



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MEXICO

00582
30
UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA DEL
ACERO AISI 304 EN UNA CENTRAL
GEOTERMOELÉCTRICA

T E S I S

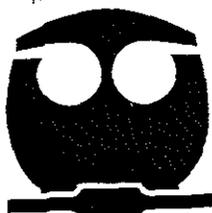
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
(INGENIERÍA QUÍMICA)

QUE PRESENTA

M. en ING. RUBÉN TORRES SÁNCHEZ

ASESOR

DR. LORENZO MARTÍNEZ GÓMEZ



MÉXICO, D.F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

SEPTIEMBRE 2002



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 esta 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.

Con Amor a mi Familia:

Mi esposa Raque.

Mis hijos Rube,

Rody

y Rosy†

AGRADECIMIENTOS:

Al Dr. Lorenzo Martínez Gómez

Por su asesoría y apoyo para la realización del presente trabajo.

A los Doctores Juan Genescá Llongueras y Ramiro Pérez Campos, integrantes del Comité Tutorial, por sus consejos y apoyo durante el desarrollo del presente trabajo.

Al Dr. Gerardo Hiriart Le Bert, Gerente del Área de Geotermia de la Comisión Federal de Electricidad, por su decidido apoyo para el desarrollo del presente trabajo.

Al CONACYT por el apoyo otorgado.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por el apoyo y facilidades para la realización de este trabajo.

A mis compañeros del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas.

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
P r e s e n t e.

Me es grato informarle que el alumno **RUBEN TORRES SANCHEZ** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas (Ingeniería Química) (Clave 582), ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Rodolfo Quintero Ramírez (IMP)
Primer Vocal:	Dr. Juan Genescá Llongueras (FQ)
Segundo Vocal:	Dr. Rafael Vázquez Duhalt (IBT)
Tercer Vocal:	Dr. José Luis Albarrán Gómez (CCF)
Secretario:	Dr. Eduardo Bárzana García (FQ)
Primer Suplente:	Dr. Ramiro Pérez Campos (CCF)
Segundo Suplente:	Dr. Manuel Guadalupe Amaya Malpica (IMP)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 3 de abril de 2002

El Coordinador


DR. JESÚS RIVERA RODRÍGUEZ

C c p. Integrantes del Jurado
C c p. Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química
C c p. Interésado
*ggm

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ÍNDICE

CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA DEL ACERO AISI 304 EN UNA CENTRAL GEOTERMOELÉCTRICA.

	Página
INDICE GENERAL-----	I
INDICE DE FIGURAS-----	V
INDICE DE TABLAS-----	XI
RESUMEN-----	XII
OBJETIVOS-----	XIV

CAPÍTULO I

1.1.- INTRODUCCIÓN-----	1
1.2.- CORROSIÓN POR PICADO-----	4
1.2.1.- PROCESOS ANÓDICOS Y CATÓDICOS-----	7
1.2.2.- CONCEPTOS BASICOS DE PASIVIDAD-----	11
1.2.3.- PELICULAS PASIVANTES-----	13
1.2.4.- PELICULAS DE ÓXIDO FORMADO EN HIERRO POR EL AIRE-----	14
1.2.5.- PELÍCULA PASIVANTE EN ACERO INOXIDABLE-----	15
1.2.6.- PRESENCIA DE AGUA EN LA PELÍCULA PASIVA-----	16
1.2.7.- MEDIDA DE LA SUSCEPTIBILIDAD DE PICADO-----	16
1.2.8.- SITIOS DE NUCLEACIÓN DE LAS PICADURAS-----	16
1.3.- GEOQUÍMICA DEL CAMPO GEOTERMOELÉCTRICO "LOS AZUFRES, MICH"-----	18
1.3.1.- EL POZO AZ22-----	20
1.4.- CORROSIÓN INDUCIDA POR MICROORGANISMOS-----	21
1.4.1.- CLASIFICACIÓN DE LAS BACTERIAS-----	23
1.4.2.- CLASIFICACIÓN DE ALGUNAS BACTERIAS EN CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA-----	24
1.4.3.- CICLOS GEOQUÍMICOS PROMOVIDOS POR MICROORGANISMOS-----	26
1.4.3.1.-CICLO DE AZUFRE-----	27
1.4.3.2.- CICLO DEL HIERRO-----	28

1.4.4.- MECANISMOS DE BIODETERIORO.....	30
1.4.4.1.- PRODUCCION DE ACIDOS.....	30
1.4.4.2.- ALCOHOLES.....	31
1.4.5.- BIOPELÍCULAS (BIOFILMS).....	31
1.5.- CORROSION ANAERÓBICA.....	34
1.5.1.- ALGUNAS BACTERIAS ASOCIADAS CON LA CORROSION.....	36
1.5.1.1.- BACTERIAS REDUCTORAS DE SULFATOS	37
1.5.1.2.- BIOQUIMICA DE BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS.....	38
1.5.1.3.- BACTERIAS TERMOFILAS.....	39

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1.- CONDICIONES DEL CAMPO.....	42
2.2.- CÁMARAS DE CORROSIÓN.....	43
2.2.1.-DESCRIPCIÓN DE LAS CÁMARAS EN EL CONDENSADOR.-	45
2.2.2 DESCRIPCIÓN DE LAS CÁMARAS PARA BOCA DE POZO.....	46
2.3.- LA MICROESTRUCTURA.....	49
2.4.-COLECTA DE MUESTRAS:.....	51
2.5.- PREPARACION DE LAS PRUEBAS.....	51
2.6.- PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA SU EXPOSICIÓNEN EL CAMPO.....	52
2.6.1 CAMARAS DEL CONDENSADOR.....	52
2.7.2 CAMARAS PARA BOCA DE POZO.....	52
2.7.- TECNICAS DE MUESTREOS DE CONDENSADOS.....	54

2.8.- TECNICAS DE CULTIVOS.....	54
2.8.1.- MEDIOS DE CULTIVOS.....	55
2.8.2.- MEDIO GENERAL DE CRECIMIENTO:.....	55
2.8.3.- MEDIOS DE ENRIQUECIMIENTO Y AISLAMIENTO.....	56
2.8.4.- MEDIO DE MANTENIMIENTO.....	56
2.8.5.- TÉCNICAS DE AISLAMIENTO.....	56
2.8.6.- TÉCNICAS DE IDENTIFICACIÓN.....	57
2.9.- TECNICAS DE EXPOSICION DE MUESTRAS EN EL LABORATORIO.....	58
2.9.1.- MUESTRAS SANDWICH.....	58
2.10.- PRUEBAS ELECTROQUIMICAS.....	59
2.10.1.- CURVAS POTENCIODINAMICAS.....	60
2.11.- MICROSCOPIA ÓPTICA Y ELECTRÓNICA.....	61
2.11.1.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA OBSERVACIÓN EN MICROSCOPIA ÓPTICA Y ELECTRÓNICA.....	62
2.11.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.....	62
2.11.3.- MICROSCOPIA ÓPTICA.....	62

CAPITULO 3

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1.- AISLAMIENTO E IDENTIFICACION DE BACTERIAS EN EL CAMPO GEOTERMOELECTRICO LOS AZUFRES.....	63
3.2.- MICROSCOPIA ÓPTICA.....	63
3.3.- AISLAMIENTO E IDENTIFICACIÓN DE BACTERIAS BSR MESÓFILAS DE 40°C.....	68
3.4.- AISLAMIENTO E IDENTIFICACIÓN DE BACTERIAS DE 50°C.....	69
3.5.- AISLAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE BACTERIAS DE 70°C.--	70
3.6.- AISLAMIENTO E IDENTIFICACIÓN DE BACTERIAS DE 90°C.....	72
3.7.- CORROSION EN LAS CAMARAS INSTALADAS EN EL CONDENSADOR SUPERFICIAL.....	73

3.8.- CORROSIÓN EN LAS MUESTRAS DE LA CÁMARAS A BOCA	
DE POZO.....	77
3.9.- ESPECTROS EDS DE LOS DEPÓSITOS EN LAS PICADURAS----	82
3.10. EXPOSICION DE MUESTRAS EN EL LABORATORIO.....	87
3.11. MICROESTRUCTURA DEL ACERO INOXIDABLE AISI 304 Y	
LA CORROSIÓN INDUCIDA POR BACTERIAS	91
3.12.- COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL ACERO AISI 304--	98
3.13.- VELOCIDADES DE CORROSION.....	105
CONCLUSIONES.....	109
RECOMENDACIONES.....	112

APÉNDICES

A1.- OTRAS CURVAS POTENCIODINÁMICAS DEL ACERO AISI 304----	113
A2.- COMPOSICIÓN DE MEDIOS DE CULTIVO.....	117
A3.- PRUEBAS BIOQUIMICAS PARA <i>D. nigrificans</i> , <i>T. neutrofilus</i>	120
A4.- ARTÍCULOS PUBLICADOS EN REVISTAS ARBITRADAS, INTEGRADAS AL SCIENCE CITATION INDEX.....	121
REFERENCIAS.....	139

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1.1 Representación esquemática de curvas típicas de polarización anódica.	6
Figura 1.2.- (A).- Iniciación de una picadura, (B).- Potenciales de electrodo del hierro en presencia de una solución 10^{-2} molar de Cl^- y de $\text{pH} = 8$	10
Figura 1.3 Esquemático, diagrama de una película pasiva para describir el proceso de nucleación de de picado.	12
Figura 1.4 Ciclo del azufre.	27
Figura 1.5 Ciclo del hierro.	29
Figura 1.6.- Representación diagramática del desarrollo de un consorcio de bacterias inductoras de la corrosión en la superficie del metal	33
Figura 1.7. (A) Proceso de depolarización catódica en hierro debido a bacterias reductoras de sulfatos. (B) Depolarización catódica por microorganismos.	37
Figura 1.8.- Ciclo de la corrosión inducida por bacterias.	40
Figura 2.1 Arreglo de las cámaras instaladas en el condensador de 50 MW de la Unidad Tejamaniles.	44
Figura 2.2 . Esquema de la cámara en el condensador	44
Figura 2.3 .- Secciones transversal y longitudinal que muestran el arreglo de los tubos en las cámaras.	46
Figura 2.4.- Esquemático: Arreglo de las cuatro cámaras instaladas a boca del pozo AZ-12 del campo Geotérmico de Los Azufres, Mich.	47
Figura 2.5. Distribución de las probetas en los soportes	47
Figura 2.6 Esquemático. Vista longitudinal de una cámara instalada a boca de pozo.	48

La Figura 2.7 muestra ambas vistas, longitudinal y transversal de una cámara	49
Figura 2.8 Cámara con accesorios.	50
Figura 2.9 Identificación de las muestras expuestas en las cámaras.	50
Figura 2.10.- Cámara de anaerobiosis para inoculación de muestras en atmósferas controladas.	57
Figura 2.11 epresentación esquemática del arreglo denominado "muestras sandwich".	59
Figura 2.12- Cámara de anaerobiosis para pruebas electroquímicas.	60
Figura 3.1.- Colonia de bacterias BSR, B14COND temperatura 40°C, <i>desulfotomaculum spp</i>	64
Figura 3.2 Bacteria BSR, B-16P22, proveniente del Pozo AZ-22, temperatura 50 °C	66
Figura 3.3 <i>Desulfotomaculum nigrificans</i> Colonia convexa redonda rosa, Temperatura 50°C,	66
Figura 3.4 Colonia de la bacteria B-15CP22, del condensador, Temperatura 70 °C.	67
Figura 3.5 Colonia de la bacteria B-18CP22, del cabezal del pozo, Temperatura 90 °C.	67
Figura 3.6.- Bacteria de mesofila de 40 °C. BSR B-14COND, esporulada, del genero <i>desufotomaculum spp</i> . Microscopía óptica 1000X	68
Figura 3.7.- Bacteria BSR, B-17COND, no esporulada, temperatura 40 °C Microscopía óptica 1000x.	68
Figura 3.8.- Bacteria de colonia Blanca (B-16P22), del genero <i>Desulfotomaculum sp</i> . Temperatura 50 °C microscopía óptica, 1000X.	69

Figura 3.9 Bacilo gram-negativo, BSR, esporulado, identificada como <i>Desulfotomaculum nigrificans</i> , temperatura 50 °C.	69
Figura 3.10 Bacilo gram-negativo del género <i>desulfotomaculum spp.</i> BSR Esporulado, temperatura 50°C, microscopía óptica 1000X.	70
Figura 3.11 Bacilo Gram-negativo, BSR no esporulado, temperatura 70°C, microscopía óptica 1000X	70
Figura 3.12 Bacilo no esporulado (B-9P22) BSR, del vapor condensado del pozo AZ22 temperatura 70 °C, microscopía óptica 1000X.	71
Figura 3-13 Bacilo BSR, no esporulado del cabezal del pozo AZ22, temperatura 70 °C, microscopía óptica 1000X.	71
Figura 3.14 Bacilo Gram-negativo, BSR, no esporulado, del cabezal del pozo AZ22, temperatura 70°C, microscopía óptica 1000X.	72
Figura 3.15 (A y B) Bacilo Gram-negativo forma BSR, no esporulado, observado <i>in vitro</i> , temperatura 90°C, microscopía óptica 1000X.	72
Figura 3.16 Bacilo Gram-negativo del cabezal del pozo, a 90°C, microscopía óptica 1000X.	73
Figura 3.17 Sección del tubo de acero inoxidable AISI 304L, OD 31.75 mm del condensador.	74
Figura 3.18, Bacterias en la picadura del tubo mostrado en la Figura 3.17. Microscopía electrónica de barrido.	74
Figura 3.19 Micrografía detalle del ataque selectivo por la acción de las bacterias. A vista general de la picadura. B detalle de A. Microscopía electrónica de barrido.	75
Figura 3.20 Secuencia de micrografías de una picadura de A, hasta D en donde se encuentra la colonia de bacterias. Microscopía electrónica de barrido.	76
Figura 3.21 Bacterias de varios tipos del condensador, Microscopía electrónica de barrido.	76
Figura 3.22 Micrografía de una muestra en la cámara I después de dos meses de exposición, SEM 650X.	78
Figura 3.23 Formación de forma de montículos, característica de picaduras inducida por bacterias 200X.	79

Figura 3.24 A) Detalle del interior de una picadura, de la figura 3.23. Microscopía Electrónica de Barrido. 450X,	79
Figura 3.25, Estas micrografías presentan las formas reducidas de los óxidos de Fe .	80
Figura 3.26 muestra de acero inoxidable AISI 304 despues de 16 semanas en medio Desulfovibrio inoculado con bacteria BSR a 50°C	80
Figura 3.27 Micrografías de muestras en la cámara III	81
Figura 3.28 Espectro EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) de una picadura .	82
Figura 3.29 Espectro EDS de los depósitos de materiales en la picadura.	82
Figura 3.30.- (C) Muestra de la cámara III, (A) Espectro de un grano de la muestra, (B) Espectro de la base de la muestra.	83
Figura 3.31.- Espectro EDS de otra de las formas de los óxidos asociados a la actividad bacteriana.	84
Figura 3.32, microanálisis y mapeo de una picadura de una probeta de la cámara III.	85
Figura 3.33 Mapeo del C, O ₂ , Cr y Ni, y EDS en una picadura de una muestra de la cámara III,	86
Figura 3.34 Blancos en medio desulfovibrio modificado sin inocular, (A) 4 semanas a 50°C, (B) 8 semanas a 70°C.	88
Figura 3.35.- (A) B-12CON, bacilo esporulado, temperatura 50°C. (B) <i>Desulfotomaculum nigrificans</i> , esporulado, de 50°C, Microscopía Electrónica de Barrido 3000X.	88
Figura 3.36.- (A) Aparente inicio de picadura a los siete días de inoculada con B-15CP22, bacilo del cabezal del pozo AZ22, temperatura 70°C. (B). B8P22, bacteria del mismo origen y temperatura al anterior. Microscopía electrónica de barrido 3000X.	89
Figura 3.37 Picadura inducida por bacteria termófila de 90°C (B-18CP22) a los siete días, microscopía electrónica de barrido 3000X.	89
Figura 3.38 Picaduras inducidas por bacterias termófilas anaerobias BSR, muestras expuestas 30 días a 50°C, Microscopía Electrónica de	90

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

barrido.

Figura 3.39.- Muestras de acero inoxidable expuestas por 30 días en medio desulfovibrio modificado inoculado con bacterias BSR (A y B) B15CP22 y (C y D) B-8P22 a 70°C. microscopio electrónico de barrido	91
Figura 3.40 Micrografías del acero AISI 304, de llegada: A) expuesto por 2 mes en la cámara de corrosión I B) 4 meses en cámara de corrosión II, Microscopía óptica, ataque (HNO ₃ +HCl+Hac+Glicerina), 100X	92
Figura 3.41 Microestructura del acero AISI de llegada, A) 6 meses B) 8 meses Microscopía óptica, ataque (HNO ₃ +HCl+Hac+Glicerina), 100X.	92
Figura 3.42 Acero sensibilizado a 850°C/30 minutos A) 2 meses de exposición en la cámara I B) 4 meses de exposición en la cámara II, microscopía óptica, 100X, ataque (HNO ₃ +HCl+Hac+Glicerina)	93
Figura 3.43 Acero sensibilizado a 850°C/30 minutos A) 6 meses de exposición en la cámara III B) 8 meses de exposición en la cámara IV, microscopía óptica, 100X, ataque (HNO ₃ +HCl+Hac+Glicerina)	93
Figura 3.44 Acero "energizado con carga de 50 Kg./cm ² A) 2 meses de exposición en la cámara I B) 4 meses de exposición en la cámara I2, microscopía óptica, 100X, ataque (HNO ₃ +HCl+Hac+Glicerina)	94
Figura 3.45 Acero AISI 304, "energizado con carga 50 Kg./cm ² A) 6 meses de exposición en la cámara III B) 8 meses de exposición en la cámara IV, microscopía óptica, 100X, ataque (HNO ₃ +HCl+Hac+Glicerina)	94
Figura 3.46 Acero AISI 304, sensibilizado a 650°C/30 minutos A) 2 meses de exposición en la cámara I B) 4 meses de exposición en la cámara II, microscopía óptica, 100X, ataque (HNO ₃ +HCl+Hac+Glicerina)	95
Figura 3.47 Acero AISI 304, sensibilizado a 650°C/30 minutos A) 6 meses de exposición en la cámara I B) 8 meses de exposición en la cámara II, microscopía óptica, 100X, ataque (HNO ₃ +HCl+Hac+Glicerina)	95
Figura 3.48 (A y B) Detalles de una muestras de acero sensibilizado a 850°C por 30 min. expuestos ocho (8) meses en la cámara de corrosión IV , microscopía óptica, 1250X, Ataque (HNO ₃ +HCl+Hac+Glicerina).	96
Figura 3.49 (A y B) Detalles de una muestras de acero sensibilizado a 850°C por 30 min., expuestos ocho (8) meses en la cámara de corrosión IV , microscopía óptica, 1250X, Ataque (HNO ₃ +HCl+Hac+Glicerina).	96
Figura 3.50 (A y B) Detalles de la Figura 3.49 en donde se muestra con	97

mas detalle la forma de las picaduras, microscopía óptica, 1250X, Ataque ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{Hac} + \text{Glicerina}$).

- Figura 3.51 Curvas de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable AISI 304, en medio D2, y D3 inoculado con B-14COND a 40 °C. Velocidad de barrido 2 mV/s. 100
- Figura 3.52 Curvas de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable AISI 304, en medio Starkey, y Starkey inoculado con B-17COND a 40 °C. Velocidad de barrido 2 mV/s 101
- Figura 3.53 Curvas de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable AISI 304, en medio D3 y D3 inoculado con B-16P22 a 50 °C. Velocidad de barrido 2 mV/s. 102
- Figura 3.54 Curvas de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable AISI 304, en medio D3 y D3 inoculado con B-8P22 a 70 °C. Velocidad de barrido 2 mV/s. 103
- Figura 3.55. Velocidades de corrosión en mm/año, 104
- Figura 3.56 Potenciales de corrosión respecto del tiempo en cinco bacterias y tres temperaturas. 106
- Figura 3.57 Propuesta de nucleación y crecimiento de las picaduras inducidas por bacterias. 111
- Figura A1.1.- Curvas de polarización potenciodinámica para el acero AISI 304 en medio Starkey y Starkey inoculado con la bacteria *Desulfotomaculum nigrificans* a 50°C, velocidad de barrido 2 mV/s. 112
- Figura A1.2 Curvas de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable AISI 304, en medio D3 y D3 inoculado con B-12COND a 50 °C. Velocidad de barrido 2 mV/s. 113
- Figura A1.3 Curvas de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable AISI 304, en medio D3 y D3 inoculado con B-15CP22 a 70 °C. Velocidad de barrido 2 mV/s. 114
- Figura A1.4 Curvas de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable AISI 304, en medio D3 y D3 inoculado con B-18CP22 a 90 °C. Velocidad de barrido 2 mV/s. 115

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.- Composición química del agua separada del pozo az22 en ppm, y dos fechas de muestreos-----	20
Tabla.- 1.2.- Composición química de los gases del pozo az22.-----	20
Tabla 2 1.- Especificaciones generales y condiciones de diseño del condensador superficial de la unidad tejamaniles. -----	43
Tabla 2.2.- Composición química del acero aisi 304-----	52
Tabla 3.1.- bacterias aisladas del campo geotermoeléctrico "los azufres, mich." -64	
Tabla 3.2.- Velocidades de corrosión para el acero inoxidable AISI 304 en diferentes medios de crecimiento puro e inoculado a temperaturas de 40°C, 50°C y 70°C.-----	104

RESUMEN

En éste trabajo de investigación se presentan los resultados obtenidos en el estudio de las bacterias que inducen la corrosión en el acero inoxidable AISI 304. en el Campo Geotermoeléctrico Los Azufres, Mich., de la Comisión Federal de Electricidad.

Una revisión exhaustiva en todas las publicaciones disponibles, demostró que investigaciones como la presente, no se han realizado con el enfoque en lo relativo al estudio de la corrosión inducida por bacterias termófilas anaerobias en campos geotermoeléctricos ni a las temperaturas aquí estudiadas.

Once tipos de bacterias fueron aisladas del subsuelo del campo geotermoeléctrico a 40°C, 50°C, 70°C y 90°C, obtenidas de condensados de: el condensador superficial y del cabezal del pozo AZ22.

Se demostró que la contaminación bacteriana del fluido proviene directamente del fondo de los pozos, y que las bacterias subsisten de alguna forma las elevadas temperaturas de la zona magmática en la base de los pozos.

De las pruebas *in vitro* en el laboratorio, se demostró la existencia de corrosión inducida por las bacterias a las temperaturas de ensayo por la presencia de picaduras, determinadas por análisis de microscopía electrónica de barrido y análisis por energía dispersiva (EDS).

El análisis por microscopía óptica de las muestras expuestas en las cámaras a boca de pozo, mostraron que las picaduras se iniciaron principalmente en los límites de grano indistintamente del tratamiento térmico efectuado en las muestras de ensayo.

Los ensayos electroquímicos, curvas de polarización potenciodinámica y potencial de corrosión, realizados en ambiente anaerobio y a la temperatura de crecimiento para cada tipo de bacteria, mostraron como afecta el cambio del pH al comportamiento de la

densidad de corriente, y en todos los casos, el potencial de corrosión siempre fue mas negativo, a medida que el pH disminuía.

ABSTRACT

This Research work deals with the Bacterial Induced Corrosion in the AISI 304 Stainless Steel, at the Geothermal Field Los Azufres, Mich., Mexico, from the Federal Electricity Commission.

A complete review for any publication related with the specific study area reveled that there is not publications in the anaerobic thermopiles Bacterial Induced Corrosion at geothermal generation power plants.

There were isolated eleven strains from this geothermal field. The isolation temperatures were 40°C, 50°C, 70°C and 90°C they were from condensate fluids from the Surface Condenser, and from the AZ22 head well.

It was shown that bacterial contamination were from well's fluid. In some way bacteria resists the high well temperature.

Laboratory *In vitro* tests showed, that corrosion occurs at the bacteria growth temperature. It was observed with the aid a SEM and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

Optical microscopy showed that pitting at SS samples exposed at geothermal field, occurred at the grain boundary.

Electrochemical assays were carried out. Potentiodynamic curves and Corrosion potential under anaerobic conditions and growth temperature, showed that, as more acid the solution, the more active was the corrosion potential.

OBJETIVOS

Los problemas que se presentaron en el Condensador Superficial de la Central Geotermoelectrica Los Azufres Mich. motivaron la realizacion de un estudio de esta naturaleza, por lo que como objetivos principales son:

- a.- Demostrar que en un amplio rango de temperaturas, desde 40°C hasta 90 °C o superior, puede existir la corrosión inducida por bacterias dentro del condensador en el acero AISI 304.
- b.- Aislar y comprobar que bacterias termófilas y mesófilas provienen del fluido de los pozos geotérmicos y son una de las causas del problema de corrosión por picaduras en la industria geotermoeléctrica.
- c.- Determinar si las fases metalúrgicas o deformaciones en el acero AISI 304, influyen en las bacterias para la nucleación de la picadura.
- d.- Realizar pruebas potenciodinámicas en medio con bacterias y determinar si es posible obtener información que conduzca a la mejor comprensión del proceso de corrosión inducida por bacterias.

CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA DEL ACERO AISI 304 EN UNA CENTRAL GEOTERMOELÉCTRICA.

1.1.- INTRODUCCIÓN.

En los últimos 20 años la investigación en corrosión ha sido muy intensa a nivel internacional. Existen más de 35,000 artículos especializados publicados en las principales revistas científicas dedicadas a la corrosión y a la ciencia de los materiales afines al tema. De éstas existen solamente alrededor de 800 dedicadas a la corrosión microbiológica, lo que indica que el campo de investigación en MIC (Microbiologically Induced Corrosion), (en lo sucesivo CIB, Corrosión Inducida por Bacterias) está muy poco explorado. En relación con la corrosión microbiológica en ambientes geotérmicos, no se encontraron publicaciones, excepto las generadas^{1 2 3} como resultado de la presente investigación.

Los problemas de corrosión que presenta la industria geotermoeléctrica, son muy variados y se pueden localizar en casi cualquier parte de la planta. Los problemas de corrosión localizada obedecen principalmente a la corrosión inducida por microorganismos anaerobios mesófilos y termófilos. De este tipo de microorganismos, se encuentran diferentes especies en un amplio rango de temperaturas que van desde 40°C hasta temperaturas superiores a 100°C. Este tipo de corrosión por picaduras se presentó principalmente en los intercambiadores de calor y de manera notable en el condensador superficial de la Unidad Tejamaniles del complejo geotermoeléctrico, Los Azufres, Mich.

Los problemas de las picaduras, que se encontraron en los tubos del condensador superficial de la Unidad Tejamaniles de 50 MW, fueron mayormente inducidos por la

presencia de microorganismos termófilos, específicamente, bacterias sulfato reductoras.

En trabajos de mantenimiento, se reportó que los tubos del condensador instalados en la zona inferior, presentaron picaduras en la pared externa, es decir, del lado por donde fluye el vapor de los pozos.

La forma de corrosión que se presentó en los tubos del condensador superficial sugirió la presencia de bacterias no solo en la parte inferior, es decir en la zona de menor temperatura dentro del condensador, sino que, se detectó la presencia de otras especies, a diferentes niveles en donde las temperaturas son superiores a los 100°C¹.

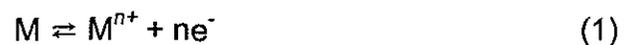
No obstante que no se pretendió realizar un trabajo de microbiología, para poder discriminar la actividad bacteriana con otras formas de corrosión promovidas por la composición química del fluido, se procedió al cultivo, aislamiento e identificación, por lo menos hasta género, de bacterias que estaban induciendo la corrosión. Para lograr el objetivo, se procedió a realizar varias series de cultivos de bacterias anaerobias, en los diferentes medios recomendados en el manual Bergy^{4, 5} a las temperaturas de crecimiento.

No existe industria libre de problemas de corrosión,^{6,7, 8,9,10 11} y mas del 50% de los casos se encuentran asociados, directa o indirectamente, con algún tipo de microorganismo¹². Diferentes tipos de industrias han reportado problemas de Corrosión Inducida por Bacterias (CIB). En la industria de procesos químicos, ha ocurrido en tanques de acero inoxidable, tuberías de acero, y en áreas soldadas. En la industria del tratamiento de aguas, en intercambiadores de calor y tuberías; en la industria de la aviación en tanques de almacenamiento de combustible; en la industria metalmeccánica en diferentes maquinaria y equipo en contacto de aceites de refrigeración y emulsiones, finalmente, en la industria geotermoeléctrica, en tuberías y principalmente en los tubos de condensadores superficiales¹.

A la corrosión se le ha otorgado una gran cantidad de definiciones, teniendo como criterio en común, el concepto del deterioro que sufren los metales y sus aleaciones

debido a la acción de los más diversos agentes químicos en el medio ambiente. Este ataque es lento, pero continuo. La causa principal del fenómeno de la corrosión reside en la inestabilidad que tienen los metales y sus aleaciones en sus formas afinadas que tienden a volver a su estado natural mediante el proceso de corrosión.

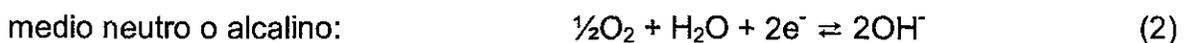
La corrosión metálica es esencialmente de naturaleza electroquímica y superficial, en medios acuosos o al menos húmedos, es decir se incluye la corrosión en soluciones que contengan agua, corrosión atmosférica, debida a la presencia de una película de humedad en la superficie del metal y la corrosión en suelos. La disolución del metal se realiza en sitios anódicos que da lugar a que el metal se transforme parcial o totalmente del estado metálico al iónico como lo indica la ecuación (1).



siendo los electrones consumidos en una reacción catódica.

Dependiendo del valor del pH, las reacciones catódicas mas comunes son las siguientes:

La reducción del oxígeno en



La naturaleza de las reacciones catódicas depende del pH de la solución y la presencia de oxígeno disuelto u otros oxidantes. Por ejemplo, en un rango de pH de 4 a 10 en donde la difusión del oxígeno disuelto en la superficie del metal controla la velocidad de corrosión del hierro, por lo que, si no hay oxígeno disuelto, es de esperarse velocidades de corrosión muy bajas.

Desafortunadamente, aun para técnicos involucrados en todo tipo de industria, la corrosión es considerada solo como la formación del óxido superficial en el metal, sin embargo, el daño causado por la corrosión sabemos ocurre por varias formas y todas ellas dan como resultado la falla del material, por ejemplo, falla por fractura o por pérdida de ductilidad o de resistencia. Los productos de la corrosión no necesitan ser observables o que las pérdidas de material sean considerables para que ocurra la falla del material y el deterioro del producto.

La corrosión ha sido descrita en varios tipos^{7,11} dependiendo de la forma del ataque, así por ejemplo se tiene:

a.- Corrosión uniforme que es el ataque al material en toda la superficie expuesta debido a la formación de una cantidad infinita de celdas de corrosión en la superficie del metal.

b.- Corrosión intergranular que es un tipo de corrosión localizada y ocurre en los límites de grano de un metal dando como resultado la pérdida de resistencia y ductilidad.

c.- La corrosión bajo tensión se refiere a la causada por la presencia simultánea de esfuerzos de tensión y un medio corrosivo.

Existen más clasificaciones de las formas de corrosión, por ejemplo: galvánica, en cavidades, etc., y otras mas que no se mencionarán aquí. Por la naturaleza del presente trabajo la corrosión por picado merece una atención especial, sin que ello signifique restarle la importancia que tienen los otros tipos de corrosión.

1.2.- CORROSION POR PICADO

La corrosión por picaduras es una forma de ataque extremadamente localizado principalmente en aceros inoxidable y consiste en la formación de agujeros, por lo general, de diámetros relativamente pequeños.

La corrosión por picado es un proceso complejo que ocurre en la superficie de metales pasivados, el metal es removido, preferentemente de las áreas más vulnerables en la superficie del metal. En específico, la corrosión por picado es la disolución local que conduce a la formación de cavidades en metales o aleaciones pasivados que están expuestos a soluciones acuosas, casi neutras, que contienen aniones agresivos, por ejemplo cloruros.

Una característica de este tipo de ataque es la existencia de un determinado potencial anódico, por debajo del cual no existe el picado en un determinado sistema electrolito/metal, pero por encima de dicho potencial sí ocurre. A dicho potencial se le ha designado el nombre de "potencial de picado", siendo éste uno de los objetivos primarios en las investigaciones que permite evaluar la susceptibilidad de picado de un material dado, bajo condiciones ambientales definidas.

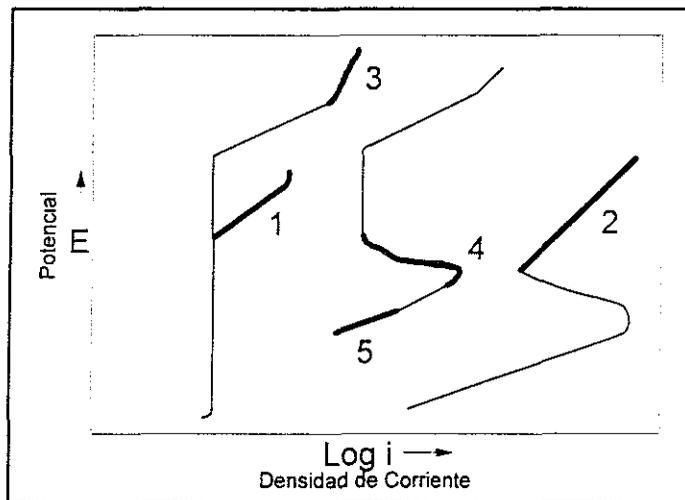
En la Figura 1.1, se esquematizan curvas de polarización marcadas del 1 al 5 en donde se destacan las secciones más negras que bosquejan¹³ un rango de potenciales en los cuales se ha observado la existencia de picado de metales o aleaciones en contacto con diferentes electrolitos. A continuación se describe cada una de ellas:

1.- El tipo de picado más común, y por lo tanto el más importante, ocurre en aleaciones de base hierro, pasivadas en contacto con soluciones de cloruros a un pH moderado. Este suele ocurrir a cierto potencial crítico en la región pasiva en donde drásticamente ocurre un aumento en la densidad de corriente anódica, en este potencial (potencial de nucleación) la picadura inicia y continúa creciendo. Un ejemplo típico de este comportamiento, ocurre en el acero inoxidable en presencia de soluciones de cloruro de sodio.

2.- Otro tipo de picado es aquel que ocurre a potenciales cercanos a la región activa/pasiva y ocurre a potenciales más nobles, hasta aquellos potenciales en donde existe la evolución del oxígeno, por ejemplo, el picado del acero inoxidable en

atmósferas altamente agresivas, por ejemplo de HCl concentrado y a temperatura ambiente.

3.- En algunos casos, la picadura puede ocurrir en la región transpasiva, en donde la película ha sido destruida y el metal es localmente atacado. Ejemplo, Fe en soluciones de ClO_4^-



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

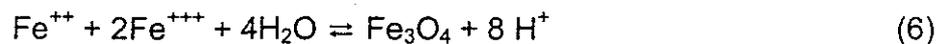
Figura 1.1 Representación esquemática de curvas típicas de polarización anódica. Las líneas más oscuras (números del 1 al 5) representan la región de picado para los diferentes sistemas.

4.- Las picaduras también se presentan dentro de la zona de transición activo-pasivo. La densidad más alta de picado ocurre en el potencial crítico de pasivación, sin embargo, después de haber permanecido polarizado por un cierto período, el crecimiento de las picaduras conduce a una corrosión generalizada. Incrementando el potencial se obtiene la pasivación completa. Por ejemplo, hierro en soluciones de sulfatos.

5.- Las picaduras pueden presentarse en la región de potencial activo cuando la superficie del material es heterogénea y contiene algunas áreas que son más activas

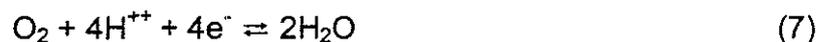
que las superficies que la circundan. Por ejemplo, acero que contiene inclusiones de sulfuros en contacto con soluciones casi neutras de cloruros.

Se ha sabido por mucho tiempo que la solución dentro de una picadura en hierro y en aluminio es ácida. En 1925 Baylis¹⁴ determinó valores de pH de 6 dentro de ampollas en tubería de acero para agua. En 1937, Hoar¹⁵ reconoció la importancia de la acidez local debido a la hidrólisis, para la corrosión del estaño en una solución cercana a la neutra. En 1951, Adeleanau y Evans¹⁶ midieron en picaduras de aluminio valores de pH cerca de 5.3 en soluciones de cloruros y de 4.7 en soluciones de sulfatos. Como notablemente puntualizó Evans¹⁷, esta acidez es debida a la hidrólisis de iones metálicos; para el caso del hierro, los iones Fe^{++} y Fe^{+++} se hidrolizan formando magnetita Fe_3O_4 y varios compuestos ferroso férricos (hidróxidos o sales básicas), que se acumularán hasta que se reestablezca el equilibrio, por ejemplo el representado por la reacción:

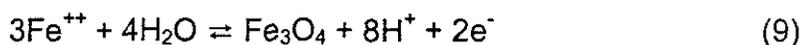


1.2.1.- PROCESOS ANODICOS Y CATODICOS.

En los casos frecuentes, en donde la solución corrosiva contiene oxígeno, las superficies fuera de la cavidad y en contacto directo con la solución, son con frecuencia pasivadas por el oxígeno, y actúan como cátodos aireados en donde el oxígeno reacciona formando agua y/o peróxido de hidrógeno con un respectivo incremento en el pH, de acuerdo a la reacción²⁰:



La superficie dentro de la cavidad es activa y actúa como ánodo no aireado, y es ahí donde el metal se corroe y se hidroliza con un decremento en el pH, por ejemplo de acuerdo a la siguiente reacción:



Esto nos conduce a celdas de aireación diferencial entre grandes cátodos pasivos, en donde la solución es ligeramente alcalina, y ánodos pequeños activos en donde la solución es ácida. Las parejas de reacciones anódicas y catódicas involucran la transferencia de aniones desde la zona catódica externa hacia la zona interna anódica, por lo que la electroneutralidad de la solución en ambos lados es alcanzada.

Si la solución corrosiva contiene cloro, los aniones transferidos pueden ser iones cloruro y el ácido que se forma dentro de la cavidad será ácido clorhídrico, que es muy agresivo. Esta es una de las razones por las cuales, como es bien sabido, los cloruros son particularmente dañinos para la promoción de la corrosión por picaduras.

Deberá de recordarse que, si termodinámicamente es factible, es decir, si el potencial del electrodo del metal dentro de la cavidad es menor (más negativo) que el potencial de equilibrio del hidrógeno en la solución, la reacción anódica de corrosión no es la única posible sino que: puede ocurrir la evolución catódica del hidrógeno de acuerdo a la reacción $2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2$ y puede ocurrir dentro de la cavidad anódica, esto restringe la disminución del pH y eventualmente puede inducir a fragilización por hidrógeno.

Los problemas electroquímicos relacionados con corrosión por picaduras (y en general en cavidades), pueden ser asociados en tres grupos de fenómenos:

- a.- En sitios catódicos, a potenciales de electrodo positivos relativamente altos, y generalmente alcalinos, ocurren reacciones electroquímicas y químicas.
- b.- En sitios anódicos, a potenciales de electrodo negativos, relativamente bajos, y generalmente ácidos, ocurren reacciones electroquímicas y químicas.
- c.- Entre sitios anódicos y catódicos, ocurre la transferencia de iones y reacciones químicas.

Esos tres grupos de fenómenos deben ser considerados desde los puntos de vista termodinámico y cinético, lo que implica, medición e interpretación de:

- *Valores del potencial de electrodo para sitios catódicos*, esto es la diferencia de potencial entre una superficie catódica y un electrodo de referencia colocado cerca de la solución, fuera de la cavidad.
- *Valores del potencial de electrodo para sitios anódicos*; es decir la diferencia de potencial entre una superficie anódica y un electrodo de referencia colocado cerca de la solución dentro de la cavidad.
- *Potenciales de difusión entre las soluciones interna y externa de la cavidad*, esta es la diferencia de potencial entre los dos electrodos de referencia arriba mencionados.

La Figura 1.2 (A) muestra esquemáticamente la iniciación y propagación de una picadura sobre Fe en agua aireada y que contiene iones cloruro, esto es de acuerdo a los experimentos electroquímicos realizados por Hoar¹⁸ y Kruger¹⁹. En referencia a la Figura 1.2 (B) muestra esquemáticamente las condiciones experimentales de inmunidad, corrosión general, corrosión por picado y pasivación imperfecta del hierro en presencia de soluciones con 10^{-2} moles Cl⁻/litro. En el punto 1 (-0.5 V_{SHE}) se refiere a las condiciones de corrosión por cavidades en las que ya existe una disminución de oxígeno debido a la naturaleza geométrica del sistema.

Consideremos el caso donde, por cualquier razón, debido, por ejemplo, a la presencia de oxígeno, el potencial del electrodo del hierro pasivado en agua con un pH aproximado de 8 alcanza el "potencial de ruptura" o "potencial de picado" (punto 2 en la Figura 1.2 (B) y "a" en la Figura 1.2(A)) es decir, +0.1 V_{SHE}. En una primera etapa, algo de iones Fe⁺⁺ pasan a través de la película de óxido sin cambio perceptible en la morfología de esta película.

En una segunda etapa, los iones Fe⁺⁺ son oxidados por el oxígeno en iones Fe⁺⁺⁺ en la superficie de la película "b" en la Figura 1.2(A). Una tercera etapa, por hidrólisis dentro y sobre la película previamente pasivada, se forma una cavidad ácida que destruye la película pasivante detectada elipsométricamente por Kruger¹⁹. Esta tercera etapa corresponde al picado real con la formación de cavidades ácidas [área 3 en la

Figura 1.2 (B)] que induce a una rápida caída de potencial de mezcla en la superficie. La mezcla de potenciales que existen oscilan entre dos límites, el potencial de la superficie externa pasiva (+0.1 V_{SHE}) y el potencial dentro de la picadura (-0.4 a -0.5 V_{SHE}), "c" en Figura 1.2(A) y punto 3 en Figura 1.2 (B).

Las picaduras pueden también ocurrir a potenciales de la región activa donde el metal presenta heterogeneidades y contiene áreas que son más activas que sus alrededores. Por ejemplo, el acero al carbón que contiene inclusiones de sulfuros en contacto con soluciones casi neutras de cloruros

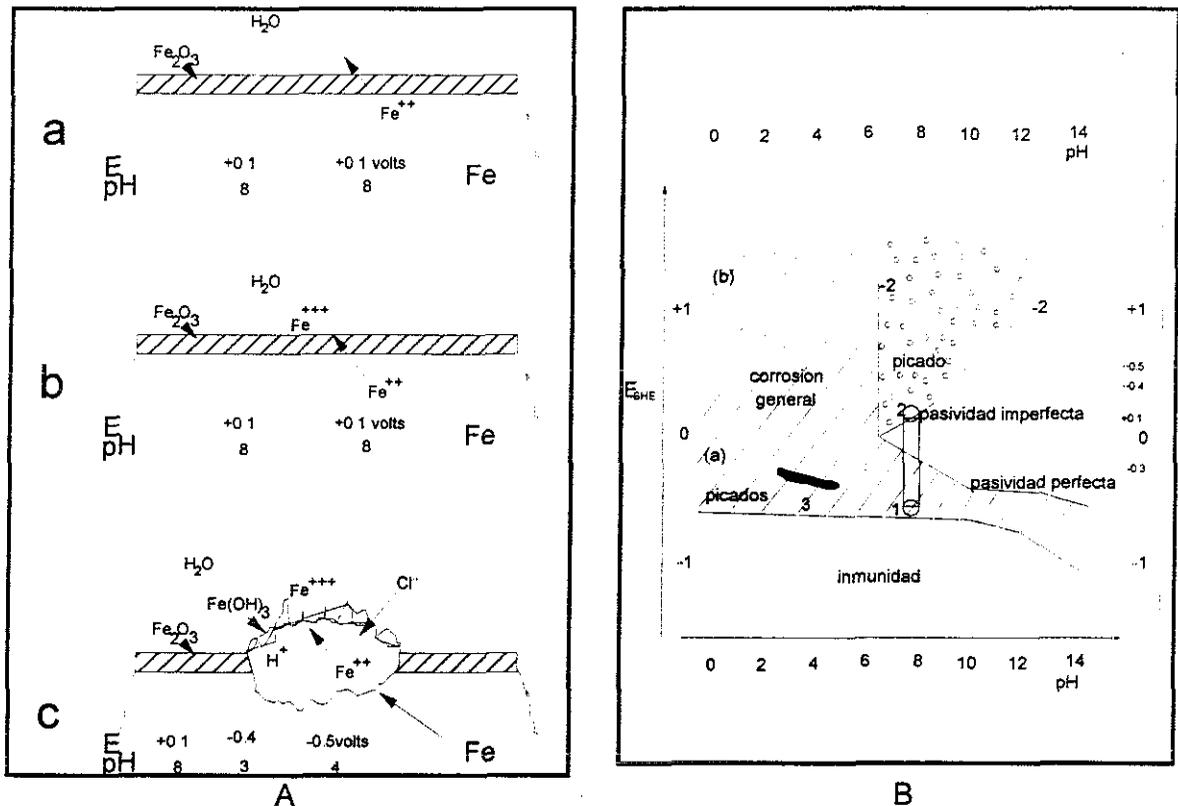


Figura 1.2.- (A).- Iniciación de una picadura, "a" no hay cambio perceptible, "b" oxidación del Fe, "c" picado real ^(18,19). (B).- Potenciales de electrodo del hierro en presencia de una solución 10⁻² molar de Cl⁻ a pH = 8 ⁽²⁰⁾

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.2.2.- CONCEPTOS BÁSICOS DE PASIVIDAD.

Las películas de pasivación se forman en muchos metales, y si tienen propiedades semiconductoras, como es el caso para Fe, Cr, Ni y Cu, ellas crecerán solo unos cuantos nanómetros de espesor para alcanzar el potencial de la evolución del oxígeno. Estas películas, inducen una caída de potencial entre el óxido del metal y la interfase óxido/electrolito así como en la película pasiva. La potencia del campo eléctrico dentro de la película es del orden de 10^6 V/cm², lo cual permite la migración de iones a través de la película, aun a temperatura ambiente y niveles detectables para su medición en regiones con densidades de corriente de algunos μ A/cm² o menos. De acuerdo a detallados estudios realizados mediante métodos analíticos superficiales por Espectroscopía Fotoelectrónica de RX (XPS)⁸, la película pasivante posee una estructura química complicada la cual se ha descrito por un modelo de multipelículas o al menos bi-película. La película esta formada por diferentes capas de óxidos e hidróxidos. El tamaño y la estructura de las subcapas cambian con el potencial del electrodo, la composición del metal y la del electrolito.

A un determinado valor de pH, la película de óxido puede estar en equilibrio con el electrolito, de acuerdo al diagrama de Pourbaix, sin embargo, en electrolitos muy ácidos la película de pasivación en metales como Fe, Ni, Cr y aceros se encuentra lejos de su disolución de equilibrio y la pasividad bajo esas condiciones es una consecuencia de la cinética lenta de disolución de los óxidos. Una situación como la anterior no esta relacionada con la termodinámica de la formación de la película, es contradictorio a los resultados previstos por el diagrama de Pourbaix. En otras palabras, los diagramas de Pourbaix no se aplican a situaciones como las anteriores.

En la Figura 1.3 (a) se muestran las reacciones que ocurren en un metal pasivado las cuales son influenciadas por las caídas de potencial $E_{1,2}$ en la interfase metal/óxido, $E_{2,3}$ en la interfase óxido/electrolito y $\Delta\Phi$ dentro de la película de óxido. $E_{2,3}$ influye en la cinética de la reacción 1 de disolución en la Figura 1.3(a) de los iones del metal y su densidad de corriente pasiva de corrosión, así como en la cinética de la reacción 2 de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

formación de O^{2-} u OH^- que corresponde al crecimiento de la película. La transferencia de electrones ocurre como una tercera reacción la cual es de interés para las reacciones de corrosión a condiciones de circuito abierto, donde la reducción de oxidantes, como oxígeno disuelto, sirve como una compensación catódica para el proceso de corrosión anódica. Reacciones redox, no ocurren en películas de pasivación no conductoras.

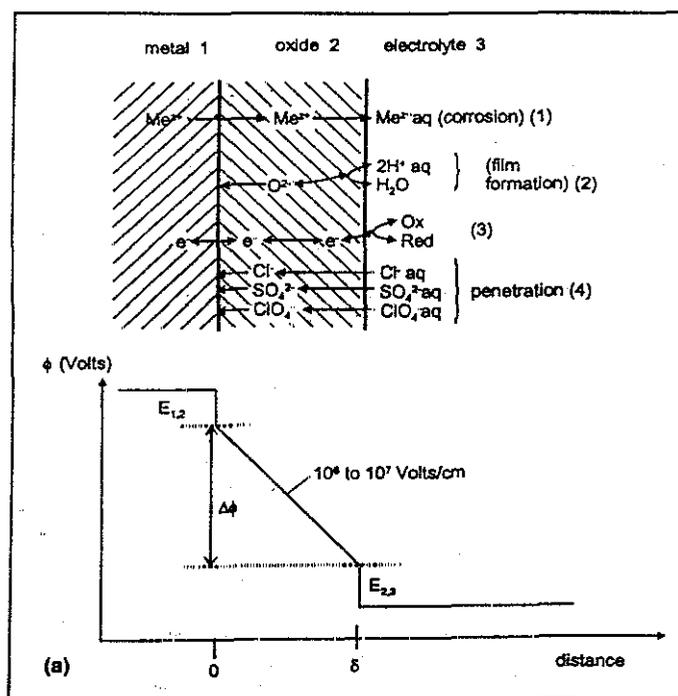


Figura 1 3 Esquemático, diagrama de una película pasiva para describir el proceso de nucleación de picado.²¹

El elevado campo eléctrico que se establece en la parte mas complicada de la estructura de la película, sirve como una barrera en la disolución del metal⁸. La transferencia de iones metálicos y de O^{2-} a través de la película de pasivación incrementa exponencialmente con la fuerza del campo eléctrico. La transferencia de aniones agresivos a través de la película es controlada de forma similar por la fuerza del campo eléctrico, lo cual es importante para la discusión para el mecanismo de penetración y rompimiento de la pasividad. La caída de potencial $E_{2,3}$ influye en la

adsorción de aniones, incluyendo a los aniones agresivos, en la formación de iones O^{2-} y OH^- del electrolito y en la transferencia de los iones metálicos en la interfase óxido/electrolito. Esto reglamenta la formación de la película y la densidad de corriente pasiva de corrosión. Los cambios en $E_{2,3}$, cuando la composición del óxido cambia en la superficie de contacto con el electrolito, especialmente cuando se aproxima al rango del potencial transpasivo e inmediatamente para condiciones no estacionarias cuando el potencial del electrodo es alterado. Este también cambia con el pH de acuerdo a la reacción 2.

1.2.3.- PELÍCULAS PASIVANTES

Las películas pasivantes se clasifican en continuas y discontinuas²², las primeras son aquellas en las que la superficie del metal se encuentra completamente cubierta; las discontinuas no separan completamente la superficie del metal del electrolito.

Las películas discontinuas son porosas y crecen cuando la solución, por lo menos parcialmente, disuelve la película, ejemplo de este tipo de película son los óxidos o hidróxidos anódicos formados en el zinc, cadmio, etc. Una propiedad característica de tales películas es la que durante su formación, el sistema electrodo/electrolito tiene resistencia baja y constante.

Las películas continuas cubren completamente la superficie del metal. Ejemplo de tales películas son las películas pasivantes formadas en metales tales como tántalo, zirconio, aluminio y niobio, así como las películas formadas en los metales nobles.

A medida de que la película aumenta su espesor, la resistencia también aumenta.

Las películas continuas se pueden clasificar en semiconductoras o aislantes. El hierro, cromo, acero inoxidable son ejemplos de electrodos que desarrollan óxidos de conductividad electrónica relativamente alta. La extensión hasta la cual esas películas se desarrollen dependerá del potencial anódico aplicado, pero dicho valor estará limitado por la evolución del oxígeno o por alguna otra reacción anódica.

Teóricamente la evolución del oxígeno puede ocurrir a un potencial de $1.23 V_{SHE}$ (a $pH = 0$). En la práctica, esto ocurre de 1.5 a $2 V_{SHE}$ debido al elevado sobrepotencial requerido por la reacción de la evolución del oxígeno. Si la película es no porosa, pero los electrones pueden ser transportados a través de ella, el oxígeno inicia a evolver aproximadamente en 1.5 a $2 V$, deteniendo con esto el crecimiento de la película.

1.2.4.- PELÍCULAS DE ÓXIDO FORMADO EN HIERRO POR EL AIRE.

Existe el consenso general, de que las películas de óxido formadas en el hierro en presencia del aire a temperaturas por debajo de $200^{\circ}C$, están compuestas de Fe_3O_4 y $Fe_2O_3 \alpha$ con estructura cúbica tipo espinela. Por arriba de $200^{\circ}C$ $Fe_2O_3 \alpha$ se forma sobre la magnetita y hematita γ . La composición y espesor de la película depende de las condiciones de oxidación, preparación de la superficie y de la orientación de los cristales del sustrato¹³.

Szklarska-Smialowska y Jurek²³ por el método elipsométrico confirmaron la formación de magnetita por debajo de $250^{\circ}C$ y a temperatura superior la formación de hematita sobre la magnetita. Sin embargo, encontraron también, que la película de hematita era heterogénea y se componía de varias capas con diferentes índices de refracción y coeficientes de absorción. Dye, et al²⁴ mediante técnicas de difracción identificaron la formación de Fe_3O_4 en el acero dulce a temperatura ambiente. Los resultados experimentales han indicado que la estructura de la película formada en la superficie del hierro es diferente en el estado activo que en el pasivo.

Bockris et al²⁵ estudiaron la pasivación del hierro en una solución de ácido bórico/borato de sodio a pH 8.4 ó 7.4 usando técnicas elipsométricas y a potenciales negativos y positivos respecto al potencial crítico de pasivación. Encontraron que la película formada antes del pico anódico era probablemente $Fe(OH)_2$ con un índice de refracción bajo. Este compuesto era transformado a Fe_2O_3 y a un potencial anódico mas elevado que el crítico. Este cambio ocurrió entra -400 y $0 mV_{SHE}$. Por su parte, Szklarska-Smialowska^{26,27} reporta que a potenciales cercanos al potencial de corrosión

se encontró la presencia de capas de hidróxidos y sales con índices de refracción bajos.

A propuesta de los estudios de algunos investigadores, la región pasiva está formada por γ Fe_2O_3 ²⁸ o $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^{29 30}

1.2.5.- PELÍCULA PASIVANTE EN ACERO INOXIDABLE.

Los estudios sobre la composición y estructura de la película de pasivación en aceros inoxidable son más complejos que en la del hierro, porque la película es mucho más delgada, su composición química es más compleja y no puede ser reducida catódicamente.

La mayor parte de la información existente sobre la estructura y composición de este tipo de películas es la realizada por técnicas de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rx (XPS), espectroscopía por electrones Auger y otros métodos similares.

El método XPS fue usado para determinar la composición y estructura de la película de óxidos en aleaciones de Hierro-Cromo. Hashimoto, et al.³¹, por este método comparó las películas formadas en las aleaciones Fe-30%Cr y Fe-30Cr-2Mo, no encontrando diferencia sustancial en su composición que en principio era un oxihidróxido de cromo hidratado. Hashimoto et al.³² encontraron que el contenido de cromo en la película formada en H_2SO_4 1M aumentó significativamente en una aleación de aproximadamente 13% Cr. Lumsden³³ estudiando la estructura de la película en un acero AISI 316 en una solución 1M NaCl + 0.1M Na_2SO_4 (pH = 7) y potencial de 442 mV_{SHE} encontró la disminución de Fe y Ni en la película en relación a aquella del sustrato, tampoco encontró Mo ni Si, pero en cambio, la película era rica en Cr. Sin embargo Barnes, et al.³⁴ obtuvieron resultados diferentes a los reportados por Lumsden determinando un contenido de Mo de 14%, muy exagerado considerando que el acero contenía un 2% de Mo. Reportó además que encontró un enriquecimiento de Mo en la película de un acero AISI 304 en el cual el contenido de Mo se encontraba solo como elemento traza.

1.2.6.- PRESENCIA DE AGUA EN LA PELÍCULA PASIVA

De acuerdo a Okamoto^{35,36} la película pasivante en un acero inoxidable contiene agua unida a metal, además propone la existencia de tres tipos de enlaces $H_2O-M-OH_2$, $HO-M-OH$ y $O-M-O$. La cantidad de agua depende del potencial y tiempo de pasivación. Otros investigadores³¹ concuerdan con lo postulado por Okamoto en lo relativo a la presencia de agua y su dependencia del potencial de pasivación. Un decremento en el contenido de agua en la película fue detectado cuando el potencial de pasivación fue incrementado en aceros Fe-30Cr y Fe-30Cr-2Mo en una solución 0.5M de H_2SO_4 .

1.2.7.- MEDIDA DE LA SUSCEPTIBILIDAD DE PICADO.

La susceptibilidad de un metal o aleación al picado, puede ser estimada por diferentes técnicas: 1.- Determinando el potencial característico del picado; 2.- Determinación de la temperatura de picado; 3.- Número de picaduras por unidad de área, pérdida de peso, y si es posible, medida de tamaño y profundidad de los picaduras formados en una solución dada.

1.2.8.- SITIOS DE NUCLEACIÓN DE LAS PICADURAS.

En la práctica, la superficie de cualquier metal o aleación presenta heterogeneidades físicas o químicas que bien pueden ser más o menos susceptibles de ataque. Los materiales comerciales, frecuentemente contienen grandes cantidades de impurezas e inclusiones no-metálicas.

El papel que juegan las inclusiones de sulfuros para favorecer los sitios de ataque corrosivo ha sido reconocido desde hace tiempo tanto en aceros al carbón^{37,38} como en aceros inoxidables^{39,40}.

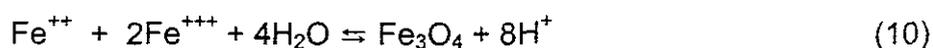
Debido a su poca solubilidad en hierro y aleaciones de base hierro, el azufre precipita en forma de partículas de sulfuros o inclusiones complejas de óxidos de sulfuros. El

acero al carbón contiene MnS, FeS, (Mn, Fe)S y CaS. En los aceros inoxidable se pueden identificar otros tipos diferentes de inclusiones de sulfuros, por ejemplo (Cr, Mn)S y (Al, Cr, Mn)S⁴¹, también mezclas de inclusiones de sulfuros-silicatos⁴². Willis y Daniel⁴³ determinaron que en un acero AISI 8630 expuesto a un medio en el que existían bacterias anaerobias las picaduras fueron mas pronunciadas cuando existía de por medio una inclusión de azufre

Existen evidencias que indican que el picado puede nuclearse en la ausencia de inclusiones no metálicas o precipitados de fases secundarias. Janik-Czachor et al⁴⁴ reportaron problemas de picadura en un monocristal de acero 16% Cr-Fe, polarizado anódicamente en una solución 0.7N NaCl + 0.7N Na₂ SO₄ a 3 mA/cm²

Existen varias teorías de los mecanismos propuestos para la iniciación de una picadura, todas coinciden en que primero ocurre la ruptura de la película pasivante de Fe₂O₃, con lo que se produce un cambio en el potencial.

Por muchos años se ha sabido que las soluciones dentro de las picaduras del hierro son ácidas. El Dr. Marcel Pourbaix reafirma la existencia de valores de pH ácidos dentro de los tubérculos en tuberías de agua²⁰. Por otra parte Hoar¹⁵ en 1937, reconoció la importancia de la acidez local producida por la hidrólisis durante la corrosión del estaño en una solución casi neutra. En 1951 Edlaneu y Evans¹⁶, en las picaduras de aluminio determinaron valores de pH de 5.3 en soluciones de cloruros y de 4.7 en soluciones de sulfatos. Evans¹⁷ establece que la acidez generada dentro de las picaduras es debida a la hidrólisis de iones metálicos, en el caso del hierro, los iones Fe⁺⁺ y Fe⁺⁺⁺ se hidrolizan dando la formación de la magnetita (Fe₃O₄) y de varios compuestos de color verde ferrosferricos (hidróxidos o sales básicas) las cuales se acumulan hasta que el equilibrio es restablecido, representado, por ejemplo, por la reacción:



Por lo general, las soluciones corrosivas contienen oxígeno y la superficie externa a la picadura está en contacto directo con la solución, es pasivada por el oxígeno y actúa como cátodo en donde el oxígeno reacciona formando agua y/o peróxido de hidrógeno incrementando así el pH, por ejemplo la reacción:

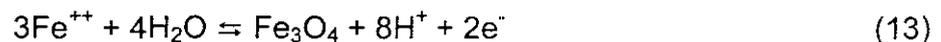


La superficie dentro de la cavidad de la picadura es activa y actúa como un ánodo no aireado en donde ocurre la corrosión del metal y la hidrólisis con un decremento de pH, por ejemplo, la siguiente reacción:

Para el Fe.



y



Esto conduce (si la solución corrosiva es cercana a la neutralidad en agua aireada) a celdas de aireación diferencial entre un cátodo grande pasivado donde la solución es ligeramente alcalina y un ánodo pequeño activo en donde la solución es ácida. La pareja de reacciones anódica y catódica involucran la transferencia de aniones desde el cátodo externo hasta el ánodo interno (la cual es asociada con el flujo interno de electricidad entre esos dos puntos), de esta forma se asegura la existencia de electroneutralidad de la solución dentro de la picadura.

1.3.- GEOQUÍMICA DEL CAMPO GEOTERMOELÉCTRICO LOS AZUFRES, MICH.

Los campos geotérmicos varían en carácter y distribución, sin embargo, algunas generalidades entre ellos son evidentes. Primero, existe una relación muy cercana entre los cinturones volcánicos y campos geotérmicos y la segunda generalidad es la salinidad del agua geotérmica.

En geotermia se dispone de dos tipos de fluidos: vapor y agua. Los campos en donde el vapor es el dominante (pozos de vapor seco) son menos frecuentes que los de vapor húmedo. El agua en un campo geotérmico es de varios tipos⁴⁵ aguas meteóricas y aguas magmáticas, que son las que proveen de agua al campo y aparentemente son las más abundantes. Las aguas meteóricas son el resultado de la lluvia y difieren del agua normal oceánica por su contenido de deuterio y oxígeno pesado (^{18}O). El agua meteórica generalmente contiene poco ^{18}O a diferencia del agua de origen magmático. El agua magmática proviene de los ríos subterráneos o del agua meteórica que ha permanecido en contacto con materiales silíceos por largos períodos. El agua magmática es liberada del magma que solidifica. La fuente de calor del magma proviene del decaimiento de los elementos radiactivos como Uranio, Thorio y Potasio que son los mayores proveedores del calor⁴⁶.

Una vez que el fluido geotérmico se encuentra listo para su uso, se tienen que enfrentar dos problemas técnicos, la incrustación y la corrosión. Los minerales que incrustan son típicamente sílice, calcita y sulfuros en algunos campos.

Las especies en el agua que son de gran interés en relación a la corrosión son, hidrógeno iónico, cloruros, H_2S , CO_2 , NH_4 y sulfatos.

El Campo geotérmico "Los Azufres Mich" es el primer campo geotérmico en México empleado para generar electricidad mediante el uso de los fluidos saturados, de rocas volcánicas y actualmente es el segundo en importancia después de Cerro Prieto en Baja California.

El Campo Geotermoeléctrico Los Azufres, Mich., se inicia después de ser descubierto en 1972. Es un yacimiento hidrotermal asociado a un complejo volcánico, contenido dentro de un bloque de rocas andesíticas afectadas por intenso fracturamiento.

Este campo Geotermoeléctrico se localiza en la porción norte del Eje Neovolcánico Mexicano, a una altura de 2800 (msnm). La capacidad de producción en 1997 era de 103 MW/HR⁴⁷ producidos de la siguiente forma: una unidad de condensación de 50

MW/HR (Unidad Tejamaniles) 10 unidades de 5 MW/HR cada una, y dos unidades de ciclo binario de 1.5 MW/HR cada una⁴⁸.

1.3.1.- EL POZO AZ22

Se inició la perforación del pozo AZ22 el 11 de octubre de 1980 y se terminó el 25 de enero de 1981, a una profundidad de 1560 m. La temperatura estabilizada fue de 300°C. El 8 de octubre de 1988 se integró a la unidad 7, mientras que el agua separada de este pozo alimenta la unidad 12 de ciclo binario cuya capacidad es de 1.5 MW.

La producción de vapor de este pozo es de 100 t/h a una temperatura promedio de 250°C a cabeza de pozo y una de las composiciones reportadas⁴⁹ se muestran en la Tabla 1 que corresponde a dos fechas seleccionadas al azar, la composición química puede variar. Estas variaciones se pueden deber a las reducciones en la presión o bien a fenómenos de mezcla, dilución, evaporación, condensación desgacificación⁵⁰

La composición química de los gases de los pozos de los Azufres es muy similar a la esperada para los medios geotérmicos y es la siguiente en base seca, 95% en peso de CO₂, y de 0.2 a 12.5% de H₂S, una muestra del pozo AZ22 del 22 de noviembre de 1995 se muestra en la Tabla 1.2:

TABLA 1.1.- COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL AGUA SEPARADA DEL POZO AZ22 EN PPM, Y DOS FECHAS DE MUESTREOS⁴⁹ EN pmm.

Fecha	pH	Cl ⁻	B ⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂	SO ₄ ⁼	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺
20/3/92	7.46	3604	285.8	0.0	1097	15.3	1918	493	23	15.8	0.04
24/2/95	7.45	2865	252.5	22.99	728	26.2	1565	417	21	11.8	71.5

TABLA 1.2.- COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS GASES DEL POZO AZ22⁴⁸, %w

FECHA	Xg	CO ₂	H ₂ S	He	H ₂	Ar	N ₂	CH ₄
22/11/95	0.8	95.5	3.00	0.0006	0.0260	0.0190	1.074	0.010

NOTA: Xg=gas total

1.4.- CORROSIÓN INDUCIDA POR MICROORGANISMOS.

En lo relativo a la corrosión inducida por microorganismos, ya se han desarrollado muchos trabajos. Sin embargo, existen puntos que requieren de la atención de los investigadores del área para definir los mecanismos a través de los cuales algunas bacterias producen las condiciones ideales para la producción de soluciones corrosivas. La corrosión inducida por microorganismos es, por definición, la corrosión que ocurre en un sistema debida a la acción de los metabolitos producidos por microorganismos, por lo tanto, este tipo de corrosión es un campo de estudio Interdisciplinario que abarca los campos de la ciencia de materiales, química, microbiología y bioquímica.

Los microorganismos de interés en la corrosión inducida por microorganismos (CIM) son principalmente bacterias y hongos. Una discusión de lo que hacen o no los microorganismos se ve obstaculizada por el hecho de que la mayoría de los microbiólogos, tradicionalmente, realizan sus pruebas con microorganismos en el laboratorio con cepas puras. El problema con este tipo de estudios es que los microorganismos se comportan de diferente manera en su *hábitat* natural y generalmente coexisten con otros microorganismos en una relación simbiótica, por lo que los resultados obtenidos en el laboratorio deberán de ser considerados como aproximaciones. Los cultivos en el laboratorio crecen en medios muy ricos en nutrientes, mientras que en la naturaleza, los microorganismos compiten entre sí en *hábitats* con niveles muy bajos en nutrientes.

En los últimos años la corrosión inducida por microorganismos, ha demostrado ser un campo muy importante de la corrosión. La corrosión microbiológica no es un problema nuevo, se sabe de su existencia desde hace ya un tiempo considerable. El primer reporte de que se tiene conocimiento fue publicado fue por Garret⁵¹ quien encontró que la corrosión en unos cables enterrados, se atribuía a la acción del amonio, nitritos o nitratos generados por bacterias. A fines del siglo XIX se sugirió que las bacterias intervenían en los procesos de la corrosión. En 1895 Beijerinck⁵² descubrió la existencia de bacterias sulfato-reductoras. Posteriormente Gaines⁵³ discutió la

posibilidad de que este tipo de bacterias pueden corroer el hierro. Así, por ejemplo, se aisló la bacteria *Gallionella ferruginosa* en productos de corrosión del hierro; las altas concentraciones de sulfuro y de materia orgánica en esos productos indicaban la presencia de sulfobacterias. En 1934 Von Wolzogen Kühr y Van der Vlugt⁵⁴ resaltaron la intervención que las bacterias sulfato-reductoras podrían tener en la corrosión de metales ferrosos.

El costo de la corrosión inducida por microorganismos es muy significativo. Se han realizado varias estimaciones de su costo en Estados Unidos de Norteamérica y en el Reino Unido. Por ejemplo, Iverson⁵⁵ reportó que el costo anual de la corrosión inducida por microorganismos en tuberías enterradas en USA fue de \$ 500 a \$2000 millones de dólares. Por su parte Booth¹² reportó que el 50% de la corrosión de las tuberías enterradas se debe a Corrosión Inducida por Microorganismos.

El término microorganismos cubre una vasta diversidad de formas de vida. La característica principal es el tamaño del organismo individual. Como una regla, se consideran aquellos en el rango de 0.5 a 10 μm . Las bacterias son una forma de vida que anatómicamente, a primera vista, parecen simples, sin embargo, bioquímicamente son extremadamente complejas, que para su sobre vivencia, requieren por lo menos un poco de agua y otros elementos además de hidrógeno y oxígeno que son esenciales para su reproducción: carbón, nitrógeno, fósforo, azufre, potasio, magnesio, calcio, hierro y algunos otros elementos traza que dentro de la célula se transformarán en molécula complejas (proteínas, carbohidratos, etc.) que constituyen partes elementales de la célula viva, para esto, requieren de una fuente de energía externa que permita realizar esas transformaciones. Esta energía puede ser obtenida de la oxidación de una o más sustancias orgánicas o por una oxidación inorgánica.

1.4.1.- CLASIFICACIÓN DE LAS BACTERIAS

a.- Por su tolerancia al oxígeno

Una primera clasificación de los microorganismos, es respecto a su tolerancia al oxígeno son:

Anaerobias obligadas, son aquellos microorganismos que no toleran la presencia de oxígeno.

Aerobias, los que requieren oxígeno libre para su metabolismo.

Anaerobias facultativas que pueden funcionar con o sin oxígeno

Microaerófilas, las que usan oxígeno pero solo a niveles muy bajos.

b.- Por su metabolismo

De acuerdo a su metabolismo, los microorganismos pueden ser clasificados de muchas formas, sin embargo se han clasificado en seis grandes grupos de acuerdo a su metabolismo para la obtención de energía.

a.- *Fotótrofos* son los microorganismos que obtienen su energía por el uso de la luz.

b.- *Quimiótrofos* Los microorganismos que obtienen su energía por medio de reacciones químicas

a.- *Litótrofos* son los donadores de hidrógeno inorgánico.

b.- *Organótrofos* los que usan compuestos orgánicos

Finalmente se encuentran los microorganismos.

a.- *Autótrofos* Si emplean el CO₂ como fuente de carbón., y

b.- *Heterótrofos* los que obtienen el carbón de moléculas orgánicas.

Combinando esos seis términos, con facilidad las bacterias pueden ser descritas de acuerdo a sus requerimientos nutricionales. Por ejemplo, si la energía se deriva del hidrógeno inorgánico (hidrógeno proveniente de moléculas inorgánicas) y su biomasa se deriva de moléculas orgánicas, se les llama "quimolitoorganotróficos".

Escherichia coli, por ejemplo, es un "quimoorganotrofo" porque su crecimiento es por la oxidación química de compuestos orgánicos, como la glucosa. O como la bacteria quimolitotrófica *Thiobacillus thiooxidans* cuyo crecimiento es por la oxidación química de compuestos de azufre inorgánico usando esta energía para su metabolismo

La mayoría de los microorganismos pueden ser clasificados como "quimoorganoheterotrofos" a excepción de las bacterias fotosintéticas.

1.4.2.- CLASIFICACIÓN DE ALGUNAS BACTERIAS EN CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA.

Bacterias sulfato reductoras (**BSR**) (ejemplos: *Desulfovibrio spp*, *desulfotomaculum spp*)

Bacterias Azufre/ sulfuro oxidantes. (ejemplo, *Thiobacillus spp*)

Bacterias ferro o Mangano/oxidantes. (ejemplo, *Gallionella spp*)

Una característica importante de los microorganismos es la capacidad que tienen para degradar cualquier compuesto natural.

Además de las fuentes de energía y carbón, los microorganismos requieren de elementos como, nitrógeno, fósforo y elementos traza. El nitrógeno es captado de la atmósfera con la ayuda de la enzima nitrogenasa, el fósforo, por lo general, proviene de compuestos inorgánicos o compuestos orgánicos fosforilados, azúcares y lípidos. El fosfato, en la forma de trifosfato de adenosina (ATP) la cual sirve como un compuesto de almacenamiento de energía. Siempre que una reacción metabólica se

realiza para generar energía, se produce ATP para conservar, por lo menos, parte de ésta.

El crecimiento microbiano es promovido y en ocasiones restringido por varios factores químicos y físicos. La vida, no puede existir sin agua, entonces, el agua es un prerrequisito para que la vida microbiana exista, sin embargo, las cantidades de agua requeridas por algunos microorganismos varía de unos a otros. Por ejemplo algunos hongos viven en condiciones extremas de sequedad. El agua en que viven los microorganismos se puede distinguir de acuerdo al agua que rodea a los materiales sólidos: higroscópica, pelicular y gravitacional. El agua higroscópica es aquella película de aproximadamente $3 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ de espesor que rodea la partícula sólida. El agua pelicular y gravitacional, en consecuencia, son cantidades mayores y son en cantidad suficiente para la vida de los microorganismos.

Otro factor importante que influencia el crecimiento microbiano es la concentración de iones hidrógeno. Los microorganismos pueden distinguirse por su habilidad de crecer bajo condiciones ácidas, neutras o alcalinas. Así se les puede llamar: acidófilas, neutrófilas y alcalinófilas. La bacteria *Thiobacillus Thiooxidans* se ha encontrado en muestras con valores negativo de pH⁵⁶.

Por último, pero muy importante, es la temperatura de crecimiento. La vida microbiológica es posible a temperaturas desde -5°C hasta $+115^{\circ}\text{C}$ o superiores⁵⁷

En resumen, la vida microbiológica esta influenciada por muchos parámetros, y su adaptación es posible a diferentes medios. Los microorganismos, predominantemente crecen pegados a una superficie. La sujeción de los microorganismos al sustrato ocurre por una serie de eventos que ocurren por la excreción de exopolímeros.

Los exopolímeros, son principalmente lipopolisacáridos y lipoproteínas⁵⁸ y constituyen la membrana externa de la célula, la cual puede ser usada con propósitos de identificación. Si varias células crecen juntas sobre un sustrato, como así ocurre, los

espacios vacíos que pueden quedar entre ellas son llenados por los exopolímeros formando así la biopelícula. A medida que la biopelícula crece, se hace impermeable al oxígeno y la parte más profunda se torna en una zona anaeróbica⁵⁹ con lo que puede resultar la aparición de sociedades de microorganismos aerobios y anaerobios. Como resultado del consumo de oxígeno por una micro-colonia, existen zonas de aireación localizada que promueven la disolución metálica por la generación de efectos electroquímicos.

1.4.3.- CICLOS GEOQUÍMICOS PROMOVIDOS POR MICROORGANISMOS

La mayoría de los elementos en la tierra están sujetos a cambios cíclicos. Durante estos procesos, los estados de oxidación están sujetos a cambios, variando desde la completa oxidación hasta la completa reducción.

En medios acuáticos, las células microbianas atacan los sólidos, incluidos metales y minerales e inician una reacción de biomineralización, que es el resultado del depósito de minerales en la superficie metálica, lo que modifica el potencial de corrosión en la dirección positiva o negativa, dependiendo de la naturaleza del mineral. Los depósitos del óxido de manganeso en la superficie de un acero inoxidable fuerza el cambio del potencial hacia la dirección positiva, es decir a un potencial en la dirección más noble, el potencial de corrosión se mueve hasta un valor superior al potencial de picado causando con ello que los aceros inoxidables sean más susceptibles al picado y a la corrosión en cavidades⁶⁰.

La bioprecipitación de sulfuros disminuye el sobrevoltaje del hidrógeno en sitios catódicos estimulando con esto la reacción catódica, así pues la precipitación de sulfuros en la superficie del metal desplaza el potencial al lado negativo, en la dirección más activa, dando como resultado un incremento en la velocidad de corrosión en algunos metales y aleaciones. Las reacciones de disolución biomineralógica, remueven la película de pasivación.⁶⁰

Los microorganismos influyen en todos los ciclos y algunos son controlados por ellos⁶¹ por ejemplo, los ciclos del azufre y el hierro, ilustran la importancia de los microorganismos.

1.4.3.1.-CICLO DE AZUFRE.

El azufre se encuentra presente en la biosfera en muchos compuestos, es indispensable para la formación amino ácidos sulfurilados, cisteina y cistina. Algunos sulfuros de metal pueden ser atacados y degradados por la acción de ciertos microorganismos que oxidan el sulfuro del metal a sulfato, por ejemplo *Beggiatoa* (mesófila 30°C) y *Sulfolobus acidocaldarius* (termófila, 80°C). La oxidación de los sulfuros ocurre en varias etapas y la energía liberada por la oxidación es recuperada por la producción de ATP.

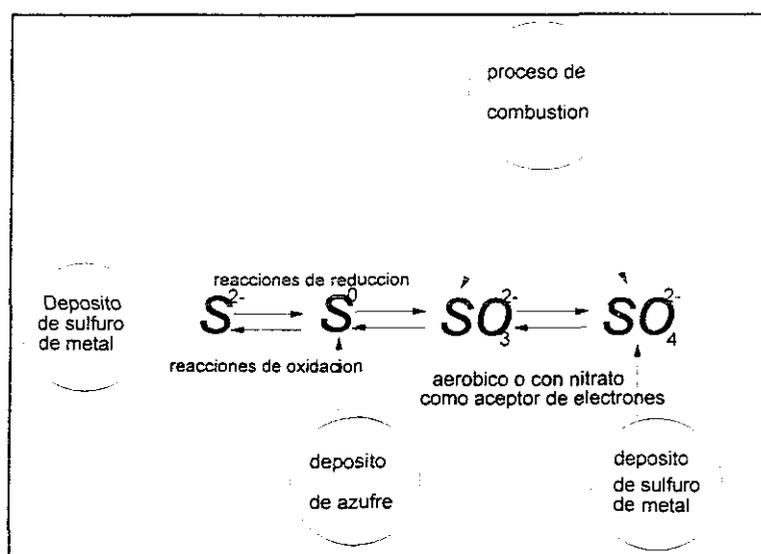


Figura 1.4 Ciclo del azufre.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Una vez que el sulfato ha sido producido, puede actuar como un aceptor de electrones siendo reducido vía sulfito y de azufre a sulfuro⁶². A esto se le conoce como respiración por sulfatos y a las bacterias que realizan este proceso se les conoce como “bacterias reductoras de sulfatos”.

Este es un grupo de bacterias fisiológicamente diferentes que incluye bacterias fotosintéticas se encuentran las eubacterias mesófilas y algunas arqueobacterias, las cuales son capaces de vivir a temperaturas extremas de 100°C o superiores.

1.4.3.2.- CICLO DEL HIERRO

El hierro es un elemento básico para la vida. No obstante forma parte de los elementos traza, una carencia de éste puede poner en peligro funciones vitales.

Es bien conocido que las bacterias litoautótrofas acidófilas como por ejemplo:

T. ferrooxidans y *Leptospirillum ferrooxidans* que viven en *habitats* azufrados y aeróbicos en donde oxidan hierro ferroso a hierro férrico. La energía de la reacción es usada para su metabolismo. Los productos de las reacciones, son por lo general: hierro férrico, y ácido sulfúrico.

Esos tipos de bacterias prosperan mejor a valores de pH entre 1 a 3.5⁶³ en donde el hierro ferroso es oxidado muy lentamente por oxígeno.

Organismos como *Metallogenium spp* y *Gallionella ferruginea* son responsables por la oxidación del hierro ferroso a valores de pH superiores (pH 3.5 a 8). Una vez que el hierro férrico ha entrado a formar parte del ciclo, éste se precipitará en la forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, seguida de varias reacciones e incluso la formación de la hematita (Fe_2O_3).

El ácido sulfúrico es producido concomitantemente con la oxidación del sulfuro de hierro. El H_2SO_4 puede reaccionar con el hierro metálico Fe^0 para producir sulfato ferroso e hidrógeno. Ambos compuestos pueden ser oxidados biológicamente. Mas aún, el Fe férrico puede reaccionar con Fe^0 para formar hierro ferroso: $\text{Fe}^0 + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}$ el que después puede ser oxidado para regresar a hierro férrico.

La reducción del sulfato bajo condiciones anaerobias, por ejemplo por SRB, resulta en la formación de ácido sulfhídrico. Este ácido puede reaccionar con hierro ferroso para

formar un precipitado de sulfuro ferroso y si existe en exceso precipita como pirita (FeS_2).

Un compuesto importante en la corrosión inducida por microorganismos es el H_2S que es producido bajo condiciones anaerobias por la acción de las bacterias reductoras de sulfatos por la reducción de los radicales sulfatos, sulfitos y en ocasiones azufre⁶⁴. Se ha demostrado que el tiosulfato es también usado por las bacterias reductoras de sulfatos⁶⁵.

El ácido sulfhídrico producido por la actividad bacteriana puede reaccionar de diferentes formas: bajo condiciones aerobias puede re-oxidarse para formar H_2SO_4 ⁶⁶, mientras que en presencia de compuestos como nitratos o de algunos cationes forma sulfuros⁶⁷. Además, H_2S anaeróbicamente puede ser oxidado a azufre o sulfato por bacterias fotosintéticas. Los metales en presencia del H_2S pueden corroerse por corrosión inducida por microorganismos y puede ser directamente corrosivo para los metales⁶⁸.

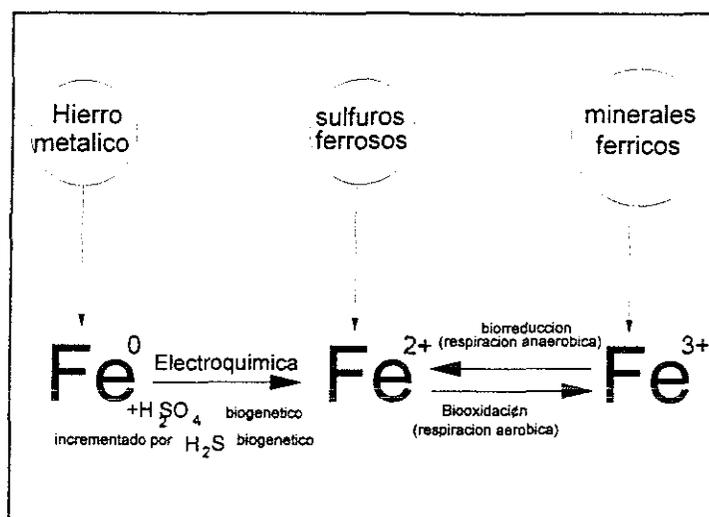


Figura 1 5 Ciclo del hierro

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.4.4.- MECANISMOS DE BIODETERIORO.

A pesar de la participación de una gran diversidad de microorganismos, en varios ciclos naturales, el mecanismo biológico en su contribución para el biodeterioro, se puede resumir en unas cuantas categorías. Sin embargo, es necesario hacer notar que un microorganismo puede causar varios efectos nocivos. En la mayoría de los casos el ataque de los microorganismos es el resultado de la reacción de los compuestos excretados que favorecen la corrosión.

1.4.4.1.- PRODUCCION DE ÁCIDOS.

Algunas bacterias son capaces, de producir en su proceso metabólico ácidos minerales fuertes. Esto ocurre, por lo general, bajo condiciones aerobias. El género *Thiobacillus*, oxida compuestos de azufre orgánico y azufre elemental para producir ácido sulfúrico. El genero *Thiobacillus* consiste de varias especies capaces de crecer desde pH alcalino moderado hasta pH extremadamente bajo. Las especies capaces de crecer y proliferarse en medios alcalinos son precursoras para el crecimiento de especies que crecen en medios ácidos, después de que la sustancia reguladora ha sido consumida. El pH del agua de la superficie declina y las especies acidófilas empiezan a proliferar, y finalmente el ácido sulfúrico biogenerado causa corrosión^{69 70}
71, 72

Otros grupos de bacterias producen sustancias que posteriormente reaccionan para la producción de ácidos, por ejemplo las bacterias nitrificantes que excretan ácido nítrico. Otro grupo de bacterias es aquel que, como un producto final de su metabolismo excreta CO₂ que reacciona con el agua para formar ácido carbónico. Finalmente, un último grupo de microorganismos es el formado por aquellos que durante su metabolismo, excretan ácidos orgánicos como el cítrico, málico, láctico o ácido acético etc.⁷³

1.4.4.2.- ALCOHOLES

Muchos microorganismos son capaces de metabolizar sustancias orgánicas bajo condiciones anaerobias. Si no se dispone de un aceptor de electrones, como un nitrato, Fe^{3+} , Mn^{4+} , o un sulfato, se produce una fermentación⁷⁴, esto significa que el hidrógeno es transferido de un compuesto orgánico a otro. Como resultado de esta transferencia es posible un crecimiento debido a la fosforilización. El resultado de un proceso de fermentación, por lo general, es otro compuesto orgánico, algunas veces es CO_2 . Los compuestos orgánicos son en muchos casos ácidos orgánicos como ya se mencionó anteriormente, o solventes orgánicos como el etanol, propanol o butanol. Estos solventes pueden reaccionar con materiales que finalmente pueden causar la disolución del metal.

1.4.5.- BIOPELÍCULAS (BIOFILMS).

La formación de la biopelícula es una secuencia de varias etapas que inician con la adsorción de macromoléculas (proteínas, polisacáridos y ácidos) y moléculas pequeñas (ácidos grasos y lípidos) en la interfase, líquido/sólido. Los microorganismos tienden a adherirse a la superficie e inmediatamente inician la producción de sustancias adhesivas, principalmente exopolisacáridos (EPS). La presencia de EPS, en forma definitiva, asiste a la formación de las microcolonias. Además la presencia de EPS puede controlar algunas reacciones químicas en la interfase metal/biopelícula⁶⁰. Se creó que más del 90% de todos los microorganismos crecen de esa forma.⁷⁵ Los microorganismos excretan sustancias exopoliméricas, lo cual resulta en una superficie cubierta de una capa de ese material y en materiales porosos, los poros son llenados por este material.⁷⁶ Algunas moléculas son adsorbidas en la biopelícula alterando las características fisicoquímicas⁷⁷. Se han generado modelos numéricos y conceptuales en donde la biopelícula es tratada como una película del material dentro del cual se distribuyen al azar las células bacterianas.⁷⁸ Sin embargo, con el tiempo, se ha demostrado^{79 80} que la forma de las biopelículas son estructuras muy complejas que contienen huecos, canales, cavidades etc. Actualmente es aceptado que los

microorganismos en las biopelículas se encuentran en agregados de bacterias o en microcolonias separados por huecos intersticiales⁸¹. No existe duda, que los huecos intersticiales sirven como conducto para el suministro de nutrientes en las capas mas profundas de la biopelícula⁸².

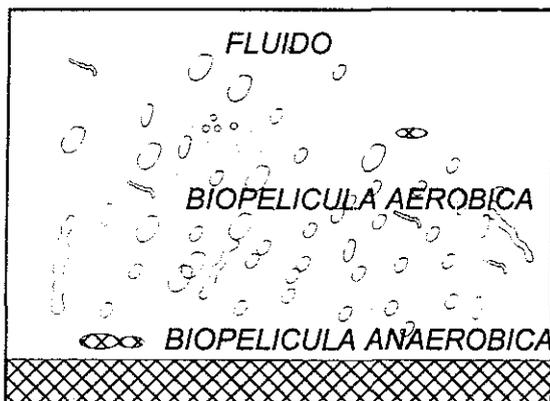
En algunos casos, hay microorganismos que excretan agentes emulsificantes que incrementan la solubilidad de sustancias hidrofóbicas.⁸³ En el caso del azufre elemental, que es altamente insoluble debido a su naturaleza hidrofóbica, la acción de los emulsificantes aumenta la dispersabilidad de 5 a 20,000 µg/L⁸⁴. Hidrocarburos insolubles al agua se hacen solubles debido a la acción de los agentes emulsificantes producidos por los microorganismos, por lo tanto se convierten en degradables.

Las biopelículas empiezan a formarse dentro de las primeras 2 o 4 horas de su inmersión, pero pueden tomar semanas para su maduración,⁸⁵ promoviendo los mecanismos de corrosión. De esta forma es como las bacterias influyen en la corrosión de los metales, y en ocasiones, más de un mecanismo puede involucrarse en un solo proceso de corrosión⁵⁴.

En la Figura 1.6 se esquematiza el proceso de iniciación de la biopelícula anaerobia debajo de la zona aeróbica. El proceso se desarrolla en los siguientes pasos:

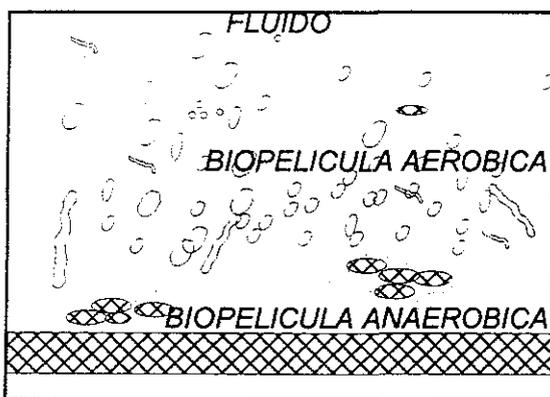
- 1.- La absorción de nutrientes (incluyendo el oxígeno), en la superficie del metal por el crecimiento bacteriano se debe a su adhesión a la superficie del metal lo que puede causar celdas de aireación diferencial y otros tipos de celdas de concentración entre el interior del crecimiento y el líquido ambiental. En celdas electroquímicas de esta clase, el área anódica en la cual ocurre la disolución del metal se sitúa precisamente debajo de la biopelícula y es ahí donde ocurre el picado del metal.

- 2.- La síntesis y liberación de ciertos productos finales o intermedios del crecimiento microbiano:

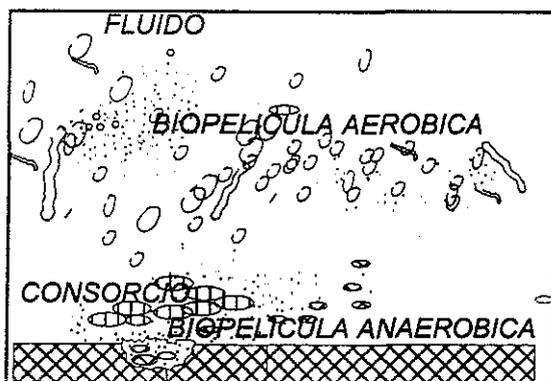


A.- Se desarrolla la biopelícula, en su interior crecen rápidamente microcolonias de bacterias en donde las condiciones son más apropiadas para su especie. Cuando el biopelícula alcanza suficiente espesor para permitir el paso del oxígeno y el que había sido consumido por las bacterias, en el fondo de este se forma una zona anaeróbica

inmediatamente a la superficie del metal.



B.- Se desarrollan microcolonias de bacterias reductoras de sulfatos (BRS) y otras especies anaeróbicas y consorcios dentro de los cuales pueden ser transportados o atrapados protones e iones metálicos produciendo con esto, diferencias físicas y químicas en la superficie del metal, induciendo el picado.



C.- Se desarrolla un potencial entre áreas específicas en la superficie del metal. A medida que el picado continua, los organismos inductores de la corrosión ocupan los espacios del picado.

Figura 1.6.- Representación esquemática del desarrollo de un consorcio de bacterias inductoras de la corrosión en la superficie del metal.⁸⁶

a.- Producción de moléculas de sustancias surfactivas. Muchos microbios liberan sustancias de esa naturaleza.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

b.- Producción de ácido sulfúrico por ciertas especies de bacterias sulfooxidantes (*Thiobacillus thiooxidans*). Este género de bacteria que puede oxidar al azufre elemental o sus compuestos reducidos para obtener energía. Ciertas especies producen ácido sulfúrico en tal cantidad que el pH puede ser tan bajo hasta 0, como *Thiobacillus concretivorus*, sulfobacteria aerobia, mesófila.⁸⁷

c.- Producción de ácidos orgánicos (pirúvico, acético, láctico, etc.).

d.- Producción de iones sulfuro por las bacterias sulfato-reductoras.

e.- Interferencia de los procesos catódicos por la bacteria sulfato reductora en ausencia de oxígeno.

1.5.- CORROSIÓN ANAERÓBICA

La corrosión anaeróbica del hierro y el acero fue notada por sus productos de corrosión mucho antes que se establecieran las causas microbiológicas. La corrosión inducida por bacterias, (CIB) ha sido reconocida como un problema mayor desde hace mas de cincuenta años, sin embargo, todavía no hay un mecanismo aceptado completamente de cómo se efectúa este tipo de corrosión. Esto puede ser por la gran diversidad de bacterias y sus metabolismos particulares.

La forma como las bacterias pueden inducir la corrosión fue primeramente propuesta por Von Wolzogen Kühn y Van der Vlugt en 1934⁵⁴ quienes propusieron un proceso de despolarización catódica debido a la utilización del hidrógeno por la enzima hidrogenasa producida por las bacterias.

Las reacciones electroquímicas asociadas con la corrosión inducida por las bacterias reductoras de sulfatos son las siguientes:

(Reacción anódica)



(Disociación del agua)



(Reacción catódica)



(Despolarización por BRS)



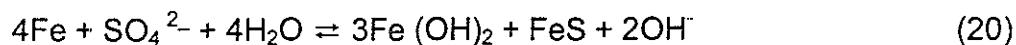
(Productos de corrosión)



(Productos de corrosión)



La reacción general se obtiene combinando las ecuaciones anteriores, quedando:



Esta reacción se encuentra ilustrada en la figura (1 7) siguiente.

Mucho se ha hecho respecto a la relación de tres moles de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a uno de FeS para identificar la reacción anaeróbica de la corrosión inducida por bacterias, como lo expresa la ecuación (20) sin embargo, existen casos de estudio bien documentados en que se especifica que esta relación no requiere ser fija y que puede variar de 1:1 hasta 20:1⁸⁸.

No obstante que los mecanismos propuesto por von Wolzogen Kühn y van der Vlugt se mantienen vigentes, otros investigadores⁸⁹ consideran la posibilidad de otros mecanismos para las reacciones en la corrosión anaeróbica inducida por bacterias reductoras de sulfatos como por ejemplo:

- a).- Despolarización catódica por el compuesto FeS
- b).- Prevención de la formación de la película protectora de FeS causado por el exceso de iones ferrosos.

c.- La existencia de una reacción intermedia entre las reacciones (17) de despolarización (S^-) y de la reacción (15) catódica (H^+) ecuaciones propuestas por Von Wolzogen Kühn y Van der Vlugt

Mientras que cada una de las consideraciones mencionadas es de naturaleza química o física, los aspectos biológicos actuales de la actividad bacteriana pueden también jugar el rol de acelerar la velocidad de corrosión. Por ejemplo, Postgate⁶⁸ considera que las bacterias reductoras de sulfatos remueven directamente los hidrógenos adsorbidos por medio de la enzima hidrogenasa.

El proceso de corrosión anaeróbica se presenta en donde existe gran cantidad de sulfatos y las reacciones del sustrato se realizan en el rango de pH de 5.5 a 8.5, y la reacción es mas rápida cercana a la neutralidad⁹⁰

1.5.1.- ALGUNAS BACTERIAS ASOCIADAS CON LA CORROSIÓN

Son varias las especies de bacterias relacionadas con la corrosión microbiológica⁵³ por ejemplo, las bacterias sulfato-reductoras, tipificadas por la *Desulfovibrio desulfuricans* este tipo de bacterias usan los iones sulfato como un agente oxidante para la asimilación de la materia orgánica. El azufre reducido de los sulfatos reacciona con el hidrógeno o hierro para formar ácido sulfhídrico o sulfuro de hierro. Esta bacteria reductora de sulfatos causa la pérdida de la pasividad de un acero AISI 304 debido a la formación de sulfuros, lo cual fue determinado por las curvas de polarización potenciodinámica en las que se demostró que en muestras en las que se encontraban las bacterias no se pasivaron.⁹¹

Bacterias sulfo-oxidantes, tal como *Thiobacillus* (o *Ferrobacillus*) *ferrooxidans*, oxidan los sulfuros a sulfatos produciendo de esta forma ácido sulfúrico. Se sabe que ellas oxidan el hierro ferroso a hierro férrico.

Gallionella es un tipo de bacteria aeróbica que tiene tendencias corrosivas y que exuda hidratos del metal.

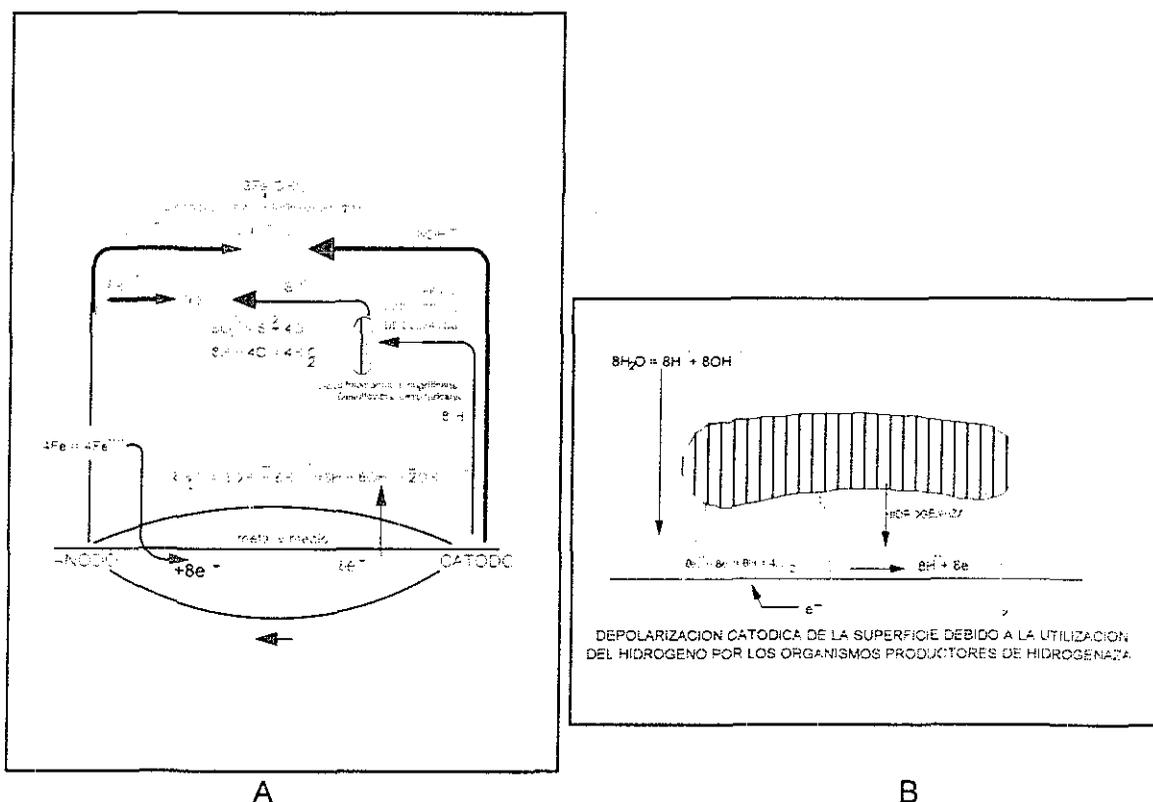


Figura 1.7. (A) Proceso de despolarización catódica en hierro debido a bacterias reductoras de sulfatos⁹². (B) Despolarización catódica de la superficie por la utilización del Hidrógeno por la hidrogenasa producida por microorganismos⁹³.

1.5.1.1.- BACTERIAS REDUCTORAS DE SULFATOS .

El azufre del sulfato es empleado como un aceptor de electrones terminal en condiciones anaeróbicas por un grupo heterogéneo de bacterias que utilizan ácidos orgánicos, ácidos grasos y alcoholes como donadores de electrones. Muchos de estos organismos poseen la enzima hidrogenasa y, por tanto, son capaces de emplear hidrógeno como un donador de electrones. Aunque con morfología diversa, las bacterias reductoras de sulfatos pueden considerarse un grupo fisiológico unificado en la misma forma que las bacterias fototróficas o metanogénicas. Se reconocen habitualmente 8 géneros de bacterias reductoras de sulfatos desasimiladoras y se colocan en dos amplios subgrupos: subgrupo I, *Desulfovibrio*, *Desulfomonas* y

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Desulfotomaculum, el subgrupo II *Desulfobulbus*, *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina* y *Desulfonema*.

Del subgrupo I el género mejor conocido es *Desulfovibrio spp*. Este género es muy común en los *habitats* acuáticos o en tierras anegadas de agua que contienen abundante material orgánico y suficientes niveles de sulfato, son bacilos curvos, no forman esporas, se conocen doce especies y una de ellas es termófila. Otro género que está adquiriendo importancia entre las reductoras de sulfatos es *Desulfotomaculum spp*, son bacilos rectos Gram-negativos se conocen diez especies una característica es la formación de esporas y crece a temperaturas desde 25°C hasta 65°C. En el presente trabajo se reporta el aislamiento e identificación de la especie *Desulfotomaculum nigrificans*.

Del subgrupo II, el género *Desulfobulbus* es una bacteria mesófila, ovalada, en forma de limón, bacteria mesófila, anaerobia estricta se conocen dos especies, *D. Propionicus* y *D. Alongatus*. Anaerobios estrictos que reducen sulfatos, sulfitos y thiosulfatos a H₂S

1.5.1.2.- BIOQUIMICA DE BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS

La enzimología de la reducción de sulfatos ha sido estudiada en forma extensa. El primer paso es la formación de **fosfosulfato de adenosina (APS)** a partir de **ATP** sulfato La enzima **APS reductasa** cataliza entonces la reducción de la mitad de sulfato a sulfito.

Dos mecanismos se han descrito para la reducción adicional de sulfito a sulfuro: el primero es una reducción directa de electrones por medio de una enzima única, la **sulfito reductasa**, el segundo es un paso de reducción de sulfito a sulfuro por medio de tritonato y tiosulfato.

1.5.1.3.- BACTERIAS TERMÓFILAS

Entre la gran cantidad de bacterias que inducen la corrosión de los metales existen unas que han llamado la atención de los investigadores, son las bacterias termófilas, e hipertermófilas microorganismos capaces de sobrevivir y reproducirse a temperaturas superiores a la ebullición del agua con temperaturas de crecimiento desde 70°C hasta 105°C, todas las especies conocidas son Gram negativos, no forman esporas, anaerobias estrictas, aunque se conocen algunas facultativas en condiciones anaeróbicas reducen el azufre a H₂S y en aerobiosis oxidan el H₂S y S⁰ en H₂SO₄. Se han publicado reportes de su sobrevivencia en estado latente a temperaturas de 350°C⁹⁴ y otras cuyo crecimiento óptimo es de 105°C⁹⁵, por ejemplo la *Pyrodictum occultum* cuyos productos de fermentación son el ácido sulfhídrico y el bióxido de carbono. Varios investigadores⁹⁶ han reportado la existencia de bacterias cuyo crecimiento óptimo es a temperaturas superiores a los 100°C, como es el caso de la *Pyrodictum occultum* y *P. brockii*⁹⁷ cuyo producto de fermentación es H₂S y CO₂, o la *Thermoproteus neutrophilus* cuyo crecimiento óptimo se reporta de 88°C y un pH de 5.5⁹⁸. Un ejemplo es la bacteria aislada en el presente trabajo que se determinó ser la *Thermoproteus neutrophilus* cuyo mejor crecimiento se registró a 90°C en medio desulfovibrio modificado.

Recientemente se ha probado⁹⁹ que mas del 50% de las causas de deterioro de los metales en las plantas generadoras de energía y líneas de tubería de conducción de agua caliente, se deben por lo menos e cierta medida a la presencia de microorganismos. Las bacteria reductoras de nitratos son unas de las principales causantes de la corrosión en las plantas de tratamiento de aguas residuales, entre las mas comunes se encuentran: *Escherechia coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Micrococcus dentrificans*, *Serratia marcescens*, etc.

Las centrales generadoras de energía eléctrica mediante el uso de la geotermia tienen que encarar problemas de corrosión por diversas causas, hasta ahora, se consideran la mayoría de los problemas de corrosión de naturaleza puramente electroquímica, sin embargo, el responsable del presente trabajo encontró que en el condensador de la

Unidad Tejamaniles de 50 MegaWatts de la central geotermoeléctrica Los Azufres, la corrosión en la pared exterior de los tubos (fase vapor) fue principalmente inducida por bacterias anaerobias sulfato-reductoras, entre otras, *Desulfovibrio spp.*, *Clostridium spp* y *Desulfotomaculum nigrificans*¹⁰⁰. La contaminación bacteriana puede iniciarse en los yacimientos, existen publicaciones^{101 102} en que se reporta el aislamiento de bacterias sulfato-reductoras en fluidos muestreados a varios cientos de metros de profundidad y se argumenta la posibilidad de infección por la reinyección de fluidos, una entre otras formas. La corrosión inducida por bacterias dependerá del tipo de bacterias que se encuentran involucradas, bien sean aeróbicas o anaeróbicas, algunas reacciones se esquematizan en la Figura 1.8.

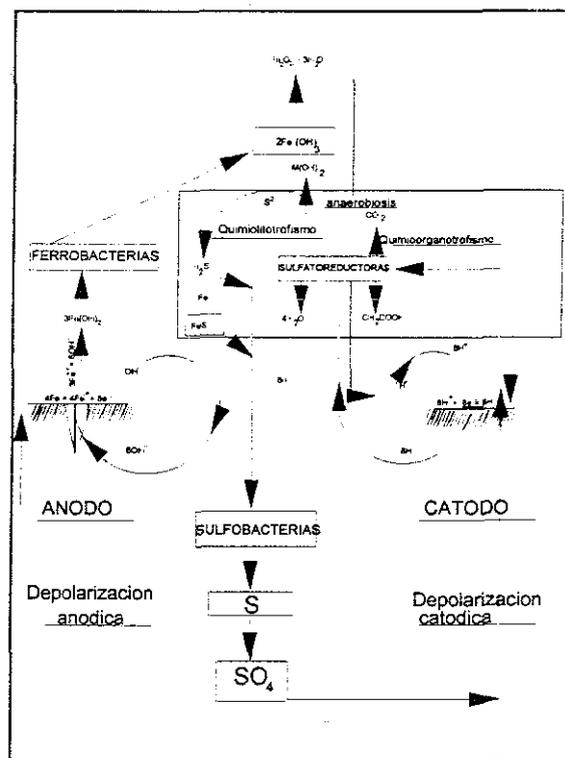


Figura 1.8.- Ciclo de la corrosión inducida por bacterias

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los conocimientos que puede arrojar un estudio de la corrosión inducida por microorganismos como el presente proyecto serán de gran utilidad, no solo en los condensadores de campos geotermoeléctricos, (que no se habían realizado), sino que también en intercambiadores de calor en los que pueda existir la presencia de microorganismos.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

Las pruebas de campo realizadas en la presente investigación se efectuaron en el condensador de la Unidad Tejamaniles de la geotermoeléctrica "Los Azufres" y a boca de pozo en el pozo AZ22 del mismo campo geotermoeléctrico con el apoyo de la Gerencia de Proyectos Geotermoeléctricos de la Comisión Federal de Electricidad.

Con los apoyos económicos otorgados por la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y el proyecto No 0888-A9506 apoyado por el CONACYT, se creó el laboratorio de corrosión microbiológica del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana, en donde se realizaron todas las pruebas requeridas de laboratorio.

Este laboratorio actualmente cuenta con el equipo necesario para el cultivo, aislamiento de microorganismos, a siete temperaturas diferentes así como para mantenimiento y almacenamiento de cepas aisladas.

Para su observación se adquirió un microscopio óptico con epifluorescencia marca Olympus Modelo BX 50, y para el manejo de los microorganismos, una campana de flujo laminar marca Labconco serie II.

Para las pruebas electroquímicas, se cuenta con un equipo de PARC Modelo 331, modificado con una tarjeta de adquisición de datos de National Instruments Lab PC-1200 en una PC para el proceso de datos por una subrutina en Labview y graficada en excell.

2.1 CONDICIONES DEL CAMPO.

La capacidad de producción de vapor del complejo geotermoeléctrico Los Azufres Michoacán, es en promedio de 1800 t/h proveniente de 98 pozos. En el complejo se encuentra instalada la una unidad geotérmica de producción de 50 MW/h de energía

eléctrica en el campo denominado Tejamaniles, el vapor que fluye en la turbina es de 400 t/h a 443 K (179°C) y 800 kPa (8 bars).

TABLA 2.1 ESPECIFICACIONES GENERALES Y CONDICIONES DE DISEÑO DEL CONDENSADOR SUPERFICIAL DE LA UNIDAD TEJAMANILES.

N° tubos	Longitud m	OD mm	Area Total m ²	Flujo de vapor
6852	8.382	31.75	5,112.6	400 t/h a 150°C y 13.25 kPa

2.2.- CÁMARAS DE CORROSIÓN

Para la realización de pruebas *in situ*, en el condensador y a boca de pozo, se diseñaron dos equipos que les llamamos “cámaras de corrosión”, aditamentos que nos permitieron exponer muestras a la acción del vapor proveniente del condensador y del fluido del pozo AZ22. De esta forma fue posible controlar el flujo e igualar la temperatura y presión, de operación dentro del condensador a una altura dada en que la temperatura interna fuera entre 45 y 50 °C y de 90 a 100°C a boca de pozo.

Las cámaras instaladas para pruebas de corrosión a boca de pozo, nos permitieron determinar si la contaminación pudiera provenir de alguna parte externa o del fluido de los pozos.

La distribución e instalación de las cámaras del condensador se muestra en la Figura 2.1 mientras que el diseño interno se describe en las Figuras 2.2 y 2.3. El cuerpo de estas cámaras fue de acero al carbón con tubo de 6 5/8 pulg. OD, tipo A 106 grado B.

La distribución e instalación de las cámaras para boca de pozo se esquematizan en las Figuras. 2.4, éstas fueron fabricadas de tubo de acero inoxidable AISI 316, de 5 pulg. ID, ambas con bridas soldadas para las tapas en los extremos. Para el sistema de control se instrumentó con un manómetro, termopozo y válvulas de control y drenado en cada una de las cámaras.

Las temperaturas de operación fueron de 50°C, para las cámaras instaladas en el condensador y de 90°C, para las instaladas a boca de pozo. De las cámaras se realizaron muestreos de condensados y se les practicaron cultivos para diferentes tipos de bacterias anaerobias.

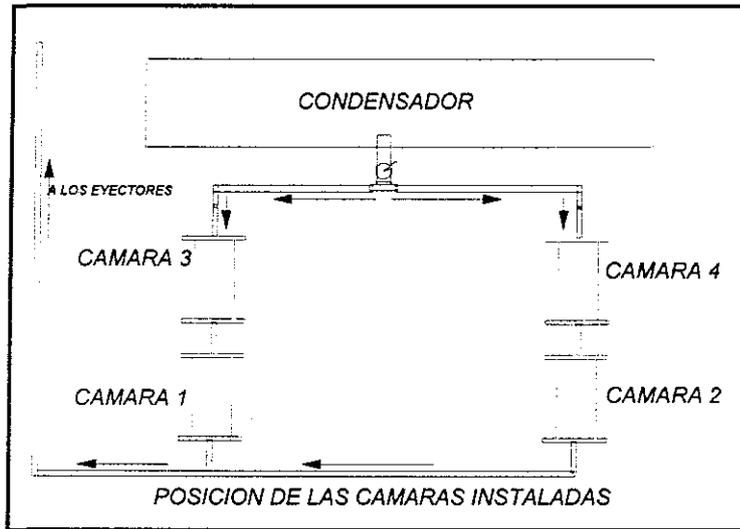
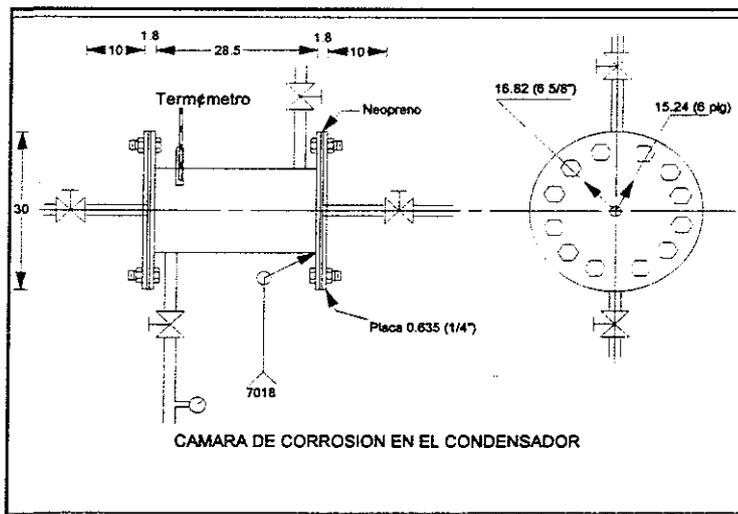


Figura 2.1 Arreglo de las cámaras instaladas en el condensador de 50 MW de la Unidad Tejamaniles.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.2.- Esquema de la cámara en el condensador.

2.2.1.- DESCRIPCIÓN DE LAS CÁMARAS EN EL CONDENSADOR.

Dentro del programa a desarrollar en este proyecto fue determinar si después de que el flujo a pasado a través del separador existe alguna contaminación bacteriana, por lo que se consideró necesario realizar pruebas de la presencia de bacterias a una temperatura mayor a la del flujo que llega al condensador y a una temperatura mayor que la que con anterioridad de realizó.

Para este propósito, se instalaron cuatro cámaras. En el interior de cada una de ellas, se colocaron probetas, fabricadas de secciones libres de defectos de los tubos retirados del condensador, es decir, se contó con el mismo material y especificaciones de las que tiene el condensador, estas cámaras se describen en las figuras 2.2 y 2.3.

En la Figura 2.2, se bosqueja el diseño de una cámara. El cuerpo de la cámara se fabricó de acero al carbón de 1,524 mm (6 pulg.) de diámetro interno y 1,682 mm (6 5/8 pulg.), de diámetro externo y 285 mm de longitud, con bridas soldadas y tapas del mismo material atornilladas y selladas con neopreno. En cada cámara se instaló un termopozo para llevar el control de la temperatura, un manómetro para registrar la presión y una válvula en la parte inferior para drenado.

La Figura 2.3 corresponde a la parte interna de la cámara en donde se instalaron dos soportes maquinados de nylamid® de 34 mm de espesor, 156 mm de diámetro externo y de 96 mm de diámetro interno, en ellos se fijaron 7 tubos de 32mm diámetro externo y 247 mm de longitud. El arreglo de la forma descrita es para establecer un área de contacto entre los tubos que simulara el contacto entre los soportes y los tubos, que fue en donde se presentaron los problemas de corrosión.

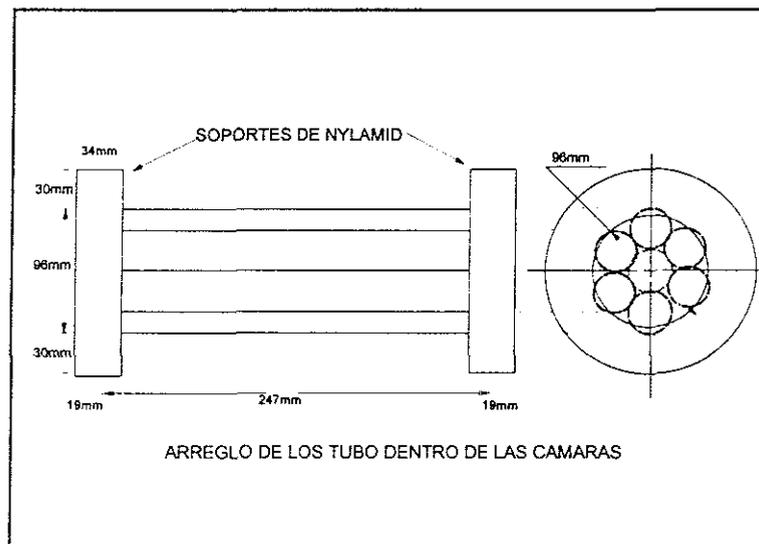


Figura 2.3.- Secciones transversal y longitudinal que muestran el arreglo de los tubos en las cámaras.

2.2.2.- DESCRIPCIÓN DE LAS CÁMARAS PARA BOCA DE POZO.

Para la realización de las pruebas de corrosión *in situ*, a boca de pozo, se requirió la fabricación de dispositivos de exposición a los cuales se les designó con el nombre de cámaras de corrosión las cuales se describen a continuación:

Las cámaras fueron fabricadas de tubo de acero inoxidable AISI 316, de 5 pulg. ID y 5 $\frac{3}{4}$ OD, bridas soldadas para las tapas en los extremos, para sistema de control: un vacuómetro, termopozo, válvulas de control y de drenado.

En el interior de cada cámara, se instalaron soportes fabricados de teflón, tal como se muestran en la Figura 2.5, en donde se muestran los dos rectángulos de 180 X120 mm fijos entre ambos por tornillos de acero inoxidable AISI 316 y 1 cm. de separación.

En las proyecciones de vista superior y vista lateral se podrá observar la posición en que se colocaron las muestras de acero.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

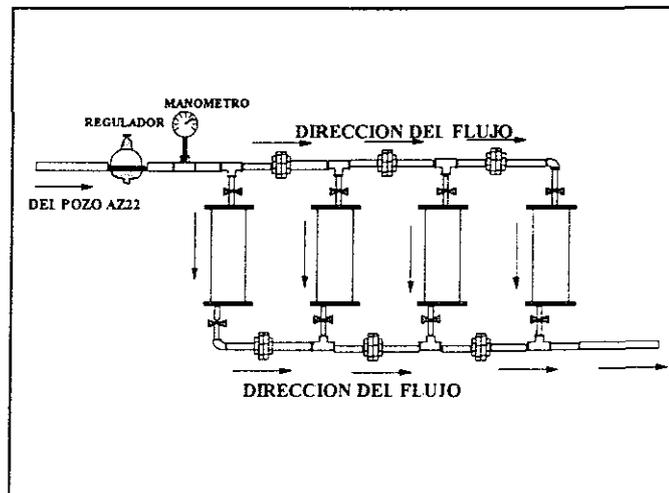


Figura 2.4 - Esquemático: Arreglo de las cuatro cámaras instaladas a boca del pozo AZ-22 del campo Geotérmico de Los Azufres, Mich.

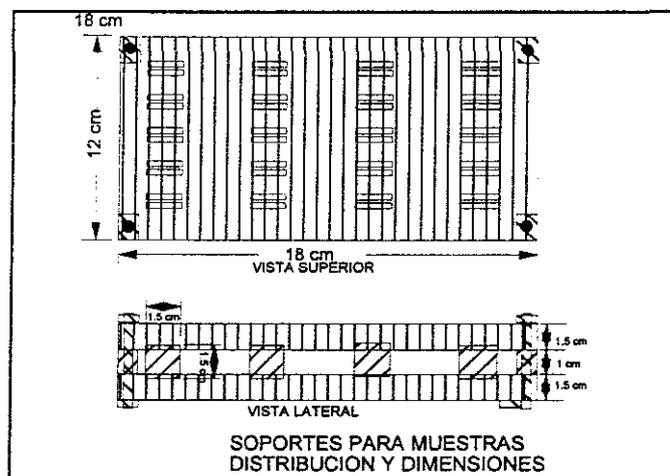


Figura 2.5. Distribución de las probetas en los soportes de teflón

Con el propósito de proporcionar un espacio estrecho en donde las bacterias pudieran establecerse, las muestras se colocaron en pares y de esta forma establecer un área de contacto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La Figura 2.6 corresponde a una vista longitudinal de una cámara, mostrando la ubicación del soporte de teflón con las probetas. En este bosquejo se observa la ubicación del vacuómetro y la válvula de drenado.

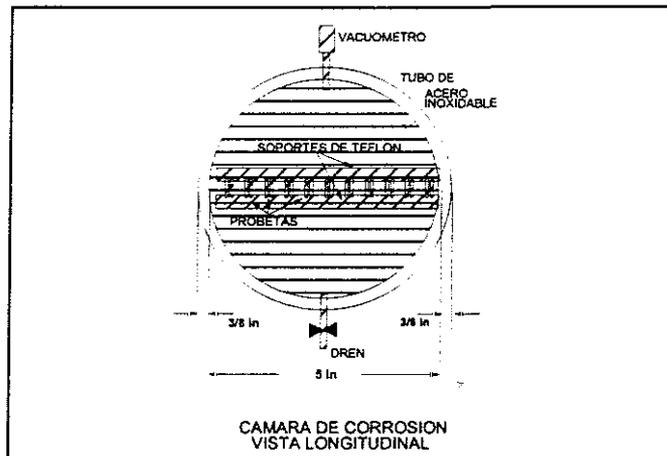


Figura 2.6 Esquemático. Vista longitudinal de una cámara instalada a boca de pozo.

En la Figura 2.7, se muestran las dos vistas de una cámara, en la transversal se puede observar el arreglo en que se instalaron el termopozo, el vacuómetro, la vista transversal de las probetas instaladas, las tres válvulas, de entrada, de salida y de drenado.

La Figura 2.8 muestra con mas detalle el arreglo de la cámara y sus accesorios en su interior, las muestras de 1.5 centímetros por lado de acero AISI 304 se posicionaron con teflón, maquinado de tal forma que las mantenga paralelas al flujo de vapor y en contacto entre ellas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

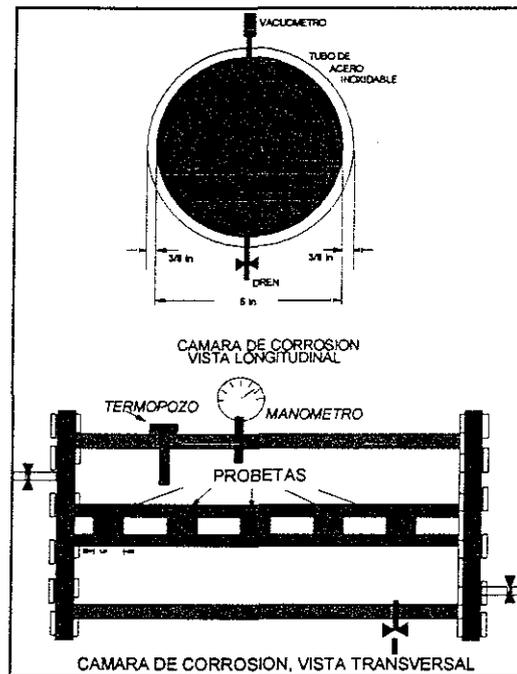


Figura 2.7 Muestra de ambas vistas, longitudinal y transversal de una cámara

2.3.- LA MICROESTRUCTURA

Uno de los objetivos del presente trabajo fue el determinar la influencia que pueda tener la microestructura para la nucleación de una picadura inducida por las bacterias termófilas. Para este propósito, se seleccionaron tres estados de la microestructura del acero AISI 304. La microestructura de llegada del material, las producidas por medio de tratamientos térmicos de sensibilizado y una más que denominamos energizada. Las probetas que denominamos "energizada", como ya se describió, fueron muestras deformadas puntualmente mediante la aplicación de una carga puntual de 50 Kg./cm² mediante el uso de un durómetro superficial.

No se ha reportado, por lo menos hasta donde ha sido posible obtener información, un estudio de bacterias termófilas en campos geotermoeléctricos y de su actividad en la corrosión de los aceros inoxidables.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Puesto que es un hecho la existencia de bacterias termófilas e inductoras de la corrosión en los fluidos geotérmicos, éstas deben de atacar de alguna forma característica. Para que esto ocurra deberán de existir ciertos factores que son atractivos para que los microorganismos se establezcan en determinado punto y

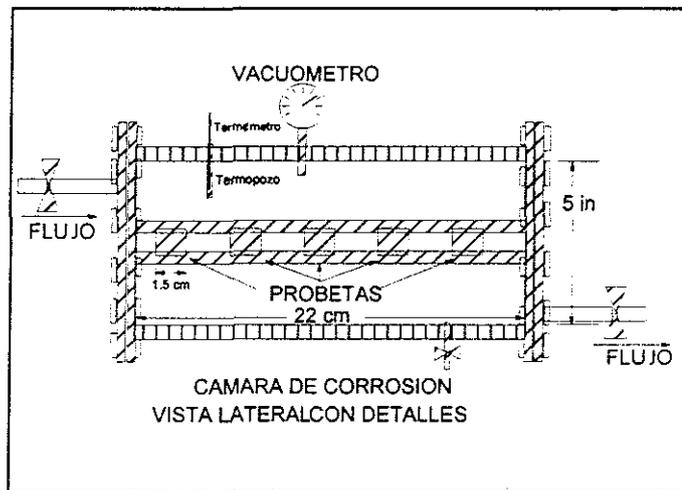


Fig. 2.8 Cámara con accesorios.

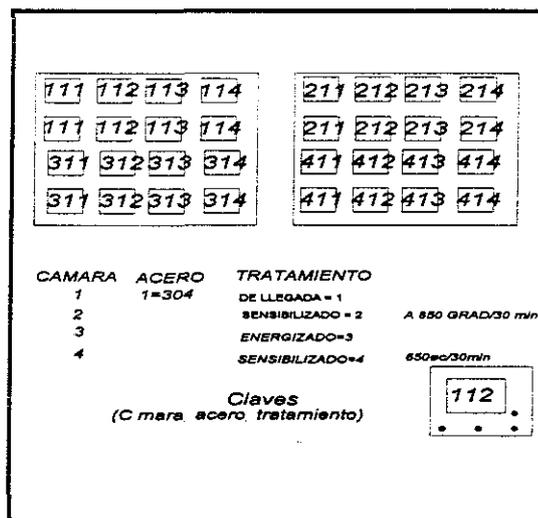


Figura 2.9 Identificación de las muestras expuestas en las cámaras.

desarrollar ahí las condiciones óptimas para el picado. Los criterios para el análisis del ataque se basan en las siguientes reflexiones:

a.- Si la ubicación de las colonias se debe solo al azar, y solo se requiere que exista un punto de soporte que permita que las colonias se desarrollen y produzcan las condiciones que de alguna forma rompan la película de pasivación.

b.- Se sabe que el proceso de corrosión electroquímica se presenta con mayor frecuencia en zonas en que se concentra energía, por ejemplo deformaciones, es de esperarse que la corrosión inducida por bacterias se presente, preferentemente, en estas zonas. Por ello se prepararon muestras sensibilizadas y energizadas.

2.4.- COLECTA DE MUESTRAS:

Tubos de ensaye de 16 mm por 200 mm, de tapa roscada, se llenaron de medio de cultivo hasta el 90% de su volumen. En esos tubos fueron colectadas diferentes muestras de condensados, directamente en el campo geotérmico en diferentes pozos, principalmente AZ 22, AZ 38, AZ 12, AZ 33. Las muestras colectadas fueron a boca de pozo y en el condensador superficial de la Unidad Tejamaniles de 50 MW instalada en el campo geotermoeléctrico.

2.5.- PREPARACION DE LAS PRUEBAS.

MATERIALES.

Los materiales de prueba para las cámaras del condensador, fueron secciones de tubo de acero inoxidable AISI 304L, de los mismos tubos que fueron retirados durante el proceso de mantenimiento. De los tubos de 31.75 mm diámetro externo, 29.95 mm diámetro interno, siete secciones sanas fueron cortadas de 247 mm de longitud.

TABLA 2.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ACERO AISI 304

Cr	Ni	Mn	Si	C
19	10	1.8	0.97	0.08

El material de prueba para las cámaras a boca de pozo fue lámina de acero inoxidable tipo AISI 304, cuya composición se muestra en la TABLA 2.2. Las probetas se cortaron con guillotina, de 1.5 cm. por lado. Se seleccionaron estas dimensiones para la mejor manipulación posterior al ser analizadas al microscopio electrónico y no deteriorar la biopelícula después de haber sido retiradas de las cámaras.

2.6.- PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA SU EXPOSICIÓN EN EL CAMPO.

2.6.1 CÁMARAS DEL CONDENSADOR.

Los tubos fueron lavados interna y externamente con agua y alcohol, desvastados hasta la lija malla 600, posteriormente esterilizados en autoclave a 150 °C por 30 minutos, y finalmente, colocados dentro de las cámaras, como ya fue descrito anteriormente.

2.6.2 CÁMARAS PARA BOCA DE POZO

Los tratamientos térmicos en atmósfera controlada que se realizaron fueron: de sensibilización a 850°C por 30 minutos y a 650°C por 30 minutos, además de las muestras con tratamiento térmico. Se expusieron muestras del material de llegada y muestras que se les llamó "energizadas". Estas fueron puntualmente deformadas mediante la aplicación de una carga de 50 Kg./cm con un durómetro superficial Rockwell B y simétricamente distribuidas en el área total de la muestra. Las probetas de 1.5 cm. por lado, después de efectuar el tratamiento térmico y el deformado puntual, fueron esterilizadas, en autoclave.

Para la instalación de las muestras en las cámaras, las muestras fueron lavadas en agua, posteriormente inmersas en alcohol. Las muestras se colocaron en pares en los soportes y en contacto entre ellas, en cada bastidor se colocaron 16 probetas, cuatro de cada tipo de muestra en dos parejas y esterilizadas en autoclave a 150°C por media hora, con el propósito de disminuir el riesgo de inyectar bacterias que puedan desarrollarse dentro de la cámara de prueba.

Después de que las probetas y bastidores fueron esterilizados se fijaron dentro de las cámaras de acuerdo al arreglo mostrado en la figura 2.5.

Cada una de las cámaras fue herméticamente sellada y cubierta con recubrimiento térmico para evitar la condensación durante el proceso de prueba. Una vez que las cuatro cámaras fueron preparadas de la forma descrita, se ensamblaron de acuerdo al arreglo mostrado en la figura 2.4 y trasladadas al campo geotérmico en donde fueron conectadas en la boca del pozo, AZ-22, del Campo Geotermoeléctrico Los Azufres, el fluido del pozo después de haber pasado por el separador ingresaba a las cámaras.

El arreglo de las cámaras se diseñó para que permanecieran 2, 4, 6 y 8 meses, respectivamente a una temperatura entre 90 y 100 °C.

Durante los períodos de exposición, se realizaron muestreos de los condensados de las cámaras.

Después de los primeros dos meses se retiró la primera cámara, y en el laboratorio del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, las probetas fueron preparadas para su observación en el microscopio electrónico. Posterior a la observación en el microscopio electrónico de barrido, las muestras fueron preparadas para su observación en el microscopio óptico para determinar si existió ataque en alguna fase que hubiera sido preferentemente atacada.

El mismo procedimiento se dio para las otras tres cámaras.

2.7.- TÉCNICAS DE MUESTREOS DE LOS CONDENSADOS.

Las muestras de los condensados fueron colectadas en diferentes sitios, directamente en el campo geotermoeléctrico, principalmente en los pozos, AZ 22, AZ 38, AZ 12, AZ 33, a boca de pozo. Adicional a los pozos, otros puntos de muestreo fueron: en el tubo de salida común del condensador superficial de la Unidad Tejamaniles de 50 MW instalada en el campo, y en las cámaras a través de la válvula de drenado.

El procedimiento fue el siguiente: Para la inoculación *in situ*, los tubos de ensaye de 30 ml con tapa roscada y con aproximadamente 27-28 cm³ de medio de cultivo esterilizado, fueron flameados con un mechero de alcohol para evitar contaminación ambiental, se hizo lo mismo al tubo de salida del condensado, posteriormente se llenaron con condensado hasta completar su volumen.

Para obtener condensado directamente de la cabeza pozo, se empleó un refrigerante de acero inoxidable esterilizado, manteniendo las mismas precauciones de asepsia para evitar contaminación.

Los tubos de esta forma inoculados fueron cerrados con la tapa roscada y sellados con película de parafina para ser llevados al laboratorio y colocadas en incubadoras a diferentes temperaturas para su crecimiento.

Para la recolección de condensado puro, el procedimiento fue similar al empleado para inocular a cabeza de pozo, tan solo que este se colectó en vasijas estériles, y este condensado fue posteriormente usado para inóculos en el laboratorio.

2.8.- TÉCNICAS DE CULTIVOS.

Las técnicas de cultivo empleadas, fueron las recomendadas por la literatura especializada para microorganismos anaerobios estrictos y facultativos. Los tubos con medio líquido inoculados en el campo, se colocaron a diferentes temperaturas de crecimiento, es decir, 40, 50, 60 70, 80 y 90°C. El crecimiento bacteriano a una temperatura dada ya es en sí una forma de aislar cierto tipo de bacterias que crecen a esa temperatura.

La forma de cultivo recomendada en la literatura, para medio semisólido es en agar y en cajas Petri, es decir un aislamiento, que permite de esta forma seleccionar preferencialmente un determinado género de bacterias mediante el cultivo de las colonias seleccionadas en los medios recomendados para el género bacteriológico que se sospeche sea el crecimiento.

El medio semisólido con agar es el indicado para el crecimiento de bacterias hasta máximo 50°C, por lo que para temperaturas superiores se empleó el Gelrite Gellam Gum® que es un polímero heterosacárido de especies *Pseudomonas* al cual se le añade Mg^{2+} o Ca^{2+} para formar un gel termoestable que puede ser usado como sustituto de agar bacteriológico y su temperatura de licuefacción es superior a los 100°C.

2.8.1.- MEDIOS DE CULTIVOS.

El propósito de cualquier medio para crecimiento bacteriano es proveer los requerimientos nutricionales y establecer las condiciones fisicoquímicas, necesarias para mantener la viabilidad del cultivo. Numerosas variaciones existen sobre este tema de medios de cultivo y los hay para obtener crecimiento de las colonias, para enriquecer los cultivos, para aislar las bacterias de los crecimientos iniciales así como para los estudios metabólicos en una cepa determinada.

2.8.2.- MEDIO GENERAL DE CRECIMIENTO:

La mayoría de las bacterias son rutinariamente cultivadas en medios complejos los cuales mantienen un buen desarrollo de crecimiento^{5,87,106,103}. Este tipo de medio normalmente no está definido en términos de su composición, pero típicamente incluye:

- i.- Un carbohidrato que satisface las necesidades de carbono.
- ii.- Sales que proporcionan los iones inorgánicos requeridos.

iii.- Extracto de levadura para satisfacer los requerimientos vitamínicos.

2.8.3.- MEDIOS DE ENRIQUECIMIENTO Y AISLAMIENTO.

Un medio de enriquecimiento, en forma selectiva motiva el crecimiento de una bacteria que se encuentra formando parte de una mezcla de bacterias.⁹⁴

Un medio de aislamiento, es usado para seleccionar (purificar) una especie dada de un cultivo mezclado. Una fórmula de este tipo puede ser inhibidora del crecimiento de las demás especies y estimular el crecimiento de una sola especie. Este medio por lo general es sólido.

2.8.4.- MEDIO DE MANTENIMIENTO.

Un medio de mantenimiento es una formulación de nutrientes usada para preservar o multiplicar la bacteria. Este medio puede ser definido o indefinido, en términos de la composición química. Esos medios por lo general se encuentran para un gran número de bacterias en el Manual Bergy¹⁰⁶ de Bacteriología Determinativa y el Handbook of Microbiological Media⁵.

Las inoculaciones de medios líquidos o sólidos se realizaron en ambientes estrictamente anaeróbios y atmósferas controladas, cuando así se requería, es decir, atmósferas de nitrógeno, de argón o de bióxido de carbono. Esto se logró mediante el uso de una cámara de anaerobiosis como se ilustra en la Figura 2.10.

2.8.5.- TÉCNICAS DE AISLAMIENTO.

Después de haber realizado los cultivos en medio líquido y obtenido el crecimiento adecuado, se procedió al aislamiento y la identificación de las bacterias. La técnica de aislamiento empleada fue la que recomienda la bacteriología básica¹⁰⁴. En una caja de Petri con medio sólido se inoculó medio líquido, de donde se esperaba que existiera el crecimiento de una mezcla de bacterias. Del crecimiento obtenido se aislaron las colonias que fueron inoculadas en un medio líquido Desulfovibrio (D2) y Desulfovibrio

con lactato (D3) que para el presente trabajo, fue el medio en el que mejor crecimiento se obtuvo para las bacterias reductoras de sulfatos, anaerobias y termófilas estudiadas. Este procedimiento se repitió dos o tres veces para obtener un mejor aislamiento de las bacterias.

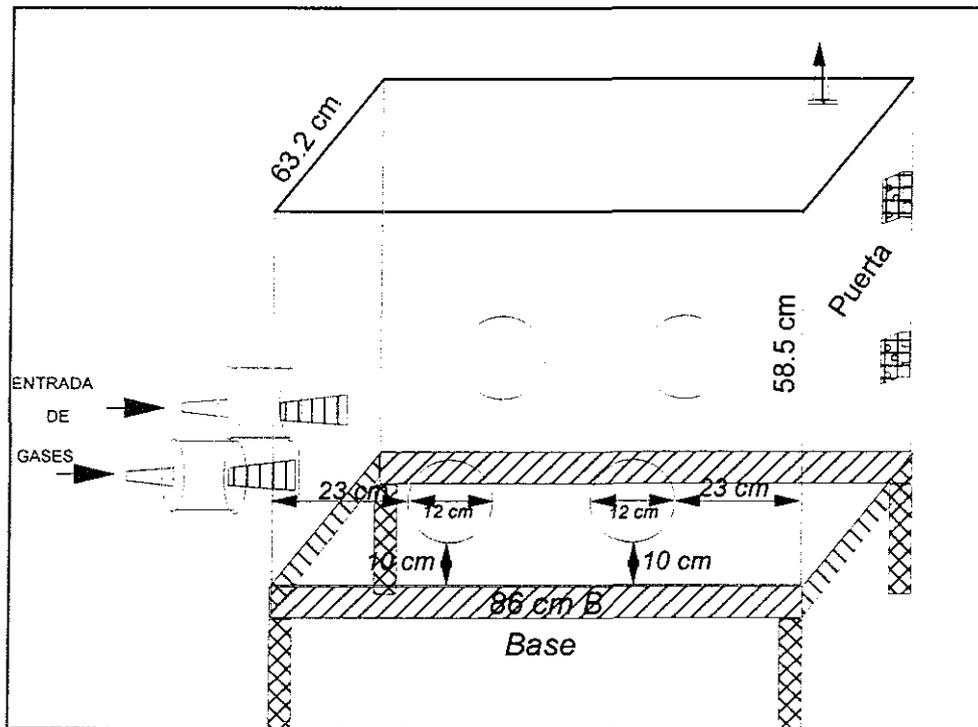


Figura 2.10.- Cámara de anaerobiosis para inoculación de muestras en atmósfera controlada.

2.8.6.- TÉCNICAS DE IDENTIFICACIÓN.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por la naturaleza del trabajo, no se identificaron hasta especie todas las bacterias aisladas, sin embargo, la técnica empleada para identificarlas basó en determinar si es sulfato reductora, por la precipitación de FeS, y la producción de H₂S, sin embargo, la identificación de la *T. neutrofilus* y la *D. nigrificans* se realizó por pruebas bioquímicas

recomendadas por el manual Bergy¹⁰⁶, los cuales se muestran en el apéndice A4. En el capítulo de resultados se presenta una tabla en la que se resumen los criterios para la identificación, hasta género, de las bacterias aisladas en el presente trabajo.

2.9.- TECNICAS DE EXPOSICION DE MUESTRAS EN EL LABORATORIO.

Después de haber obtenido un buen crecimiento de una determinada colonia de bacterias, se procedió a la exposición de muestras en el laboratorio, esto se realizó de dos formas: muestra simple y muestra en forma de sándwich.

Para la forma simple, la muestra de acero inoxidable de 1 cm², previamente pulido hasta paño con alúmina de 1µm, lavado y esterilizado a 150°C, se colocó una muestra de acero en tubos de ensaye de 30 ml y tapa roscada con 28 ml de medio estéril. Posteriormente, en cada tubo y en la cámara anaeróbica, se inoculó con la bacteria a ensayar hasta completar su volumen.

Después de 30 días de exposición, las muestras fueron extraídas de los tubos y preparadas para su observación al microscopio electrónico de barrido.

2.9.1.- MUESTRAS SANDWICH.

Las muestras de acero inoxidable AISI 304, colocadas de la forma simple, como las del párrafo anterior, sufren movimientos involuntarios dentro de las incubadoras durante el tiempo de exposición, con el propósito de permitir que cuando una colonia de bacterias inicia un crecimiento en la superficie del metal y no sufra movimiento involuntario de las colonias, se prepararon muestras tipo "sandwich", como las mostradas en la Figura 2.11. Este tipo de muestras consistió en poner en contacto directo dos muestras de 1 cm² del acero, pegado por los extremos con resina epóxica dejando un solo lado libre. El procedimiento para su exposición fue el mismo que el de la forma simple. Después de transcurrido el tiempo de exposición, las muestras fueron separadas y preparadas para su análisis en microscopía electrónica.

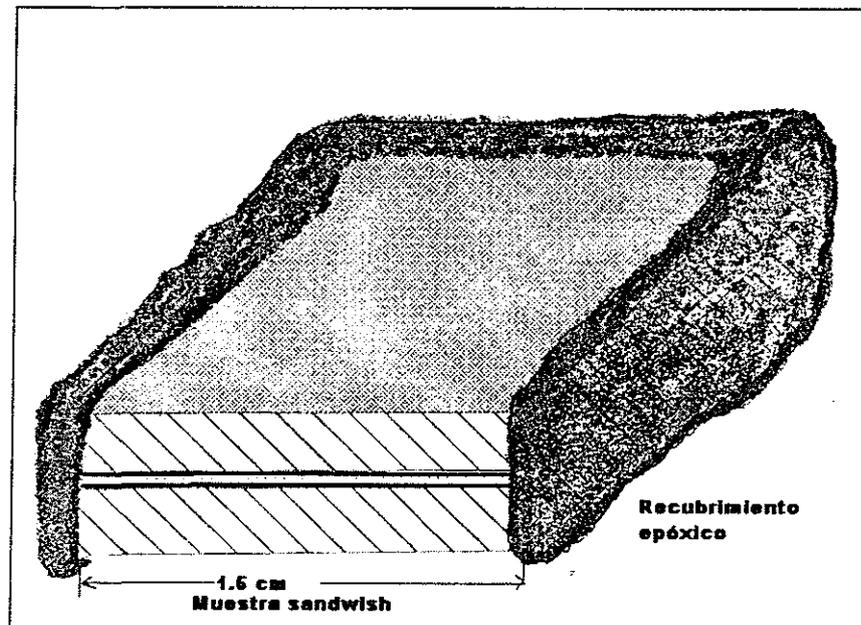


Figura 2.11 Representación esquemática del arreglo denominado "muestras sandwich".

2.10.- PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las pruebas electroquímicas que se realizaron fueron: medida de potencial de corrosión y determinación de curvas potenciodinámicas.

Puesto que las pruebas se deberían de realizar a diferentes temperaturas y en ambiente anaeróbico, fue necesario diseñar una cámara de anaerobiosis que nos permitiera realizar las pruebas y manipular las muestras, además, que se pudiera mantener el cultivo a la temperatura de prueba.

Lo anterior se logró fabricando una cámara de anaerobiosis con placa de acrílico de 1 cm de espesor de dimensiones 50 x 30 x 30 cm, y dos accesos con guantes tipo incubadora para poder manipular la muestra y la celda a la vez que se mantuvo el aislamiento y con la posibilidad de inyectar gases, esto se muestra en la Figura 2.12

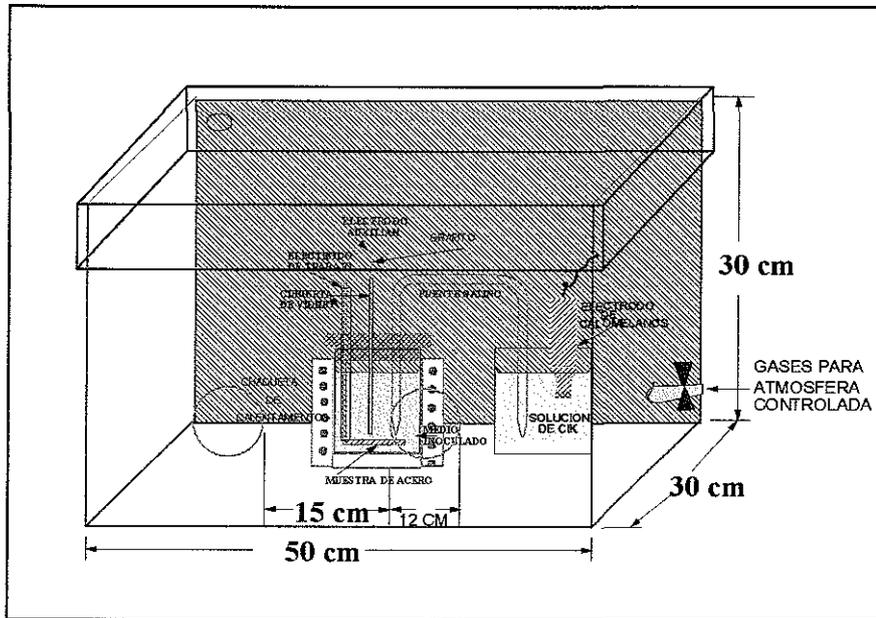


Figura 2.12 - Cámara de anaerobiosis para pruebas electroquímicas.

En su interior, la celda electroquímica consistió de un vaso de precipitados de 50 cm³ en donde se colocaron el electrodo de trabajo, un electrodo auxiliar de grafito y el electrodo de referencia de calomelanos conectado a través de un puente salino.

En la celda antes descrita, se colocó el medio y el inóculo y fueron mantenidos a la temperatura de crecimiento de la bacteria, por todo el tiempo que requiriera la prueba, mediante el empleo de un horno de resistencia, fabricado exprofeso, al cual se le suministró la energía mediante un reóstato y un relevador programado por un controlador de temperatura.

2.10.1.- CURVAS POTENCIODINÁMICAS.

Una vez que las bacterias fueron aisladas y algunas identificadas hasta especie, como en el caso de *Termoproteus Neutrofilus* y *Desulfotomaculum Nigrificans*, se realizaron pruebas electroquímicas. Estas pruebas fueron: trazado de curvas potenciodinámicas y medición de potencial de corrosión de los aceros en medio puro (referido como medio) y en medio inoculado con bacterias a la temperatura de crecimiento. Este

proceso, se realizo para cada cambio de de pH en el transcurso del crecimiento bacteriano.

Para la determinación de las curvas potenciodinámicas, se empleó un equipo de PARC modelo 331 que consta de Potenciostato/galvanostato modelo 173, programador universal modelo 175, convertidor logarítmico modelo 376. Los resultados de las mediciones fueron capturados en una CP a través de una tarjeta analógico/digital de National Instruments Modelo DAQ Lab PC 1200 y capturados por una subrutina de LabView.®

Los resultados obtenidos de las mediciones de potencial vs densidad de corriente fueron graficados en Excell.

2.11.- MICROSCOPIA ÓPTICA Y ELECTRÓNICA

Cada dos meses se procedió a retirar de la exposición a los fluidos geotérmicos una cámara de corrosión. Para este propósito se suspendía el flujo cerrando las válvulas instaladas para tal propósito, y reconectando inmediatamente el flujo para continuar con la exposición de las muestras restantes.

2.11.1.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE LAS CÁMARAS PARA SU OBSERVACIÓN EN EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO Y MICROSCOPIO ÓPTICO.

Las cámaras fueron retiradas después de 2, 4, 6 y 8 meses de exposición a la acción del fluido. En el laboratorio fueron desensambladas y las muestras desmontadas del soporte de teflón, con los cuidados adecuados, para no remover, ni biopelícula ni bacterias.

2.11.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

Las muestras de acero inoxidable AISI 304, expuestas a la corrosión inducida por bacterias, de las cámaras o de los tubos inoculados, fueron cuidadosamente retiradas e inmersas en solución acuosa de glutaraldehído al 25% por 45 minutos. Posteriormente fueron gradualmente deshidratadas en soluciones acuosas de alcohol etílico absoluto, iniciando en solución de 15%, 30%, hasta 100%. Las muestras así fijadas y deshidratadas, se colocaron en un desecador por 24 horas. Después de transcurrido ese tiempo fueron metalizadas con una fina película de oro de aproximadamente 7 ángstroms, en el metalizador, para poder ser observadas en el microscopio electrónico de barrido.

Varias muestras, después de haber sido observadas al microscopio electrónico fueron montadas en una resina termocompresible para darles una leve pulida en paño y alúmina de 1µm para su ataque posterior con un reactivo metalográfico y revelar la microestructura y determinar si existió preferencia de ataque por picaduras en una fase dada.

2.11.3.- MICROSCOPIA ÓPTICA.

Una vez que las muestras de las cámaras de corrosión fueron analizadas en el microscopio electrónico, se procedió con la técnica de metalografía. Se montaron en resina y se pulieron tan solo para eliminar los productos de corrosión y depósitos del condensado. Posteriormente se atacaron con el reactivo metalográfico de composición: {10 ml HNO₃ [ρ1.40], (43.75 N) 10 ml Hac, 15 ml HCl [ρ1.19] (32.65 N) mas 2-5 gotas de glicerina}, para revelar la estructura austenítica.

CAPÍTULO 3

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 AISLAMIENTO E IDENTIFICACIÓN DE BACTERIAS EN EL CAMPO GEOTERMOELÉCTRICO LOS AZUFRES

De las muestras de condensados que se recolectaron en los diferentes puntos de muestreo del campo geotermoeléctrico, para su cultivo, aislamiento e identificación, de acuerdo a las recomendaciones de Widdel¹⁰⁵ y el manual Bergy¹⁰⁶, en el laboratorio se realizaron varias series de cultivos en cada uno de los medios y temperaturas. El resultado obtenido fue el aislamiento de once bacterias reductoras de sulfatos a diferentes temperaturas como se muestra en la Tabla 3.1.

3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA.

Se presentan los resultado de los aislamientos realizados, partiendo de muestreos en tres sitios del campo geotermoeléctrico. Después de haber realizado varios cultivos en diferentes medios, se llegó al aislamiento y crecimiento finales de 11 tipos de bacterias termófilas e inductoras de la corrosión. Se cree que no solo son estas las que se pueden presentar en el fluido geotérmico, sino que éstas son las que se lograron aislar, puesto que el enfoque principal estaba en bacterias reductoras de sulfatos. En la Tabla 31, se muestran las características, el lugar de donde se obtuvo el fluido, la temperatura de crecimiento y el medio óptimo de crecimiento.

Como se observa en la Tabla 3.1, existen varias bacterias que proceden de diferentes zonas del complejo y crecen a la misma temperatura y mas aun, se cultivaron en el mismo medio, sin embargo, el criterio que se siguió para considerarlas diferentes fue principalmente la forma y color de la colonia en medio sólido, aun para el caso de la bacteria de 90°C en donde se usó una mezcla de agar y Gel Rite® para mantener la consistencia semisólida. En las Figuras de la 3.1 a la 3.5, a manera de ilustración se presentan cuatro colonias.

La nomenclatura asignada a las bacterias en este proyecto, no corresponde a los nombres asignados en microbiología a la bacteria, es mas bien la secuencia de las muestras obtenidas durante el proceso de colecta de condensados y la zona de procedencia, por ejemplo, B-18CP22, corresponde a la muestra 18 del condensado del cabezal del pozo AZ22.

Los medios de mejor crecimiento a las diferentes temperaturas fueron: (D3) desulfovibrio con lactato y D2 medio desulfovibrio, starskey, zapeck y Baars, algunos de sus aislamientos se muestran a continuación. La composición de los medios se da en el Apéndice A2.

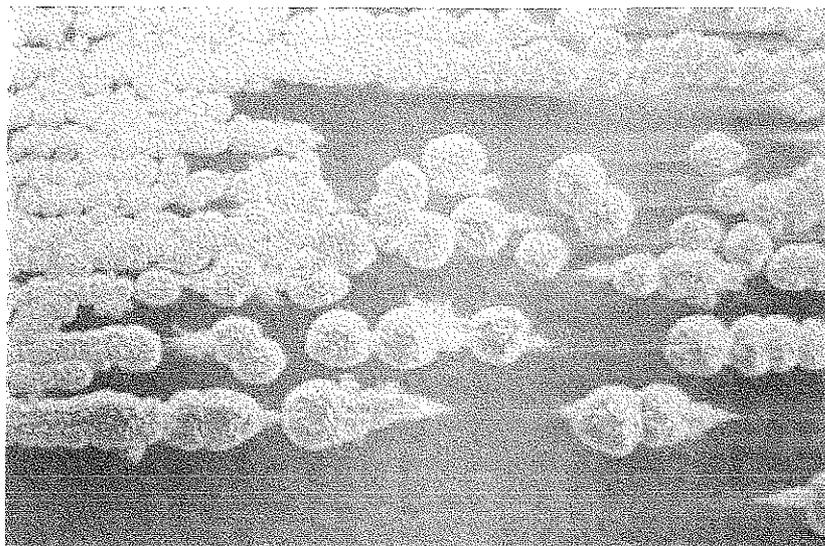


Figura 3.1 - Colonias de bacterias BSR, B14COND, temperatura de crecimiento 40°C, medio de crecimiento desulfovibrio género *desulfotomaculum spp*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TABLA 3.1.- BACTERIAS AISLADAS DEL CAMPO GEOTERMOELÉCTRICO “LOS AZUFRES, MICH.”

CARACTERÍSTICAS DE LA BACTERIA	ZONA DE COLECTA	Temp. Optima de crecimiento T°C	MEDIO DE CRECIMIENTO	Criterio de Identificación	
				Precipitación de FeS	Producción de H ₂ S
B-14COND. bacilo gram-negativo, esporulado, del género <i>Desulfotomaculum</i> , sp	Condensador.	40°C	Desulfovibrio (D2)	*	*
B-17COND. Bacilo esporulado, reductor de sulfatos	Condensador	40°C	Starskey	*	*
B-12COND. Esporulado, Bacilo gram negativo,	Condensador	50° C	Desulfovibrio modificado(D3)	*	*
<i>Desulfotomaculum nigrificans</i> , sulfatorreductora. Esporulado, Bacilo gram negativo	Condensador	50°C	Baars y Czapek	*	*
B-16P22 Bacteria de colonia Blanca, sulfatorreductora, esporulado, del género <i>Desulfotomaculum</i> sp.	Pozo AZ-22	50°C	Desulfovibrio modificado(D3)	*	*
B-10CIII, Bacteria de la Cámara III, bacilo gram-negativo, reductor de sulfatos, no esporulado.	Condensado de la Cámara 3.	70°C	Desulfovibrio modificado(D3)		*
B-15CP22, Bacteria del cabezal, reductora de sulfatos,	Cabezal del pozo AZ-22	70°C	Desulfovibrio modificado(D3)		*
B-8P22, Bacilo grande, 1.5 micras, reductor de sulfatos.	Pozo AZ 22	70°C	Desulfovibrio modificado(D3)		*
B-9P22, Bacilo largo, gram-negativo, reductor de sulfatos	Pozo AZ-22	70°C	Desulfovibrio(D2)		*
B-18-CP22, Bacilo gram-negativo, produce H ₂ S no esporulado.	Cabezal del pozo	90°C	Desulfovibrio modificado D3.		*
<i>Thermoproteus neutrofilus</i> , bacilo gram-negativo, reductor de azufre para producir H ₂ S	Pozo AZ-22	90°C	Desulfovibrio modificado (D3)		*

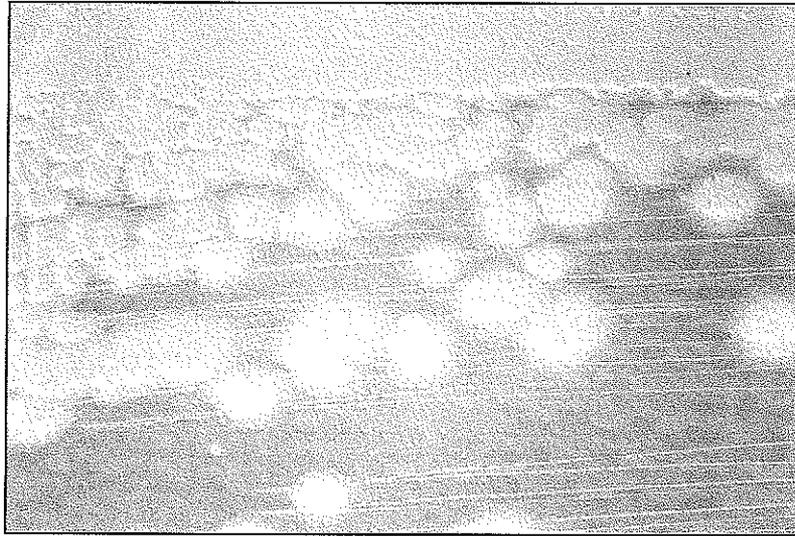


Figura 3.2 Bacteria BSR, B-16P22, Medio de crecimiento *Desulfovibrio* modificado (D3 = *Desulfovibrio* con lactato) Colonias redondas blancas, proveniente del Pozo AZ-22, temperatura 50 °C

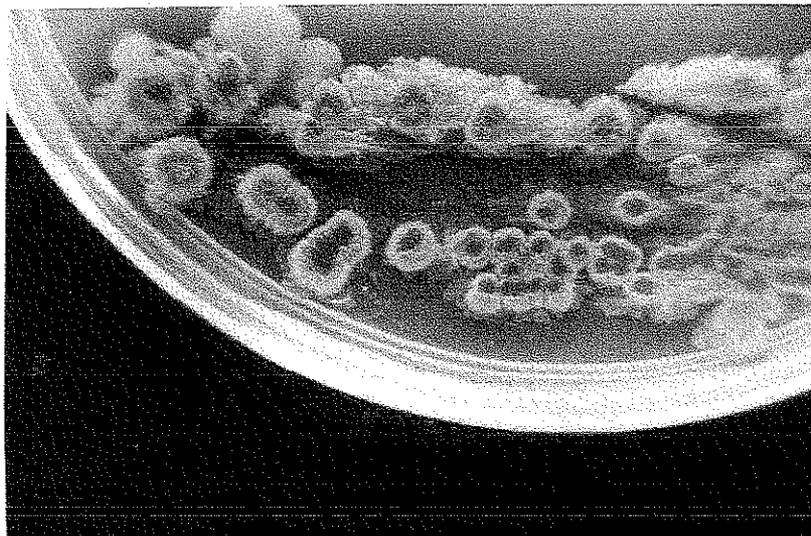


Figura 3.3 Medio de cultivo Baars, Colonias convexas redondas rosa, Temperatura 50°C, especie *Desulfotomaculum nigrificans*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

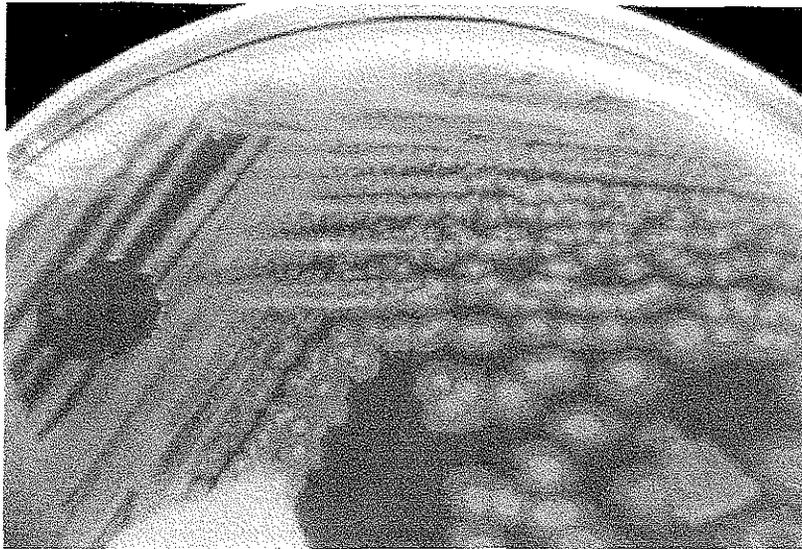


Figura 3.4 Colonia de la bacteria B-15CP22, Medio de cultivo, desulfovibrio modificado (D3), proveniente del condensador, Temperatura 70 °C.



Figura 3.5 Dos colonias de la bacteria B-18CP22, Medio de cultivo, desulfovibrio modificado (D3), proveniente del cabezal del pozo, Temperatura 90 °C., produce H₂S.

3.3 AISLAMIENTO E IDENTIFICACIÓN DE BACTERIAS BSR MESÓFILAS DE 40°C.

Las figuras 3.6 y 3.7, son dos tipos de bacterias que crecen bien a 40°C. Se observan esporas en la primera mientras que en la segunda no esporula, ambas provienen del condensador superficial de la unidad Tejamaniles.

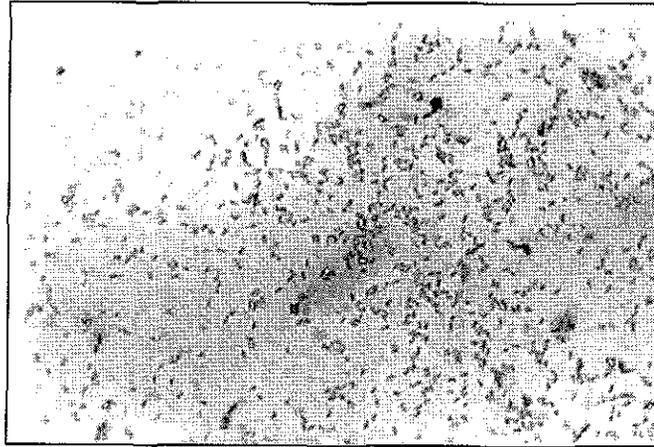


Figura 3.6 Bacteria de mesófila de 40 °C. BSR B-14COND, esporulada, Gram negativo del genero *desufotomaculum spp.* En medio desulfovibrio (D2) microscopía óptica 1000X

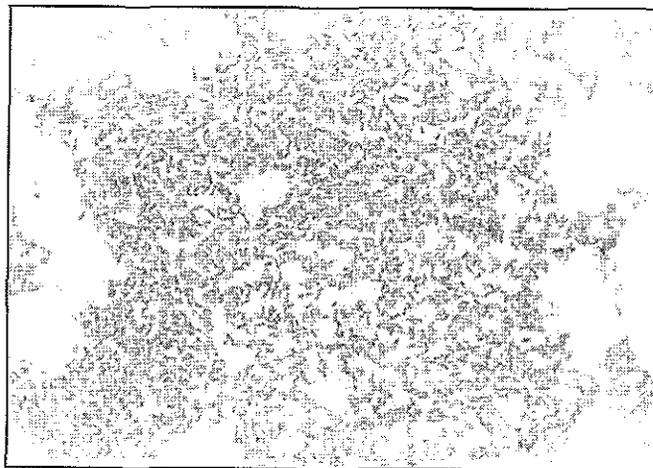


Figura 3.7 Bacteria BSR, B-17COND, esporulada, Gram negativo, cultivada en medio starskey a 40 °C Microscopía óptica 1000X.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.4 AISLAMIENTO E IDENTIFICACIÓN DE BACTERIAS DE 50°C

Las figuras 3.8, 3.9 y 3.10 corresponden al género *Desulfotomaculum* spp. pues este género se reporta en la literatura ser el único de este tipo que esporula, su temperatura de crecimiento se realizó a 50°C.

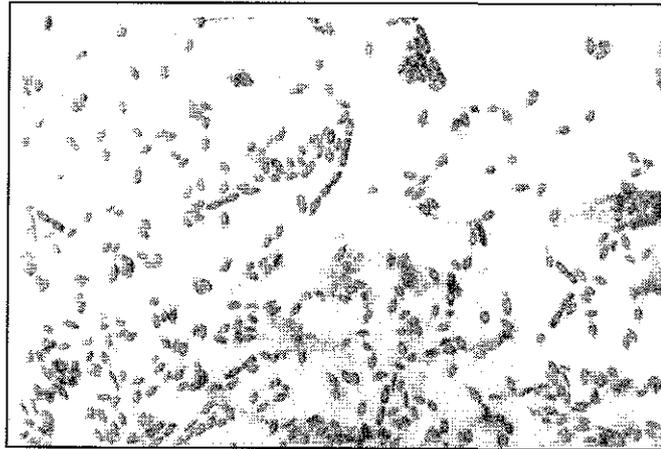


Figura 3.8 Bacteria de colonia Blanca (B-16P22), sulfatoreductora, esporulado, del genero *Desulfotomaculum* spp. Del pozo AZ 22, cultivada en medio desulfovibrio con lactato, 50 °C microscopía óptica, 1000X.

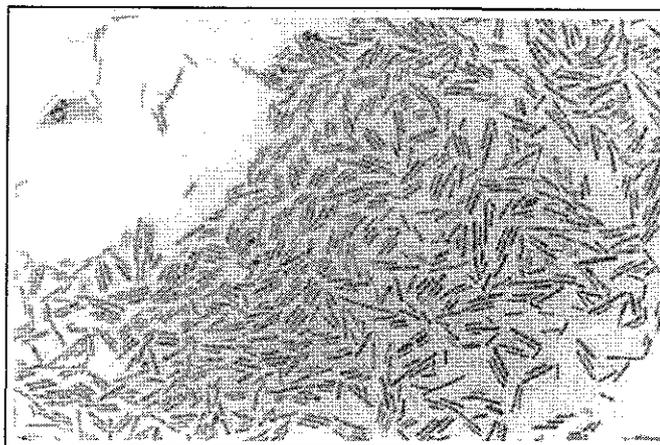


Figura 3.9 Bacilo Gram negativo, BSR, esporulado, identificada como *Desulfotomaculum nigrificans*, cultivado en Baars a 50 °C. microscopía óptica, 1000X.

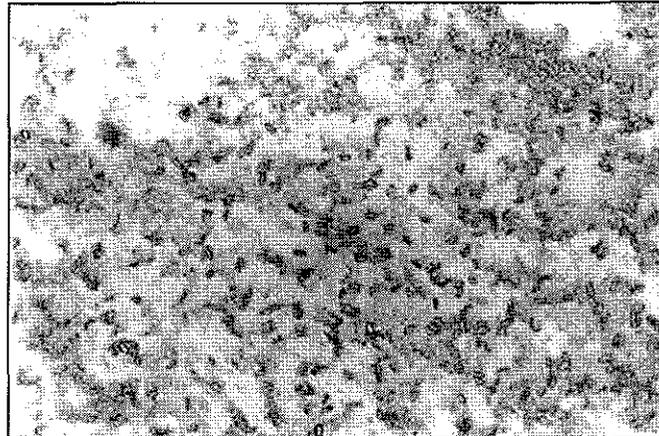


Figura 3.10 Bacilo Gram negativo del género *desulfotomaculum spp.* BSR esporulado, cultivado en medio desulfovibrio con lactato (D3) a 50°C, microscopía óptica 1000X.

3.5 AISLAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE BACTERIAS DE 70°C.

Cuatro bacterias termófilas con crecimiento a 70 °C fueron aisladas, provienen de condensados a altas temperaturas. En ninguna de ellas se observaron esporas y los medios de crecimiento fueron D2 y D3. La bacteria que se muestra en la Figura 3.11, corresponde a un bacilo Gram negativo, proveniente del vapor separado del pozo AZ-22. Las Figura 3.12, 3.13 y 3.14, son bacilos provenientes del condensado del cabezal del pozo AZ22.

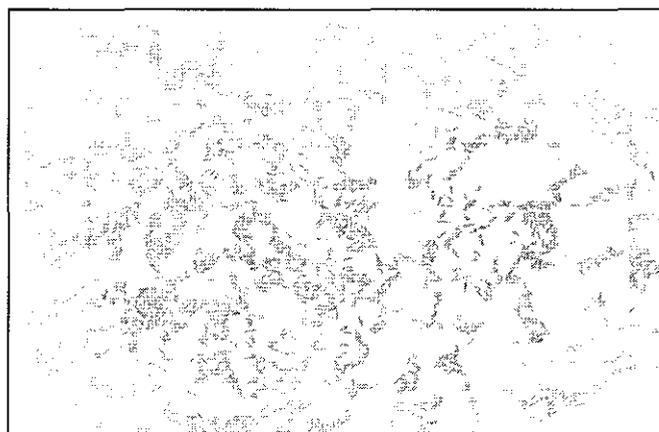


Figura 3.11 Bacilo Gram negativo, BSR no esporulado, muy pequeño cultivado en desulfovibrio con lactato (D3), a 70°C, microscopía óptica 1000X

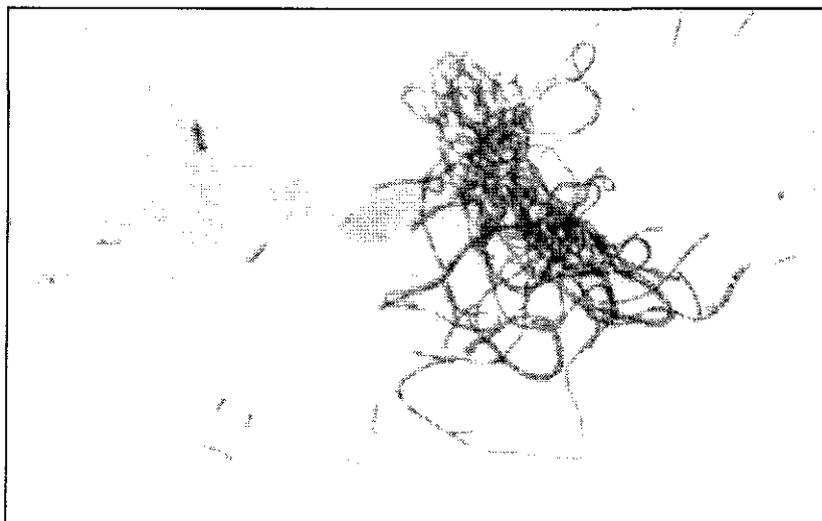


Figura 3.12 Bacilo que forma grandes cadenas, no esporulado (B-9P22) BSR, cultivado del vapor condensado del pozo AZ22 en medio desulfovibrio (D2), a 70 °C, microscopía óptica 1000X.

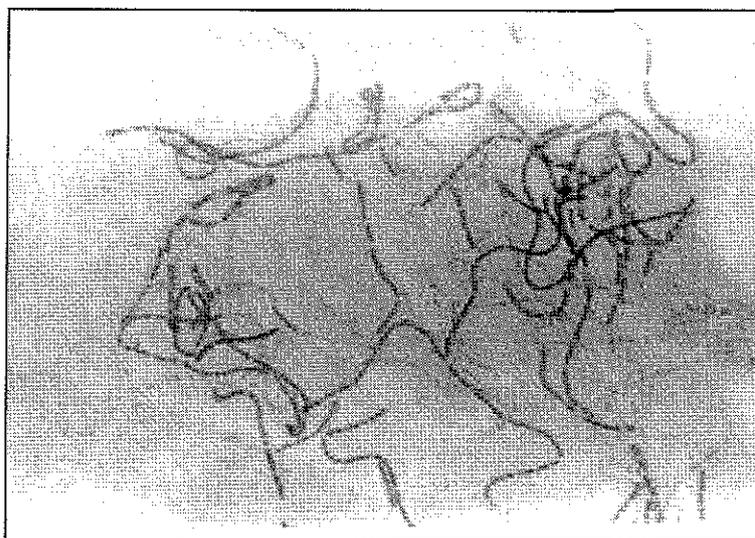


Figura 3-13 Bacilo BSR, forma grandes cadenas, no esporulado del cabezal del pozo AZ22, cultivada en medio desulfovibrio con lactato (D3), a 70 °C, microscopía óptica 1000X.

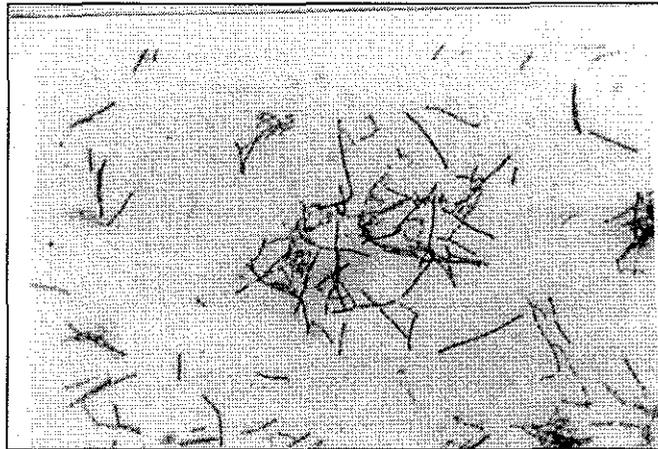


Figura 3.14 Bacilo Gram negativo, BSR, no esporulado, del condensado del cabezal del pozo AZ22, cultivado en desulfovibrio con lactato (D3), a 70°C, microscopía óptica 1000X.

3.6 AISLAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE BACTERIAS DE 90°C.

Las siguientes dos bacterias fueron cultivadas y aisladas a 90°C, provienen del fluido del cabezal del pozo AZ22, se le asignó la B-18-CP22, y la otra se identificó como la especie *Termoproteus neutrofilus*, bacterias sulfuroreductoras que producen H₂S, su fuente de carbón es de CO₂. La temperatura de crecimiento es de 90°C.

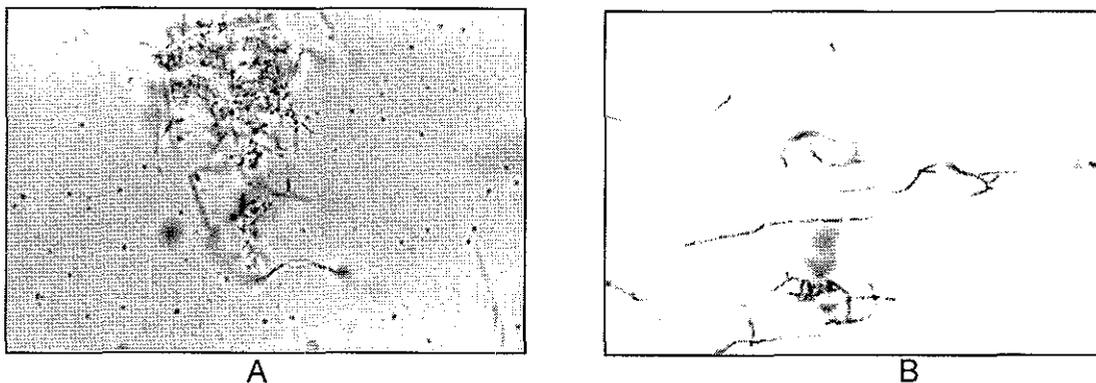
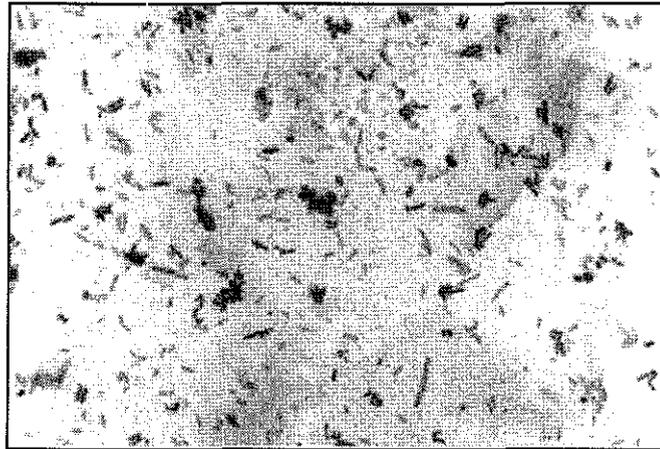


Figura 3.15 (A y B), Bacilo Gram -negativo forma cadenas relativamente largas, no esporulado, observado *in Vitro*, del cabezal del pozo, cultivado en desulfovibrio con lactato y en czapek a 90°C, microscopía óptica 1000X.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En medio líquido se observaron cadenas como las mostradas en las micrografías de la Figura 3.15 A y B no se observan en la Figura 3.16, esta se obtuvo después de centrifugar la muestra líquida y se causó la separación de las cadenas, sin embargo se ha comprobado que son bacterias que inducen la corrosión¹⁰⁷ por la producción del H₂S



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.16. Bacilo Gram negativo forma cadenas relativamente largas, no esporulado, del cabezal del pozo, cultivado en desulfovibrio con lactato y en czapek a 90°C, microscopía óptica 1000X.

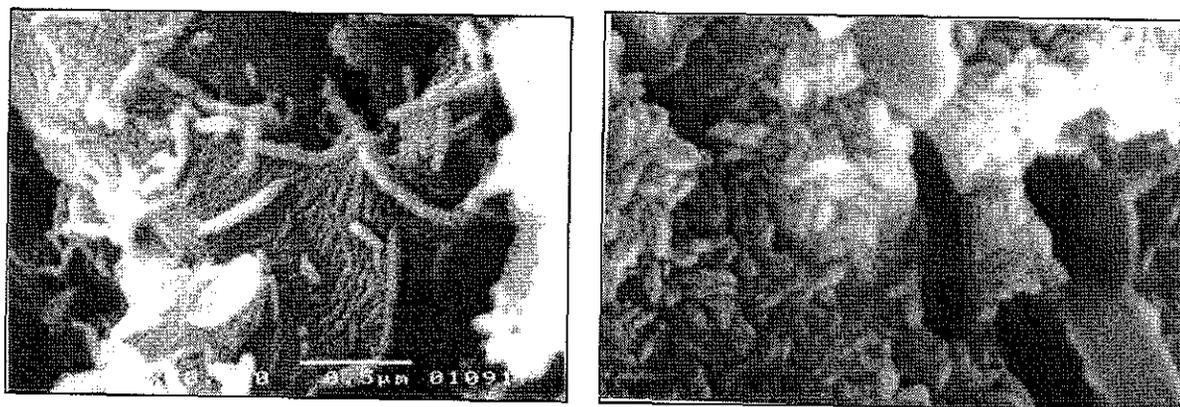
3.7 CORROSION EN LAS CAMARAS INSTALADAS EN EL CONDENSADOR SUPERFICIAL.

Como ya se expuso en el capítulo de Materiales y Métodos, se instalaron en el condensador cuatro cámaras, como se ilustra en la Figura 2.1, dentro de las cuales se instalaron siete secciones de tubo de acero inoxidable AISI 304L, del mismo material usado en el condensador, la superficie de contacto entre los tubos es mínima y como se expuso en el Capítulo 2, la temperatura de operación dentro de las cámaras fue de 50°C Parte de estos resultados fueron publicados Materials Performance en el artículo titulado “ High Temperature Microbial Corrosion in the Condenser of a Geothermal Electric Power Plant” Volumen 36 No 3 marzo de 1997. Los resultados más significativos fueron los de la última cámara, pues fue cuando se pudo detectar corrosión en los tubos. Las figuras siguientes corresponden a secciones de tubos en donde se presentaron picaduras de forma mas significativa,

como las mostradas en la Figura 3.17, mientras que la Figura 3.18 se observa por lo menos dos formas de bacilos, en la micrografía A, son curvados y delgados de 0.5 μm de longitud, mientras que en B son bacilos de forma ovalada y redonda que aparentemente cumplen con las características del género *Thermodesulfobacterium*¹⁰⁶.



Figura 3.17 Sección del tubo de acero inoxidable AISI 304L, OD 31.75 mm del condensador en donde se observan las picaduras en la parte de contacto con el soporte.



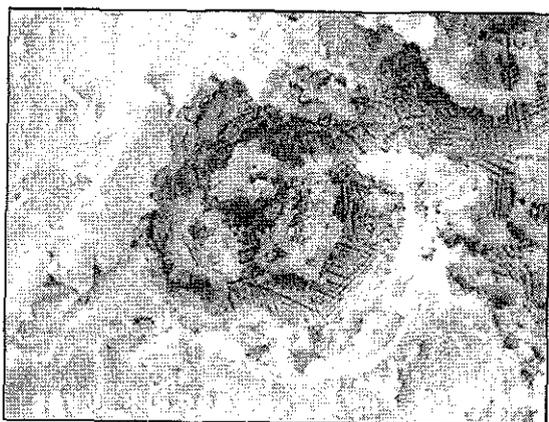
A

B

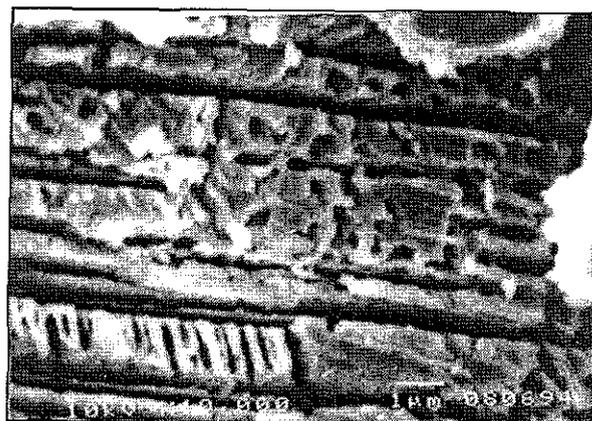
Figura 3.18, Bacterias en la picadura del tubo mostrado en la Figura 3.17, Microscopía electrónica de barrido.

La Figura 3.19 corresponde a una picadura inducida por bacterias, en la micrografía A se muestra toda la picadura mientras que la micrografía B corresponde a un detalle de la anterior en donde se observa un tipo de corrosión selectiva.

La figura 3.20 corresponde a una secuencia de cuatro micrografías



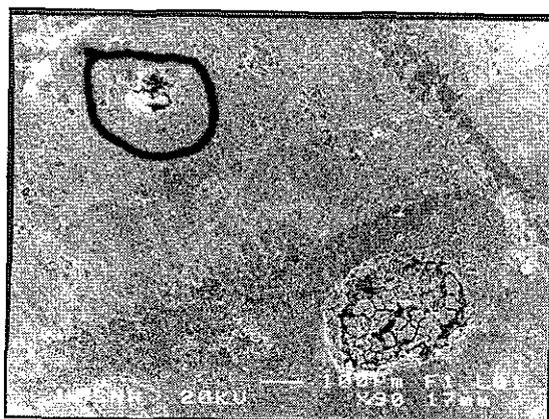
A



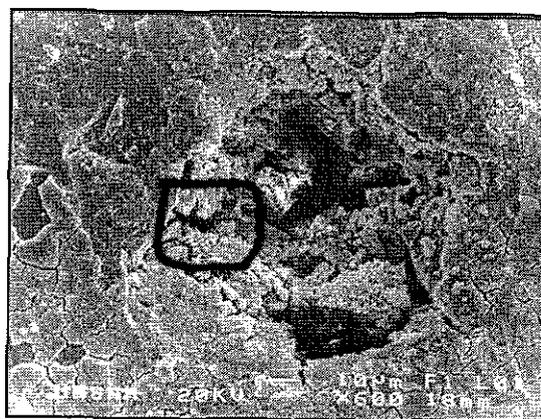
B

Figura 3.19 Micrografía mostrando un detalle del ataque selectivo por la acción de las bacterias. A vista general de la picadura. B detalle de A. Microscopía electrónica de barrido

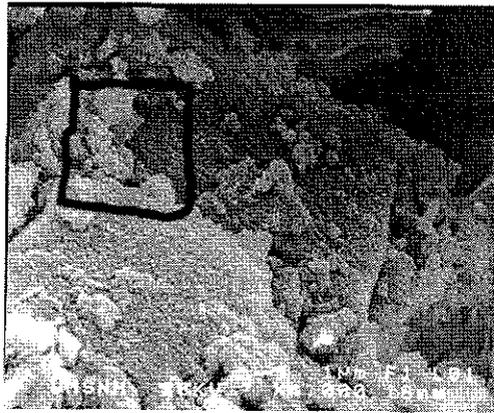
La serie de las cuatro micrografías que a continuación se presentan, muestran cómo puede existir el ataque por debajo de la película, una vez que se ha iniciado la picadura.



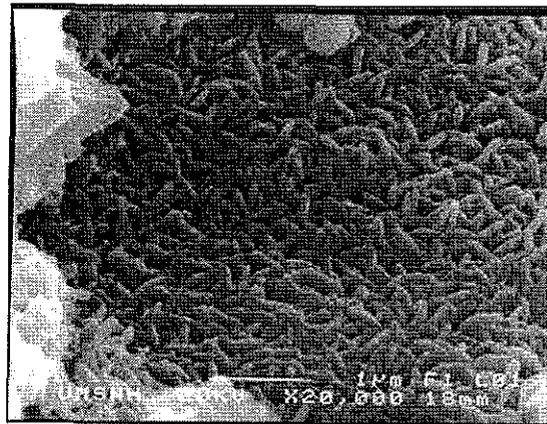
A



B



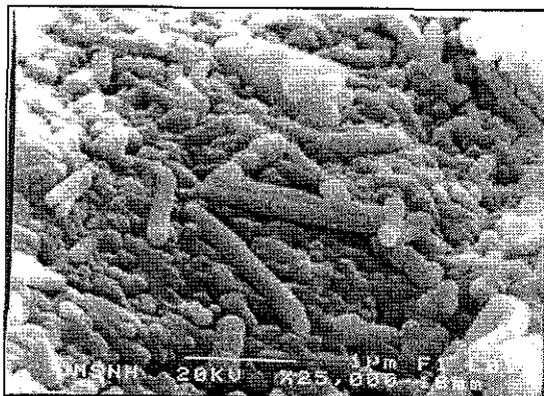
C



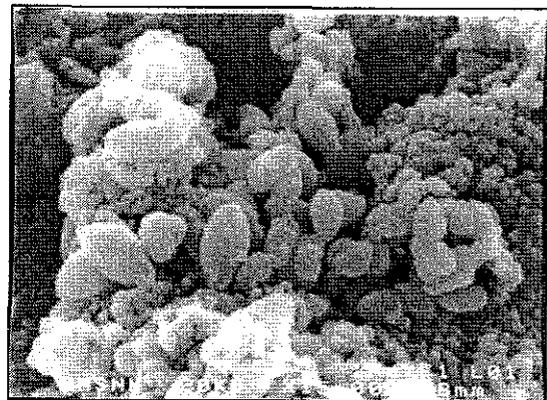
D

Figura 3.20 Secuencia de micrografías de una picadura en un tubo del condensador en donde se aprecia que después de generada la picadura, en A, hasta D en donde se encuentra la colonia de bacterias. Microscopía electrónica de barrido

Por las condiciones de temperatura, que fue de 50°C en la zona del condensador las bacterias que se muestran en la figura 3.21, de acuerdo a la descripción del Manual Bergey, corresponderían a la *Desulfolobus* o a la *thermodesulfobacterium* bacterias reductoras de sulfatos y termófilas.



A



B

Figura 3.21 En el condensador se encontraron bacterias de varios tipos, como ejemplo en A son bacilos redondos de 1.5 μ mientras que en B son bacterias ovoides, de 1 x1.3 μ m . Microscopía electrónica de barrido. ¹⁰⁸

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.8.- CORROSIÓN EN LAS MUESTRAS DE LAS CÁMARAS A BOCA DE POZO AZ22.

De acuerdo a lo expuesto en materiales y métodos, se instalaron a boca de pozo cuatro cámaras descritas en las figuras 2.2 a 2.6, en cuyo interior se expusieron 16 muestras de acero inoxidable 304 a la acción del fluido geotérmico del pozo AZ22 .

En las muestras retiradas a los dos primeros meses no hubo indicios de picaduras. Fue hasta los seis y ocho meses cuando se detectaron las primeras picaduras.

La apariencia física de las picaduras en las probetas de las cámaras de vapor y de las de las cámaras del condensador son similares. Por la acumulación de material orgánico en la picadura, se infirió que fueron inducidas por bacterias, no obstante operarse a temperaturas diferentes.

No importa que tipo de bacteria sea la que induce la corrosión, la forma de la picadura observada fue la misma, no tenemos los elementos suficientes para diferenciar entre tipos de picaduras inducidas por alguna familia especial de bacterias.

Las muestras dentro de las cámaras de la I hasta la IV, se mantuvieron en proceso de prueba por 2, 4, 6 y 8 meses. Después de transcurrido el período de exposición programado, las muestras fueron cuidadosamente retiradas de los bastidores de teflón que las soportaron en el interior de las cámaras. Después de retirarse las muestras, éstas fueron inmersas en una solución acuosa de glutaraldehído grado 1:25% por 45 min. para la fijación de los microorganismos. Posteriormente deshidratadas con soluciones acuosas de alcohol absoluto y finalmente metalizadas al vacío con vapor de oro para ser observadas al microscopio electrónico de barrido. Las muestras de la cámara I permanecieron bajo la acción del fluido del pozo AZ 22 por 2 meses, al completarse el período de exposición, se extrajeron las muestras y fueron analizadas. No se encontró efecto significativo de la actividad corrosiva. La Figura 3.22, en esta micrografía, que corresponde a una muestra de acero inoxidable AISI 304, expuesta por dos meses en la cámara I. Se observa una aparente película, probablemente de sólidos propios del fluido geotérmico, sin embargo, no se observó la presencia de bacterias.

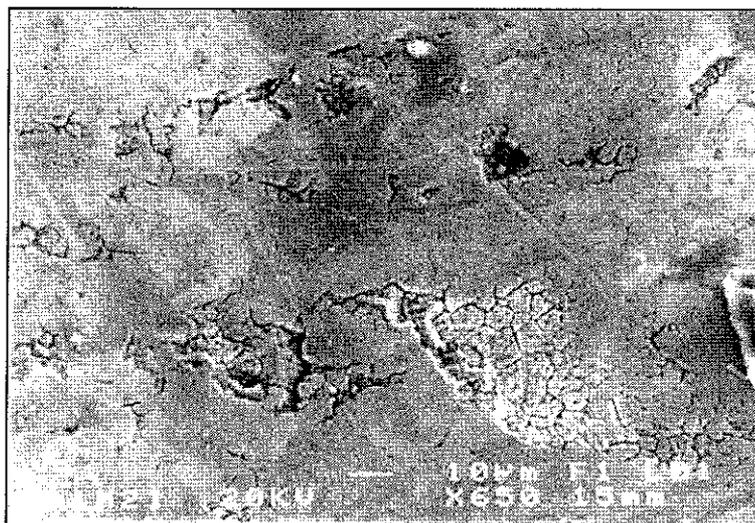
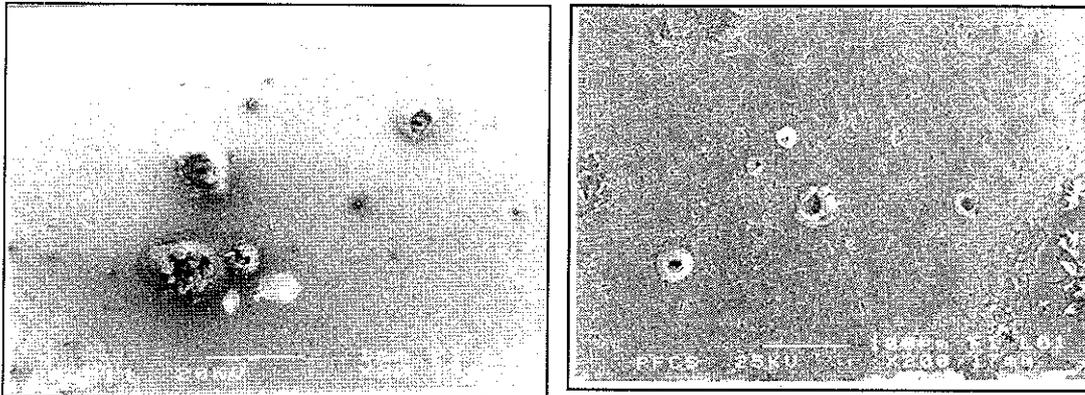


Figura 3.22 Micrografía de una muestra en la cámara I después de dos meses de exposición, SEM 650X

Las muestras que a continuación se muestran fueron extraídas de la cámara II después de haber permanecido a la acción del fluido en el pozo AZ22 por un período de 4 meses. Obsérvese en la micrografía de la Figura 3.23, la formación característica de las picaduras inducidas por microorganismos, la formación de esos aparentes montículos, podrían corresponder a depósitos de óxido de manganeso, muy similares a los reportados por Dickinson y Lewandowski¹⁰⁹ mientras que en la Figura 3.24, que corresponde al interior de una picadura como las de la figura anterior, aparentemente no se observa la presencia de bacterias, pero existe la posibilidad de que en su interior se encuentren colonias de bacterias. El razonamiento anterior es en base la secuencia mostrada en la Figura 3.20, en que la colonia de bacterias se encontró muy por debajo de la superficie observada

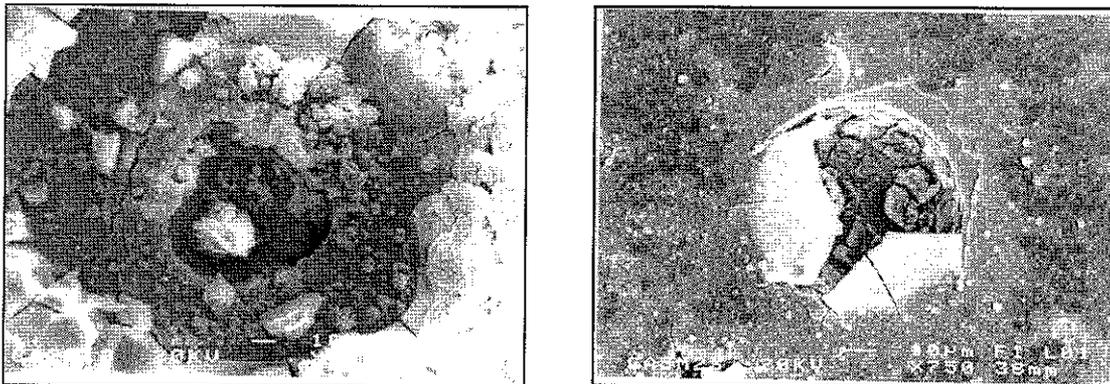
Las muestras de las Figuras 3.25, hasta la Figura 3.28 corresponden a muestras de la cámara III, en la Figura 3.25 se observa la formación de compuestos de Fe reducido por la actividad bacteriana, de acuerdo a lo reportado por Brenda Little⁶⁰ quien empleó óxidos de Fe (Geotita, α -FeOOH; hematita, Fe_2O_3 ;) generando este tipo de estructuras diferentes a los óxidos.



A

B

Figura 3.23 Formación de forma de montículos, característica de picaduras inducida por bacterias en A muestra de la cámara II, a 95°C 20X, en B Muestra expuesta en el laboratorio por 16 semanas a 60°C, 200X.



A

B

Figura 3.24 A) Detalle del interior de una picadura, de la figura 3.23A. Microscopía Electrónica de Barrido. 450X. B) Aparente inicio de otra forma de inicio de picadura, rompimiento de una aparente capa de depósitos de sólidos del fluido.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

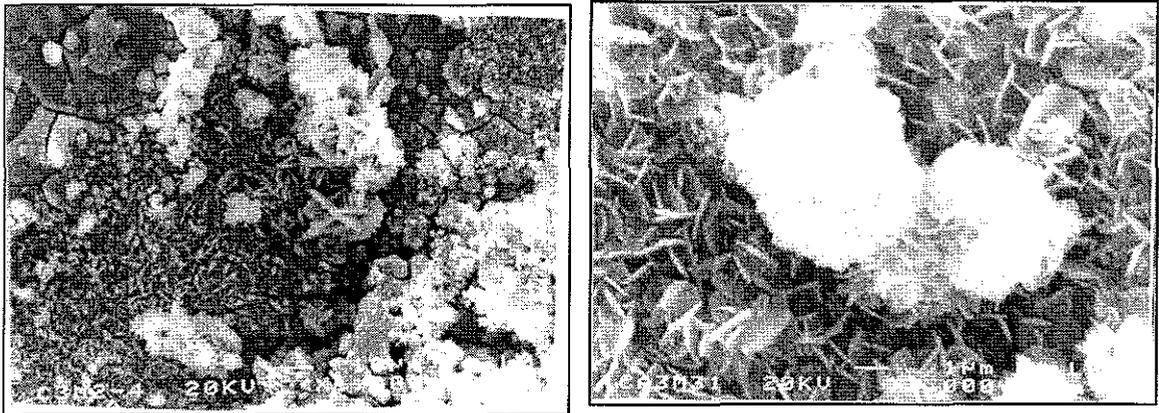
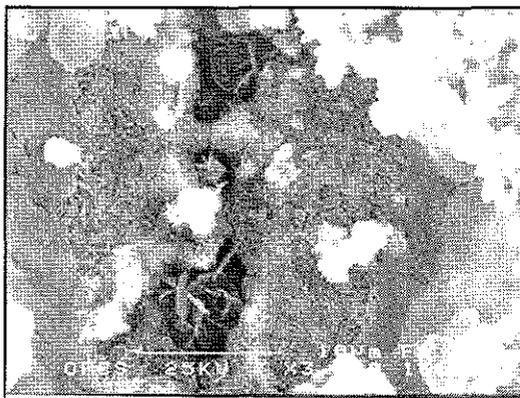
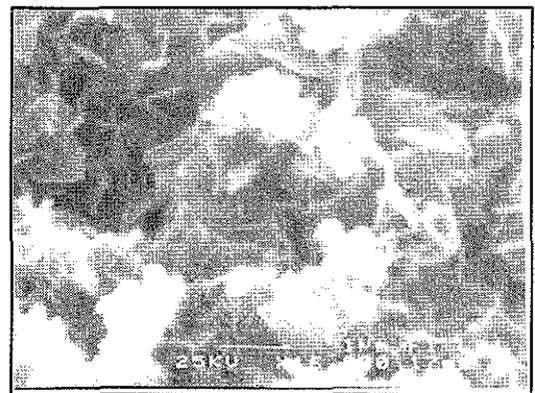


Figura 3.25, Estas micrografías presentan las formas reducidas de los óxidos de Fe promovidos por la actividad bacteriana, en la cámara III después de seis meses de exposición.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



A



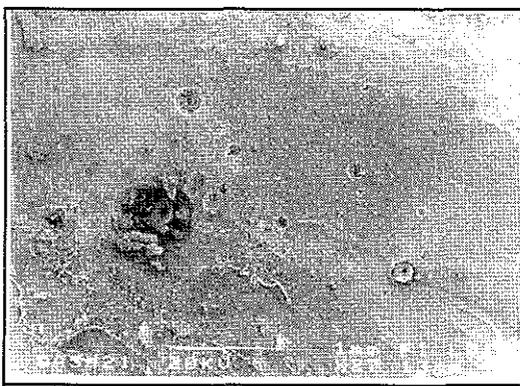
B

Figura 3.26 muestra de acero inoxidable AISI 304 después de 16 semanas en medio *Desulfovibrio* inoculado con bacteria BSR a 50°C.

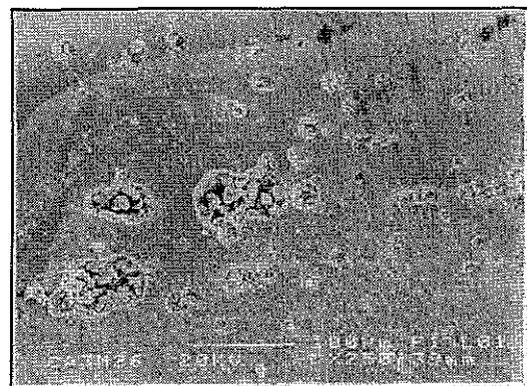
La Figura 3.25, A y B muestran la forma característica de los óxidos de Fe, (ejem geotita α -FeOOH) reducidos debido a la actividad microbiana reportados por Brenda

Little⁶⁰, que ocurrieron en muestras expuestas por seis meses en la cámara III. La formación de estructuras como las mostradas en la Figura 3.25, se obtuvieron en el laboratorio en un periodo de 16 semanas de exposición de muestras en medio inoculado con bacterias en reductoras de sulfatos a 50°C. Estas estructuras son mostradas en la Figura 3.26.A y B.

Otra de las formas características de las picaduras inducidas por las bacterias que inducen la corrosión, son las mostradas en la Figura 3.27, que corresponde a una muestra de la cámara III después de 6 meses de exposición. En esta Figura se puede observar la forma cóncava de la picadura, en su interior se observan depósitos de productos, que de acuerdo al microanálisis por EDS, realizado en el interior de una picadura, principalmente, corresponde a azufre, carbono y oxígeno además, la presencia de algo de Si y elementos propios del acero.



A



B

Figura 3.27 Micrografías de muestras en la cámara III: A: Aparente inicio de picaduras, B: Picaduras de mayor tamaño con depósitos en su interior.

Una de las formas de cómo se presentaron muchas de las picaduras, sobre todo en las etapas tempranas, fueron como las mostradas en la Figura 3.27 A en donde se observa la forma cóncava y circular, la Figura 3.27 B, es muy semejante a las mostradas en la Figura 3.20 que mostró que en su interior se encontraron colonias de bacterias.

3.9.- ESPECTROS POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS) DE LOS DEPÓSITOS EN LAS PICADURAS

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de los microanálisis realizados en las picaduras de las muestras de la cámara III. Este tipo de pruebas se realizó en muestras de esta cámara por ser las que presentaron cantidades de depósitos que mostraron formas físicas como las presentadas.

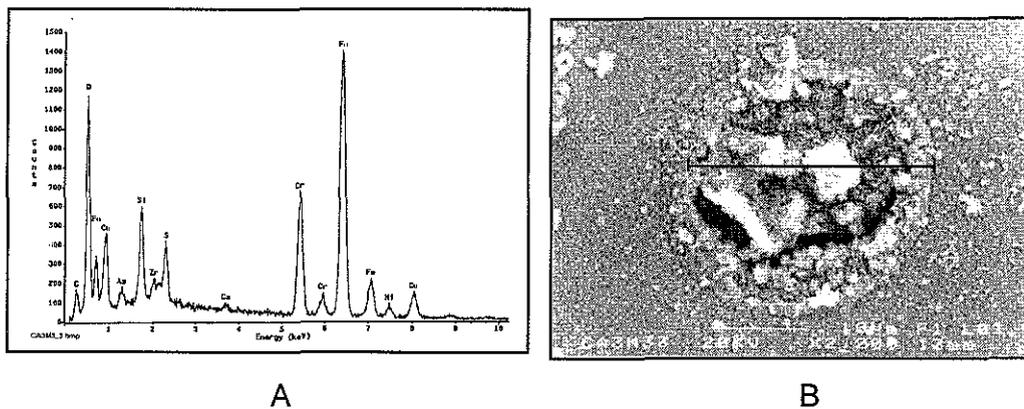


Figura 3.28 (A) Espectro EDS de una picadura (B), semejante a las de las figuras 3.25 y 3.26 en donde existen las microestructuras de las formas reducidas de los óxidos.

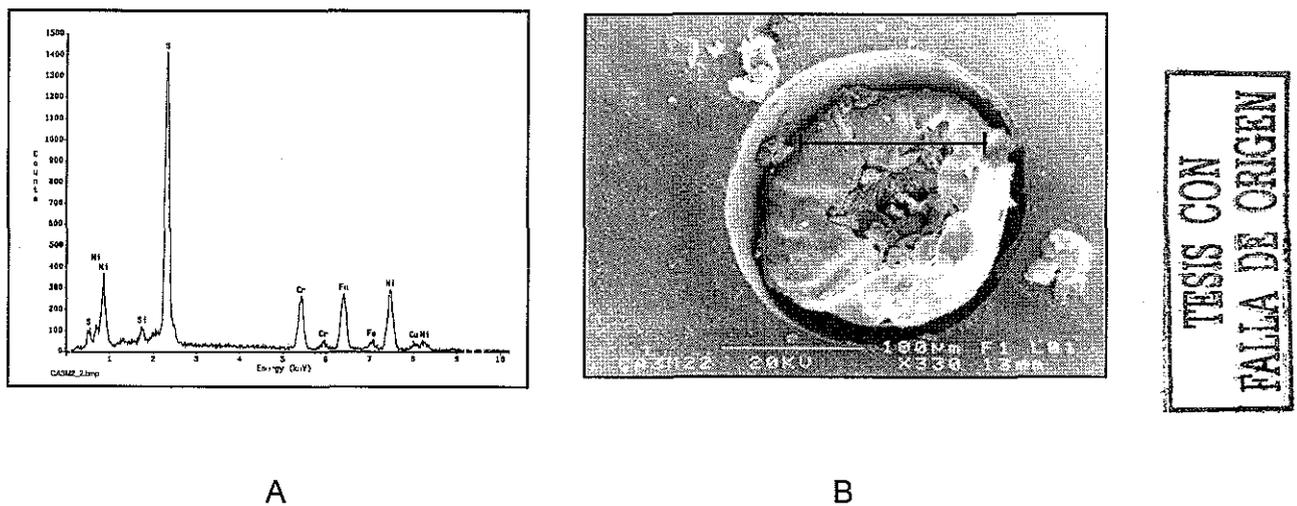
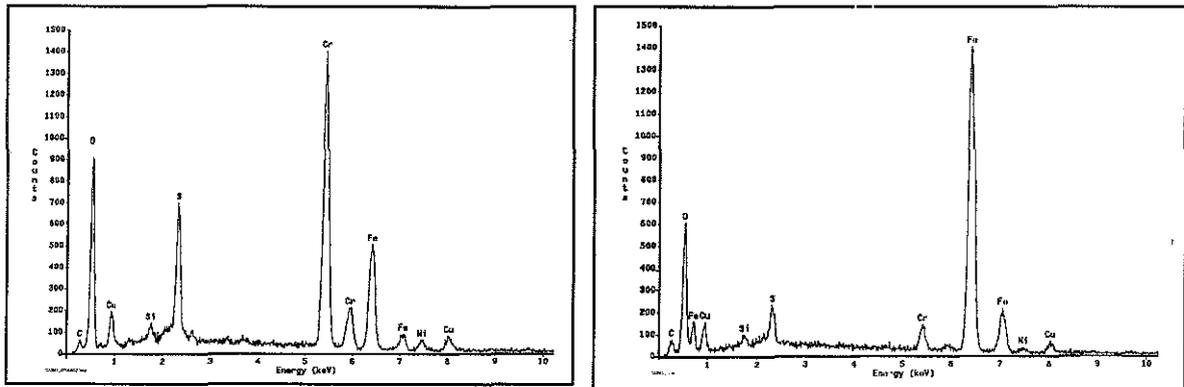
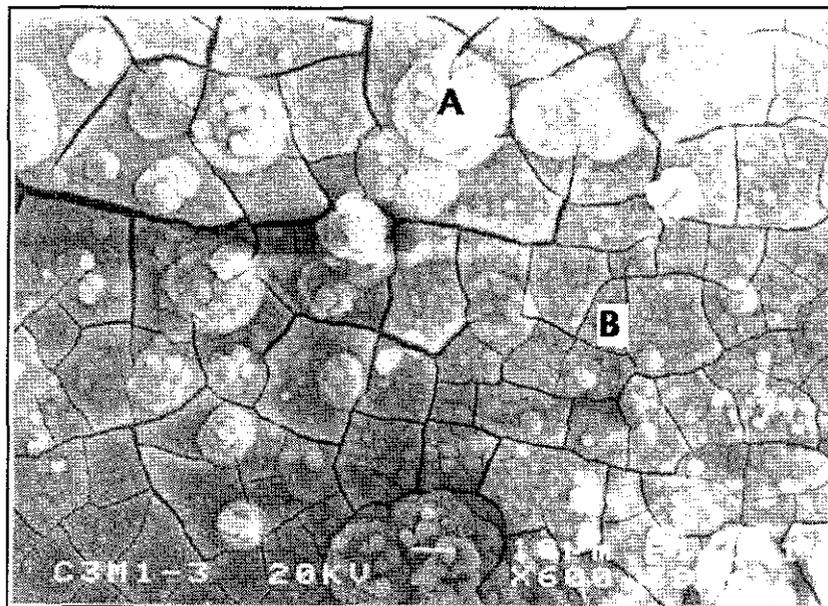


Figura 3.29 Espectro EDS de los depósitos en el interior de la picadura, el alto contenido de azufre y la forma puede sugerir la presencia de una inclusión



A

B



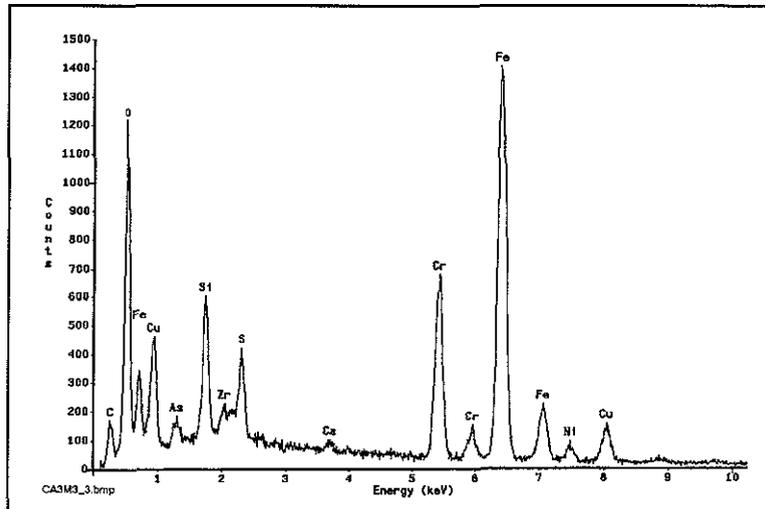
C

Figura 3.30.- (C) Muestra de la cámara III, después de seis meses que muestra formación de óxidos, (A) Espectro de un grano de la muestra, (B) Espectro de la base de la muestra.

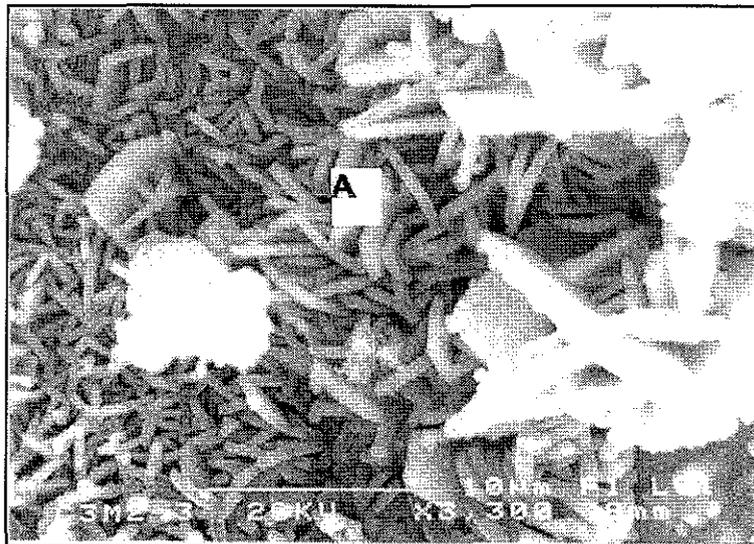
Como se puede observar en los espectros EDS mostrados en la Figura 3.30 A y B la composición por elementos es igual, sin embargo, la diferencia en concentración es notable, del grano (A) en relación a la base (B), el contenido de cromo, azufre y oxígeno es mayor, respecto al cromo tal vez el enriquecimiento se deba al corroerse

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

el Fe^{32} . En la Figura 3.31 (A) el espectro muestra un alto contenido de oxígeno, por lo que las formas mostradas en (B) corresponden a óxidos de Fe, principalmente.



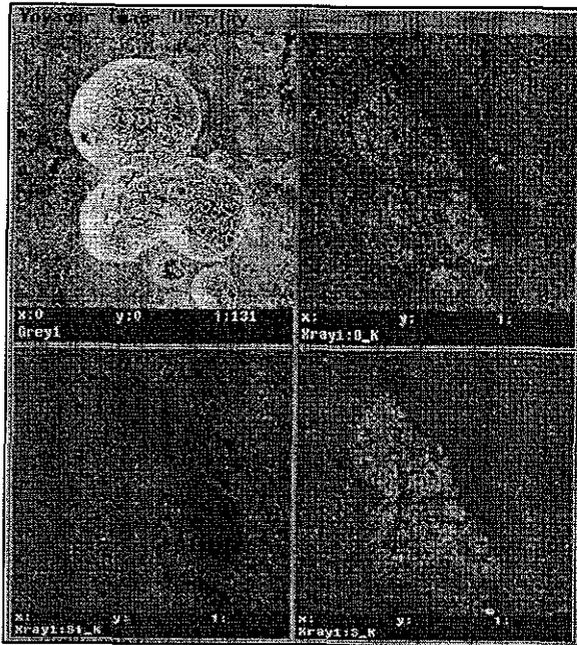
A



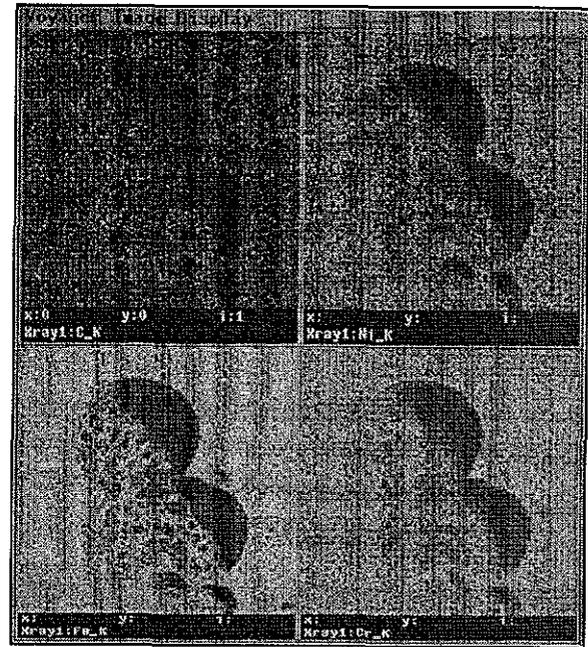
B

Figura 3.31 Espectro EDS de otra de las formas de los óxidos asociados a la actividad bacteriana

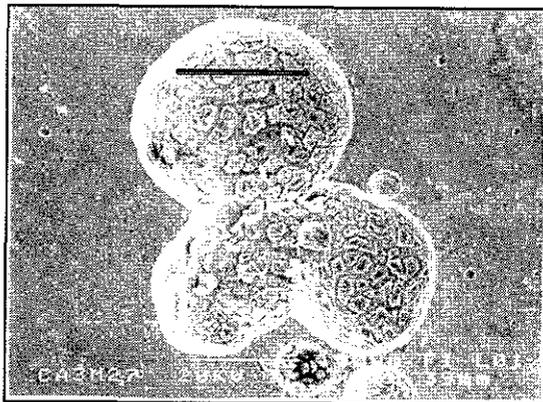
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



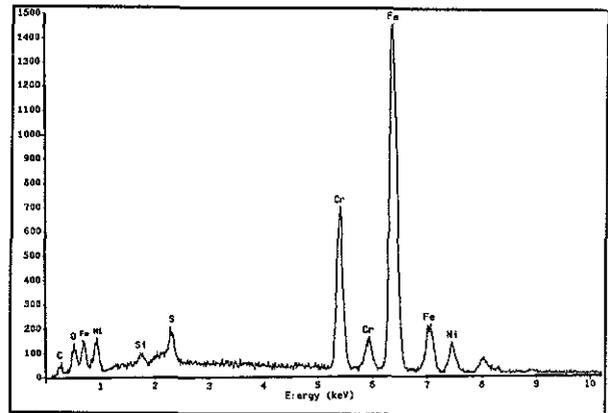
A



B



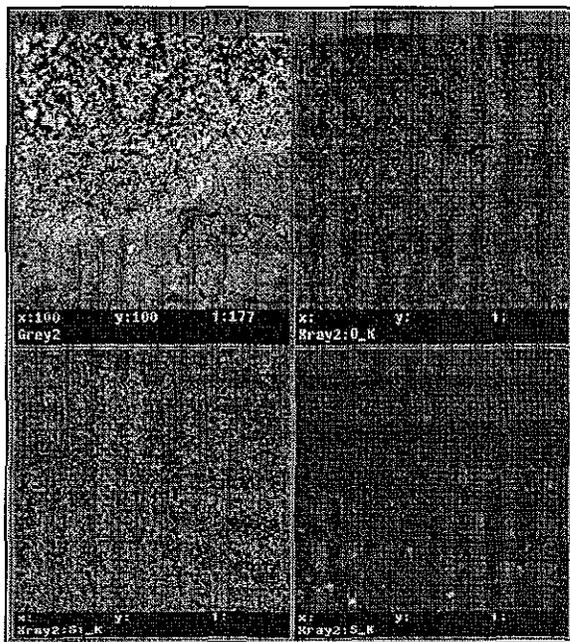
C



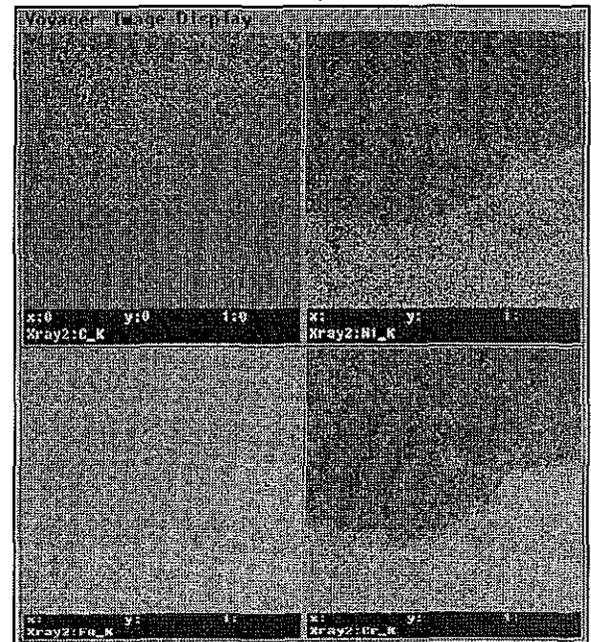
D

Figura 3.32, microanálisis y mapeo de una picadura de una probeta de la cámara 3, obsérvese las elevadas concentraciones de oxígeno y azufre, principalmente en la zona del picado.

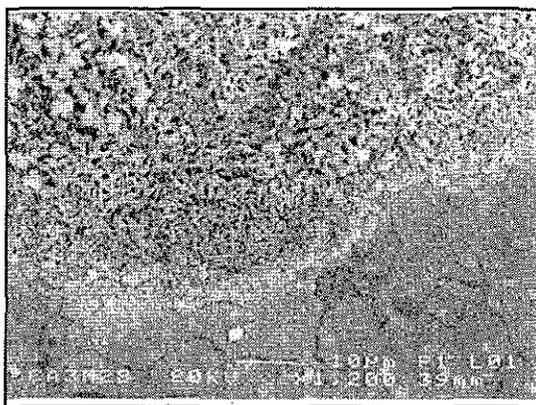
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



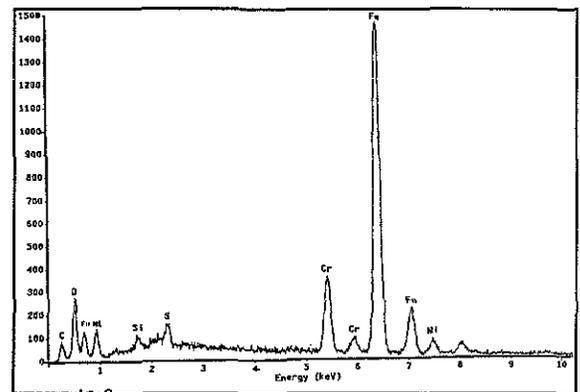
A



B



C



D

Figura 3.33 Obsérvese que las concentración del C y O₂, principalmente se encuentran en la zona superior de aparentes bacterias en C), el Cr y el Ni en la zona inferior esta se observa en (B)., en (D) se presenta el espectro EDS general.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.10. EXPOSICION DE MUESTRAS EN EL LABORATORIO.

A continuación se muestran algunos resultados de probetas de acero inoxidable que fueron expuestas a la acción corrosiva del medio de crecimiento modificado por la actividad microbiana.¹

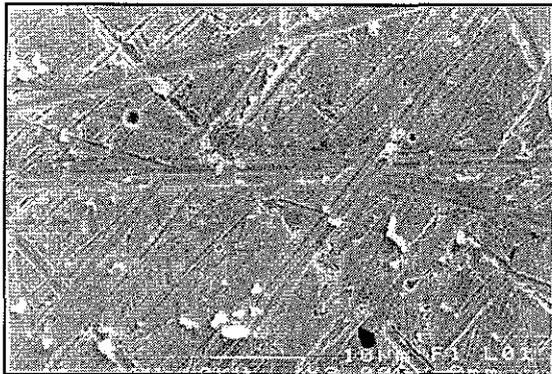
La técnica de exposición de las probetas ya fue expuesta en el capítulo II de Materiales y Métodos. En la Tabla 3.1 se muestran las bacterias aisladas, así como sus condiciones de crecimiento. A la temperatura de crecimiento de las bacterias se realizaron pruebas con un tiempo de exposición de 30, días. Asimismo, se realizaron algunos experimentos a tiempos de siete días y otros mayores a los 30 días.

Los resultados obtenidos, en función de las características morfológicas de las picaduras, no demostraron que existiera una diferencia importante en la forma de ataque de un tipo de bacteria a otra, así como no se observó efecto morfológico significativo por la temperatura de crecimiento, excepto entre 50°C y 90°C, pero se considera sea por el efecto de la temperatura, mas que por la actividad de las bacterias.

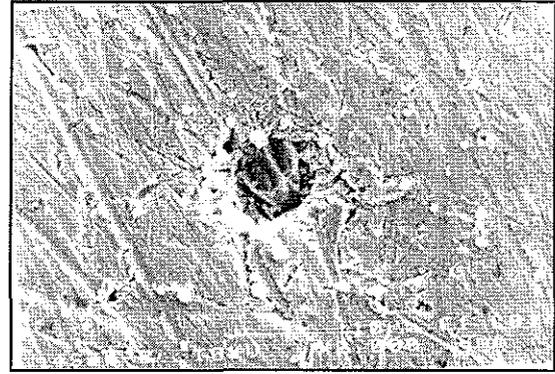
Otra diferencia es la que existe entre las picaduras que se presentan en muestras expuestas en el campo con las muestras de laboratorio, en las primeras es la forma cóncava que tienen las picaduras del campo a la irregular que ocurre cuando se expone por períodos cortos (30 días) en el laboratorio.

Cinco especies de bacterias fueron probadas en un período de exposición de siete días a las temperaturas de 50°C, 70°C y 90°C, los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 3.35, 3.36 y 3.37 respectivamente, en donde se observa el inicio de posible ataque y la formación de una colonia (3.35A).

En todas las temperaturas de prueba se expusieron blancos en los medios sin inocular para comparar el ataque, dos de ellos se muestran en la Figura 3.34.

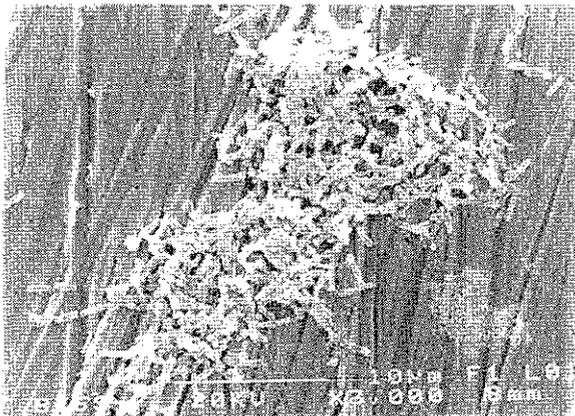


A

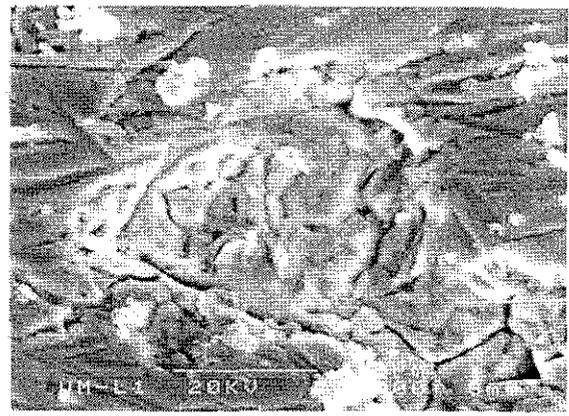


B

Figura 3.34 Blancos en medio desulfovibrio modificado (D3) sin inocular, (A) 30 días a 50°C, (B) 60 días a 70°C. Microscopía Electrónica de Barrido 3000X



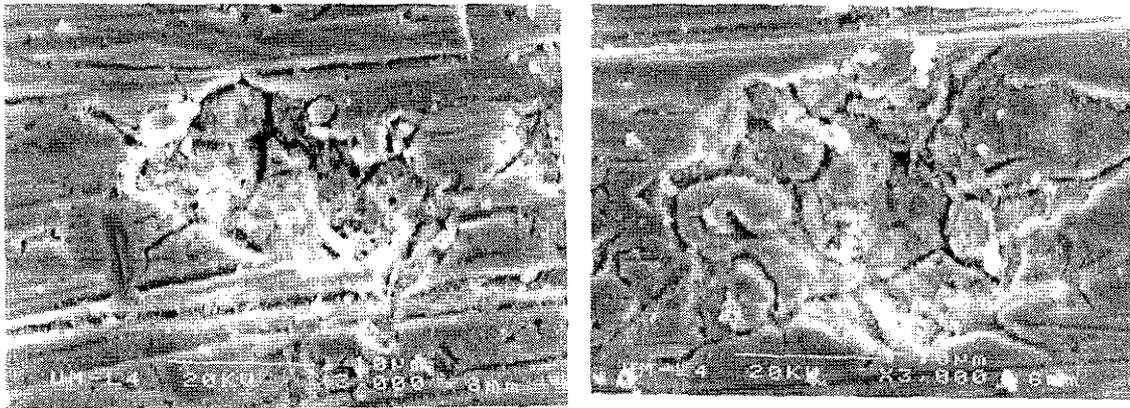
A



B

Figura 3.35 A) B-12CON, bacilo Gram -negativo, esporulado, medio de crecimiento desulfovibrio modificado a 50°C. B) *Desulfotomaculum nigrificans*, bacilo Gram -negativo, esporulado, medio de crecimiento Baars a 50°C Microscopía Electrónica de Barrido 3000X

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



A

B

Figura 3.36 A) B-15CP22, corresponde a un aparente inicio de picadura a los siete días de inoculada con bacilo gran-negativo del cabezal del pozo AZ22, en medio desulfobivrio modificado a 70°C. B). B8P22, bacteria del mismo origen, medio y temperatura iguales al anterior. Microscopía electrónica de barrido 3000X

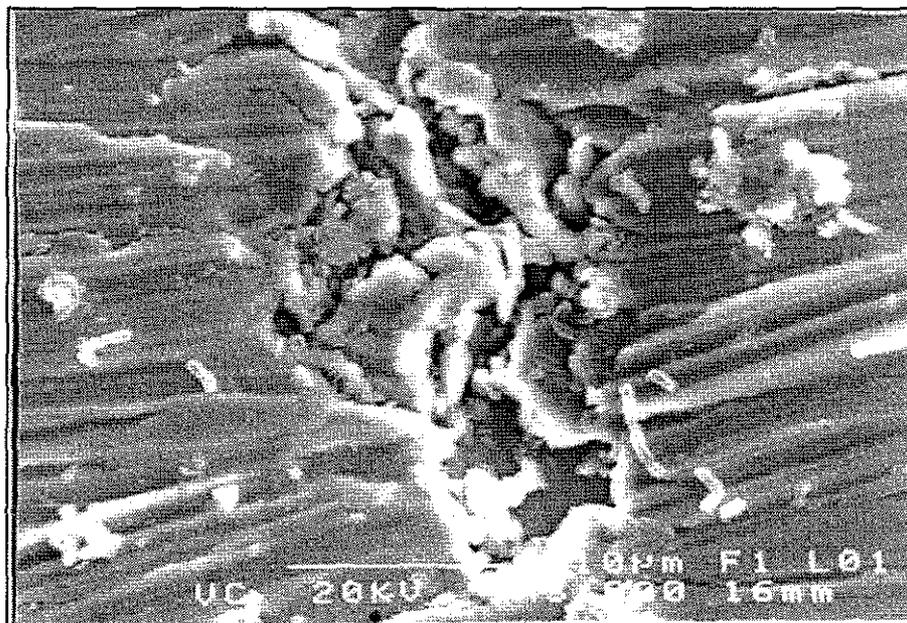


Figura 3.37 Picadura inducida por bacteria termófila de 90°C (B-18CP22) a los siete días en medio desulfobivrio modificado, microscopía electrónica de barrido 3000X

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En las figuras subsecuentes se muestran los resultados de las picaduras en muestras de acero inoxidable AISI 304 obtenidas como resultado de la exposición por 30 días en medio a temperaturas de 50°C, 70°C y 90°C.

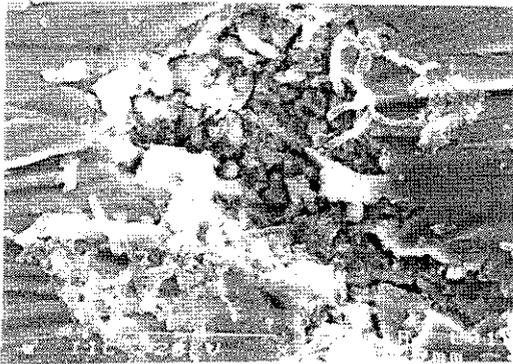
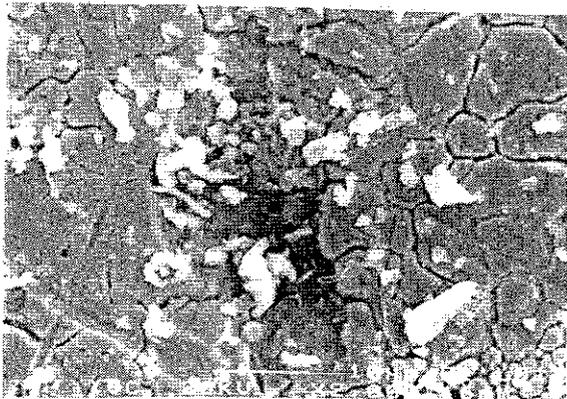
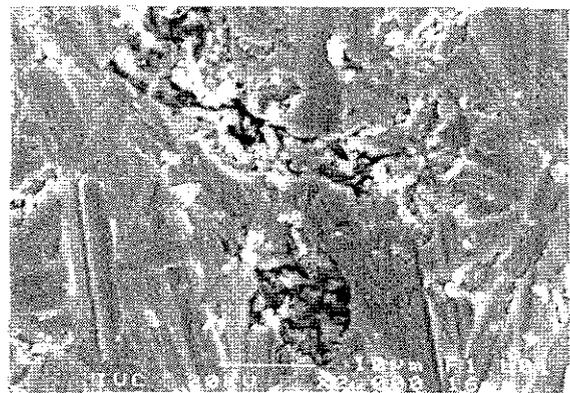


Figura 3.38 Picaduras inducidas por bacterias termófilas anaerobias BSR, muestras expuestas 30 días a 50°C en medio desufovibrio con lactato (D3), Microscopía Electrónica de barrido.



A



B

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

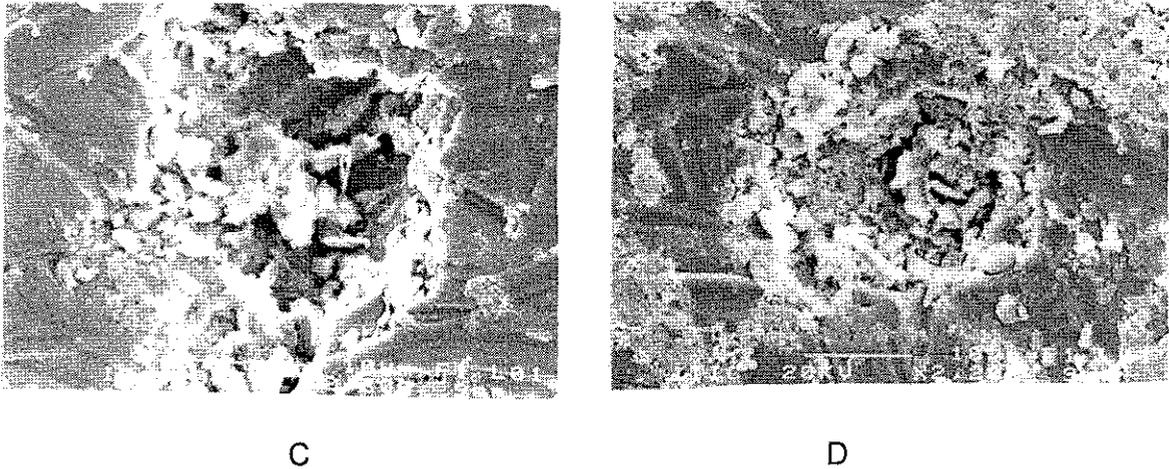


Figura 3.39 Micrografías en microscopio electrónico de barrido de muestras de acero inoxidable expuestas por 30 días en medio desulfovibrio modificado inoculado con bacterias BSR (A y B) B15CP22 a 70°C y (C y D) B-18CP22 a 90°C

3.11. MICROESTRUCTURA DEL ACERO INOXIDABLE AISI 304 Y LA CORROSIÓN INDUCIDA POR BACTERIAS

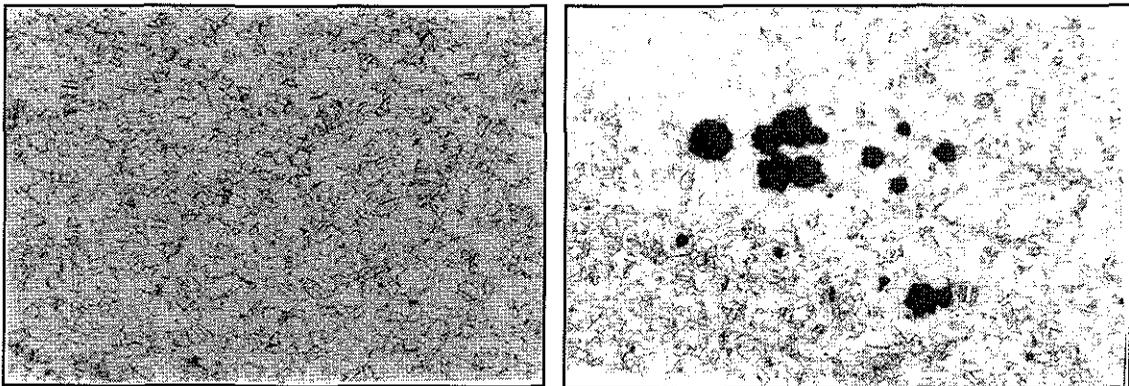
Con el objetivo de estudiar la influencia que pudiera tener la microestructura y las deformaciones en un acero inoxidable austenítico AISI 304 con la corrosión inducida por bacterias termófilas, muestras de este acero fueron tratadas térmica y mecánicamente.

Los tratamientos térmicos en atmósfera controlada que se realizaron fueron: de sensibilización a 850°C/30 min. y a 650°C/30 min. Además de las muestras con tratamiento térmico, se expusieron muestras del material de llegada y muestras que se les llamaron “energizadas” estas fueron puntualmente deformadas mediante la aplicación de una carga de 50 Kg. /cm² con un durómetro superficial Rockwell B y simétricamente distribuidas en el área total de la muestra. Las probetas de 1.5 cm por lado, después de darles el tratamiento térmico y el deformado puntual, fueron colocadas en los bastidores y esterilizadas, como ya fue descrito en la sección de Materiales y Métodos para instalarse en las cámaras de corrosión a boca de pozo.

En cada cámara se instalaron 4 cuatro muestras de cada tratamiento del acero. Después de analizadas las muestras en el microscopio electrónico, estas fueron

preparadas para su observación en el microscopio metalúrgico invertido marca Nikon Modelo Epiphot 300, las muestras fueron atacadas con una solución de ($\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HAc}+\text{Glicerina}$) cuya composición se muestra en el apéndice.

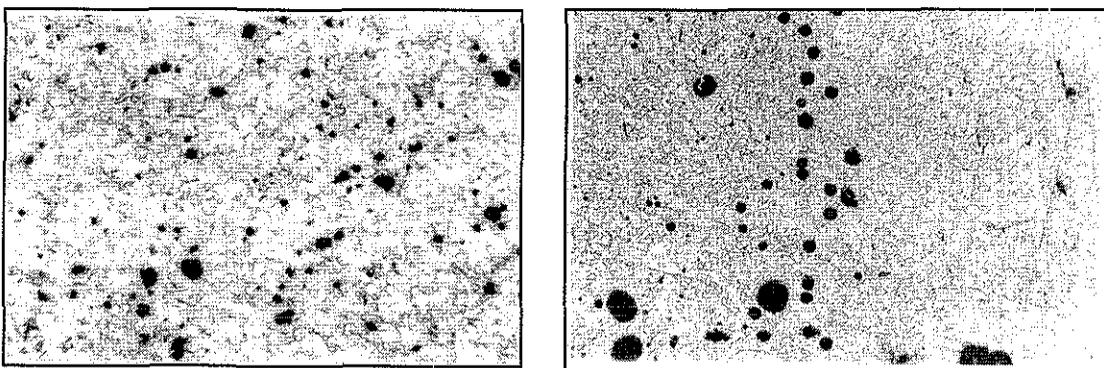
MUESTRAS DEL ACERO DE LLEGADA



A

B

Figura 3.40 Micrografías del acero AISI 304, de llegada: A) expuesto por 2 meses en la cámara de corrosión I B) 4 meses en cámara de corrosión II, Ataque ($\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HAc}+\text{Glicerina}$), 100X



A

B

Figura 3.41 Microestructura del acero AISI de llegada, A) 6 meses B) 8 meses. Microscopía óptica, ataque ($\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HAc}+\text{Glicerina}$), 100X.

MUESTRAS CON TRATAMIENTO DE SENSIBILIZADO A 850°C

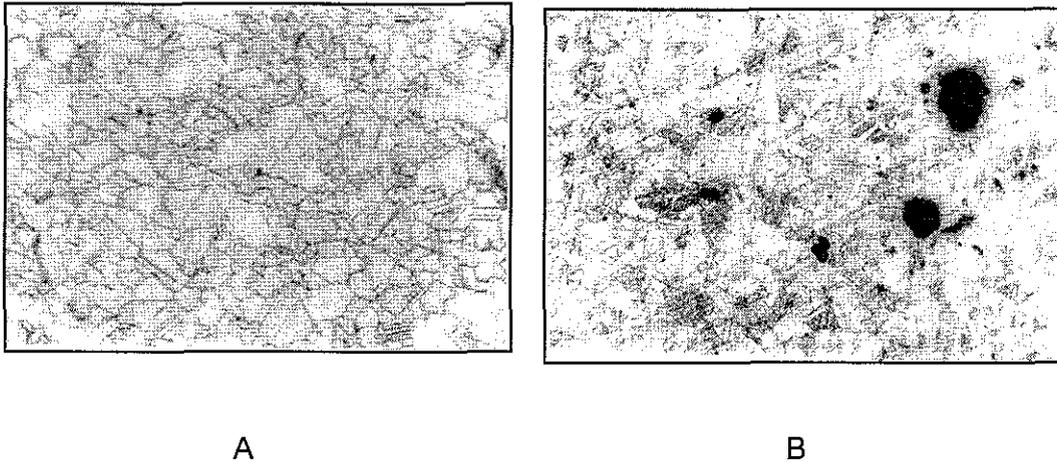


Figura 3.42 Acero sensibilizado a 850°C/30 minutos A) 2 meses de exposición en la cámara I B) 4 meses de exposición en la cámara II, microscopía óptica, 100X, ataque (HNO₃+HCl+HAc+Glicerina)

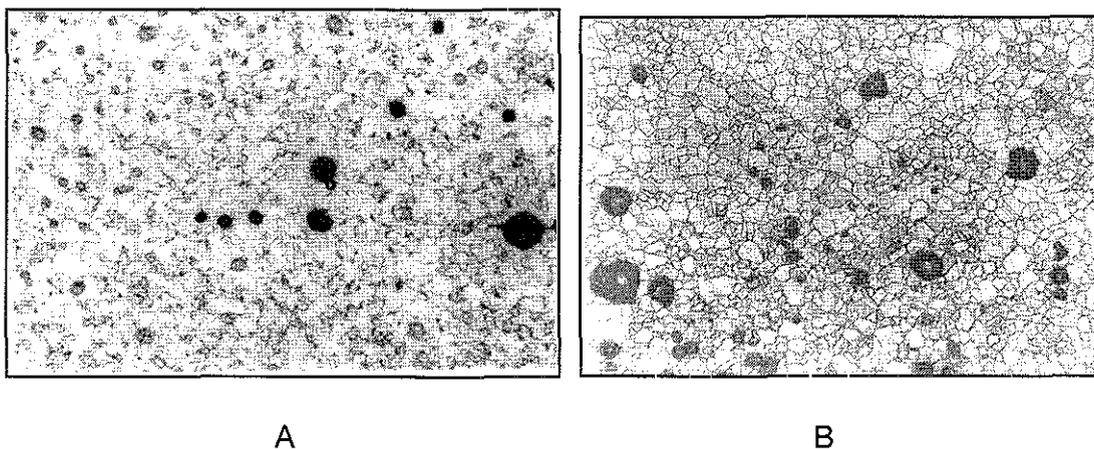


Figura 3.43 Acero sensibilizado a 850°C/30 minutos A) 6 meses de exposición en la cámara III B) 8 meses de exposición en la cámara IV, microscopía óptica, 100X, ataque (HNO₃+HCl+HAc+Glicerina)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MUESTRAS CON TRATAMIENTO DE ENERGIZADO

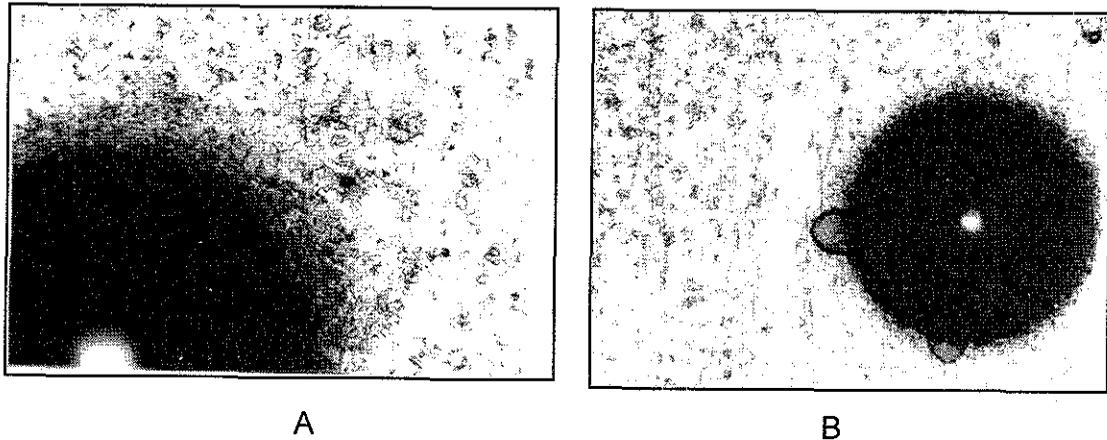


Figura 3.44 Acero "energizado con carga de 50 Kg/cm² A) 2 meses de exposición en la cámara I B) 4 meses de exposición en la cámara II, microscopía óptica, 100X, ataque (HNO₃+HCl+HAc+Glicerina)

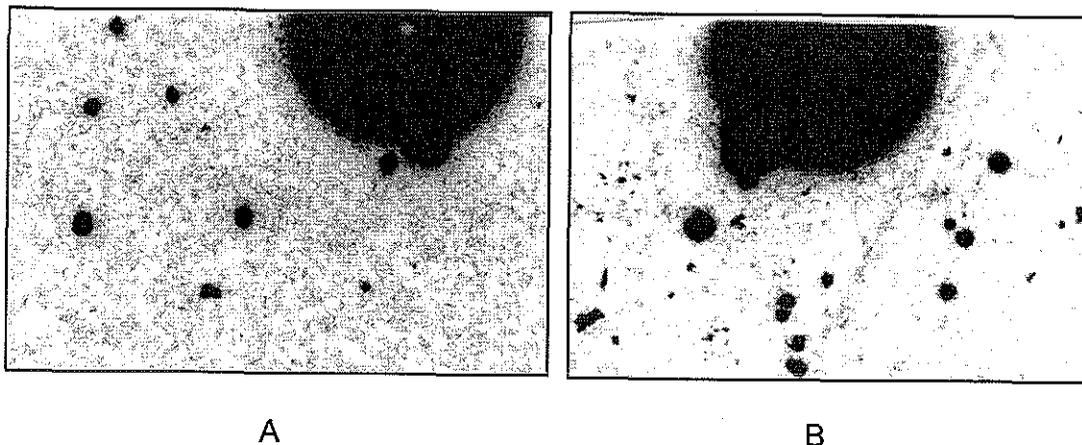
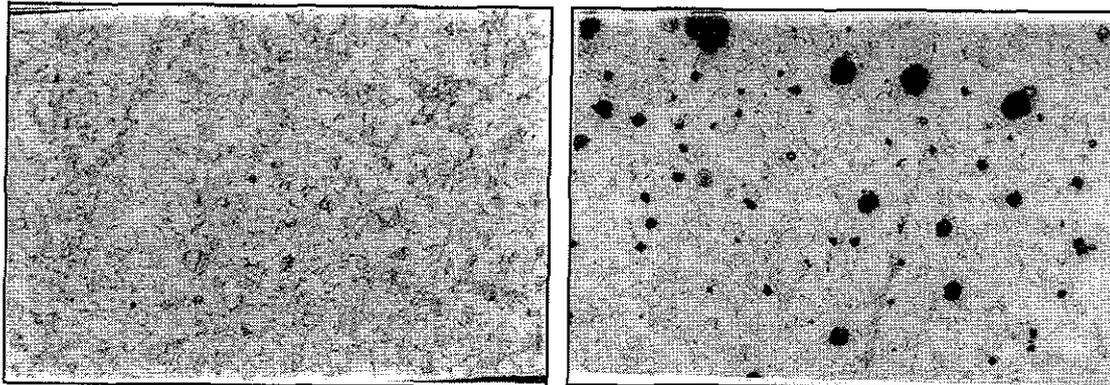


Figura 3.45 Acero AISI 304, "energizado con carga 50 Kg/cm² A) 6 meses de exposición en la cámara III B) 8 meses de exposición en la cámara IV, microscopía óptica, 100X, ataque (HNO₃+HCl+HAc+Glicerina).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

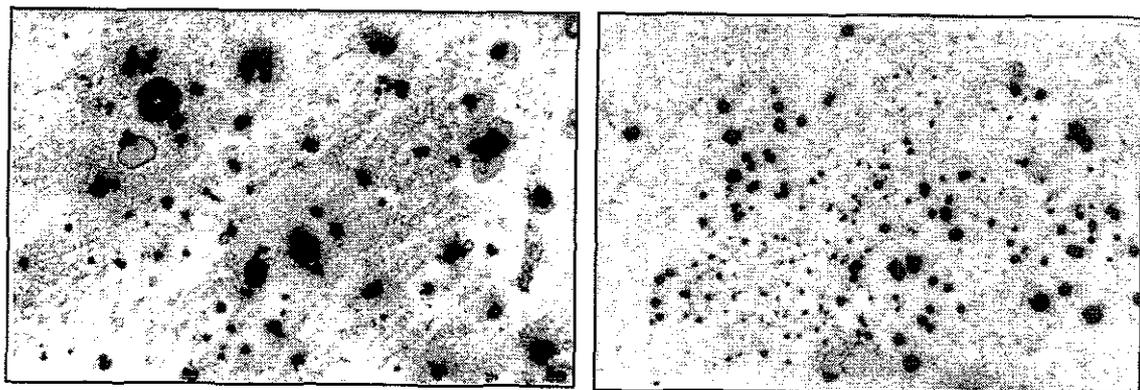
MUESTRAS CON TRATAMIENTO DE SENSIBILIZADO A 650°C



A

B

Figura 3.46 Acero AISI 304, sensibilizado a 650°C/30 minutos A) 2 meses de exposición en la cámara I B) 4 meses de exposición en la cámara II, microscopía óptica, 100X, ataque ($\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HAc}+\text{Glicerina}$)



A

B

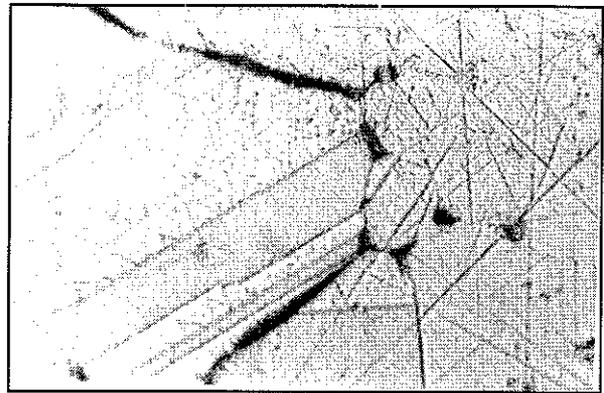
Figura 3.47 Acero AISI 304, sensibilizado a 650°C/30 minutos A) 6 meses de exposición en la cámara I B) 8 meses de exposición en la cámara IV, microscopía óptica, 100X, ataque ($\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HAc}+\text{Glicerina}$)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ACERO AISI 304 SENSIBILIZADO A 850 °C, DETALLES DE PICADURAS.

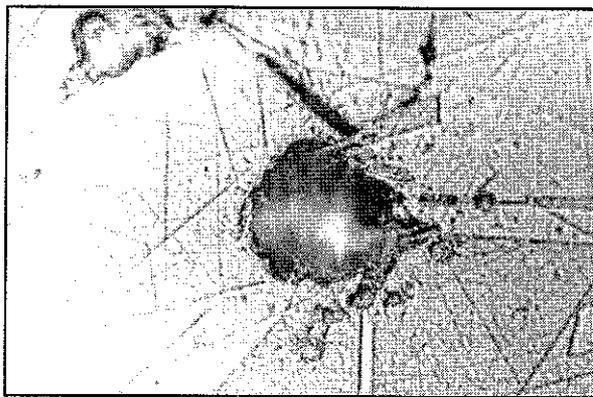


A

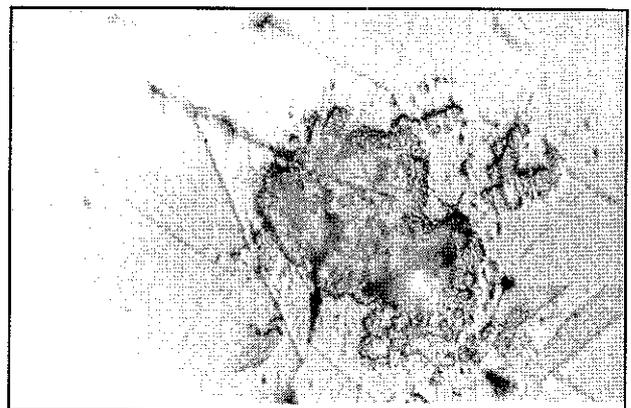


B

Figura 3.48 (A y B) Detalles de una muestras de acero sensibilizado a 850°C por 30 min., expuestos ocho (8) meses en la cámara de corrosión IV, microscopía óptica, 1250X, Ataque (HNO₃+HCl+HAc+Glicerina).

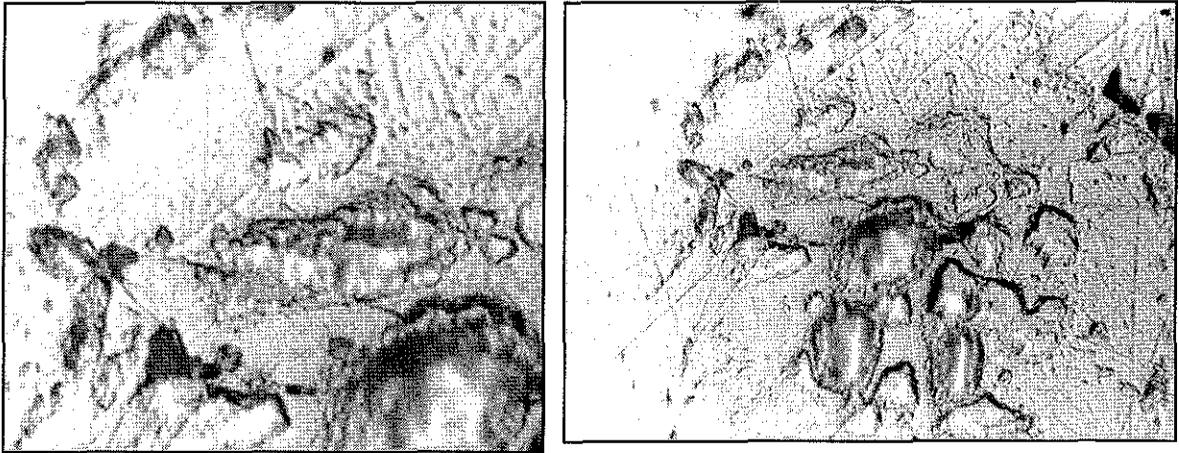


A



B

Figura 3.49 (A y B) Detalles de una muestras de acero sensibilizado a 850°C por 30 min., expuestos ocho (8) meses en la cámara de corrosión IV, microscopía óptica, 1250X, Ataque (HNO₃+HCl+HAc+Glicerina).



A

B

Figura 3.50 (A y B) Detalles de la Figura 3.49 en donde se muestra con más detalle la forma de las picaduras, microscopía óptica, 1250X, Ataque ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HAc} + \text{Glicerina}$).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.12 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL ACERO AISI 304.

En esta parte se presentan el análisis de solo cuatro los resultados del comportamiento electroquímico del acero AISI 304 evaluado por la técnica de polarización potenciodinámica de 8 de las 11 bacterias reductoras de sulfatos aisladas del campo geotérmico "Los Azufres, Mich." en sus respectivos medios de crecimiento y temperaturas. Las otras cuatro curvas obtenidas, por no presentar consistencia en su comportamiento y no poder establecer conclusiones definitivas que me permitan comprender el comportamiento de sistema, se presentan en el anexo A1, solo como una actividad realizada.

La técnica empleada para la determinación de las curvas de polarización potenciodinámica se expone en el capítulo II "Materiales y Métodos" sección 2.11 y 2.11.1, en donde se describe el experimento. La velocidad de barrido del potencial fue de 2 mV/s con el propósito de no alterar en gran medida el crecimiento de las bacterias, y obtener resultados modificados solo por el efecto que pudieran inducir en el medio las bacterias durante su desarrollo. Se iniciaron las prueba 20 mV más negativo de su potencial de corrosión, para graficar parte del proceso catódico.

En la Figura 3.51 se presentan tres curvas de polarización potenciodinámica del acero inoxidable AISI 304 en medio D2 (control) y en medio inoculado con la bacteria B-14COND, bacteria del condensador aislada a 40°C. El potencial es mas activo, a medida que el valor del pH es menor, sin embargo, tiende a un potencial más noble¹¹⁴ cuando el valor del pH es 5.

Los potenciales de corrosión del acero inoxidable AISI 304 en medio y medio inoculado con la bacteria B-14COND, a los diferentes cambios de pH, fueron los siguientes: Control (pH7), -305 mV_{SCE}, inoculado: (pH7) -310 mV_{SCE}, (pH5) -316 mV_{SCE}.

Estas mediciones de potencial mas negativos a valores de pH mas bajos, se observó en casi todas las pruebas y pudiera ser atribuido al fenómeno de polarización catódica inducida por la adsorción del hidrógeno atómico en la superficie del metal y de alguna forma promovido por la presencia de bacterias

reductoras de sulfatos, las cuales posteriormente inducirán la depolarización catódica.

Las corrientes de corrosión obtenidas de acuerdo a la pendiente de Tafel son: control 4×10^{-4} mA/cm², y de 4.5×10^{-4} mA/cm², en la curva con pH 7, y cuando el valor del pH descendió a 5 el valor de la densidad corriente se incrementó a 9×10^{-4} mA/cm², lo que significa un aumento en la velocidad de corrosión.

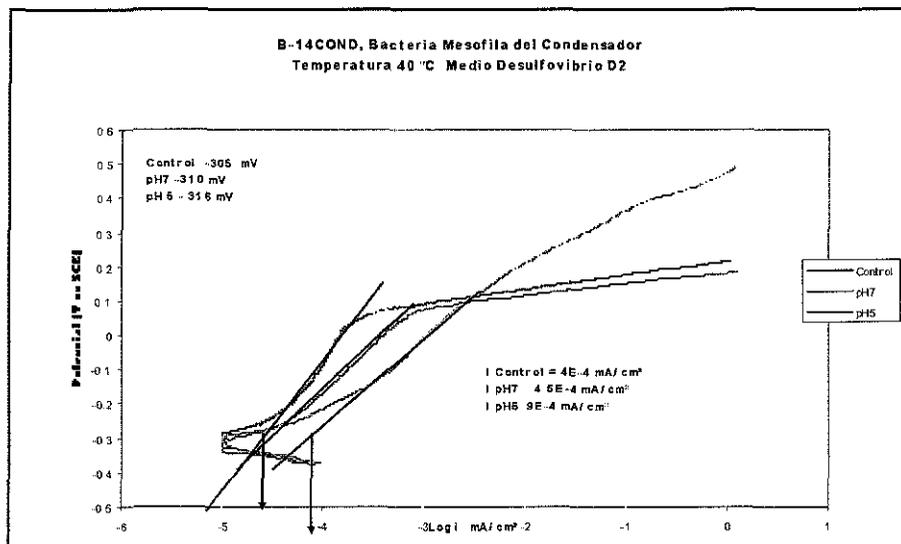
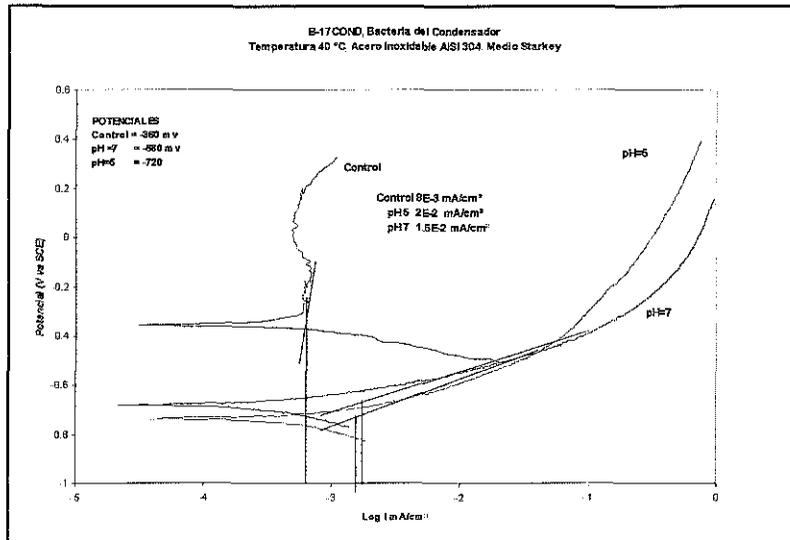


Figura 3.51 Curvas de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable AISI 304, en medio D2 (control), y D2 inoculado con B-14COND a 40 °C. Velocidad de barrido 2 mV/s.

Por otra parte, con la bacteria B-17COND, como se muestra en la Figura 3.52 a la misma temperatura de 40°C y con el medio Starkey, el comportamiento es diferente al comportamiento de la bacteria B-14COND. A un pH de 7 y 5 se presenta una marcada tendencia a la disolución anódica, muy diferente al comportamiento del control que mostró pasivación del acero en rango de potencial de -0.278 a -0.093 mV.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los potenciales de corrosión del acero inoxidable AISI 304 en medio puro y medio inoculado a los diferentes cambios de pH, fueron los siguientes: control (pH7) – 360mv, inoculado (pH7) –680 mV, (pH5) –720 mV



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 3.52 Curvas de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable AISI 304, en medio Starkey (control), y Starkey inoculado con B-17COND a 40 °C. Velocidad de barrido 2 mV/s

Los valores estimados para la densidad de corriente de corrosión, para el acero AISI 304, en medio Starkey fueron: control $i=6 \times 10^{-4}$ mA/cm², a pH7 $i=3 \times 10^{-3}$ mA/cm² y a pH5 $i=2 \times 10^{-3}$ mA/cm², este incremento en la densidad de corriente de corrosión indica el aumento en la velocidad de corrosión.

En la Figura 3.53 e presentan tres curvas de polarización potenciodinámica del acero inoxidable AISI 304 en medio D3 y en medio inoculado con la bacteria B-16P22, bacteria del condensador y cultivada a 50°C.

Corresponde a una bacteria aislada del pozo AZ22, los potenciales de corrosión del acero inoxidable AISI 304 en medio y medio inoculado a los diferentes cambios de

pH, fueron los siguientes: Control (pH7) -290mv, inoculado (pH7) -320, (pH5) -440 mV.

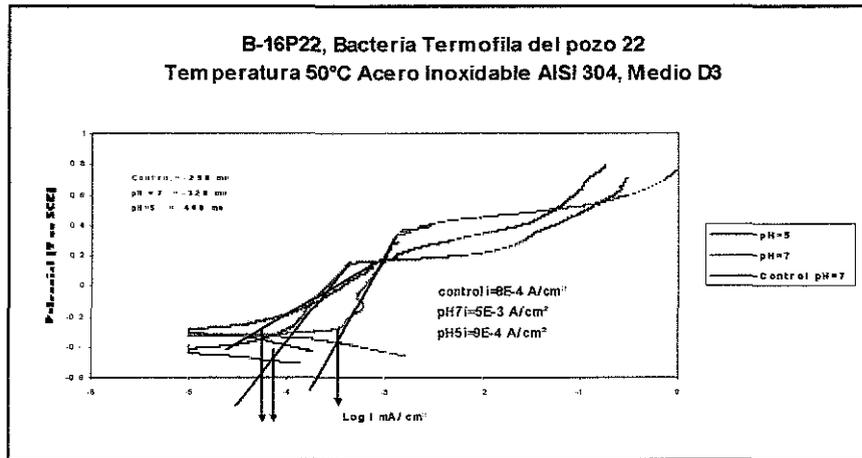


Figura 3.53.- Curvas de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable AISI 304, en medio D3 (control) y D3 inoculado con B-16P22 a 50 °C. Velocidad de barrido 2 mV/s.

La forma de las curvas potenciodinámicas del acero AISI 304, ensayado en medio D3 puro y medio inoculado con las bacterias B-16P22 a la temperatura de 50°C, muestran una tendencia a pasivarse. Lo anterior se observa en el rango de potencial de -0.300 mV y +0.100 mV, que corresponden a las curvas con valores de pH de 7 y 5, este comportamiento se le atribuye a la presencia de sulfuros en forma de makinawita¹¹⁵, las densidades de corriente del control de 8×10^{-5} mA/cm², (8×10^{-2} μ A/cm²) ascendió a pH7 $i=5 \times 10^{-4}$ mA/cm² sin embargo, a pH5 aumenta a $i=9 \times 10^{-5}$ mA/cm².

En la Figura 3.54 se presentan tres curvas de polarización potenciodinámica del acero inoxidable AISI 304 en medio D3 y en medio inoculado con la bacteria B-8P22, bacteria del condensador aislada a 70°C.

La variación de los potenciales de corrosión es de 48 mV desde el control hasta el más negativo que se obtuvo a un pH de 5. El comportamiento mostrado a un pH de 7

corresponde a una disolución continua, mientras que a un pH de 5 muestra una tendencia a la pasivación tal vez debida a la presencia del sulfuro de hierro¹¹³.

Los potenciales de corrosión del acero inoxidable AISI 304 en medio y medio inoculado a 70°C a los diferentes cambios de pH, fueron los siguientes: control -298 mV, inoculado (pH7) -324 mV, (pH5) -346mV.

La densidad de corriente de corrosión (3×10^{-1} mA/cm²) a 70°C con esta bacteria a un pH de 7 es muy diferente a las obtenidas con el control (6×10^{-3} mA/cm²) y la de pH de 5 cuya densidad de corriente es de 1×10^{-4} mA/cm².

Con esta bacteria se observa en la curva de pH 5, una tendencia a la pasivación, que de acuerdo a varios investigadores es un fenómeno atribuido a la película de makinawita.

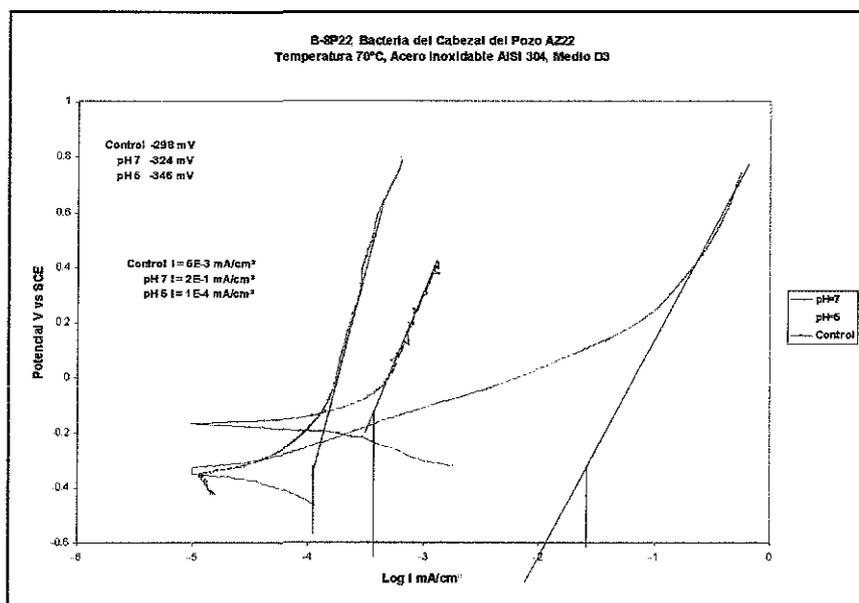


Figura 3.54 Curvas de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable AISI 304, en medio D3 (control) y D3 inoculado con B-8P22 a 70 °C. Velocidad de barrido 2 mV/s.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

VELOCIDADES DE CORROSIÓN

Los valores de velocidad de corrosión en mm/año, derivados en base a las densidades de corriente de corrosión en función de la pendiente de Tafel para cada una de las curvas que se reportan en la Tabla 3.2. Los valores más altos de velocidad de corrosión se obtuvieron con la bacteria B-17CON, bacteria del condensador y que creció mejor a 50°C. El comportamiento de las velocidades de las demás muestras es muy semejante, como se puede observar por las curvas en la Figura 3.55.

Tabla 3.2.- Velocidades de Corrosión del Acero AISI 304 en Medio con Bacterias de 40°C, 50°C y 70°C.

Constante	i en mA.cm ²	mm/año	Bacteria	Ph
1.187E+01	4.00E-04	4.75E-03	B-14COND, 40°C	7
1.187E+01	4.50E-04	5.34E-03	B-14COND	7
1.187E+01	9.00E-04	1.07E-02	B-14COND	5
1.187E+01	8.00E-03	9.50E-02	B-17COND,50°C	7
1.187E+01	1.50E-02	1.78E-01	B-17COND	7
1.187E+01	2.00E-02	2.37E-01	B-17COND	5
1.187E+01	4.00E-04	4.75E-03	B-12 COND,50°C	7
1.187E+01	6.00E-04	7.12E-03	B-12 COND	6
1.187E+01	7.00E-04	8.31E-03	B-12 COND	5
1.187E+01	4.00E-03	4.75E-02	B-15CP22,70°C	7
1.187E+01	4.00E-04	4.75E-03	B-15CP22	7
1.187E+01	3.50E-04	4.16E-03	B-15CP22	6
1.187E+01	1.50E-04	1.78E-03	B-18CP22	7
1.187E+01	9.00E-04	1.07E-02	B-18CP22	6
1.187E+01	8.00E-04	9.50E-03	B-18CP22	5

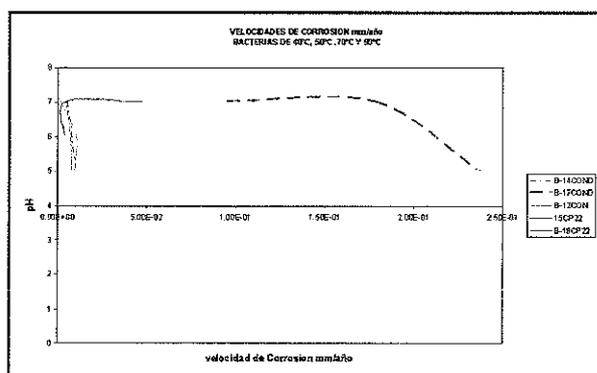


Figura 3.55 Gráfico de las velocidades de corrosión del Acero AISI 304 en medio inoculado con bacterias de 40°C, 50°C y 90°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados mostrados en el capítulo III demuestran que la corrosión inducida por bacterias en el condensador superficial del campo geotermoeléctrico fue principalmente inducido por bacterias mesófilas y termófilas. Las bacterias aisladas procedieron del fluido del campo. Se aislaron y crecieron principalmente en medio Desulfovibrio y Desulfovibrio modificado con lactato. Once tipos de bacterias reductoras de sulfatos y sulfooxidantes fueron aisladas, sin embargo, se cree que existan muchas más. Las temperaturas de aislamiento y crecimiento fueron de: 40°C, 50°C, 70°C y 90°C.

De las pruebas de exposición en el campo y en el laboratorio se concluye que son bacterias que inducen la corrosión en el acero AISI 304.

De las pruebas electroquímicas realizadas al acero en medio inoculado con bacterias se observó que el comportamiento del potencial de corrosión respecto al tiempo siempre tendió a ser más negativo, lo que indica una polarización catódica.

En la Figura 3.56, se muestra el comportamiento del potencial de corrosión del acero inoxidable AISI 304 en medio D3 inoculado con bacterias termófilas a sus temperaturas de crecimiento. En esta figura se presenta el condensado de los potenciales de corrosión del acero 304 en el blanco, a las 0, 8 y 24 horas después de su inoculación.

De acuerdo a los resultados obtenidos en los ensayos individuales, los potenciales de corrosión son más negativos al descender el valor del pH es decir existe una polarización catódica debida a la acumulación de hidrógeno promovido de alguna forma por la presencia de bacterias reductoras de sulfatos.

La polarización catódica es la polarización del cátodo. El potencial inicial se baja por efecto de flujo de corriente en o junto al cátodo. El potencial es mas activo (**negativo**) por la polarización catódica.

Este comportamiento se repitió en todos los trabajos de tesis de maestría bajo mi asesoría, realizados con diferentes tipos de bacterias, temperaturas y medios de crecimiento,^{110,111 112,113,114}, este tipo de comportamiento tal vez puede deberse a que las bacterias, de alguna forma inducen la polarización catódica causando así que el potencial de corrosión sea mas negativo.

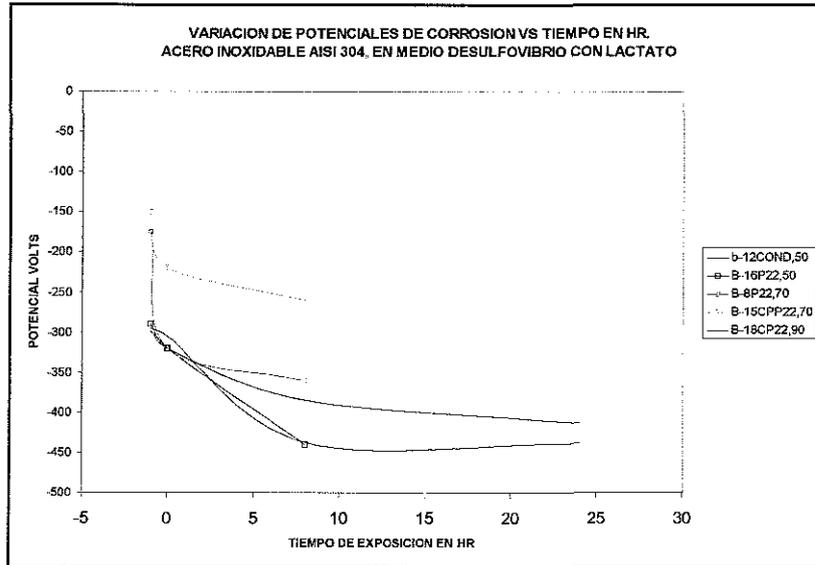
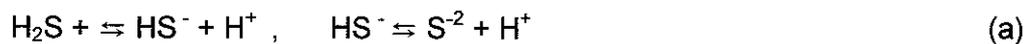


Figura 3.56 Potenciales de corrosión respecto del tiempo en cinco bacterias y tres temperaturas.

Entre las bacterias reductoras de sulfatos se encuentran unas que son desasimiladoras del H_2S , es decir excretan el ácido de acuerdo al proceso descrito por Brock¹¹⁵ generado por la activación de la enzima *ATP-sulfurilaza*.

Es bien conocido que el proceso de ionización del H_2S ocurre de la siguiente manera en la reacción catódica:



Promoviendo así la acidez, por lo tanto disminuyendo el pH. En ausencia de oxígeno los H^+ se adsorben en la superficie del metal induciendo la reacción catódica:



Estas reacciones pueden la polarización catódica a la vez que se mantiene la concentración suficiente de iones hidronio y átomos de hidrógeno adsorbidos. Las bacterias sulfato reductoras en presencia en exceso de iones sulfato y átomos de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

hidrógeno se comportan como bacterias oxidantes del hidrógeno¹¹⁵ de donde obtienen energía produciendo agua de acuerdo a la reacción:



Reacción catalizada por la enzima hidrogenasa.

Otra de las pruebas electroquímicas realizadas al acero fue la determinación de curvas potenciodinámicas. Los resultados obtenidos concuerdan con los resultados reportados por otros investigadores, de ensayos realizadas con bacterias mesófilas y con cepas adquiridas.

El comportamiento de los sistemas mostrados en las figuras 3.51 a la 3.54 son muy similares a los resultados reportados por Videla et al¹¹⁶ quienes mostraron que a mayor concentración de sulfuros, los valores de del potencial de rompimiento de la película de pasivación fueron mas negativos con presencia de bacterias que aquellos reportados con solo el medio de crecimiento.

Los valores de la densidad de corriente obtenidos en el presente trabajo, se encuentran en rangos que concuerdan con los reportados por otros investigadores¹¹⁷.

La despolarización catódica, que es la remoción del hidrógeno que despolariza la superficie del acero e incrementa grandemente la velocidad de corrosión¹¹⁸, y lo procesa de acuerdo a la reacción (C), como ocurre en las curvas de la Figura 3.51, principalmente la que corresponde al valor del pH de 5.

Este fenómeno de despolarización es mas marcado en las curvas de la Figura 3.52 en donde a pH 7 el potencial de corrosión fue de -680 mV_{SCE} y a pH 5, el potencial de electrodo abierto fue de -720 mV_{SCE} en donde no se presenta pasivación.

En la Figura 3.54, al momento de la inoculación existe una despolarización aumentando grandemente la velocidad de corrosión, sin embargo, después de transcurrido el tiempo, la curva de pH 5 corresponde la las mostradas por, Boot.¹¹⁹ et al, quien mostró que debido a la formación de una película de sulfuro de hierro, después de cierto tiempo de exposición a BSR conducen a una polarización anódica.

Sequeira¹²⁰ reporta que debido a la formación de sulfuro de hierro, la superficie del metal experimenta la protección de una película de FeS y mantiene esa pasivación cuando es mantenida a bajas concentraciones¹²¹. Por su parte, Obuekwe¹²² reportó resultados similares a los reportados por Sequeira.

Ashton et al¹²³ reportaron que la velocidad de corrosión en los resultados obtenidos en pruebas con la bacteria anaerobia facultativa *Escherichia coli* disminuyeron debido a la formación de una película protectora de Fe_xO_y .

Por otra parte King¹²⁴, reportó la formación de una película protectora de FeS (Mackinawita, FeS_{1-x}) formada por la reacción del H_2S producido por bacterias reductoras de sulfatos. Salvarezza y Videla¹²⁵, reportaron que el potencial de corrosión de los aceros en presencia de bacterias sulfato reductoras es más negativo.

La reacción que puede ocurrir sería de la siguiente forma:

Partiendo de las reacciones (a), (b) y (c), quedando la reacción final:



La formación del primer sulfuro se reporta ser la Mackinawita $(Fe, Ni)_9S_8$ sulfuro promovido por la actividad bacteriana, de estructura tetragonal que contiene 63% de Fe, 3.1 % de Ni y 34% de S.

La griegita sulfuro de estructura cúbica y fórmula Fe_3S_4 es la transformación siguiente de la Mackinawita, siendo ambas reportadas^{124 60} como las causantes de la pasivación.

Al alcanzar una densidad de corriente elevada inducida por la despolarización catódica, causada por las bacterias, la velocidad de corrosión aumenta de acuerdo a los resultados reportados en la Tabla 3.2.

CONCLUSIONES

Después de analizar los resultados obtenidos se pueden inferir varios conceptos:

a.- La corrosión inducida por bacterias existe en el condensador de la Unidad Tejamaniles, esto lo demostró la presencia de corrosión inducida por bacterias en los tubos de las cámaras de corrosión instaladas en el condensador. De condensados del condensador se realizaron cultivos que resultaron positivos a la presencia de bacterias sulfato reductoras. A su vez, las pruebas de corrosión realizadas en cultivos de las bacterias aisladas, resultaron positivas.

b.- La fuente de contaminación proviene de los pozos, puesto que se comprobó con las bacterias B-16P22, B-8P22, B-9P22 y principalmente las B-15CP22, B-18CP22 y la *T. neutrofilus* son bacterias que provienen directamente del pozo.

Las muestras expuestas en las cámaras de corrosión instaladas a boca de pozo, mostraron gran cantidad de picaduras y bacterias en ellas, puesto que se realizaron todas las precauciones para no contaminar las cámaras, con lo que se demuestra que las bacterias provienen del pozo.

c.- La corrosión inducida por bacterias no presentó preferencia por un determinado tipo de microestructura, sin embargo, si debajo de la colonia existe un límite de grano, la corrosión inicia en ese punto.

d.- La corrosión es muy localizada y la forma de picadura es diferente cuando esta ocurre en el campo a la obtenida en el laboratorio. Aparentemente la exposición por largos períodos permite que la picadura adquiera la forma cóncava, característica de la corrosión inducida por bacterias. En el laboratorio el tiempo de exposición es mas corto y medio es rico en nutrientes por lo que crecimiento de las colonias es mas acelerado. Además, en ninguna de las muestras expuestas a la corrosión inducida por bacterias en el laboratorio, se presentó alguna forma de corrosión selectiva, como la mostrada en las Figuras 3.19 A y B.

e.- La población bacteriana, inductora de la corrosión es muy variada y existe en todo el rango de temperaturas estudiadas, como las mostradas en las Figuras 3.20 (A, B, C y D), y la Figura 3.21, por ejemplo. Los crecimientos obtenidos en el laboratorio que se muestran en la tabla 3.1.

f.- Las bacterias que inducen la corrosión de alguna forma contribuyen a la formación de sulfuro de hierro, como lo indican los espectros EDS obtenidos de las muestras de las cámaras instaladas en el campo geotérmico y reportado como Mackinawita y greigita.

g.- Las pruebas para detectar el comportamiento electroquímico se realizaron con la inoculación de bacterias, y comparando los resultados obtenidos con los reportados por varios investigadores, el comportamiento es muy similar.

h.- La corrosión inducida por bacterias en el campo geotérmico, ocurre por consorcios. Este trabajo no se orientó el estudio de los consorcios, sin embargo, se observó que bacterias anaerobias y termófilas pueden existir en consorcios, como las mostradas en las Figuras 3.18 y 3.21, que fueron bacterias del condensador.

k.- Después de analizar las picaduras ocurridas en el campo, como por ejemplo las mostradas en 3.20 A, 3.27 A y B, la propuesta de nucleación y crecimiento de picadura inducida por bacterias se esquematiza en la Figura 3.55.

No obstante que no se logró aislar una sola bacteria, como individuo, las pruebas de diluciones que se realizaron no mostraron diferencias en las picaduras. Considerando las características de su crecimiento, y recordando la prueba de la API38, en que dice que, para ennegrecer una muestra por el precipitado de sulfuro de hierro se requiere por lo menos una bacteria.

En base al razonamiento anterior, la propuesta de nucleación y crecimiento es la siguiente: si una bacteria permanece en un sitio y continúa su crecimiento, hasta la formación de una colonia, en el mismo sitio inducirá una picadura. La multiplicación de la bacteria e ir creciendo, ésta dará origen a otra colonia y así sucesivamente. De

esta forma es posible que se origine la forma característica de las picaduras inducidas por bacterias, lo que se bosqueja en la Figura 3.57.

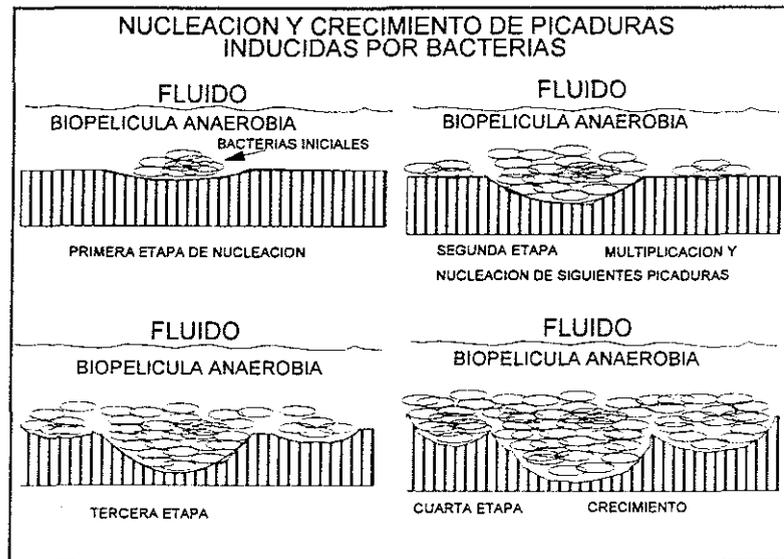


Figura 3.57 Propuesta de nucleación y crecimiento de las picaduras inducidas por bacterias.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RECOMENDACIONES

Los resultados del presente proyecto motivan a que se continúe con el trabajo aquí iniciado, principalmente:

- a.- Determinar que otras especies de bacterias reductoras de sulfatos, bacterias sulforeductoras y de otras características se encuentran en fluidos geotérmicos e induzcan la corrosión.
- b.- Desarrollar un trabajo para la determinación de la cinética de formación de la biopelícula en medios geotérmicos a altas temperaturas y su influencia en los mecanismos de la corrosión inducida por bacterias (CIB).
- c.- Determinar de influencia que puede tener la presencia de H_2S y FeS , de origen no orgánico en la corrosión inducida por bacterias con el generado por el metabolismo bacteriano...
- d.- Analizar el mecanismo propuesto por Von Wolzogen Kühr y Van der Vlugt para la despolarización catódica con bacterias termófilas.

APÉNDICES

A1.- OTRAS CURVAS POTENCIODINÁMICAS DEL ACERO AISI 304.

En la Figura A1.1 se presentan tres curvas de polarización potenciodinámica del acero AISI 304 en medio Starkey, solo e inoculado a 50 °C con la bacteria *Desulfotomaculum nigrificans* aislada de condensados del condensador superficial de la Unidad Tejamaniles del complejo geotermoeléctrico Los Azufres, Mich.

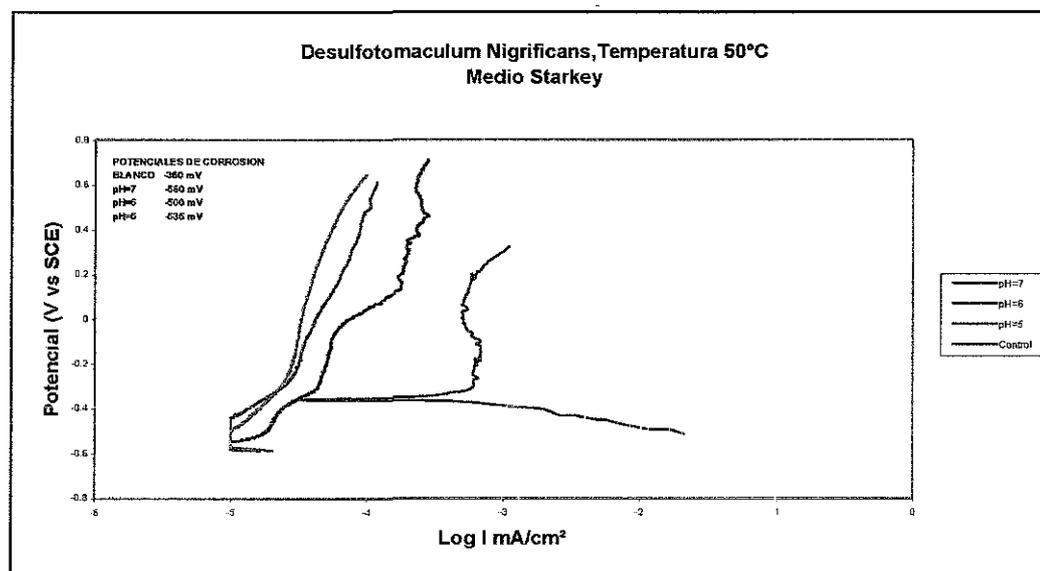


Figura A1.1.- Curvas de polarización potenciodinámica para el acero AISI 304 en medio Starkey y Starkey inoculado con la bacteria *Desulfotomaculum nigrificans* a 50°C, velocidad de barrido 2 mV/s.

En estas curvas se observa que la densidad de corriente en el blanco es menor que aquella que se obtuvo cuando fue inoculada, y los potenciales son menores que el obtenido con el blanco: Control (pH7) -360 mV_{SCE}, inoculado (pH7) -560 mV_{SCE}, (pH6) -500mV_{SCE}, (pH5) -535 mV_{SCE}.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Figura A1.2 se presentan cuatro curvas de polarización potenciodinámica del acero inoxidable AISI 304 en medio D3 y en medio inoculado con la bacteria B12COND, bacteria del condensador aislada a 50°C.

El comportamiento de estas curvas es muy semejante a las mostradas 3 48, sin embargo el medio es diferente, en el presente existe la adición de lactato y esta inoculado con una bacteria reductora de sulfatos que crece a 50°C, además, los potenciales son mas negativos

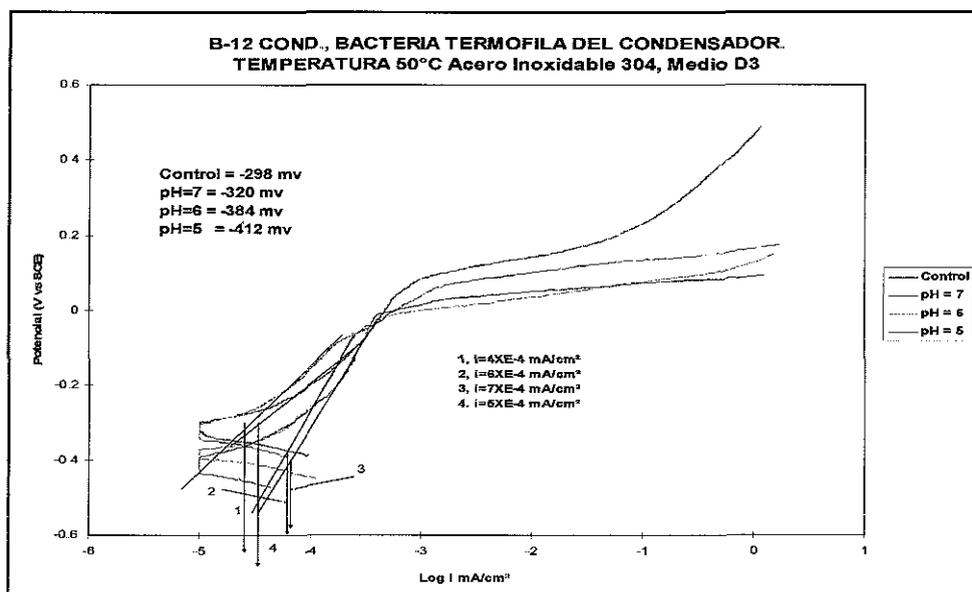


Figura A1.2 Curvas de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable AISI 304, en medio D3 y D3 inoculado con B-12COND a 50 °C. Velocidad de barrido 2 mV/s. Los potenciales de corrosión del acero inoxidable AISI 304 en medio y medio inoculado a los diferentes cambios de pH, fueron los siguientes: control (pH7) – 298 mV_{SCE}, inoculado (pH7) – 320 mV_{SCE}, (pH6) – 384, (pH5) -- 412mV_{SCE}

En la Figura A1.3 se presentan tres curvas de polarización potenciodinámica del acero inoxidable AISI 304 en medio D3 y en medio inoculado con la bacteria B-15CP22, bacteria del cabezal del pozo AZ22 y cultivada a 70°C en D3 (desulfovibrio

con lactato) cuyos potenciales de corrosión no muestran la misma diferencia que los obtenidos con la bacteria anterior de 70°C (185 mA/cm² y 109 en el presente caso) lo que implica menor actividad corrosiva, además la variación del potencial es mas rápido que la densidad de corriente hasta un potencial de -280 mV_{SCE} y 560 mV_{SCE} para valores de pH de 7 y 6 respectivamente en donde la densidad de corriente aumenta mas rápidamente, correspondiendo a una zona de transpasivación.

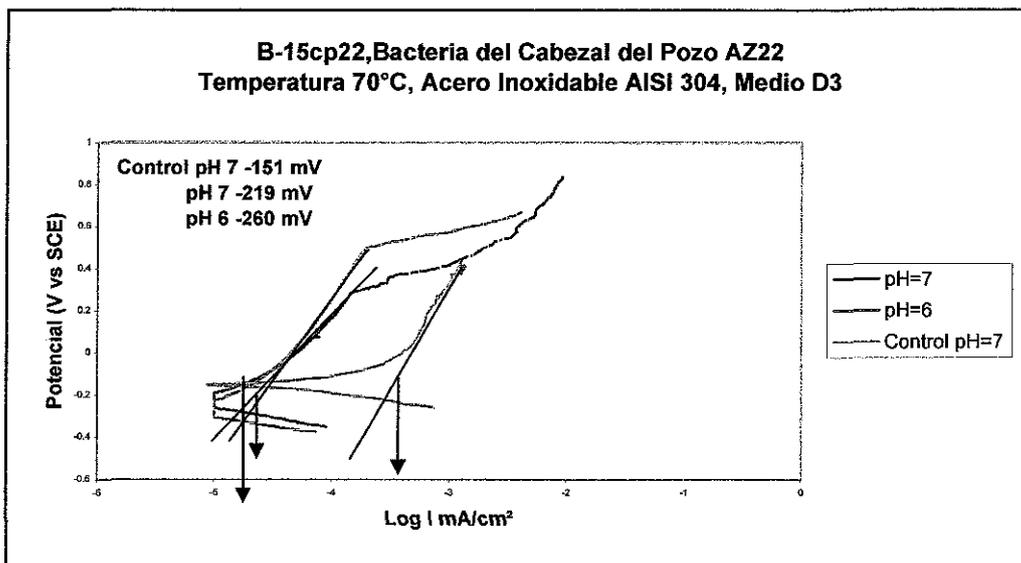


Figura A1.3 Curvas de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable AISI 304, en medio D3 y D3 inoculado con B-15CP22 a 70 °C. Velocidad de barrido 2 mV/s.

Los potenciales de corrosión del acero inoxidable AISI 304 en medio y medio inoculado a los diferentes cambios de pH, fueron los siguientes: control (pH7) -151 mV_{SCE}, (pH7) -219mV_{SCE}, (pH6) -260mV_{SCE}

En la Figura A1.4 se presentan cuatro curvas de polarización potenciodinámica del acero inoxidable AISI 304 en medio D3 y en medio inoculado con la bacteria B-18CP22, bacteria del cabezal del pozo AZ22 aislada a 90°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los potenciales de corrosión del acero inoxidable AISI 304 en medio y medio inoculado a los diferentes cambios de pH, fueron los siguientes: control (pH7) - 295 mV_{SCE}, inoculado (pH7) -305 mV_{SCE}, (pH6) -437 mV_{SCE}, (pH5) -438 mV_{SCE}

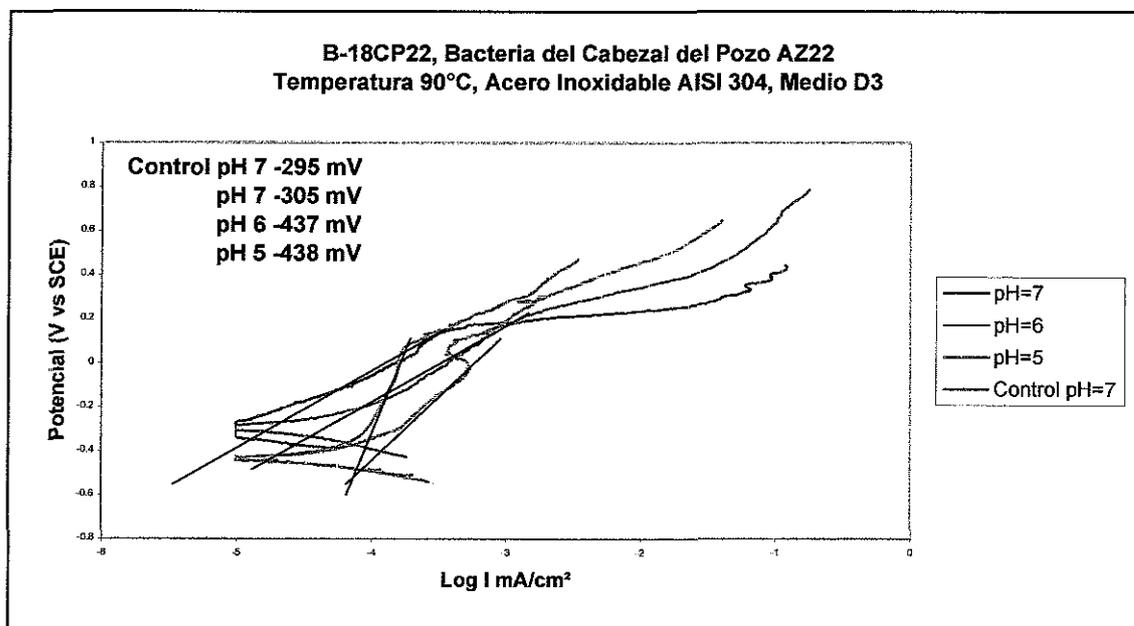


Figura A1.4 Curvas de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable AISI 304, en medio D3 y D3 inoculado con B-18CP22 a 90 °C. Velocidad de barrido 2 mV/s.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

A2.- Composición de Medios de Cultivo.

<p>Medio Desulfovibrio (D2) Composición por litro de solución.</p> <table border="0"> <tr><td>Agar</td><td>15.0g</td></tr> <tr><td>Glucosa</td><td>5.0g</td></tr> <tr><td>Peptona</td><td>5.0g</td></tr> <tr><td>Extracto de carne</td><td>3.0g</td></tr> <tr><td>MgSO₄</td><td>1.5g</td></tr> <tr><td>Na₂SO₄</td><td>1.5g</td></tr> <tr><td>Levadura</td><td>0.2g</td></tr> <tr><td>Fe(NH₄)₂(SO₄)₂</td><td>0.1G</td></tr> </table> <p>pH 7.0 ±0.2 a 25°C</p>	Agar	15.0g	Glucosa	5.0g	Peptona	5.0g	Extracto de carne	3.0g	MgSO ₄	1.5g	Na ₂ SO ₄	1.5g	Levadura	0.2g	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂	0.1G	<p>Medio Desulfovibrio con Lactato (D3_) Composición por litro de solución.</p> <table border="0"> <tr><td>Agar</td><td>15.0g</td></tr> <tr><td>Lactato</td><td>10.0g</td></tr> <tr><td>Glucosa</td><td>5.0g</td></tr> <tr><td>Peptona</td><td>5.0g</td></tr> <tr><td>Extracto de carne</td><td>3.0g</td></tr> <tr><td>MgSO₄</td><td>1.5g</td></tr> <tr><td>Na₂SO₄</td><td>1.5g</td></tr> <tr><td>Levadura</td><td>0.2g</td></tr> <tr><td>Fe(NH₄)₂(SO₄)₂</td><td>0.1G</td></tr> </table> <p>pH 7.0 ±0.2 a 25°C</p>	Agar	15.0g	Lactato	10.0g	Glucosa	5.0g	Peptona	5.0g	Extracto de carne	3.0g	MgSO ₄	1.5g	Na ₂ SO ₄	1.5g	Levadura	0.2g	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂	0.1G
Agar	15.0g																																		
Glucosa	5.0g																																		
Peptona	5.0g																																		
Extracto de carne	3.0g																																		
MgSO ₄	1.5g																																		
Na ₂ SO ₄	1.5g																																		
Levadura	0.2g																																		
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂	0.1G																																		
Agar	15.0g																																		
Lactato	10.0g																																		
Glucosa	5.0g																																		
Peptona	5.0g																																		
Extracto de carne	3.0g																																		
MgSO ₄	1.5g																																		
Na ₂ SO ₄	1.5g																																		
Levadura	0.2g																																		
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂	0.1G																																		
<p>Medio Starkey Composición por litro de solución.</p> <table border="0"> <tr><td>Lactato de Sodio</td><td>3.5g</td></tr> <tr><td>Mg(SO₄).7H₂O</td><td>2.0g</td></tr> <tr><td>Na₂SO₄</td><td>1.0g</td></tr> <tr><td>NH₄Cl</td><td>1.0g</td></tr> <tr><td>Levadura</td><td>1.0g</td></tr> <tr><td>KH₂PO₄</td><td>0.5g</td></tr> <tr><td>CaCl₂·2H₂O</td><td>0.1g</td></tr> <tr><td>Sulfato Ferroso Amoniacal</td><td>50.0ml</td></tr> <tr><td>Solución de Cisterna</td><td>10.0ml</td></tr> </table>	Lactato de Sodio	3.5g	Mg(SO ₄).7H ₂ O	2.0g	Na ₂ SO ₄	1.0g	NH ₄ Cl	1.0g	Levadura	1.0g	KH ₂ PO ₄	0.5g	CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.1g	Sulfato Ferroso Amoniacal	50.0ml	Solución de Cisterna	10.0ml	<p>Medio Baar para BSR. Composición por litro de solución.</p> <table border="0"> <tr><td>Lactato de Sodio</td><td>3.5g</td></tr> <tr><td>Mg(SO₄).7H₂O</td><td>2.0g</td></tr> <tr><td>K₂HPO₄</td><td>1.0g</td></tr> <tr><td>CaSO₄</td><td>1.0g</td></tr> <tr><td>NH₄Cl</td><td>0.5g</td></tr> <tr><td>Sulfato Ferroso Amoniacal</td><td>10.0ml</td></tr> <tr><td>Solución de levadura</td><td>10. ml</td></tr> </table> <p>Solución de Sulfato Ferroso Amoniacal Composición por 10ml. Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ 0.5g</p>	Lactato de Sodio	3.5g	Mg(SO ₄).7H ₂ O	2.0g	K ₂ HPO ₄	1.0g	CaSO ₄	1.0g	NH ₄ Cl	0.5g	Sulfato Ferroso Amoniacal	10.0ml	Solución de levadura	10. ml		
Lactato de Sodio	3.5g																																		
Mg(SO ₄).7H ₂ O	2.0g																																		
Na ₂ SO ₄	1.0g																																		
NH ₄ Cl	1.0g																																		
Levadura	1.0g																																		
KH ₂ PO ₄	0.5g																																		
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.1g																																		
Sulfato Ferroso Amoniacal	50.0ml																																		
Solución de Cisterna	10.0ml																																		
Lactato de Sodio	3.5g																																		
Mg(SO ₄).7H ₂ O	2.0g																																		
K ₂ HPO ₄	1.0g																																		
CaSO ₄	1.0g																																		
NH ₄ Cl	0.5g																																		
Sulfato Ferroso Amoniacal	10.0ml																																		
Solución de levadura	10. ml																																		

<p>Solución de Sulfato Ferroso Amoniacal</p> <p>Composición por 100ml</p> <p>Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ 1.0g</p> <p>Solución de Cisteina.HCl.H₂O</p> <p>Composición por 10ml</p> <p>Cisteina.HCl.H₂O 0.75g</p>	<p>Solución de levadura</p> <p>Composición por 10ml</p> <p>Levadura 1.0g</p>
<p>Medio Czapek</p> <p>Composición por litro de solución.</p> <p>Sacarosa 30.0g</p> <p>Agar 15.0g</p> <p>NaNO₃ 3.0g</p> <p>K₂HPO₄ 1.0g</p> <p>KCl 0.5g</p> <p>Mg(SO₄).7H₂O 0.5g</p> <p>FeSO₄7H₂O 0.01g</p>	<p>Composición de la solución de ataque metalográfico.</p> <p>Gliceregia</p> <p>10 ml HNO₃ (ρ 1.4)</p> <p>10 ml HAc</p> <p>15 ml HCl (ρ 1.19)</p> <p>4-5 gotas de glicerina</p>

A3.- CARACTERÍSTICAS MORFOLOGICAS Y PRUEBAS BIOQUÍMICAS PARA *T. neutrofilus* y *D. nigrificans*.

CARACTERÍSTICAS	<i>Termoproteus neutrofilus</i>	<i>Desulfotomaculum nigrificans</i>
FORMA	B	B
GRAM	-	-
TEMPERATURA OPTIMA	90° C	50° C
ESPORULACIÓN	-	+
HIDRÓLISIS DE GELATINA	ND	+
MOVILIDAD	+	+
UTILIZACION DE FUENTES DE CARBONO		
ACIDO LÁCTICO	+	+
ACIDO FORMICA	ND	+
ACIDO ACETICO	+	+
REDUCCIÓN DE SULFATOS	-	+
REDUCCIÓN DE S°	+	ND

ST= Subterminales B=Bacilo

+= Reacción positiva - = Reacción negativa

A4.- RELACIÓN DE TRABAJOS GENERADOS POR ESTE PROYECTO.

Artículos Publicados en Revistas Refereadas.

Integradas al Science Citation Index.

MFP

An Official NACE International Publication

MATERIALS PERFORMANCE

March 1997 • Volume 36 • Number 3

Focus on

**New Materials—
Microbiologically
Influenced Corrosion**

Zinc/Hydrogel System

**Mass Integrity
of Aboveground
Storage Tanks**

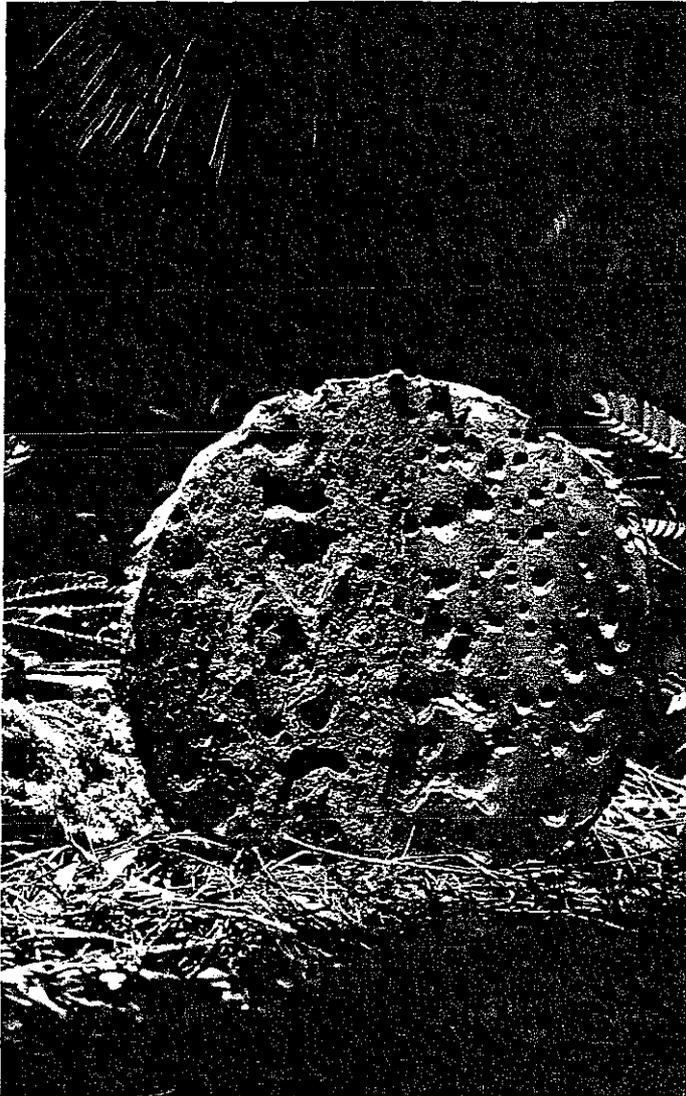
**Corrosion of Painted
Pipe Flanges**

**Fungal Degradation
of Fiber-Reinforced
Composite Materials**

Also:

*Highlights of New Orleans Offshore
Corrosion Conference*

*New Ni-Cr-Mo Alloy
Solves Costly Corrosion Problem*



Printed in the U.S.A.

NACE
INTERNATIONAL

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CHEMICAL TREATMENT

High Temperature Microbial Corrosion in the Condenser of a Geothermal Electric Power Unit

R. Torres-Sanchez and A. Magana-Vazquez

Universidad Michoacana, Instituto de Investigaciones Metalurgicas, Morelia, Michoacan, Mexico

J.M. Sanchez-Yauz

Universidad Michoacana, Instituto de Inv. Quim Biol, Morelia, Michoacan, Mexico

Lorenzo Martinez Gomez

Programa de Corrosion del Golfo de Mexico, Universidad Autonoma de Campeche, and Inst. de Fisica, UNAM, Cuernavaca, Mor, Mexico

*Field and experimental growth of microbiologically influenced corrosion at high temperatures in a geothermal electric power unit condenser is discussed. Four chambers containing polished and disinfected 304L stainless steel tubes were exposed for two, four, six, and eight months to the condenser environment at temperatures ranging from 150°C at the inlet to 40°C at the outlet. The tubes developed pitting where *Desulfotomaculum Nigrificans* and *Desulfotomaculum Acetoxidans* colonies were clearly identified by biochemical tests. There were also some indications of the presence of genus *Desulfovibrio* and genus *Thermodesulfobacterium*.^{1,2} The characteristics of pitting were studied employing SEM-EDS techniques and optical microscopy.*

Microbially induced corrosion (MIC) is now recognized as an important mechanism of material degradation. Bacteria can grow in fluids with pH values as low as 1 and temperatures ranging from 20°C to 99°C¹ or higher.² MIC has developed in a wide variety of systems, including marine environments where sessile marine microorganisms colonize any surface.³ Marine fouling will result⁴ and bacteria can settle.^{4,5} Water transport systems also suffer from MIC in stagnant or low flow areas in metallic piping systems and water storage.

The role of living species such as bacteria and other microorganisms in MIC has enforced the idea that this phenomenon may occur at reduced temperatures. Most of the work reported in the literature concerning MIC was observed at room temperature. Noticeable exceptions are the work of T.E. Ford, et al.,⁶ who reported *Thiurus spp.* damage at 70°C, and J.W. Dunning⁷ who studied bacterial growth at temperatures above 80°C. C.M. Nelson⁸ has reported his work with *Archaeobacterium* at temperatures above 100°C and pressures of 8 atm, 250 atm, and 500 atm.

In this work, evidence of MIC in an unusual environment is presented; the condenser of a geothermal electric power unit that works with steam temperatures in the range of 40°C to 150°C, with chlorides, sulfates, iron, and other ion present. In a review of the present literature on corrosion, including the latest NACE COR-AB,^{9,10} no background on MIC testing in this type of environment could be found.

Geothermal energy is one of the many technologies being developed to meet critical needs for power and heat.

Geothermal energy is one of the many technologies being developed to meet critical needs for power and heat. The importance in the development of geothermal energy is the effect that corrosion and material problems may have on uptime of the facility.

CHEMICAL TREATMENT



FIGURE 1

SEM micrograph view of corrosion pit in 304L SS with selective attack marked with the arrow. Reduced 27.6%.



FIGURE 2

SEM micrograph showing a detail of selective attack by bacteria. Reduced 26.5%.

This study was performed at the Los Azufres Geothermal Electric Field located in the State of Michoacan in central Mexico. The total capacity of the field is 1,587 t/h of steam from 98 wells. In this complex, there is a 50 MW geothermal electric power unit now in production in the Tejamaniles field. The steam flow into the turbine is 385 t/h of 443 K (170°C) and 800 kPa (8 bars).

Detailed observations in the pits on stainless steel (SS) piping suggested that MIC could be a contributing factor to the degradation in the condenser.

Corrosion problems have been found in many parts of the plant. The sulfur-rich steam coming from the wells are the cause of many of these conditions. Detailed observations in the pits on stainless steel (SS) piping suggested that MIC could be a contributing factor to the degradation in the condenser. Backwith¹¹ and Boot et al.¹⁶ pointed out that the bacteria that cause MIC are adaptable to different conditions of temperature and salinity.^{11,12}

One of the first goals in protecting materials against MIC is to determine the species of bacteria involved. It is also important to develop this type of data for other similar applica-

tions. Substantial work has been performed in this area.¹⁴

Sulfate reducing bacteria (SRB) are the anaerobic microorganisms that have received most of the attention in this field. Chen et al.¹³ reported the influence of bacterial action on the passive film in 304 SS. Pitting initiation caused by SRB was studied by Sadowski, et al.¹⁵ using scanning auger microprobe analysis.

Field Conditions and Experimental Procedures

The general specifications and design conditions for the condenser are:

- Tubes and supports are 304L SS; tubes are OD 31.75 mm by 8.382 m long. The total number of tubes is 6,852. Tube supports are 1 mm thick.
- The total exposed tube surface area is 5,112.6 m².
- Steam is 400 t/h at 150°C at 13.25 kPa.

Corrosion Chambers

Four corrosion test chambers were connected to the condenser steam environment. The multiple 27 cm tube samples in the chambers were the same materials as those in the condenser. The tubes were ground with 600 grit emery paper, washed with alcohol and acetone to clean them, and sterilized in an oven at 423 K (150°C) for 30 min. The chambers were connected to the lower part of

the condenser where the temperature was 45°C ± 10°C. One chamber was removed every two months and the tubes analyzed.

Culture Media

The modified media used for isolation were Starkey's and clostridium medium with the following composition:

For Starkey's modified medium: 5 mL 98% sodium lactate, 0.5 g K₂HPO₄, 0.5 g (NH₄)₂SO₄, 2.0 g MgSO₄, 0.2 g Na₂SO₄, 1.0 g glucose, 5.0 enrichment fat free beef, diluted to 1.0 L with deionized water.

For clostridium medium: 30.0 g peptone, 5.0 g K₂HPO₄, 0.5 g cysteine, 1.0 g Na₂SO₄, 5.0 g yeast extract, 15.0 g agar diluted to 1.0 L with deionized water.

Both media were pH adjusted to 7.0 with 0.1 N NaOH.

Isolation of SRB

Nine 16 mm by 150 mm culture tubes with screw caps were prepared with 9.0 mL Starkey's medium, then sterilized at 120°C for 15 min. Every tube was in-situ inoculated with condensate from the corrosion chambers, and an iron piece was added as a reducer. Tubes were sealed with parafilm and capped tightly to produce anaerobic conditions; then incubated for 15 days at 45°C. After 15 days, a reinoculation with fresh Starkey's was done and incubated for an additional seven days under the same conditions.

CHEMICAL TREATMENT

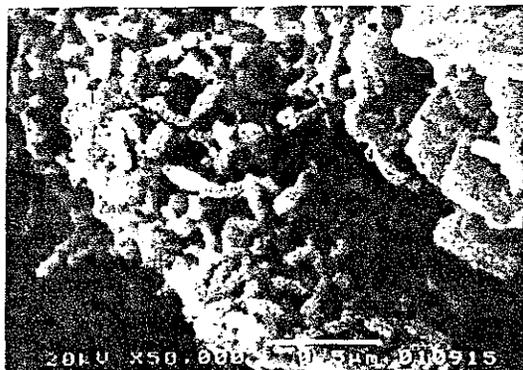


FIGURE 3

SEM micrograph view of the growth for producing a thick biofilm by the SRB in the pitting zone. Reduced 25.6%

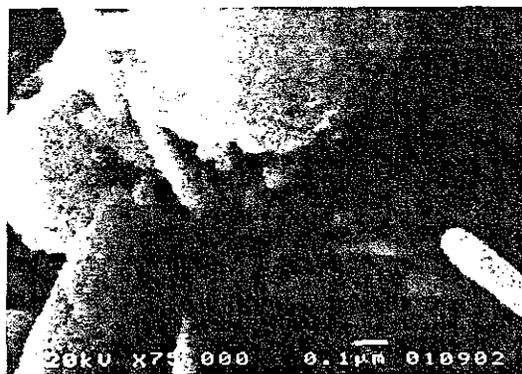


FIGURE 4

SEM micrograph of the spherical colony of SRB attaching in the pitting area. Reduced 25%.



FIGURE 5

SEM micrograph of some rods cells of SRB from the colony indicated in Figure 4 in the pit. Reduced 25.6%



FIGURE 6

SEM micrograph of the several morphological types of SRB colonizing the pit zone. Some microbes have the form of curved rods. Reduced 25%

Isolation of Spore Forming Bacteria

From the growth in Starkey's media, some samples were taken; streaked on clostridium modified medium; then incubated for two days at 45°C in a Brewer Jar with Gaspack H₂CO₂ generator to maintain the anaerobic conditions. Spore forming bacteria were detected when stained with malachite green, and its reaction to Gram stain when viewed under a lit microscope. Axenic bacterial cultures were obtained by restreaking on the same medium. Bacteria were stored at 10°C in Starkey's media.

Scanning Electron Microscope (SEM) Sample Preparation

Samples of the tubes containing pits were prepared for SEM viewing. The tubes were gently washed in deionized water; biofilm was fixed with glutaraldehyde grade 1: 25% aqueous solution for 45 min; dehydrated with absolute ethyl alcohol at dilutions from 14 vol% to 100 vol%; kept for 24 h in a desiccator; then sputter coated with gold.

Results

Bacteria Identification

The dilution technique identified SRB in the samples. Using the criteria

of Widdel,¹⁶ and the Bergy's Manual of Determinative Bacteriology,¹⁷ two species were identified in the condensate; *Desulfotomaculum nigrificans* and *Desulfotomaculum acetoxidans*.

Stainless Steel Tube Pitting

The tubes in the corrosion chamber exposed to the condenser environment for two months did not exhibit any pitting. However, the remaining chambers, which had been exposed from four to eight months, developed pitting. This article presents the results from the four-month tubes. Tubes with longer exposure times showed a higher surface con-

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

CHEMICAL TREATMENT



FIGURE 7

SEM micrograph of oval to rod-shaped SRB that suggest Genus *Thermodesulfobacterium* colonizing in pitting zone. Reduced 26%.

TABLE 1
Electron Probe Microanalysis Results in One Pit

Element	C	Fe	Cu	Cr	Si	Ni	O	S	Cl
w%	23.89	47.94	5.6	2.15	0.28	0.63	0.87	18.96	1.68

centration of pits, but these differences have not been quantified as yet

Figure 1 shows a SEM micrograph of one pit in a sample tube. Figure 2 shows the selective attack in the pit. Figure 3 shows a microcolony of SRB attached to the pit crater. Figures 3 and 4 show the rod cells of SRB formed in the spherical colony on the top of the pit.

Figures 5 and 6 show the micrographs that were taken at the bottom of the pit where a thick biofilm was formed by the SRB colony. Other bacteria forms are also seen in these areas like thin rods and vibrio that suggest a possible attack of other SRB. Some curved rods of SRB fit the shape characteristics of genus *Sesulfovibrio*¹⁷. Figure 6 shows a thick biofilm of oval rod shaped bacteria which might be identified as *Thermodesulfobacterium*¹⁷.

Energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis at the pits supported the presence of SRB in the pits. Table 1 shows the results of the EDS analyses. High concentrations of carbon and sulfur were found in these pits.

The precise origin of the bacteria causing the pitting could not be re-

solved completely during the present investigation. Microbial analysis on steam samples taken directly from a valve at the well head have shown microbes that were able to survive in the bottom of 600 m to 3,500 m wells at temperatures of 300°C or higher.^{18,19} These samples showed spores of similar morphologies to those that reproduce the bacteria that were reported above in this article. There is also the possibility that the SRB are part of a local microbial system that has been established only in the lower part of the condenser for a long time. More work is under way to establish the origin.

Research in progress² is considering the installation of test chambers in other parts of the condenser where temperatures are above 90°C as well as more detailed analysis of growths of spore samples of steam as it leaves the well.

Conclusions

The present study confirms the role of microbial induced corrosion in pitting of SS tubes at a geothermal installation. Apparently the environment in the condenser is favorable to

the nucleation and growth of SRB colonies of the species *Desulfotomaculum nigrificans* and *Desulfotomaculum acetoxidans*.

Acknowledgments

This work was accomplished with the financial support and facilities of the Proyectos Geotermoelectricos of the Comisión Federal de Electricidad to whom the authors are grateful. L. Martínez acknowledges the support of FOMES-SEP 1994 to Programa de Corrosion del Golfo de Mexico at the Universidad Autónoma de Campeche.

References

1. A. A. Stein, Microbiologically Influenced Corrosion, G. Kobrin, Ed. (Houston, TX: NACE, 1993), pp. 21-24.
2. R.G.J. Edyvean, S.C. Dexter, Microbiologically Influenced Corrosion, G. Kobrin, Ed. (Houston, TX: NACE, 1993), pp. 47-63.
3. R.G.J. Edyvean, International Biodeterioration 23 (1987), pp. 199-231.
4. J. Carlson, The Microbiological Aspects of Early Stages of Marine Fouling (Ph.D. Thesis, University of Aston, 1980).
5. M.J. Dempsey, Marine Biology 61 (1983), pp. 305-315.
6. T.E. Ford, M. Waich, R. Mitchell, 'Corrosion of Metals by Thermophilic Microorganisms,' CORROSION/86, paper no. 123 (Houston, TX: NACE, 1986).
7. J.W. Deming, Microbiol. Ecol. 12 (1986), pp. 111-119.
8. C.M. Nelson, M.R. Schuppenhauer, D.S. Clark, Applied and Environmental Microbiology 12 (1991), pp. 3576-3580.
9. T.D. Backwith, J. Wat. Wks. Assoc. 33 (1941), pp. 147-167.
10. G.H. Booth, P.M. Cooper, D.S. Wakerley, Br. Corros. J. 1 (1966), pp. 345-349.
11. E. Olsen, W. Szybalsky, Corrosion 6 (1950), pp. 405-414.
12. J. Horvath, Magy. Kem. Foly. 68 (1962), pp. 51-59.
13. C.A.H. Von Wolzogen Kuhl, IS. Van der Vliet, Water 18 (1934), pp. 147-165.
14. C. Chen, C.R. Clayton, R.A. Sadowski, L.R. Kearns, J.B. Cillow, A.J. Francis, 'Influence of Sulfate-Reducing Bacteria on the Passive Film Formed on Austenitic Stainless Steel, AISI 304,' CORROSION/95, paper no. 217 (Houston, TX: NACE, 1995).
15. R.A. Sadowski, C. Chen, C.R. Clayton, J.R. Kearns, J.B. Cillow, A.J. Francis, 'A Scanning Auger Microprobe Analysis of Corrosion Products Associated with Sulfate Reducing Bacteria,' CORROSION/95, paper no. 218 (Houston, TX: NACE, 1995).
16. F. Widdel, Arch. Microbiol. 134 (1983), pp. 282-285.
17. Bergy's Manual of Determinative Bacteriology (Ninth Edition, Williams & Wilkins, Baltimore, Maryland, 1994), p. 337.
18. L.H. Aida, Geotermia, Revista Mexicana de Geotermia, Comisión Federal de Electricidad 7-3 (1994), pp. 265-275.
19. R. Torres-Sanchez, Unpublished research.
20. COR-AI™, Second Ed. NACE, Houston, TX (1994).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

November 2001
www.nace.org

MPP MATERIALS PERFORMANCE

CORROSION PREVENTION AND CONTROL WORLDWIDE

FOCUS ON
CORROSION IN THE POWER INDUSTRY

Cathodic Protection of Power Plant Underground Structures

Water Treatment in Heat Recovery Steam Generators

Microbiologically Influenced Corrosion in a Geothermal Electric Plant

Special Feature:
Alloy Containment of Nuclear Waste Storage

CORROSION/2002
Advance Program Inside

Prepare & Check Your Success

ADVANCE PROGRAM

CORROSION NACEexpo 2002
87th Annual Conference & Exposition
April 7-11, 2002 • Denver, Colorado

NACE
INTERNATIONAL
THE CORROSION SOCIETY

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Microbiologically Influenced Corrosion in a Geothermal Electric Power Plant

R. TORRES-SANCHEZ, MA. C. GONZALEZ, AND H. MARTINEZ,
Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo
 L. MARTINEZ-GOMEZ, *Universidad Nacional Autonoma de Mexico*

Microbiologically influenced corrosion is an important factor in the pitting of types 304L and 316L stainless steel (SS) (UNS S30403 and UNS S31603) structures in a geothermal electric power plant operating at temperatures >100°C. Several species of thermophilic bacteria were detected and isolated at different temperatures. *Desulfotomaculum spp.*, isolated at the 50-MW power unit, contributed to pitting of the 304L SS surface condenser tubes. Unidentified thermophilic sulfate-reducing bacteria were detected in the geothermal water used to heat the organic fluid in the heat exchanger of the 1.5-MW binary-cycle power unit.

Microbiologically influenced corrosion (MIC) is recognized as a major cause of material degradation. Bacteria capable of inducing corrosion can grow in anaerobic or aerobic media and in fluids with pH values as low as -1 at temperatures ranging from 20 to 99°C¹ or

higher. Deming studied bacterial growth at temperatures >80°C.² Backwith reported that MIC-causing bacteria are very adaptable to different temperatures.³

Despite the fact that bacteria can grow at elevated temperatures, there are few reports of MIC by thermophilic organisms. Ford, et al. reported corrosion caused by the activities of *Thermus spp* at 70°C.⁴ The authors are unaware of any MIC references to geothermal power plant condensers other than their earlier reports.⁵

Geothermal energy is one of many technologies being developed to meet critical power and heat requirements. Important to its development is the effect that corrosion and material problems can have on production efficiency and downtime. This article deals with Los Azufres, a geothermal electric field located in central Mexico in the northern part of the State of Michoacan. The total capacity of the field is 1 587 t (1.4 million kg) of steam from 98 wells. Ten power units are in operation including seven back-pressure units of 5 MW each, one 50-MW condensation unit, and two binary cycle units of 1.5 MW each. The former power units are designed to use the heat of water separated from geothermal wells.

Corrosion has been a problem in many areas of the plant. In general, the sulfur- and chloride-rich composition and the elevated temperatures are responsible for much of the corrosion. Detailed observations in pits of the stainless steel (SS) piping suggested that MIC could have contributed to degradation in the condenser and evaporator tubes, which motivated field and laboratory studies. One of the first goals in protecting materials against MIC is to determine the species of bacteria involved. Of equal importance is characterizing the type of corrosion activity. Substantial work has been performed in this area. The anaerobic sulfate-reducing bacteria (SRB) have deserved much of the attention in this field. Chen, et al. reported the influence of bacterial ac-

**TABLE 1
TECHNICAL SPECIFICATIONS FOR THE CONDENSER
AND HEAT EXCHANGER**

Tube Criteria	Superficial Condenser	Binary-Cycle Heat Exchanger
Tube material	304L SS	316L SS
Gage tube	OD 31.75 mm	OD 19.05 mm ØBWG 18
Tube number	6,852	510
Tube length	8,382 m	11.59 m
Tube area (total)	5,112.6 m ²	353.89 m ²
Fluid inlet mass	400 t/h (steam)	27.6 t/h (pentane)
Fluid inlet temperature	150°C	125°C
Fluid outlet temperature	40°C	141°C

**TABLE 2
TYPICAL CHEMICAL COMPOSITION OF SEPARATED
GEOHERMAL WATER (mg/L)**

Sodium	2,321.4	Boron	365.4
Potassium	628.0	Fluorides	0.578
Lithium	31.8	Chlorides	4.399
Calcium	16.4	Cesium	4.1
Magnesium	0.03	Bicarbonates	160.00
Silicon	1,050.4	Carbon dioxide (CO ₂)	162.3
Ammonium	15.45	Nitrates	0.0177
Sulfate	34.0	Arsenic	28.2
Rubidium	5.4	pH	7.2

tion on the passive film in type 304 SS (UNS S30453).⁶

Field Conditions

The binary-cycle Unit U-12, installed at the platform of Well 12, uses separated water at 800 kPa (8 bars) of pressure and a temperature of 448K (175°C). At the evaporator, heat is

transferred at 27.6 t/h (25,039 kg/h) to the pentane working fluid. Table 1 lists the evaporator's technical specifications. A superficial condenser installed at Unit 7 corresponds to the 50-MW-capacity geothermal power electric unit. Table 1 shows the general specifications and performance conditions. Table 2 summarizes the

typical chemical composition and pH of separated geothermal water of wells at the geothermal field.

SS Tube Pitting

As a result of equipment efficiency loss, both the evaporator and the condenser were inspected, and several pitted tubes were located. Bacteria colonized pits in the evaporator tubes at the separated water side (Figure 1). Electron probe microanalysis at one pit indicated high carbon, sulfur, and iron concentrations. Some tubes exhibited stress corrosion cracking beneath the pit (Figure 2). External pits were located at the tube support zone (steam side). *Desulfotomaculum nigrificans* and *D. acetoxidans* were identified. Figures 3 and 4 show the severity of the pitting.

Conclusions

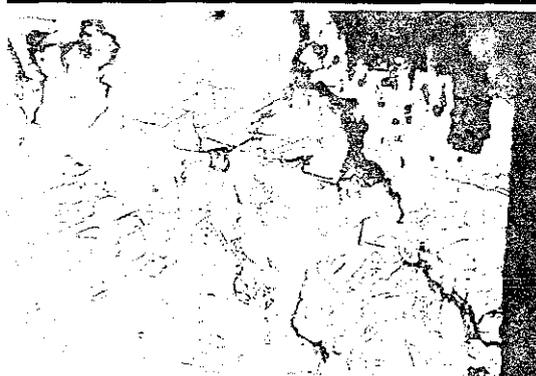
The present study confirms the role of MIC corrosion in the pitting of SS tubes of both the condenser and the evaporator at a geothermal field. SRB, ubiquitous in nature, were found in the separated geothermal water and in the steam. Therefore, MIC can be expected wherever geothermal fluid contacts the 304L and 316L SS (UNS S31603).

FIGURE 1



SEM micrograph of the several MIC colonizing a pit zone in one tube from the 1.5-MW binary-cycle unit.

FIGURE 2



Intergranular corrosion at the base of one pit, initially with bacteria at the binary cycle unit.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Materials Selection & Design

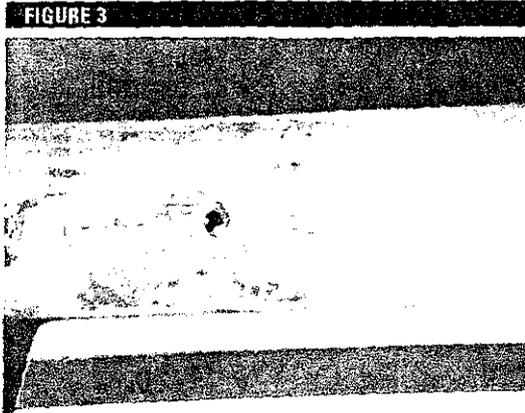


FIGURE 3 Pitted tube from the superficial condenser from Unit 7 (50 MW).

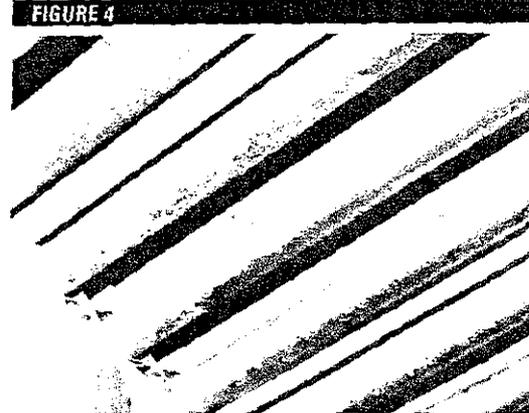


FIGURE 4 General view of corroded tubes at the superficial condenser.

Acknowledgments

This work was supported by funding from CONACYT and use of the facilities of CFE, Mexico. The authors

would like to thank Brenda Little (Naval Research Laboratory, Stennis Space Center) for her assistance in reviewing the manuscript for this article.

References

1. A.A. Stein, *Microbiologically Influenced Corrosion*, ed. G. Kobrin (Houston, TX: NACE, 1993), pp. 21-24.
2. J.W. Denning, *Microbiol. Ecol.* 12 (1986) pp. 111-119.
3. T.D. Backwith, *J. Wat. Wks. Assoc.* 33 (1941), pp. 147-146.
4. T.E. Ford, M. Welch, R. Mitchell, *CORROSION/88*, paper no. 125 (Houston, TX: NACE, 1986).
5. R. Torres-Sánchez, A. Magaña-Vázquez, J.M. Sánchez-Náñez, L. Martínez-Gómez, *CORROSION/96*, paper no. 293 (Houston, TX: NACE, 1996).
6. G. Chen, C.R. Clayton, R.A. Sadowski, J.R. Kearns, J.B. Gillow, A.J. Francis, *CORROSION/95*, paper no. 217 (Houston, TX: NACE, 1995).

RUBEN TORRES-SANCHEZ is a researcher and teacher at the Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Apartado Postal 52-B, Morelia, Mich., CP 58000, Mexico. He has worked in the areas of geothermal corrosion and MIC since 1993 and works as a corrosion consultant. He has been a NACE member since 1993.

Ma.C. GONZALEZ is a technical assistant at the Universidad Michoacana, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas.

H. MARTINEZ is a graduate student at the Universidad Michoacana Instituto de Investigaciones Metalúrgicas.

L. MARTINEZ-GOMEZ is a researcher and teacher at the Universidad Nacional Autónoma de México Centro de Ciencias Físicas, Campus Cuernavaca Mor., Av. Universidad S/N Col. Chamilpa Cuernavaca Mor. México. *IVP*

NACE REPORT 7/1993

Design of Galvanic Anode Cathodic Protection Systems for Offshore Structures

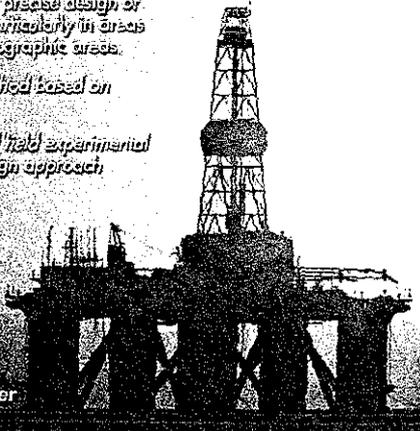
This technical committee report includes information on a new design approach that allows for more precise design of cathodic protection systems, particularly in areas such as deep water or new geographic areas.

- Describes a new design method based on first principles derivations
- Summarizes laboratory and field experimental data related to the new design approach
- Gives examples of how existing design criteria are incorporated into the new design equation
- Presents two example designs using the new equation

\$22 list, \$17 NACE Member Item #24196

NACE
INTERNATIONAL
THE CORROSION SOCIETY

Order online via the NACE Store at www.nace.org or contact NACE Membership Services at
Phone: 281/228-6223
Fax: 281/228-6329
E-mail: msd@mail.nace.org



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

D 3716

Materials and Corrosion

8/2001



 **WILEY-VCH**

ISSN 0947-5117

MTCREQ 52 (8) 577-656 (2001)

Vol. 52 · No 8 · August 2001



 **InterScience**[®]
This journal is online
www.interscience.wiley.com

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Corrosion of AISI 304 stainless steel induced by thermophilic sulfate reducing bacteria (SRB) from a geothermal power unit

Durch thermophile sulfatreduzierende Bakterien aus einem geothermischen Kraftwerk induzierte Korrosion von nichtrostendem Stahl 1.4301

R. Torres-Sánchez*, J. García-Vargas,
A. Alfonso-Alonso and L. Martínez-Gómez

Corrosion behavior of AISI 304 stainless steel induced by two strains of thermophilic sulfate reducing bacteria (SRB) was analyzed. Inoculated bacteria were isolated from the surface condenser's tubes of "Los Azules", a geothermal electric field located in the State of Michoacan in Central Mexico. Anaerobic corrosion tests were carried out for two months in Czapek's medium at 50 °C and 90 °C inoculated with strains. The examination in scanning electron microscope (SEM) was accomplished to determine the type of corrosion, morphology, and preferential attacked zones. Measuring the corrosion potential and determining of anodic potentiodynamic polarization curves after two months of exposure in anaerobic conditions carried out an electrochemical study.

Das durch zwei Arten thermophiler sulfatreduzierender Bakterien (SRB) induzierte Korrosionsverhalten von nichtrostendem Stahl 1.4301 wurde untersucht. Geimpfte Bakterien wurden von der Oberfläche der Verdampferrohre von „Los Azules“, einem geothermischen, elektrischen Feld im Staat Michoacan in Zentralmexiko, isoliert. Anaerobe Korrosionsprüfungen wurden über zwei Monate in Czapeks-Medium, das mit den zwei Arten geimpft war, bei 50 und 90 °C durchgeführt. Die Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop wurden vorgenommen, um die Art der Korrosion, die Morphologie und die bevorzugt angegriffenen Bereiche zu ermitteln. Die elektrochemischen Untersuchungen beinhalteten die Messung des Korrosionspotentials und die Ermittlung anodischer potentiodynamischer Polarisationskurven nach zweimonatiger Auslagerung.

1 Introduction

Microbiologically induced corrosion (MIC) is a common problem in industrial processes due to the presence of microbes, adequate nutrients, and corrosive byproducts. The microorganisms of interest in MIC are mostly bacteria, fungi, and algae [1, 2]. Bacteria can exist in several different metabolic forms. Those are actively respiring, consuming nutrients, and in the vegetative form, it means, in a growth stage. Bacteria, which do simply exist, not growing because of unfavorable conditions, are said to be in a dormant state. Some strains when faced with unfavorable environment, form spores to survive at extreme temperatures and long periods of time without moisture or nutrients, but produce actively growing cells quickly when conditions again become acceptable [3, 4].

Rapid corrosion failures have been observed due to microbial action and most metallic alloys are susceptible to some form of MIC. The mechanisms potentially involved in MIC are summarized as [5].

Cathodic depolarization. This is the classic mechanism for MIC proposed by Von Wolzogen Kuhl in 1934. This mechanism is based on the idea that the rate-limiting step in corrosion is the dissociation of hydrogen from the cathodic site. It is thought that sulfate-reducing bacteria (SRB) consume hydrogen through the action of their hydrogenase enzymes, and thus depolarize the cathode.

Formation of occluded surface cells. When microorganisms form colonies on the surface of a metal, they do not form uniform layers, but rather local community colonies. Once the colony has formed, it produces sticky polymers which tend to attract and aggregate other biological and non-biological species (for example metals and chloride) to the colonization sites to produce crevices and concentration cells, the basis of accelerated attack.

Fixing of anodic reaction sites. Parallel to the development of the occluded cell, the presence of microbiological activities induces the formation of corrosion pits.

Acid under-deposits attack. Corrosive attack is accelerated by acidic final products of the bacterial community metabolism, principally short-chain fatty acids, like acetic acid.

It has been shown that corrosion at the geothermal electric power plants possesses a strong microbiological component and bacteria induced corrosion (BIC). In geothermal fields, corrosion is in great extent due to the presence of sulfate re-

* R. Torres-Sánchez, J. García-Vargas

Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Apartado Postal 52-B, CP 58000, Morelia, Michoacán (México)

A. Alfonso-Alonso

Centro de Investigaciones de Soldadura, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara (Cuba)

L. Martínez-Gómez

Centro de Ciencias Físicas, Universidad Cuernavaca, Morelia (México)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

giving bacteria (SRB) [6]. SRB are anaerobes that are sustained by organic nutrients. Generally they require a complete absence of oxygen and a highly reduced environment to function efficiently. Nevertheless they remain in a resting state in aerated waters until they find an ideal environment supporting their metabolism and multiplication. SRB reduce the sulfate sources of the environment to sulfides. In the absence of sulfate, some strains can function as fermenters and use organic compounds such as pyruvate to produce acetate, hydrogen, and carbon dioxide. Many SRB strains also contain hydrogenase enzymes, which allow them to consume hydrogen [7, 8]. Some common strains of SRB mesophilic grow best at temperatures from 25 °C to 40 °C and that for thermophilic species is 45–65 °C or higher [9].

A few thermophilic strains capable of functioning efficiently at more than 60 °C have been reported. These thermophilic strains are able to survive at very high temperature conditions by forming spores, until finding a proper temperature where their vegetative form develops and multiplication is possible [10].

In preceding works sulfate reducing bacteria (SRB) was identified in several sites of condenser tubes of "Los Azules" a geothermal electric field located in the State of Michoacan in Central Mexico [6]. The identification was accomplished by isolation of bacteria and its growing in different culture media. Some studies were developed to find out appropriate culture media for favorable microbiological growing. Most of the isolated SRB grow at temperatures between 40 °C and 90 °C. The isolated strain was identified with appropriate biochemical techniques as thermophilic sulfate reducing bacteria [11]. In addition, the characterization of corrosion morphology on stainless steels 304 and 316 in presence of these bacteria were made [12]. Actually laboratory researchs are focused on two parallel lines: the classification, and identification of SRB presented in geothermal power plants; and the kinetic study of induced corrosion by these bacteria.

At this work, an electrochemical study of the corrosion on stainless steel AISI 304 induced by two strains of thermophilic SRB is developed. The corrosion potential were monitored and current potential curves were made to analyze the kinetic of corrosion and the morphological features of induced corrosion.

2 Material and methods

2.1 Bacteria used

Among the all-thermophilic SRB isolated from Los Azules geothermal electric field, two strains of sulfate reducing bacteria were used to analyze microbiologically induced corrosion on AISI 304 stainless steel. The strains were isolated from condensed steam ducts and thereafter identified through specific biochemistry tests [11]. The picked up strains were:

Strain A: thermophilic bacteria from genus *Desulfotomaculum Nigrificans*. It is a sulfate reducing bacteria gram-negative, and spore forming. It was cultivated in the Czapek's media at 50 °C (Fig 1).

Strain B: thermophilic bacteria from steam fluid of geothermal well Bacillus gram-negative very thin and long, not spore forming and inoculated in Czapek's media at 90 °C (Fig 2).

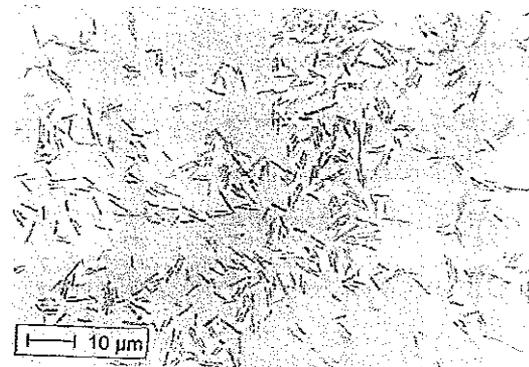


Fig. 1. Optical micrograph of strain A: Vegetative form of thermophilic bacteria from genus *Desulfotomaculum Nigrificans*. It is a sulfate reducing bacteria gram-negative, and spore forming cultivated in the Czapek's medium at 50 °C.

Abb. 1. Optische Mikrophotographie der Art A: Vegetative Form der thermophilen Bakterie der Gattung *Desulfotomaculum Nigrificans*. Es handelt sich um eine sulfatreduzierende Bakterie, gramnegativ und sporenbildend, kultiviert in Czapeks Medium bei 50 °C.

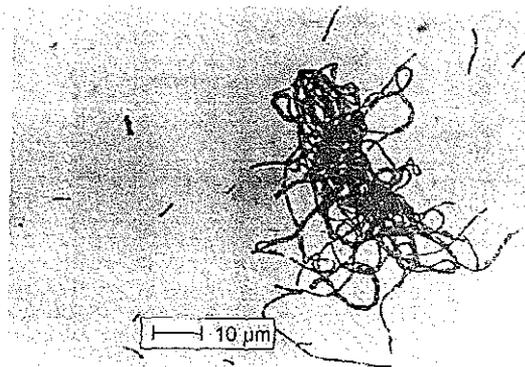


Fig. 2. Optical micrograph of strain B: Vegetative form of thermophilic bacteria originating from steam fluid of geothermal well *Bacillus* gram-negative very thin and long, not spore forming and cultivated in Czapek's medium at 90 °C.

Abb. 2. Optische Mikrophotographie der Art B: Vegetative Form der thermophilen Bakterie, die von der Dampfliquidität der geothermischen Quelle stammt. Gramnegativ, sehr dünn und lang nicht sporenbildend und kultiviert in Czapeks Medium bei 90 °C.

2.2 Scanning electron microscope (SEM) sample preparation

After accomplishing the strains isolation and growing in Czapek's culture media, the bacteria induced corrosion trials were accomplished. Samples of AISI 304 Stainless steel with 1 cm² of area, were placed on culture tubes of 30 cm³, and threaded exposed to action of inoculated media with strains. These culture tubes were stored in anaerobic conditions at 50 °C and 90 °C during two months. After this time, metallic samples were fixed with glutaraldehyde [6] 1:25% aqueous.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

solution for 45 min, then dehydrated in absolute ethyl alcohol aqueous solutions, kept for 24 h in a desiccator and then sputter coated with gold to accomplish the examination in scanning electron microscope (SEM) to determine the type of corrosion, morphology and preferential attacked zones.

2.3 Electrochemical measurements

Electrodes of AISI 304 Stainless Steel with 1 cm² of area, were placed in closed flasks with 50 ml of inoculated media with selected strains with the initial pH of 7. These flasks were stored in anaerobic conditions at 50 °C and 90 °C respectively during two months when growth was complete. After this time potentiodynamic polarization curves were carried out in a custom made electrochemical cell with a large graphite counter electrode and a saturated calomel reference electrode. To maintain anaerobic conditions, the system was put in nitrogen and CO₂ atmosphere at the anaerobic chamber designed to this purpose (Fig. 3)

The corrosion potential was measured continuously until 480 min. Open circuit potential determinations were followed by anodic potentiodynamic polarization with a scan rate of 10 mV/ using a Princeton Applied Research (PARC) model 173 potentiostat with a Model 276 computer interface controlled by a PARC data acquisition and analysis system. Corrosion current were determined by Tafel slopes and metal corrosion rates were determined in the referred culture media

3 Results and discussion

3.1 Morphology of corrosion

The surfaces of AISI 304 stainless steel samples showed a wide pitting corrosion after two months of exposure in growth media inoculated with both selected strains. The Fig. 4 shows a SEM micrograph of stainless steel 304 sample with a pitting corrosion formed after two months of exposure in growth media at 50 °C inoculated with strains A (*Desulfotomaculum Nigrificans*). In Fig. 5 appears a SEM micrograph showing a pitting with corrosion products inside, formed after two

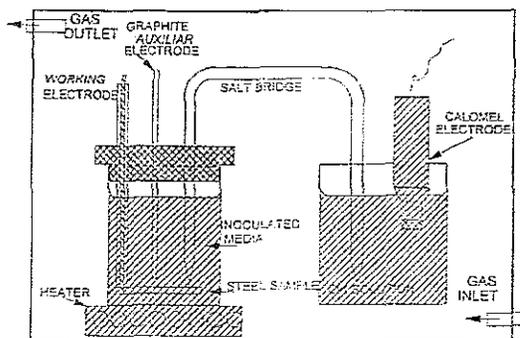


Fig. 3. Anaerobic chamber using nitrogen and CO₂ as atmosphere to maintain anaerobic conditions during electrochemical measurements

Abb. 3. Anaerobe Kammer mit Stickstoff und CO₂ als Atmosphäre, um die anaeroben Bedingungen während der elektrochemischen Messungen aufrechtzuerhalten

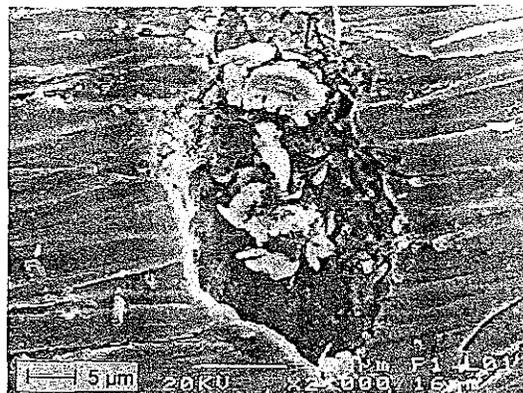


Fig. 4. SEM micrograph of stainless steel 304 sample with a pitting corrosion formed after two months of exposure in growth medium at 50 °C inoculated with strain A (*Desulfotomaculum Nigrificans*)

Abb. 4. REM-Aufnahme der Probe aus nichtrostendem Stahl 1.4301 mit Lochkorrosion die sich nach zweimonatiger Auslagerung in einem mit der Art A (*Desulfotomaculum Nigrificans*) geimpften Wachstumsmedium bei 50 °C gebildet hat

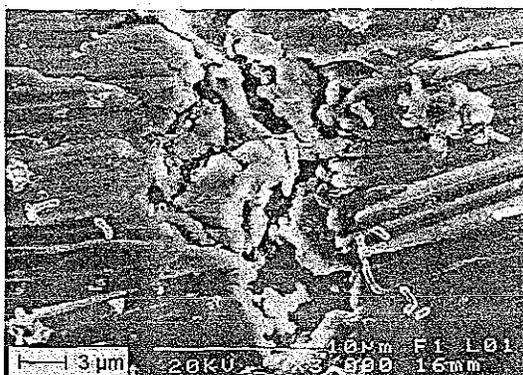


Fig. 5. SEM micrograph showing pitting with corrosion products inside, formed after two months of exposure in growth medium at 90 °C inoculated with strain B

Abb. 5. REM-Aufnahme, die Lochkorrosion mit Korrosionsprodukten zeigt, die sich nach zweimonatiger Auslagerung in einem mit der Art B geimpften Wachstumsmedium bei 90 °C gebildet hat

months of exposure in growth media at 90 °C inoculated with strain B. The pitting appeared in great number but with low depth and the starting points of pitting attack have not a preferential phase. The results of induced pitting corrosion in presence of both strains are similar and differences in pitting morphology formed in presence of used strains have not been quantified at yet

3.2 Electrochemical tests

Fig. 6 shows the corrosion potential of AISI 304 stainless steel recorded during 480 min after two months of exposure in growth media inoculated with selected strains in anaerobic

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

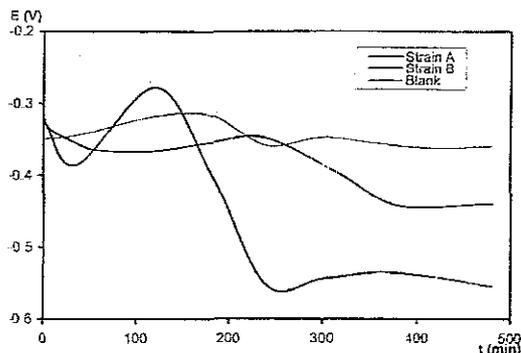


Fig. 6. Corrosion potential of AISI 304 stainless steel recorded during 480 min after two months of exposure in uninoculated media (blank), inoculated media with selected strains in anaerobic conditions at 50 °C (Strain A) and 90 °C (Strain B)

Abb. 6. Nach zweimonatiger Auslagerung in ungeimpftem Medium (Blindprobe) sowie mit ausgewählten Arten geimpften Medien unter anaeroben Bedingungen bei 50 °C (Art A) und 90 °C (Art B) über 480 min aufgezeichnetes Korrosionspotential des nichtrostenden Stahles 1.4301

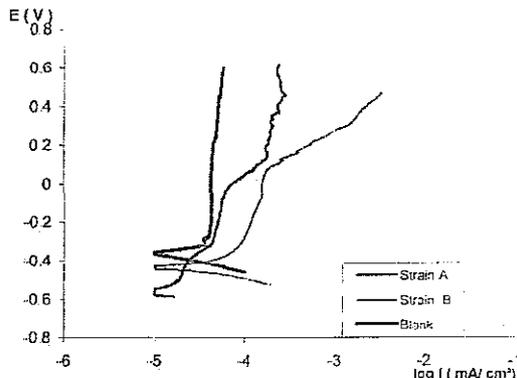


Fig. 7. The polarization curves obtained to AISI 304 stainless steel after two months of exposure in uninoculated media (blank) and inoculated media with selected strains in anaerobic conditions at 50 °C (Strain A) and 90 °C (Strain B)

Abb. 7. Nach zweimonatiger Auslagerung in ungeimpftem Medium (Blindprobe) sowie mit ausgewählten Arten geimpften Medien unter anaeroben Bedingungen bei 50 °C (Art A) und 90 °C (Art B) ermittelte Polarisationskurven des nichtrostenden Stahles 1.4301

conditions at 50 °C and 90 °C respectively. As can be observed in this figure, the presence of thermophilic bacteria produces the displacing of corrosion potential towards negative direction. In that way the growth media inoculated with bacteria became more negative in a more active environment from the corrosion point of view. When growth media was inoculated with the strain A (50 °C), the corrosion potential of AISI 304 stainless steel suddenly go down from -0.278 V to -0.550 V at the first 250 min, and later is maintained around -0.550 V. In the system inoculated with strain B (90 °C) the quickly fall of corrosion potential began passed 240 min and then the corrosion potential is maintained around -0.440 V.

The electrochemical polarization curves obtained after two months of exposure in growth media inoculated with selected strains in anaerobic conditions at 50 °C and 90 °C respectively are shown in Fig. 7. The anodic polarization curve for the blank shows a characteristic behavior of passivity. The passive loop of active-passive regions is unrevealed and the passive current density (i_{pass}) remains at a very low value of $4 \cdot 10^{-2} \mu A/cm^2$ as result of a significant ennoblement of AISI 304 in growth media. The transpassive potential or pitting potential is unrevealed.

Anodic polarization curves in presence of both strains show a hint of passivity where the passive current density is still very low but increase steadily in the passive potential range. To strain A the increment in passive current density is from $2 \cdot 10^{-2}$ to $6 \cdot 10^{-2} \mu A/cm^2$; to strain B is from $9 \cdot 10^{-2}$ to $17 \cdot 10^{-2} \mu A/cm^2$. Once passivity has been lost the anodic polarization curves show that anodic current density dramatically increases and consequent pitting attack appears.

The salient anodic electrochemical characteristics for this electrochemical curves are given in Table I. As can be observed in this table the critical pitting potential (E_{pit}) at which pitting initiates is lower in the presence of strain A. In this case the passive films start breaking from -380 mV and finally the anodic current dramatically increases to -53 mV. In presence of strain B the critical pitting potential (E_{pit}) is more noble

Table I. Salient anodic electrochemical characteristics from the anodic polarization curves

Tabelle 1. Auffallende elektrochemische Kennwerte aus den anodischen Polarisationskurven

Inoculated strains	E_{corr} (mV)	E_{pit} (mV)	i_{pass} ($\mu A/cm^2$)
Blank	-360	-	$4 \cdot 10^{-2}$
Strain A	-550	-53	$2 \cdot 6 \cdot 10^{-2}$
Strain B	-440	75	$9 \cdot 17 \cdot 10^{-2}$

E_{corr} : corrosion or open circuit potential.

E_{pit} : pitting corrosion potential

i_{pass} : passive current density

(75 mV), indicating that AISI 304 stainless steel is more resistant to pitting attack when strain B are presented.

4 Conclusions

When stainless steel AISI 304 is exposed to action of thermophilic sulfate reducing bacteria selected for this work, the corrosion appears in form of high density and low depth pitting. Any difference in pit morphology has not been quantified at yet.

The presence of both strains in growth media causes the displacing of AISI 304 corrosion potentials towards more negative values, in that way the growth media inoculated with this thermophilic SRB became more negative in a more active environment. That corrosion potential displacement is faster in presence of strain A.

The strain A (*Desulfotomaculum Nigrificans*) is much more aggressive from the corrosive point of view than strain B. This aggressivity is manifested in the highest displacement of corrosion potential towards negative values, and the lower value

of pitting potential showed by the system inoculated with strain A.

It is recommended to extend this study to other types of thermophilic SRB isolated from the geothermal field Los Azufres.

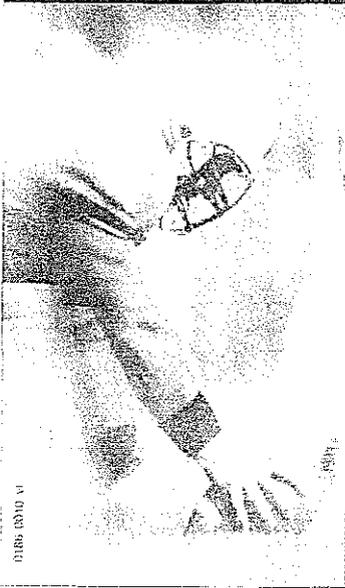
5 References

[1] R. G. Edyvson, S. C. Decker, Microbiologically Influenced corrosion. Ed. G. Kobrin. NACE, Houston TX (1993) pp 47-63.
 [2] H. Videla, W. G. Characklis, International Biodeterioration and Biodegradation 29 (1992) 195.
 [3] D. Gylante, H. Videla, Bioextraction and biodeterioration of metals. Cambridge University Press, Great Britain (1995) pp 85-104.
 [4] J. W. Costerton, Structure of biofilms, biofouling and biocorrosion in Industrial Water System. Lewis Publishers, Florida (1994) pp 1-14.

[5] D. Pope, E. Morris, Materials Performance 34, No 5 (1995) 24.
 [6] R. Torres, M. Vazquez, J. Sanchez, L. Martinez, Materials performance 36, No 3 (1997) 43.
 [7] M. Madigan, J. Martinko, J. Parker, Brock biology of microorganisms. Eighth edition. Prentice Hall Inc, USA (1997) pp 671-674.
 [8] D. Moreno, J. Ibars, C. Ramirez, Corrosion 48 (1992) 226.
 [9] J. G. Holt, N. R. Krieg, P. H. A. Smith, J. T. Stanley, S. T. Williams, Bergey's Manual of Determinative Bacteriology. Ninth Edition. Williams & Wilkins, Baltimore, U.S.A.
 [10] T. E. Ford, M. Walsh, R. Mitchell, Corrosion/86. NACE, Houston TX, paper no 123, (1986).
 [11] R. Torres, International Materials research Congress. Cancun97, paper 26, September, México (1997).
 [12] R. Torres, L. Paredes, L. Martinez, Corrosion/98. NACE, Houston TX (1998).

(Received: September 14 2000)

W 3528



BE ON THE BALL!

The new, free WILEY-VCH Alerting Service makes time-consuming random finds a thing of the past!

Now you can be supplied per e-mail regularly with information tailored precisely to your needs and interests. Just fill out the registration form at www.wiley-vch.de/home/pas for e-mails with news on the latest WILEY-VCH publications in your field. Added benefit: general information on important developments and services at WILEY-VCH.

Be on the ball, so you'll be in the know!

www.wiley-vch.de

Register now for the free
**WILEY-VCH
 Alerting Service**

**TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN**

CONGRESOS

Conferencias presentadas

1.- High temperature Microbial Corrosion in the Condenser of a Geothermal Electric Power Unit.

R. Torres Sánchez, A. M. Magaña Vázquez, J.M. Sánchez Yáñez, L. Martínez Gómez.

Corrosion/96, The NACE International Annual Conference and Exposition. Denver, Co. USA, Paper No 293, pp 293/1-293/14, Houston, TX. USA, (1996).

2.- "Aislamiento e Identificación de Bacterias Reductoras de Sulfatos de una Geotermita"

A. M. Magaña, R. Torres y J.M. Sánchez-Yáñez.

IV Congreso Nacional en Ciencia de Materiales. Cancún Quintana Roo. 1996

3.- Thermophilic Bacteria Associated with Corrosion in Geothermal Electric Power Plant.

R. Torres Sánchez. L. Martínez Gómez

International Materials Research Congress. Cancun, Q.R. 1996

4.- Microbiologically Influenced Corrosion in AISI 304 SS, in a Geothermal Electric Plant.

R. Torres Sánchez. L. Martínez Gómez.

International Materials Research Congress. Cancun, Q.R. 1997

5.- Some Equipment Failures Caused by Bacterial Induced Corrosion in the Geothermal Power Generation Plant Los Azufres, Mich. México.

R. Torres-Sánchez, Ma. C. González, H. Martínez, L. Martínez Gómez

LATINCORR 98, 3^{ER} NACE Latin American Region Corrosion Congreso.

Cancún, Q.R. 1998.

6.- Bacteria Induced Corrosion in a Geothermal Electric Power Plant.

R. Torres-Sánchez, Ma. C. González, H. Martínez, L. Martínez Gómez

LATINCORR 98, 3^{ER} NACE Latin American Region Corrosion Congreso.

Cancún, Q.R. 1998.

7.- Corrosión Inducida por Bacterias Termófilas y Mesófilas en los Aceros Inoxidables AISI 304 y 316 y acero al Carbón A36.

R. Alfaro Cuevas, R. Cortés Martínez, Rubén Torres Sánchez, L. Martínez Gómez

International Materials Research Congress, 1999, Cancun Q.R.

8.- Microbiologically Influenced Corrosion in a Geothermal Electric Plant.

R. Torres-Sánchez, A. Alfonso Alonso, L. Martínez-Gómez, International Materials Research Congress, Cancun Q.R. 2000

9.-Estudio de la Influencia de Una Cepa de BSR en la Velocidad de Corrosión de un Acero API X52 Mediante las Técnicas electroquímicas de Resistencia a la Polarización y Ruido Electroquímico:

R. Galván Martínez, R. Durán Romero, J. Mendoza Flores, G. García Caloca, E. Ibarra Núñez, R. Torres Sánchez

I NACE Mexican Section Corrosion Congress, Cancun, Q.R. 2001

10.- Corrosión Inducida por Bacterias en las Varillas de Refuerzo en Concreto Armado

E. Paredes Camarillo, L.M. Paredes Camarillo, R. Torres Sánchez, L. Martínez Gómez

I NACE Mexican Section Corrosion Congress, Cancun, Q.R. 2001

11.- Corrosión Inducida por Bacterias Termófilas y Mesófilas en Aceros Inoxidables 304 y 316 y en Acero al Carbón A36.

R. Torres Sánchez, R. Alfaro-Cuevas, R. Cortés Martínez, L. Martínez Gómez

I NACE Mexican Section Corrosion Congress, Cancun, Q.R. 2001

REFERENCIAS:

-
- ¹ .- Torres-Sanchez, R., Magaña-Vazquez, A.M., Sanchez Y. J.M., Martínez-Gómez, L., High Temperature Microbial Corrosion in the Condenser of a Geothermal Electric Power Plant. *Materials Performance*, **36**, No 3, NACE International, Houston, TX, USA, (1997).
 - ² .- Torres-Sanchez, R., García-Vargas, J., Alfonso-Alonso, A., Martínez Gómez, L., Corrosion of AISI 304 stainless steel induced by thermophilic sulfate reducing bacteria (SRB) from a geothermal power unit. *Materials and Corrosion*, **8**, Wiley-VCH, Berlin, Alemania, (2001).
 - ³ .- Torres-Sanchez, R., Microbiologically Influenced Corrosion in a Geothermal Electric Power Plant. *Materials Performance*, **40**, No 11, , NACE International, Houston, TX, USA, (2001).
 - ⁴ .- Holt, J. G.; Krieg, N. R.; Sneath, P. H.A.; Staley, J.T.; Williams, S.T., *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology*, Ninth Edition. Williams & Wilkins. (1994).
 - ⁵ .- Atlas, R.M. *Handbook of Microbiological Media*, CRC Press, Lawrence C. Parks, Editor. Londres, U.K. (1993).
 - ⁶ .- Uhlig, H.H., *The Corrosion Handbook*, Jhon Wiley & Sons Inc. New York, (1948).
 - ⁷ .- Fontana, M. G., Green, N. D., *Corrosion Engineering*, McGRAW-HILL Book Company, New York, (1978).
 - ⁸ .- Marcus, P., Oudar, J., *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Marcel Dekker, Inc. New York, (1995).

-
- ⁹.- Jones, D.A., Principles and Prevention of Corrosion, Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., Second Edition, (1996).
- ¹⁰.- Uhlig, H. H., Corrosion and Corrosion Control, Jhon Wiley & Sons Inc. Second Edition, New York, (1971).
- ¹¹.- Corrosion ASM Handbook, Ninth Edition, (1987).
- ¹².- Booth, G. H. Bacterial Corrosion, Discovery **6**, pp 524-527. (1964).
- ¹³.- Szklarska-Smialowska, Z., Pitting Corrosion of Metals, NACE International, Houston, TX, USA. (1986).
- ¹⁴.- Baylis, J. R., Met. Chem. Eng. **32**, pp 874, (1925)
- ¹⁵.- Hoar, T. P. Trans. Faraday Soc. **33**, pp 1152, (1937).
- ¹⁶.- Edeleanu, C. y Evans, U.R. Trans. Faraday Soc. **47**, pp 1121, (1951).
- ¹⁷.- Evans, U. R., The Corrosion and Oxidation of Metals, Publ. Arnold, London (1960).
- ¹⁸.- Hoar, T. P., Nature, **216**, pp 1299, (1970).
- ¹⁹.- Kruger, J., y Ambrose, J. R. , Breakdown of Passive Films on Iron by Chloride Ions. Repports Techniques Cebelcor, **112**, (1970).

-
- ²⁰ - Pourbaix, M., The Electrochemical Basis for Localized Corrosion, U.R Evans Conference on Localized Corrosion, Williamsburg, Virginia, Dec 6-10, 1971, NACE Published in (1974).
- ²¹ - Hoar, T.P., Mears, D.C., Rothwell, G.P., Corros. Sci. **5**, pp. 279, (1965).
- ²² - Vermilyea, D.A., General Electric Research Laboratory Report, No 6-RL-(2859 M), (1961).
- ²³ - Szklarska-Smialowska Z., Jurek, J., Corrosion (**32** No 7, pp. 294 ,(1961).
- ²⁴ - Dye, T. G. , Fursey, A. , Lloyd, G. O. , Memoires Scientifiques Rev. Met., **65**, p.15 (1968).
- ²⁵ - Bockris, J. O'M, Genshaw, M.A. , Brusic, V., Wroblowa,H.; Electrochim. Acta, (**16**), p. 15, 1968.
- ²⁶ - Szklarska-Smialowska, Z., Phys. Chem. **98**, p. 237; (1975)
- ²⁷ - Szklarska-Smialowska, Z, Staehle, R. W. ; J. Electrochem. Soc. ; **121** , p. 1146, (1974).
- ²⁸ - Foley, C. L., Kruger, J., Bechtoldt,C. J., J. Electrochem. Soc. **114** p.994, (1967).
- ²⁹ - Akimov, A. G. , Rozenfeld, I.L. ,Astafev, M. G. , Zashita Metalov **12** p. 162, (1976).
- ³⁰ - O'grady, R. W., Bockris, J. O'M., Surface Sci. **38**, p. 249 , (1973).
- ³¹ - Hashimoto, K., Asami, K., Teramoto, K. ; Corrosion Sci. **19**, p. 3 (1979).

-
- ³² .- Asami, K., Hashimoto, K., Schimodaira, K., Corrosion Sci. **18**, p. 151, (1978).
- ³³ .- Lumsden, J. B., Staehle, R. W. Scripta Met. **6**, p. 1205, (1972).
- ³⁴ .- Barnes, G. J., Aldag, A. W. Jerner, R. C., j. Electrochemical Soc. **119**, P. 684, (1972).
- ³⁵ .- Kudo, K., Shibata, T., Okamoto, G., Sato, N. Corrosion Sci. **8**, p 809, (1968).
- ³⁶ .- Okamoto, G. Corrosion, Sci., **13**, p. 471, (1973).
- ³⁷ .- Tronstand, L., Sejted, I., J. Iron Steel Inst. **127**, p. 425, (1933).
- ³⁸ .- Homer, c.e., Iron Steel Inst. 2nd Report Corr. Comm. (1934).
- ³⁹ .- Streicher, M.A., J. Electrochem. Soc. **103**, (1955).
- ⁴⁰ .- Uhlig, H. H. Trans. AIMME, **140**, (1940).
- ⁴¹ .- Smialowski, M., Szklarska-Smialowska, Z., Szummer, A., Rychcik, M., Corrosion Sci. **9**, p. 123 (1969).
- ⁴² .- Poyet, P., Desestret, A., Mem. Sci. Rev. Met., **72**, p.133, (1975).
- ⁴³ .- Willis, E. R., Walsh, D. W., The Effect Of Inckusion Composition And Morphology On Microbiologically Influenced Corrosion In Low Alloy Steels, Corrosion 95, Paper No 220,NACE, Houston, TX. USA, (1995).
- ⁴⁴ .- Janik-Czachor, M., Szklarska-Smialowska, Z., Corr. Sci., **8**, p. 215 (1968).

-
- ⁴⁵ .- Ellis, A.J. , Mahon, W.A.J., Chemistry and Geothermal Systems, Academic Press. New York, p 28 (1977).
- ⁴⁶ .- Bullar, E. Geothermal Energy, Earth Science, **12**, pp. 479-481, (1962)
- ⁴⁷ .- Hiriart Le-Bert, G. , Gutiérrez Negrín, L., Geothermal Electric Development Program in Mexico. Geothermal Resources Council Transactions, **20**, (1996).
- ⁴⁸ .- Tello H. E., Geochemical Model Update of The Los Azufres, Mexico, Geothermal Reservoir. Geothermal Resources Council Transactions, **21**, Sept/oct (1997).
- ⁴⁹ .- Tello H.E. Características Químicas del Pozo Az22, Los Azufres, Mich., Abril (1996).
- ⁵⁰ .- Tello, H. E. Características Geoquímicas e Isotópicas de los Fluidos Producidos por los Pozos de Los Humeros, Puebla. IAEA-Tec-Doc-641, A 1400, Viena, Austria, pp. 307-344, (1990).
- ⁵¹ .- Garret, J. C. The Action of Water on Lead, H. K. London, (1891).
- ⁵² .- Rogers, T.H. Marine Corrosion (Scheir, L.L. ed) George Newnes Ltd. London, pp. 206-230. (1968).
- ⁵³ .- Gaines, R.H. Bacterial Activity as Corrosion Influence in the Soil. J. Eng. Ind. Chem. **2**, pp. 128-130, (1910).
- ⁵⁴ .- Von Wolzogen, C.A.H., Van der Vlugt, I.S. The Graphitization of Cast Iron as an Electrochemical Process in anaerobic soils. Water **18**, pp. 147-165, (1934).
- ⁵⁵ .- Iverson, W. P. Biological Corrosion, Advances in Corrosion Science And Technology (Fontana, M. G., Staehle, R.W., Eds.), Plenum, London, (**2**), (1972).

-
- ⁵⁶ - Thierry, D., Sand, W., Microbially Influenced Corrosion, "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", P. Marcus and J. Oudar Editors, Marcel Dekker Inc. New York, (1995).
- ⁵⁷ - Lowe, S.E., Jain, M.K., Zeikus J. G. Biology, Ecology, and Biotechnological Applications of Anaerobic Adapted To Environmental Stresses in Temperature, pH, Salinity, or Substrates. *Microbiol. Rev.* ASM. pp 451-509, **57** No 2, June (1993).
- ⁵⁸ - Busscher, H.J., Weerkamp, A. H., Specific and Non-Specific Interactions in Bacterial Adhesion to Solid Substrata, *FEMS Microbiol. Rev.* pp 165-173, **46**, (1976).
- ⁵⁹ - Lee, W.C., Characklis, W.G., Corrosion of Mild Steel Under an Anaerobic Biofilm, *CORROSION 90*, Las Vegas Nevada, NACE. (1990).
- ⁶⁰ - Little, B. J., Wagner, P. A., Lewandowski, Z., Spatial Relationship Between Bacteria and Mineral Surfaces, *Reviews in Mineralogy, Geomicrobiology* Mineralogical Society of America, Washington, D. C., J. F. Banfield & K. H. Nealson, Ed. **35**, pp. 123- 159, (1997).
- ⁶¹ - Ehrlich, H. L., *Geomicrobiology*, Marcel Dekker, New York, pp. 1-646, (1990).
- ⁶² - Dilling, W., Cypionka, H., Aerobic Respiration in Sulfate-Reducing Bacteria, *FEMS, Microbiol. Lett.* pp 123-128, (1990).
- ⁶³ - Colmer, A.R., Hinkle, M. E., The Role of Microorganisms in Acid Mine Drainage; a Preliminary Report. *Science*, **106**, pp 253, (1963).

-
- ⁶⁴ - Pankhania, I. P., Moosavi, A. N., Hamilton, W. A., Utilization of Cathodic Hydrogen By *Desulfovibrio vulgaris* (Hildenborough), J. Gen. Microbiol. **132**, pp 3357-3365, (1986).
- ⁶⁵ - Magot, M., Carreau, L., Cayo, J. L., Olivier, B., Crolet, J. L. Sulfide-producing, not Sulfate Reducing Anaerobic Bacteria, Presumptively Involved in Bacterial Corrosion. Proceedings 3er European Workshop on Microbial Corrosion. Estoril, Portugal, (1994).
- ⁶⁶ - Sand, W. Importance of Hydrogen Sulfide, Thio-sulfate, and methylmercaptan for Growth of Thiobacilli during Simulation of Concrete Corrosion. Appl. Environm. Microbiol. **53**, pp. 1645-1648, (1987).
- ⁶⁷ - Hamilton, W. A., Sulfate-Reducing Bacteria and Anaerobic Corrosion, Annu. Rev. Microbiol. **39**, pp. 195-217. (1985).
- ⁶⁸ - Postgate, J.R., The Sulfate Reducing Bacteria, Cambridge University Press, Cambridge, England, (1979).
- ⁶⁹ - Parker, C. D., The Corrosion of Concrete. I The Isolation of a Species of Bacterium Associated with the Corrosion of Concrete Exposed to Atmospheres Containing Hydrogen Sulfide. Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci. **23**, pp 81-90, (1945).
- ⁷⁰ - Milde, K., Sand, W., Wolff, W., Bock, E., Thiobacilli of the Corroded Concrete Walls of the Hanburg Sewer System. J. Gen. Microbiol. **129**, pp 1327-1333. 1975.
- ⁷¹ - Sand, W., Importance of Hydrogen Sulfide, Thio-sulfate, and Methylmercaptan for Growth of Thiobacilli during Simulation of Concrete Corrosion. Appl. Environm. Microbiol. (**53**), pp 1645-1648, 1985.

⁷² .- Bock, E., Sand, W., Applied Electron Microscopy on the Biogenic Destruction of Concrete and Blocks- Use of the Transmission Electron Microscope for Identification of Mineral Acid Producing Bacteria. Proceedings of the Eighth International Conference on Cement Microscopy (J. Bayles, G.R. Gouda, A. Nisperos, eds.) International Cement Microscopy Association, Duncanville, Texas pp 285-302. (1986).

⁷³ .- Eckhardt, F. E. W., Solubilization, transport, and deposition of mineral cations by microorganisms-efficient rock weathering agents. The Chemistry of Weathering (J.I. Drever, ed.), Reidel, Dordrecht, The Netherlands pp 161-173. (1985).

⁷⁴ .- Lovley, D. R., Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. Microbiol. Rev. **55**, pp 259-287, (1991).

⁷⁵ .- Busscher, H. J., Weerkamp, A. H. Specific and nonspecific interactions in bacterial adhesion to solid substrata. FEMS Microbiol. Rev. **46**, pp. 165-173, (1987).

⁷⁶ .- Jenneman, G. E., McInerney, M. J., Knapp, R.M., Microbial penetration through nutrients saturated Berea sandstone. Appl. Environ. Microbiol. **50**, pp 383-391, (1985).

⁷⁷ .- Marshall, K.C., Power, K.N., Angles, M.L., Schneider, R.P., Goodman, A.E., Analysis of Bacterial Behavior During Biofouling of Surfaces. Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems, G. Geesey, Z. Lewandowski, H.C. Fleming Editors, pp 15-26, Press Inc. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, (1994).

⁷⁸ .- Rittmann, B.E., Manem, J.A., Development and Experimental Evaluation of a Steady-State, multispecies Biofilm Model. **39** Biotechnol. Bioeng. Pp 914-922, (1992)

-
- ⁷⁹ - Kugaprasatham, S., Nagoaka, H., Ohgaki, S. Effect of Turbulence on Nitrifying Biofilm at non-limiting Substrate Conditions. *Water Res.* **26** (12), pp 1629-1638, (1992).
- ⁸⁰ - Stewart, P.S., Peyton B.M., Drury, W.J., Murga, R. Quantitative Observations of Heterogeneities in *Pseudomonas aeruginosa* Biofilms. *Appl. Environ Microbiol.* **59**(1), pp 327-329, (1993)
- ⁸¹ - Costerton, J.W., Lewandowski, Z., Caldwell, D.E., Korbel, D.R., Lappin-Scott H.M. Microbial Biofilms. *Ann Rev Microbiol.* **49**, pp 711-745, (1995)
- ⁸² - Lewandowski, Z., Stoodley, P., Altobelli, S., Experimental and Conceptual Studies on Mass Transport in Biofilms. *Water Sci Technol* **31**, pp 153-162. (1995)
- ⁸³ - Shively, J. M., Benson, A. A., Phospholipids of *Thiobacillus thiooxidans*, *J. Bact.*, **94**, pp 1679-1683, (1967).
- ⁸⁴ - Steudel, R., Holdt, G., Solubilization of elemental Sulfur in water by cationic and anionic surfactants, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**: pp 1358-1359, (1988).
- ⁸⁵ - Tatnall, R.E. A Practical Manual on Microbiologically Influenced Corrosion, Gregory Kobrin, Editor, NACE International, Houston, TX. , pp 1-9, (1993).
- ⁸⁶ - Costerton, J. W., Gessey, G.G., "The Microbial Ecology of Surface Colonization and of Consequent Corrosion", *Biologically Induced Corrosion*, NACE-8 Editor Stephen C Dexter, Houston TX. USA, (1986).
- ⁸⁷ - Chatereau, J. *Corrosion Bacteriana*, Editorial Limusa, Mexico, (1985).
- ⁸⁸ - Duquette, D.J., Ricker, R.E., "Electrochemical Aspects of Microbiologically Induced Corrosion", *Biologically Induced Corrosion*, NACE-8 Editor Stephen C Dexter, Houston TX. USA, 1986.

-
- ⁸⁹ - Miller, J.D.A., Tiller, A.K., Microbial Aspects of Metallurgy, J.D.A. ed., Elsevier, England, (1979).
- ⁹⁰ - Starkey, R.L., Anaerobic Corrosion-Perspective About Causes, Biologically Induced Corrosion, NACE-8 Editor Stephen C Dexter, Houston TX. USA, (1986).
- ⁹¹ - Chen, G, et. al. Influence Of Sulfate-Reducing Bacteria On The Passive Film Formed On an Austenitic Stainless Steel AISI 304., Corrosion 95, paper No 217 (1995).
- ⁹² - Sharpley, J.M. Microbiological Corrosion in Waterfloods, Corrosion, **17**, NACE, Houston, TX. USA. (1961)
- ⁹³ - Fleming, H. C., Geesey, G.G., Biogouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems, Springer-Verlag, New York, (1991).
- ⁹⁴ - Brock, T.D. Thermophilic Microorganisms and Life at High Temperatures, Springer-Verlag, New York, N. Y. (1978).
- ⁹⁵ - Stetter K. O., Konning, H 1083 Pyrodictum Gen. Nov. a new genus of submaraine disc-shaped sulfur reducing, archaebacteria growing optimally at 105°C. Sys. Applied. Microbiol. **4**, pp. 535-551, (1983)
- ⁹⁶ - Lowe, S. E. et. al. , Biology, Ecology, and Biotechnological Applications of Anaerobic Bacteria Adapted to Enviromental Stresses in Temperature, pH, Salinity, or Substrates. Microbiological Reviews, pp 451-509, June, (1993)
- ⁹⁷ - Stetter, K. O. , et. al. Isolation of extremly thermophilic sulfate-reducers: evidence for a novel branch of archaebacteria. Science, **236**, pp. 822-824, (1987).
- ⁹⁸ - Schafer, S., Barkowski, C, Fuchs, G., Carbon Assimilation by the autotrophic Thermophilic archaebacterium, *Thermoproteus neutrophilus* Arch. Microbiol. **146**, pp. 301-308, 1986,

-
- ⁹⁹ .- Stetter, K. O. Nature, **300**, p. 309, (1983).
- ¹⁰⁰ .- Torres Sánchez, R. Reporte Técnico: "Diagnóstico de las Causas que provocaron la Corrosión exterior en Tubos del Condensador de la Unidad Tejamaniles de la Central Geotermoeléctrica Los Azufres Mich." Contrato Universidad Michoacana/ C.F.E. No CLC-GPG-3015/93, (1994).
- ¹⁰¹ - Tatnall, R. E., Staton, K. M. Ebersole, R. C., " Methods of Testing for the Presence of Sulfate- Reducing Bacteria, CORROSION/88 paper No 88 Houston, TX: NACE, (1988).
- ¹⁰² .- API, Recommended Practice No 38, "Biological Analysis for Subsurface Injection Water" (Philadelphia, PA.,API March 1982).
- ¹⁰³ .- Pelczar, Jr,M. J., Reid, R.D Chan, E.C.S., Microbiology, Fourth Ed. McGraw-Hill, Montreal, (1977).
- ¹⁰⁴ .- Cappuccino, J.G., Sherman, N., Microbiology, A Laboratory Manual., Fifth Edition. Addison Wesley Longman Inc. Menlo Park. Calif. U.S.A. (1998).
- ¹⁰⁵ .- F. Widdel, Arch. Microbiol. **134**, pp 282-285, (1983).
- ¹⁰⁶ .- Bergy's Manual of Determinative Bacteriology (Ninth Edition), Williams & Wilkins, Baltimore, Maryland, p 337, (1994).
- ¹⁰⁷ .- Navarrete B. M., Detección de bacterias termófilas promotoras de la corrosión en el campo geotermoeléctrico de los Azufres y su agresividad en el acero inoxidable 316 tratado térmicamente. Tesis de Maestría, IIM, UMSNH, (1996).
- ¹⁰⁸ .- Holt, J.G. et al. Bergy's Manual of Determinative Bacteriology, Williams & Wilkins Ed. Ninth Edition, (1998).

-
- ¹⁰⁹.- Dickinson, D.W., Lewandowski, Z., Manganese Biofouling and the Corrosion Behavior for Stainless Steel. *Biofouling*, **10**, pp 79-93, (1996).
- ¹¹⁰.- Navarrete B. M. Detección de Bacterias Termófilas Promotoras de la Corrosion en el Campo Geotermoeléctrico de los Azufres y su Agresividad en el Acero inoxidable 316 Tratado Térmicamente. Tesis de Maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Mich. Marzo 1996
- ¹¹¹.- Ballesteros A. M. L., Corrosión Bacteriana en el Acero Inoxidable Sensibilizado Térmicamente Tesis de Maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Mich. Marzo 1996.
- ¹¹².- Alfaro-Cuevas, V. R., Cortés, M. R., Biocorrosion Localizada en una central Geotermoeléctrica, Tesis de Licenciatura, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Mich., Junio 1998.
- ¹¹³.- Paredes, C. M. L., Corrosión Inducida por Bacterias Termófilas: de los Aceros AISI 304 y al Carbono 1010, Tesis de Maestría Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Mich. agosto 2001
- ¹¹⁴.- Paredes, C.E., Corrosión Inducida por Bacterias en las Varillas de Refuerzo en Concreto Armado. Tesis de Maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Mich., agosto 2001.
- ¹¹⁵.- Madigan M.T., Martinko, J.M., Parker, J., *Broch Biology of Microorganisms*, Prentice Hall, Ninth Edition, pp 608-609, New Jersey, USA. (2000).
- ¹¹⁶.- Videla, H.A, Gómez de Saravia, S.G., de Mele, M.F.I., Guiamet, P.S., *Corrosion/90*, paper 123, NACE, Houston TX, USA. (1990).

-
- ¹¹⁷ - D.W.S. Westlake, K. M. Semple, Corrosion by Ferric Iron-Reducing Bacteria Isolated from Oil Production Systems. Biologically Induced Corrosion, NACE-8 Editor Stephen C Dexter, Houston TX. USA pp 193-200, (1986).
- ¹¹⁸ - NACE, Corrosion Basics, An Introduction. National Association of Corrosion Engineers. Houston, TX, USA, p 31, (1984)
- ¹¹⁹ G. H. Booth and A.K. Tiller, Trans. Farad. Soc. **56**, p 1689 (1960).
- ¹²⁰ - Sequeira, C.A.C. "Electrochemical Techniques for Studying Microbial Corrosion", Microbial Corrosion 1, C A C. Sequeira and A.K Tiller Editors. Elsevier Applied Science, New Cork (1988).
- ¹²¹ - D.A. Moreno, J.R. Ibars, C. Ranninger, and, H.A. Videla. Use of Potentiodynamic Polarization to Assess Pitting of Stainless Steels by Sulfate Reducing Bacteria, Corrosion, , pp 226-229, Houston, TX, USA. March (1992)
- ¹²² - Obuekwe, Westlake, D.W.S., Plembeck, J.A. , Cooke, F.D., Corrosion J **37**, p 461, (1981).
- ¹²³ - Ashton, S.A., King, R.A., Miller, J.D.A. Br. Corros. J. **8**, pp 132-136, (1973).
- ¹²⁴ - King. R.A., Dittmer, C.K., Miller, J.D.A. Br. Corros. J. **11**, pp 105-107, (1976).
- ¹²⁵ - Salvarezza, R.C., Videla, H. A., Corrosion J. **36**, No 10, pp 550-554, (1980).