| 4.646251 | 0.14 |
| 5.439049 | 0.168 |
| 5.225605 | 0.168 |

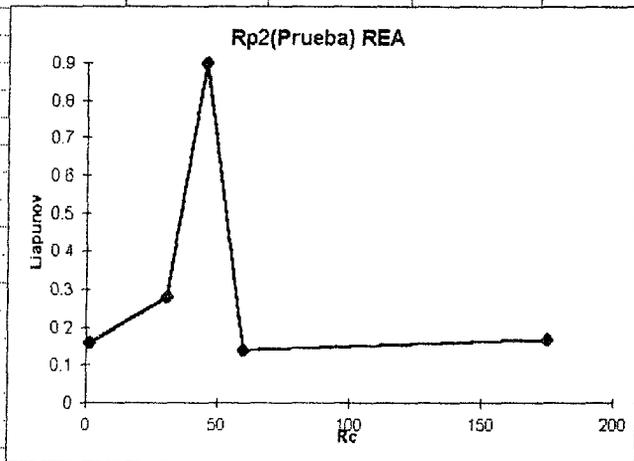


Relación entre Rp y coeficiente de Liapunov

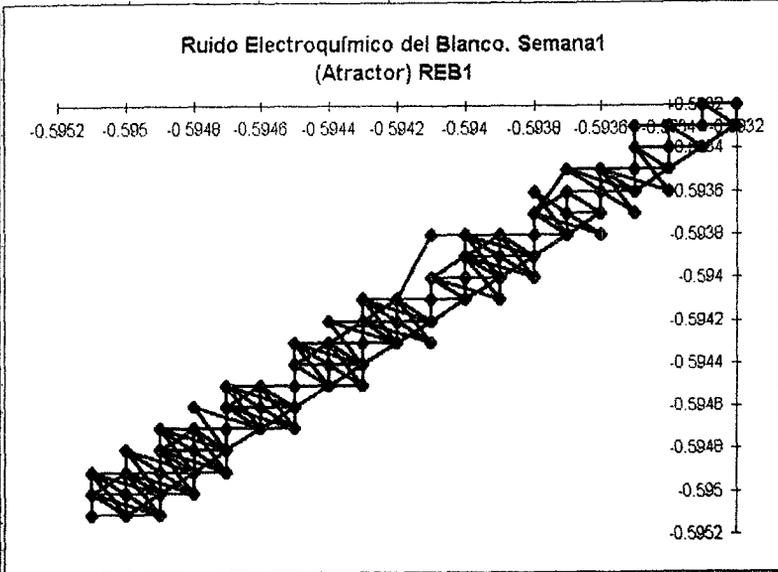
| Rapidez de Corrosión(Rc) mm/año | Coefficiente de Liapunov(λ) REB |
|------------------------------------|--|
| 0.5922 | 0.215 |
| 69.8 | 0.215 |
| 48.31914 | 0.409 |
| 3.842649 | 0.9 |
| 96.83342 | 0.033 |
| 8.808666 | 0.188 |
| 5.468982 | 0.188 |



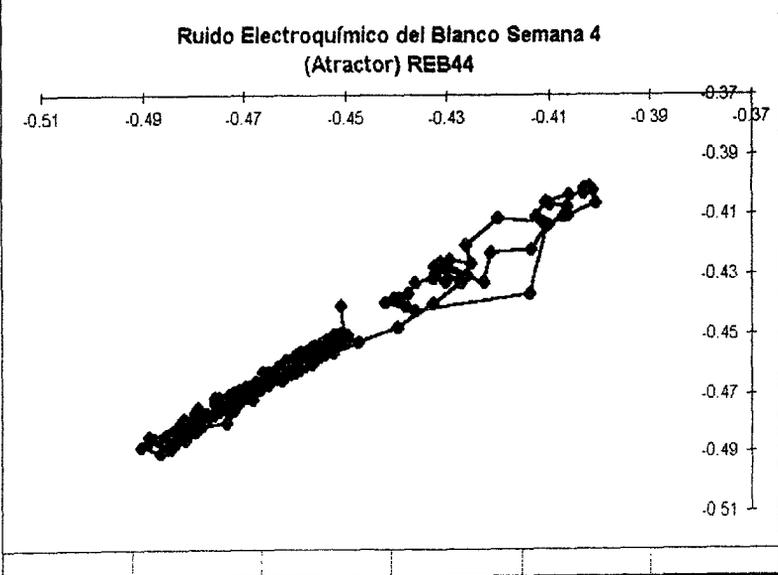
| Rapidez de Corrosión(Rc) mm/año | Coefficiente de Liapunov(λ) REA |
|------------------------------------|--|
| 4.782 | 0.161 |
| 1.205126 | 0.161 |
| 31.10592 | 0.28 |
| 45.73576 | 0.9 |
| 60.10264 | 0.14 |
| 175.4063 | 0.168 |
| 195.2234 | 0.168 |



reb1

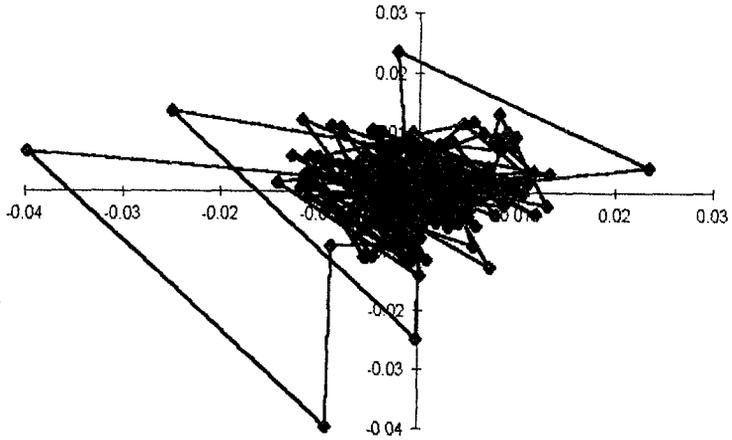


reb4



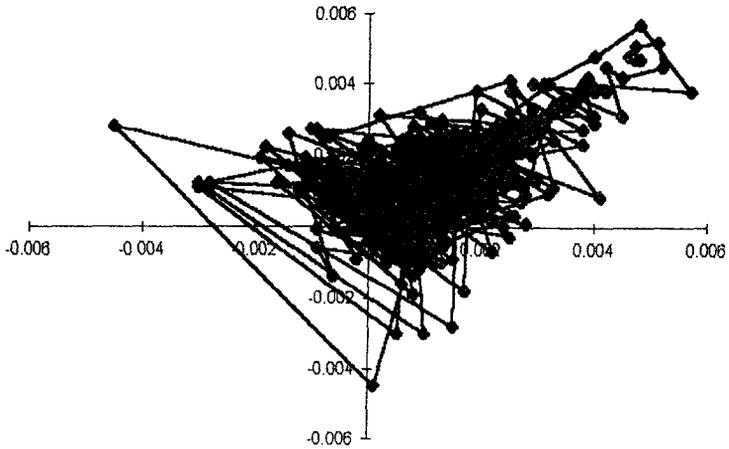
rep3

Ruido Electroquímico del platino Semana 3
(Atractor) REP3



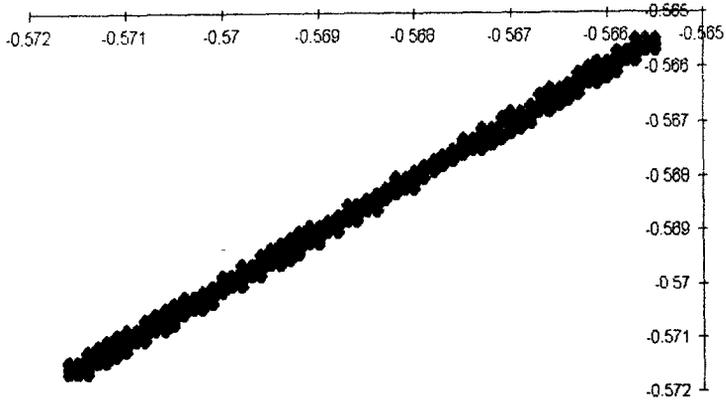
rep4

Ruido Electroquímico del Platino Semana 4
(Atractor) REP4



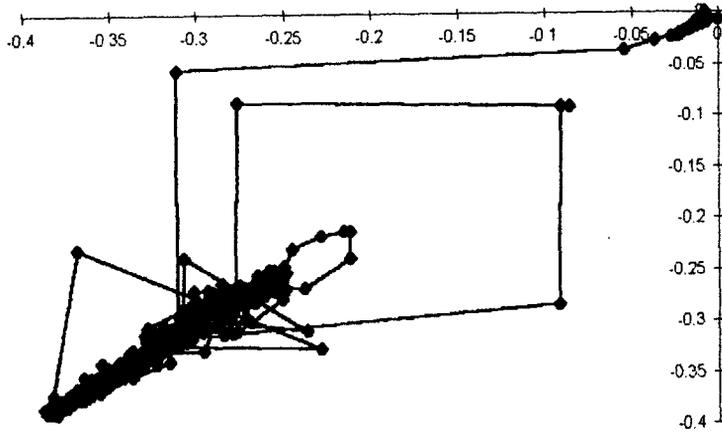
REA1

Ruido Electroquímico del Acero
(Atractor) REA1



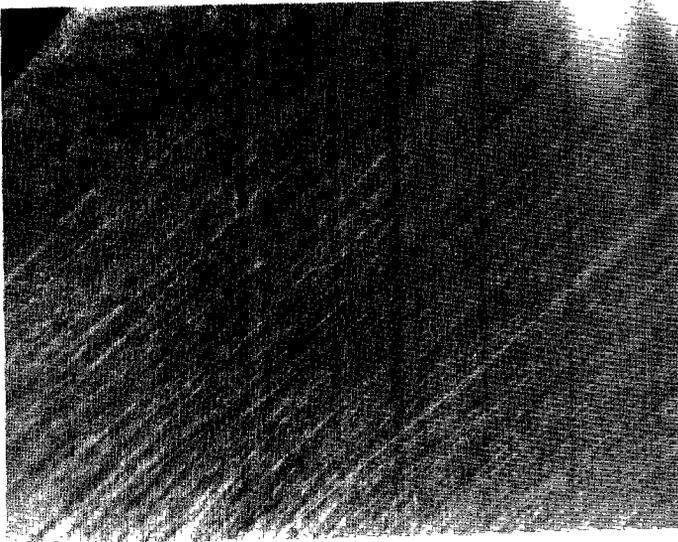
rea4

Ruido Electroquímico del Acero Semana 4.
(Atractor) REA4

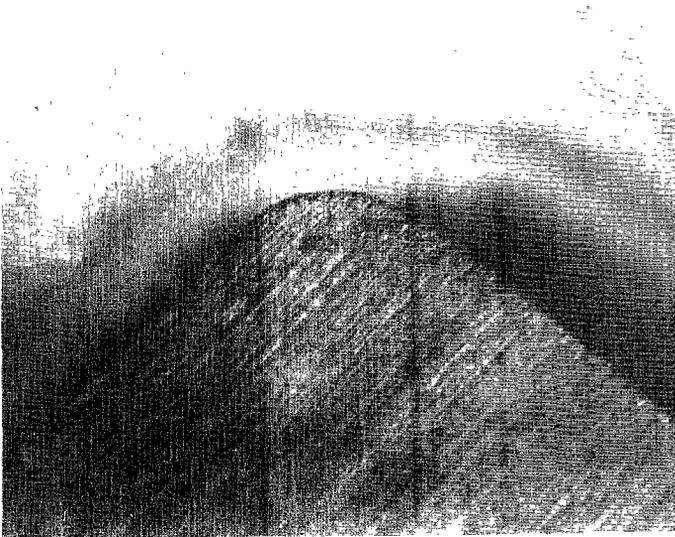


ANEXO V

Las siguiente serie de fotografías fueron tomadas por el T.A. Rodolfo Robles Gómez en el Laboratorio de Microscopía electrónica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

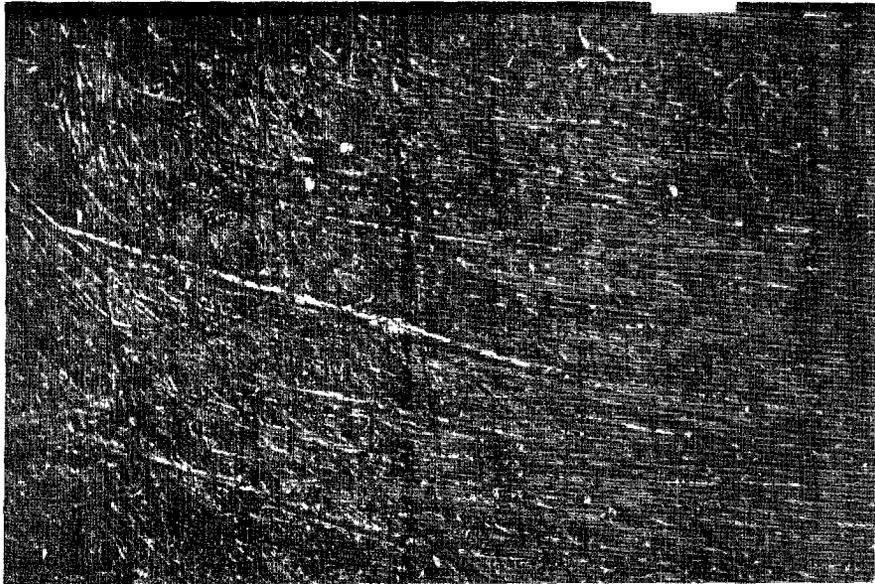
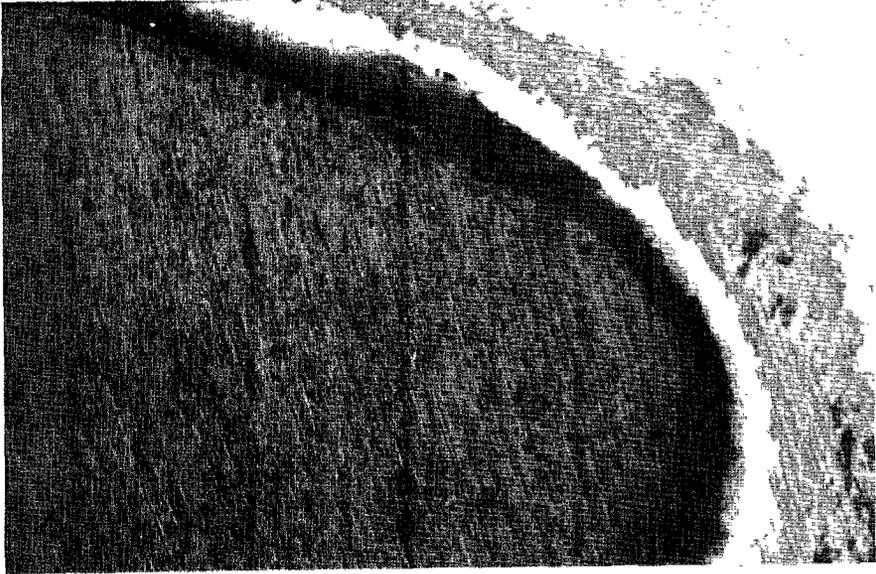


1

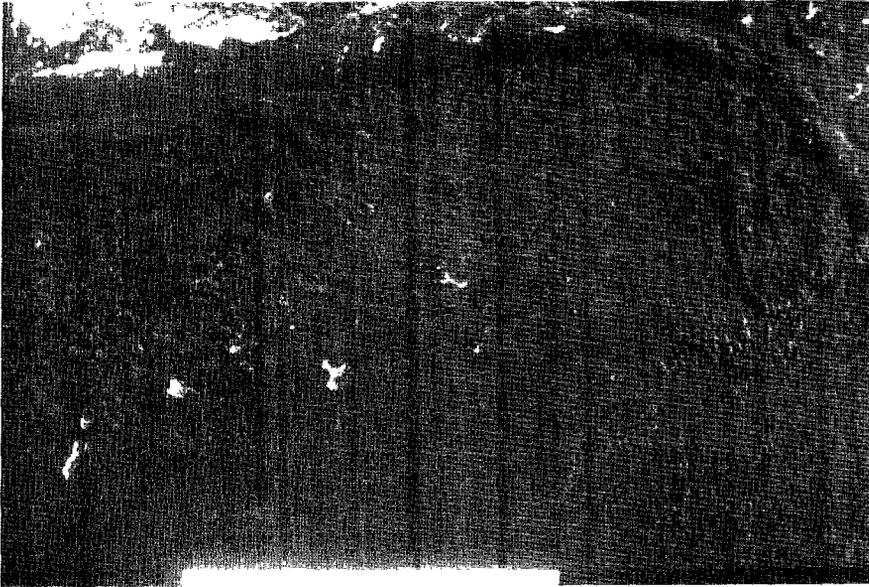


2

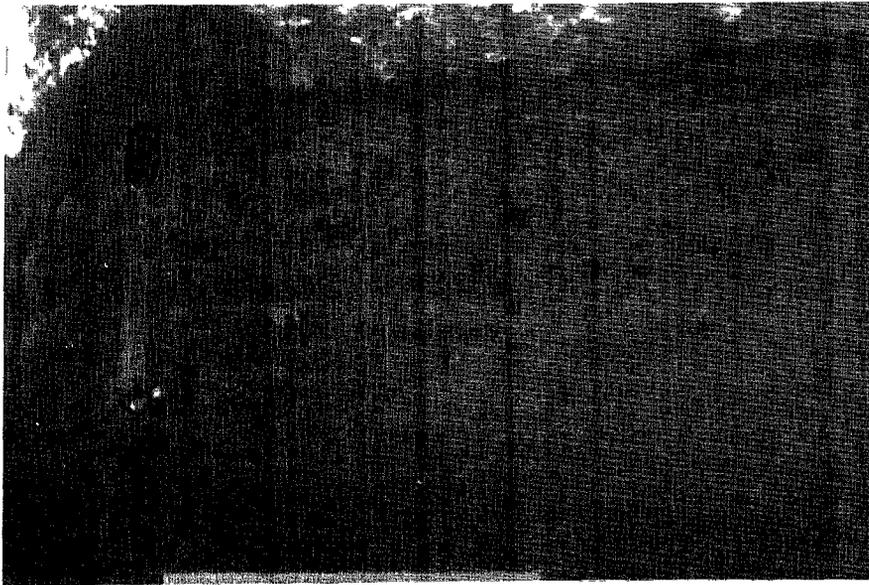
En las fotos 1 y 2 se puede apreciar el estado original de las probetas de acero 1010 previas a cualquier ensayo (45X)



En la foto 3 se puede observar la probeta que se utilizó como blanco (45X), en la foto 4 se observa la misma probeta a 100 X



5

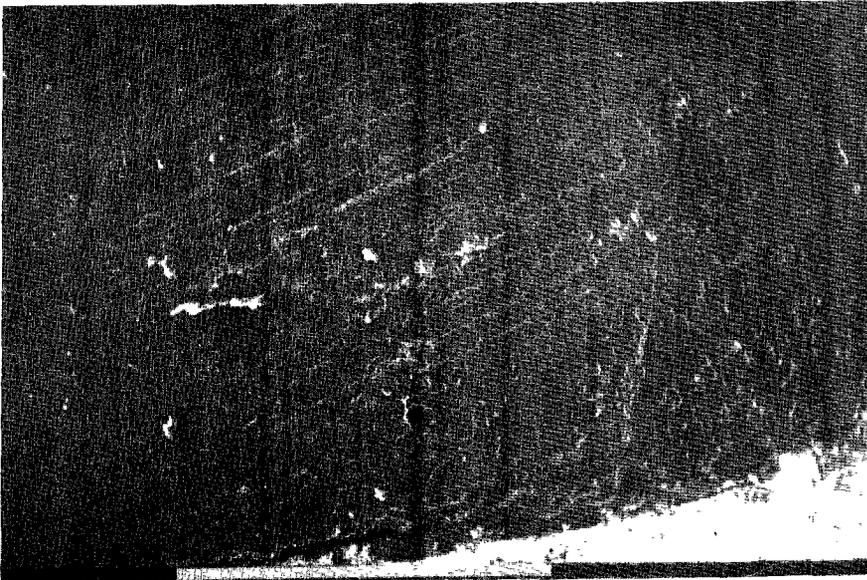


6

En las fotos 5 y 6 se observan las probetas posteriores al ensayo de 6 semanas por la técnica de Pendientes de Tafel (45X)



7



8

En las fotos 7 y 8 se observan las probetas posteriores al ensayo de 6 semanas por la técnica de Resistencia a la Polarización (45 X)

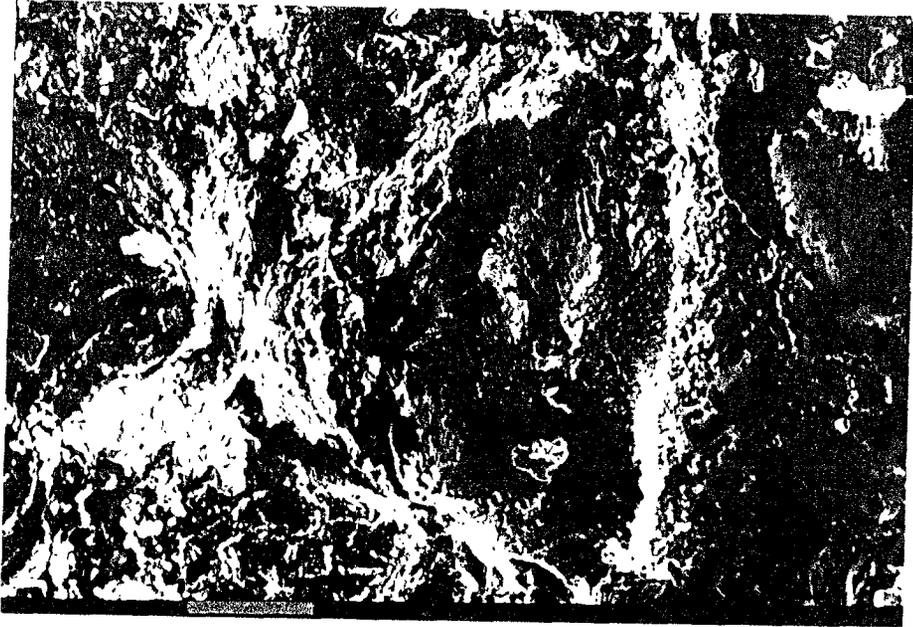


9

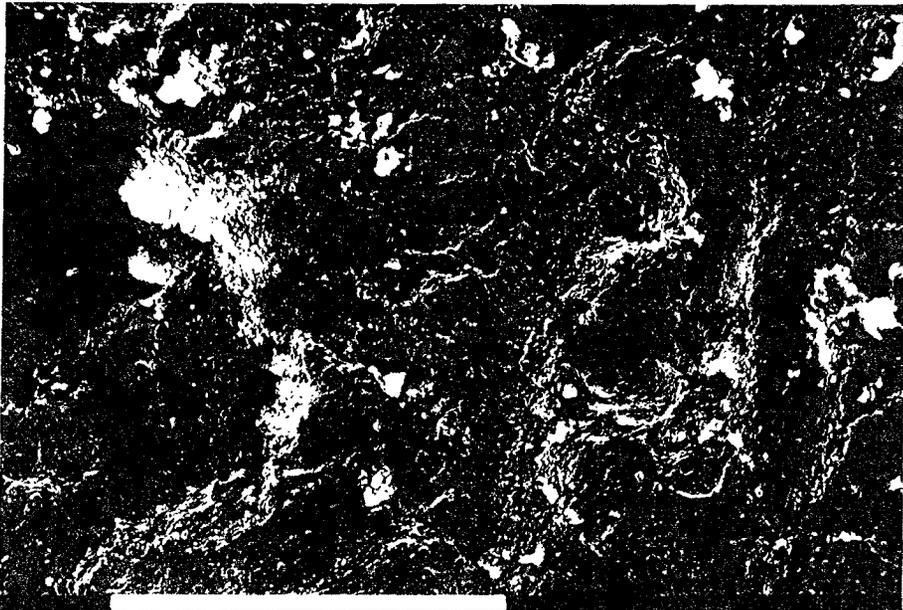


10

En las fotos 9 y 10 se puede apreciar el estado original de la probeta previa a cualquier ensayo (1000X).

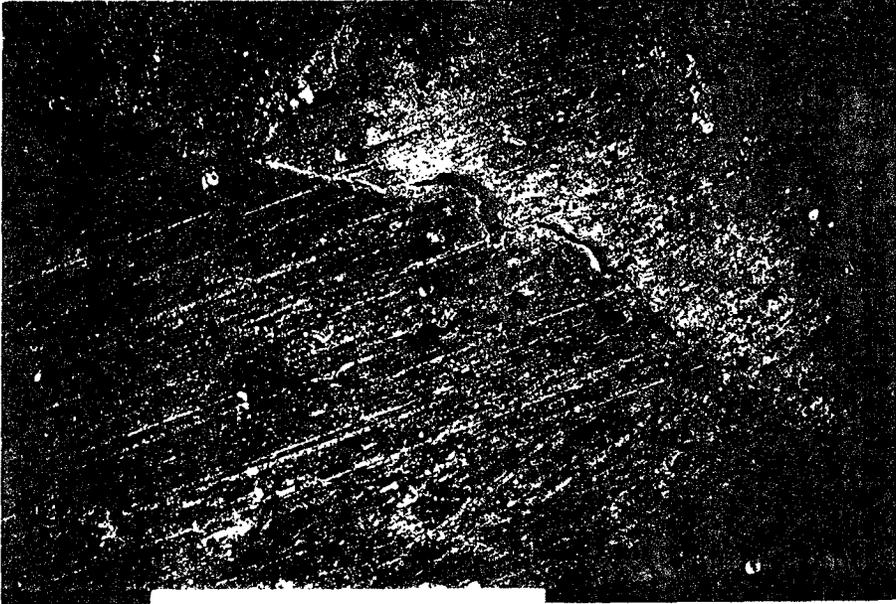


11

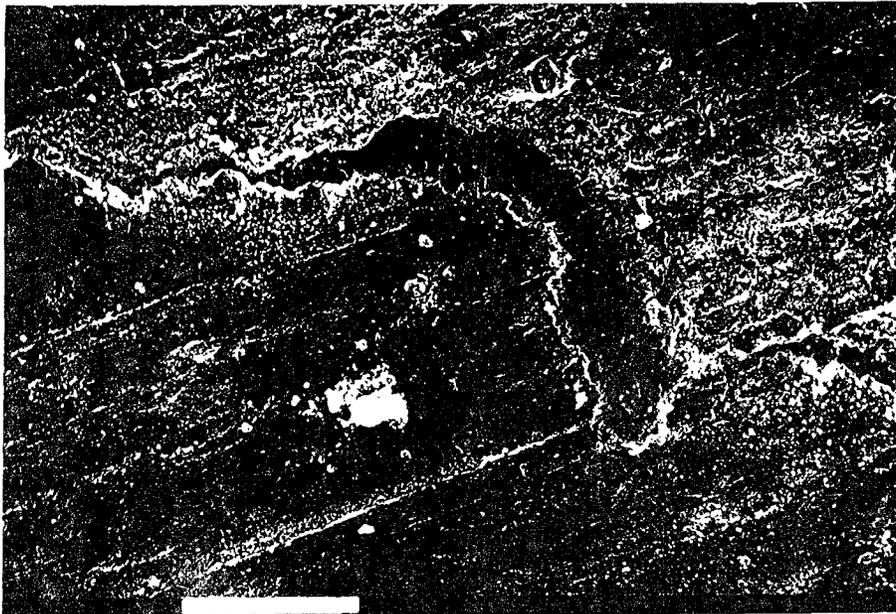


12

En las fotos 11 y 12 se observan las probetas posteriores al ensayo de 6 semanas por la técnica de Resistencia a la Polarización (1000X)



13

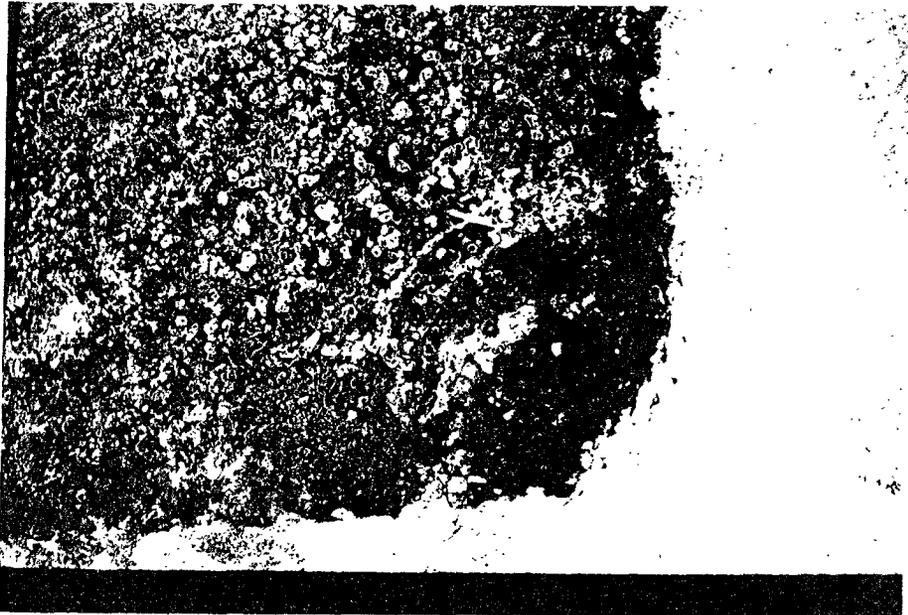


14

En la foto 13 se puede apreciar la vista del centro de una probeta posterior al ensayo de 6 semanas por la técnica de Pendientes de Tafel (45X), en la foto 14 se aprecia el detalle de la foto 13 (1000X)

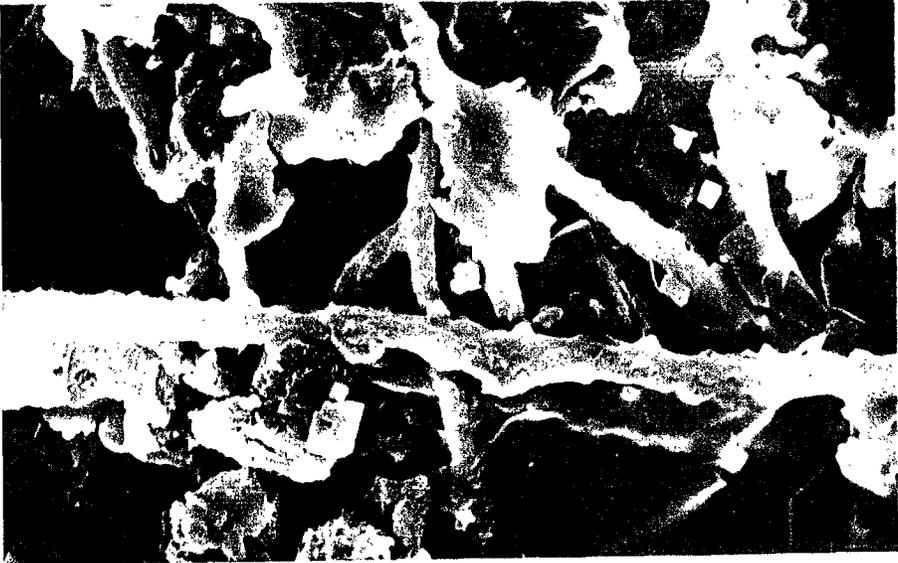


15



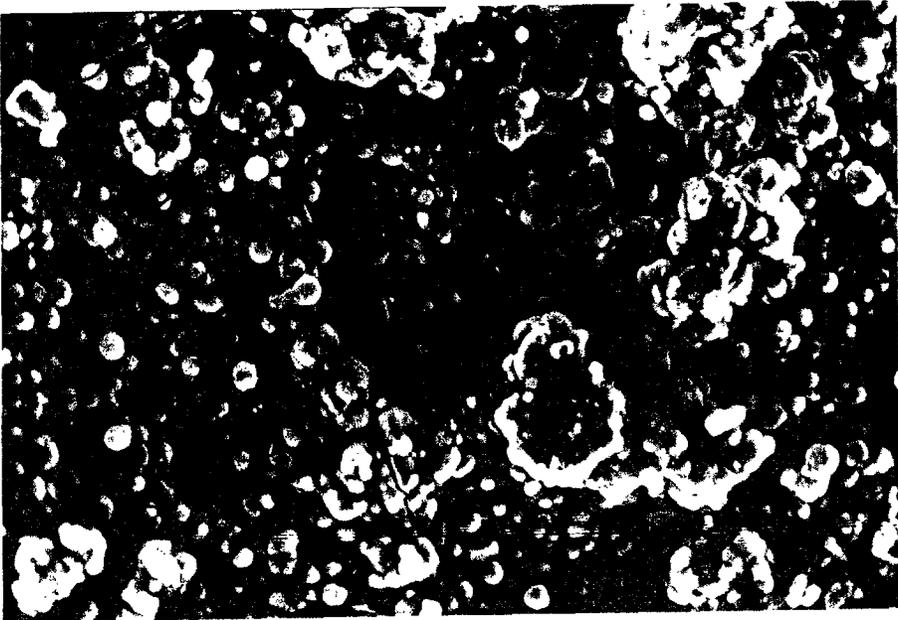
16

En las fotos 15 y 16 se observan las probetas posteriores al ensayo de 6 semanas por la técnica de Resistencia a la Polarización (45X)



17

En la foto 17 a la probeta analizada por Resistencia a la Polarización, se le aprecia la formación de una "capa" semifracturada y en la parte superior de ésta, filamentos aparentemente de hongos (2000X)



18

En la foto 18 de la misma probeta se enfoca una de estas "capas" que presenta un orificio, por donde se puede apreciar, la colonización bacteriana (300X)

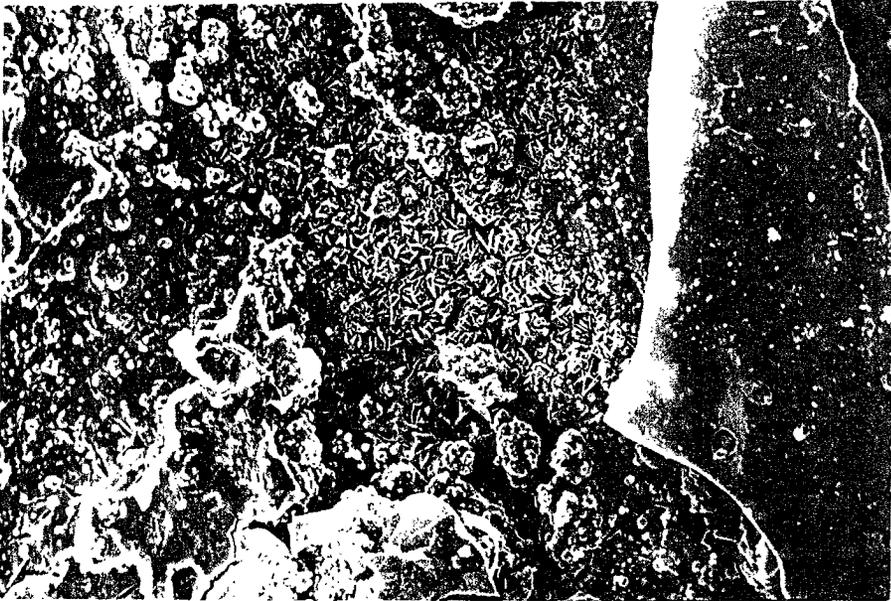


19



20

En la foto 19 (3000X) y 20 (3500X) se aprecian detalles de la foto 18.

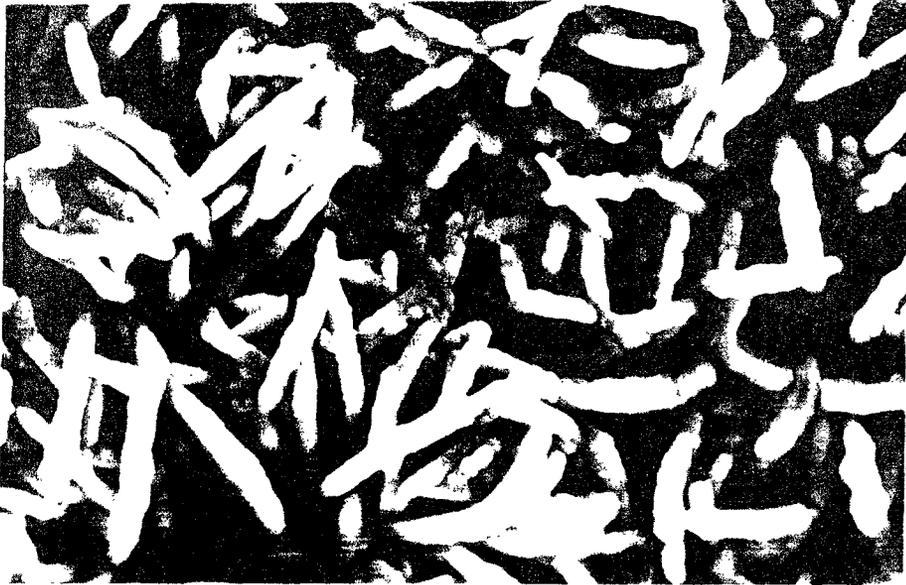


21



22

En la foto 21 se aprecia otra zona de la misma probeta donde se observa la "capa" rota y bajo ella la colonización rotunda por *Desulfovibrio Desulfuricans* (300X), en la foto 22 (1000X) y 23 (3000X) se aprecian detalles de la foto 21.



23



24

En la foto 24 analizada por la técnica de Pendiente de Tafel (1000X) se puede apreciar un modo diferente de colonización, se logran apreciar microorganismos (aparentemente *Desulfovibrio Desulfuricans*) pero aislados, unidos a un sustrato, con formación de sales cristalinas a su alrededor.



25



26

En la secuencia de fotos 25 (2000X), 26 (3000X) y 27 (4500X) se aprecian detalles de la foto 24.



27



28

En la foto 28(2000X) se aprecia algo similar a la foto 24 (colonización no muy diseminada y formación de sales cristalinas)



29

En la foto 29 (4500X) se aprecia en detalle la foto 28.