



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DEL DESARROLLO BACTERIANO AEROBIO  
SOBRE SUPERFICIES LIMPIAS Y CORROÍDAS Y SU IMPACTO  
EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UN ACERO API X52.**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

ING. QUÍMICA - CORROSIÓN

PRESENTA:

**JUAN MANUEL ALTAMIRANO CORRO**

TUTOR:

**DR. JUAN MANUEL ROMERO DOMÍNGUEZ**



2010



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.



## ÍNDICE

Objetivo	4
Objetivos Específicos	4
Introducción	5
<b>CAPITULO I ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE</b>	<b>6</b>
Antecedentes y mecanismos de corrosión microbiológica	7
Tipos de microorganismos que causan la corrosión en el acero	12
Teoría del método para determinar la velocidad de corrosión mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	14
<b>CAPITULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>23</b>
Técnicas para el estudio de la corrosión inducida por microorganismos	24
Cuenta total de bacterias	24
Medio de cultivo sólido utilizado para la inoculación de las bacterias para la obtención de la curva de crecimiento.	25
Medio de cultivo líquido utilizado para la inoculación de las bacterias en el estudio de biocorrosion	26
Metodología de caracterización de un agua de producción	27



<b>CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>32</b>
Caracterización del agua de producción	<b>33</b>
Caracterización de las muestras de acero API-5LX52	<b>34</b>
Desarrollo de consorcios bacterianos aerobios, sobre superficies limpias y corroídas de un acero API-5LX52	<b>35</b>
Inspección de las superficies corroídas mediante microscopia electrónica de barrido ambiental	<b>45</b>
<b>CAPITULO IV CONCLUSIONES</b>	<b>51</b>
<b>CAPITULO V BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>54</b>

**Tutores:**

**Dr. Juan Manuel Romero Domínguez**

**Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez**



## Objetivo

Promover el desarrollo bacteriano aerobio sobre superficies limpias y corroídas de un acero API-5LX52 y evaluar su impacto sobre la velocidad de corrosión a través de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

## Objetivos específicos

Promover en laboratorio el desarrollo de un consorcio bacteriano aerobio sobre una superficie limpia de un acero **API-5LX52** y determinar su influencia en la velocidad de corrosión a través de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

Promover en laboratorio el desarrollo de un consorcio bacteriano aerobio sobre una superficie corroída de un acero **API-5LX52** y determinar su influencia en la velocidad de corrosión a través de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

Correlacionar la evidencia microscópica en ambos casos con los mecanismos de reacción presentes.



## Introducción

El principal sistema de transporte hidrocarburos son los ductos, ya que se encargan de conducirlo entre estaciones y/o plantas para su proceso, bombeo, compresión, almacenamiento y distribución. El acero mas utilizado para la fabricación de ductos para el transporte de hidrocarburos debe cumplir con la especificación **API 5L (API, 2000)**. El grado correspondiente a esta especificación del Instituto Americano del Petróleo, se designa en función del valor mínimo de su resistencia mecánica expresada tradicionalmente en libras por pulgada cuadrada. Por lo que una línea de grado **X52** significa que el acero del ducto tiene una resistencia mínima de 52000 psi. En México se encuentran instalados poco mas de 50 mil kilómetros de este tipo de ductos subterráneos y cerca de 2 mil Km. en el mar, y por esta extensa red se distribuye crudo, gas natural, gasolina, diesel y otra gran variedad de productos refinados a lo largo y ancho del territorio mexicano (**IMP,2000**).

En México, la instalación de una parte importante de la red de ductos se realizó en la década de los setenta y algunos de ellos están llegando al final de su vida útil. La importancia de una eficiente operación de los ductos se ve reflejada en la reducción de costos de operación, disminución de riesgos ambientales, además de garantizar el potencial de desarrollo de una amplia gama de sectores industriales.

Lo anterior ha impulsado fuertemente la creación de proyectos de investigación en el sector petrolero, con el fin de coadyuvar en el incremento de la seguridad, en la mejora de la competitividad, en la protección del medio ambiente y en la reducción de costos de operación y mantenimiento de su sistema de ductos. Dichos proyectos están enfocados en la investigación de fenómenos de corrosión y su control, nuevos materiales, integridad y confiabilidad mecánica y operativa, y la búsqueda de tecnologías innovadoras para el alargamiento de la vida útil de los mismos.

Este trabajo se encuentra enfocado en la investigación de los fenómenos de corrosión y su control, particularmente en lo que concierne a los fenómenos de corrosión microbiológica.



# CAPITULO I

## ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE



## CAPITULO I

### ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

La Corrosión se puede definir como el deterioro que sufre un material en sus propiedades (usualmente un metal) debido a la reacción que tiene con el ambiente que lo rodea. Para que se lleve a cabo la corrosión de un metal en un ambiente acuoso se debe contar con cuatro elementos básicos que son (**Ávila / Genescá, 1995**):

- Un ánodo
- Un cátodo
- Un electrolito (conductor iónico)
- Un conductor electrónico

Donde el ánodo es el área del metal corroído en donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación, el cátodo es el área del metal no corroído en donde se llevan a cabo las reacciones de reducción, el electrolito es el líquido en el cual se encuentra inmerso el metal; y el conductor electrónico es el medio por el cual ocurre el flujo de electrones que hay entre el ánodo y el cátodo.

Cuando un metal es expuesto a un medio acuoso, la corrosión ocurre casi inmediatamente, ya que en ese entorno se encuentran reunidos los cuatro elementos básicos. En algunos casos los microorganismos presentes participan en el proceso de corrosión de manera directa o indirecta, acelerando la velocidad de corrosión y por lo tanto, incrementando el daño en el metal o estructura.

#### **1.1 Antecedentes y mecanismos de corrosión microbiológica.**

Un tipo de corrosión al que se le ha dado importancia en las últimas décadas es la corrosión microbiológica, también conocida como corrosión inducida microbiológicamente o biocorrosión; la cual se define como un proceso electroquímico donde la participación de los microorganismos es



capaz de iniciar, facilitar o acelerar una reacción de corrosión sin modificar su naturaleza electroquímica (**Borenstein, 1994**).

Este tipo de corrosión microbiológica afecta a industrias como la eléctrica, petrolera, nuclear, del papel y alimentos, entre otras, (**Videla, 1996**) y se ha estimado que entre un 20 y un 30% de las fallas en tuberías de transporte de hidrocarburos, están relacionadas con problemas de corrosión microbiológica, afectando la parte interna y externa de éstas. En EUA, se gastan aproximadamente 120 millones de dólares al año en biocidas para combatir este tipo de corrosión. Estos tratamientos no son solamente costosos, sino que pueden tener un efecto dañino al medio ambiente y a la vida humana.

Los microorganismos pueden generar productos metabólicos que producen corrosión, afectando el medio circundante a la interfase metal/solución, este efecto se magnifica por la asociación de los microorganismos presentes en el medio acuoso en consorcios microbianos. El metabolismo y velocidad de crecimiento de éstos, pueden explicar por qué ciertas interfaces metal/solución pueden incrementar significativamente sus velocidades de corrosión. Los procesos metabólicos de estos microorganismos son sustentados por reacciones químicas para la generación de energía, a través de la asimilación de nutrientes que se encuentran en el medio circundante. Según **Videla** dichos procesos influyen en la corrosión en los materiales metálicos a través de la:

- a) Destrucción de películas protectoras de las superficies metálicas
- b) Generación de ambientes ácidos localizados.
- c) Creación de depósitos corrosivos.
- d) Alteración de las reacciones anódicas y catódicas.
- e) Interferencia en mecanismos de protección contra la corrosión.

El factor clave para la alteración de las condiciones de una superficie metálica y con ello, el incremento (o retardo) de la velocidad de corrosión, es la presencia de biopelículas (**Pope / Stoecker, 1986**). Éstas pueden ser consideradas como un gel con contenidos de agua hasta de un 95% o mayores y una matriz de exopolisacáridos en donde las células microbianas y sus detritos se encuentran suspendidos.

La formación de biopelículas sobre las superficies metálicas es el resultado de un proceso metabólico acumulativo de microorganismos (no necesariamente uniforme en tiempo o espacio) que comienza inmediatamente después de que un metal se encuentra inmerso en un medio acuoso. Una delgada película (de aproximadamente 20-80 nm de espesor) originada por la deposición de iones inorgánicos y compuestos orgánicos de masa molecular relativamente alta se



forma en la primera etapa. Esta película inicial puede alterar las cargas electrostáticas y la capacidad de humectación de la superficie, facilitando su colonización por las bacterias. En poco tiempo (minutos u horas, dependiendo del medio acuoso en el que se encuentre inmerso el metal), el crecimiento microbiano y la producción de exopolisacáridos hacen que se forme una biopelícula. Esta biopelícula es un sistema dinámico, y los procesos de transporte y reacciones químicas que primero ocurrían sólo en la interfase metal-biopelícula, ocurrirán ahora a través de todo el espesor de la biopelícula (**Dreeszen, 2003**).

La colonización microbiana de una superficie metálica cambia drásticamente el concepto clásico de interfase eléctrica usado comúnmente en procesos de corrosión inorgánica: causa cambios importantes en el tipo y concentración de los iones presentes, en los valores de pH e induce potenciales de oxido-reducción, alterando el comportamiento pasivo o activo del sustrato metálico y sus productos de corrosión, así como las variables eléctricas utilizadas para mantener estables las velocidades de corrosión. Los microorganismos tienen influencia en los procesos de corrosión al cambiar las condiciones electroquímicas en la interfase metal-solución, estos cambios pueden tener diferentes efectos, que van desde la inducción de una corrosión localizada al aumentar la velocidad de corrosión, hasta la inhibición de la totalidad de los procesos corrosivos. Cualquier efecto biológico que facilite o inhiba una de las reacciones catódica o anódicas del proceso de corrosión o que separe permanentemente los sitios catódicos de los anódicos puede modificar la velocidad de corrosión. Por ejemplo, la estimulación de la reacción anódica por metabolitos ácidos o de la reacción catódica por la producción microbiana de un reactivo catódico como el sulfuro de hidrógeno, el rompimiento de las capas protectoras o el incremento en la conductividad del medio líquido, favorecen la corrosión (**Wood, 1994**).

De manera simultánea a los cambios biológicos que conducen a la formación de una biopelícula, una secuencia de cambios inorgánicos toma lugar en una superficie metálica inmediatamente después de su inmersión en un medio acuoso agresivo. Esta secuencia involucra al proceso de disolución del metal y la formación de productos de corrosión. Estos dos procesos, orgánico e inorgánico, ocurren simultáneamente, pero en direcciones opuestas en la interfase metal-solución. Mientras que la corrosión y la acumulación de sus productos ocurren desde la superficie del metal, hacia la solución; la formación de la biopelícula (bioensuciamiento) es el resultado de un proceso acumulativo producido desde el seno de la solución hacia la superficie del metal. Por lo anterior, se puede esperar una activa interacción entre las capas de productos de corrosión y la biopelícula, por lo que el comportamiento de los procesos corrosivos en el metal variará en función del grado



de interacción entre ellas, trayendo como resultado un nuevo concepto de “interfase biológicamente condicionada”. Por ello, los esfuerzos por interpretar cualquier caso de corrosión microbiológica deben ser interdisciplinarios y deben incluir un cuidadoso proceso de análisis combinado con metodologías microbiológicas y electroquímicas bien definidas (**Edyvean / Videla, 1991**).

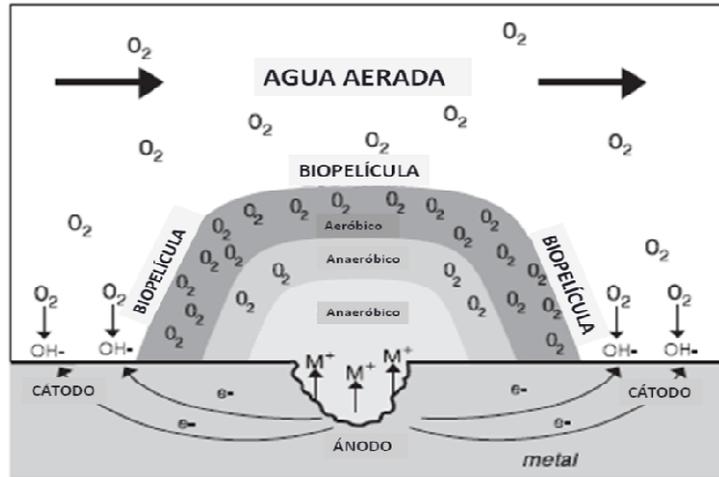
Como los microorganismos que participan en estos procesos habitan en una gran variedad de sistemas naturales, con condiciones ambientales muy diversas, y sobreviviendo aún con niveles de nutrientes muy bajos, los casos de corrosión inducida por microorganismos son muy numerosos. Es factible encontrar casos de corrosión microbiana en ambientes tan diferentes como son los suelos, agua de mar, agua dulce, sistemas industriales, etc.

La corrosión causada por microorganismos se debe a las diversas propiedades que tienen los mismos, de las cuales merecen destacarse: a) velocidad de reproducción, b) relación superficie/volumen, y c) intercambio de materia con el medio. Si tenemos en cuenta que la mayoría de los procesos de corrosión causados por microorganismos son localizados, tendremos una visión general de la gravedad del ataque al metal en esos casos. Para entender la interacción entre los microorganismos y el metal debe tenerse en cuenta los mecanismos de unión, como son las fuerzas electrostáticas y otro tipo de interacciones, como pueden ser excreciones celulares, polisacáridos, proteínas, lípidos o coloides que contribuyen a la adherencia de los microorganismos y por lo tanto a su concentración en la interfase metal-solución. Si la pared del metal es rugosa, se aumentan las posibilidades de la formación de biopelículas que en las superficies pulidas o exentas de poros. A continuación se describen a detalle algunos de los procesos principales (**Dreeszen, 2003**):

**a) Disminución de la cantidad de oxígeno presente o celdas de aeración diferencial.**

Una colonización de bacterias no uniforme (parche) resulta en celdas de aeración diferencial. La figura No. 1 presenta el inicio de un proceso de picadura debido a la disminución de la cantidad de oxígeno presente:

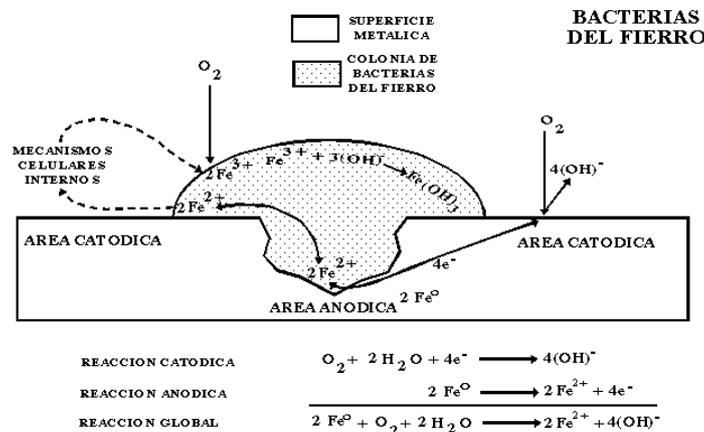
**Figura No. 1. Celda de aeración diferencial.**



Representación de las zonas anódicas y catódicas resultantes de las variaciones locales en la concentración de oxígeno por la presencia de una biopelícula

Las áreas situadas debajo de las colonias sufren una disminución del oxígeno presente por el proceso de respiración aerobio en relación con las áreas no colonizadas, teniéndose concentraciones de oxígeno diferentes en dos sitios distintos de la superficie metálica a la vez, originando una diferencia de potencial eléctrico y por consiguiente, corrientes corrosivas. Bajo condiciones aeróbicas, las áreas ubicadas debajo de las colonias que respiran se vuelven anódicas y las superficies que la rodean se vuelven catódicas (Cabrera, 2005). Figura No. 2.

Figura No. 2. Corrosión aerobia por aeración diferencial.





**Representación gráfica de las reacciones catódicas y anódicas que se dan en un proceso de corrosión por aeración diferencial.**

**b) Destrucción de la capa protectora del acero inoxidable.-** La disminución de la cantidad de oxígeno presente en la superficie de un acero inoxidable puede destruir su capa pasiva protectora. La corrosión ocurre cuando la película de óxido es destruida o el oxígeno es capturado de la superficie del metal por los microorganismos de una biopelícula.

**c) Bacterias sulfato reductoras.-** La disminución de la concentración de oxígeno en la superficie del metal, también permite que se den condiciones para que proliferen organismos anaeróbicos como las bacterias sulfato reductoras. Estas bacterias reducen los sulfatos a sulfuro de hidrógeno, el cual reacciona con los metales para producir sulfuros metálicos como productos de corrosión.

**d) Bacterias que producen ácido.-** Las bacterias pueden producir metabolitos agresivos, tales como ácidos orgánicos e inorgánicos. Estos ácidos aceleran el proceso corrosivo al disolver los óxidos de la superficie del metal (película pasiva), acelerando la velocidad de la reacción anódica.

**e) Bacterias que producen hidrógeno.-** Muchos microorganismos producen hidrógeno gaseoso como producto de la fermentación de carbohidratos. El hidrógeno gaseoso puede difundir dentro de los metales y causar debilitamiento en sus características (fragilización).

**f) Bacterias que oxidan el hierro.-** Algunas bacterias oxidan el hierro de su forma ferrosa soluble ( $\text{Fe}^{2+}$ ) a una forma férrica insoluble ( $\text{Fe}^{3+}$ ). El hierro en forma soluble ferrosa puede provenir ya sea del agua suministrada o de la superficie del metal. El hierro férrico producido puede atraer a los iones cloruro y producir depósitos de cloruro férrico, los cuales pueden atacar el acero.

## **1.2 Tipos de microorganismos que causan la corrosión en el acero**

Se debe tomar en cuenta que la simple presencia de microorganismos en un sistema, no necesariamente indica que causen problemas de corrosión, ya que poblaciones bacterianas que son problemáticas en un sistema específico, pueden ser inertes en otro sistema diferente (**Medina**



et al., 2009). La **tabla No. 1** presenta los grupos de microorganismos que están comúnmente relacionados con los procesos de corrosión microbiológica.

**Tabla No. 1. Microorganismos comúnmente relacionados a la corrosión microbiológica.**

Género o especie	pH	Temp. (°C)	Requerimiento de oxígeno
Desulfovibrio desulfuricans	4-8	10-40	Anaerobia
Desulfotomaculum	6-8	10-40	Anaerobia
Nigrificans	...	45-75	Anaerobia
Clostridium	...	10-40	Anaerobia
Desulfomonas	0.5-8	10-40	Aerobia
Thiobacillus thiooxidans	1-7	10-40	Aerobia
Thiobacillus ferrooxidans	7-10	20-40	Aerobia
Gallionella	7-10	20-40	Aerobia
Sphaerotillus	4-9	20-40	Aerobia
Pseudomonas	4-8	20-40	Aerobia
P. Aeruginosa	3-7	10-45	...

**Condiciones en las que proliferan los microorganismos comúnmente relacionados a la corrosión microbiológica.**

Los microorganismos deben ser estudiados como poblaciones y no como células individuales, algunas razones de ello son las siguientes: no es posible medir el peso de un microorganismo y en cambio se puede hacer un recuento de células a partir de las colonias que crecen en un cultivo apropiado. El crecimiento y la reproducción de los microorganismos, a medida que estos utilizan los nutrientes disponibles, se pueden representar gráficamente. Se obtiene una curva como la de la **figura No. 3** cuando se agrega cierto número de microorganismos a una cantidad conocida de sustrato o nutrientes y se representa el logaritmo del número de células o la concentración versus el tiempo transcurrido del ensayo.

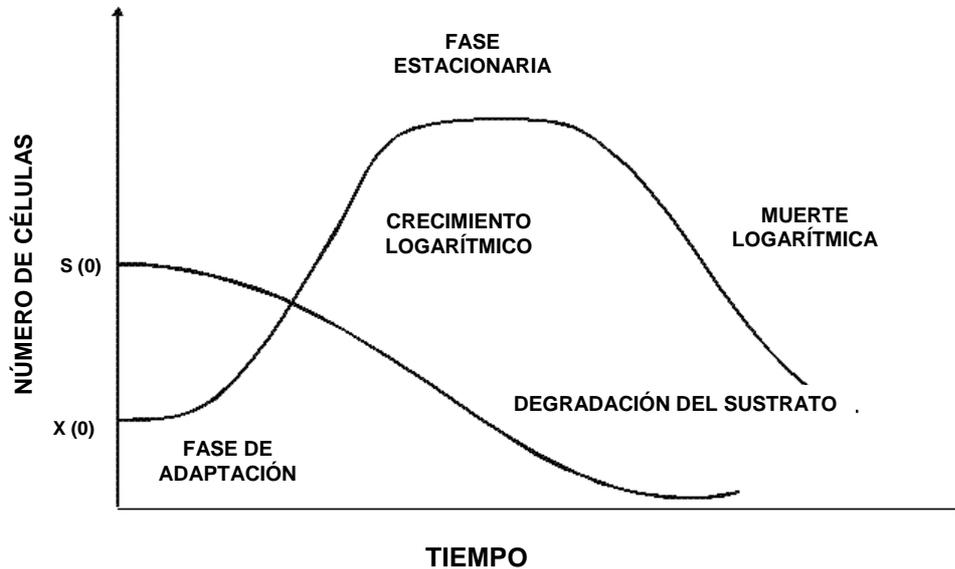


Cuando se inocula el medio de cultivo o un sustrato con microorganismos, generalmente ocurre una fase de acondicionamiento o retardo antes de iniciarse el crecimiento a velocidad constante. Esta fase tiene una duración diferente para cada caso particular.

A continuación se inicia el crecimiento logarítmico en una fase donde no hay limitaciones de nutrientes, la velocidad de crecimiento es constante y su magnitud depende de las condiciones ambientales, tales como pH, temperatura, composición y concentración del sustrato, y de la presencia o no de oxígeno o de los organismos presentes. La curva de la **figura No. 3** corresponde a una prueba en un reactor de funcionamiento discontinuo. Este caso no se aplica cuando hay un flujo continuo de nutrientes, como en los sistemas de tratamiento y auto purificación natural de ríos o lagos. Cuando los nutrientes llegan a ser limitativos del crecimiento, cesa la fase logarítmica y se inicia una fase en la que las velocidades de crecimiento y muerte son iguales; en este caso, las células liberan nutrientes almacenados para su utilización. Finalmente, se agotan los nutrientes disponibles y se inicia la fase de auto oxidación, respiración endógena o muerte logarítmica. Al final de esta fase hay organismos vivos que se alimentan de material celular muerto.

En la naturaleza, los factores que afectan el crecimiento y el metabolismo microbiano interactúan simultáneamente y en todos los casos se encuentran grupos de especies diferentes de microorganismos. Es necesario recurrir a cultivos puros para realizar estudios del metabolismo, necesidades de nutrientes, productos propios del metabolismo y factores que afectan el crecimiento. Los hallazgos de laboratorio no pueden aplicarse directamente a la naturaleza, siendo necesario buscar correlaciones o simulaciones del medio natural (**Heitz et al., 1996**).

**Figura No. 3. Curva de crecimiento microbiano en función del tiempo**



Representación de una curva típica de crecimiento microbiano correspondiente a un proceso discontinuo donde no existe un flujo constante de nutrientes.

### 1.3 Teoría del método para determinar la velocidad de corrosión mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Entre las técnicas electroquímicas que se han empleado para el estudio de la corrosión microbiana se encuentra (Cottis, 1999) la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés).

Esta técnica consiste en la aplicación de un voltaje alterno fijo (CA) a un electrodo (metal en corrosión) variando la frecuencia, obteniendo la respuesta en corriente y calculando la impedancia a su respectiva frecuencia. Debido a los bajos potenciales aplicados se considera una técnica de baja perturbación al sistema y permite discriminar y medir componentes resistivos, capacitivos e inductivos de una interfase; entre ellos la Resistencia a la transferencia de carga, pudiendo modelar el comportamiento electroquímico por medio de circuitos eléctricos equivalentes. Esta técnica determina si existe un control por transferencia de masa, además de ser útil en los



estudios de películas no conductoras o poco conductoras que recubren metales como las películas orgánicas. La desventaja en estudios de corrosión microbiológica es que los circuitos eléctricos equivalentes son difíciles de modelar, como el caso de interfases complejas que involucran el desarrollo de una biopelícula discontinua y de espesor variable en toda la superficie.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial - tiempo y corriente - tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina "espectro de impedancias" (**Mendoza / Durán / Genescá, 2002**).

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, con componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados "circuitos eléctricos equivalentes".

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de Ohm.

$$[1] \quad E = IR$$

En donde E esta en volts, I en amperes y R en Ohms. En el caso de un señal de corriente alterna la expresión equivalente es la siguiente.

$$[2] \quad E = IZ$$



En la ecuación <sup>[2]</sup> Z representa la impedancia del circuito, con unidades de Ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de Hertz (Hz) o número de ciclos por segundo. De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA. La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra esta técnica; y por otra parte, los equipos usados en estudios de EIS miden en realidad la admitancia.

$$[3] \quad Y=1/Z = I/E$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el "espectro de impedancia". El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1)

En la comprensión de la teoría que soporta la técnica de EIS es conveniente describir a la corriente y al voltaje como vectores giratorios o "fasores", los cuales pueden ser representados en un plano complejo o "Diagrama de Argand".

Un voltaje sinusoidal puede ser representado por la siguiente expresión.

$$[4] \quad E = \Delta E \text{ sen } \omega t$$

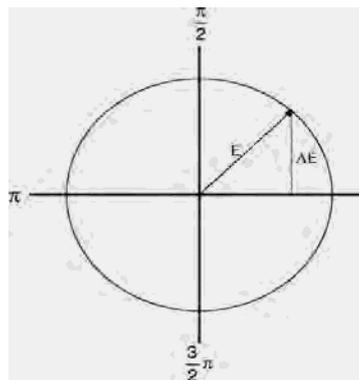
En donde E es el valor instantáneo del potencial,  $\Delta E$  es la amplitud máxima y  $\omega$  es la frecuencia angular, misma que se relaciona con la frecuencia f de acuerdo a:

$$[5] \quad \omega = 2 \pi f$$

$\Delta E$  puede entenderse como la proyección, sobre el eje 0 del fasor E en un diagrama polar.



Figura No. 4. Diagrama del fasor del potencial alterno de la ecuación [4].



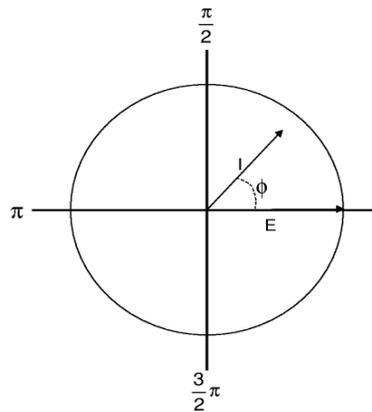
#### Representación gráfica de un voltaje sinusoidal

En la mayoría de los casos, la corriente ( $I$ ) asociada a una señal de potencial sinusoidal, es también sinusoidal, de la misma frecuencia ( $\omega$ ) pero de amplitud y fase diferente a la del potencial. Esto puede ser representado de acuerdo a la siguiente expresión.

$$[6] \quad I = \Delta I \sin(\omega t + \varphi)$$

Lo anterior significa que, en términos de fasores, los vectores giratorios están separados en el diagrama polar por un ángulo  $\varphi$ . Esta situación se ilustra en la **Figura 5**

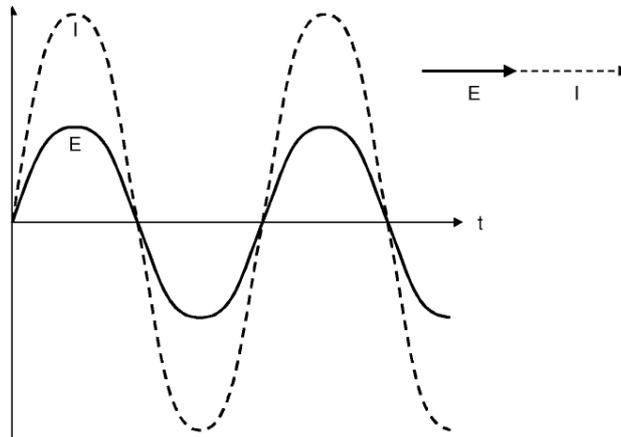
Figura No. 5. Vectores giratorios separados por un ángulo  $\varphi$  [6].



### Representación gráfica de una corriente sinusoidal

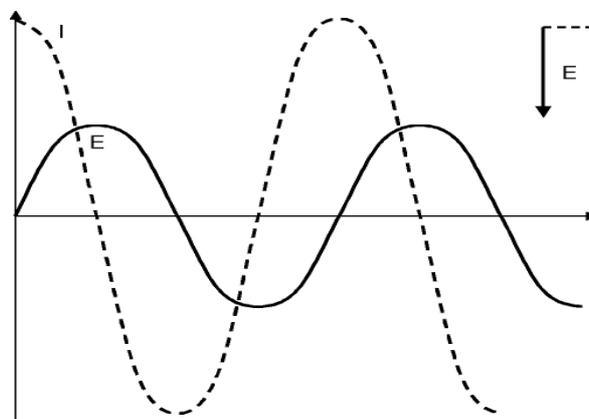
La respuesta a un potencial  $E$ , de un circuito simple con una resistencia pura  $R$ , puede ser descrita por la ley de Ohm [1]. Esto, en términos de fasores, corresponde a una situación en donde el ángulo de fase  $\varphi = 0$ . En términos matemáticos los componentes real e imaginario, del fasor  $E$  y del fasor  $I$ , pueden representarse en un diagrama de Argand, con eje de las abscisas correspondiente al componente real y el eje de las ordenadas correspondiente al componente imaginario. Las siguientes figuras muestran la representación de los fasores  $E$  y  $I$  para un circuito puramente resistivo (**Figura 6**) y para un circuito con una reactancia capacitiva (**Figura 7**).

**Figura No. 6. Representación en fasores de la corriente ( $I$ ) y el potencial ( $E$ ) con el tiempo ( $t$ ), para un sistema resistivo puro con ángulo de fase ( $\varphi$ ) = 0**



Representación gráfica de voltaje y corriente sinusoidales en un diagrama de Argand a  $0^\circ$

Figura No. 7. Representación en fasores de la corriente (I) y el potencial (E) con el tiempo (t), para una relación entre corriente y potencial en un circuito con una reactancia capacitiva de ángulo de fase ( $\varphi$ ) =  $90^\circ$ .





### Representación gráfica de voltaje y corriente sinusoidales en un diagrama de Argand a 90°

En notación e fasores, la caída de potencial total para una resistencia (R) y un capacitor (C) es:

$$[7] \quad E = E_R + E_C = I (R - jX_C)$$

O bien:

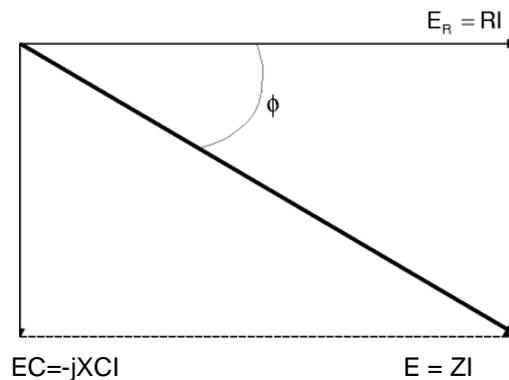
$$[8] \quad E = IZ$$

En donde el término  $Z = (R - jX_C)$  recibe el nombre de "impedancia". Así el ángulo de fase ( $\phi$ ) puede definirse como:

$$[9] \quad \tan \phi = X_C / R = 1 / \omega RC$$

La relación descrita por las ecuaciones 7 a 9 puede representarse de manera gráfica en la Figura No. 8

**Figura No. 8. Diagrama fasorial para una resistencia (R) y un capacitor (C) en serie. E corresponde al potencial total a través de la combinación de R y C, RI representa el componente resistivo y  $jX_C I$  representa el componente capacitivo.**





## **Representación gráfica de un potencial E a partir de sus componentes resistivo y capacitivo**

Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) son reportados por los equipos comerciales en una de dos formas (**Mendoza / Durán / Genescá, 2002**):

- a) Módulo de impedancia ( $|Z|$ ) y ángulo de fase ( $\varphi$ )
- b) Componente real de la impedancia total ( $Z'$ ) y componente imaginaria de la impedancia total ( $Z''$ )

Estos dos métodos de describir los datos de impedancia son la base de dos maneras comunes de presentar los datos, denominados **gráficos de Nyquist y de Bode**.

### **Gráfico de Nyquist.**

Este tipo de gráfico, también conocido como gráfico en plano complejo, corresponde a graficar  $-Z''$  vs.  $Z'$ .

### **Gráfico de Bode.**

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes, los gráficos de Bode más comunes son:

- a) Logaritmo base 10 del modulo de la impedancia ( $|Z|$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ )
- b) Ángulo de fase ( $\varphi$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente.

El análisis de la información generada por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica depende, como en la mayoría de las técnicas electroquímicas, del tipo de información que el usuario requiera. Dos tipos de análisis pueden considerarse:

- a) Gráfico
- b) Ajuste de los datos obtenidos a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes



Existen casos en los que la mayoría de la información requerida por el usuario puede ser obtenida mediante la inspección de los gráficos correspondientes, conjuntamente con cálculos simples. Lo anterior, es particularmente cierto si el usuario solo necesita estimar la velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) de un sistema dado.

La tecnología actual permite realizar estudios de EIS en sistemas electroquímicos con relativa sencillez. Los programas de cómputo disponibles simplifican considerablemente la operación de los equipos electrónicos y, en general, requieren de la definición de unos cuantos parámetros por parte del usuario. Lo anterior ha hecho que la obtención experimental de espectros de impedancia sea relativamente sencilla.

Para este caso particular, la **Espectroscopia de Impedancia Electroquímica** fue usada para determinar la **Resistencia a la Polarización** (considerada como el comportamiento resistivo de la interfase metal-solución), para de ahí calcular la velocidad de corrosión del sistema. La resistencia de Polarización (**Rp**) se define como la tangente a la curva de polarización con el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ). En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la corriente de corrosión está relacionada con la **Rp** por la ecuación de **Stern-Geary** <sup>(1)</sup>:

$$i_{corr} = \frac{ba \cdot bc}{2.3 (ba + bc) \Delta E} = \frac{B}{Rp}$$

Donde **ba** y **bc** son las pendientes de Tafel para las reacciones anódicas y catódicas. Si el proceso catódico está controlado por difusión ( $bc = \infty$ ), la ecuación anterior se reduce a (**Rodríguez, 2000**):

$$i_{corr} = \frac{ba}{2.3 Rp}$$

A partir de la ecuación de **Butler-Volmer** de la cinética electroquímica, y el supuesto de que no existen caídas óhmicas de voltaje ni polarizaciones de concentración, y además de que el potencial de corrosión esté lo necesariamente desplazado de los potenciales reversibles de las reacciones entre corriente y potencial:



$$I = I_{\text{corr}} \exp \frac{2.3 (E - E_{\text{corr}})}{ba} - \exp \frac{-2.3 (E - E_{\text{corr}})}{bc}$$

La ecuación se torna lineal cuando  $\Delta E = E - E_{\text{corr}} \rightarrow 0$ .

La derivada de la corriente respecto al potencial en el punto  $E = E_{\text{corr}}$  (o sea,  $\Delta E = 0$ ),

$$\left( \frac{dI}{dE} \right)_{E_{\text{corr}}} = 2.3 I_{\text{corr}} \left( \frac{I}{ba} + \frac{I}{bc} \right) = \frac{I}{R_p}$$

Por lo tanto

$$I_{\text{corr}} = \frac{ba \cdot bc}{2.3 (ba + bc)} \frac{I}{R_p} = \frac{B}{R_p}$$

Que es la ecuación de **Stern-Geary** presentada anteriormente. De acuerdo con las ecuaciones anteriores, **R<sub>p</sub>** y **B**, deben determinarse simultáneamente. Una desventaja de este método es que **ba** y **bc** no se conocen normalmente con exactitud, por lo que deben buscarse en la bibliografía o calcularse experimentalmente, muy a menudo con la aplicación de altas polarizaciones (**ASTM, 2004**). Otro problema inherente a la técnica de polarización lineal se refiere a la suposición de linealidad, que se dará solamente con valores de  $\Delta E$  muy cercanos a cero.



## CAPITULO II

# DESARROLLO EXPERIMENTAL



## CAPITULO II

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 2.1 Técnicas para el estudio de la corrosión inducida por microorganismos

Tan pronto como se sospeche o se confirme corrosión inducida por microorganismos, debe iniciarse un programa de seguimiento de la actividad de los mismos en ese sistema. Esto no solo ayuda a identificar la naturaleza exacta del problema, sino también provee un medio para confirmar la efectividad de un tratamiento. Algunos métodos de monitoreo son:

1) Cuenta total de bacterias, 2) Frascos ampoviales, 3) Biocupones, 4) Enzimáticos, 5) Microscopía, 6) Inmunológicos, 7) Electroforético de DNA, etcétera (**Cabrera, 2005**).

Para este trabajo, se utilizó el primer método por ser uno de los más sencillos y exactos.

#### 2.2 Cuenta total de bacterias

Este método consiste en realizar diluciones decimales seriadas. Con una pipeta estéril se toma 1 ml. de muestra y se transfiere a un tubo de que contenga 9 ml. de diluyente y se mezcla perfectamente. Con otra pipeta estéril, se toma 1 ml. de la primera dilución y se agrega a un segundo tubo, también con 9 ml. de diluyente. Este procedimiento se realiza sucesivamente hasta la dilución deseada. Se toma 1 ml. de cada tubo con la muestra diluida y se agrega a una caja o placa Petri, se agrega el agar fundido a una temperatura aproximada de 40 °C y se homogeniza. Se dejar solidificar y se incuba a la temperatura del sistema. Después de una incubación de 24 a 48 horas, se consigue desarrollar colonias viables de bacterias. Las placas que contengan de 30 a 300 colonias de bacterias se cuentan con un contador de colonias y el número de colonias encontradas se multiplica por el inverso de la dilución para saber el número de Unidades



Formadoras de Colonias por mililitro de muestra (UFC/ml). Todo el trabajo se realiza por duplicado y se saca un promedio de las cuentas encontradas. El resultado se expresa en potencias de 10. La composición de los medios, la temperatura de incubación y el tiempo de incubación pueden variar de acuerdo al tipo de muestra y el propósito del estudio.

Durante la descripción de las bacterias que originan procesos corrosivos y de los perjuicios industriales que acarrearán, se ha podido observar que muchas de esas bacterias son quimiolitotróficas (capaces de obtener la energía necesaria para su supervivencia a partir de la materia inorgánica), otras quimioorganotróficas (capaces de obtener la energía necesaria para su supervivencia a partir de la materia inorgánica) y algunas fotosintéticas (capaces de formar la materia orgánica a partir de materia inorgánica utilizando la energía del sol); por lo que los medios de cultivo a utilizar en cada estudio individual deberán tener en consideración estas particularidades (**Pope, 19**).

Por ejemplo, en los medios de cultivo que se utilicen para cultivar bacterias quimiolitótrofas no se deberá introducir ningún compuesto orgánico en el medio (esto resulta fácil para los medios líquidos, que de hecho consisten en una solución de sales minerales en un pH determinado). En lo que respecta a las bacterias quimioorganotróficas, los medios de cultivo usuales son convenientes si se adaptan a las exigencias metabólicas de la bacteria que se van a cultivar. Tales medios consisten en una solución de sales minerales apropiadas, enriquecidas con azúcares, peptonas, etc., que pueden solidificarse por efecto de la gelatina, gelatina o Agar. Finalmente, en uno u otro caso, los cultivos deberán realizarse en la oscuridad, cuando se trata de bacterias que no son fotosintéticas, y únicamente bajo la luz en el caso contrario. Algunas de esas bacterias se desarrollan muy lentamente, por lo que es necesario tomar precauciones para que los medios conserven un cierto grado de humedad.

### **2.3 Medio de cultivo sólido utilizado para la inoculación de las bacterias para la obtención de la curva de crecimiento**

Uno de los medios más importantes para la identificación de microorganismos es observar su crecimiento en sustancias alimenticias artificiales preparadas en el laboratorio. El material alimenticio en el que crecen los microorganismos es el **Medio de Cultivo** y el crecimiento de los microorganismos es el **Cultivo**. Para que las bacterias crezcan adecuadamente en un medio de cultivo artificial debe reunir una serie de condiciones similares a la del medio natural de donde



fueron extraídas, como son: temperatura, salinidad, humedad, cantidad de oxígeno, grado de acidez y alcalinidad, etc.; un medio de cultivo debe contener los nutrientes y factores de crecimiento necesarios y debe estar exento de microorganismos contaminantes (Merck, 1994). Para un medio sólido, además es necesario adicionar Agar. El Agar es un elemento solidificante muy empleado para la preparación de medios de cultivo. Se licua completamente a la temperatura del agua hirviendo y se solidifica al enfriarse a 40° C . Con mínimas excepciones no tiene efecto sobre el crecimiento de las bacterias y no es atacado por aquellas que crecen en él. Para este experimento se utilizó un medio esterilizado de acuerdo a la recomendación NACE... (Nacional Association of Corrosion Engineers) el cual resultó adecuado para el cultivo de las bacterias presentes en el agua de proceso, particularmente para la cepa bacteriana denominada "*Marinobacter hydrocarbonoclasticus*" aislada previamente (Tabla No. 2). Este tipo de bacterias son aeróbicas, con forma de barra, Gram-negativas (no se tiñen de violeta por la tinción de Gram, ya que presentan dos membranas lipídicas entre las que se localiza una fina pared celular de peptidoglicano que no retiene el colorante) y crecen a concentraciones de NaCl de 0.08 a 3.5 M, utilizando varios tipos de hidrocarburos como su única fuente de carbono y de energía.

**Tabla No. 2. Composición del medio nutritivo NACE sólido para bacterias *Marinobacter hydrocarbonoclasticus***

REACTIVO	CANTIDAD PARA 1000 ML
Peptona	5.00 gramos
Extracto de Levadura	1.00 gramos
Cloruro de Magnesio	8.80 gramos
Cloruro de Sodio	45.00 gramos
Cloruro de Calcio Dihidratado	1.00 gramos
Cloruro de Potasio	0.60 gramos
Sulfato de Sodio	3.30 gramos
Bicarbonato de Sodio	0.16 gramos
Citrato Férrico	0.10 gramos
Agar	20.00 gramos

Se representan los componentes y cantidades necesarias para preparar 1000 ml de solución nutritiva que será utilizada en las cajas Petri para el cultivo de las bacterias (20 ml en cada caja).

## 2.4 Medio de cultivo líquido utilizado para la inoculación de las bacterias en el estudio de biocorrosión



Para enriquecer los medios salinos de los reactores **R2** (con cupón oxidado con bacterias) y **R4** (con cupón pulido con bacterias) que fueron usados para este estudio, se utilizaron 50 ml de medio NACE líquido (igual que el medio sólido, pero sin adicionar Agar) para nutrir las bacterias inoculadas en cada reactor.

Para inocular bacterias en cada reactor se tomaron 3 ml de medio NACE líquido inoculado (tubo Falcon con 25 ml. de medio NACE líquido al cual se le habían adicionado 3 asadas de bacterias provenientes de colonias previamente cultivadas y conservadas en medio NACE sólido).

## **2.5 Metodología de caracterización de un agua de producción**

Todas las determinaciones fisicoquímicas al agua de producción fueron realizadas en los laboratorios de del Instituto Mexicano del Petróleo en la ciudad de México D. F. mediante el uso de espectrofotómetros portátiles marca HACH (El espectrofotómetro es un instrumento que permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto, y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia, para determinar su concentración). **Figura No. 9 y Tabla No. 3.**

**Figura No. 9. Espectrofotómetro portátil marca HACH**



Este espectrofotómetro contiene variados métodos colorimétricos que permiten caracterizar las propiedades fisicoquímicas de una muestra de agua a estudiar.

Tabla No. 3. Metodologías requeridas para el uso del espectrofotómetro marco HACH para determinar las propiedades fisicoquímicas del agua congénita.

Análisis	Programa de acuerdo a codificación HACH	Muestra	Volumen	Blanco	Factor método	Indicador adicionado	Titulador adicionado	Observaciones
Color	120	Directa	1 ml en 10 ml de agua para la celda	Agua de producción	1	---	---	---
Fe	265	10/100	100 µl en vial 10 ml	Agua de producción	10	2 sobres de Ferrover®	---	---
$SO_4^{2-}$	680	Directa	10 ml en vial	Agua de producción	0	1 sobre de SulfaVer®	---	---



<b>Dureza total</b>	8213	10/100	10 ml	Agua de producción	100	2 ml de solución buffer Hardness y 1 sobre de Manver® 2	Solución EDTA 0.8 M.	Titulación cambio de rosa-azul marino 
<b>Dureza de Calcio</b>	---	10/100	10 ml	Agua de producción	100	2 ml KOH 8N y 1 sobre de CalVer® 2	Solución EDTA 0.8 M.	Titulación cambio de rosa-azul claro 
<b>Alcalinidad a la Fenolftaleína pH &gt; 8.3</b>	8203. Si no conserva el color rosa, no tiene alcalinidad F	Directa	50 ml	Agua de producción	2	1 sobre de Fenolftaleína	Ácido sulfúrico 1.6 N.	Titulación cambio de rosa a incolora 
<b>Alcalinidad Total pH &lt; 8.3</b>	--- De verde pasa a azul, gris y rosa	5 ml en 75 ml para ver vire de color		Agua de producción	10	1 sobre de verde de Bromcresol		Titulación: verde ligero-azul grisáceo (pH=5), un tono violeta-gris ligero (pH=4.8) hasta un tono rosa ligero (pH=4.5)
<b>Cloruros</b>	---	10/100	5 ml y aforo a 75 ml aprox. Con H <sub>2</sub> O destilada	Agua de producción	200	1 sobre de Difenilcarb.	Solución de Nitrato de Mercurio 2.556 N.	Titulación cambio de amarillo-naranja rojizo (pálido) 
<b>Mn</b>	290	100 µl en 10 ml	10 ml	Agua de producción	100	---	---	---

### Determinación de color.-

Este método de prueba determina espectrofotométricamente el color del agua de producción, mediante el programa HACH 120 para determinación del Color verdadero (color debido a las sustancias disueltas y materia en suspensión, tal color se determina en la muestra original sin filtrado ni centrifugado) y aparente (color obtenido de la medición de la luz transmitida, después de eliminar los sólidos suspendidos y las partículas pseudocoloidales).

Dicho método se basa en medir la transmisión de la luz a través de una muestra de agua, la cual se compara con un testigo (iluminante patrón, generalmente agua bidestilada), cuya transmitancia es del 100%.



### **Determinación de fierro.-**

Este método de prueba determina espectrofotométricamente la cantidad de Hierro presente, mediante el programa HACH 256, agregando el reactivo Ferrover<sup>®</sup>, el cual convierte todo el hierro soluble y la mayoría de las formas insolubles de hierro presentes en la solución en Hierro ferroso soluble, el cual reacciona con el indicador 1,10 fenantrolina para dar una coloración naranja, proporcional a la concentración de hierro presente, la cual es medida a una longitud de onda de 510 nm.

### **Determinación de sulfatos.-**

Este método de prueba determina espectrofotométricamente la cantidad del ion sulfato presente agua de producción, mediante el programa HACH 680, agregando el reactivo SulfaVer<sup>®</sup>. El ion sulfato se precipita usando cloruro de bario en un medio ácido (HCl), formando cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme. La absorción espectral de la suspensión del sulfato de bario se mide con un nefelómetro o fotómetro de transmisión. La concentración de ion sulfato se puede determinar por comparación de la lectura con una curva patrón

### **Determinación de dureza total.-**

Este método de prueba es aplicable para determinar la dureza total del agua de producción, mediante el método HACH 8213 (determinación de la dureza total), agregando una solución buffer denominada Hardness y el reactivo ManVer<sup>®</sup> y usando un titulador digital HACH modelo 16900-01 con EDTA.

La dureza es una característica química del agua que esta determinada por el contenido de carbonatos, bicarbonatos, cloruros, sulfatos y ocasionalmente nitratos de calcio y magnesio; y es expresada como carbonato de calcio equivalente. La dureza es indeseable ya que produce incrustaciones en las líneas de inyección de agua. El método para medir la dureza total se basa en la titulación de la muestra. Este método esta basado en la cuantificación de los iones calcio y magnesio por titulación con el EDTA y su posterior conversión a dureza total expresada como  $\text{CaCO}_3$ .



Se debe añadir a la muestra de agua que contiene los iones calcio y magnesio una solución buffer de pH 10 (solución Hardness), y posteriormente se le agrega el indicador eriocromo negro (ManVer®), que hace que se forme un complejo de color rosa, enseguida se procede a titular con EDTA (sal disódica) hasta la aparición de un color azul marino.

### **Determinación de dureza de calcio.-**

Este método de prueba es aplicable para determinar la dureza de calcio en el agua de producción, agregando una solución reguladora de KOH y el reactivo CalVer® y usando un titulador digital HACH modelo 16900-01 con EDTA.

El método para medir la dureza calcio se basa en la titulación de la muestra. Este método es aplicable a la determinación de calcio en aguas de apariencia clara, su límite inferior de detección es de 2 a 5 mg/ L como CaCO<sub>3</sub> y su límite superior puede extenderse a cualquier concentración, diluyendo la muestra. En el análisis de calcio la muestra se trata con una solución reguladora de KOH para obtener un pH entre 12 y 13, lo que produce la precipitación del magnesio en forma de Mg(OH)<sub>2</sub> (un complejo de color de rosa con el ion calcio) y se procede a titular con solución EDTA hasta la aparición de un complejo azul.

### **Determinación de alcalinidad a la fenolftaleína y alcalinidad total.-**

Este método de prueba es aplicable para determinar la alcalinidad del agua de producción, mediante el método HACH 8203 (Determinación de la alcalinidad a la fenolftaleína y Total), usando un titulador digital HACH modelo 16900-01 con ácido sulfúrico.

La alcalinidad de un agua natural es mayormente causada por la presencia de bases débiles -por ejemplo carbonatos, bicarbonatos, boratos, y fosfatos-; y en menor proporción por bases fuertes — hidróxidos de sodio y potasio-. Así, la alcalinidad de una muestra de agua representa el total de todas estas especies presentes en ella, y se expresa como miligramos de carbonato de calcio presentes en cada litro, mg CaCO<sub>3</sub>/L.

La alcalinidad en el agua tanto natural como tratada, usualmente es causada por la presencia de iones carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) y bicarbonatos (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), asociados con los cationes Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>.



La alcalinidad a la fenoftaleína es la alcalinidad que corresponde al vire de color de la muestra utilizando fenoftaleína ( $\text{pH} > 8.3$ ). La alcalinidad total es la alcalinidad que incluye a los bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos y acepta la ausencia de otros ácidos (débiles) orgánicos e inorgánicos como el fosfórico y el bórico. Este método se basa en la titulación de la muestra con ácido sulfúrico, utilizando verde de bromocresol como indicador del punto de equilibrio. Realizar titulación con ácido sulfúrico hasta observar un tono verde ligero/azul grisáceo ( $\text{pH}=5$ ), luego un tono violeta-gris ligero ( $\text{pH}=4.8$ ) hasta llegar a un tono rosa ligero ( $\text{pH}=4.5$ ). En este punto se ocurre el agotamiento total de todas las especies alcalinas iónicas.

### **Determinación de cloruros.-**

Este método de prueba es aplicable para determinar la cantidad de cloruros presentes en el del agua de producción, usando un titulador digital HACH modelo 16900-01 con ácido sulfúrico.

La determinación de cloruros por este método se basa en una valoración con nitrato de mercurio utilizando Difenilcarbamato como indicador. El mercurio reacciona con los cloruros para formar un precipitado de cloruro de mercurio. En las inmediaciones del punto de equivalencia al agotarse el ión cloruro, empieza la precipitación del cromato. La formación de cromato de mercurio puede identificarse por el cambio de color de la disolución a anaranjado-rojizo así como en la forma del precipitado. En este momento se da por terminada la valoración.

### **Determinación de manganeso.-**

Este método de prueba es altamente sensible y rápido para detectar la cantidad de manganeso presente en la muestra. Un reactivo de ácido ascórbico es usado al inicio para para reducir todas las formas oxidadas de manganeso a  $\text{Mn}^{2+}$ , un agente cianuro alcalino es añadido para enmascarar cualquier interferencia potencial. El indicador PAN (1-(2-piridilazo)-2-Naftol) se añade para que se combine con los iones  $\text{Mn}^{2+}$  para formar un complejo de color naranja que se lee a 560 nm en el espectrofotómetro HACH mediante el programa 290 HACH.



## CAPITULO III

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN



## CAPITULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización del agua de producción

Para este trabajo se utilizó el agua de producción obtenida en la Planta Deshidratadora Ágata, ubicada en el municipio de Moloacán, Veracruz, del Activo Integral Cinco Presidentes. Esta agua fue sometida a procesos de filtración y esterilización para luego determinar si sus características fisicoquímicas más relevantes variaban significativamente en relación con las determinadas para el agua obtenida directamente en la planta, encontrándose que dichas características no presentaban variaciones relevantes (**tabla No. 4**), motivo por el cual se optó por utilizar la muestra de agua tal y como se obtuvo de campo para la experimentación.

**Tabla No. 4. Resultados de la caracterización del agua de proceso.**

Característica	Agua de proceso	Agua de proceso filtrada (filtro 0.45 $\mu\text{m}$ )	Agua de proceso esterilizada
Color	2,860 u Pt Co	49 u Pt Co	270 u Pt Co
Fe	78 mg/l Fe	65 mg/l Fe	43 mg/l Fe
$\text{SO}_4^{-2}$	0 mg/l $\text{SO}_4^{-2}$	0 mg/l $\text{SO}_4^{-2}$	0 mg/l $\text{SO}_4^{-2}$
Dureza total	70,000 mg/l $\text{CaCO}_3$	70,000 mg/l $\text{CaCO}_3$	70,000 mg/l $\text{CaCO}_3$
Dureza Calcio	48,000 mg/l $\text{CaCO}_3$	50,000 mg/l $\text{CaCO}_3$	48,000 mg/l $\text{CaCO}_3$
Alcalinidad a la Fenolftaleína	No presenta	No presenta	No presenta
Alcalinidad Total	360 mg/l $\text{CaCO}_3$	360 mg/l $\text{CaCO}_3$	360 mg/l $\text{CaCO}_3$
Cloruros	118,000 mg/l $\text{Cl}^-$	118,000 mg/l $\text{Cl}^-$	118,000 mg/l $\text{Cl}^-$



Manganeso	39.4 mg/l Mn	43.8 mg/l Mn	48.1 mg/l Mn
-----------	--------------	--------------	--------------

En esta tabla se muestran los resultados de la caracterización del agua de proceso normal en comparación con la misma agua sometida a procesos de filtración y esterilización.

### 3.2 Caracterización de las muestras de acero API-5LX52

Se recortaron muestras de un ducto comercial de acero al carbón para transporte de hidrocarburos grado **API-5LX52** de **36"** (91.4 cm) de diámetro y **0.902"** (2.03 cm) de espesor, utilizado en la red de ductos de PEMEX Exploración y Producción, cuya composición fue determinada en la Facultad de Química de la UNAM mediante la técnica de Espectrometría de Masas (**Tabla No. 5**):

**Tabla No. 5. Composición del acero al carbón bajo estudio.**

Especificaciones	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Mo%	Ni%
API-5LX52	0.2101	0.2097	0.648	0.000	0.013	0.222	0.2215	0.0451

Especificación	Al%	Co%	Cu%	Nb%	Ti%	V%	Pb%	Fe%
API-5LX52	0.007	0.0097	0.0768	0.000	0.0028	0.0023	0.0055	98.3

En esta tabla se muestran los porcentajes de los compuestos que integran la muestra de acero al carbón API-5LX52 estudiada.

La **tabla No. 6** presenta las composiciones máximas o límites del acero bajo estudio, según la norma **API 5L**, para la especificación **PSL 2 (API, 1)**, considerando los elementos **C, Mn, P y S**; y dado que no se exceden estos valores, se puede considerar que el ducto cumple con los requerimientos normativos solicitados por PEMEX Exploración y Producción.

**Tabla No. 6. Composición de los aceros API 5L según Norma**

Grado API	% en peso máximo				
	C	Mn	P	S	Ti



API-5LX52	0.22	1.40	0.025	0.015	0.04
-----------	------	------	-------	-------	------

Límites máximos permisibles en porcentaje en peso de los elementos presentes en un acero API-5LX52.

Se maquinaron 4 muestras cilíndricas de 1 cm. de diámetro de este acero, las cuales se montaron en resina y fueron pulidas a espejo al desbastarlas sucesivamente mediante lijas abrasivas números 180, 200, 320, 400, 600 y 1200 y finalmente pulidas con alúmina de 3  $\mu\text{m}$ .

### 3.3 Desarrollo de consorcios bacterianos aerobios, sobre superficies limpias y corroídas de un acero API-5LX52

Como ya fue comentado, de manera previa a este trabajo de tesis, fueron aisladas e identificadas bacterias denominadas *Marinobacter hydrocarbonoclasticus*, provenientes del consorcio bacteriano contenido en el agua de proceso de la Planta Deshidratadora "Ágata", ubicada en el municipio de Moloacán, Veracruz, del Activo Integral Cinco Presidentes.

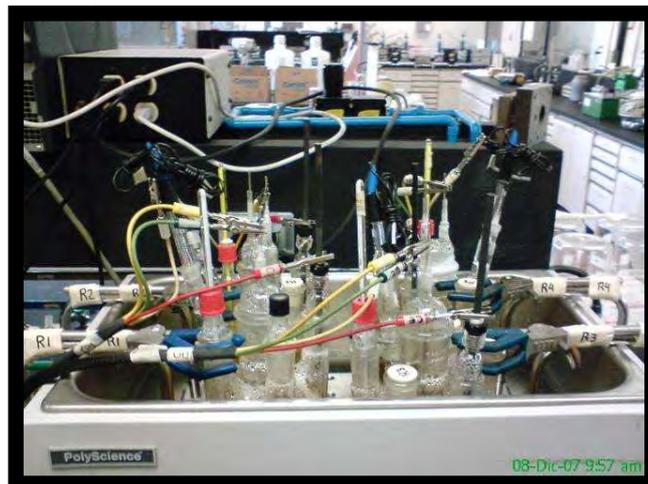
Se tomaron las 4 muestras cilíndricas de acero **API-5LX52** de 1 cm. de diámetro y de 1 cm. de altura; 2 de las cuales fueron pulidas a espejo (**figura No. 10**), y las 2 restantes, pulidas a espejo y oxidadas deliberadamente durante 2 días dentro del agua de proceso. Estas muestras fueron introducidas en reactores de vidrio (celdas electroquímicas) que a su vez se encontraban sumergidos parcialmente dentro de un baño María a 37° C (temperatura óptima para este tipo de bacterias). Cada reactor contaba con un termómetro, un electrodo de Calomelanos (electrodo de referencia), un electrodo de grafito (contra-electrodo) y una muestra de acero **API-5LX52** (electrodo de trabajo), la cual fue sostenida por una alambre de acero y aislada con resina, dejando expuesta sólo la cara inferior de 0.7854  $\text{cm}^2$ . **Figuras Nos. 11, 12 y 13.**

**Figura No. 10. Proceso de pulido a espejo de las muestras de acero API-5LX52.**



En esta figura se aprecia el equipo utilizado para pulir a espejo las muestras de acero API-5LX52.

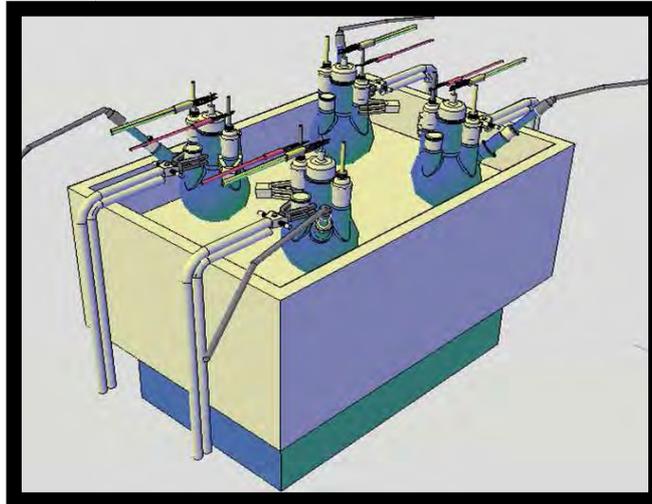
Figura No. 11. Arreglo de las celdas electroquímicas.



En la fotografía se aprecian las cuatro celdas electroquímicas utilizadas durante la experimentación, sumergidas parcialmente en un Baño María a 37 °C.

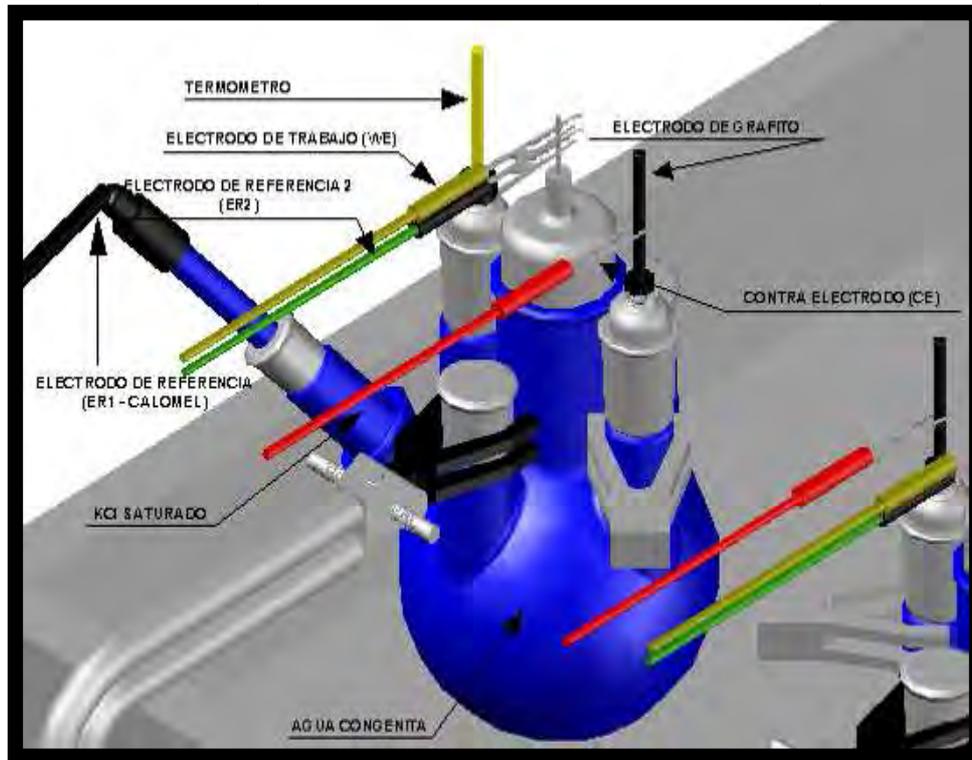


**Figura No. 12. Esquema del arreglo de las celdas electroquímicas.**



**En la figura se aprecia el esquema de las cuatro celdas electroquímicas utilizadas durante la experimentación.**

**Figura No. 13. Esquema de una celda electroquímica con sus componentes**



En la figura se aprecia el esquema de una celda electroquímica con sus componentes indicados a detalle.

Una vez instaladas las celdas electroquímicas dentro del baño María, se acoplaron a un **potenciostato marca Solartron modelo SI 1280B** y a un **multiplexor Solartron modelo 1281** con 4 canales activos, uno por cada celda (**Figura No. 14**). Se inocularon 2 de ellas (R2oxidado y R4pulido) con bacterias *Marinobacter hydrocarbonoclasticus* (**Figura No. 15**) y los dos restantes (R1oxidado y R3pulido) sirvieron como testigos.

**Figura No. 14.** Equipo para la realización de pruebas electroquímicas



En la fotografía se puede apreciar el potencióstato marca Solartron modelo SI 1280B y el multiplexor Solartron modelo 1281.

Figura No. 15. Inoculación de celdas electroquímicas en un ambiente estéril



En la fotografía se puede apreciar las 2 celdas electroquímicas luego de ser inoculadas con bacterias *Marinobacter hydrocarbonoclasticus*.

Durante los tres primeros días de conteo de colonias, realizados cada 12 horas en una cámara cuenta- colonias, fue detectado que la cantidad de nutrientes presente en el agua de proceso sólo



era suficiente para mantenerlas viables durante unas cuantas horas, ya que no había un aporte de nutrientes constante al ser un sistema cerrado, por lo que se optó por añadir estos nutrientes a los reactores y volver a inocular las bacterias en el día cuatro (07 de diciembre de 2007). Una vez inoculados los reactores, se procedió a tomar las muestras iniciales (tiempo cero) y a sembrarlas en cajas Petri por duplicado, las cuales fueron colocadas en una incubadora a 37°C durante 12 horas (**figura No. 16**). Después de estas 12 horas de crecimiento, se procedió a contar las colonias presentes en el tiempo cero y a tomar las muestras de los reactores para el siguiente tiempo (12 horas), las cuales a su vez fueron sembrarlas en cajas Petri por duplicado e incubadas por 12 horas a 37°C; y así sucesivamente, **hasta un tiempo total de 84 horas** (10 de diciembre de 2007); agregando nuevamente nutrientes cuando el número de colonias viables disminuía significativamente con el fin de evitar que la biopelícula se perdiera. Por lo tanto, **durante 84 horas** se pudo mantener una población viable de bacterias que formaron una biopelícula estable sobre las superficies metálicas expuestas de acero **API-5LX52 (Tablas Nos. 7 y 8 y Figuras Nos. 17 y 18)**. Al mismo tiempo, se midió de manera continua la Resistencia a la polarización de las muestras ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) y su velocidad de corrosión (**MPY**) mediante la técnica de **Espectroscopia de impedancia electrónica (EIS)**. **Figura No. 19.**

**Figura No. 16. Siembra de bacterias a diferentes tiempos.**



En las fotografías se puede apreciar la siembra de bacterias tomadas del agua de proceso presente en las celdas electroquímicas a diferentes tiempos y las colonias viables de bacterias *Marinobacter hydrocarbonoclasticus* obtenidas.

Tabla No. 7. Desarrollo bacteriano con respecto al tiempo para una muestra oxidada

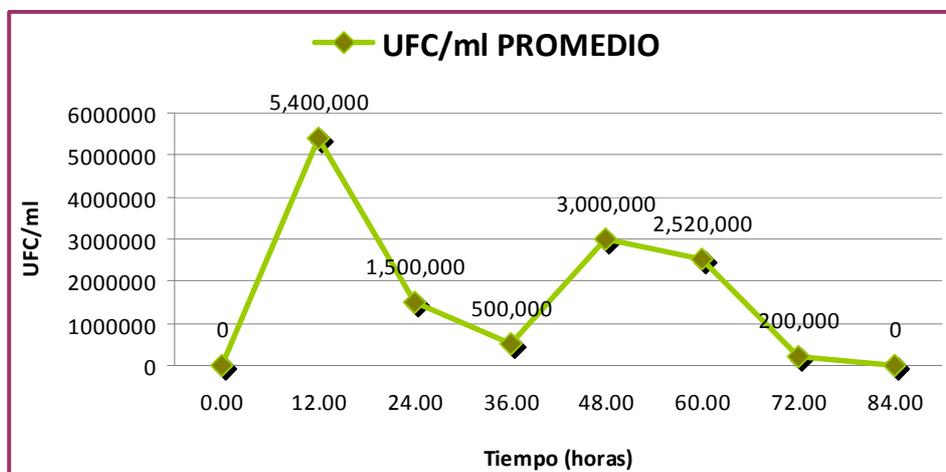
TIEMPO (HORAS)	FECHA	NIVEL DE APRECIACIÓN	UFC/ml PROMEDIO
0	07/12/2007	N/D	0
12	07/12/2007	$540 \times 10^4$	5400000
24	08/12/2007	$150 \times 10^4$	1500000
36	08/12/2007	$50 \times 10^4$	500000
48	09/12/2007	$300 \times 10^4$	3000000
60	09/12/2007	$252 \times 10^4$	2520000



72	10/12/2007	20 X 10 <sup>4</sup>	200000
84	10/12/2007	N/D	0

Se indica el número de colonias viables en UFC/ml de bacterias *Marinobacter hydrocarbonoclasticus* con respecto al tiempo en la celda electroquímica que contiene la muestra oxidada.

Figura No. 17. Gráfica de desarrollo bacteriano con respecto al tiempo (muestra oxidada).



Se indica el número de unidades formadoras de colonias de *Marinobacter hydrocarbonoclasticus* por mililitro de solución en la celda electroquímica que contiene la muestra oxidada, con respecto al tiempo.

Tabla No. 8. Desarrollo bacteriano con respecto al tiempo para una muestra pulida

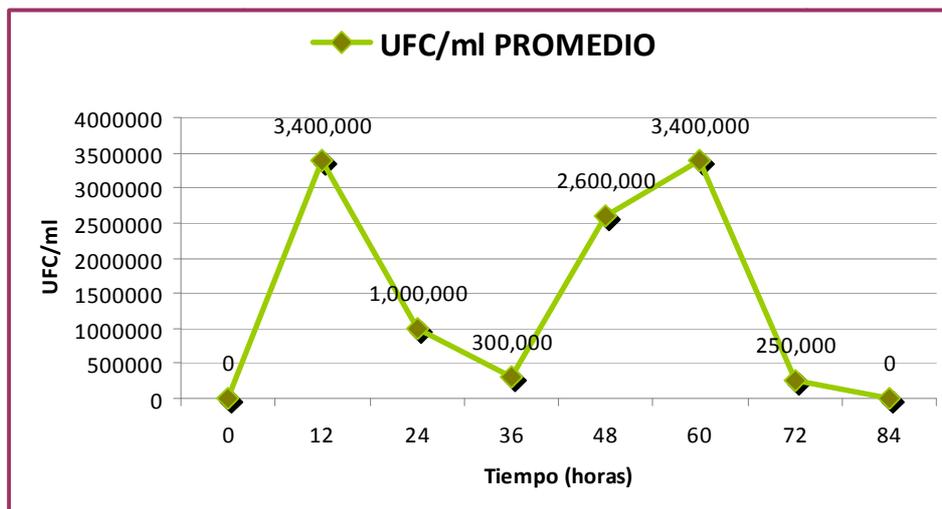
TIEMPO (HORAS)	FECHA	NIVEL DE APRECIACIÓN	UFC/ml PROMEDIO
0	07/12/2007	N/D	0
12	07/12/2007	340 X 10 <sup>4</sup>	3400000
24	08/12/2007	100 X 10 <sup>4</sup>	1000000
36	08/12/2007	30 X 10 <sup>4</sup>	300000



48	09/12/2007	260 X 10 <sup>4</sup>	2600000
60	09/12/2007	340 X 10 <sup>4</sup>	3400000
72	10/12/2007	25 X 10 <sup>4</sup>	250000
84	10/12/2007	N/D	0

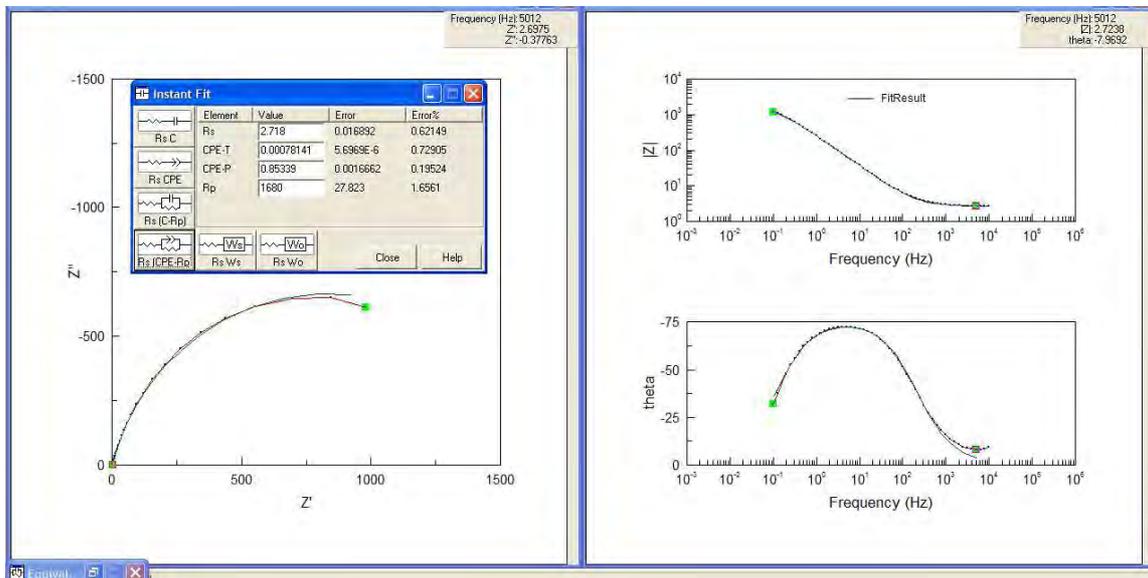
Se indica el número de colonias viables en UFC/ml de bacterias *Marinobacter hydrocarbonoclasticus* con respecto al tiempo en la celda electroquímica que contiene la muestra pulida.

Figura No. 18. Gráfica de desarrollo bacteriano con respecto al tiempo (muestra pulida).



Se indica el número de unidades formadoras de colonias de *Marinobacter hydrocarbonoclasticus* por mililitro de solución en la celda electroquímica que contiene la muestra pulida, con respecto al tiempo.

Figura No. 19. Carátulas del programa informático Zview utilizado para determinar los valores de Resistencia a la polarización ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) y Velocidad de corrosión (MPY) a través del método de EIS.



En la figura se aprecian las carátulas del programa informático Zview con los gráficos de Nyquist y Bode de la muestra y su ajuste a un circuito equivalente para determinar los valores de Resistencia a la polarización ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) y velocidad de corrosión (MPY).

Como ya se mencionó, mediante la técnica de EIS se obtuvieron los valores de la Resistencia a la Polarización ( $R_p$ ) de las muestras en unidades de  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , necesarios para hacer uso de la ecuación de Stern-Geary, a fin de determinar la densidad de corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ), tomando para ello un valor de la constante de la ecuación  $B=26 \text{ mV}$  (considerando las constantes de Tafel  $ba$  y  $bc$  de  $120 \text{ mV/década}$ ). Esta consideración fue hecha debido a que la mayor parte de las pendientes de Tafel oscilan entre valores de  $60$  y  $120 \text{ mV/década}$ , de donde se ha optado por hacer una aproximación suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor. Así, se obtiene una  $B=26 \text{ mV}$  ( $0.026 \text{ V}$ ) que puede emplearse con reserva, pero que al aplicarla a un estudio, nos proporcionará valores de velocidad de corrosión comparables y éstos serán al menos del mismo orden de magnitud que si se emplearan las pendientes de Tafel reales, pudiéndose determinar si en realidad la velocidad de corrosión esta aumentando con el tiempo (Rodriguez, 2000).



$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3 (b_a + b_c)} \frac{I}{R_p} = \frac{B}{R_p}$$

Los valores de  $I_{\text{corr}}$  son determinados en unidades de  $A/cm^2$  y haciendo las conversiones necesarias se obtiene el valor de la  $V_{\text{corr}}$  en unidades de milésimas de pulgada por año (**MPY**).

De los resultados obtenidos, se pudo apreciar que en los reactores que no fueron inoculados, la resistencia a la polarización (**Rp**) no varió de manera significativa a través de todo el estudio ( $\leq 500$  **Ohms** en promedio, tanto a la alza, como a la baja), de manera que sus valores iniciales y finales fueron prácticamente idénticos. En cambio, en los reactores inoculados, la resistencia a la polarización presentó una clara tendencia a disminuir (en el orden de **1000 a 1500 Ohms**) sin que se revirtiera esta tendencia, lo cual se tradujo en un aumento significativo en la velocidad de corrosión de aproximadamente **2 MPY** (Tablas Nos. 9 y 10 y figuras Nos. 20 y 21).

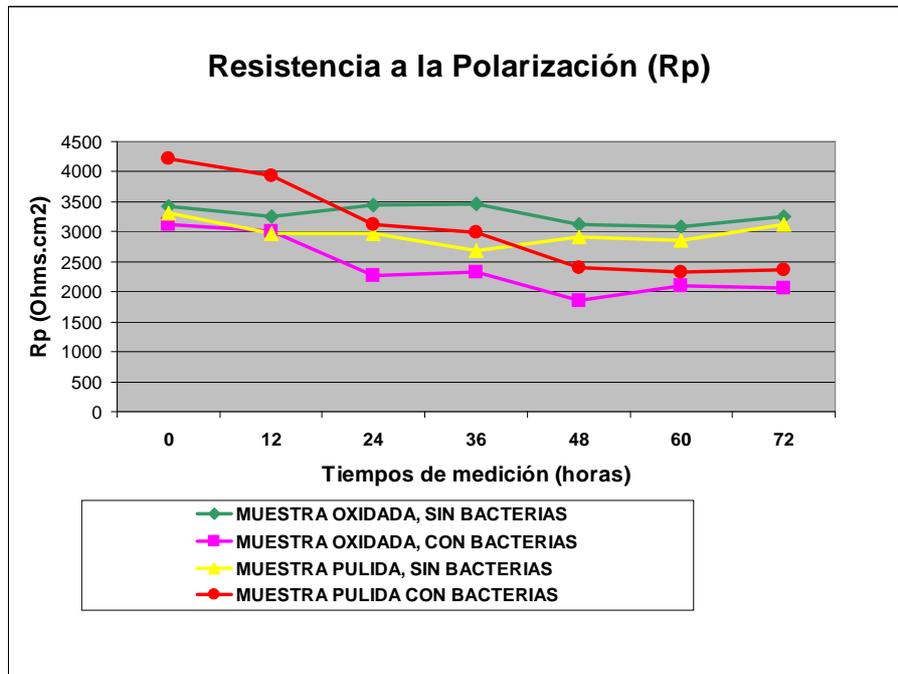
**Tabla No. 9. Resultados de resistencia a la polarización (Rp) a diferentes tiempos obtenidos por el método de EIS.**

CELDA ELECTROQUÍMICAS	R p 0 Horas (Ohm.cm <sup>2</sup> )	R p 12 horas (Ohm.cm <sup>2</sup> )	R p 24 horas (Ohm.cm <sup>2</sup> )	R p 36 horas (Ohm.cm <sup>2</sup> )	R p 48 horas (Ohm.cm <sup>2</sup> )	R p 60 horas (Ohm.cm <sup>2</sup> )	R p 72 horas (Ohm.cm <sup>2</sup> )
MUESTRA OXIDADA SIN BACTERIAS	3,424.00	3,427.00	3,437.40	3,461.40	3,128.40	3,079.40	3,255.80
MUESTRA OXIDADA CON BACTERIAS	3,125.90	2,998.90	2,259.60	2,334.60	1,859.50	2,106.10	2,068.90
MUESTRA PULIDA SIN BACTERIAS	3,316.50	2,975.70	2,976.10	2,676.10	2,904.20	2,855.10	3,113.10
MUESTRA PULIDA CON BACTERIAS	4,212.50	3,935.15	3,118.50	2,988.65	2,398.40	2,322.90	2,367.90

Se presentan los valores de Rp de las 4 celdas electroquímicas utilizadas, conteniendo muestras de acero API-5LX52 pulidas y oxidadas, con bacterias y sin bacterias



Figura No. 20. Gráfica de tendencia de la Resistencia a la Polarización.



Se puede observar la tendencia de la resistencia a la polarización a disminuir en las muestras de las celdas en donde fueron inoculadas bacterias y hubo formación de biopelícula.

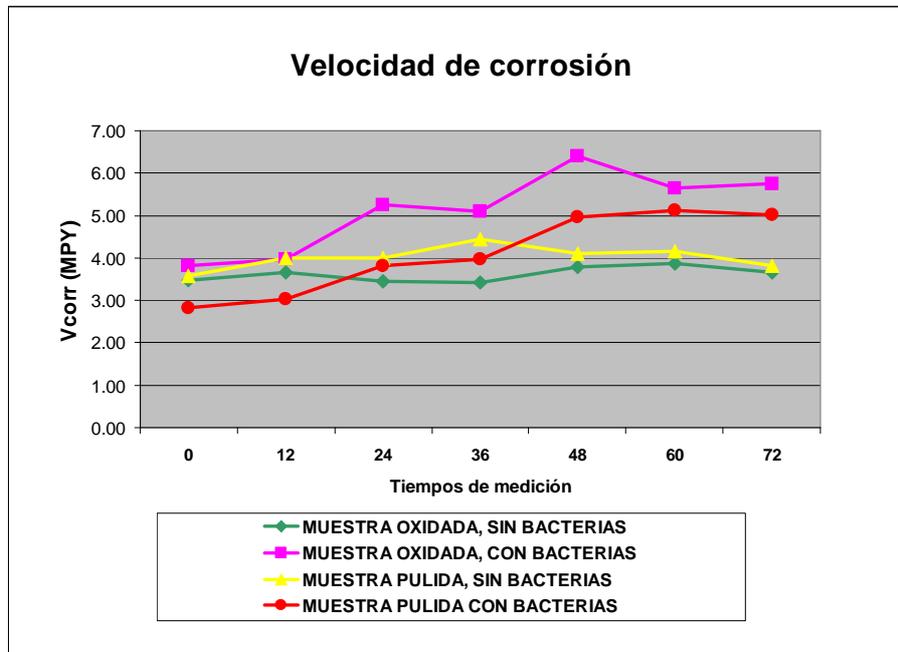
Tabla No. 10. Resultados de velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) obtenidos a diferentes tiempos por el método de EIS.

CELIDAS ELECTROQUÍMICAS	Vcorr 0 horas (MPY)	Vcorr 12 horas (MPY)	Vcorr 24 horas (MPY)	Vcorr 36 horas (MPY)	Vcorr 48 horas (MPY)	Vcorr 60 horas (MPY)	Vcorr 72 horas (MPY)
MUESTRA OXIDADA SIN BACTERIAS	3.47	3.66	3.46	3.43	3.80	3.86	3.65
MUESTRA OXIDADA CON BACTERIAS	3.80	3.96	5.26	5.09	6.39	5.64	5.74
MUESTRA PULIDA SIN BACTERIAS	3.58	3.99	3.99	4.44	4.09	4.16	3.82
MUESTRA PULIDA CON BACTERIAS	2.82	3.02	3.81	3.98	4.96	5.12	5.02

Se presentan los valores de  $V_{corr}$  de las 4 celdas electroquímicas utilizadas, conteniendo muestras de acero API-5LX52 pulidas y oxidadas, con bacterias y sin bacterias



Figura No. 21. Gráfica de tendencia de la Velocidad de corrosión obtenida mediante EIS.



Se puede observar la tendencia de la velocidad de corrosión a incrementarse en las celdas en donde fueron inoculadas bacterias y hubo formación de biopelícula.

### 3.4 Inspección de las superficies corroídas mediante microscopia Electrónica de Barrido Ambiental

Para la observación de las muestras utilizadas en este trabajo y los productos de corrosión generados durante las pruebas electroquímicas, se utilizó un **Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental o SEM (de Scanning Electron Microscopy)** marca Philips, modelo XL-30 ESEM, acoplado con un **espectrómetro de dispersión de energía EDX (figura No. 22)**. Este microscopio usa electrones en lugar de luz para barrer la muestra y formar una imagen tridimensional, la cual es proyectada en un monitor de computadora. Tiene una gran profundidad de campo, lo cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra, también produce imágenes de alta resolución, lo cual significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas hasta con una magnificación de 120000x.



**Figura No. 22. Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental (SEM).**



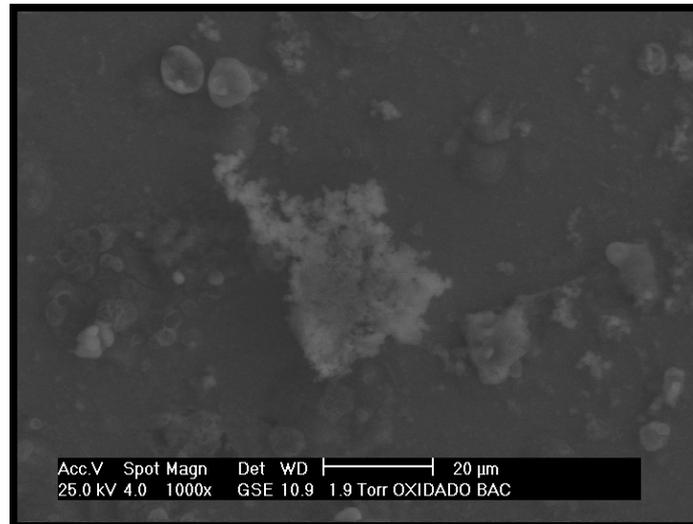
**En la fotografía se aprecian los componentes del equipo de Microscopia Electrónica utilizado en este estudio.**

Este tipo de microscopio también permite observar muestras no conductoras sin cubrir y puede utilizarse para observar muestras hidratadas (como tejidos biológicos) o realizar experimentos de cristalización de sales.

En la observación hecha en el microscopio electrónico de las muestras de acero **API-5LX52** con una magnificación de **1000x**, se pudo apreciar al decapar las muestras (retirando el óxido y material biológico por inmersión en un medio ácido), que en donde hubo formación de biopelícula el ataque al metal había sido principalmente por un mecanismo de **corrosión localizada (picadura)**, tal y como se aprecia en las **figura Nos. 23, 24, 25 y 26**.

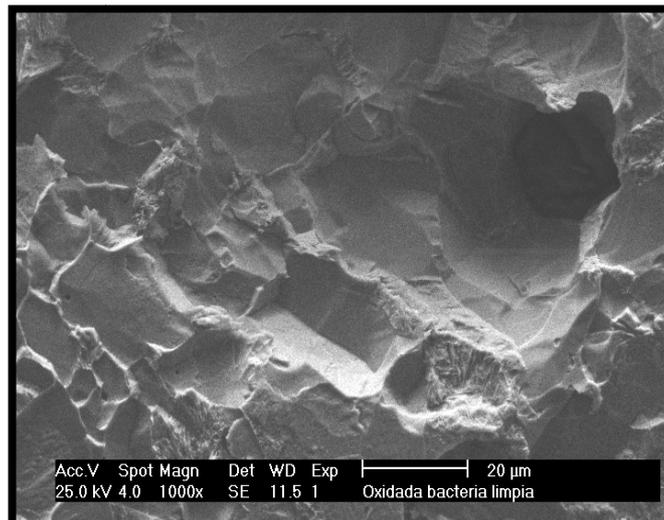


Figura No. 23. Muestra Oxidada con Bacterias



Micrografía por SEM de la muestra oxidada, con bacterias, en donde se pueden apreciar productos de corrosión, microorganismos y sales cristalizadas.

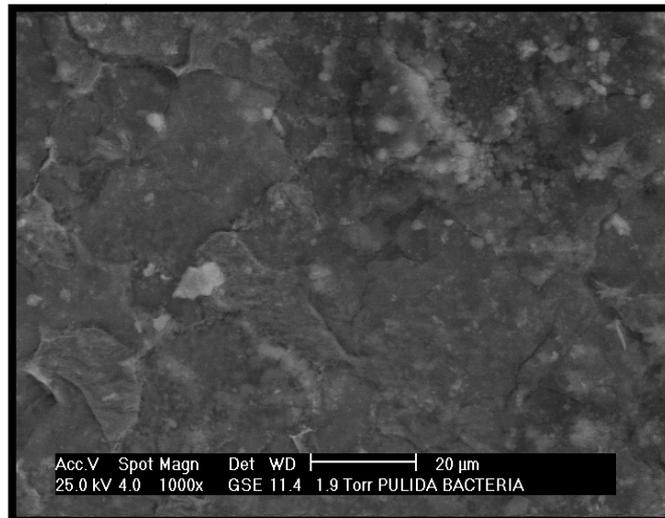
Figura No. 24. Muestra Oxidada con Bacterias, decapada





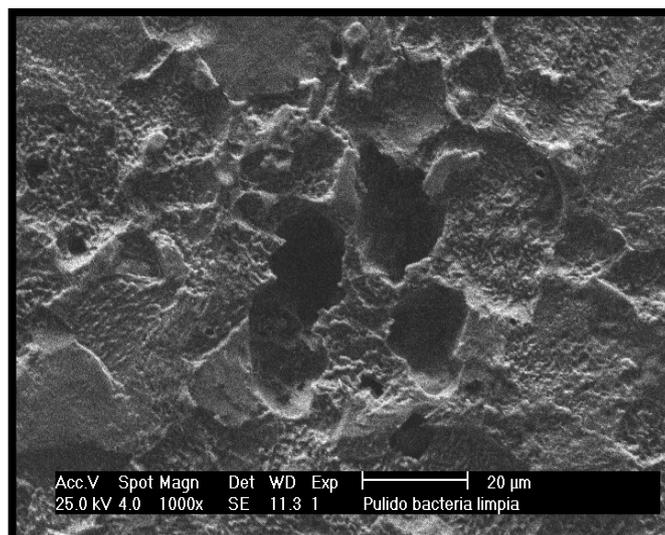
Micrografía por SEM de la muestra oxidada, con bacterias y decapada, en donde se puede apreciar un ataque del metal por picadura.

Figura No. 25. Muestra Pulida con Bacterias



Micrografía por SEM de la muestra pulida, con bacterias, en donde se pueden apreciar productos de corrosión, microorganismos y sales cristalizadas.

Figura No. 26. Muestra Pulida con Bacterias, decapada

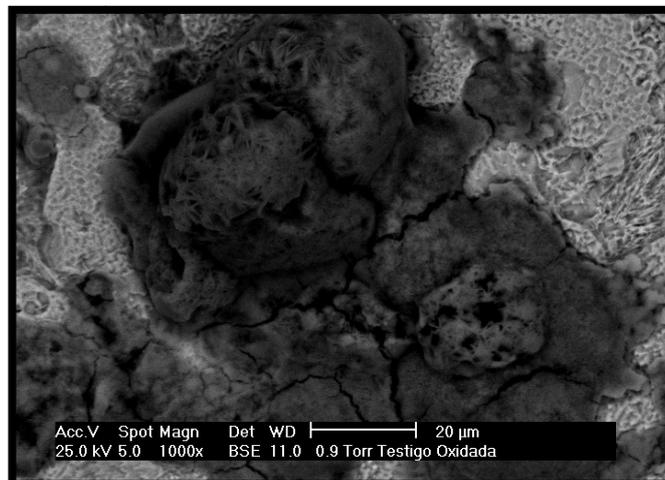




Micrografía por SEM de la muestra pulida, con bacterias y decapada, en donde se puede apreciar un ataque del metal por picadura.

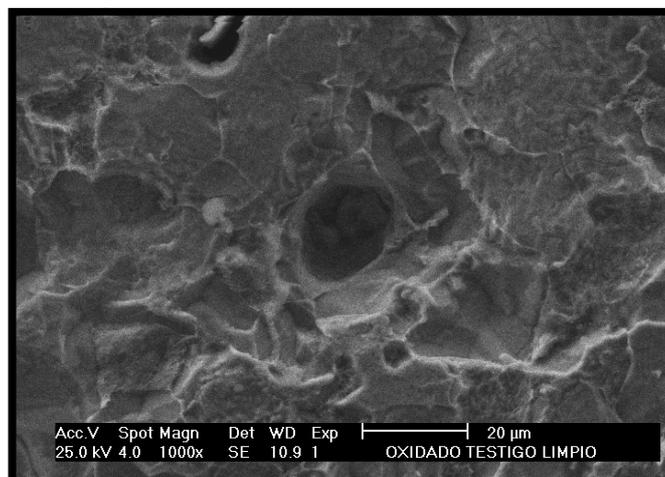
En cambio, en las muestras en donde **no hubo bacterias presentes**, se observó al decapar que el ataque al metal había sido principalmente a través de un mecanismo de **corrosión generalizada** (figuras Nos. 27, 28, 29 y 30).

Figura No. 27. Muestra Oxidada sin bacterias



Micrografía por SEM de la muestra oxidada, sin bacterias, en donde se pueden apreciar productos de corrosión y sales cristalizadas.

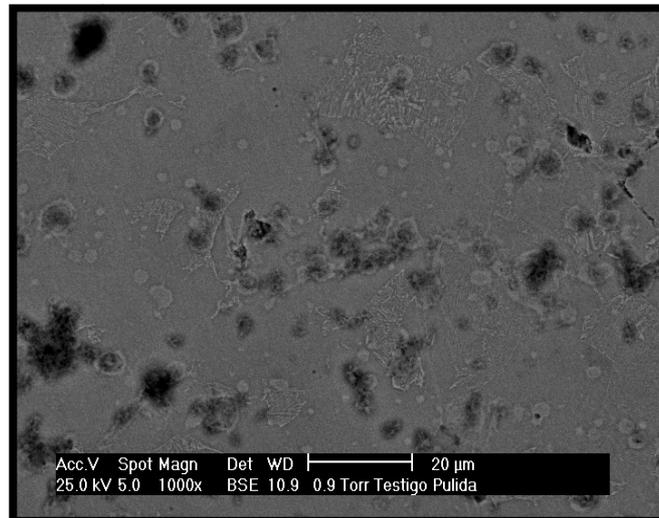
Figura No. 28. Muestra Oxidada y Decapada sin bacterias





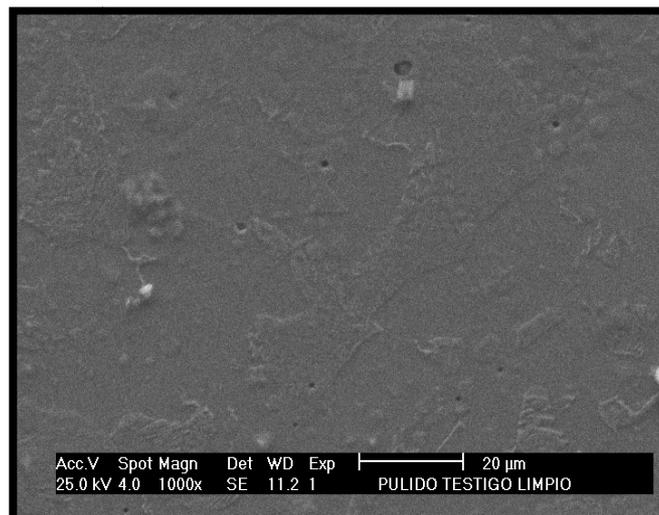
Micrografía por SEM de la muestra oxidada, sin bacterias y decapada, en donde se puede apreciar corrosión generalizada.

Figura No. 29. Muestra Pulida sin bacterias



Micrografía por SEM de la muestra pulida, sin bacterias, en donde se pueden apreciar productos de corrosión y sales cristalizadas.

Figura No. 30. Muestra Pulida y Decapada sin bacterias



Micrografía por SEM de la muestra pulida, sin bacterias y decapada, en donde se puede



apreciar que no existe evidencia de procesos  
corrosivos significativos.



## CONCLUSIONES



## CONCLUSIONES

Se cumplió con el objetivo de promover en laboratorio el desarrollo de cepas bacterianas de *Marinobacter hydrocarbonoclasticus* durante un periodo de 84 horas; tanto sobre superficies limpias (pulidas a espejo), como corroídas (pulidas a espejo y oxidadas en agua de proceso) de muestras de acero **API-5LX52**; determinándose en este trabajo de tesis la influencia de la biopelícula formada, sobre la velocidad de corrosión de la superficie expuesta de estas muestras determinada mediante **Espectroscopia de Impedancia Electroquímica**; observándose que en las muestras de acero **API-5LX52** en donde hubo formación de biopelícula, la resistencia a la polarización presentó una clara tendencia a disminuir en un orden de **1000 a 1500 Ohms**, lo cual se tradujo en un aumento significativo en la velocidad de corrosión de aproximadamente **2 MPY**; obteniéndose los mayores valores en las muestras cuyas superficies habían sido corridas de manera previa a la realización de las pruebas electroquímicas.

En lo que respecta a las muestras en donde no fueron inoculadas bacterias (y por lo tanto no hubo formación de biopelícula), se pudo observar que no se presentaron variaciones significativas en los valores de la resistencia a la polarización ( $\leq 500$  Ohms en promedio, tanto a la alza, como a la baja), teniéndose valores prácticamente iguales al inicio y al final de las pruebas electroquímicas.

Al correlacionar la evidencia obtenida en el **Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental** a una magnificación de **1000x** de las muestras de acero **API-5LX52** en donde hubo formación de biopelícula, con la de los testigos en donde no hubo tal formación, se pudo apreciar una vez retirados los productos de corrosión y el material biológico en las primeras, que el ataque al metal había sido principalmente por un mecanismo de corrosión localizada (picaduras). En cambio, en muestras en donde no hubo microorganismos presentes, se observó principalmente un fenómeno de corrosión generalizada.

Durante los estudios de **Espectroscopia de Impedancia Electroquímica** realizados para obtener la resistencia a la polarización, se propusieron varios modelos de circuitos eléctricos equivalentes a fin de discriminar y medir los componentes resistivos, capacitivos e inductivos de la interfase metal-solución y tratar de representar las resistividades del medio, de la capa de óxido, de la biopelícula y



el comportamiento de la doble capa electroquímica; pero en la práctica resultó muy difícil de modelar, dado que una biopelícula discontinua no se comporta, por ejemplo, como una película orgánica de recubrimiento, ya que constituye una interfase compleja de espesor variable en toda su superficie y con muy poca densidad en su interior, por lo que se tuvo que utilizar un “elemento de fase constante” que representaba la combinación de varios elementos eléctricos con el fin de ajustarse al espectro de impedancias medido y obtener el valor deseado de resistencia a la polarización, a partir del cual pudo calcularse la velocidad de corrosión de la muestra.

Del análisis fisicoquímico realizados al agua de proceso en donde proliferan las bacterias ***Marinobacter hydrocarbonoclasticus***, se pudo concluir que se trataba de un agua extremadamente salina con propiedades corrosivas e incrustantes, lo cual fue determinante para seleccionar el medio de cultivo mas adecuado para poder reproducir y mantener viables las colonias utilizadas en este estudio.

Para experimentos posteriores, se propone estudiar el comportamiento de un consorcio bacteriano tal y como se presenta de manera natural en el agua congénita y de proceso, y no el de una sola cepa bacteriana, a fin de determinar la influencia de la totalidad de los microorganismos presentes sobre la velocidad de corrosión de este tipo de acero, mediante el desarrollo de nuevos medios de cultivo que permitan su conservación y reproducción en el laboratorio.

Durante los 3 primeros días de experimentación, fue detectado a través de los conteos de colonias de bacterias, que la cantidad de nutrientes presentes en el agua de proceso no era suficiente para mantenerlas viables en un sistema cerrado sin aporte de nutrientes.

Este tipo de corrosión microbiológica puede ser prevenida mediante la aplicación de biocidas, por lo que resulta necesario identificar primero los microorganismos presentes en los ductos e instalaciones de producción de cada sitio en particular, para posteriormente seleccionar el más adecuado y la dosis a aplicar.



# BIBLIOGRAFÍA



## BIBLIOGRAFÍA

1. API Specification 5L forty-second Edition (January 2000).
2. La Investigación en el IMP, Publicación de Divulgación (2000).
3. Ávila, Javier / Genescá, Joan; Mas allá de la Herrumbre I; Fondo de Cultura Económica; México; 1995.
4. Ávila, Javier / Genescá, Joan; Mas allá de la Herrumbre II; Fondo de Cultura Económica; México; 1995.
5. Ávila, Javier / Genescá, Joan; Mas allá de la Herrumbre III; Fondo de Cultura Económica; México; 1995.
6. Borestein S.W. Microbiologically Influenced Corrosion. Handbook. New York. 1994.
7. Videla H. A. Manual of Biocorrosión. Florida USA. Lewis Publishers. 1996.
8. D. H. Pope and J. G. Stroecker, Microbiologically Influenced Corrosion, Process Industries Corrosion: The Theory and Practice (B. J. Moniz and W. I. Pollack, eds.). NACE, Houston, 1986.
9. Dreeszen Paula H. Biofilm, Edstrom Industries Inc. Second Edition, June 2003.
10. Wood J. D. Microbial Corrosion, Industrial Corrosion (Course notes), Center for professional advancement, East Brunswick, NJ, 1994.
11. Edyvean R.G., Videla H.A. Biological Corrosion. USA. Interdisciplinary Science Reviews. 1991. Pp.16, 267.
12. Cabrera Lozano, Donaciano. Corrosión Microbiológica, Segunda Edición. México, D.F. UNAM, 2005.
13. O. Medina Custodio / A. Ortiz Prado / V.H. Jacobo Armendáriz / R. Schouwenaars Franssens. Corrosión Microbiológica en aceros de bajo carbono. México, D.F. UNAM, 2009.
14. Heitz H.E., Flemming C., Sand W. Microbially Influenced Corrosion of Materials. Montana, USA. Springer 1996.
15. Cottis R., Turgoose S. Electrochemical Impedance and Noise. Serie Corrosion Testing Made Easy. USA. NACE International. 1999.
16. Mendoza Flores, Juan / Durán Romero, Rubén / Genescá Llongueras, Joan; capítulo "Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión". Libro "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión". Facultad de Química, UNAM, 2002.



17. Rodríguez Gómez, Francisco Javier; Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de la velocidad de corrosión. Resistencia a la Polarización, Depto. Ing. Metalúrgica, Facultad Química, UNAM, México, 2000.
18. ASTM; Standard Practice G102-89 (Reapproved 2004); Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements; USA; 2004.
19. Pope D.H. A Study of Microbiologically Influenced Corrosion and a practical Guide for its Treatment and Prevention. Final report, EPRI CS-5495. Electric Power Research Institute. 1986.
20. Merck E., Manual de medios de cultivo. Darmstadt, Alemania. Ed. Merck. 1994.
21. Primera Jornada sobre Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión; Técnicas electroquímicas para el Control de la Corrosión; XVI Congreso Sociedad Mexicana de Electroquímica; Editor Juan Genescá Llongueras; UNAM; 2002.
22. Philip A. Schweitzer, P.E., Corrosion and Corrosion Protection Handbook, Marcel Dekker, New York, 1979.
23. Philip A. Schweitzer, P.E., Corrosion Engineering Handbook, Marcel Dekker, New York, 1996.
24. Cottis R.A., Turgoose S. Electrochemical Kinetics and Thermodynamics. USA. NACE International. 1998.
25. W. Peabody; Control of pipeline corrosion; Second Edition; Edited by Ronald L. Bianchetti; NACE International; USA; 2001.
26. Greef R., Peat R., Peter L.M., Pletcher D.; Robinson J., (Southampton Electrochemistry Group); Instrumental Methods in Electrochemistry; Ellis Horwood Ltd; UK.
27. Bard A.J., Faulkner L; Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications; John Wiley and Sons; Singapore; 1980.
28. J. R. Scully, Electrochemical Impedance, analysis and interpretation, Scully/Silverman/Kending editors.1993.
29. ASTM; Standard Practice G106-89; Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements; USA; 1999.
30. Cogger N.D., Evans N.J.; An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement, Technical Report No. 006; Solartron Instruments; USA; 1996.
31. Cogger N.D., Webb R.V.; Frequency Response Analysis, Technical Report No. 10; Solartron Instruments; USA.
32. Jones D.A.; Principles and Prevention of Corrosion; 2nd ed.; Prentice - Hall Inc.; USA; 1996.
33. Ingraham J.L., Ingraham C.A. Introducción a la microbiología. Vol.1 y 2. Barcelona. Ed. Reverte S.A. 2000.
34. Masfeld F. Polarization Resistance Measurement- Experimental Procedure and Evaluation of Test Data, in Electrochemical Techniques for Corrosion. Houston. R. Robain Editor. NACE. 1978.



35. Merck E., Manual de medios de cultivo. Darmstandt, Alemania. Ed. Merck. 1994.
36. NACE Field Monitoring of Bacterial Growth in Oilfield Systems. Standard TMO194-94. 1994.
37. Rajasekar A., Maruthamuthu S., Muthukumar N., Mohanan S., Subramanian P., Palaniswamy N. Bacterial Degradation of Naphtha and its Influence on Corrosion. Corrosion Science 47. 2005.
38. San Martín R.G. Microbiological Techniques to Evaluate Biocides in Secondary Recovery Systems. UMIST, UK. MsC. Disertation. 1999.
39. Treseder R.S. NACE Corrosion Engineers Reference Book. Second edition, Houston. NACE International. 1991.
40. Neil. D., Thompson G. Estudio económico en líneas de transmisión. Tesis (Doctorado) Ohio. 2000. Disponible en: <http://www.corrosioncost.com/pdf/gasliquid.pdf>