



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
MATERIALES – CORROSIÓN
FACULTAD DE QUIMICA

“INFLUENCIA DE LA DESULFOVIBRIO VULGARIS SOBRE LA EFICIENCIA DE UN
INHIBIDOR DE CORROSIÓN”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M. en I. CARLOS ALBERTO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

TUTOR
Dr. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ
Facultad de Química
Profesor de Carrera Titular "A" Tiempo Completo Definitivo

COMITÉ TUTOR
Dr. JUAN GENESCA LLONGUERAS
Facultad de Química
Profesor Carrera Titular "C" Definitivo

DR. HERMILO LEAL LARA
Facultad de Química
Profesor de Carrera Titular de TC

MÉXICO, D. F. JUNIO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Gonzalo Galicia Aguilar.

Secretario: Dr. Tezozomoc Pérez López.

Vocal: Dr. José Gonzalo González Rodríguez.

1 er. Suplente: Dr. Ricardo Galván Martínez.

2 do. Suplente: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez.

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

FACULTAD DE QUÍMICA EDIFICIO "D"
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

TUTOR DE TESIS:

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

FIRMA

ÍNDICE

Dedicatoria

Agradecimientos

Resumen

Objetivos

Introducción

Capítulo I. Inhibidores de corrosión

1. Introducción.	...2
1.1. Inhibidores de corrosión.	...2
1.2. Factores que afectan la acción de los inhibidores de corrosión.	...3
1.3. Degradación de los inhibidores de corrosión.	...4
1.3.1. Efecto de la temperatura.	...4
1.3.2. Efecto del pH.	...5
1.3.3. Efecto de los microorganismos.	...6
1.4. Mecanismos de acción de inhibidores.	...7
1.5. Evaluación de inhibidores de corrosión.	...11
1.5.1. Técnicas directas.	
1.5.2. Técnicas indirectas.	...12
1.5.2.1. Difusión de hidrógeno.	
1.5.2.2. Técnicas electroquímicas	
1.5.3. Pruebas de laboratorio.	...15
1.5.4. Pruebas alternativas.	...16
1.6. Inhibidores de corrosión utilizados en estructuras de acero.	...17

Capítulo II. Biodeterioro

2. Introducción.	...20
2.1. Biofilme.	...20
2.3. Biocorrosión y bioensuciamiento.	...20

2.3.1. Mecanismos de la interacción entre el bioensuciamiento y la corrosión.	...21
2.4. Corrosión influenciada por microorganismos (CIM).	...22
2.4.1. Bacterias relacionadas con CIM.	...22
2.4.2. Bacterias reductoras de metal.	...24
2.4.3. Bacterias oxidantes del azufre.	
2.4.4. Bacterias depositantes de metal.	
2.4.5. Bacterias productoras de Ácido, Limos (BPA) y Hongos.	...25
2.4.6. Bacterias Sulfatoredutoras.	...25
2.4.6.1. Género desulfovibrio.	...26
2.4.6.2. Fisiología y bioquímica de las bacterias sulfato reductoras.	...27
2.4.7. Morfología del ataque por microorganismos	...28
2.4.7.1. Tiger striping.	...28
2.4.7.2. Acanalamiento de picaduras.	...29
2.4.7.3. Tuberculación.	...30
2.4.8. Factores que influyen en CIM.	...30
2.4.9. Inhibición.	...32
2.4.10. Interpretación termodinámica de CIM.	...32
2.4.11. Crecimiento microbiano.	...35
2.5. Técnicas para el estudio del biodeterioro.	...36

Capítulo III: Ruido electroquímico

3. Introducción.	...39
3.1. Ventajas e inconvenientes del ruido electroquímico.	...40
3.2. Origen de ruido electroquímico en sistemas corrosivos.	...41
3.3. Modelo teórico del ruido electroquímico.	...43
3.4. Medición de ruido electroquímico.	...45
3.4.1. Configuración experimental para la medida de EN.	
3.4.2. Preparación de los electrodos de trabajo.	...49
3.4.2.1. Consideraciones generales	...49
3.4.2.1.1. Acabado superficial.	

3.4.2.1.2. Oxidación de la superficie.	...50
3.4.2.1.3. Depósitos en la superficie.	...50
3.4.2.1.4. Corrosión en resquicios y efecto de la línea de agua.	
3.4.3. Influencia del área.	...51
3.4.4. Asimetría de los electrodos de trabajo.	...54
3.4.5. Electrodoes específicos.	...55
3.5. Fuentes de ruido instrumental.	...56
3.6. Análisis de ruido electroquímico.	...59
3.6.1 Introducción.	
3.6.2. Análisis de los registros mediante inspección visual.	...60
3.6.2.1. Transitorios asociados a la corrosión.	...61
3.6.3. Análisis de EN mediante métodos estadísticos.	...64
3.6.3.1. Media.	...64
3.6.3.2. Varianza.	...65
3.6.3.3. Desviación estándar.	...66
3.6.3.4. Raíz cuadrática media.	...67
3.6.3.5. Momentos estadísticos.	...67
3.6.3.6. Sesgo.	...68
3.6.3.7. Curtosis.	...70
3.6.3.8. Coeficiente de variación.	...72
3.6.3.9. Índice de localización.	...73
3.6.3.10. Factor de Picaduras.	...74
3.6.3.11. Resistencia de Ruido.	...74
3.6.3.12. Suma y resta de señales de ruido.	...76
3.6.4. Análisis en el dominio espectral.	...78
3.6.4.1. Introducción al análisis de Fourier.	...79
3.6.4.2. Estimación la densidad de potencia espectral (PSD).	...80
3.6.4.3. Interpretación de los PSDs de señales de EN.	...81
3.6.4.1. Impedancia de ruido electroquímico.	...83
3.6.5 Análisis de EN mediante la trasformada de wavelets.	...80

3.6.5.1 Ventajas y desventajas de las wavelets.	...83
3.6.5.2 Empleo de wavelets en estudios de corrosión.	...84

Capítulo IV: Desarrollo experimental

Hipótesis	...86
4. Introducción.	... 87
4.1. Caracterización del acero de bajo carbono.	...87
4.2. Fabricación de probetas.	... 89
4.3. Dispositivos para el control de temperatura.	... 91
4.4. Crecimiento bacteriano	...92
4.4.1. Identificación.	...92
4.4.1.1. Aislamiento y preservación del cultivo puro.	...94
4.4.2. Preparación del material.	...94
4.4.3. Medios de cultivo.	...96
4.4.4. Curvas de crecimiento	...97
4.5. Evaluación del inhibidor de Corrosión	...100
4.6. Evaluación del efecto de <i>D. vulgaris</i> en el proceso de corrosión mediante ruido electroquímico	...102

Capítulo V: Resultados y discusión de resultados

5. Introducción.	...106
5.1 Evaluación del inhibidor de corrosión.	...108
5.1.1. Potencial a circuito abierto.	...108
5.1.2. Resistencia a la polarización lineal.	...111
5.1.3. Curvas de polarización.	...113
5.1.4. Velocidad de corrosión (Rp, Tafel y Curvas de polarización).	...117
5.1.5. Espectroscopia de impedancia electroquímica.	...119
5.1.5.1. Eficiencia del inhibidor de corrosión	...125
5.1.5.2. Isotermas de adsorción	...127
5.2. Curvas de crecimiento de <i>Desulfovibrio vulgaris</i>	...132

5.2.1. Curvas de crecimiento de <i>D.vulgaris</i> en presencia de Inhibidor de corrosión	...134
5.3. Análisis de ruido electroquímico de los sistemas en estudio.	...136
5.3.1. <i>D. vulgaris</i> en agua de mar sintética	...138
5.3.2. <i>D. vulgaris</i> en medio NACE	...144
5.3.3. <i>D. vulgaris</i> en medio Posgate	...148
5.3.4. <i>D. vulgaris</i> en agua de mar en presencia de 100 ppm de IM	...150
5.3.5. <i>D. vulgaris</i> en medio NACE en presencia de 100 ppm de IM	...152
5.3.6. <i>D. vulgaris</i> en medio Posgate en presencia de 100 ppm de IM	...154
5.4. Mecanismo de corrosión para acero AISI 1018 bajo condiciones anaerobias	...156
5.5 Mecanismo de corrosión para acero AISI 1018 en presencia de <i>D. vulgaris</i>157
5.6. Mecanismo de corrosión en presencia del inhibidor de corrosión y la BSR	...161
Conclusiones y Recomendaciones	...170
Bibliografía	...174

CON MUCHO CARIÑO DEDICO ESTE TRABAJO

A mi esposa Griscelda Zamora Duarte y a mis hijas Leonor y Natalia.

La fuente motriz de mí ser.

A mis Padres.

Con un testimonio de cariño y eterno agradecimiento por mi existencia. Por lo que soy y por todo el tiempo que les robé pensando en mí. Además por inculcarme con su ejemplo el sentido de responsabilidad y disposición por el trabajo, y ser un mejor individuo.

A la vida

A mi hermana Ricarda Luz Daniela

Son muchas preguntas

jamás encontraré respuesta

tu partida me dolerá toda la vida.

Te extraño...

A mi Abuelo Valente Rodríguez Fuentes

Como quisiera tenerte en mis brazos y escuchar tus sabias palabras.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos y con especial cariño al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez, primero por creer en mí, aceptándome bajo su dirección, lo que me trajo un sin número de enseñanzas, personales, profesionales y académicas. Le agradezco profundamente el gran apoyo intelectual compartido conmigo generosamente, ya que cada idea hizo de este trabajo de investigación cada vez mejor. Además le agradezco todo el tiempo invertido en mi persona, siempre apoyándome en momentos difíciles, escuchándome cada vez que fue necesario y enseñándome que las cosas son más sencillas de lo que aparentan. Profesor gracias por recordarme cada día el privilegio de hacer esta tesis.

A la Universidad Nacional Autónoma de México forjadora de espíritus, voluntades y conocimientos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca brindada para el desarrollo de este trabajo de investigación. Así como al departamento de Ingeniería Mecánica de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, por el apoyo brindado al colaborar en el proyecto Micromecánica de hueso.

A los miembros de mi jurado Dr. Gonzalo Galicia Aguilar, Dr. José Gonzalo González Rodríguez, Dr. Tezozomoc Pérez López y al Dr. Ricardo Galván Martínez. Por obsequiarme parte de su tiempo para la revisión de esta investigación. Sinceramente gracias.

Al Dr. Enrique Augusto Martínez Martínez por el afán de construir un mundo y darme las herramientas para florecer mi espíritu.

Al Dr. Armando Ortiz Prado por el apoyo brindado y los consejos de vida.

Al M. en C. Carlos Rodríguez Rivera por el apoyo brindado en mi estancia en el Laboratorio de Corrosión de la Facultad de Química de la UNAM.

A la C. Myriam Rodríguez Espinosa por todo el apoyo brindado dentro del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la UNAM

A los miembros del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM por su disponibilidad y amabilidad.

Al los miembros de la División de Ingeniería Mecatrónica de la UPVM por su apoyo y comprensión

A mi Familia por su cariño y apoyo en todo momento.

A mis amigos por estar a mi lado y por entenderme siempre.

“Lo importante en la vida no es el triunfo sino la lucha”.

Barón Pierre de Coubertin

RESUMEN

En la literatura se ha reportado la acción de *Desulfovibrio vulgaris* (*D. vulgaris*) sobre los procesos de corrosión en estructuras de acero, pero aún no queda claro el efecto que causan estos microorganismos sobre la eficiencia de inhibidores de corrosión y del crecimiento bacteriano. El objetivo de este trabajo de investigación es determinar el comportamiento de *D. vulgaris* en presencia de Imidazolina (IM) que actúa como inhibidor de corrosión en tres medios nutricionales deaireados (Medio NACE, Posgate y agua de mar sintética). Primeramente se acondicionaron las Bacterias Sulfato Reductoras (BSR,) las cuales ya habían sido aisladas y caracterizadas en los medios nutricionales, llevándose un control de 21 días. El ataque sobre el sustrato metálico fue observado mediante el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). Para evaluar la eficiencia y determinar la concentración óptima de IM se utilizaron las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización y extrapolación de Tafel. Mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE,) se estableció la estabilidad de IM en función del tiempo, además de haber determinado el proceso de adsorción de la imidazolina sobre el sustrato metálico aplicando el teorema de Langmuir.

La técnica de ruido electroquímico (EN) al no perturbar los sistemas de estudio, se utilizó para determinar la influencia de la BSR sobre la eficiencia del inhibidor de corrosión. Para ello se realizaron las curvas de crecimiento de *D. vulgaris* en tres medios nutricionales, donde se observaron las cuatro etapas de crecimiento. Los ensayos realizados en presencia del inhibidor de corrosión también se realizaron conjuntamente con las curvas de crecimiento.

El análisis de las fluctuaciones instantáneas del potencial y la corriente se analizaron en función de tiempo, establecido con ello el índice de localización parámetros (IL) y la resistencia al ruido (RN), con estos datos se diferenciaron tanto los mecanismos, así como la velocidad de corrosión de los sistemas de estudio. Sin embargo, es necesario aclarar que sólo se analizó el comportamiento del acero de bajo carbono AISI 1018, por lo que los resultados no pueden ser generalizados a otras aleaciones.

ABSTRACT

The action of *Desulfovibrio vulgaris* (*D. vulgaris*) during a corrosion process has been reported in literature, but the influence of Imidazoline (IM) in the formation of biofilms is not clear, as well as the effect of bacteria on the efficiency of corrosion inhibitors. The aim of this work is to determine the behavior of *D.vulgaris* in the presence of corrosion inhibitor (Imidazoline) and three nutrient medium, NACE, Posgate and artificial seawater. Therefore, the growth of *bacteria*, isolated and characterized from a morphological point of view, was monitored during 21 days, using the three deaerated culture medium. The attack was observed using Scanning Electron Microscopy (SEM). In order to evaluate the efficiency and determine optimum concentration corrosion inhibitor, Tafel extrapolation and polarization resistance was used. IM performance over time was studied by the technique of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), and free energy of adsorption was calculated, establishing the adsorption process according Langmuir's behavior and the stability of the passive film inhibitor on the metal substrate.

Applying the technique of electrochemical noise (EN) may determine the influence of the sulfate-reducing bacteria (SRB) in the efficiency of IM. Growth curves of *D. vulgaris* were made in three nutritional medium appreciating the four typical stages of growth. It should be noted that the EN tests with and without inhibitor were made in conjunction with their growth.

The analysis of the instantaneous fluctuations of the potential and current as a function of time, established the parameters location index (IL) and Noise Resistance (RN), which can differentiate corrosion mechanisms and rates that occur in our systems. However, it is necessary to clarify that only the behavior in low carbon steel was analyzed, so that the results cannot be generalized to other alloys.

OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar mediante técnicas electroquímicas la influencia de *Desulfovibrio vulgaris* sobre la eficiencia de la imidazolina que actúa como inhibidor de corrosión en el acero AISI 1018.

Objetivos particulares

- Determinar mediante técnicas electroquímicas la capacidad de formación de películas de inhibidores de corrosión, sobre la superficie del acero 1018 en presencia de *Desulfovibrio vulgaris* en distintos medios nutricionales.
- Evaluar mediante Ruido Electroquímico las fases de crecimiento de la bacteria en estudio, así como el seguimiento de la formación de biopelículas sobre la superficie del acero.
- Determinar la influencia de *Desulfovibrio vulgaris* sobre la corrosión del acero de bajo carbono AISI 1018 mediante Ruido Electroquímico, en presencia y ausencia de un inhibidor de corrosión.
- Proponer mecanismos de la influencia de *Desulfovibrio vulgaris* sobre la eficiencia de un inhibidor de corrosión de acero.

Introducción

Introducción.

Hoy en día no hay antecedentes que demuestren una metodología clara que integre todas las variables y etapas que deben considerarse en el tratamiento, evaluación y control de la corrosión en presencia de inhibidores. Aun cuando Centros de investigación, compañías de servicio y proveedoras de inhibidores de corrosión, han realizado programas de investigación en apoyo a establecer procedimientos estandarizados y prácticas de trabajo que mejoran la eficiencia de estas sustancias frente a la corrosión, aun muchas de las especificaciones de calidad, así como la selección de los inhibidores utilizados en campo, se realizan con base en la experiencia.

Las condiciones operativas imperantes en un sistema son de suma importancia para evaluar la eficiencia del inhibidor de corrosión. La naturaleza del metal y de la superficie expuesta, características del ambiente corrosivo (pH, temperatura y composición química), tipo de inhibidor, composición y concentración de éste, tipo de flujo (laminar o turbulento), o bien continuo o intermitente, efectos mecánicos, toxicidad y los efectos causados por los microorganismos presentes, contribuyen de manera directa o indirecta sobre la eficiencia de éstas sustancias.

El estudio de los inhibidores de corrosión se dirige principalmente a tres rubros de interés: la síntesis de éste, conocer su eficiencia protectora y determinar el mecanismo que actúa para inhibir la corrosión.

Los inhibidores por lo general afectan directamente la cinética de la corrosión metálica. Generalmente fenómenos de inducción, convección superficial y adsorción, son los mecanismos de acción retardadora de la corrosión, formando películas que no necesariamente son originadas por reacciones con el sustrato. Algunas de ellas son mono-moleculares, otras tienen espesores considerables, observándose a simple vista. Puede o no conocerse la naturaleza de las películas, unas son pasivas, otras provocan cambios en el medio produciendo precipitados protectores, o bien desactivan los constituyentes agresivos del sistema. Cuando al sistema metal/inhibidor se introducen microorganismos, adquiere un grado de complejidad mayor, ya que es posible que los productos excretados puedan disminuir la eficiencia del inhibidor, ya sea alterando la actividad corrosiva del medio, o bien, que inicien, faciliten o aceleren la reacción de corrosión sin modificar su naturaleza electroquímica del medio.

Algunos productos metabólicos (material polimérico extracelular microbiano, MPEM) excretados por ciertos microorganismos, se pueden adherir al sustrato metálico, formando un biofilme pegajoso, donde algunas células microbianas de bacterias y algas, encuentran un ambiente favorable para su desarrollo. Dentro de la biopelícula se lleva a cabo la corrosión influenciada por microorganismos, ya que es en esa zona donde se generan ambientes localizados que alteran las reacciones anódicas y catódicas, que introducen heterogeneidades en la superficie metálica y destruyen las películas protectoras, además de que se generan procesos de transferencia de masa debido a nutrientes, metabolitos y productos de corrosión.

El problema que se suscite dependerá del ambiente y de los microorganismos involucrados. No obstante, debe tomarse en consideración que la presencia de microorganismos en un sistema, no necesariamente es indicativo de que ellos son causa de problemas relacionados al deterioro de la aleación, ya que poblaciones de bacterias que causan problemas en un sistema específico, pueden ser inocuas en otro sistema diferente.

La corrosión influenciada por microorganismos (CIM), conocida también como corrosión biológica, corrosión influenciada biológicamente, corrosión microbiana o biocorrosión, se define como un proceso electroquímico donde la participación de microorganismos influye en la reacción de corrosión sin modificar la naturaleza electroquímica del medio.

Considerando al inhibidor de corrosión y los procesos electroquímicos causados por la presencia de microorganismos, resulta difícil su entendimiento, ya que los mecanismos sugeridos en sistemas tradicionales, no parecen útiles para explicar su comportamiento.

Generalmente los microorganismos son estudiados como poblaciones y no como células individuales, de forma que los efectos sinérgicos de los microorganismos, como su metabolismo y la velocidad de crecimiento, pueden explicar por qué ciertas interfases metal/solución cambian cuando éstos se encuentran presentes. Sin embargo, el factor clave para la alteración de las condiciones de la superficie metálica, y con esto el incremento y/o retardo de la velocidad de corrosión, es el biofilme formado en el sustrato metálico, el cual es controlado mediante el uso de biocidas y biostatos ya que modifican el crecimiento bacteriano.

CIM es un problema creciente en la industria del petróleo y de gas. Millones de dólares se gastan cada año sobre la reducción de este tipo de corrosión. Algunos microorganismos como es el caso de las bacterias sulfato-reductoras (BSR), influyen de manera directa en los procesos de

corrosión, ya que son bacterias anaerobias que reducen el sulfato a sulfuro, produciendo H_2S , el cual es un agente que en presencia de agua es corrosivo para aleaciones de Fe, además de que se corre el riesgo de que se genere fragilización por hidrógeno [69].

Para estudiar las interacciones entre el metal/biota/inhibidor/electrolito, es necesario utilizar técnicas electroquímicas para evaluar, supervisar y entender los procesos de corrosión. La técnica de ruido electroquímico es un método electroquímico que se ha utilizado para estudiar la corrosión localizada asociada con picaduras, grietas, corrosión bajo tensión y la corrosión inducida por microorganismos. Esta técnica permite medir las fluctuaciones de corriente y potencial, con la ventaja de que no es necesario perturbar al sistema. En lo que respecta al análisis, se obtienen parámetros estadísticos como el índice de localización (LI) y la resistencia en ruido (R_n) en función del tiempo, permitiendo distinguir entre tres diferentes tipos de corrosión (Uniforme, localizada y mixta), además de generar información sobre las velocidades de corrosión del sistema. Por ello, la técnica de ruido electroquímico puede valorar los acontecimientos que se suscitan en la cinética de crecimiento cuando se pretende estudiar los procesos de la corrosión influenciada por microorganismos al adherirse una nueva variable al sistema que es el inhibidor de corrosión, información necesaria para establecer los procedimientos necesarios para el control de la velocidad de corrosión de sistemas en presencia de microorganismos.

En el presente trabajo de investigación, se propone una metodología para estudiar la influencia que tiene una bacteria sulfato reductora sobre la eficiencia de un inhibidor anódico (Imidazolina, IM). Primeramente se caracterizó el acero AISI 1018 química y estructuralmente mediante Espectroscopía de Emisión por Chispa y el análisis de imágenes del microscopio electrónico de barrido respectivamente. Posteriormente se evaluó el inhibidor mediante técnicas electroquímicas, utilizado como medio corrosivo agua de mar sintética, Medio NACE y Posgate, los cuales fueron deaireados mecánicamente con nitrógeno, para que actuaran actúan como medios nutricionales en la bacteria sulfato-reductoras utilizada. El potencial a circuito abierto estableció las modificaciones anódicas ocasionas por el inhibidor, las curvas de polarización comprobaron el efecto anódico de la imidazolina, a su vez, los datos arrojados por este ensayo y los obtenidos por resistencia a la polarización (R_p), se utilizaron para calcular la velocidad de

corrosión, así como su eficiencia, estableciendo con ello la concentración óptima (100ppm) de IM. Este sistema fue evaluado por la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) observando su desempeño respecto al tiempo de exposición. En los tres diagramas de Nyquist obtenidos, la relación Z''/Z' es mayor que cero, indicando la formación de una película inhibidor de corrosión sobre el sustrato metálico. El carácter conductor de esta película se puede atribuir a heterogeneidades o a las regiones no recubiertas del área expuesta de IM. Respecto a la eficiencia obtenida por EIE, ésta es menor que la obtenida por R_p o curvas de polarización, lo que correspondería al no cumplir con el criterio del 90% de eficiencia para usarse como inhibidor, la diferencia de valores radica en el parámetro evaluado, ya que para las curvas de polarización, se utiliza la transferencia de carga de una manera global e independientemente del mecanismo de inhibición, mientras que las obtenidas por EIE se consideró que la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) es igual a la resistencia a la polarización. Es importante señalar que con los valores de EIE y aplicando el teorema de Langmuir se calculó la energía libre de adsorción (ΔG_{ads}), estableciendo el proceso de adsorción y la estabilidad de la película pasiva del inhibidor en el sustrato metálico.

La aplicación de la técnica de ruido electroquímico al no perturbar al sistema, se pudo determinar la influencia que tiene la *BSR* sobre la eficiencia de IM, para ello inicialmente se realizaron las curvas de crecimiento de *Desulfovibrio vulgaris* en los tres medios, apreciando las cuatro fases típicas del crecimiento, así como los periodos de tiempo en que se lleva a cabo cada fase. Posteriormente se realizaron las curvas de crecimiento en presencia del inhibidor de corrosión, donde se pudo observar el efecto causado tanto en la población bacteriana, así como en el periodo de tiempo de cada fase.

El objetivo principal de utilizar ruido electroquímico fue la de obtener información relacionada con los procesos corrosivos del sistema en estudio, a partir del análisis de los registros experimentales de las fluctuaciones instantáneas del potencial y de la corriente en función del tiempo. Además se determinó los parámetros de índice de localización y de resistencia en ruido, que permitieron diferenciar los mecanismos de corrosión y velocidades de corrosión que acontecen en los sistemas en estudio. No obstante, es necesario aclarar que solamente se analizó el comportamiento en un acero de bajo carbono, por lo que los resultados no se pueden generalizar a otras aleaciones.

Capítulo I

Inhibidores de Corrosión

Introducción.

La corrosión es el proceso donde coexiste una interacción química o electroquímica entre un material metálico y el medio ambiente que lo rodea, resultando un ataque destructivo sobre el sustrato metálico, que se manifiesta como la pérdida de peso, y que pasa al sistema en forma de compuesto de carácter oxidado. Este fenómeno es de sumo interés ya que se estima que el costo es de 2 y 4% del producto interno de países industrializados, aun sin considerar costos indirectos asociados a paros de planta, baja eficiencia en el equipo, contaminación, etc.

Hoy en día existen métodos de prevención contra la corrosión, entre los más usados son el uso de aleaciones resistentes a la corrosión, métodos de protección catódica y anódica, recubrimientos y revestimientos, diseño y la alteración del medio por el uso de inhibidores de corrosión, que pueden usarse de manera independiente, o en combinación con otros métodos de protección logrando un mejor control del ataque provocado por distintos medios corrosivos [1-3].

1.1. Inhibidores de Corrosión.

Los inhibidores de corrosión son sustancias de naturaleza orgánica o inorgánica que al adicionarse en concentraciones del orden de partes por millón (ppm) a un medio corrosivo, previenen, controlan y en ocasiones detienen la velocidad de corrosión de 80 a 90% en el mejor de los casos. Debe considerarse que estos reactivos aunque soportan un gran número de sistemas con eficiencia considerable, no son aplicables universalmente, debido a que en varios sistemas no presentan efectividad evidente.

Comúnmente los inhibidores de corrosión afectan directamente la cinética de la corrosión, siendo los fenómenos de inducción, convección superficial y adsorción, los mecanismos de acción retardadora de la corrosión, formando películas que no necesariamente son originadas por reacciones con el sustrato, algunas son mono-moleculares, otras presentan espesores considerables que se pueden observar a simple vista (productos de corrosión). De estas sustancias, puede o no conocerse su naturaleza, unos generan películas pasivas, otras provocan cambios en el medio produciendo precipitados protectores, o bien desactivan los componentes agresivos del sistema. Cabe mencionar que las barreras formadas por estas sustancias son hidrofóbicas, rechazando la fase acuosa que contiene las especies corrosivas.

La clasificación de los inhibidores de corrosión se puede realizar de acuerdo a su composición química, su acción de carácter eléctrico o químico sobre la superficie metálica, o bien, a la barrera física compuesta de un material distinto al que compone la especie inhibidora, que bloquea la superficie del metal [4-6].

Existen inhibidores que reducen la concentración de iones H^+ en el ambiente neutralizando el pH, otros secuestran el oxígeno del medio eliminando la agresividad de este, o bien previenen la formación de depósitos como es el caso del sulfuro de calcio y carbonatos que en combinación con biocidas, ayudan a controlar los organismos que favorecen a la corrosión. Existen otras sustancias como los biostatos, que disminuyen y controlan la población de bacterias que tienen influencia en el fenómeno de la corrosión, por lo cual, se pueden considerar como inhibidores de corrosión. La clasificación y el entendimiento de la acción inhibidora de estas sustancias son de suma importancia para una mejor utilización en el sistema a proteger.

1.2. Factores que afectan la acción de los inhibidores de corrosión.

Existen factores que actúan directamente en la acción de los inhibidores de corrosión, como es el caso del peso molecular y la orientación de la configuración de los grupos funcionales de la molécula del inhibidor. En general, la función polar se considera como el centro de reacción para los procesos de quimiadsorción, en tal caso es la fuerza de enlace resultado por la densidad de electrones que actúa como centro de reacción y por la polaridad del grupo funcional. Los inhibidores orgánicos dependen de series homólogas de sustancias orgánicas, de las cuales sólo difiere en el heteroátomo y es usualmente en la siguiente frecuencia: $P > Se > S > N > O$. Cabe mencionar que las fuerzas de enlace dependen también de la naturaleza del grupo funcional que contienen estos elementos.

La estructura de la molécula puede afectar la formación del enlace por su influencia sobre la densidad electrónica del grupo funcional. De esta manera, puede ocurrir un enlace superficial del tipo base de Lewis, normalmente con el inhibidor como donador de electrones y el metal como aceptor de electrones.

La adsorción de los inhibidores de corrosión en varios sistemas se lleva a cabo de dos maneras, la primera es la adsorción física, también llamada fisiadsorción (adsorción

electrostática) y la segunda es adsorción química o quimiadsorción (quimisorción). En la adsorción física [8] las interacciones son del tipo Van Der Waals, las entalpías son cercanas a -20kJ/mol , mientras que en la quimiadsorción que semejan enlaces químicos, las entalpías de adsorción son alrededor de -200 kJ/mol . Antropov y Loren [9] sugieren que la adsorción física de inhibidor sobre la superficie metálica, es el resultado de fuerzas de atracción electrostática entre los iones de inhibidor del tipo orgánico o los dipolos formados en la molécula con la superficie del metal eléctricamente cargada. Los parámetros estructurales como la longitud de la cadena del hidrocarburo, la naturaleza y posición de los sustituyentes sobre los anillos aromáticos, son de gran importancia en la adsorción electrostática. Las especies inhibidoras cuya acción es atribuida a este tipo de adsorción, interactúan rápidamente con la superficie metálica, pero también pueden ser removidas con facilidad. El proceso es de baja energía de activación y relativamente independiente de la temperatura. La adsorción electrostática depende principalmente de las características eléctricas del inhibidor, de la posición del potencial de corrosión con respecto al potencial a circuito abierto y el tipo de iones absorbibles presentes en el medio agresivo [8]. Las sustancias que inhiben la corrosión mediante el proceso de quimiadsorción, las cargas compartidas quedan empaquetadas, esto quiere decir que la transferencia de carga de la molécula de inhibidor sobre la superficie metálica, da lugar a la formación de un tipo de enlace coordinado [7], por lo que los enlaces que se generaran con transferencia de electrones, dependen de la naturaleza del metal y del inhibidor mismo.

En los inhibidores de corrosión, la transferencia de electrones puede esperarse en compuestos que tienden a perder electrones fácilmente y puede deberse a la existencia de dobles y triples enlaces, o bien en los anillos aromáticos cuyos electrones tienen un comportamiento de carácter π (muy reactivo y que se rompe para formar enlaces más estables), y también en presencia de heteroátomos con pares de electrones no compartidos en la molécula adsorbida, con la que se puede favorecer la transferencia de electrones.

1.3. Degradación de los inhibidores de corrosión.

Uno de los problemas más significativos de los inhibidores de corrosión, es que no sobreviven a largos periodos de exposición en el medio corrosivo. Generalmente estas sustancias se degradan, debido a reacciones que se llevan a cabo dentro del sistema, ya sea por descomposición térmica,

reacciones provocadas por especies del medio, o bien debido a que la superficie metálica actúa como catalizador contribuyendo en la desactivación de la reacción, esto quiere decir, que si el metal se encuentra polarizado puede cambiar la química del inhibidor, de esta manera comienza la acción corrosiva del medio. Ahora bien, la descomposición térmica en los inhibidores orgánicos es muy usual de que experimente reacciones de polimerización que no son benéficas. Varias aminas causan variaciones de pH, cuando se presentan cambios de concentración de los aniones y cationes del sistema, reflejándose en la disminución de la eficiencia.

1.3.1. Efecto de la temperatura.

La temperatura afecta el grado de funcionalidad del inhibidor en los procesos de corrosión. Generalmente la temperatura intensifica la velocidad de corrosión debido a la energía de activación de las reacciones de corrosión que se generan. Sin embargo hay factores adicionales que intervienen en el fenómeno provocando que la velocidad de corrosión sea inferior a las esperadas, como es el caso de la pasivación que se suscita cuando el metal es expuesto a altas temperaturas. Ahora bien, la viscosidad y la tensión superficial del medio corrosivo en ciertos intervalos de temperatura disminuyen, mientras que la fluidez aumenta ayudando a tener una mejor convección en sistemas estancados y mayor penetración del líquido en hendiduras y áreas escondidas. El incremento de la temperatura y del flujo mejora la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica, por lo tanto se incrementa la eficiencia de éste [3].

1.3.2. Efecto del pH.

El pH juega un papel de gran importancia sobre los inhibidores de corrosión, ya que con él se identifica la actividad de disociación de los productos de corrosión, por lo que el cambio de pH en ciertos intervalos de potencial (E), puede suprimir la corrosión de un sistema mediante la pasivación del metal o éste se protege de manera catódica.

El efecto del pH en la corrosión de los metales es complicado por los cambios cinéticos de las reacciones, los inhibidores presentan un intervalo en el cual su efecto es eficiente, y en algunas ocasiones debe de controlarse para asegurar su efectividad.

1.3.3. Efecto de los microorganismos.

Básicamente hay tres efectos ocasionados por los microorganismos sobre los inhibidores de corrosión, el primero es la participación directa para modificar la naturaleza de la superficie metálica, el segundo efecto es la acumulación indeseable de naturaleza biológica (bioensuciamiento) sobre la superficie del metal, al igual que la formación del biofilme, el cual puede ocasionar efectos benéficos o perjudiciales sobre el sistema, y por último el agotamiento del inhibidor de corrosión debido a que los microorganismos pueden utilizar estas sustancias como nutrientes, promoviendo su desarrollo. Si la naturaleza del medio corrosivo se modifica por la producción de metabolitos que excretan los microorganismos, o bien, consumen compuestos químicos representativos del medio corrosivo, afectará el desempeño del inhibidor de corrosión debido a que en su formulación no se había considerado la incorporación o el retiro de especies del medio. En estas circunstancias es recomendable utilizar biocidas en la formulación del inhibidor o de lo contrario usar biostatos que retarden el crecimiento microbiano.

Los procesos metabólicos de los microorganismos son sustentados por reacciones químicas para la generación de energía a través de la asimilación de nutrientes que se encuentran en forma de nitratos, fosfatos, sulfatos o sulfuros [11]. Estos procesos influyen en el comportamiento de la corrosión, introduciendo o incrementando la heterogeneidad de la superficie metálica, de tal manera que destruyen películas protectoras del sustrato metálico, producen ambientes ácidos localizados, crean depósitos corrosivos y alteran las reacciones anódicas y catódicas; gran parte de éstos procesos dependen del ambiente y de los microorganismos involucrados, afectando directamente la acción del inhibidor. Se debe considerar que la presencia de microorganismos en un sistema, no necesariamente es indicativo de que influyan sobre la corrosión del metal, puesto que algunas poblaciones de bacterias que causan problemas en un sistema específico, pueden ser inocuas en otro sistema diferente.

En la actualidad los microorganismos se examinan en poblaciones y no como células individuales, ya que los efectos sinérgicos, el metabolismo y la velocidad de crecimiento de la población, pueden explicar el aumento o disminución las velocidades de corrosión que sufre una aleación metálica.

1.4. Mecanismos de acción de inhibidores de corrosión.

Entender los mecanismos que actúan en la cinética de los inhibidores de corrosión no es tarea fácil, ya que cada compuesto presenta una forma característica de inhibir la corrosión. Ningún concepto simple o teoría, puede explicar de manera completa las observaciones experimentales y los mecanismos del fenómeno que inhibe la corrosión.

La película protectora desarrollada por los compuestos orgánicos sobre la superficie metálica, está constituida de estructuras moleculares típicas que incluyen a las aminas primarias, diaminas, imidazolinas, amido-amidas, amino-amidas dimerizadas, aminas primarias atoxiladas, alquil piridinas y aminas cuaternarias [7]. Dentro de los compuestos orgánicos con heterociclos que presentan una efectividad de inhibir la corrosión en las líneas de transporte de derivados del petróleo, se encuentran las imidazolinas grasas que se obtienen a partir de los ácidos grasos resultantes de la hidrólisis de grasas diversas [12].

El mecanismo por el cual los compuestos orgánicos prevén la corrosión todavía no es muy conocido, pero los efectos pueden determinarse mediante técnicas electroquímicas aplicadas al metal cuando está expuesto a un medio corrosivo, corroborando su eficiencia. Se ha realizado un gran número de estudios para correlacionar la eficiencia de los inhibidores de corrosión, con las propiedades de las moléculas orgánicas, como la estructura electrónica [13], la densidad electrónica del átomo de nitrógeno del heterociclo [14], el enlace entre el heteroátomo y el ión metálico [15], el potencial de ionización y la afinidad electrónica [16], los efectos estéricos, los momentos dipolares y las fuerzas intramoleculares [17,18].

Investigadores como Mansfeld, y Huey J. Chen [19,20] sugieren que la inhibición es debida a la interacción entre el substrato corroído y el inhibidor. Indican que la capa del adsorbato puede afectar las reacciones de corrosión básicas, además de que las especies que inhiben, son adsorbidas en la superficie del metal formando un bloque geométrico que imposibilita los sitios activos en el metal; esa dificultad electrocatalítica, es debida al inhibidor y a los productos de reacción. En el primer caso, la inhibición es debida a la reducción de área de la reacción llevada a cabo en la superficie del metal corroído. En el segundo caso, el efecto de inhibición se debe a cambios en la barrera de energía de activación anódica y las reacciones catódicas del proceso de corrosión.

Sekigawa [21] mostró una correlación entre la basicidad y las propiedades inhibitorias de corrosión de anilinas. Calculó la densidad electrónica y las energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO de estas sustancias y obtuvo una correlación entre las propiedades de inhibición y las propiedades electrónicas.

Cao [22] observó que el cambio de potencial de corrosión es despreciable cuando aumenta la inhibición en la interfase, y que muy probablemente este fenómeno es causado por el efecto del bloque geométrico del adsorbato de las especies que inhiben en la superficie de metal corroído. Establece los dos tipos principales de la adsorción de un inhibidor orgánico sobre una superficie de metal, ya sea del tipo físico (electrostático) y el de quimiadsorción. La quimiadsorción es la transferencia de las moléculas del inhibidor sobre la superficie de metal, donde se forman enlaces de tipo coordinado. La quimiadsorción probablemente es el tipo más importante de interacción entre la superficie de metal y una molécula del inhibidor.

Ramachandran y colaboradores [23] propusieron un mecanismo de inhibición de la corrosión del acero mediante el uso de Imidazolina, aplicando la técnica de dinámica molecular (SAM self-assembled monolayer), estableciendo que la función que realiza esta sustancia orgánica, es de formar una capa protectora sobre la superficie de óxido de hierro constituida por la reacción química, entre el oxígeno presente en solución y la superficie metálica. La imidazolina forma una barrera protectora hidrofóbica previniendo la migración de H₂O, O₂, así como iones contenidos en la solución sobre la superficie metálica como se muestra en la figura 1.1.

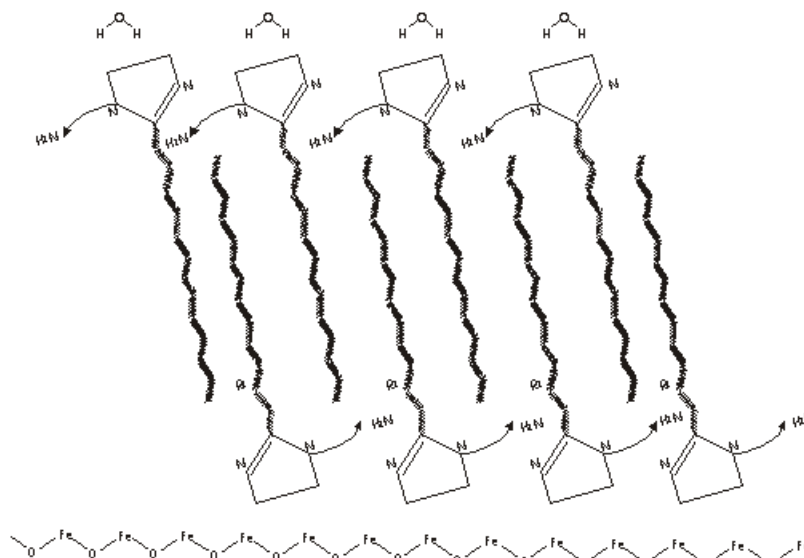


Figura 1.1. Mecanismo de protección de la Imidazolina sobre una superficie de óxido de Hierro

El cálculo de la energía cohesiva para la imidazolina, mostró que el tamaño de la cadena es fundamental para la formación de la película [24]. Posteriormente al estudiar la interacción de la 1,2-dimetilimidazolina con el ión Fe^{3+} , usando el modelo de enlace de valencia generalizado, se modeló la interacción del Fe^{3+} , H_2O , OH^- con 1,2-dimetilimidazolina y se calcularon los campos de fuerza por simulación dinámica molecular, las distancias entre la imidazolina y el hierro dando un valor de 2.245 Å, esta distancia es muy similar a la que se obtuvo para el oxígeno del agua y el hierro que es de 2.355 Å, por lo tanto la interacción del hierro–imidazolina es mayor que la interacción hierro–agua, por lo que la interacción hierro-imidazolina es la que se lleva a cabo [25].

Hawar J.H. [26] y colaboradores, obtuvieron correlaciones entre la efectividad y las propiedades electrónicas mediante mecánica cuántica de poliaminas inhibidoras de corrosión. La efectividad de un inhibidor puede variar significativamente de un proceso a otro, por lo tanto el mecanismo por el cual actúan estos compuestos todavía no es muy claro, las moléculas de cadena corta, frecuentemente proporcionan cobertura insuficiente, encontrándose que al aumentar el tamaño de la cadena la protección aumenta. Los compuestos que presentan eficiencias más altas en la inhibición de la corrosión son las imidazolininas.

Xueyan [27] estudió la inhibición de la imidazolina amida, encontrando la conducta de adsorción/desorción en Fe. Utilizó la técnica de Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y curvas de polarización (CP) para determinar la adsorción de la imidazolina en la superficie de Fe en presencia de CO_2 , la cual obedece a la isoterma de Langmuir de la teoría termodinámica. La energía de adsorción (ΔG°) fue calculada obteniendo un valor de 30.4 KJmol^{-1} donde existe un potencial de desorción de la imidazolina en la superficie de Fe. El mecanismo de inhibición en presencia de CO_2 está relacionado estrechamente a su adsorción y la conducta de desorción. Mediante curvas de polarización se encuentra que las pendientes anódicas están en función del grupo de estructuras de imidazolina. En la figura 2.1 se muestran las estructuras de la Imidazolina amida y la Imidazolina amido amina.

Wang D. [28] estudió la estructura y la eficiencia de la inhibición de un derivado de la imidazolina, en la cual considera que la parte conjugada con el anillo de la imidazolina puede mejorar la eficiencia. A su vez, proporciona información extensa sobre la configuración del electrón de varios inhibidores derivados de la imidazolina y encuentra la correlación entre la

Seal S. [29] realizó diferentes tratamientos térmicos a placas de acero 1018 para obtener diferentes microestructuras (ferrita y martensita) y que fueron expuestas a un inhibidor base imidazolina oleica durante 24 horas, observando en la superficie metálica zonas de alta y baja concentración de nitrógeno que es el proporcionado por la imidazolina. Esto quiere decir que la adsorción de nitrógeno no fue homogénea en toda la superficie, por lo que en las zonas pobres de nitrógeno empezará la destrucción estructural del acero. Las zonas de baja concentración de Nitrógeno, está referido a defectos del material como las cavidades. De las microestructuras obtenidas, la ferrita absorbe mejor el inhibidor que la martensita indicando que esta última sería vulnerable en estos ambientes agresivos.

1.5. Evaluación de inhibidores de corrosión

La evaluación de los inhibidores de corrosión generalmente se realiza en laboratorios, donde se diseñan metodologías para obtener resultados confiables, reproducibles y comparables con las condiciones de campo. Los métodos gravimétricos, electroquímicos y de porcentaje de área corroída son los más utilizados, ya que con ellos se puede establecer una selección apropiada entre diferentes inhibidores, su comportamiento anticorrosivo, calidad, eficiencia, así como tendencia a la emulsión, formación de espuma, persistencia de película y compatibilidad de las muestras. También existen metodologías tomadas de referencias y prácticas recomendadas basadas en la experiencia y criterios establecidos para evaluar los distintos tipos de inhibidores de corrosión. Uno de los aspectos más importantes en la evaluación del inhibidor, es la medida de los cambios que se generan con su aplicación y que se reflejan en una disminución del proceso de corrosión. Existen dos categorías básicas para el seguimiento de los procesos de corrosión, las técnicas directas e indirectas.

1.5.1. Técnicas directas

Las técnicas miden directamente el resultado de los procesos de corrosión, como la pérdida de peso del material y el análisis de iones metálicos en solución. El seguimiento de la corrosión se puede realizar mediante la exposición de testigos metálicos en el medio corrosivo; como resultado es la pérdida de masa promedio, dando origen al cálculo de la velocidad de corrosión, la extensión y distribución de ésta, así como la naturaleza de este fenómeno a través de los

productos de corrosión depositados en la superficie metálica. Las desventajas son el tiempo de duración de la prueba, la susceptibilidad, la pérdida de peso y la detección de picaduras. Existen procedimientos ya establecidos en la norma NACE TM0169-2000, para la ubicación, instalación y exposición, los procedimientos se establecen en la norma ASTM G4-95 y para la preparación, limpieza y pesaje los que aparecen en la norma ASTM G1.

El análisis de los iones metálicos en solución como es el caso del hierro, cobre, cromo, etc., mediante técnicas de espectroscopia de absorción atómica o colorimetría es poco frecuente que se realicen, debido a que tienen imprecisiones debido a que los productos de corrosión son insolubles o adherentes a la superficie metálica causando problemas en la realización del análisis, además de que se requieren largos periodos de exposición para obtener resultados preliminares.

1.5.2. Técnicas indirectas.

Las técnicas indirectas se utilizan para medir el resultado de los procesos electroquímicos o los procesos de disolución del material. Estas medidas involucran reacciones catódicas como la generación de hidrógeno, así como de las relaciones corriente potencial. Las técnicas electroquímicas y de difusión de hidrógeno son las más utilizadas.

1.5.2.1. Difusión de hidrógeno.

La técnica de difusión de hidrógeno se utiliza para seleccionar inhibidores de corrosión usados en medios ácidos, debido a que la generación de hidrógeno, es la reacción de reducción catódica que se lleva a cabo en soluciones ácidas, donde la cantidad de hidrógeno generado es proporcional a la velocidad de corrosión [30].

1.5.2.2. Técnicas electroquímicas.

Estos métodos se utilizan para medir la velocidad de reacción de corrosión de un metal de interés en un medio de prueba, utilizando instrumentación especializada. Existen distintos métodos para medir la velocidad de corrosión de un metal, uno de los más usados es el método de resistencia a la polarización lineal (RPL), descrito en la normas NACE 1D196 y ASTM G59 y ASTM G96, extrapolación de Tafel (ASTM G-5), Impedancia Electroquímica (ASTM G-106) y Ruido Electroquímico (ASTM G1.11.04).

El criterio de aceptación para los inhibidores de corrosión evaluados por estas pruebas electroquímicas, serán aquellos que presenten eficiencias de al menos 90 %, la cual se evalúa al medir las velocidades de corrosión bajo un mismo método de prueba con y sin inhibidor (blanco o de referencia). Regularmente se reporta la eficiencia en porcentaje de protección.

Las ventajas de estas técnicas comparada con las técnicas directas, es de proveer medidas rápidas e instantáneas de la velocidad de corrosión en el sistema con gran precisión, que permite identificar cambios rápidos en la corrosividad del proceso de corrosión [31], a su vez estas técnicas brindan información de los mecanismos de corrosión, actividad activa o pasiva de distintas aleaciones y los mecanismos de acción y eficacia de tratamientos químicos.

Las desventajas de algunas técnicas electroquímicas, es que se debe perturbar al sistema por la aplicación de una señal de polarización externa, conduciendo a cambios de propiedades del sistema, tales como la estructura, rugosidad de la superficie, adsorción y desorción de hidrógeno, formación de capas de productos de corrosión sobre la superficie, procesos de adsorción de inhibidores, reacciones óxido reducción, etc.

La técnica de resistencia a la polarización lineal (RPL), la obtención de las curvas de polarización potenciodinámica, y la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), comúnmente son técnicas más utilizadas para investigar los inhibidores de corrosión [22].

Mediante la extrapolación de Tafel se obtiene la densidad de corriente de corrosión, necesaria para calcular la velocidad de corrosión, con la que se obtiene la eficacia de inhibidor. En algunos sistemas la técnica (RPL), aporta información sobre el tipo de adsorción que obedecen los inhibidores a partir de trazar gráficos de la eficiencia contra la concentración de inhibidor utilizada. Una limitante de RPL y la polarización potenciodinámica, es la medición de flujo de corriente en ambientes altamente resistivos, como es el caso del sistema gas-aceite-agua, que presentan una alta caída óhmica, con un consecuente error en la medición del potencial. Otras fuentes de error que pueden afectar son: la amplitud de excitación de la señal de potencial, la velocidad de barrido, la presencia de ruido de la corriente alterna, la presencia de reacciones oxido-reducción, adsorción de compuestos entre otras.

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) es usada para realizar el seguimiento de la corrosión, donde es necesario aplicar una señal sinusoidal de corriente o de potencial de pequeña amplitud. Si el sistema es lineal, la respuesta será sinusoidal de la misma

frecuencia y amplitud pero a diferente fase. La amplitud de la señal deberá ser lo suficiente pequeña para que la respuesta contenga sólo términos de primer orden de la expansión de Taylor de la relación corriente-potencial. La utilización de amplios intervalos de frecuencias, describen las propiedades dinámicas del sistema.

Uno de los problemas de EIE, es el complejo análisis de los datos en comparación con RPL, además de que la interpretación no está completamente desarrollada en algunas aplicaciones. La ventaja de EIE es que separa los valores de resistencia de la solución de los valores de resistencia de polarización, la cual es importante en ambientes de baja conductividad, por lo que puede evaluar recubrimientos, materiales inhibidos, más fácilmente que con la técnica de RPL. EIE es un método muy útil para analizar los mecanismos electroquímicos, así como del estudio de los procesos de corrosión, mostrando ser muy una técnica muy valiosa para estudiar la eficiencia de inhibidores de corrosión bajo condiciones de flujo másico.

Investigadores han utilizado EIE para estudiar diferentes sistemas en presencia de inhibidores de corrosión. Chen y colaboradores [32] encontraron que existe un incremento de la resistencia a la transferencia de carga cuando inhibidores del tipo imidazolina se encuentran en fase aceite, lo cual hace que incremente su eficiencia. En un trabajo posterior [33] analizó cualitativamente usando el coeficiente de Warburg, la eficiencia de la imidazolina que usó. Hong y colaboradores [34] encontraron que los valores de resistencia a la transferencia de carga y del coeficiente de Warburg decrecen al incrementar el número de Froude, bajo flujo tipo slug y que estos valores incrementan con el tiempo de exposición hasta llegar a ser estables. [35]. Tan y colaboradores [36] estudiaron los mecanismos de formación, persistencia y destrucción de películas de inhibidores tipo imidazolina en ambientes saturados con CO₂. Gusmano y colaboradores [37] evaluaron la actividad de dos diferentes formulaciones de inhibidores tipo imidazolina, con el cual revela dos mecanismos de inhibición independientes de la formulación del inhibidor y del agente formador de sales. Sapre y colaboradores [38] estudiaron el efecto de la concentración, las características de flujo y las combinaciones de las mezclas aceite-agua en las capas de los productos de corrosión sobre la superficie metálica.

La técnica de ruido electroquímico (RE) determina los cambios instantáneos de potencial y corriente con el tiempo. Se puede definir al ruido electroquímico como las fluctuaciones naturales que ocurren en el potencial de corrosión o corriente galvánica de uno o varios

electrodos en un sistema que evoluciona libremente. Cabe señalar que la definición no especifica la naturaleza de las fluctuaciones, ya que ellas pueden ser aparentemente aleatorias, caóticas o estocásticas, aunque también se han encontrado comportamientos del tipo determinísticos [39]. RE es capaz de captar pequeñas variaciones en potencial y la corriente del electrodo de trabajo, tanto en frecuencia como amplitud, sin ser afectada por la resistividad del medio.

El análisis estadístico de los registros temporales de potencial y corriente, así como el análisis en el dominio de la frecuencia se puede relacionar con los procesos electroquímicos que están ocurriendo en la interfase metal/solución. En los últimos años los estudios de ruido electroquímico en sistemas multifásicos han brindado vías interesantes de análisis para determinar los cambios en el régimen de flujo, evaluación de inhibidores tanto en laboratorio como en planta y seguimiento de la velocidad de corrosión. [40-46]. Gabrielli y Keddam [47] realizaron una revisión de las técnicas electroquímicas EIE y RE para el análisis de corrosión uniforme y localizada para el caso de la corrosión del hierro en sistemas activos e inhibidos, corrosión de metales con recubrimientos, corrosión de aluminio y aceros inoxidable. Scully [48] discute el uso de valores de RPL, EIE y RE para la determinación de velocidades de corrosión.

Hoy en día existen técnicas electroquímicas basadas en mediciones no lineales, que se basan en la incorporación de nuevos sistemas de seguimiento en línea. Estas técnicas aplican una señal que generalmente no excede los 30 – 50mV con el fin de evitar cambios irreversibles sobre la superficie del electrodo. La ventaja principal del análisis de armónicos (AA), es que las velocidades de corrosión no emplean valores predeterminados de las constantes de Tafel y por lo tanto, las mediciones pueden ser llevadas a cabo en una fracción del tiempo de las técnicas tradicionales [49].

1.5.3. Pruebas de laboratorio

La selección de un inhibidor empieza con su evaluación en laboratorio y posteriores pruebas de campo. Diversas metodologías de prueba han sido desarrolladas para evaluar la eficiencia y desempeño de inhibidores de corrosión en laboratorio [50, 51].

Las pruebas a presión atmosférica como la prueba de la rueda (Wheel Test) simula la permanencia en tiempo y frecuencia del material metálico inmerso en diferentes fases, como es el caso de la salmuera, aceite, gas, etc. La permanencia dependerá de la velocidad de rotación o de

oscilación de los recipientes contenedores del fluido y del espécimen metálico. Este método de prueba es usado para la evaluación de la persistencia de la película de inhibidores de corrosión de aplicación en campos de petróleo. La prueba de corrosión agitada (Bubble Test) da seguimiento de la velocidad de corrosión y determinar la eficacia del tratamiento químico. Estas velocidades de corrosión pueden ser obtenidas ya sea por técnicas electroquímicas y pruebas gravimétricas, donde se simulan las condiciones que se generan en campo.

Las pruebas estáticas evalúan la eficiencia de los inhibidores de corrosión en la ausencia de flujo, simulando las condiciones de estancamiento. Las velocidades de corrosión pueden obtenerse ya sea por técnicas electroquímicas y/o gravimétricas.

Las pruebas en electrodo disco rotatorio suministran información del comportamiento electroquímico en el régimen de flujo laminar, donde se han derivado relaciones empíricas con los resultados generados con esta técnica, donde existe una correlación de las velocidades de corrosión [52]. Mientras que las pruebas en electrodo cilindro rotatorio suministra información del comportamiento electroquímico en el régimen de flujo turbulento. La transferencia de masa obtenida mediante esta prueba presenta valores similares a las generadas en circuitos cerrados, siempre y cuando no se presente ningún producto de corrosión protector o películas de inhibidor [53]. En la norma ASTM G185-06, se indica el procedimiento para la evaluación y cuantificación de inhibidores de corrosión en la industria del petróleo.

La prueba de la caja o jaula rotatoria (Rotating Cage) simula la corrosión en ductos y es una de las pruebas más rigurosas para la selección del inhibidor [53]. La prueba de la jaula rotatoria crea un vértice cuya longitud y anchura aumenta con el incremento de la velocidad de rotación. El padrón de flujo generado puede dividirse en cuatro zonas: zona homogénea, zona afectada por la pared, zona turbulenta y la zona de afectación superior. Los esfuerzos de corte de pared, pueden ser calculados a partir de una aproximación de las ecuaciones generadas por el electrodo cilindro rotatorio [50, 51]. El procedimiento de esta prueba se encuentra en la norma ASTM-G184-06.

La celda de chorro incidente, es una metodología de laboratorio que se utiliza para simular alta turbulencia y altas condiciones de corte, de esta manera se estudia la corrosión acelerada por el flujo y la persistencia de la película de inhibidores de corrosión [55-58].

1.5.4. Pruebas alternativas

Para un mejor entendimiento de los inhibidores de corrosión existen diferentes técnicas que contribuyen o generan información cualitativa o cuantitativa de las interacciones del inhibidor de corrosión y la superficie metálica. Técnicas como la espectroscopia de transmisión Mossbauer, método de bioluminiscencia, microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido, análisis de composición química, estudios topográficos, etc. ayudan a corroborar los resultados obtenidos por las técnicas gravimétricas y electroquímicas.

En cualquiera de los métodos descritos anteriormente, se deben simular las condiciones más cercanas a la realidad en campo, y considerar al menos el flujo dinámico, la composición del fluido, las condiciones de operación, las limitaciones del tratamiento con inhibidores como son: la solubilidad, la dispersabilidad y características de partición del inhibidor de corrosión, a su vez deben considerarse factores ambientales, de seguridad, salud ocupacional y la toxicidad, que deben ser considerados en el proceso de evaluación del inhibidor de corrosión.

1.6. Inhibidores de corrosión utilizados en estructuras de acero

Para proteger las estructuras de acero sumergidas en medios acuosos, se han utilizado un sin número de sustancias químicas orgánicas e inorgánicas, con las cuales se ha conseguido disminuir la velocidad de corrosión.

En la tabla 1 se muestran las sustancias químicas, la concentración óptima y la eficiencia lograda para varios sistemas acuosos. Hay que hacer mención que en México no existen antecedentes de Normas Oficiales que proporcionen elementos para establecer criterios de actuación ante las múltiples variables involucradas en la evaluación de los inhibidores de corrosión, por lo que para seleccionar el inhibidor adecuado para el sistema de interés, se debe considerar la composición del medio corrosivo, la temperatura del sistema, el tipo del fluido, presencia de bacterias, entre otros aspectos. Otro punto importante es la relación flujo/volumen, ya que es determinante para calcular la dosificación del inhibidor necesario para proteger adecuadamente de la corrosión a la estructura metálica. Ahora bien, se deben realizar las evaluaciones de compatibilidad del inhibidor con el fluido y con productos que se adicionen al sistema, además de las pruebas de tendencia a la emulsión, formación de espuma y solubilidad del inhibidor en salmuera, o bien, con el fluido a donde se pretende mezclar.

El inhibidor de corrosión después de haber sido aceptado en las pruebas a nivel laboratorio, se debe determinar los parámetros físicos y químicos, información que servirá de base para establecer el control que deben cumplir los inhibidores de corrosión para cada sistema, como se muestran en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Eficiencia de los Inhibidores de corrosión y concentración óptima en distintos sistemas de estructuras de acero sumergidas en agua [59-68].

	Inhibidor	Concentración	Eficiencia
Acero en agua potable.	Bicarbonato de calcio	10 ppm	85-96 %
	Cromato de sodio	5-10 ppm	RECOMENDADO
	Nitrato de sodio	10 ppm	RECOMENDADO
	Fosfato de sodio	10-20 ppm	RECOMENDADO
Acero en agua de enfriamiento (10°C a 22°C)	Bicarbonato de calcio	10 ppm, 100ppm	100% *evaluación con bacterias*
	Polifosfato	0.1%	RECOMENDADO
	Hidróxido de Calcio	0.05%	RECOMENDADO
	Silicato de Sodio	1%	RECOMENDADO
Boilers (50°C-90°C)	Morfolina	0.2%	RECOMENDADO
	Fosfato de sodio	10 ppm	RECOMENDADO
	Polifosfato	10 ppm	RECOMENDADO
	Morfolina	Variable	RECOMENDADO
	Hidracina	Secuestrante O ₂	RECOMENDADO
	Amonia	Neutralizador	RECOMENDADO
Maquinas refrigerantes (0°C a 10°C)	Octadecilamina	Variable	RECOMENDADO
	Cromato de sodio	0.1-1%	RECOMENDADO
	Nitrato de sodio	0.1-1%	RECOMENDADO
	Bórax	1%	RECOMENDADO
Acero en Agua de mar	Nitrato de Sodio	0.5%	98.7% , 94.7%
	Fosfato de sodio + nitrato de sodio	10 ppm + 0.5%	RECOMENDADO
	Na ₂ CrO ₄	0.01M	RECOMENDADO
	Aminopropil-imidazol	0.5 M	RECOMENDADO
	NaHCO ₃		RECOMENDADO
	Nitrito de Sodio		95%
	Na ₂ SO ₃	50 ppm	80% (secuestrante de oxígeno)
	Molibdato de sodio	300ppm	96%
	Metaborato de sodio		RECOMENDADO
	Amina ternaria	0.3% W	92%
Benzoato de sodio		95%	
Ortofosfato de sodio	100mM	100%	
Imidazolina	10 a 50 ppm	85 a 95%	

Tabla 1.2. Pruebas para determinar parámetros físicos y químicos de inhibidores de corrosión.

Prueba	Método de Prueba
Análisis cuantitativo	ASTM E-168 [195]
pH	ASTM D-1293 [196]
Densidad	ASTM D-1475 [197]
Viscosidad	ASTM D-2983 [198]
% del principio activo	Variable que depende del tipo de inhibidor y de la metodología de evaluación que proporcione el proveedor.
Apariencia	Visual

Capítulo II

Biodeterioro

2.1. Introducción.

Los microorganismos actualmente son reconocidos como una fuente de dificultades en fallas estructurales que afectan a una gran variedad de industrias. Estos problemas se conocen como procesos de biodeterioro, representados por la corrosión influenciada por microorganismos (CIM) y el bioensuciamiento. Los procesos de biodeterioro generados en el sustrato metálico, se deben a procesos biológicos y electroquímicos que ocurren por la participación de microorganismos que se adhieren a la superficies metálica a través del biofilme. Estas películas biológicas, modifican las condiciones de la interfase metal/solución, formando una barrera de contacto entre el metal y el medio líquido circundante, por lo que el biodeterioro ocurre en una superficie localmente modificada, con características biológicas y fisicoquímicas particulares que impiden controlar de manera convencional estos fenómenos como se hace en la corrosión inorgánica, lo que puede originar un total fracaso.

2.2. Biofilme.

El factor clave para la modificación de las condiciones fisicoquímicas en la superficie metálica, ya sea acelerando o disminuyendo la corrosión, es la formación del biofilme, que está constituido de una matriz gelatinosa de material polimérico extracelular (MPE), con un elevado contenido de agua (aproximadamente el 95%) y células microbianas. Las reacciones que se producen entre los metabolitos microbianos y la superficie metálica tienen lugar por debajo del biofilme o dentro de su estructura. Para implementar medidas de prevención y control adecuadas es necesario entender los efectos causados por la formación del biofilme sobre la velocidad de corrosión.

2.3. Biocorrosión y bioensuciamiento.

Las superficies metálicas en contacto con aguas industriales o naturales, experimentan una serie de cambios biológicos e inorgánicos que conducen al bioensuciamiento y a la biocorrosión. La secuencia de cambios es debida a la adherencia de bacterias, microalgas, hongos y protozoos, que segregan MPE produciendo un biofilme, el cual regularmente no es uniforme. Al mismo tiempo, en la superficie metálica se precipitan cristales de sales inorgánicas insolubles; la velocidad de este proceso está en función de la temperatura, la concentración de los iones, el pH y las condiciones de flujo.

Para completar la secuencia se lleva a cabo la disolución metálica y la depositación de productos de corrosión que ocurren simultáneamente con los procesos de bioensuciamiento. La corrosión y la degradación de los productos de corrosión se dan de la superficie metálica hacia el electrolito, mientras que el bioensuciamiento se da del seno de la solución hacia la superficie metálica. Como consecuencia de estos procesos inversamente simultáneos, resulta una nueva interfase metal/solución que es controlada por variables biológicas y electroquímicas. El comportamiento del metal en el medio corrosivo será la resultante de las interacciones entre ambos tipos de variables.

2.3.1. Mecanismos de la interacción entre el bioensuciamiento y la corrosión.

Previamente a la colonización de una superficie metálica por parte de los microorganismos, se adsorbe una película acondicionante de macromoléculas en la interfase, modificando la hidrofobicidad y la distribución de cargas eléctricas en la superficie metálica. Las células adheridas crecen y se reproducen formando colonias que constituyen zonas heterogéneas, que actúan como ánodos y cátodos en la superficie del metal, esta colonización no uniforme induce la formación de celdas de aireación diferencial, donde las colonias microbianas presentan condiciones anaerobias respecto a las zonas circundantes, donde la concentración de oxígeno es mayor, por lo que se favorece a la disolución metálica de la zona anódica y la reducción de oxígeno de la zona catódica.

Ferrari [69] menciona que Characklis establece distintas formas en el proceso de bioensuciamiento, como el de inducir el proceso de corrosión, influyendo sobre el metabolismo microbiano a través de la estructura del biofilme y en la concentración de productos metabólicos dentro de la biopelícula, restringiendo la entrada de especies químicas a través de la matriz de MPE, modificando la conductividad eléctrica del medio, dificultando el acceso de sustancias biocidas e inhibidores de corrosión y alterando la concentración o acción de inhibidores de corrosión. Un reciente modelo de un biofilme que integra cúmulos microbianos y canales intercomunicadores donde el flujo es controlado por difusión, modifica la interpretación de la acción de sustancias químicas que actúan sobre los microorganismos adheridos a la superficie del metal, de tal manera que los microorganismos al formar consorcios microbianos o comunidades mixtas sobre el espesor del biofilme, producen efectos sinérgicos incapaces de ser originados por

especies aisladas. Por ejemplo la coexistencia de especies aerobias y anaerobias sobre superficies de acero al carbono, permite que bacterias capaces de reducir los compuestos férricos (insolubles) a ferrosos (solubles), disuelvan capas pasivas del hierro constituidas predominantemente por óxidos e hidróxidos férricos, o bien, facilitando los accesos a la superficie metálica de los sulfuros y otros productos generados por bacterias sulfato reductoras (BSR), que pueden formar parte del biofilme. El impacto de los metabolitos excretados por los microorganismos sobre la corrosión, se ve intensificado en las zonas de contacto con la superficie metálica.

2.4. Corrosión influenciada por microorganismos (CIM).

En la actualidad es ampliamente aceptado que diferentes tipos de bacterias contribuyen en los procesos de corrosión. Sin embargo está lejos de aclararse cómo es que la actividad biológica influye en la corrosión, y aún más importante cómo se pueden diferenciar los procesos asistidos por ataques microbianos de aquellos que no lo son. La confusión entre CIM y otros tipos de corrosión es muy frecuente. Criterios como la formación de picaduras profundas, el “tiger striping”, la tuberculación, las altas poblaciones bacterianas, se toman ciegamente como criterios para diagnosticar la presencia de CIM, siendo que los fenómenos antes mencionados no son exclusivos de este proceso corrosivo, de tal manera que pueden presentarse en procesos que no tengan que ver con la actividad biológica. Las técnicas utilizadas para caracterizar las contribuciones bacterianas en los procesos de corrosión, incluyendo las técnicas electroquímicas, el análisis biológico y de superficies, estudios de laboratorio, etc. a pesar de tener grandes logros, han probado ser de valor limitado en la predicción de las pérdidas de metal. Además de que son poco confiables los resultados obtenidos en laboratorio al trasladarlos al campo, ya que no es posible simular al 100% las condiciones biológicas reales.

2.4.1. Bacterias relacionadas con CIM.

Las bacterias involucradas en la corrosión de metales como hierro, cobre y aluminio y sus aleaciones, son fisiológicamente diversas. Estas han sido agrupadas de acuerdo a sus procesos metabólicos para su respiración. Ahora bien, la capacidad para producir un amplio espectro de metabolitos corrosivos sobre una gran variedad de condiciones ambientales, hace que los microorganismos sean una gran amenaza para la estabilidad de los metales que han sido diseñados para resistir a la corrosión [69].

Las bacterias asociadas con fallas por corrosión de estructuras en el hierro y aceros inoxidable son: bacterias *sulfato-reductoras* (BSR), oxidantes de sulfuro, oxidantes de manganeso, las que secretan ácidos orgánicos o las que reducen el metal (*ferrobacterias*), llevando a la disolución de las películas de óxido resistente a la corrosión en la superficie del metal.

Las bacterias *Pseudomonas*, *Shewanella* y *Ferrimonas*, son capaces de generar la reducción de los óxidos de hierro y manganeso provocando con ello la corrosión metálica. Las bacterias *sulfatorreductoras* pertenecientes al grupo de *Espiriláceas*, cuyo representante es *Desulfovibrio desulfuricans* que son anaerobias obligadas, se encuentran en las capas corroídas que están en contacto con el metal, las cuales transforman los sulfatos en ácido sulfhídrico, el cual se combina con las sales ferrosas dando lugar al sulfuro negro. Las *sulfobacterias* metabolizan el azufre a partir de compuestos azufrados reducidos y lo expulsan al medio ambiente, pueden almacenarlo dentro de su célula, o bien lo oxidan al igual que sus compuestos formando productos ácidos, como el ácido sulfúrico (H₂SO₄). En el primero de los casos, habrá formación de lodos y en el segundo se producirá una acidificación corrosiva con modificación importante del pH del medio. Algunos de los grupos de microorganismos que la literatura reporta relacionados con los procesos de corrosión microbiológica se presentan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Microorganismos comúnmente implicados en la corrosión metálica. [69, 70]

Género o Especie	Intervalo de pH	Intervalo de Temperatura (°C)	Requerimientos de Oxígeno
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	4 – 8	10 – 40	Anaerobia
<i>Desulfotomaculum nigrificans</i>	6 – 8	10- 40	Anaerobia
(<i>Clostridium</i>)	45 – 75	Anaerobia
<i>Desulfomonas</i>	0.5 – 8	10 - 40	Aerobia
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	1 - 7	10 – 40	Aerobia
<i>Thiobacillus ferroxidans</i>	7 – 10	10 - 40	Aerobia
<i>Gallionella</i>	7 – 10	20 - 40	Aerobia
<i>Sphaerotillus</i>	4 - 9	20 - 40	Aerobia
<i>Pseudomonas</i>	4 - 8	20 - 40	Aerobia
<i>P. aeruginosa</i>	3 – 7	20 – 40	Aerobia

2.4.2. Bacterias reductoras de metal [71].

Estas bacterias reductoras de metal (BRM) promueven la corrosión del hierro y sus diferentes aleaciones, llevando a la disolución de la película de pasivación en la superficie del metal. A pesar de su amplia presencia en la naturaleza y probable importancia en la corrosión industrial, las BRM no han sido seriamente consideradas en las reacciones de corrosión hasta recientemente. Bacterias como *Pseudomonas* y *Shewanella putrefaciens* son representantes de este género.

2.4.3. Bacterias oxidantes de azufre [72].

Son bacterias aeróbicas que oxidan al azufre elemental o compuestos que contienen azufre para formar ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico causa condiciones ácidas creando condiciones corrosivas, lo que propicia un ataque rápido al metal; después las bacterias continúan el proceso de corrosión. Por lo común se encuentran en cualquier tipo de industria, donde se manejen productos orgánicos con azufre, como lo son la industria minera y petrolera.

2.4.4. Bacterias depositantes de metal [74].

Generalmente las bacterias depositantes de metal (BDM) son aeróbicas, depositan hierro, oxidan el ión ferroso a ión férrico originan precipitados de hidróxido férrico, que se adhieren en la superficie del metal formando excrescencias conocidas como tubérculos. La parte externa de éstos nódulos forma celdas de aireación diferencial, estableciendo una zona rica en oxígeno aportado en forma continua por el flujo de agua, y en la zona inferior del tubérculo se origina una zona de concentración baja o nula en oxígeno, debido a la respiración de los microorganismos. Una vez establecida la celda de concentración e iniciado el proceso de corrosión localizada en la zona anaeróbica correspondiente a la base del tubérculo. Cabe señalar que ni la muerte de los microorganismos presentes detiene el proceso, ya que se crea una barrera mecánica después del ingreso del oxígeno a través de los depósitos inorgánicos formados.

La formación de los tubérculos compromete las películas protectoras del acero inoxidable promoviendo un ataque localizado. Ejemplos de estas bacterias son del género *Siderocapsa*, *Gallionella*, *Leptothrix*, *Sphaerotuilus*, *Crenothrix* y *Clonothrix*.

2.4.5. Bacterias productoras de ácido, limos y hongos [70,71].

Este tipo de microorganismos por lo general son aerobios, son los primeros en colonizar la superficie del metal formando una cápsula gelatinosa, la cual sirve para atrapar materiales que agregan a su volumen, además de proteger a las bacterias de la acción de agentes químicos y físicos. Los depósitos de limo sobre la superficie del metal, pueden crear una acción de celdas galvánicas locales y agravar las tendencias de picaduras. Ejemplos de estos microorganismos son del género *Flavobacterium*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Serratia* y *Alcaligenes*. Asimismo, crean condiciones libres de oxígeno bajo la colonia, lo que permite el crecimiento de BSR.

Bacterias y hongos pueden producir abundantes cantidades de ácidos orgánicos e inorgánicos como el ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido sulfuroso (H_2SO_3), ácido nitroso (HNO_2) y ácido carbónico (H_2CO_3). El ácido sulfuroso y ácido sulfúrico son principalmente producidos por bacterias del género *Thiobacillus*, así como algunos hongos (*Aureobasidium pullulans*). Las *Thiobacilli* son extremadamente resistentes a medios ácidos y pueden crecer en un medio hasta con un pH de 1. El ácido nítrico y nitroso principalmente son producidos por bacterias pertenecientes a los grupos de bacterias oxidantes de nitrato y amoníaco. Estos ácidos no permiten la formación de películas protectoras. Además, debido a la disminución del pH, los depósitos protectores formados en la superficie pueden disolverse.

Los hongos son conocidos como productores de ácidos orgánicos, y por lo tanto contribuyen a la corrosión microbiológica. Trabajos publicados sobre la biocorrosión del aluminio y sus aleaciones han sido asociados con la contaminación de combustibles de aviones causados por hongos *Hormoconis resiniae* (previamente clasificado como *Cladosporium*), *Aspergillus spp*, *Penicillium spp* y *Fusarium spp*. El *Hormoconis resiniae* utiliza hidrocarburos para producir ácidos orgánicos. Las superficies en contacto con la fase acuosa de mezclas agua-combustible y sedimentos, son sitios comunes de ataque. Las grandes cantidades de ácidos orgánicos producidos por estos hongos disuelven selectivamente el cobre, zinc y hierro.

2.4.6. Bacterias sulfato-reductoras.

Las bacterias sulfato reductoras (BSR) son un grupo de microorganismos gram-negativos, que reducen el sulfato. Aunque algunas especies reducen también, el nitrato de amonio pero esto es poco común. Estas bacterias oxidan compuestos orgánicos simples como: acetato, formiato, piruvato, lactato, colina, etanol, propanol, alcoholes primario y monóxido de carbono.

Algunas especies de BSR son fermentativas y dan lugar a compuestos que constituyen sistemas de amortiguadores como $\text{SH}/\text{H}_2\text{S}$ y $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$, los cuales protegen a las células de valores de pH extremos mediante la conservación de energía, aunque tradicionalmente para las BSR se han empleado para su crecimiento medios que contienen lactato y en menor grado, piruvato o malato como donador de electrones. Su crecimiento se lleva a cabo en condiciones estrictamente anaerobias, en un medio de cultivo alcalino y con requerimientos de NaCl y hierro como micronutrientes. El pH óptimo de crecimiento es de 7.2 a 7.8, pero pueden encontrarse a un pH de 6.5 a 8.5 y la temperatura es de 20 a 40°C, aunque algunas son consideradas como termófilas [73, 74]. Entre los géneros más importantes de las BSR están las *desulfovibrio*, *desulfomaculum*, *desulfomonas*, *desulfobacter*, *desulfobulbus*, *desulforcina* y *desulfococcus*. De estos géneros los más involucrados en la corrosión del metal y por lo tanto las más dañinas para la industria petrolera son las *desulfovibrio* y *desulfomaculum*.

2.4.6.1. Género *Desulfovibrio*.

Los miembros del género *Desulfovibrio* no forman esporas, tienen forma de varillas, se presentan como cadenas, algunas tienen apariencia de espiral, son gram-negativas, son móviles por medio de un flagelo polar. Se han descrito cinco especies reconocidas: *Desulfovibrio desulfuricans*, *Desulfovibrio vulgaris*, *Desulfovibriosalexigens*, *Desulfovibrio africanas* y *Desulfovibrio gigas*, que presentan flagelación típica. Para su crecimiento utilizan carbono, piruvato, colina y requieren NaCl. Las *Desulfovibrio* obtienen su energía por desasimilación o respiración en el proceso de reducción de sulfato, produciendo H_2S . En la tabla 2.2 se muestran las características del género *Desulfovibrio*.

Tabla 2.2. Características del género *Desulfovibrio* [73, 74, 76].

Características	Especie				
	<i>Desulfuricans</i>	<i>Vulgaris</i>	<i>Salexigens</i>	<i>Africanas</i>	<i>Gigas</i>
Forma	vibrio	vibrio	Vibrio grueso	simoide	espiral
Flagelación	Polar(1)	Polar(1)	Polar(1)	Polar lofótrico	lofótrico
Esporas	Negativo	Negativo	Negativo	Negativo	Negativo
Tipo de citocromo	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃ ,b	C ₃
Desulfoviridina	positivo	positivo	positivo	positivo	positivo
% de G-C	55.3+-1	61.2+-1	46.1+-1	61.2+-1	60.2+-1
Crecimiento con 20% de NaCl	positivo	positivo	positivo	positivo	positivo
Resistencia a la clorhexidrina mg/l	10-25	2.5	1000	2.5	2.5
Hábitat	Suelo, agua lodo	Suelo, agua lodo	Suelo, agua lodo	Agua salada	Estuarios, lodos
Tamaño en micras	(0.5-1) x 3.5	(0.5-1) x 3.5	0.5 x 3.5	0.5 x 3.5	1.2 x (5-10)

2.4.6.2. Fisiología y bioquímica de BSR.

Las BSR son organismos anaerobios estrictos, que a pesar del efecto inhibitorio de la ausencia de oxígeno, estas bacterias son en ocasiones activas en sedimentos acuáticos aerobios, ya que pueden prosperar en nichos anaerobios existentes en sedimentos. La formación y existencia de estos micronichos pueden explicarse de acuerdo al proceso respiratorio de la microflora aeróbica, ya que consume la totalidad de oxígeno disponible, a su vez el ácido sulfhídrico producido por las BSR que es un agente reductor, reacciona con el oxígeno a temperatura ambiente [77]. De esta manera, una vez establecidas las colonias de BSR pueden protegerse del oxígeno por si mismas; no obstante en un ambiente homogéneo aireado, las BSR se tornan inactivas aunque pueden sobrevivir en aguas que contengan 5 mg/l de oxígeno disuelto por muchas horas y aun días, aunque no pueden multiplicarse. Cuando encuentran nuevamente condiciones adecuadas para su crecimiento, estas bacterias recuperan su actividad.

Las BSR emplean el ión sulfato y lo reducen a sulfuro, en medios donde existe la presencia de hidrógeno producen sulfuro de hidrógeno (H_2S). La presencia de este gas corrosivo, venenoso, soluble en agua y de ácidos orgánicos bajo colonias de bacterias, crean celdas de corrosión galvánica que causan el deterioro de metales, principalmente del hierro. Además este se combina con el ión ferroso formando en el ánodo sulfuro ferroso (FeS) de color negro. En muchas ocasiones utilizan hidrocarburos como fuente alimenticia, pero prefieren ácidos orgánicos derivados de bacterias productoras de ácido (BPA).

Las actividades de las BSR son de gran interés en sistemas naturales y hechos por el hombre, en particular en la industria del aceite, minera, gas, petrolera y naval que son seriamente afectadas por los sulfuros generados por estas. Son la causa principal de los problemas de biocorrosión y son las más importantes y dañinas debido a su presencia en el agua de los campos de petróleo.

Las bacterias sulfatoreductoras de los géneros *Desulfovibrio*, *Desulforomonas* y *desulfotomaculun*, sobreviven en bajas concentraciones de oxígeno, habitan en aguas naturales dulces, de mar, suelos y sedimentos, toleran temperaturas de hasta 80° C y el pH es entre 5 a 9 [77]. Muchos modelos han sido propuestos para explicar el mecanismo por el cual las BSR pueden influir en la corrosión del acero. Estos han incluido despolarización catódica removiendo el hidrógeno de los sitios catódicos [78].

2.4.7. Morfología del ataque por microorganismos [79,80].

Es aceptado que la corrosión influenciada por microorganismos, no produce un tipo único de ataque y que no existen ensayos u observaciones específicas para detectar la presencia de este tipo de corrosión. Existen opiniones de que los ataques producidos por CIM son indistinguibles de los causados por otros mecanismos de corrosión, se dice que al relacionar los microorganismos con corrosión es irreal, ya que las bacterias pueden ser atraídas tanto al cátodo como al ánodo. Mientras que las opiniones antes mencionadas aparentan estar bien fundadas, no obstante realizar el diagnóstico de CIM en campo es posible, siempre y cuando se tengan conocimientos y habilidades propias del análisis de fallas. Por ejemplo, la morfología de picaduras producidas por el oxígeno, por ácidos y por algunos tipos de CIM suelen ser muy parecidas, por lo que es necesario realizar un análisis completo de la falla tomando en cuenta aspectos metalúrgicos, análisis de los productos de corrosión, tratamiento químico, proceso de manufactura etc. Debido a todo lo anterior es necesario aclarar el panorama respecto a la idea de unicidad (exclusividad) de fenómenos y criterios usados para diagnosticar CIM. Los criterios para diagnosticar CIM es determinar el tipo de morfología de la picadura, así como el tipo de microorganismos presente en el sistema y los depósitos formados en la superficie metálica.

2.4.7.1. “Tiger striping”

El término “Tiger striping” describe líneas de óxido orientadas verticalmente, teniendo como origen los sitios donde se localizan las picaduras. La soldadura de los aceros inoxidable a menudo presenta este tipo de defectos. Las “stripes” están constituidos por hidróxido de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) precipitado, pequeñas cantidades de cloruros y aniones que tienden a acumularse en los “stripes”.

El fluido dentro de las picaduras presenta valores de pH ácidos, que estimulan el ataque del metal y previenen la precipitación de productos al interior de la picadura, por medio de convección y difusión. Regularmente se encuentran localizados en zonas de pH más elevado y con una mayor cantidad de oxígeno disuelto. Cuando se trata de superficies verticalmente orientadas, por efecto de la gravedad se forman líneas de herrumbre adyacentes al sitio de la picadura siguiendo la dirección de la gravedad. Este tipo de ataque se asocia con la presencia de bacterias anaerobias, sin embargo éste se presenta la mayoría de las veces en ambientes libres de bacterias pero sí, con presencia de cloruros y/o ácidos.

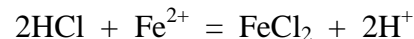
2.4.7.2. Acanalamiento de picaduras.

El acanalamiento por picado es un fenómeno extremadamente complejo, sin embargo es explicado por medio de principios muy generales. Este ataque es debido a las altas velocidades de corrosión que se generan en sitios preferenciales en las picaduras, en comparación con la superficie adyacente. Cualquier proceso que incremente la agresividad del medio al interior de la picadura, estimulará el aumento en la profundidad de ésta. La microestructura, y ciertas características microestructurales como el maclado y la sensitización, ejercen una importante influencia sobre los sitios del material donde se presentará este tipo de ataque, ya que son sitios preferenciales donde se originan las picaduras. A menudo las picaduras a simple vista son invisibles y se requiere de ciertas técnicas para revelar su presencia. Este tipo de ataque es de naturaleza autocatalítica, y por sí solo, se provee de las condiciones necesarias para la propagación de la picadura. El acanalamiento es debido al ataque corrosivo por cloruros, preferencialmente en los límites de macla. Es común que varias picaduras se entrelacen a cierta profundidad respecto a la superficie del metal, además de que una picadura puede servir de sitio de nucleación para otras picaduras y al observar un corte transversal de material aparecerán huecos parecidos al delta de un río. Es extremadamente difícil determinar a simple vista si el acanalamiento (picadura) es causado por CIM, para determinar la presencia bacteriana. En estos sistemas debe presentar en los hemisferios de la picadura acumulaciones de sulfuros de poca profundidad, debe de haber presencia de bioensucamiento, o bien, existen conjuntos de picaduras bajo depósitos con alto contenido bacteriano. La presencia de microorganismos es indispensable para que se produzca CIM. La cantidad de bacterias y la localización de dichos microorganismos pueden usarse sólo como una vaga herramienta de diagnóstico, debido a que algunas bacterias son atraídas hacia picaduras previamente formadas y de que se ha reportado que algunas especies de bacterias corrosivas se presentan en mayor número, en lugares lejos del sitio de ataque en comparación con los lugares donde se produce la disolución del material, como es el caso de las bacterias sulfato reductoras (BSR) y algunas bacterias aerobias pueden situarse en espacios intertuberculares. Existen estudios fenomenológicos que indican que la velocidad de corrosión aumenta bajo los tubérculos cuando las poblaciones de BSR exceden los 10000 Unidades Formadoras de Colonias/gramo (UCF/g) y para poblaciones de ciertas especies de productoras de ácido exceden 1000 UFC/g.

2.4.7.3 Tuberculación.

Los tubérculos son celdas de corrosión estructuralmente complejas, en las que acumulaciones de óxidos y productos de corrosión cubren ciertas zonas de la superficie metálica corroída. Los tubérculos pueden ser lisos o nodulares, la morfología depende de la química del agua, la concentración de oxígeno, la temperatura y el régimen de flujo. Las zonas debajo del tubérculo con menor oxígeno se vuelven anódicas y las que se encuentran encima de la corteza del tubérculo se vuelven catódicas. Los tubérculos crecen interna y externamente, existen iones Fe^{2+} generados en el interior de la coraza que son expulsados a través de la fractura de la misma. En el seno de la solución donde existe mayor cantidad de O_2 disuelto, los iones de Fe^{2+} son oxidados a iones Fe^{3+} , por lo que el tubérculo consiste de grandes cantidades de hidróxido férrico precipitado. Reacciones internas dentro de la coraza (en la cavidad y el piso del tubérculo) contribuyen también al crecimiento del mismo. Si los tubérculos no cumplen alguna de las siguientes características enlistadas, dicha estructura no es un tubérculo.

Las reacciones que ocurren son las siguientes:



Las superficies corroídas bajo la corteza del tubérculo presentan poca profundidad cuando hay ausencia de CIM, aparece un estriado que sigue el patrón microestructural del metal debido a la manufactura y/o al trabajado mecánico de la pieza.

2.4.8. Factores que influyen en CIM.

En general, la naturaleza del material metálico desempeña una función de primer orden en el proceso de corrosión, puesto que la estructura, las alteraciones de la superficie como el deterioro mecánico, son algunos aspectos relevantes para que las bacterias inicien, perjudiquen o beneficien el sistema. A su vez el medio, así como la acción de los metabolitos de los microorganismos, son factores que intervienen en el ataque por microorganismos.

El medio corrosivo es un aspecto de suma importancia para CIM. El contenido de oxígeno existente en el medio corrosivo favorece al desarrollo y proliferación de microorganismos aerobios. El CO₂ es fuente de carbono para las bacterias autótrofas. Además el CO₂ y los ácidos excretados por algunas especies de bacterias, forman algunos productos como carbonatos y óxidos que se localizan en regiones corroídas. La presencia de iones en el medio como nitrógeno, fósforo, azufre magnesio, calcio, etc., en forma de nitratos, fosfatos, sulfuro o sulfato, aportan a las bacterias los elementos para su síntesis y obtendrán de la transformación de éstos la energía necesaria para su metabolismo.

La temperatura del medio es muy importante para el desarrollo del microorganismo, ya que cada uno de estos tiene una temperatura óptima para acelerar su desarrollo metabólico. La acidez y la alcalinidad del medio tienen una acción directa sobre el metal y posteriormente van a favorecer o inhibir el desarrollo de las bacterias [78, 79].

La acción de los microorganismos se refleja en los procesos metabólicos sustentados por reacciones químicas para la generación de energía, a través de la asimilación de nutrientes que se encuentran en el medio. Estos procesos influyen en el comportamiento de la corrosión de los materiales, introduciendo o incrementando la heterogeneidad de la superficie metálica, ya sea destruyendo las películas protectoras de las superficies metálicas, produciendo ambientes ácidos localizados, originando celdas de aireación diferencial por efecto de un consumo desigual de oxígeno en zonas localizadas, creando depósitos corrosivos, o bien alteran las reacciones anódicas y catódicas. Estos procesos dependen directamente del ambiente y el o los microorganismos involucrados, consumiendo sustancias inhibitoras de la corrosión facilitando de esa forma la acción de iones agresivos presentes en el medio o producidos por el metabolismo microbiano.

De manera general la participación de los microorganismos en la corrosión para cada biosistema, ofrece diferencias en cuanto a las características del fenómeno corrosivo, ya que dependiendo del microorganismo, presentará actividades enzimáticas que modifiquen el medio, la superficie metálica o que proporcionan materia orgánica al medio para favorecer el desarrollo de otros microorganismos.

2.4.9. Inhibición.

El deterioro del medio ambiente demanda el uso de tecnologías ecológicamente sanas en una gran variedad de industrias. El surgimiento de nuevas inquietudes para aprovechar los recursos biológicos en el diseño de sistemas de protección de materiales metálicos, ha llevado al estudio de especies de microorganismos tanto en forma particular o en la interacción entre varias especies formando consorcios, que influyen ciertos parámetros físicos y químicos, que alteran o modifican el fenómeno de corrosión [80, 81].

Jaramayan y colaboradores [82] mencionan que en presencia de bacterias quimiorganotróficas, forman un biofilme en la superficie del metal que beneficia a la inhibición de la corrosión.

Potekhina y colaboradores [83] estudiaron la posible inhibición de la corrosión debida a bacterias quimiorganotróficas y reductoras de Fe^{3+} . Las pruebas gravimétricas y electroquímicas simulando condiciones reales, mostraron que la corrosión del metal tiende a disminuir en presencia de la gran mayoría de las cepas utilizadas. Al medir el potencial de circuito abierto, se observó que éste tiende a ser más negativo en presencia de las bacterias garantizando la inmunidad de la corrosión del metal. Como colofón una prueba mostró que la presencia de la bacteria reduce la cantidad de oxígeno disuelto, las fuentes de carbono, fósforo, nitrógeno y otros elementos que sirven a otras especies que provocan la corrosión [84-85].

2.4.10. Interpretación termodinámica de CIM [86].

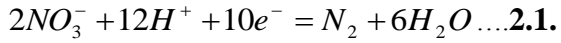
Los microorganismos mediante mecanismos electroquímicos pueden influir sobre la corrosión de aleaciones metálicas. La naturaleza electroquímica de la corrosión acuosa es aceptada, pero a menudo se desprecian las reacciones redox llevadas a cabo en la membrana celular bacteriana. Muchas células bacterianas crecen por el transporte de carga del protón H^+ que pasan por las membranas biológicas, a este proceso normalmente conocido como quimiósmosis. El protón resultante y el gradiente de pH dan energía a la membrana que activa el crecimiento de la célula. Existen numerosas manifestaciones electroquímicas de las membranas que se han estudiado por la bioelectroquímica. El hecho es de que el crecimiento de ciertas bacterias pueden ocupar una área restringida en el Diagrama potencial vs pH (Diagrama de Pourbaix), por lo que el crecimiento bacteriano es gobernado por los mecanismos electroquímicos.

Durante el crecimiento, la bacteria incrementa la velocidad de reacción de numerosas e imperceptibles reacciones electroquímicas, usando la energía de la reacción celular para crecer. Los productos de reacciones químicas que excretan las bacterias (metabolitos), pueden ser de carácter corrosivo que pueden disolver película de óxido protector de la superficie de los aceros.

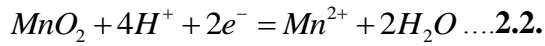
Las velocidades de reacción de estas sustancias, están limitadas por factores ambientales, sustratos adheridos a la superficie metálica y la disponibilidad de nutrientes. Aunque puede darse el caso que en condiciones donde no se esperaría la aparición de CIM, sorpresivamente aparece, sin embargo esto no es un condicionante de este fenómeno, ya que con frecuencia la concentración de los productos metabólicos es relativamente baja, comparado con las concentraciones de los procesos industriales que a menudo son tóxicos a los organismos microbianos. Así, la corrosión influenciada por microorganismos todavía es poco frecuente, y a veces poco familiar.

Para entender mejor este fenómeno, se han obtenido correlaciones termodinámicas que involucran la corrosión de los metales y el crecimiento de los organismos, las cuales generan una estructura electroquímica, que utilizando el diagrama de Pourbaix, pueden interpretarse sucesos que aparecen en la biocorrosión.

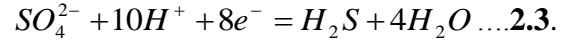
En el caso del hierro, que se traza primeramente los equilibrios correspondientes para predecir las reacciones electroquímicas que constituyen este diagrama de Pourbaix del Fe. Como es el caso del H^+ presente en soluciones ácidas deaireadas que actúa como oxidante disuelto que causa corrosión en aguas industriales y domésticas, la presencia de oxígeno en soluciones aireadas y la reacción redox del Fe. Otros oxidantes disueltos pueden usarse para la construcción de estos diagramas, pero ellos son a menudo demasiado lentos para causar corrosión significativa. Las bacterias presentes en distintos procesos, solo esperan las condiciones favorables para metabolizar y crecer. Cada bacteria genéticamente se adapta con facilidad formando una media celda electroquímica. Las reacciones de celda son normalmente bastantes lentas sin la ayuda microbiana y estas ocurren en condiciones específicas de pH y potencial electroquímico. La forma de utilizar el diagrama de Pourbaix en la corrosión microbiológica corresponde de enumerar la importancia de las reacciones biológicas de las bacterias junto con sus ecuaciones de Nernst correspondientes, y se sobreponen en el diagrama de estabilidad termodinámica. Algunas reacciones biológicas (2.1, 2.2, 2.3 y 2.4) se muestran a continuación:



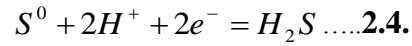
$$e = 1.25 - 0.071pH + 0.006 \log(NO_3^-) / P_{N_2}$$



$$e = 1.23 - 0.118pH - 0.03 \log(Mn^{2+})$$

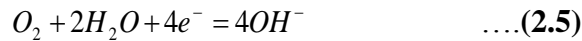


$$e = 0.311 - 0.074pH + 0.007 \log(SO_4^{2-})$$

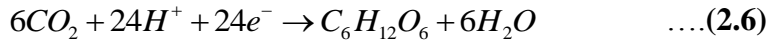


$$e = 0.142 - 0.059pH - 0.03 \log(H_2S)$$

Las bacterias específicas han desarrollado genéticamente la capacidad metabólica para intervenir en las reacciones electroquímicas. Las velocidades de reacción abióticas se llevan a cabo a bajas temperaturas y concentraciones muy diluidas a pesar de las diferencias de potencial tan altas entre las reacciones de media celda. Por ejemplo las reacciones no abióticas a temperatura ambiente son imperceptibles en las celdas electroquímicas entre la reducción del oxígeno disuelto (ecuación 2.5)



y la oxidación de la glucosa (ecuación 2.6)



pero estas reacciones benefician a una cantidad de bacterias aerobias, ya que usan la diferencia de potencial para su crecimiento, que incorporan alguna forma de carbón oxidado en las estructuras de las nuevas celdas. La energía y la reacción mencionada, no representa el mecanismo, sino el equilibrio global entre la glucosa y su producto de oxidación, que es el bióxido de carbono (CO₂).

La reacción de la glucosa representa la mayoría de los materiales orgánicos que pueden oxidarse con CO₂ con la ayuda de las bacterias. El mecanismo de oxidación involucra una serie compleja de pasos bioquímicos, como las trayectorias consecutivas de la glucosis, ciclo del ácido tricarbóxico y finalmente la fosforilación.

El mecanismo es lo suficientemente versátil al igual que la eficiencia para metabolizar la gran variedad de compuestos orgánicos debida a la diversidad de las bacterias. Las reacciones de media celda producidas por algunas bacterias haciendo énfasis en la corrosión del acero, funcionan como una herramienta donde se pueden discutir los equilibrios generados en el crecimiento bacteriano y en este caso la corrosión del hierro, sólo con comparar el potencial y el pH, se puede dar una interpretación a la corrosión inducida por el microorganismos que esté presente en el medio. Cabe señalar que todos estos estudios deben de comprobarse mediante el uso de técnicas analíticas proporcionando un mejor entendimiento de este fenómeno.

2.4.11. Crecimiento microbiano [87, 88].

Los microorganismos se estudian como poblaciones y no como células individuales. El crecimiento y la reproducción de estos se pueden representar gráficamente como se observa en la figura 3. En ella se establecen los cambios de población por alteraciones del sistema, como puede ser el cambio de concentración en el medio nutritivo, temperatura, presión, condiciones de flujo, etc. Se representa por el logaritmo del número de unidades formadoras de colonia/ml contra el tiempo transcurrido del ensayo.

Al inocular los microorganismos al medio nutritivo, generalmente ocurre la fase de acondicionamiento (Fase LAG) antes de iniciarse el crecimiento a velocidad constante (fase LOG), en ésta fase de crecimiento logarítmico no hay limitaciones de alimento, cuando este llega a ser limitativo, cesa la fase logarítmica y se inicia una fase en la que las velocidades de crecimiento y muerte son iguales (fase estacionaria). Finalmente se agota el alimento disponible y se inicia la fase de respiración endógena o muerte logarítmica. El número de bacterias presentes en una muestra ya sean aerobias o anaerobias, se determina comúnmente mediante el recuento de colonias bacterianas, la técnica va a depender del tipo de microorganismo en estudio.

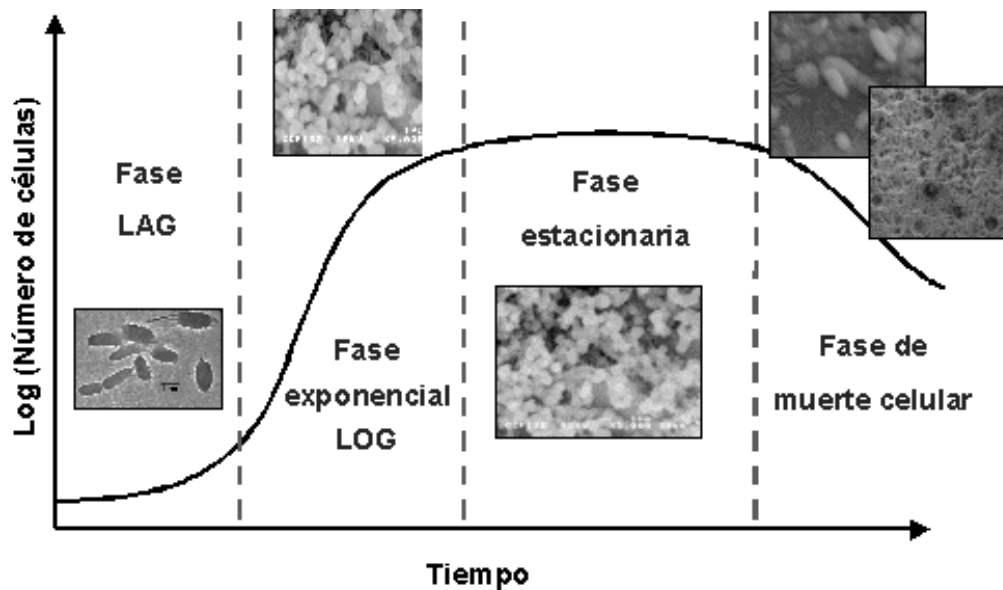


Figura 3. Curva de crecimiento de los microorganismos

2.5. Técnicas para el estudio del biodeterioro [87-88].

Para estudiar el biodeterioro, debido a su gran complejidad se utiliza una gama de técnicas, además de la técnicas electroquímicas de evaluación, técnicas de microscopía, análisis composicional y estructural. Estas técnicas se pueden dividir en técnicas de análisis cualitativo y técnicas de análisis cuantitativo. Es indiscutible que ambos tipos de evaluación son necesarios para investigar el rol de los microorganismos en los procesos de corrosión. Técnicas sofisticadas están siendo empleadas para estudiar la corrosión, actividad bacteriana en biopelículas y los tipos de microorganismos presentes. La información de pruebas genéticas con la técnica 16rRNA demostró que la mayoría de los microorganismos en ambiente natural son no cultivables, lo que significa que el conocimiento de la corrosión inducidos por microorganismos es muy limitado, por lo que el campo de estudio por delante es inagotable.

La contribución de los microorganismos al biodeterioro, ha sido evaluada utilizando una variedad de técnicas ópticas y de microscopía electrónica. Las técnicas basadas en microscopia proveen información acerca de la morfología de las células y colonias microbianas, la distribución en la superficie, la presencia de material polimérico extracelular, la naturaleza de los productos de corrosión, tipo de ataque, etc. Las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopia de Fuerza Atómica (MFA) y Microscopía de Barrido de LASER Confocal (MBLC) han sido empleadas en el estudio de biopelículas y la biocorrosión. MFA y MBLC permiten examinar las biopelículas hidratadas, mostrando la relación entre el volumen del biofilme y el de la cepa, además de imágenes en vivo de los microorganismos. Con estas técnicas se ha demostrado que entre el 75 y el 90 % del volumen de la biopelícula es ocupado por la matriz dejando el resto para las células. De cualquier manera, para confirmar el fenómeno, las actividades específicas de los microorganismos en el sitio donde ocurre la corrosión deben demostrarse.

La microscopía y las técnicas de cultivo por sí mismas, no pueden demostrarlo. La Espectroscopía Química de Superficies, provee información de la naturaleza de los productos de corrosión, la cual puede ser asociada con las actividades microbianas. El análisis químico superficial provee información de la composición química de los productos de corrosión y depósitos microbianos. La difracción de rayos X (DRX) y el análisis de energía dispersa de rayos X (EDAX), han sido utilizados para obtener información elemental de los productos de corrosión

en superficies. La espectroscopia electrónica Auger (EEA) permite un mapeo de los productos de corrosión. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) permite saber el estado de oxidación de los elementos presentes facilitando la predicción de los productos de corrosión. Aunque EEA y XPS permiten evaluar la composición de capas delgadas, la espectroscopia de Raman (LRS) puede usarse para capas gruesas. La velocidad de corrosión es comúnmente determinada por métodos electroquímicos como polarización potenciodinámica, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), Ruido Electroquímico (RE) y por métodos gravimétricos. La utilización de microsensores permitió la detección de la deposición de oxígeno con la formación de tubérculos y una biopelícula de 1mm, cubriendo las zonas anódicas, demostrando la existencia de la concentración diferencial de oxígeno.

Capítulo III

Ruido Electroquímico

3. Introducción.

Las mediciones experimentales de un sistema electroquímico, están conformadas por componentes generados por el sistema en estudio que constituyen la señal, y componentes ajenos al sistema que generan ruido. Las técnicas electroquímicas utilizadas en el estudio de la corrosión, se caracterizan por presentar oscilaciones en los valores medios experimentales, como es el caso de los registros del potencial de corrosión en función del tiempo. Antes de los 70 se pensaba que estas fluctuaciones eran provocadas por errores experimentales. Sin embargo se comprobó que a partir de dichas fluctuaciones era posible obtener información relacionada con el sistema en estudio [89]. De esta manera se dio origen a la técnica de Ruido Electroquímico (Electrochemical Noise, EN). Estas señales al ser generadas por el sistema de estudio, no tienen la connotación negativa que suele asociarse al término “ruido”. Existen diferencias entre el ruido electroquímico y el ruido asociado a otras señales. Por ejemplo, mientras que en las señales de EN tienen una mayor importancia las componentes de baja frecuencia, el ruido de las señales acústicas se produce a altas frecuencias [90].

El término de EN ha sido utilizado para describir las fluctuaciones espontáneas del potencial de corrosión con respecto al tiempo, ya que en ciertos sistemas, las variaciones de potencial de corrosión a circuito abierto pueden relacionarse directamente con la existencia de fenómenos de corrosión localizada. También se ha empleado para identificar cambios en los mecanismos de corrosión de diferentes sistemas [90]. En la actualidad EN puede registrar simultáneamente las fluctuaciones del potencial de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, y las fluctuaciones de la corriente que fluye entre dos electrodos de trabajo [90, 92]. En los últimos 30 años se ha puesto de manifiesto que los datos de EN se relacionan con los obtenidos mediante otras técnicas electroquímicas, como la técnica de Resistencia a la polarización lineal o la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) [93]. Estas correlaciones han permitido que la técnica de EN sea considerada como una herramienta útil en el seguimiento de distintos tipos de procesos corrosivos [81, 83]. Por otro lado debido al desarrollo de la informática, de los dispositivos de adquisición de datos y el empleo de nuevas herramientas de análisis, han permitido que esta técnica hoy en día, se utilice habitualmente tanto en estudios básicos, como aplicaciones industriales en el control y seguimiento de sistemas en servicio [90].

3.1. Ventajas e inconvenientes del ruido electroquímico.

Las técnicas electroquímicas convencionales son técnicas de estímulo-respuesta, en las que es necesario polarizar al sistema para obtener la información deseada. Así, los métodos potenciodinámicos y potencioestáticos perturban el potencial del sistema, para registrar su respuesta en corriente, mientras que los métodos galvanostáticos y galvanodinámicos modifican la intensidad de corriente del sistema, para registrar su respuesta en potencial.

La ventaja principal de utilizar la técnica de ruido electroquímico sobre las técnicas convencionales, es que la información es obtenida sin necesidad de perturbar al sistema, por lo que el proceso de medida no modifica la evolución natural del sistema corrosivo. Debido a esta característica, EN se utiliza para estudios de sistemas con baja impedancia, ya que estos sistemas son muy sensibles a modificaciones externas del potencial de corrosión. Esto hace que el ruido electroquímico sea la única técnica electroquímica que permite estimar la velocidad de corrosión y los mecanismos de esta, sin la necesidad de perturbar externamente los sistemas en estudio.

El ruido electroquímico también presenta ciertos inconvenientes respecto a otras técnicas de medición. Desde un punto de vista experimental, la configuración de medición estándar que se observa en la figura 3.1., requiere del empleo de dos o tres electrodos de trabajo idénticos, requisito que no siempre se puede satisfacer. Por otra parte como esta técnica es relativamente reciente, las herramientas empleadas para el procesamiento de datos se encuentran aun en vías de desarrollo [93]. Además, ciertos procedimientos de análisis de señales de EN presentan una alta complejidad [89]. Hoy en día ya existe una norma para una correcta medición y análisis de ruido electroquímico, tal es el caso de la norma ASTM International, G199-09, Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement.

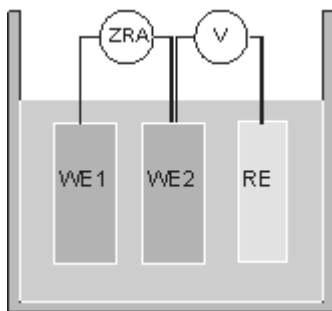


Figura 3.1. Esquema del dispositivo experimental descrito por Cottis [93] para la medición simultánea del ruido de potencial y de corriente.

3.2. Origen de ruido electroquímico en sistemas corrosivos.

Para entender de manera general cómo se genera EN a partir de reacciones electroquímicas, a continuación se presenta un ejemplo en el que se analizan fenómenos que ocurren cuando un metal que se sumerge en un medio corrosivo. Inicialmente se estudia el origen del ruido en potencial, es decir, los procesos químicos que producen modificaciones en los valores de potencial de corrosión. Posteriormente se analiza cómo las reacciones de corrosión provocan fluctuaciones en los valores de corriente. Para analizar el origen del ruido en potencial, se consideran los procesos corrosivos que se presentan en la figura 3.2; donde se muestra un esquema del dispositivo experimental que permite registrar la evolución de los valores de potencial. El dispositivo consta de un electrodo de referencia (RE), un electrodo de trabajo (WE) y un voltímetro que registra la diferencia de potencial entre WE y RE.

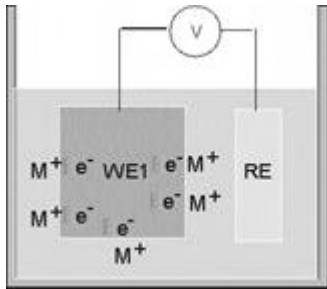


Figura 3.2. Esquema del dispositivo experimental que permite registrar la evolución de los valores del potencial.

Se considera que en el estado inicial del sistema existe un equilibrio electroquímico en la interfase. En este ejemplo el electrodo de trabajo se produce corrosión por picaduras metaestables en dos etapas. En la primera etapa se produce una picadura figura 3.3(a), donde los átomos metálicos se oxidan pasando a la disolución en forma de cationes, provocando un aumento de electrones libres del metal. Este aumento provoca una disminución en el valor del potencial. En la figura 3.3 (b) se muestra que el agente oxidante consume el exceso de electrones libres del metal. Este proceso constituye la reacción catódica, que provoca un aumento en los valores de potencial.

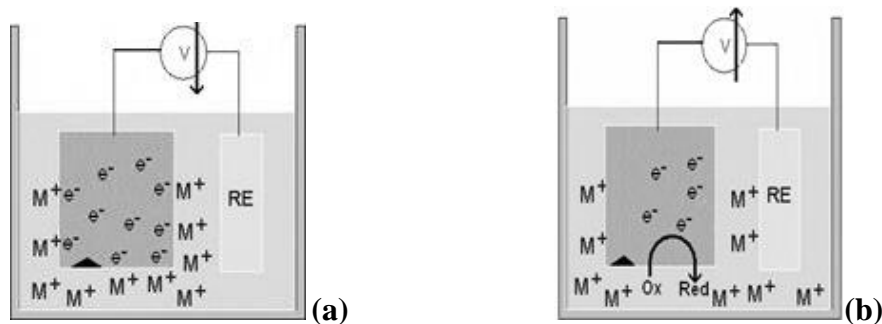


Figura 3.3.- Esquema del origen del ruido de potencial en un metal que corroe se por picadura.

En un periodo de exposición prolongado, se producen un gran número de reacciones anódicas (figura 3.3(a)), y catódicas (figura 3.3(b)), lo que genera una serie de fluctuaciones en la evolución de los valores del potencial. Estas variaciones del potencial constituyen el origen del ruido electroquímico en potencial. Esta explicación se genera de la hipótesis de que las reacciones anódicas y catódicas pueden ocurrir en distintos periodos de tiempo. En este ejemplo, se ha considerado que la reacción anódica es más rápida que la reacción catódica.

Por otra parte, para entender el origen del ruido de corriente hay que tener presente que las reacciones catódicas y anódicas, además de estar separadas en el tiempo, pueden estar separadas en el espacio. Esto es debido al carácter heterogéneo de las superficies metálicas, que hace que las reacciones catódicas y anódicas se puedan producir en distintas zonas de la superficie. En la figura 3.4 se ha empleado la disposición experimental que es la más utilizada para medir el ruido electroquímico de corriente[93, 101, 102]. Esta disposición permite que los electrones puedan fluir libremente entre los electrodos de trabajo. Así, la concentración de electrones tiende a ser la misma en ambos electrodos de trabajo, igualándose sus potenciales electroquímicos.

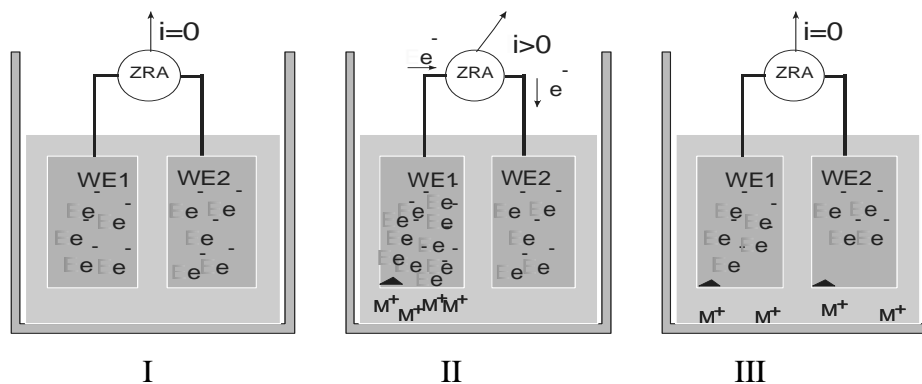


Figura 3.4.- Representación esquemática del origen del ruido electroquímico en corriente de muestras de un metal que se corroe por picaduras.

Para analizar el origen del ruido de corriente, se puede ejemplificar mediante una pareja de electrodos que se encuentran inicialmente en equilibrio electroquímico (ver figura 3.4. (I)). Si se considera que en un instante de tiempo determinado se produce una picadura en el electrodo WE1 figura 3.4. (II). Este fenómeno hace que el número de electrones generados en WE1 sea mayor que en WE2. Esta diferencia en la carga de los electrodos provoca que el potencial instantáneo de los dos electrodos sea diferente. Dado que ambos electrodos están conectados

eléctricamente, se produce un flujo de corriente de WE1 a WE2, que se registra mediante el amperímetro de resistencia cero (Zero Resistance Ammeter, ZRA), figura 3.4. (II). En este caso, se considera que la corriente es positiva cuando fluye de WE1 a WE2. Posteriormente el exceso de electrones de ambos electrodos se consume por el agente oxidante, lo que permite que el potencial electroquímico de ambos electrodos vuelva aproximadamente a sus valores iniciales, figura 3.4. (III), esta etapa no lleva asociado cambios en los valores de corriente, ya que no se produce transferencia electrónica entre WE1 y WE2.

A lo largo del tiempo las reacciones anódicas se pueden producir en uno u otro electrodo. Además el número de electrones generados pueden variar en cada proceso anódico de disolución. Por tanto, el flujo de electrones que van de un electrodo a otro a través del ZRA, tendrá distinto sentido y magnitud, en función del electrodo que sufra la oxidación y de la intensidad de los procesos corrosivos. Estas oscilaciones originan las fluctuaciones de ruido en corriente. Por ello resulta evidente que las fluctuaciones en corriente surgen como consecuencia de diferencias instantáneas de actividad entre los dos electrodos de trabajo.

3.3. Modelo teórico del ruido electroquímico.

Investigadores [93-101] describen un modelo matemático que permite relacionar la corriente y el potencial que se genera en cada electrodo de trabajo, con las señales experimentales de EN de corriente y de voltaje. Esta teoría se ha desarrollado para la configuración experimental más habitual, incluida en la figura 3.1. Este modelo, determina que el origen del ruido se debe a la existencia de fuentes de corriente o de potencial. Cottis R. A. [93] propone los circuitos eléctricos equivalentes que permiten representar la existencia de fuentes de corriente y de potencial. Aunque ambas situaciones son teóricamente posibles, en la mayoría de las reacciones electroquímicas, las fuentes de ruido son de corriente [93, 96-102], como ocurre en los procesos de corrosión por picaduras metaestables mostrados en el apartado 3.2. En la figura 3.5 se representa el circuito equivalente correspondiente a fuentes de corriente, que es el más utilizado para simular sistemas corrosivos.

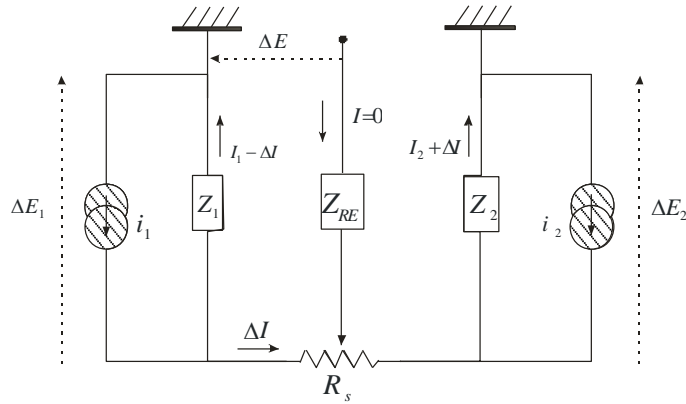


Figura 3.5.- Circuito eléctrico de una celda de EN con fuentes de ruido en corriente [93-101].

En el circuito se asume que los procesos de corrosión que ocurren en los dos electrodos de trabajo, generan las fuentes de corriente i_1 e i_2 . El modelo también contempla que cada electrodo de trabajo tiene asociada una impedancia en paralelo con respecto a las fuentes de corriente, Z_1 y Z_2 . Estas impedancias corresponden a las impedancias de la interfase metal-disolución de los electrodos de trabajo. Por convenio, la corriente I que circula entre los electrodos de trabajo, se considera positiva cuando fluye del electrodo 1 al electrodo 2. Este modelo, aunque es bastante general, tiene una serie de restricciones:

- Se considera que el valor medio de las fuentes de corriente (i_1 y i_2) es cero.
- Las fluctuaciones de todas las magnitudes deber ser estacionarias.
- El ruido térmico asociado a la resistencia de la disolución (R_s) y a la impedancia del electrodo de referencia (Z_{RE}) se considera despreciable.

Al aplicar la ley de Ohm al circuito de la figura 8, se pueden obtener las expresiones de las fluctuaciones del potencial de cada electrodo, $\Delta E_1(f)$ y $\Delta E_2(f)$, en fluctuaciones de frecuencias:

$$\Delta E_1(f) = Z_1 \cdot [\Delta I(f) - i_1(f)] \quad (3.1)$$

$$\Delta E_2(f) = Z_2 \cdot [\Delta I(f) - i_2(f)] \quad (3.2)$$

donde ΔI son las fluctuaciones de la corriente I . En estas expresiones, se ha considerado que las fluctuaciones de potencial y corriente no influyen en los valores de las impedancias.

Las fuentes de corriente i_1 y i_2 pueden estar definidas en el tiempo y en las frecuencias:

$$\Delta I(f) = \frac{i_1(f) - i_2(f)}{2} \quad \text{o} \quad \Delta I(t) = \frac{i_1(t) - i_2(t)}{2} \quad (3.3)$$

$$\Delta E(f) = -Z(f) \frac{i_1(f) + i_2(f)}{2} \quad (3.4)$$

Un caso particular sería que uno de los dos electrodos de trabajo, sea el generador de corriente [93, 96]. Este ejemplo se produce si ocurre una picadura en uno de los electrodos de trabajo, mientras que el otro electrodo permanece intacto, Figura .3.6. En este caso la ecuación 3.3 se convierte en:

$$\Delta I(t) = \frac{i_1(t) - i_2(t)}{2} \quad (3.5)$$

La validez de esta expresión se ha podido contrastar mediante los experimentos realizados por Cottis [93], donde se manifiesta que cuando se genera cierta cantidad de corriente en uno de los electrodos, la mitad de dicha corriente permanece en el electrodo donde se ha generado, mientras que la otra mitad pasa al otro electrodo. Por lo tanto, sólo la mitad de la corriente generada se mide con el ZRA.

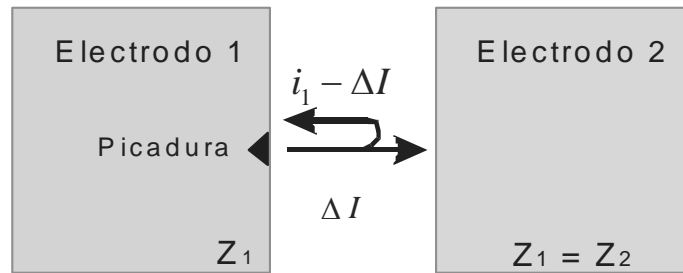


Figura 3.6. Reparto de la carga generada por una picadura en una celda con dos electrodos de trabajo de igual impedancia.

3.4. Medición de ruido electroquímico.

Las medición de EN se suelen agrupar en registros temporales con el objetivo de que posteriormente, se analicen con facilidad. En el presente apartado, se describe la metodología necesaria para registrar señales de ruido electroquímico. En primer lugar, se analizan los dispositivos experimentales utilizados habitualmente para medir señales de EN, analizándose aspectos relacionados con la preparación de los electrodos, tales como preparación superficial o el área óptima de los electrodos de trabajo, se evalúan las partes más importante de las señales de EN, como el intervalo de frecuencias que contienen, y las características perjudiciales para el análisis como el ruido de cuantización. Finalmente, se describen las fuentes de ruido instrumental que pueden afectar a las señales de ruido electroquímico del sistema corrosivo estudiado.

3.4.1. Configuración experimental para la medición de EN.

Desde el punto de vista experimental, existen tres configuraciones básicas mediante las cuales se pueden obtener señales de Potencial (E) y de Corriente (I). Estas configuraciones se han esquematizado en la figura 3.7. En esta figura WE, WE1 y WE2 son los electrodos de trabajo preparados a partir de muestras de la aleación que se desea estudiar. Por su parte, RE, es electrodo de referencia y CE, el contraelectrodo, también llamado electrodo auxiliar[92]. RE y CE también son de la forma y del mismo material que WE1 y WE2.

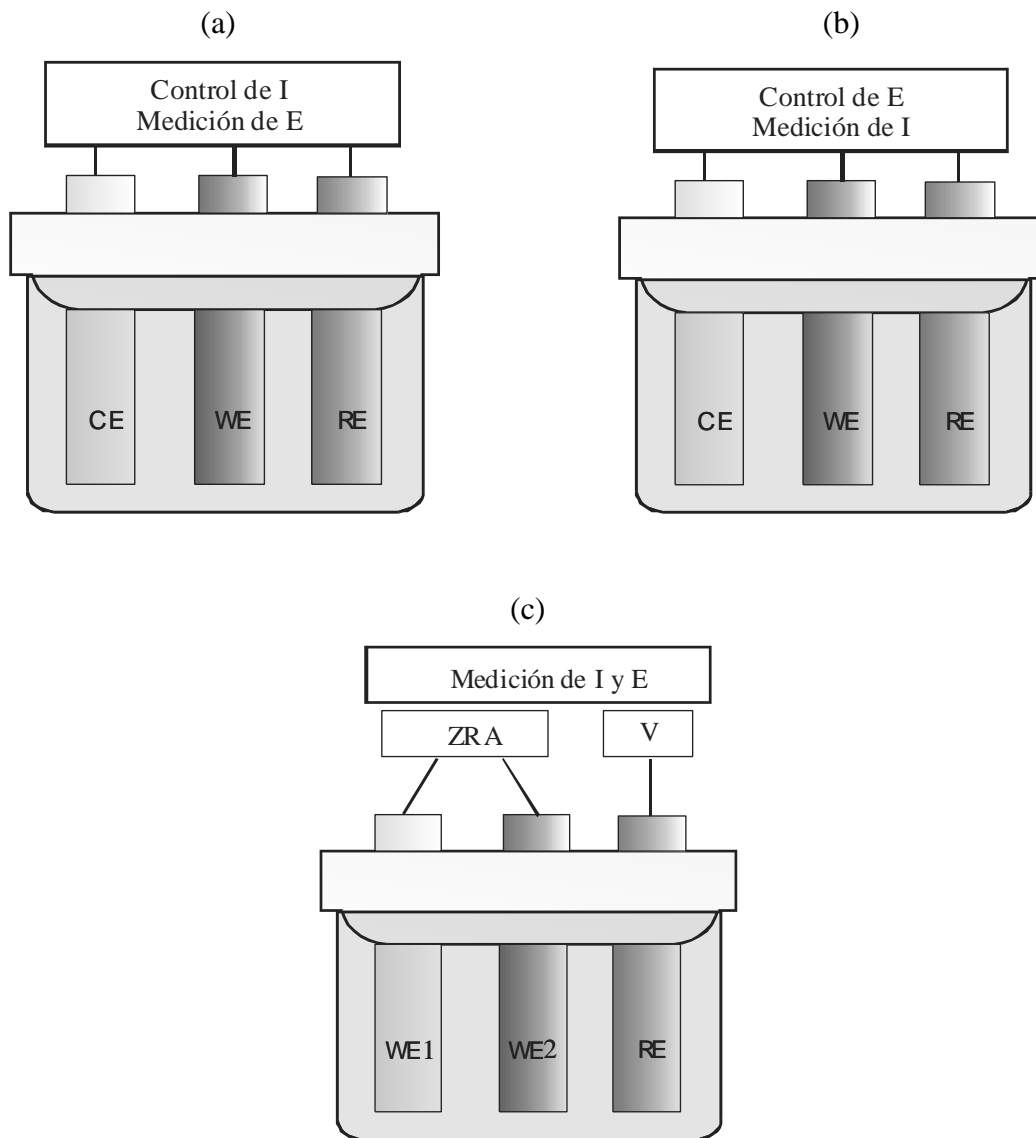


Figura 3.7. Configuraciones experimentales propuestas en [90, 91, 33,102] para (a) la medición de E con control I ; (b) medición de I con control de E ; (c) medición simultánea de E y I .

La configuración descrita en la figura 3.7(a) permite obtener el ruido de potencial en muestras polarizadas galvanostáticamente. Para ello, se aplica una corriente constante y se registra la respuesta en potencial del sistema. En la figura 3.7(b) se muestra la segunda configuración, en ella se registra solamente el ruido de corriente, cuando la muestra es polarizada potencioestáticamente. Esta disposición experimental ha sido empleada para el análisis de transitorios individuales, mediante la imposición de potenciales externos elevados [108 ,109]. Roberge [109] estudio el comportamiento frente a la corrosión intergranular (IGC) de muestras de acero inoxidable, donde elevó el potencial del sistema para provocar IGC, ya que este tipo de corrosión no se produce en potencial de corrosión. Una ventaja de esta práctica es que se puede asignar un potencial para inducir este mecanismo de corrosión.. No obstante, las configuraciones (a) y (b) son poco utilizadas en los estudios de EN, por dos razones: por un lado, no permiten la medida simultánea del ruido de corriente y de potencial; y por el otro, provocan cambios respecto a los procesos de corrosión espontáneos del sistema estudiado [93]. La tercera configuración [89, 92 y 101], figura 3.7(c), es la más empleada, ya que permite registrar simultáneamente el ruido de corriente y el de potencial. Esta configuración presenta la ventaja de no perturbar externamente el sistema, por lo que se puede afirmar que las señales de EN obtenidas se deben a la corrosión espontánea del sistema. Se puede mencionar que las señales de potencial y corriente obtenidas con esta configuración, suelen presentar amplitudes próximas a 10^{-3}V y 10^{-6}A , respectivamente.

En la configuración 3.7(c) la señal de corriente que registra, corresponde a la corriente que pasa entre dos electrodos de trabajo y el electrodo de referencia [90]. Para medir la corriente se usa un (ZRA), equipo que permite medir la corriente manteniendo los dos electrodos de trabajo a una diferencia de potencial despreciable. Se recomienda que el ZRA mantenga una diferencia de potencial menor de $1\mu\text{V}$ entre los dos electrodos. Por otro lado, el electrodo de referencia empleado para medir el potencial, puede ser un electrodo de referencia real o un electrodo de la misma naturaleza que los electrodos WE1 y WE2 [91]. Al utilizar un electrodo de referencia real como el electrodo de calomelanos o de Ag/AgCl para medir el potencial, se tiene menos errores. La diferencia de potencial entre estos electrodos de referencia y los electrodos de trabajo suele ser relativamente grande (entre 0.1 y 1V), por lo tanto, la medición de pequeñas fluctuaciones de potencial puede ser complicada. No obstante, el empleo de estos tipos de electrodos presenta la ventaja de medir valores reales de diferencia de potencial. Otra ventaja

adicional es que estos dos electrodos tienen un potencial estable que no varía con el tiempo [91]. Por lo tanto, siempre que se pueda medir el potencial se debe de realizar usando un electrodo de referencia real. En ciertas condiciones, no es posible emplear un electrodo de referencia real, por lo que se utiliza un tercer electrodo idéntico a los dos electrodos de trabajo, que funciona como electrodo de referencia. Esto implica que el ruido de potencial medido será la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo (WE1 y WE2) y el tercer electrodo (RE). Esta disposición se utiliza cuando no existen electrodos de referencia comerciales que resistan las condiciones de trabajo, como por ejemplo altas temperaturas y altas presiones, ejemplo de ello es la medición de potencial en situaciones de seguimiento en planta [90,112]. Cuando se utilice este tipo de electrodos, hay que tener en cuenta que se producirán los mismos niveles de ruido en los dos electrodos de trabajo. Por lo tanto, las potenciales de ruido tanto de WE1 y WE2 se suman, y como resultado, la desviación estándar del ruido del potencial será $\sqrt{2}$ veces la desviación estándar de un electrodo [90]. Hay que tomar en cuenta que al utilizar los tres electrodos idénticos, el potencial medio será próximo a cero. No obstante, la información más interesante suele encontrarse en las fluctuaciones del potencial, y no en sus valores absolutos. Sin embargo, no se pueden detectar los cambios en potencial que se producen en los instantes iniciales de los ensayos de EN, ya que los cambios están relacionados con el desarrollo de los productos de corrosión y los tres electrodos nominalmente idénticos[91]. Una cuestión sobre la que no existe consenso es si este tramo inicial de los registros debe ser o no incluido en las medidas de ruido electroquímico. Una aproximación lógica consiste en registrar estas medidas iniciales, aunque se recomienda estudiarlas de forma separada [101]. Existe una variación de la configuración de la medida de EN representada en la figura 3.7 (c). Esta variación consiste en activar uno de los electrodos de trabajo mediante una ligera polarización [113]. Esta metodología hace que el electrodo que está polarizado anódicamente esté sujeto a unas condiciones más severas que si estuviera a su potencial de corrosión.

El electrodo activado anódicamente se puede emplear como detector prematuro de posibles problemas de corrosión por picaduras. Así, la polarización provocará que los fenómenos de corrosión por picaduras se produzcan preferentemente en el electrodo activado, lo que permite medir la corriente asociada a los eventos anódicos.

3.4.2. Preparación de los electrodos de trabajo.

En la preparación de los electrodos de trabajo utilizados para medir las señales de E y de I , se deben tomar en cuenta algunas consideraciones generales en el acabado superficial, la oxidación de la superficie, los depósitos formados en la superficie, la corrosión en resquicios y efectos de línea de agua. También deben de considerarse el efecto causado por el área de los electrodos en las señales de EN, así como la asimetría en los electrodos de trabajo. Debido a estas circunstancias, es necesario conocer a detalle las características que deben poseer los electrodos de trabajo específicos para los procesos corrosivos.

3.4.2.1. Consideraciones generales.

En la preparación de los electrodos de trabajo para llevar a cabo la medición de EN, se debe considerar que los electrodos sean durables en el medio corrosivo y de esta manera llevar a cabo los ensayos. Este punto es especialmente crítico si el sistema presenta una velocidad de corrosión uniforme muy alta, o cuando aparecen mecanismos de corrosión localizada muy activos, como el crecimiento de picaduras o corrosión bajo tensión [114]. Otro aspecto importante en la preparación de los electrodos es su acabado superficial. Turgoose [91] indica que los procesos de corrosión localizada se ven favorecidos por la rugosidad y la suciedad superficial, ya que ambos factores provocan cambios locales en la superficie. Los factores relacionados con la preparación superficial de los electrodos es el acabado superficial, la oxidación de la superficie, la corrosión en resquicios y efecto de la línea de agua, así como los depósitos en la superficie.

3.4.2.1.1. Acabado superficial.

Normalmente el uso de tratamientos químicos como el electropulido, elimina los sitios de nucleación de picaduras. Como consecuencia, estos tratamientos reducen el número de picaduras metaestables, provocando una disminución en el número de transitorios en los registros de EN. El efecto del lijado mecánico depende del sistema en estudio. En la literatura se describen ciertos sistemas en los que el nivel de pulido alto conduce a la activación en la superficie. Aunque Abelle [115] encontró que se pueden encontrar al mismo tiempo sistemas en los que el pulido genera un efecto contrario.

3.4.2.1.2. Oxidación de la superficie.

La oxidación de la superficie es especialmente importante en muestras que contienen soldaduras. El calor generado en los alrededores de las soldaduras puede reducir la temperatura crítica de formación de picaduras en más de 10°C. Por lo tanto la oxidación de las probetas conduce a un aumento de la sensibilidad de las muestras al ataque localizado.

3.4.2.1.3. Depósitos en la superficie.

Los depósitos de suciedad en la superficie proporcionan una barrera a la difusión similar a la producida en la corrosión en resquicios. Este efecto hace que el tiempo de vida de las picaduras metaestables sea mayor, produciéndose, en algunos casos, un crecimiento estable de las mismas [91]. En algunas ocasiones se depositan restos de óxidos de hierro generados por muestras de acero cercanas al sistema. Estos óxidos se pueden comportar de una manera similar a los depósitos en la superficie, si bien pueden ser más activos debido al proceso redox Fe^{2+}/Fe^{3+} . Por otro lado, los depósitos biológicos pueden activar la superficie metálica, por la formación de H_2S por parte de las bacterias sulfatoreductoras [116] o por la formación de H_2O_2 por otras especies de bacterias [91].

3.4.2.1.4. Corrosión en resquicios y efecto de la línea de agua.

La configuración ideal para determinar los procesos de corrosión, es utilizar una esfera homogénea expuesta a un medio corrosivo, como se muestra en la figura 3.8. (a). Sin embargo, desde el punto de vista experimental no se puede llevar a cabo debido a que las muestras deben conectarse eléctricamente al dispositivo de medición. En la figura 3.8 (b), (c) y (d) se muestran configuraciones donde se consigue la conexión eléctrica. En la figura 3.8. (b) se conecta el electrodo al potencióstato, pero se debe considerar que si una parte de este, sobresale a través del medio corrosivo, este modo de exposición se puede generar corrosión en la línea de agua. La alternativa, es utilizar un aislante que delimite el área de exposición del metal eliminando los efectos producidos por la línea de agua. Otra opción consiste es sumergir los electrodos de trabajo como se muestra en la figura 3.8 (c). Los tres métodos reales pueden generar los problemas que se indican en la figura, por lo que la aplicabilidad de uno u otro depende del sistema en estudio [91].

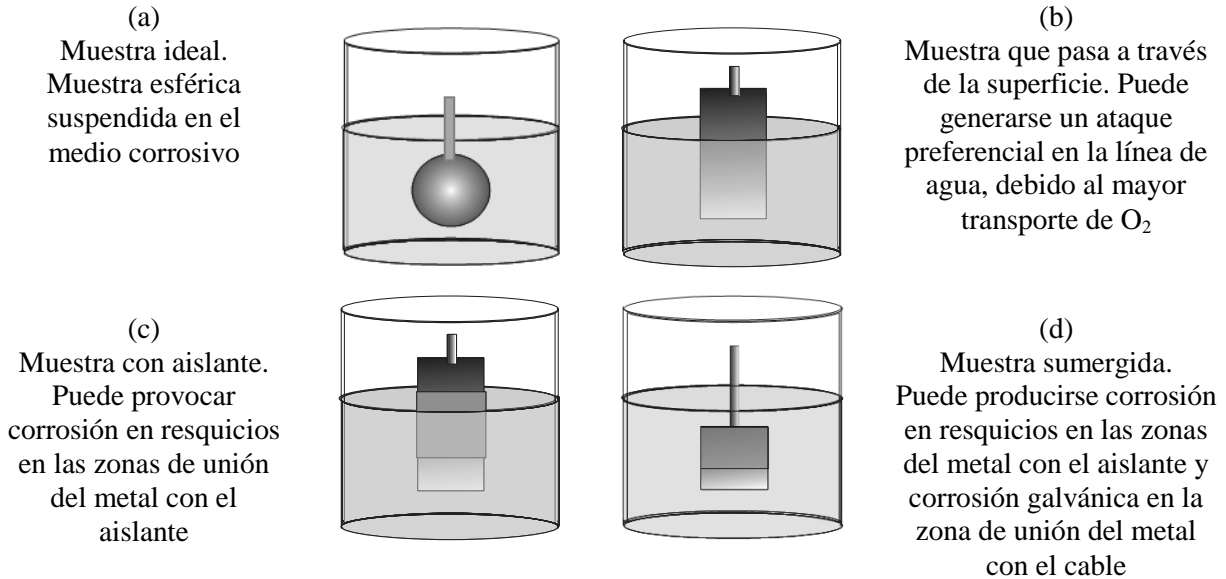


Figura 3.8. Métodos de exposición de un metal en un medio corrosivo.

3.4.3. Influencia del área.

En las mediciones electroquímicas tradicionales, el potencial de corrosión suele ser independiente del área de las muestras, mientras que la corriente es proporcional a esta. De hecho, normalmente se habla de potenciales de corrosión sin tener en cuenta el área, y de las densidades de corriente de corrosión, esto es, de corriente por unidad de área. Sin embargo, la influencia del área en el ruido electroquímico de corriente y de potencial, no sigue este patrón, ya que depende del proceso corrosivo que se genere en el sistema [91].

El área que se recomienda para medir el ruido electroquímico es de 1cm^2 . Este tipo de electrodos permiten detectar fácilmente las fluctuaciones en las señales, sobre todo el ruido en corriente. Cabe señalar que si los electrodos son más pequeños, en el momento que suceda un evento anódico en un electrodo, la mitad de la carga asociada a este evento se quedará en el electrodo donde se genera, mientras que la otra mitad de la carga partirá hacia el otro electrodo de trabajo. De esta manera, la corriente que pasa hacia el otro electrodo se puede registrar. Sin embargo, al aumentar el área de los electrodos, éstos pueden adaptar mejor el exceso instantáneo de carga, disminuyendo la corriente que pasa entre ellos [106]. Sucede también que los fenómenos de corrosión observados en el electrodo sean representativos del sistema en estudio, por lo que un electrodo muy pequeño al ser utilizado para estudiar corrosión localizada de grandes estructuras, es probable que la estructura presente un daño más severo que la detectada

por los electrodos. Por lo que el área debe ser lo suficientemente grande para que la probabilidad que se produzca el ataque localizado en los electrodos sea alta [90].

La influencia del área en la medición de I y E se puede predecir de dos maneras: Cuando el ruido de corriente se produce por un gran número de fuentes de corriente independientes entre sí, y cuando las fuentes de ruido de distintas zonas de un electrodo están correlacionadas [93].

En el primer caso las fuentes de ruido son independientes unas a otras, por lo que el ruido de corriente generado en varias regiones del mismo electrodo, se sumarán. Como consecuencia la varianza del ruido en corriente será proporcional al área, y por lo tanto, la desviación estándar del ruido de corriente será proporcional a \sqrt{Area} . Se puede considerar que el ruido de potencial resulta de la aplicación del ruido de corriente a la impedancia metal-disolución. Por lo que el ruido en potencial se puede calcular multiplicando el ruido de corriente por la resistencia de polarización de los electrodos. Como consecuencia, en este caso, la desviación estándar del ruido de potencial será proporcional a $1/\sqrt{Area}$ [91, 93].

El segundo caso aunque es bastante improbable que suceda, se debe considerar que no existe correlación entre las fuentes de ruido de corriente de los dos electrodos de trabajo, la suma de corriente será cero. De acuerdo con [93], en este caso, la desviación estándar de la corriente será proporcional al área. Si se asume que el ruido de potencial se produce de nuevo por la acción del ruido de corriente en la resistencia de polarización, la desviación estándar del potencial será independiente del área.

Normalmente, la influencia real del área se sitúa en casos intermedios de los dos casos antes mencionados. Así, para un caso general, la amplitud del ruido de corriente es proporcional al área elevada a la n [93]. Por su parte, si se asume que el ruido de potencial es producido por la acción del ruido en corriente en R_p , se puede deducir que la amplitud del ruido de potencial es proporcional al área elevada a $n-1$:

$$\sigma_I \propto Area^n \quad (3.6)$$

$$\sigma_E \propto Area^{n-1} \quad (3.7)$$

En las ecuaciones 3.6 y 3.7, n tendrá un valor próximo a 0.5 para fuentes de ruido independientes, mientras que para fuentes de ruido correlacionados, el valor de n es cercano a 1. En [113, 128 y 129] se estudió la influencia del área sobre EN. La mayoría de los casos de estudio, los valores de

n fueron próximos a 0.5. En [118] los resultados obtenidos indican que la desviación estándar del potencial es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del área de expansión. Esta relación empírica es consistente con las condiciones teóricas que asumen una generación aleatoria de eventos anódicos iguales e independientes, que dependen exclusivamente del área de exposición. Como consecuencia de esta relación con el área, la amplitud de cada uno de estos eventos o transitorios de potencial es menor a medida que aumenta el área.

Al emplear un tercer electrodo como en el caso del electrodo de referencia, el área de este electrodo puede también influir en las señales de ruido en potencial. En este caso, el ruido en potencial puede estar sometido al ruido del tercer electrodo, a menos que el área de este sea igual, que la suma del área de los otros dos electrodos de trabajo. Esta condición se debe a que el ruido en potencial es inversamente proporcional al área de la muestra. No obstante, si el electrodo de referencia es excesivamente grande, los procesos de corrosión serán diferentes de los que ocurren en los dos electrodos de trabajo [91]. Una práctica habitual consiste en utilizar un tercer electrodo de igual área que los electrodos de trabajo, ya que los procesos de corrosión de los tres electrodos serán similares, y al mismo tiempo, la preparación experimental será más sencilla [108]. Con esta configuración de tres electrodos idénticos, la desviación estándar de potencial que se mide, no es exactamente la asociada a un solo electrodo, de manera que se cumple la siguiente expresión:

$$\sigma_{E,m} = (\sigma_{E1}^2 + \sigma_{E2}^2)^{0.5} \quad (3.8)$$

donde $\sigma_{E,m}$ es la desviación del ruido de potencial medido; σ_{E1} es la desviación estándar del potencial del electrodo 1; y σ_{E2} , es la desviación estándar del electrodo 2. Si se asume que las desviaciones estándar del potencial de los dos electrodos son iguales, se tiene:

$$\sigma_{E,1} = \sigma_{E,2} = \sigma_E \quad (3.9)$$

Por lo tanto al combinar las expresiones 3.8 y 3.9, se tiene:

$$\sigma_{E,m} = \sqrt{2} \cdot \sigma_E \quad (3.10)$$

La ecuación 3.10 se debe aplicar siempre que se estimen parámetros que requieran el empleo de σ_E . Uno de estos parámetros es la resistencia en ruido, R_n (ecuación 3.11), que se calcula mediante la división de la desviación estándar de potencial entre la desviación estándar de corriente.

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_i} \quad (3.11)$$

Así, para obtener la expresión de R_n en el caso de una configuración de tres electrodos de trabajo idénticamente iguales, por lo que se debe sustituir la expresión 3.10 en la ecuación 3.11 quedando de la siguiente manera:

$$R_n = \frac{\sigma_{E,m}}{\sqrt{2} \cdot \sigma_i} \quad (3.12)$$

3.4.4. Asimetría de los electrodos de trabajo.

La mayoría de los estudios teóricos de EN asumen que los dos electrodos entre los que se mide el ruido de corriente, presentan el mismo ruido de corriente al igual que misma impedancia metal-disolución. Sin embargo, en muchos casos se aprecia que esta aproximación no es válida, ya que frente a la corrosión de los electrodos no es la misma [93, 106-118].

En el caso de que exista asimetría entre los electrodos de trabajo, es importante conocer la contribución de cada uno de ellos a las señales de EN de E y de I . Para conocer qué electrodo domina las fluctuaciones de potencial, hay que tener presente que el electrodo más activo genera mayor ruido de corriente que el electrodo menos activo[91]. De acuerdo con Potekhina J. S. [93]; se puede asumir que el ruido en potencial resulta de la aplicación del ruido de corriente a la impedancia metal- disolución. Como consecuencia, cuando se acoplan dos electrodos que presentan distintas actividades, el ruido de potencial está determinado por el electrodo más activo. Por otra parte, el ruido de corriente de dos electrodos asimétricos, será la corriente que puede pasar a través de la interfase del electrodo menos activo. Por lo tanto, el ruido de corriente está dominado por el electrodo menos activo. Como resultado, al medir la resistencia de polarización, R_p , se estará midiendo la resistencia del electrodo que tenga mayor resistencia[81]. Esto significa que en la mayoría de los casos, el valor de R_n que se mide en los ensayos de EN, es la resistencia correspondiente al electrodo que se corroe a una menor velocidad [91, 107]. De acuerdo con estas consideraciones, la asimetría de los electrodos constituye una limitación de la técnica de EN, ya que si se pretende aplicar al seguimiento de corrosión en planta, no permite seguir la evaluación del electrodo más activo, que es el electrodo más crítico[92]. Por lo tanto siempre que sea posible, se deben emplear electrodos que presenten una actividad similar.

3.4.5. Electrodoes específicos.

Para realizar el ensayo de ruido electroquímico en sistemas específicos, se debe considerar el tipo de electrodo a utilizar. Por ejemplo, en el caso de la corrosión uniforme en soluciones acuosas, el electrodo que se emplea, puede ser relativamente simple. En condiciones de inmersión se emplean electrodos cilindro siempre y cuando la disolución presente valores altos de conductividad. En condiciones en las que exista un cierto flujo del medio se pueden emplear electrodos en forma de tubería, especialmente en los estudios de corrosión con alta turbulencia. Este tipo de dispositivo puede ser fabricado para condiciones especiales de presión y temperatura [91]. Recientemente, se han empleado electrodos en forma de bala para estimar velocidades de corrosión uniforme de tanques de almacenamiento de residuos radiactivos [112].

En los ensayos bajo tensión ((stress Corrosion Cracking), SCC) considerando que las muestras empleadas presentan una alta susceptibilidad al SCC, es necesario aplicar un potencial elevado para inducir el mecanismo de corrosión, para ello se emplea una probeta estándar sometida a tensión, que actúa como electrodo de trabajo (WE1), como se indica en la figura 3.9. Para medir los transitorios de corriente que se generan en WE1, se emplea un electrodo de trabajo secundario, el cual no es sometido a tensión, WE2 que se conecta a WE1 con el ZRA. Este segundo electrodo que no está sometido a tensión, puede ser una probeta de ensayos de EN estándar, con la misma composición y las mismas dimensiones que WE1 [120]. La medición del potencial de los dos electrodos de trabajo se puede llevar a cabo con un electrodo de referencia comercial.

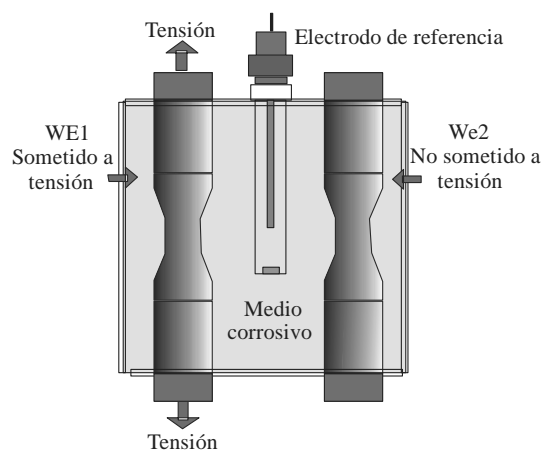


Figura 3.9. Celda para la medición de Ruido electroquímico en procesos de corrosión bajo tensión

Los electrodos empleados para detectar las etapas de inicio y propagación de picaduras deben tener características específicas. Se debe de optimizar el área de los electrodos. El área debe de ser lo suficientemente grande de tal forma de que se asegure que los procesos corrosivos que sucedan en el electrodo, sean idénticos a los que se generen en la estructura mayor. No debe de excederse en área porque puede disminuir la amplitud de fluctuaciones de las señales de EN, especialmente en señales de ruido en corriente. Se deben evitar los problemas relacionados con la corrosión en resquicios ya que puede competir con la corrosión por picadura [90]. Para estudiar la corrosión en resquicios, se utilizan electrodos de trabajo que simulan la existencia de un resquicio. De esta forma se facilita la aparición de este tipo de corrosión en el electrodo. Adicionalmente se debe utilizar un segundo electrodo de trabajo convencional y uno de referencia. En este sistema los procesos anódicos ocurren en la zona del resquicio, mientras que el resto de la superficie tiende a comportarse como cátodo. Cuando en la celda EN se consigue esta característica, la corriente medida se puede relacionar directamente con la severidad de la corrosión en resquicios [90, 121, 122].

Para estudiar la degradación de los recubrimientos se debe tomar en cuenta que estos sistemas presentan una alta impedancia. Por esta razón se recomienda utilizar electrodos con áreas superiores de 30cm^2 , aunque para recubrimientos muy gruesos es necesario emplear áreas mayores. La medida de EN de estos sistemas, se puede realizar mediante el arreglo convencional de dos electrodos de trabajo con recubrimiento y un electrodo de referencia [101]. Un dispositivo de medida alternativo consiste en utilizar una malla metálica como electrodo de trabajo, que se coloca debajo del recubrimiento.

De esta manera, se puede detectar la penetración de especies corrosivas a través del recubrimiento. En [90] se recomienda el empleo de este tipo de electrodos para el seguimiento de la degradación de recubrimientos en condiciones de servicio. Para el seguimiento de la corrosión en muestras con películas gruesas o en medios con baja conductividad, lo más importante es minimizar los efectos de la baja conductividad de la disolución. Para lograr este objetivo, el dispositivo de medición debe minimizar la distancia entre los dos electrodos de trabajo [90]. Los electrodos utilizados para el seguimiento de la corrosión influenciada por microorganismos mediante EN, se diseñan de una manera muy similar a aquellos empleados para el estudio de la corrosión generalizada y de corrosión por picaduras. Se debe prestar cuidado en permitir la

formación y anclaje de la biopelícula mediante una correcta orientación de la superficie de los electrodos de trabajo. También deben de considerarse que las bacterias pueden modificar la composición química del medio corrosivo. Por ejemplo las bacterias sulfato reductoras introducen ácido sulfhídrico (H_2S) en la disolución, provocando la agresividad del medio. Cabe señalar que la biopelícula que se forma en la superficie del metal, puede producir celdas diferenciales similares a las que se dan en procesos de corrosión en resquicios [90, 106, 123].

3.5. Fuentes de ruido instrumental.

En condiciones ideales, las fluctuaciones que aparecen en los registros de ruido electroquímico son generadas por el sistema estudiado. No obstante, en ocasiones pueden aparecer fuentes de ruido externas, generadas normalmente por los equipos de medición. Este ruido ajeno al sistema, se manifiesta a través de la superposición de señales extrañas sobre las propias señales generadas por el sistema corrosivo. El ruido debido a los dispositivos electrónicos se puede clasificar en dos niveles: ruido instrumental externo y ruido instrumental interno. Se denomina ruido instrumental externo, también conocido como interferencias, a los ruidos generados por aparatos electrónicos externos, es decir, dispositivos diferentes a los empleados para obtener la medición de EN. Por otra parte, se denomina ruido instrumental interno al producido por el propio dispositivo de medición[92, 124]. El ruido instrumental externo, se produce por el acoplamiento entre la fuente de la interferencia y el circuito de medición de EN. La fuente de interferencia más común es la red eléctrica. Este tipo de interferencia conduce a la aparición de una banda con el espectro de frecuencias, correspondiente a la frecuencia de la corriente eléctrica, 50 o 60 Hz.[91, 92] Otra forma de interferencia se genera cuando se conecta o desconecta un dispositivo electrónico inductivo. El voltaje a través de un inductor es proporcional a la velocidad de cambios de la corriente que pasa a través de él. Por lo tanto, si la corriente eléctrica de este tipo de aparatos es interrumpida, se genera un campo electromagnético que se acopla con el circuito de medición, produciendo transitorios de potencial [91, 93]. En general, las interferencias se generan por la presencia de radiación electromagnética, que es captada por el circuito de medición. Esta radiación puede minimizarse aislando los circuitos eléctricos de medición. Prácticamente, consiste rodear al sistema de medición con un conductor que se conecta a tierra o bien, a un punto de baja impedancia, a éste dispositivo se le conoce como caja de Faraday.

Otra forma de ruido instrumental es el ruido térmico, también conocido como ruido de Jhonson, que surge como consecuencia de la activación térmica de los generadores de carga. Esta provoca un movimiento de los electrones, por lo que aparece una separación aleatoria de las cargas a través de las resistencias [93]. El ruido térmico es más significativo cuanto mayor sea la temperatura, los valores de las resistencias y el ancho del intervalo de frecuencias. No obstante el ruido térmico no suele constituir un problema en la medición de EN, ya que generalmente presenta valores muy pequeños, comparados con los niveles de ruido electroquímico del sistema corrosivo[92]. La resistencia que origina el ruido, no necesariamente es exclusiva de los aparatos electrónicos, si no también se puede generar a través de la impedancia de la interfase metal-solución. Como consecuencia, los valores de ruido térmico pueden tener un efecto significativo en sistemas de muy alta impedancia, como en los metales pasivos y muestras pintadas [92].

Otro tipo de ruido observado en sistemas electroquímicos es el ruido 1/f, conocido como ruido de baja frecuencia (low frequency noise), ruido en exceso (excess noise) entre muchos otros. La característica de este tipo de ruido es que su densidad de potencia espectral, (Power Spectral Density, PSD) aumenta a medida que disminuye la frecuencia, siguiendo la relación:

$$PSD_{1/f} = f^{\alpha} \quad 3.13$$

Siendo f la frecuencia y α una constante con un valor próximo a -1. No obstante el valor de α puede variar de un sistema a otro. Regularmente una gran variedad de sistemas corrosivos presentan valores de α entre 0 y -3 [90]. Es importante tener en cuenta que existen otros factores que hacen disminuir los valores de PSD en señales de EN, al aumentar la frecuencia. Por ejemplo un ruido blanco en corriente puede producir un ruido en potencial de la forma $1/f^2$ cuando se aplica una doble capa electroquímica con carácter capacitivo [93]. Por su parte, si se aplica un ruido de corriente blanco a un sistema metal-solución que presenta una impedancia controlada por difusión, el ruido en potencial será proporcional a $1/f$. Por lo tanto, es muy importante distinguir entre el ruido de potencial y el ruido de corriente, ya que estas señales serán distintas pendientes en sus PSD_s [93].

3.6. Análisis de ruido electroquímico.

3.6.1. Introducción.

Sin duda una de las etapas más importantes en la aplicación de la técnica de EN, es el análisis de las señales. El objetivo principal es obtener a partir de los registros experimentales, información relacionada con los procesos corrosivos que están teniendo lugar en el sistema en estudio [93]. El análisis de las señales de EN puede ser realizado aplicado distintas herramientas matemáticas que, a menudo, permiten obtener información complementaria. En [91] se clasifican las herramientas de análisis en distintos dominios:

- *Dominio de tiempo.* En él se consideran las fluctuaciones instantáneas del potencial y de la corriente como función del tiempo. Normalmente, las señales son registradas en este dominio, por lo que constituye la forma más natural de visualizar los datos.
- *Dominio espectral, o Dominio de las frecuencias,* donde se examinan las señales en términos de la potencia que se presentan a varias frecuencias. En este se representa la amplitud de las fluctuaciones de las señales en función de la frecuencia. El parámetro que se suele estimar para conocer la amplitud de las oscilaciones, es la densidad de potencia espectral, PSD.
- *Dominio de Laplace, o dominio "s",* se utiliza para el analizar circuitos eléctricos, ya que permite un análisis simultáneo de comportamientos transitorios y estacionarios. Sin embargo, este dominio no se ha empleado en la interpretación de señales de EN, por lo que no se estudiará en este trabajo de investigación.

Bertocci [104] realizó una división de los métodos de análisis en dos grupos. En el primer grupo, incluyen los métodos independientes de la secuencia, que asumen que los datos de la serie analizada son independientes unos de otros. En este grupo, se encuentran la mayoría de los parámetros estadísticos, como la media, la desviación estándar, sesgo o curtois. En el segundo grupo, se encuentran los métodos dependientes de la secuencia, que son aquellos que el orden en el que los datos aparecen en la serie temporal. Dentro de este segundo grupo se encuentra los PSDs o el exponente de Hurst. Los métodos dependientes de la secuencia son normalmente más complejos que los métodos independientes, y producen resultados más difíciles de interpretar. Otra forma para clasificar los métodos de análisis de EN, consiste en distinguir entre los que analizan solo una señal, ya sea E o de I , y los que analizan ambas señales. Los métodos que

estudian ambas señales simultáneamente, tratan de establecer las correlaciones que existen entre ambas, como es el caso de la resistencia en ruido R_n . Los métodos de análisis en donde se tienen en cuenta las herramientas matemáticas se pueden establecer de la siguiente manera:

- Análisis de los registros mediante inspección visual.
- Análisis mediante parámetros estadísticos.
- Análisis en el dominio de frecuencias
- Análisis mediante transformaciones de Wavelets
- Análisis mediante la Teoría del Caos.
- Análisis mediante la Teoría del Ruido de Disparo.
- Análisis mediante Redes Neuronales

3.6.2. Análisis de los registros mediante inspección visual.

La aproximación del análisis de los datos de EN, y probablemente una de las más útiles, es el examen visual del registro temporal de estos. En él se trata de detectar, la existencia de características que se puedan relacionar con los diferentes mecanismos de corrosión [90, 91]. Cabe señalar que el examen visual para algunos casos [125, 126] resulta ser el único método de análisis aplicable, ya que aun al emplear distintos métodos matemáticos no se obtienen resultados consistentes. El examen visual de los registros de EN debe ser la primera herramienta a utilizar en la etapa de análisis, independientemente de que en otras fases del análisis se apliquen parámetros matemáticos para cuantificar las características de estos registros.

La características de los registros temporales de EN es la presencia o ausencia de transitorios (Fluctuaciones rápidas de las señales de potencia y/o de corriente). En la bibliografía se considera que los registros que poseen transitorios, suelen estar asociados a la existencia de los procesos de corrosión localizada, mientras que los registros con fluctuaciones de muy pequeña amplitud suelen ser característicos de situaciones de pasividad o de corrosión uniforme [107, 118]. No obstante, este tipo de análisis debe efectuarse con sumo cuidado, ya que un mismo tipo de corrosión puede generar señales de EN diferentes en distintos sistemas corrosivos. Así, los transitorios que aparecen cuando un acero de bajo carbono se corroe por picaduras [108, 109] son muy distintos a los que aparecen en las aleaciones de aluminio [110].

El análisis de registros que contienen transitorios puede llevarse a cabo determinando los valores de una serie de características de los transitorios, como pueden ser: la duración, la amplitud, la velocidad de recuperación de los valores de la señal o la separación entre transitorios consecutivos. Para ello se encuentran descritos en la bibliografía distintos algoritmos matemáticos que permiten calcular los valores de algunos de estos parámetros [110, 111, 114].

Zhang W. [110] desarrolló un algoritmo basado en la medida de la amplitud de los transitorios de corriente. Este procedimiento tiene en cuenta una correlación que existe entre los transitorios de E y de I en el dominio temporal. Así, al relacionar las amplitudes de potencial y corriente de un mismo transitorio, se ha podido obtener una estimación de la actividad del electrodo menos activado. Cuando en un registro se observan transitorios aislados, es posible obtener información relacionada con el proceso de corrosión localizada que tiene lugar. Así, el área bajo un transitorio en el registro de corriente se considera que es proporcional a la carga involucrada en el proceso, y por lo tanto, se podría seleccionar con el volumen de la picadura formada [91].

Como se comentó anteriormente, el análisis de los transitorios de corriente y de potencial pueden proporcionar información sobre los mecanismos de corrosión predominante. A continuación, se analizan las características de los distintos transitorios asociados a diferentes mecanismos de corrosión localizada.

3.6.2.1. Transitorios asociados a la corrosión.

Los diferentes tipos de corrosión producen distintas morfologías en los transitorios [101], por lo que la corrosión por picaduras, la corrosión bajo esfuerzo, la corrosión en resquicios, la generación de hidrógeno, así como otros procesos como el generado por la influencia de microorganismos, presentan un tipo de morfología de transitorio.

Las picaduras metaestables, su inicio, crecimiento y repasivación suelen presentar registros de EN con transitorios [101]. En estos sistemas, los transitorios que aparecen en los registros de corriente suelen ser bastante rápidos, pudiendo tener signos positivos y/o negativos. El signo de estos transitorios se relaciona con el electrodo en el que se produce la picadura. Así, si las picaduras se forman en solo uno de los electrodos de trabajo, los transitorios de corriente tendrán el mismo signo; si por el contrario, los ataques localizados se producen en ambos

electrodos, los transitorios de corriente tendrán signos diferentes. Normalmente, los transitorios positivos son los que se producen en el electrodo WE1, mientras que los negativos, en WE2.

Por su parte, los transitorios de potencial son habitualmente negativos, ya que normalmente se produce un desplazamiento de los valores de potencial hacia valores negativos. Esto se debe a que las etapas iniciales de los transitorios suelen estar asociados a la disolución del metal, proceso que provoca la disminución en los valores del potencial de corrosión. En la corrosión de picaduras metaestables, los transitorios de potencial son normalmente más duraderos que los de corriente. Por otro lado, además de la fluctuación rápida del potencial hacia valores negativos, suele aparecer una etapa de recuperación del potencial hacia valores más positivos, que se relaciona con los procesos catódicos[102].

Eden D. A [101] describe un modelo matemático que permite describir la forma de estos transitorios de potencial. Para ello, se propone un circuito equivalente que permite simular señales en las que aparecen transitorios individuales de potencial, que consisten en un rápido descenso en los valores, y una posterior recuperación exponencial. El modelo propuesto es válido para describir este tipo de fluctuaciones de potencial que no tengan esta forma particular.

Por otro lado, el tiempo de duración de los transitorios, puede estar relacionado con el tipo de picadura que se produce en el sistema. Así, transitorios de corta duración están relacionados con picaduras que se pasivan rápidamente, mientras que transitorios con mayor duración se asocian a la aparición de picaduras metaestables con mayor tiempo de vida. Del mismo modo, la formación de picaduras estables puede dar lugar a la aparición de transitorios de larga duración o incluso a un cambio definitivo en el potencial de corrosión [90].

La corrosión bajo esfuerzo (Stress Corrosion Cracking, SCC) que tiene lugar en el metal sumergido en un medio corrosivo y, al mismo tiempo, está sometido a un esfuerzo mecánico. En estas condiciones puede producirse la fractura acelerada del material, lo cual se manifiesta a través de la aparición de transitorios en las señales de EN. En ocasiones estos transitorios pueden ser análogos a los descritos en corrosión por picaduras [135]. Por ejemplo, la SCC intergranular de aleaciones de aluminio presentan transitorios muy similares a los producidos por las picaduras metaestables [91]. Por su parte la SCC transgranular del acero al carbono conduce los transitorios de potencial pasivos, asociados posiblemente a procesos catódicos inducidos por la propagación

de grietas. En estos casos, la amplitud y la frecuencia de los transitorios pueden proporcionar una idea de la severidad de la propagación de las grietas.

Leban et al., también han estudiado mediante EN, los procesos de SCC de distintos aceros inoxidable [115, 126]. Menciona que los procesos de SCC pueden provocar la aparición de transitorios de distinta morfología en los registros de EN. En estos trabajos se indica que la única herramienta eficaz es el análisis de los transitorios, ha sido la inspección visual. Legat D. [126] indica que los métodos matemáticos de análisis utilizados fallan porque los registros no son estacionarios y por el bajo número de eventos que aparecen en las señales.

La corrosión en resquicios es un tipo de corrosión localizada que se produce en zonas de la superficie expuesta en la que existen cavidades con baja conductividad iónica, zona donde se acumulan iones agresivos [93]. Las etapas iniciales y las características de propagación de la corrosión en resquicios son muy similares a las etapas de las picaduras metaestables, por lo que ambos mecanismos de degradación presentan ciertas similitudes. La corrosión en resquicios se puede detectar mediante EN, ya que suelen generar transitorios que se caracterizan por presentar grandes saltos en las señales de potencial y de corriente. En ocasiones, la superficie pasiva es incapaz de proporcionar la corriente necesaria para mantener la zona atacada en un estado activo. En estos casos, se pueden observar oscilaciones caóticas en las señales de potencial [127]. En otros casos, los valores de potencial presentan cambios prolongados, sin que se produzca recuperación de valores [91].

Cuando los transitorios están asociados a la reacción de hidrógeno, estos son muy específicos. Por ejemplo Huet F. [92] demostró que los transitorios se caracterizan por presentar un aumento repentino de los valores de E , seguido de una recuperación lenta.

La corrosión influenciada por microorganismos [92, 128], es un proceso que también conduce a la formación de transitorios, estos se estudian para identificar la iniciación de las picaduras en las diferentes etapas de crecimiento bacteriano, así como en la formación de biopelículas capaces de acumular iones agresivos, las cuales presentarán un comportamiento similar a los transitorios que se presentan en la corrosión por hendiduras. Las señales de EN mediante el análisis de los transitorios es útil en muchos casos. Sin embargo, en otras ocasiones no es posible emplear este procedimiento ya que no presentan transitorios bien definidos. En estos últimos casos, se deben emplear otros procedimientos de análisis.

3.6.3. Análisis de EN mediante métodos estadísticos.

En este apartado se definen diferentes parámetros estadísticos que pueden ser aplicados tanto a los registros de potencial como a los de corriente. En las siguientes definiciones, se han empleado el término general “Xn”, para indicar que las operaciones se pueden aplicar tanto en la señal de potencial, E , como corriente, I . Por otra parte, en las expresiones que se analizan señales continuas, se ha empleado el término “x”, que representa la señal temporal continua de voltaje o corriente. Para interpretar de forma adecuada los parámetros estadísticos más comunes, es necesario que las señales analizadas sean estacionarias. Esto implica que la media y la desviación estándar no varíen con el tiempo [82]. De una forma estricta, se dice que una serie es estadísticamente estacionaria, cuando todos sus momentos estadísticos son independientes con el tiempo. No obstante, los momentos de alto orden presentan una alta incertidumbre, por lo que suele considerar suficiente que la media y la desviación estándar sean independientes con el tiempo [81, 82].

Los métodos estadísticos consideran los registros temporales como una colección de datos individuales de potencial o corriente, sin tener en cuenta el orden en el que los valores aparecen en la serie [81]. Si se asume que no existe correlación entre los datos de una serie, un registro temporal se puede representar mediante su distribución de valores, expresada en términos de su función de densidad de probabilidad o la función de probabilidad acumulada [91, 129].

A continuación, se describen algunos de los parámetros estadísticos empleados en la bibliografía para el estudio de señales de EN. En cada apartado se describen los procedimientos matemáticos que se emplean para estimar cada parámetro, indicándose adicionalmente su significado al aplicarse el análisis de señales generadas por los procesos corrosivos. Por otro lado, en el apartado 3.7.3.12 se analizó la influencia que tiene la suma o la resta de señales de EN sobre el valor de la varianza.

3.6.3.1. Media.

El valor de la media es el promedio de todos los valores que contienen un registro temporal [91]. La medida de un registro temporal continuo está dado por la ecuación 3.14.

$$Media = \bar{x} = \frac{1}{t_{\max}} \int_0^{t_{\max}} x_t dt \quad (3.14)$$

Para un registro temporal discreto, esta expresión se convierte en una sumatoria como se expresa en la ecuación 3.15:

$$Media = \overline{Xn} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N Xn \quad (3.15)$$

La medida del potencial, es el promedio de los valores del potencial de corrosión, por lo que los cambios que se producen en los valores de este parámetro con el tiempo, pueden relacionarse con la evolución que experimenta el sistema en estudio. Por ejemplo, los cambios en el potencial medio pueden asociarse a la aparición de procesos de corrosión en resquicios, picaduras, etc. En un principio, se podría esperar que la media de la señal de corriente fuera cero, ya que mide la corriente neta que pasa entre dos electrodos nominalmente idénticos. Sin embargo, en la práctica, la media nunca suele ser cero, debido a pequeñas diferencias en el comportamiento frente a la corrosión de ambos electrodos de trabajo. Al valor medio de la corriente se le suele conocer como corriente de acoplamiento (Coupling current, I_c). El valor de I_c se relaciona con diferencias de actividad entre los dos electrodos de trabajo, por lo que puede ser utilizado para estimar la asimetría que existe entre ambos electrodos.

3.6.3.2. Varianza.

En el análisis de EN, es conveniente estimar parámetros que permitan describir la amplitud de señales. Uno de los parámetros que permite cuantificar la extensión de las fluctuaciones, es la varianza de las señales. Básicamente, la varianza es el valor medio del cuadrado de la señal de ruido, por lo que tiene unidades de V^2 o A^2 [81]. La varianza de una señal continua está dada por la expresión 3.16.

$$Varianza = \overline{x_t^2} = \overline{x^2} = \frac{1}{t_{\max}} \int_0^{t_{\max}} x_t^2 dt \quad (3.16)$$

Dado que la varianza sólo tiene sentido cuando se estudian señales en el dominio temporal, normalmente se puede expresar como $\overline{x^2}$. Las frecuencias incluidas en la definición de varianza de una señal continua no tienen límite superior, aunque se debe tener en cuenta que la frecuencia máxima estará limitada por el instrumento de medición [91].

Cuando se estima la varianza de una señal discreta, es importante resaltar que los valores de este parámetro dependen del ancho de banda del sistema de adquisición de datos, es decir, del

intervalo de frecuencias incluido en la señal discreta. Por lo tanto, este parámetro dependerá del tiempo y de la velocidad de adquisición de datos [91]. La varianza de una señal discreta está dada por la ecuación 3.17:

$$\overline{x^2} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N X_n^2 \quad (3.17)$$

En general, un aumento del intervalo de frecuencias en la medición, provocará un crecimiento de los valores de la varianza. De acuerdo con [91], la varianza de la señal de corriente aumenta cuando aumenta la velocidad y la localización del proceso de corrosión. Por su parte, la varianza del potencial disminuye a medida que aumenta la velocidad de la corrosión, y aumenta con la localización del ataque. No obstante, estas tendencias pueden variar de un sistema corrosivo a otro, por lo que se deben tomar exclusivamente con fines de orientación.

3.6.3.3. Desviación estándar.

La desviación estándar no es más que la raíz cuadrada de la varianza, por lo que tanto su cálculo como su interpretación, son equivalentes a la varianza. La desviación estándar, σ_x , de una señal discreta se estima con la expresión 3.18.

$$\sigma_x = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N X_n^2} \quad (3.18)$$

La desviación estándar tiene las mismas unidades que la magnitud de estudio, es decir, volts para la desviación estándar del potencial, y ampers para la desviación estándar de la corriente. Este parámetro es ligeramente más intuitivo que la varianza, ya que, al presentar las mismas unidades que el parámetro estudiado, se puede relacionar directamente con las fluctuaciones del registro temporal. Por lo tanto, los valores de la desviación estándar son más fáciles de interpretar que los de la varianza. En [91] se indica que a partir de una simple inspección visual de señales, se puede realizar una primera estimación de la desviación estándar. Así, en una señal con una distribución normal de valores (señal gaussiana), la amplitud medida como distancia entre los picos máximos y mínimos, suele corresponder, aproximadamente, a seis veces de la desviación estándar de una señal se puede realizar dividiendo la amplitud de los picos entre seis. No obstante, se debe tener en cuenta que esta estimación no es exacta, ya que la mayoría de las señales de EN no son gaussianas, especialmente cuando existen picos de gran intensidad en la señal. Es importante hacer

notar que, al igual que la varianza, la desviación estándar de una señal depende de la frecuencia de muestreo. Así, cuanto mayor sea el intervalo de frecuencias incluido en la medición, mayor será el valor de la desviación estándar que se obtenga [93]. Recientemente, en Mansfield F y Sun Z. [129] se ha estudiado la capacidad que tienen los valores de desviación estándar de E y I para distinguir entre distintos mecanismos de corrosión. En ese trabajo se procesan las señales de ruido que generan muestras de acero al carbono que presentan distintos tipos y velocidades de corrosión. Los resultados obtenidos en [129] ponen de manifiesto que estos parámetros sencillos permiten distinguir entre distintos mecanismos de corrosión.

3.6.3.4. Raíz cuadrática media.

La raíz cuadrática media (Root Mean Square, RMS) es la raíz cuadrada del valor medio de los cuadrados del potencial o de la corriente, sin eliminar la media. En términos prácticos, es una media de la potencia de la señal [81], por lo que es un parámetro análogo a la desviación estándar. En una señal continua, se estima a través de la ecuación 3.19.

$$x_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{t_{\max}} \int_0^{t_{\max}} x_t^2 dt} \quad (3.19)$$

Esta expresión, en una serie discreta, se convierte en la expresión 3.20.

$$x_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N X_n^2} \quad (3.20)$$

El RMS, la varianza y la medida están relacionados mediante la ecuación 3.21 [91, 93], por lo que la estimación de dos de estos parámetros puede conducir al tercero:

$$x_{RMS}^2 = x^2 + \overline{x^2} \quad (3.21)$$

x_{RMS}^2 es el cuadrado del RMS de la señal, x^2 es el cuadrado de media y $\overline{x^2}$ es la varianza.

3.6.3.5. Momentos estadísticos.

Los momentos estadísticos son un conjunto de parámetros estadísticos generales, que se pueden estimar en una muestra o en la totalidad de la población de valores [93]. El momento de orden k de una muestra está dado por la expresión 3.22.

$$\text{Momento } \bar{(K^{th})} = \frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^N x_n^k \quad (3.22)$$

La potencia k usada en el cálculo de los momentos se conoce como orden. En la ecuación 3.21, el denominador es (N-1), ya que se considera que se analiza una muestra de una población. En el caso teórico de calcular el momento de toda la población de datos, el denominador sería simplemente N. Esta misma consideración es aplicable al cálculo de la mayoría de los parámetros estadísticos, como la media o desviación estándar, ya que el empleo de una muestra, en lugar de la población, reduce en un número de grados de libertad [93]. Sin embargo, esta corrección suele ser irrelevante en el caso del tratamiento de datos de ruido electroquímico, ya que el número de datos, N, suele ser alto, por lo que el valor de N es similar a N-1.

En la ecuación 3.22, se puede apreciar que el primer momento corresponde a la media. Los momentos de mayor orden se pueden relacionar con otros parámetros estadísticos. Sin embargo, los momentos de mayor orden están fuertemente influenciados por la media, por lo que suelen emplear los momentos centrales. El momento central se obtiene calculando el momento de los datos tras sustraer la media, y se estima mediante la expresión 3.23 [93]:

$$\text{Momento central } (K^{th}) = \frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N (X_n - \bar{x})^k \quad (3.23)$$

Al comparar la ecuación 3.23 con la ecuación 3.17, se puede observar que el segundo momento central es equivalente a la varianza [93]. A partir de los momentos de orden tres y cuatro, se pueden obtener los parámetros conocidos como sesgo y curtosis, que tienen un valor de cero para una distribución normal. Estos dos parámetros se describen a continuación [91].

3.6.3.6. Sesgo

El sesgo (Skew o Skewness) es una medida de la simetría de una distribución. Para señales discretas, se calcula mediante la expresión 3.24 [91]:

$$\text{Sesgo} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left(\frac{x_n - \bar{x}}{\sqrt{x_n^2}} \right)^3 \quad (3.24)$$

En la ecuación 4.24, el sesgo se estima dividiendo el tercer momento entre la desviación estándar al cubo, por lo que se deduce que este parámetro es adimensional [91]. Un valor de cero

implica que la distribución es simétrica respecto a la media, como se muestra en la figura 3.10(a). Un valor negativo del sesgo indica que en la distribución de valores aparece una “falda” en la dirección negativa, es decir que la mayoría de los datos presentan valores más bajos que la media figura 3.10 (b). Por el contrario, un valor de sesgo positivo implica que la falda aparece hacia valores positivos, lo que significa que la mayor parte de los datos se encuentran por encima de la media, Figura 3.10 (c).

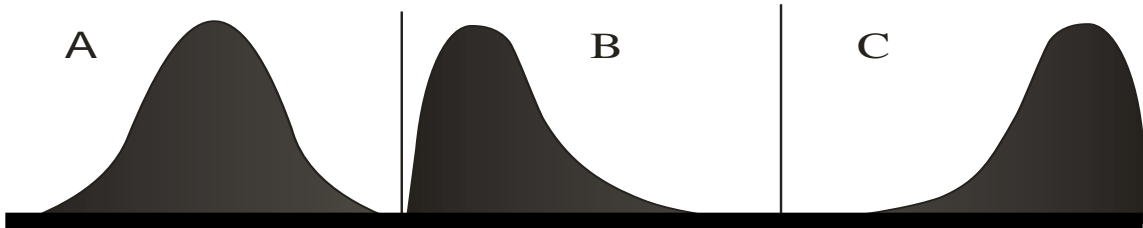


Figura 3.10. Distribución de datos en señales con distintos valores de sesgo: (a) cero; (b) negativo; (c) positivo.

El valor del sesgo puede ser útil para analizar registros que presenten tránsitos, como las señales obtenidas cuando se forman picaduras metaestables. En registros de potencial suelen aparecer tránsitos unidireccionales bien definidos, por lo que el sesgo será distinto de cero. En el caso de la corriente, puede ocurrir que los tránsitos sean unidireccionales o bidireccionales. Si solo uno de los electrodos sufre picaduras metaestables, los tránsitos de corriente se producen en una sola dirección, por lo que en este caso, el sesgo también estaría relacionado con los tránsitos de corriente. Si por el contrario, los dos electrodos son igualmente activos, se producirán tránsitos de corriente en los dos sentidos. En este último caso, el sesgo será próximo a cero. Por lo que proporcionará poca información.

Recientemente se han estudiado señales formadas por tránsitos unidireccionales, y por tanto, con altos valores de sesgo [131], donde se propone una metodología de análisis alternativa para este tipo de señales, ya que se puede estimar de una forma más exacta la línea base y las fluctuaciones de las señales. Entre estos nuevos parámetros de análisis de señales sesgadas, se propone el empleo de la media para estimar la línea base. Los resultados presentados en [131], ponen de manifiesto que en señales asimétricas, es decir, las que presentan un alto sesgo, la mediana se acerca más a la línea base que la media. Por otro lado, también se utiliza la Desviación Absoluta de la Mediana, DAM, para cuantificar la desviación de los datos respecto a

la línea base. En este tipo de señales sesgadas, el DAM proporciona mejores resultados que desviación estándar clásica [131].

El valor del sesgo calculado de una sola muestra tiene una incertidumbre bastante alta. Para muestras tomadas de una distribución normal, en la que se espera que el sesgo sea cero, la desviación estándar de los valores de sesgo tendrá un valor aproximado de $-6/N$, donde N es el número de puntos tomados en el registro temporal. Por lo tanto, para un registro estándar de 1024 puntos, el error en la estimación del sesgo será del orden de $-6/1024$, es decir, 0.077. En [91], se considera que dos señales tienen sesgos distintos, si la diferencia en sus valores de sesgo difieren al menos en tres desviaciones estándar. Por tanto, para poder considerar que dos señales de 1024 puntos tienen distintos sesgo, las diferencias en el valor de sesgo deben ser, como mínimo, de 3×0.077 , es decir, 0.23 [91].

Aunque el sesgo constituye una herramienta capaz de distinguir entre distintos mecanismos de corrosión, ya que puede cuantifica la asimetría de las señales. R.A. Cottis et al. [134] estudio la capacidad del sesgo en señales de ruido generadas en distintos procesos corrosivos en muestras de acero al carbono., y diferenciar entre distintos tipos de corrosión. Desafortunadamente, los resultados obtenidos indicaron que los valores de sesgo de las señales de E y I no permiten distinguir los diferentes mecanismos, al menos en los sistemas estudiados.

3.6.3.7. Curtosis.

La curtosis constituye una medida de la forma de la distribución de los datos de la señal. En señales discretas, se calcula mediante la expresión 3.25 [91]:

$$Curtosis = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(\frac{X_n - \bar{X}_n}{\sqrt{X_n^2}} \right)^4 - 3 \quad (3.25)$$

La curtosis se estima a partir del cuarto momento dividido entre la desviación estándar elevada a la cuarta potencia. Nótese en la ecuación 3.25 al valor resultante, se le restan tres unidades, con el objetivo de que sea cero para una distribución normal [91]. Este parámetro, al igual que el sesgo es adimensional.

En la figura 3.11 se representan distribuciones con distintos valores de curtosis. Así, la Figura 3.11. (a) corresponde a una distribución gaussiana, donde la curtosis es igual a cero. Las distribuciones con curtosis negativa y positiva se han presentado en las Figuras 3.11 (b) y

1.3.11.(c), respectivamente. Se puede apreciar que la curtosis informa de lo agrupados que están los datos alrededor de la media [91]. Así, un valor de curtosis igual a cero, Figura 3.11 (a), implica que la distribución tiene una forma similar a la de una distribución normal, aunque esto no demuestra que sea una distribución normal. Una curtosis negativa se relaciona con una distribución achatada, Figura 3.11 (b), mientras que una curtosis positiva, Figura 3.11 (c), implica una distribución estrecha y alargada [91].

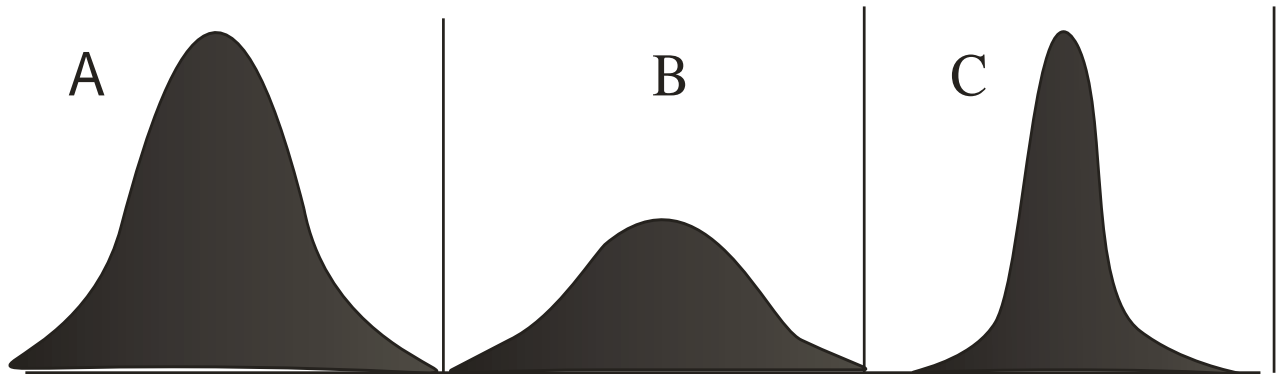


Figura 3.11. Distribución de datos en señales con distintos valores de curtosis: (a) cero; (b) negativo; (c) positivo.

La curtosis tiene una desviación estándar aproximada de $-24/N$, por lo que el error será de aproximadamente el doble que el sesgo. Esto implica que se necesitan diferencias en curtosis bastante grandes, para considerar que las muestras tienen valores diferentes de curtosis. Para registros temporales de 1024 puntos, el error en el cálculo de la curtosis es de 0.15. De acuerdo con [91], para apreciar diferencias significativas en este parámetro, en series de 1024 puntos, las diferencias deberán ser del orden de tres veces la desviación estándar, 3×0.15 , lo que equivale aproximadamente a un valor de 0.5 [91].

Además de la incertidumbre inherente en el cálculo de los parámetros estadísticos como el sesgo y la curtosis, siempre existen problemas adicionales debido a la deriva y altas medias de los registros, especialmente los de potencial [91]. En este sentido, los resultados publicados hasta el momento, especialmente los relacionados con las señales de EN de las muestras de acero al carbono, ponen de manifiesto que la curtosis no permite diferenciar entre distintos mecanismos de corrosión [130].

En principio, se podrían estimar parámetros estadísticos de mayor orden que la curtosis, pero en la práctica, no se emplean porque presentan una dispersión demasiado elevada [93].

3.6.3.8. Coeficiente de variación.

El coeficiente de variación, CV, es la desviación estándar dividida entre la media de una señal, por lo que constituye una medida de las fluctuaciones de una serie respecto a su valor medio [91]. En señales discretas se estima mediante la ecuación 3.26:

$$CV = \frac{\sigma_x}{\bar{x}} \quad (3.26)$$

Este parámetro se suele calcular en las señales de corriente por lo que pasa a denominarse, coeficiente de variación de la corriente, CV_I , o índice de picaduras (Pit Index, PI) como se observa en 3.27 [132]:

$$CV_I = PI = \frac{\sigma_I}{\bar{I}} \quad (3.27)$$

En un principio, se podría esperar que CV sea un buen indicador del mecanismo de corrosión que está teniendo lugar. Esta idea surgió en 1992, de la observación experimental de que los procesos localizados presentan valores más altos de σ_I y más bajos de \bar{I} que los procesos de corrosión generalizada [132]. Sin embargo, posteriormente se ha podido comprobar que CV_I no permite estimar la localización de los procesos corrosivos. Es importante resaltar que la media de corriente que se estima mediante EN, no corresponde con la densidad de corriente de corrosión. En efecto, la corriente media medida, es la diferencia de corriente entre los dos electrodos, lo que también se conoce como corriente de acoplamiento galvánico, I_c [91]. Esta corriente de acoplamiento está relacionada con la asimetría de los dos electrodos, de manera que cuanto la diferencia de actividad de ambos electrodos, mayor será esta corriente media, independientemente del mecanismo de corrosión predominante. Por lo tanto, CV_I es más sensible a las asimetrías entre ambos electrodos que a la localización del proceso corrosivo. Además, este parámetro también presenta una seria limitación teórica, ya que si los electrodos de trabajo fueran exactamente idénticos, I_c tendería a cero, por lo que CV_I sería infinito.

De acuerdo con Turgoose S. [91], para que el CV_I fuera un buen indicador de la localización, el denominador de la ecuación 3.27 debería incluir a la densidad de corriente de corrosión de los dos electrodos, es decir, la suma de las magnitudes de cada electrodo ($2 \times I_{corr}$),

parámetro que solo se puede estimar mediante otro tipo de técnica electroquímica, como la polarización lineal [101].

3.6.3.9. Índice de localización.

El índice de localización (Localization Index, LI), también llamado grado de localización (Degree of localisation, DoL) es un parámetro similar a CV_I , que se define a través de la ecuación 3.28:

$$LI = DoL = \frac{\sigma_I}{RMS_I} = \frac{\sigma_I}{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N I_n^2}} \quad (3.28)$$

Este parámetro se desarrolló con la idea de evitar los problemas de CV_I relacionados con el valor teórico de acero de la corriente de acoplamiento [90]. A priori, se esperaba que los valores entre cero y uno de manera que un valor próximo a 1, indicara que la desviación estándar es grande con respecto a la media, mientras que un valor próximo a 0 indicara que la desviación estándar es pequeña respecto a la media [91]. Sin embargo, LI presenta problemas teóricos similares a los observados en CV_I , ya que, al igual que I, el valor de RMS es más sensible a la asimetría de los electrodos que a los mecanismos de corrosión [129, 133, 134].

Tanto CV_I como LI presentan una alta sensibilidad a los valores de I_c [129, 134]. Esto hace que se puedan producir resultados erróneos. De hecho, Sun y Mansfeld han encontrado que, cuando se estudia el comportamiento de aceros al carbono en cloruro de sodio y titanio en la disolución de Ringer, LI está controlado por la asimetría de los electrodos, en lugar de estar controlado por la tendencia real a la corrosión localizada [129]. CV_I y LI suelen presentar tendencias similares, es decir, ambos parámetros son equivalentes, ya que revelan la misma información. En la bibliografía se puede encontrar que el parámetro CV_I es incapaz de diferenciar entre mecanismos de corrosión muy diferentes [130, 133, 135]. Debe considerarse que este parámetro no debe emplearse de una forma general para caracterizar el mecanismo de corrosión [133].

3.6.3.10. Factor de Picaduras.

El parámetro conocido como Factor de Picaduras (Pitting Factor, PF) ha sido propuesto por Eden [135]. Se define como la desviación estándar de la corriente dividida entre la corriente de

corrosión, que se obtiene al multiplicar la densidad de corriente de corrosión por el área de las muestras de acuerdo a la expresión 3.29:

$$PF = \frac{\sigma_I}{I_{corr}} \quad (3.29)$$

Este parámetro ha proporcionado buenos resultados para estimar la localización de los procesos corrosivos, ya que evita los problemas asociados al emplear de I_c . Como inconveniente, requiere del empleo de una técnica electroquímica adicional para estimar I_{corr} . Otro inconveniente que presenta es que la relación de i_{corr} con el área de exposición, depende del proceso corrosivo. Los resultados obtenidos hasta el momento ponen de manifiesto que PF es un buen indicador de la localización de la corrosión, y además es sencillo de calcular.

3.6.3.11. Resistencia de Ruido.

Los parámetros estadísticos estudiados hasta el momento analizan una sola señal, ya sea el ruido de potencial o el de corriente. Sin embargo existen otros parámetros más completos, que emplean ambas señales para su estimación. Estos parámetros pueden calcularse, por tanto, cuando se registra el ruido de corriente y de potencial de forma simultánea [93]. Dentro de este grupo, se encuadra el parámetro conocido como la resistencia de ruido, R_n .

La resistencia de ruido electroquímico (Noise Resistance, R_n) fue propuesta por primera vez por D.A. Eden [91], y se calcula mediante la división de la desviación estándar del potencial entre la desviación estándar de la corriente, expresión 3.30 [91,137]:

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I} \quad (3.30)$$

Nótese que en la ecuación 3.30, los valores de σ_E y σ_I no tiene en cuenta la correlación punto a punto entre las señales de corriente y potencial. Por lo tanto, desde un punto de vista matemático, no es necesario registrar las señales de E y I de forma simultánea. Sin embargo, las señales de E y I deben corresponderse con situaciones de corrosión similares, condición que siempre se cumple cuando ambas señales se registran de forma simultánea. Por esta razón, una práctica aconsejable es medir la I y el E en el mismo sistema y de forma simultánea, utilizando para ello la configuración recogida en la Figura 3.7 (III) [93].

Turgoose S., Cottis R.A [91,93] proponen una metodología de resistencia en ruido (R_n) en registros temporales continuos de 30000 puntos tomados en un tiempo total de 200 minutos. Los valores de R_n se calcularon mediante el cálculo de σ_E/σ_I en pequeñas series temporales de $(2m + 1)$ puntos sucesivos en el tiempo, siendo $m=20$. Como consecuencia de este cálculo, se crea una serie temporal de valores de R_n que permite detectar cambios bruscos [148]. No obstante, esta metodología no parece consolidarse, ya que el método de cálculo no es tan sencillo como el R_n tradicional.

Alternativamente, cuando las señales de E y de I son asimétricas, en [141] se propone que la resistencia de ruido se calcule mediante la división de las desviaciones absolutas de la mediana, DAM, de las señales de E y de I . No obstante, esta definición solo proporciona mejores resultados que la ecuación 3.30, cuando ambas señales están formadas por tránsitos unidireccionales, condición que asegura que tanto E como I tengan altos valores de sesgo [131]. No obstante, cuando no se conocen las propiedades de las señales de E y de I , siempre es recomendable emplear la expresión 3.30 para el cálculo de R_n .

En muchos estudios se ha analizado la relación tanto teórica como práctica entre R_n y la resistencia a la polarización, R_p [102, 103-108]. En muchos casos, se afirma que ambos son equivalentes. Sin embargo, ambos parámetros son estrictamente equivalentes sólo cuando el proceso corrosivo es uniforme y existe control por activación [91,129]. Además, para que R_n y R_p sean iguales, los dos electrodos de trabajo deben presentar los mismos niveles de ruido, es decir, la misma actividad [103, 104, 149]. Todos estos estudios asumen implícita o explícitamente que el ruido de potencial puede estar controlado por la acción que provoca el ruido de corriente en la impedancia de la interfase metal-disolución. A pesar de estas diferencias de tipo teóricas, en la mayoría de los estudios experimentales, se observa una alta correlación entre ambos parámetros. Tanto es así, que R_n es el parámetro más consolidado en el análisis de ruido electroquímico [101]. Así aunque el proceso corrosivo no sea estrictamente por corrosión uniforme, suelen obtenerse altos valores de R_n cuando el sistema corrosivo presenta una baja actividad, mientras que se obtienen valores bajos de R_n cuando existe una alta actividad [101,149]. Por otro lado, Bertocci et.al. [103,104] y Mansfeld et.al. [150] indican que en la mayoría de los estudios comparativos de R_n y R_p no se tienen en cuenta las frecuencias efectivas en las que son medidos ambos parámetros. Por una parte, R_p se suele medir a una frecuencia

efectiva próxima a 10^{-2} Hz, mientras que R_n se mide normalmente en un intervalo de frecuencias no superior a 1 Hz. Por tanto, suele haber una diferencia en las frecuencias de medida de R_p y R_n . No obstante, no existe ninguna limitación teórica que impida la medida de ambos parámetros en el mismo intervalo de frecuencias. Así, la frecuencia de medida de R_p se puede reducir si este parámetro se estima como el límite de la impedancia cuando la frecuencia tiende a cero, o a cualquier frecuencia razonablemente baja. Por su parte, las medidas de EN si pueden ajustar para elevar las frecuencias de medida de R_n ya que las frecuencias incluidas en la media de R_n se pueden modificar mediante la variación de los procedimientos de muestreo. Finalmente, se considera necesario aclarar cuál es la terminología más apropiada para designar R_n . Así, algunos investigadores emplean “ruido de resistencia” (resistance noise) en lugar de “resistencia de ruido” (noise resistance). Aunque la diferencia en la terminología puede parecer pequeña, el primer término se debe evitar, ya que parece indicar una fluctuación en la resistencia. Por tanto, el término que resulta más adecuado es “resistencia de ruido”, ya que implica el cálculo de una resistencia mediante medidas de ruido [101 y 103].

3.6.3.12. Suma y resta de señales de Ruido.

En este apartado se estudia desde un punto de vista teórico, el resultado que se obtienen al combinar señales de EN. Concretamente, se analizan las características de la señal generada a partir de la suma o de la resta de dos señales de ruido, ya sean de potencial o de corriente. Estas consideraciones pueden ser de utilidad para estudiar señales de ruido generadas por electrodos de áreas diferentes o cuando el electrodo de referencia es del mismo material que los electrodos de trabajo. En estas dos situaciones la señal registrada será una combinación lineal de las señales generadas por cada electrodo.

Al sumar dos señales de ruido, la señal resultante obedece a reglas convencionales, por lo que la señal resultante se puede obtener mediante la expresión 3.31 [91]:

$$X_{SUMA} = X_1(t) + X_2(t) \quad (3.31)$$

Cuando se estima la amplitud de la nueva señal, resulta la expresión 3.32

$$\overline{X_{SUMA}^2} = \frac{1}{t_{max}} \int_0^{t_{max}} [X_1(t) + X_2(t)]^2 dt \quad (3.32)$$

Al calcular el cuadrado de los dos, sumandos que contiene la integral, se tiene la expresión 3.33:

$$\overline{X_{SUMA}^2} = \frac{1}{t_{max}} \int_0^{t_{max}} [X_1(t)^2 + X_2(t)^2 + 2X_1(t)X_2(t)]^2 dt \quad (3.33)$$

Si las dos señales de ruido no están correlacionadas, es decir, si no hay relación entre los valores instantáneos de las dos señales, el valor promedio del producto de las dos señales será próximo a cero. En este caso, el último término de la integral de la ecuación 3.33 será cero y la potencia del ruido de potencial será simplemente la suma de las potencias de las dos señales sumadas, expresión 3.34:

$$\overline{X_{SUMA}^2} = \overline{X_1^2} + \overline{X_2^2} \quad (3.34)$$

Por lo tanto, se espera que el valor de la varianza de la suma de dos señales, sea la suma de las varianzas individuales. Esto significa que la desviación estándar de la suma de dos señales de ruido no es exactamente la suma de las desviaciones estándar de las dos señales individuales. Esta es la razón por la que se recomienda definir la amplitud del ruido en términos de su potencia o de su varianza, en lugar de su desviación estándar [101].

Hay que tener en cuenta que esta regla de adiciones de las varianzas no se cumple de una forma exacta en los registros temporales de longitud finita, ya que estas expresiones solo se cumple de una forma estricta en señales infinitas. No obstante, a medida que los registros contienen un alto número de datos, como los habituales en los registros de ruido electroquímico, el resultado tiende a ser el esperado [101].

Por otra parte, al restar señales de ruido, se obtiene un resultado más sorprendente que al sumarlas. Al suponer que las señales de ruido tienen un valor medio de cero. Esta condición no debe extrañar, ya que suele ser habitual eliminar el valor medio de I y E . Esto significa que los valores negativos son igual de probables que los positivos. Por lo tanto, si se toma el valor negativo de las señales que se pretenden restar, se permutan los valores positivos por los negativos, y viceversa. Como consecuencia, la resta de una señal a otra tiene exactamente el mismo efecto que si estas señales de sumasen. Como consecuencia, la potencia de la señal resultante de restar dos series será la suma de las potenciales de estas señales individuales. En este razonamiento se puede comprobar matemáticamente en la ecuación 3.35 [91].

$$\overline{X_{RESTA}^2} = \frac{1}{t_{max}} \int_0^{t_{max}} [X_1(t) - X_2(t)]^2 dt \quad (3.35)$$

Por lo tanto:

$$\overline{X_{RESTA}^2} = \frac{1}{t_{max}} \int_0^{t_{max}} [X_1(t)^2 + X_2(t)^2 - 2X_1(t)X_2(t)]^2 dt \quad (3.36)$$

Donde el término $\int_0^{t_{max}} [2X_1(t)X_2(t)] dt$ se espera que sea cero, por lo que:

$$\overline{X_{RESTA}^2} = \overline{X_1^2} + \overline{X_2^2} \quad (3.37)$$

Como es de esperar, las limitaciones asociadas al hecho de que aunque las señales sean finitas, son similares en la suma y en la resta de señales [101].

3.6.4. Análisis en el dominio espectral.

La mayoría de las señales obtenidas en cualquier campo de la Ciencia, son series temporales. No obstante, la presentación temporal de los datos no es siempre adecuada, ya que en ocasiones, la información más significativa viene proporcionada por su contenido en frecuencias [91]. En este sentido, el análisis de Fourier es la herramienta matemática que permite estudiar las señales en función de las frecuencias que contienen. La idea fundamental de este análisis radica en que la señal temporal se considera como la suma de fluctuaciones de distinta frecuencia y amplitud, por lo que esta señal puede expresarse como función de senos y cosenos. Este procedimiento permite transformar una señal temporal en una señal espectral, es decir, una señal cuya variable es la frecuencia

La estimación espectral es el proceso mediante el cual se calcula la amplitud de las frecuencias presentes en una señal [101]. A diferencia de los parámetros estadísticos, este método de análisis depende de la secuencia de los datos, es decir, tiene en cuenta el orden en que estén ordenados los datos en serie [93]. Este parámetro más empleado es el análisis espectral de EN, es la densidad de potencia espectral (Power Spectral Density, PSD). También se denomina como potencia espectral o espectro de potencias. Los PSDs se construyen estimando la potencia de las fluctuaciones, es decir, la amplitud de las fluctuaciones al cuadrado, dividida por el ancho del intervalo de frecuencias, 3.38 [99].

$$PSD = Potencia / b = (amplitud)^2 / b \quad (3.38)$$

La manera habitual de representar los espectros de potencia es en doble escala logarítmica, es decir el logaritmo del PSD frente al logaritmo de la frecuencia [91]. En general, las unidades de PSDs de corriente y potencial más comunes son A^2/Hz y V^2/Hz , respectivamente. Los métodos más comunes que se pueden emplear para estimar los PSDs en señales de EN son la transformada rápida de Fourier (Fast Fourier Transform, FFT) y el método de la máxima entropía (Maximum Entropy Method), MEM) [91,93].

3.6.4.1. Introducción al análisis de Fourier.

La idea fundamental del análisis de Fourier es expresar una serie temporal de datos en función de las frecuencias que la componen. Las series de Fourier son particularmente útiles para el estudio de oscilaciones periódicas en el tiempo o en el espacio. Desde el punto de vista matemático, la serie que se genera no es más que la representación de la función temporal en una base diferente, pero desde el punto de vista físico, se transforma una señal temporal en información relacionada con las frecuencias que componen la señal.

Las series de Fourier de una función periódica $f(t)$ de periodo T , se define como la representación lineal de la función en términos de exponenciales complejas, con frecuencias que son múltiplos de una frecuencia fundamental w_0 , siendo $w_0 = \frac{2\pi}{T}$. A todas las ondas que componen la señal se denominan armónicos, de manera que f puede expresarse a partir de sus armónicos:

$$f(t) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} C_k e^{ikw_0 t} = \sum_{k \in \mathbb{Z}} C_k ((\cos(kw_0 t) + isen(kw_0 t)) \quad (3.39)$$

donde

$$C_k = \frac{1}{T} \int_{T/2}^{T/2} f(t) e^{-i w_0 k t} dt \quad (3.40)$$

Siendo C_k los coeficientes de Fourier de la señal $f(t)$, que representa la contribución a la señal de las funciones seno y coseno en cada frecuencia. Según el teorema de Riemann-Levesgue, los coeficientes de Fourier, C_k tienden a cero si $k \rightarrow \infty$, lo cual significa que el número de armónicos no es infinito, o dicho de otra forma, el peso de los armónicos disminuye al aumentar k . Como consecuencia, una señal temporal se puede reproducir en el dominio de las frecuencias haciendo uso de un número relativamente bajo de armónicos [93].

3.6.4.2. Estimación la densidad de potencia espectral (PSD)

El método más directo para estimar el PSD consiste en emplear la transformada de Fourier discretas (Discret Fourier Transform, DFT), que se calcula mediante el algoritmo de la transformada rápida de Fourier (Fast Fourier Transform, FFT). El PSD se determina posteriormente mediante el cálculo de la amplitud al cuadrado de las ondas sinusoidales, dividida por la frecuencia de separación [103].

El método FFT genera errores como consecuencia de la etapa del muestreo. Así una señal se registra a distintas velocidades, o si se comienza a registrar en diferentes tiempos, se producen diferentes series de valores temporales y como consecuencia se producen distintos PSDs. Desde el punto de vista teórico, el PSD es correcto, es decir, un espectro único y suave, solo se puede obtener al promediar infinitos espectros. Como esto no es posible, una práctica habitual en el análisis de EN, consiste en promediar varios PSDs, para reducir el error de estimación [103].

En la estimación de PSD mediante FFT, si se parte de un registro temporal con N valores, se obtiene N/2 datos en el espectro de potencias. Así, de N valores de tiempo, se obtiene N/2 valores de frecuencia. Por lo tanto, la estimación es comparable a calcular la media de una población cuando sólo se dispone de dos muestras., por lo que no es sorprendente que el error sea elevado y el espectro de frecuencias aparezca con grandes fluctuaciones. Por tanto, la potencia espectral de una señal de ruido electroquímico, estimada mediante FFT, normalmente presenta mucho ruido. De hecho, el PSD suele tener una desviación estándar igual a la media [101, 103].

El otro método para estimar los PSD es el de máxima entropía (Maximum Entropy Method, MEM), que se realiza haciendo uso de un procedimiento que consta de tres etapas. En la primera, se calcula la función de autocorrelación (Autocorrelation Function, ACF). La función ACF se obtiene al calcular la media de los productos de los valores de la serie en un instante por los valores obtenidos en el instante posterior. En la segunda etapa, se realiza el ajuste de una función más sencilla a la función ACF. Finalmente, se estima la transformada de Fourier de la función de ajuste [91].

3.6.4.3. Interpretación de los PSDs de señales de EN.

Algunas señales de ruido conducen a PSDs a presentar una meseta en la zona de baja frecuencias, seguida de una zona donde la potencia disminuye a medida que aumenta la frecuencia, siguiendo

la expresión: $PSD = f^{-\beta}$ [101, 102]. Estas características permiten definir tres parámetros en un PSD: La pendiente de la zona lineal de altas frecuencias, β , el valor de la potencia en el límite de frecuencias cero, ψ^0 ; y la frecuencia de corte que separa las zonas de altas y bajas frecuencias, F_c [89, 113].

En la bibliografía se han realizado varios intentos de relacionar los valores de estos tres parámetros con las características de las señales de ruido [99, 151]. No obstante, no siempre se definen claramente todos estos parámetros. En otras ocasiones la pendiente del PSD varía en forma gradual con la frecuencia, por lo que no se definen claramente ninguno de los tres parámetros descritos. En [101, 151]. Se describen las características que presentan los PSDs de señales temporales formadas por transitorios que parten de una línea base. Cuando la señal está compuesta por uno o dos transitorios, se obtienen varios PSD que son inusualmente suaves, siendo su representación más sencilla. Cuando la señal está formada por una serie de transitorios idénticos que están separados aleatoriamente en el tiempo, su PSD tendrá la misma forma que el PSD de un solo transitorio, pero con valores de la potencia proporcionales al número de tránsitos. Por otra parte, si los transitorios tienen distintas amplitudes y la misma duración, el espectro resultante tendrá la misma forma que el PSD de un tránsito. Sin embargo, si los tránsitos tienen una duración variable, la forma del espectro será diferente de la forma de los eventos individuales. En [121] se propone un modelo teórico que supone que las fluctuaciones de las señales son superposiciones de tránsitos. Este modelo permite predecir la forma del PSD y los valores de β y ψ^0 y f_c si se conocen el número y las características de los transitorios que componen la señal. De acuerdo a este modelo, los valores de estos tres parámetros se pueden relacionar con distintas propiedades de sistemas corrosivos. Cabe señalar que las correlaciones que se obtienen deben de utilizarse solo en el ámbito del sistema corrosivo estudiado ya que no ha sido posible demostrar que la metodología sea aplicable al estudio de cualquier señal de EN [91].

3.6.4.4. Impedancia de ruido electroquímico.

A partir de los PSDs de las señales de E y I, se puede definir un parámetro análogo a R_n , conocido como Impedancia de Ruido electroquímico, Z_n [103, 150, 151]. Este parámetro se puede calcular mediante la expresión 3.39:

$$Z_n = \sqrt{\frac{PSD_E}{PSD_I}} \quad (3.39)$$

La interpretación de Z_n es comparable a R_n , con la diferencia de que R_n es un valor y Z_n es una función de la frecuencia [101]. Así, los valores altos de Z_n indican una baja actividad del sistema corrosivo, mientras que valores bajos ponen de manifiesto una alta actividad. Al igual que R_n , el cálculo de Z_n requiere medir simultáneamente las señales de E y de I . Por tanto, para estimar Z_n , se debe emplear la configuración descrita en la figura 10. (III) [90,91, 103]. Z_n es un parámetro que tiene en cuenta las fluctuaciones de las señales de E y de I , por lo que es más completo que los que solo analizan una sola señal.

Leban M [120] estudió la relación teórica entre Z_n y R_n . Por lo que se puede definir R_n en función de PSD_E y PSD_I como la expresión 3.40:

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I} = \sqrt{\frac{\int_0^{+\infty} PSD_E(f)df}{\int_0^{+\infty} PSD_I(f)df}} \quad (3.40)$$

De las expresiones 3.39 y 3.40, se puede deducir la relación entre R_n y Z_n en el intervalo de frecuencia de medida (f_{\max}, f_{\min}) 3.41:

$$R_n = \sqrt{\frac{\int_{f_{\min}}^{f_{\max}} PSD_I(f) \cdot Z_n^2 df}{\int_{f_{\min}}^{f_{\max}} PSD_I(f) df}} \quad (3.41)$$

La ecuación 3.41 indica que R_n y Z_n serán equivalentes sólo en el caso de que Z_n no dependa de la frecuencia. Esta condición se cumplirá solo si los PSDs de E y de I tienen la misma dependencia con la frecuencia. Si los PSDs contienen valores en la zona de baja frecuencia, una buena estimación de R_n se realizaría tomando los valores de los PSDs en esta zona. En [93] se propone tomar valores de frecuencia bajas, como 10^{-3} Hz, ya que esta frecuencia está presente en la mayoría de las medidas de EN

En principio, se podría esperar que la impedancia de ruido electroquímico, Z_n , sea un parámetro idéntico a la impedancia electroquímica clásica, Z , estimada mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) [91]. Aunque son parámetros comparables, Z_n proporciona una información más limitada que Z . por un lado, debe tenerse en cuenta que Z_n solo permite obtener información del modulo de la impedancia ya que no se puede estimar la fase [10,13].

3.6.5 Análisis de EN mediante la transformada de Wavelets.

La transformación de datos mediante funciones Wavelets constituye una metodología de análisis de datos novedosa, que en pocos años se ha afianzado como una herramienta útil en muchos campos, ya que es una herramienta basada en la transformación de imágenes mediante wavelets se debe a que permiten comprimir y almacenar las imágenes sin que haya pérdida de resolución [152, 153].

La técnica basada en el análisis de wavelets se puede considerar como una variante del análisis de Fourier. Así, la función sinusoidal continua empleada en la transformada de Fourier es situada por funciones características de duración finita, conocida como wavelets [93]. En efecto, una función wavelets es una señal que tiene un valor distinto de cero solo en un intervalo de tiempo finito. En otras palabras, esta función tendrá una determinada forma en un intervalo estrecho de tiempo, mientras que en el resto del intervalo temporal, el valor de la wavelets será cero. Cabe señalar que la transformada de wavelets considera la señal de estudio como una suma de funciones wavelets de diferente frecuencia, amplitud y localización en el tiempo [103].

En general, existen dos grandes grupos de transformadas de wavelets: La transformada de wavelets continua (Continuous Wavelet Transform, CWT) y la transformada de wavelets discreta (Discrete Wavelet Transform, DWT). La más empleada en el análisis de señales ha sido la DWT, que a su vez, se puede dividir en dos tipos: La transformada wavelets ortogonal (Orthogonal Wavelet Transform, OWT) y la transformada de Wavelets no diezmada (Non-Decimated Wavelet Transform, NDWT). Es importante señalar que la OWT es la que se emplea habitualmente, ya que presenta la ventaja de que permite invertir la transformación, obteniéndose la señal original sin pérdida de información.

3.6.5.1 Ventajas y desventajas de las wavelets.

La ventaja principal de las wavelets es la de poder analizar señales no estacionarias, es decir, señales cuyos momentos estadísticos varían con el tiempo. Considerando que la mayoría de las señales de ruido no son estacionarias, los métodos basados en la transformación de wavelets son atractivos, ya que no requieren eliminar la deriva [103]. A priori, el hecho de que los registros no sean estacionarios se puede resolver mediante la elección de intervalos de análisis lo

suficientemente pequeños como para evitar los problemas de deriva. Sin embargo, se considera que es conveniente no reducir excesivamente el tamaño de los intervalos de análisis, ya que la división de un registro en pequeños intervalos, constituye una práctica tediosa, y además hace que varíen muchas propiedades estadísticas. Así, al variar el tamaño de la serie de datos analizados, varían los valores de desviación estándar aunque se trate de la misma señal.

Otra ventaja es de que en cada escala de análisis, las señales pueden analizarse en distintos periodos temporales. Dicho de otra forma, las funciones wavelets pueden analizar exclusivamente una parte de la señal [101]. Esta propiedad no la posee la transformada de Fourier que analiza la señal completa en cada frecuencia estudiada. A su vez la transformada de wavelets tiene la posibilidad de emplear infinitas variedades de funciones wavelets. Además de modificar la duración y localización de las funciones [103].

Al referirse a los inconvenientes del análisis de wavelets, consiste precisamente en la imposibilidad de estandarizar el método, debido a la gran cantidad de variables inherentes a esta metodología. Por otro lado en este método se producen resultados complejos y difíciles de interpretar

3.6.5.2 Empleo de wavelets en estudios de corrosión.

Este método ha permitido, en ciertos sistemas, diferenciar entre distintos mecanismos de corrosión, así cuantificar velocidades de corrosión [154]. Se han propuesto el uso de DWT [155] y de CWT [156] para realizar el análisis simultáneo en tiempo y escala de señales de EN, con el objetivo de distinguir entre distintos mecanismos y velocidades de corrosión.

Capítulo IV

Desarrollo experimental

Hipótesis

Si el estado en que se encuentra la superficie metálica es factor limitante en la formación de una película de inhibidor de corrosión, entonces la presencia de *Desulfovibrio vulgaris* sobre ésta afectará de manera significativa la acción protectora, manifestándose en las velocidades de corrosión del sistema.

4. Introducción

En este capítulo se describen los dispositivos experimentales de diversas disciplinas que aportaron fundamentos teórico-prácticos que en conjunto, fincaron las bases del entendimiento del estudio propuesto. Por lo anterior, a continuación se mencionan las técnicas y metodologías que se utilizaron en esta investigación.

4.1. Caracterización del acero de bajo carbono

La composición química del acero (ver tabla 4.1) se determinó mediante la técnica de espectroscopia de emisión. De acuerdo a la nomenclatura de la American Iron and Steel Institute (AISI), el acero cumple con los estándares de un acero AISI 1018, referidas a la composición química (0.15-0.20% de carbono, 0.6-0.9 de Mn, y 0.05% de S).

Tabla 4.1. Composición del acero, determinada mediante el método de espectroscopia de emisión.

C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Mo %	Ni %	Al %	Cu %
0.199	0.145	0.713	0.003	0.02	0.068	0.051	0.073	-	-
0.191	0.153	0.681	0.001	0.016	0.072	0.051	0.078	-	0.012
0.207	0.159	0.76	0.003	0.02	0.07	0.053	0.069	0.005	0.012

En referencia al Manganeseo (Mn), es un elemento típico para estos aceros, debido a que evita la formación de sulfuro de hierro (FeS), el cual fragiliza al acero. El Silicio (Si) se utiliza como desoxidante en concentraciones de hasta 0.3%, por lo que no afecta a la aleación. El Azufre (S) al permanecer por debajo de 0.03%, no forma impurezas que provoquen fragilidad. El Fósforo (P) al estar por debajo de 0.03% evita el endurecimiento y la alta fragilidad. El Cromo (Cr), Molibdeno (Mo) y Níquel (Ni) al ser concentraciones pequeñas no tiene influencia sobre este acero.

La microestructura del acero AISI 1018 se muestra en la figura 4.1. La micrografía obtenida por el MEB a 800X, se adquirió al atacar químicamente con Nital 3 (3% de HNO₃ en alcohol metílico), durante un tiempo de 8s. En la micrografía se observan las características esenciales de este acero. Primeramente se distinguen dos fases en equilibrio, la ferrita “ α ” (fase

Desarrollo Experimental

oscura) y la perlita (fase clara). La ferrita presenta un acomodo de átomos de Hierro en forma cúbica centrada en el cuerpo (bcc), es una estructura dúctil de muy baja dureza y la solubilidad máxima del carbón en ella es de 0.008 a 0.02%. La perlita formada por capas alternadas de ferrita y cementita, que dependiendo del grosor de las laminillas la dureza resultante se encuentra entre 20 a 35 Rockwell C. Normalmente presenta buenas propiedades de maquinabilidad, alta plasticidad y baja resistencia a la tracción y límite elástico. La cementita o carburo de hierro (Fe_3C), esta fase en equilibrio no tiene estructura metálica, sino de compuesto químico covalente, el cual es muy duro y frágil. El tamaño de grano se encuentra entre 14 a 22 μm , de tal manera que se establece que el material fue sometido a un tratamiento de normalizado, con la finalidad de eliminar esfuerzos y obtener una microestructura homogénea. Las características estructurales de este acero, son representativas de un acero AISI 1018.

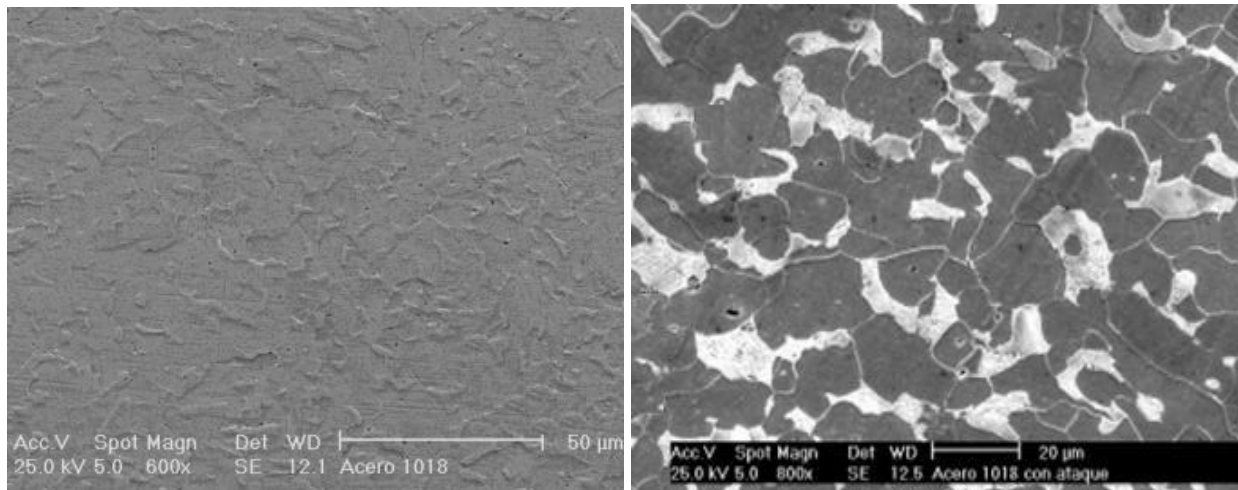


Figura 4.1. Micrografías del acero AISI 1018 antes y después de ser atacado con Nital 3 durante 8s a 600X y 800X respectivamente

Las porosidades que se observan son generadas por inclusiones gaseosas atrapadas, las cuales son comunes en estas aleaciones. En la figura 4.2 se observa una de las inclusiones identificada con el MEB a 6000X. Las inclusiones son defectos que inciden de manera negativa en las propiedades del metal. Al realizar el análisis químico por EDX, el espectro del microanálisis (ver figura 4.3), establece que la inclusión es Sulfuro de Manganeso (MnS), típica en este tipo de aleaciones.

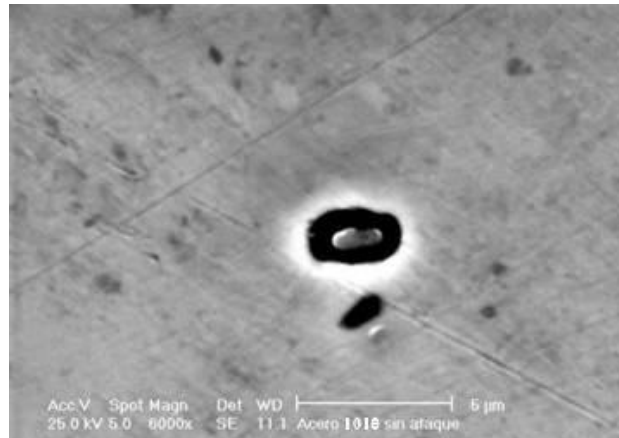


Figura 4.2. Micrografía de una inclusión de MnS identificada con el MEB a 6000X

Este compuesto presenta una temperatura de fusión elevada, por lo que el acero no da paso a la fragilidad en caliente, pero disminuye el alargamiento y la resistencia.

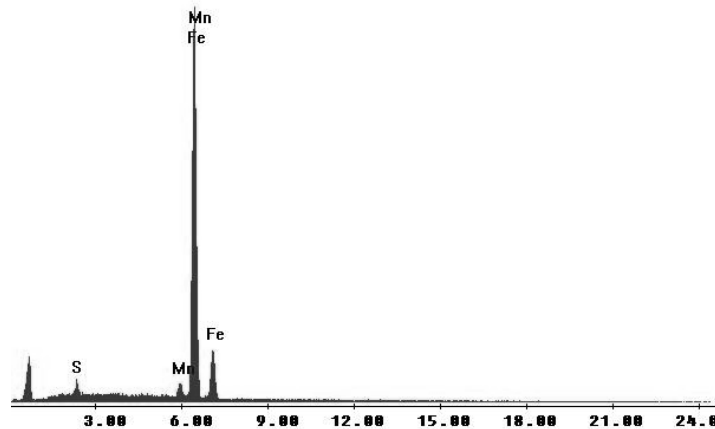


Figura 4.3. Espectro de microanálisis de la inclusión de MnS del acero AISI 1018

4.2. Fabricación de probetas

De acuerdo a los dispositivos disponibles en el laboratorio (matraz de cinco bocas) para realizar las pruebas electroquímicas, se restringe el tamaño y forma de las probetas. Los electrodos de acero AISI 1018 fueron maquinados en una sola dirección evitándose el sobrecalentamiento. En los dos últimos pasos de este proceso se removió el metal menos de 0.02 pulgadas de material, evitando el endurecimiento, y con ello poder realizar de manera eficiente el pulido de probetas.

Desarrollo Experimental

La orientación del espécimen respecto al material puede afectar los resultados, por lo que a cada electrodo se le dio un acabado superficial con una rugosidad de 32micrones. Los electrodos que constituyen las probetas, presentaron las dimensiones mostradas en la figura 4.4.

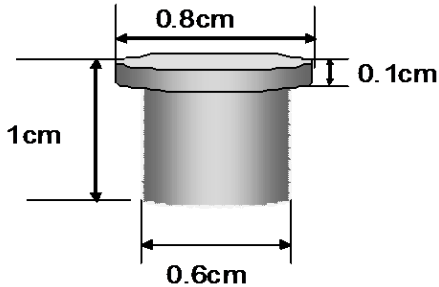


Figura 4.4. Dimensiones de los electrodos utilizados en la fabricación de probetas para ensayos electroquímicos.

Para los ensayos de Resistencia a la Polarización (R_p), Curvas de polarización (CP) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), se fabricaron probetas de un solo electrodo, mientras que para los ensayos de ruido electroquímico, las probetas fueron de tres electrodos equidistantes.

Para fabricar las probetas primeramente se unió cada electrodo con un tramo de cable, que dependiendo el tipo de probeta, fue colocado dentro del molde de plástico, donde se insertó un tubo de acrílico hasta el punto de unión con los electrodos. Posteriormente se vertió resina epóxica (10mL x 6 gotas de catalizador), cubriendo totalmente a los electrodos. El tiempo de fraguado fue entre 4 a 6 horas aproximadamente. Cabe señalar que cada electrodo antes de ser montado se desengrasó con acetona y se decapó con ácido clorhídrico (0.1Molar). Una vez que se elaboró cada probeta, la superficie fue desbastada con lija abrasiva en el siguiente orden: lija No. 240, 320, 400 y 600, continuando con un pulido con paño grueso, utilizando alúmina (1 y 0.3 μm de tamaño de partícula) como abrasivo, terminando este proceso mediante un pulido a espejo, utilizando un paño fino y alúmina de 0.05 μm . El último paso consistió en enjuagar con agua corriente y secar con aire las probetas. Cabe señalar que la superficie pulida antes de ser evaluada era frotada suavemente con un algodón humedecido de alcohol etílico, y cuando la probeta no era utilizada inmediatamente se cubría la superficie pulida con un algodón seco fijándolo con adhesivo e introduciéndose en un desecador. En la figura 4.5 se muestran las probetas de acero AISI 1018 utilizadas en la evaluación electroquímica.

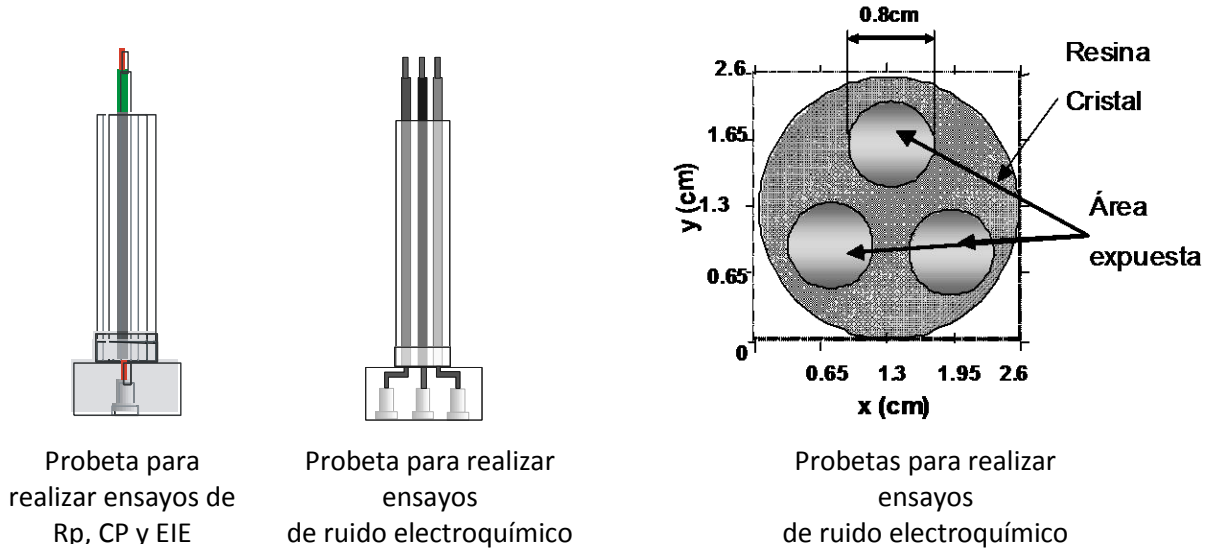


Figura 4.5. Probetas de acero AISI 1018 utilizadas en la evaluación electroquímica.

4.3. Control de temperatura

Para controlar la temperatura se construyó un circuito cerrado que recircula agua corriente mediante una bomba sumergible de 1/8 de caballo (93.21watts). La temperatura del agua puede controlarse entre 22°C a 87°C $\pm 2^\circ\text{C}$ usando un baño de calentamiento que tiene una resistencia variable con la cual se controla la temperatura. La celda electroquímica se encuentra sumergida en un dispositivo que evita pérdidas de calor. Se utilizó un potencióstato Gill 847 ACM Instruments para realizar los ensayos electroquímicos. En la figura 4.6 se muestra el dispositivo para el control de temperatura.

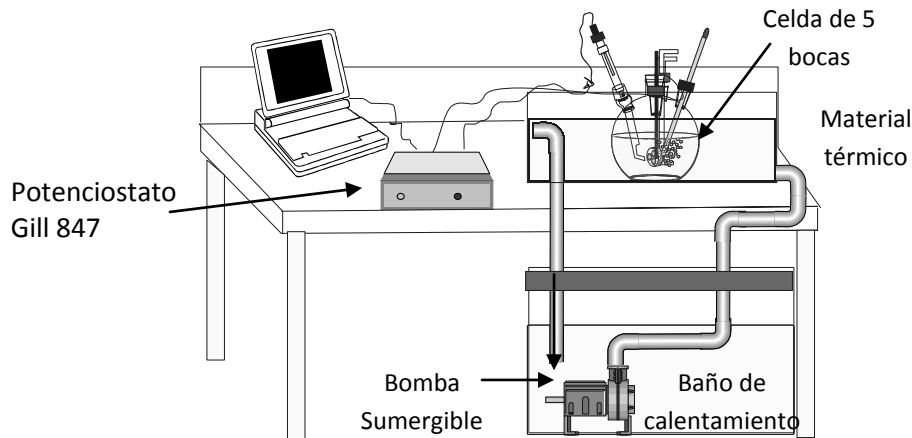


Figura 4.6. Dispositivo para el control de temperatura

4.4. Crecimiento de *Desulfovibrio Vulgaris*

Para realizar las curvas de crecimiento de *Desulfovibrio Vulgaris* en los distintos medios de cultivo (Posgate, NACE y agua de mar sintética), se llevaron a cabo las etapas de identificación, aislamiento y preservación del cultivo puro, preparación del material, preparación de medios de cultivo y las curvas de crecimiento en cada medio. Las bacterias sulfatoreductoras utilizadas en este trabajo de investigación fueron facilitadas por el Instituto Mexicano del Petróleo, que además proporcionó la siguiente información:

4.4.1. Identificación

Las bacterias fueron recolectadas de la Región Marina del Suroeste de México por PEMEX Exploración y Producción. Para la toma de muestra microbiológica se trabajó bajo los protocolos establecidos para los estudios microbiológicos.

Para la obtención de bacterias sulfato-reductoras, se extrajeron muestras de las aguas de formación utilizadas en los procesos de recuperación secundaria de crudo. Es importante resaltar que las características de estas aguas son variables, y difieren entre sí día con día, debido a que el proceso de inyección es muy dinámico en cuanto al uso de diferentes pozos de agua, por lo que varía el contenido de crudo y calidad fisicoquímica y microbiológica. El agua en los sistemas de inyección secundaria presentan concentraciones de crudo entre 0.37mg/L de agua a 5.5 mg/L de agua, los sólidos totales disueltos son de 6 a 9.3mg/L de agua, la turbidez registrada fue de 1 a 5 unidades nefelométrica de turbidez (NTU) y el oxígeno disuelto de 5 a 20 µg/L. Este tipo de agua es favorable para el desarrollo de bacterias anaerobias-facultativas y anaerobias estrictas, ya que presenta bajos niveles de oxígeno disuelto. Las muestras extraídas para el análisis microbiológico, fueron inoculadas en medios de cultivo selectivos para la diferenciación de las bacterias productoras de H₂S, utilizando Posgate B para las BRS y medio Peptona/extracto de Carne para las que no lo son, ambos medios están recomendados en *Standard Test Method* de la NACE TM0194-94. La utilización del medio rico en péptidos sin componentes que pudiesen ser utilizados en la respiración de las BRS, permitió garantizar la actividad metabólica diferencial entre las cepas aisladas. Ambos medios fueron deaireados con Nitrógeno (N₂ (g)) de alta pureza y ajustados a pH 7,2-7,5, para posteriormente proceder a su purificación mediante diluciones seriadas que fueron sembradas en Agar fundido para obtener colonias aisladas de color negro.

Desarrollo Experimental

En la preparación de viales de dilución para el aislamiento y preservación de la BSR, se colocaron clavos de hierro, dado que el ataque del H_2S sobre el acero genera productos Fe_xS_y de coloración negra; permitiendo la detección visual de la presencia de estos grupos bacterianos. La adición de Fe en el medio Peptona/Extracto de carne es un indicador fundamental, ya que el medio no contiene iones ferrosos. Para la identificación de las cepas, se extrajo el ADN usando el reactivo PrepManTM sobre una región de la colonia aislada de acuerdo al protocolo del fabricante (*Applied Biosystems*), posteriormente el ADN extraído se amplificó por separado utilizando el kit de secuenciación *MicroSeqTM 500 16S rDNA Bacterial Sequencing* y el kit de *Big Dye® Terminador v1.1 Cycle Sequencing*. Todos los productos de PCR se comprobaron por electroforesis en gel de agarosa 1X, a 120V y 20 minutos. Para la secuenciación se preparó la muestra según protocolo del ADN ABI PrismTM, 310 *Genetic Analyzer*, secuenciando 500 pares de bases. Finalmente, las secuencias obtenidas se compararon con las depositadas en las bases de datos del NCBI (*Nacional Center of Biotechnology Information*) y del EMBL (*European Molecular Biology Laboratory*).

Los análisis detectaron dos grupos bacterianos, anaerobios reductores de sulfato y no reductores de sulfato. Dado que no hay sulfato ni sales ferrosas en el medio que correlacionen la coloración negra obtenida del medio para las BSR, entonces se debe a la reacción del metabolito generado (H_2S) con el metal (Fe) formando sulfuro de hierro. La producción de H_2S en el caso de la No-BSR es producto de la proteólisis o fermentación anaerobia, a diferencia de la BRS que es por desasimilación del sulfato presente sólo en el medio Posgate B.

Las BSR y No-BSR secuenciadas y comparadas con el NCBI y EMBL, así como sus porcentajes de homología fueron las siguientes: Para el caso cuando el oxígeno disuelto es de 20µg/L las BSR fueron *Desulfovibrio termitidis* (99%) y *Desulfovibrio oryzae* (99%), mientras que a 5 µg/L las BSR fueron *Desulfovibrio oryzae* (99%) y *Desulfovibrio vulgaris* (99%), mientras que las No-BSR fueron *Escherichia coli K-12* (100%), *Clostridium bifermentans* (97%), *Clostridium Sp.* (98%) y *Uncultured Bacterioide sp.* (94%).

Las BRS identificadas pertenecen al género *Desulfovibrio*, el cual ha sido comúnmente asociado a la corrosión influenciada microbiológicamente. Todas las especies identificadas presentaron 99% en homología molecular.

4.4.1.1 Aislamiento de *Desulfovibrio vulgaris* y preservación del cultivo

El aislamiento de *D. vulgaris* y preparación del cultivo se realizó mediante el siguiente procedimiento:

Para el aislamiento se usó el método de diluciones seriadas del medio Posgate A estéril (ver tabla 4.2) en Agar con 0.01% de Ascorbato de sodio y 0.1% Tioglicolato de sodio. De las diluciones se sembró por inclusión en placas de Agar Posgate A modificado. La modificación del medio consistió en la eliminación del Tioglicolato, por lo que se usó como donador de electrones una concentración de 0.5mM de Acetato de sodio. En la preparación del medio se usó agua de mar sintética filtrada de acuerdo a la norma ASTM D665-98. Las placas se incubaron en anaerobiosis, usando jarras y sobres para generar la anaerobiosis (BBL, Becton Dickinson and Co), con atmósfera de H₂/CO₂ a 37°C durante 15 días donde se observó crecimiento de colonias bacterianas de color negro. Las colonias del Agar posgate se aislaron con aguja bacteriológica y se transfirieron al medio líquido (agua de mar sintética sin agar-agar). Al observarse el ennegrecimiento del medio, se prepararon diluciones decimales seriadas de 10⁻¹ a 10⁻⁶ de cada colonia negra aislada y se sembraron diluciones en Agar Posgate A para ser aisladas nuevamente. Las cepas aisladas se mantuvieron en tubos de cultivo con el medio respectivo, al cual se adicionó parafina líquida estéril para asegurar la anaerobiosis. Se prepararon frotis para observar la morfología y reacción de Gram, de acuerdo a APHA (1998). La forma de la célula y la presencia y tipo de flagelo, se determinó con imágenes provenientes de un microscopio electrónico de barrido (Hitachi HI600). Para la identificación se usaron las siguientes pruebas bioquímicas diferenciales: Utilización de fuentes de carbono (acetato, lactato, benzoato, propionato, malato y etanol); utilización de donadores de electrones (Lactato, etanol, acetato y piruvato) (tabla 4.3). El crecimiento se realizó en los medios NACE, Posgate y agua de mar.

4.4.2. Preparación del material.

El instrumental utilizado en esta etapa, aparte de estar limpio de impurezas (grasa o residuos de sustancias) que puedan interferir en crecimiento bacteriano, se esterilizó por calor húmedo, utilizando una autoclave a 15 Psi durante 15 minutos a 121 °C para evitar la contaminación de otros microorganismos ajenos al sistema en estudio.

Tabla 4.2. Composición química de los medios de cultivo

Reactivos g/l	Medios de cultivo					
	Posgate			BSR	NACE	Agua de mar sintética ASTM D665-98
A	B	C				
KH ₂ PO ₄	0.5	0.5	0.5	0.5	--	--
CaSO ₄	1.0	--	--	1	--	--
Na ₂ SO ₄	--	--	4.5	1	3.3	4.09
NH ₄ Cl	1	2.0	1	1	--	--
MgSO ₄ ·7H ₂ O	2.0	0.06	2	2	--	--
CaCl ₂ ·6H ₂ O	--	--	0.06	0.1	1.8	--
NaCl	--	--	--	--	19.5	24.54
KCl	--	--	--	--	0.6	0.69
SrCl ₂ ·6H ₂ O	--	--	--	--	--	0.04
NaHCO ₃	--	--	--	--	0.16	0.20
MgCl ₂ ·6H ₂ O	--	--	--	--	8.8	11.10
CaCl ₂	--	--	--	--	--	1.16
KBr	--	--	--	--	--	0.10
H ₃ BO ₃	--	--	--	--	--	0.03
NaF	--	--	--	--	--	0.003
Lactato de Sodio	3.5	6.0	3.5	3.5	--	--
Citrato de sodio	--	0.3	--	0.3	0.1	--
Extracto de levadura	1.0	1.0	1.0	1.0	1	--
FeSO ₄ 7H ₂ O	0.5	0.004	0.5	0.004	--	--
Ascorbato	0.1	--	0.1	--	--	--
Tioglicolato	0.1	--	0.1	--	--	--
Agar purificado	--	--	15.0	--	15	--
Peptona	--	--	--	---	5.0	--
Agua de la llave	1000ml	--	1000ml	--	--	--
Agua destilada	--	1000ml	--	1000ml	--	--
pH	7.0 a 7.5	7.5	7.6	--	--	--
Uso	Enriquecimiento y crecimiento de cultivos puros	Lote de cultivo de mayor capacidad	Enumeración	--	--	--

Tabla 4.3. Morfología celular y pruebas bioquímicas a las que se sometió *D. vulgaris*.

Morfología y pruebas bioquímicas	<i>D. vulgaris</i>
Celula espira o vibroide	+
Célula esférica	-
Presencia y tipo de flagelo	+ polar
Desulfovirdina	+
Uso de lactato	+
Uso de propionato	-
Uso de etanol	+
Uso de acetato	-
Uso de malato	-

4.4.3. Medios de cultivo

Los requerimientos nutricionales de *D. vulgaris* dependen de distintos nutrientes en su hábitat como es el caso del H₂, por lo que los medios de aislamiento incluyeron un amplio intervalo de compuestos nutricionales para aumentar la probabilidad de crecer. La mayoría de las BSR incluyendo a *D. vulgaris*, requieren factores de crecimiento adicionales como trazas de hierro, cloruro de sodio y de magnesio, aminoácidos, vitaminas, extracto de levadura y de agentes reductores para su aislamiento y cultivo de mantenimiento.

En este trabajo de investigación para hacer crecer la población de BSR se utilizó el medio de cultivo Posgate B libre de oxígeno [160], ya que cuenta con las sustancias requeridas para la síntesis de los materiales celulares y la generación de energía. El pH del medio fue de 7.3, y fue ajustado con NaOH 1N. Cabe señalar que la mayoría de este tipo de bacterias, crecen en un pH cercano a la neutralidad (6.5 a 8.5). La temperatura utilizada en el crecimiento fue de 37°C±2°C, considerando que el intervalo de temperatura óptimo de crecimiento de *D. vulgaris* es de 20 a 40°C [157, 158]. Los medios de cultivo utilizados en el crecimiento de *D. vulgaris* en ausencia de inhibidor fueron los medios Posgate B, agua de mar sintética (ASTM D665-98) y medio NACE. La composición de estos medios se muestra en la tabla 4.2.

El medio Posgate A es un medio enriquecido el cual se utilizó para cultivar las BSR. El medio Posgate B se utilizó para realizar conjuntamente la curva de crecimiento y la evaluación electroquímica en presencia y ausencia del inhibidor de corrosión. Este medio no contiene agentes reductores. El medio Posgate C se utilizó para realizar el método de dilución para el

conteo bacteriano. Cabe señalar que por la presencia del tioglicolato no puede crecer otro tipo de BSR que no sea *Desulfovibrio* y *Desulfomacolum* [159].

D. vulgaris al ser una bacteria anaerobia estricta, tiene requerimientos variados, como es el caso de concentraciones de 20g/l de NaCl y 3g/l de MgCl₂. El medio NACE y al agua de mar sintética, al ser medios fisiológicamente estables, se utilizaron para realizar la curva de crecimiento. Cabe señalar que el Hierro fue incluido mediante la probeta de acero, además de adicionar citrato sódico en el medio NACE. El Fe funciona como nutriente, al mismo tiempo se utiliza como indicador en la formación de H₂S, ya que cuando está presente en el medio, se observa un precipitado de color negro.

El sulfato, el tiosulfato, el sulfito y azufre elemental son aceptores terminales de electrones, mientras que como nutrientes para la síntesis de su material celular utilizan acetato, formiato, piruvato, lactato, colina, etanol, propanol, alcoholes primarios y monóxido de carbono, en cambio el medio NACE contiene agar, peptona y extracto de levadura, que son compuestos que actúan como nutrientes que asimila adecuadamente este género de bacterias [160].

4.4.4. Curvas de crecimiento

Para realizar las curvas de crecimiento de *D. vulgaris*, se utilizó el conteo bacteriano mediante la técnica de disolución por extinción. En esta etapa todas las operaciones se realizaron utilizando un mechero de Fisher donde se trabajó a una distancia no mayor de 10cm de la flama, evitando de esta manera la contaminación del ensayo.

Para el conteo bacteriano se utilizó la cepa de propagación que se encontraba en un frasco Wheaton, del cual se tomaron alícuotas de 1ml utilizando una micropipeta marca Labnet y se agregó a los distintos frascos que contenían 9 ml de los medios de crecimiento (Posgate, NACE y agua de mar sintética), cada tubo inoculado se agitó vigorosamente. Una vez inoculado el primer tubo se extrajo con una jeringa estéril de 1ml, el cual fue inyectado dentro de un segundo tubo de dilución, el procedimiento se repitió sucesivamente para los siguientes tubos hasta alcanzar el factor de dilución requerido que se observa en la tabla 4.4. Cabe señalar que los tubos fueron incubados a 37°C por un periodo de tiempo que permitió observar la fase de adaptación (Fase

Desarrollo Experimental

LAG) y el crecimiento exponencial (fase LOG) de la BSR, estableciendo en esta primera etapa que *D. vulgaris* es capaz de crecer en los medios de cultivo propuestos.

Tabla 4.4. Factor de dilución para establecer el crecimiento de *D.vulgaris*.

Toma	T1	T2	T3	T4	T5
Disoluciones	10^1-10^6	10^1-10^6	10^1-10^6	10^1-10^6	10^1-10^6
Siembra	10^1-10^6	$10^5, -10^6, 10^7$	$10^7, -10^8, 10^9$	$10^{10}, 10^{11}, 10^{12}$	$10^{13}, 10^{14}, 10^{15}$

Al transcurrir el tiempo de incubación en cada medio se retiran los tubos de la incubadora para realizar el conteo. El criterio para determinar un tubo positivo fue la presencia de un precipitado negro en el fondo o una línea negra perimetral a nivel de la altura del líquido en el tubo y turbidez del medio de cultivo. Para la cuantificación del número más probable de microorganismos en este trabajo de investigación se utilizó la siguiente ecuación:

$$NMP = (V_t \times F)$$

NMP = Número más probable de microorganismos

V_t = Valor de tablas para tres réplicas (NACE –I 1990)

F = Factor de dilución de la primera dilución

En la tabla 4.5 se muestra el número más probable del crecimiento de *D. vulgaris* en los tres medios de cultivo a 37°C durante un periodo de 15 días después de haber inoculando 72000bacterias/litro en cada medio, los cuales se graficaron en la figura 4.7.

Tabla 4.5. Crecimiento de *D. vulgaris* en medios de cultivo Posgate, NACE y agua de mar sintética a 37°C en un periodo de tiempo de 360 horas.

Tiempo (h)	Posgate NMP/L	NACE NMP/L	Agua de mar NMP/L
0	7.2E+04	7.2E+04	7.2E+04
72	7.2E+04	9.6E+07	7.2E+04
144	7.2E+04	2.6E+10	7.2E+04
216	4.3E+05	5.8E+10	2.4E+08
288	1.0E+07	9.4E+10	5.4E+08
360	2.5E+07	5.6E+10	1.1E+09

En la figura 4.7 se observa el tiempo que tarda las fases de adaptación para el medio Posgate y agua de mar sintética, el medio NACE no presenta esta fase de adaptación.

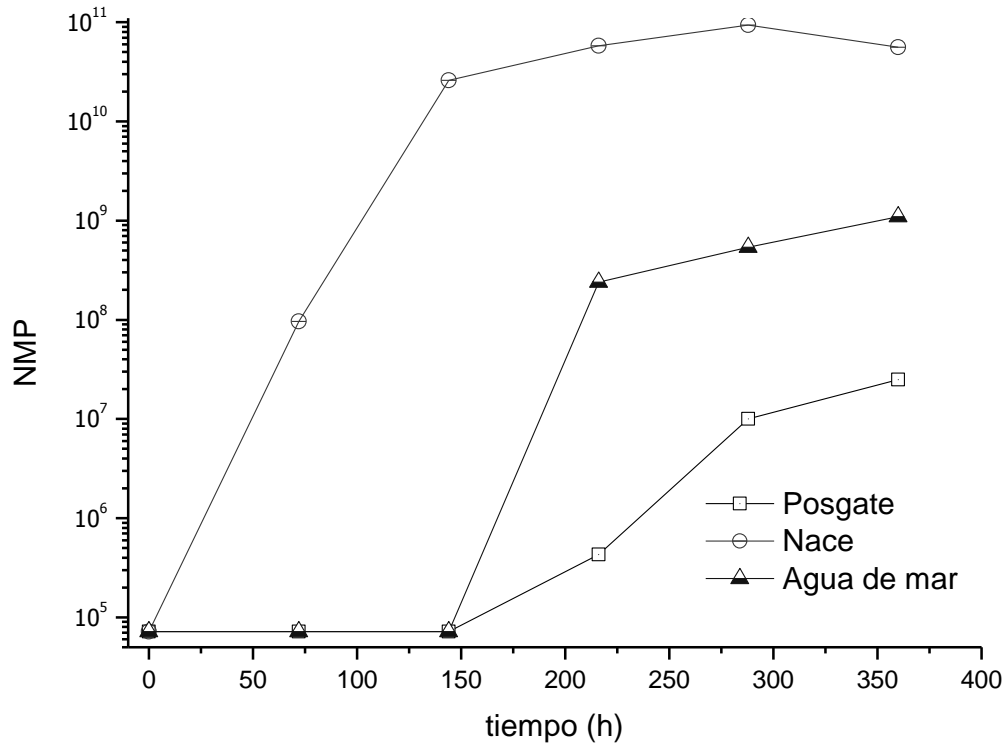


Figura 4.7. Crecimiento de *D. vulgaris* en los medios de cultivo Posgate, NACE y agua de mar sintética a 37°C en un periodo de tiempo de 360 horas.

La cepa se considera que no presenta asociación bacteriana multi-especie, por lo que fue posible diferenciar las etapas de crecimiento exponencial y fase estacionaria.

El crecimiento exponencial se observó en los tres medios, mientras que la fase estacionaria sólo se observó en los medios NACE y agua de mar, la diferencia en el número de bacterias y el tiempo en que se lleva a cabo. Cabe señalar que en los tres casos, no se aprecia la fase de muerte celular. Una vez determinado el comportamiento de las curvas de crecimiento de *D. vulgaris*, se determinó usar un inhibidor de corrosión comercial usado en la industria, como es el caso de la imidazolina (IM). Se decidió usar la técnica de ruido electroquímico para determinar el efecto que causa la presencia de *Desulfovibrio vulgaris* sobre la acción inhibitoria de la corrosión de la Imidazolina, sobre el sustrato metálico del acero AISI 1018. Para ello se evaluó a IM mediante técnicas electroquímicas de acuerdo a los apartados siguientes.

4.5. Evaluación del Inhibidor de Corrosión

Para evaluar el desempeño de la imidazolina como inhibidor de corrosión, se utilizaron las técnicas electroquímicas de potencial a circuito abierto, resistencia a la polarización, curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica. Para ello se utilizó un potenciostato Gill 802 conectado a una computadora para recopilar los datos, presentados en gráficas del software Microsoft Excel.

Se utilizó un matraz de cinco bocas (figura 4.8) constituido de un electrodo de trabajo de acero AISI 1018, un deaireador, un capilar de Luggin donde se colocó el electrodo de calomelanos saturado (ESC), un contra-electrodo de platino, un termómetro y como medios corrosivos se utilizaron los medios propuestos (Posgate, NACE y agua de mar sintética). Los medios se prepararon de acuerdo al apartado 4.4.3 donde se establece el procedimiento de ajuste de pH y el modo en que se esterilizaron estos.

Las concentraciones de IM utilizadas para determinar su desempeño de inhibir la corrosión en el acero de bajo carbono AISI 1018, cuando son expuestas a los medios corrosivos propuestos, fueron de 5, 20, 50, 100 y 200 partes por millón (ppm), siendo el control la prueba el sistema en ausencia de imidazolina. La temperatura de evaluación del inhibidor de corrosión fue de $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, para la cual se utilizó el dispositivo descrito en el apartado 4.3.

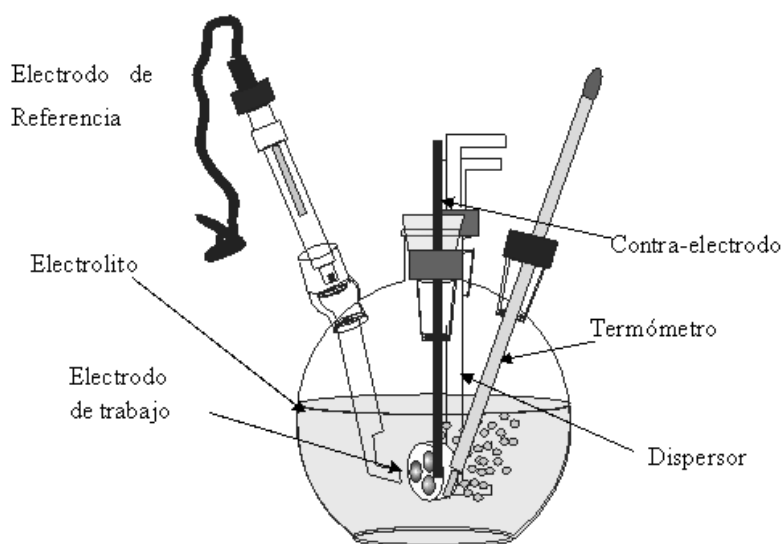


Figura 4.8. Celda electroquímica utilizada en la evaluación del IM.

Desarrollo Experimental

El inhibidor de corrosión utilizado en este trabajo de investigación es el 2-aminoetil imidazolina oleica (2-(2'-Heptadec-8-enil-4,5dihidro-imidazol-1-il)-etilamina. Su fórmula empírica es $C_{22}H_{43}N_3$, con peso teórico de 75.58% C, 12.4% H y 12.02% de N. La estructura de IM se muestra en la figura 4.9. IM se adicionó directamente a los sistemas en estudio

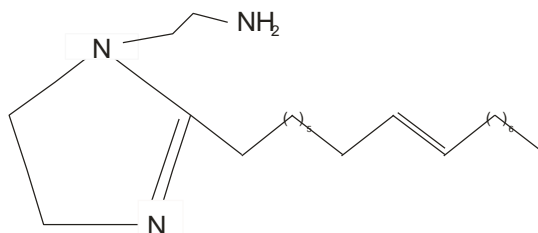
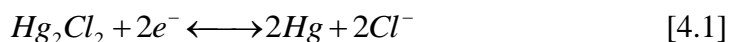


Figura 4.9. Estructura de la imidazolina utilizada en el trabajo de investigación

El electrodo de Calomel está formado por mercurio cubierto por una capa de cloruro insoluble Hg_2Cl_2 , encontrándose en equilibrio con una solución de cloruro de potasio KCl [161]. El contacto eléctrico con el mercurio se realiza mediante un hilo de platino y se rige por la siguiente reacción:



El contra-electrodo utilizado fue platino, debido a que es un material inerte al electrolito, incluso en condiciones de polarización anódica de magnitud considerable [162].

Se usó un capilar Luggin para mejorar la información a recopilar, ya que ocurre un gradiente de caída óhmica en la solución a través del electrolito entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar cuando está pasando la corriente [162]. Es importante tomar en cuenta la caída óhmica, ya que este parámetro es indeseable en las mediciones, confundiendo otros componentes que se presentan en la polarización, los cuáles pueden ser de importancia en la determinación del mecanismo y velocidad de corrosión.

La programación del equipo Gill 802 Instruments para evaluar al inhibidor de corrosión fue la siguiente: Se registró el potencial a circuito abierto durante 55 minutos, posteriormente se llevó a cabo la prueba de resistencia a la polarización aplicando un barrido de potencial de 20mV catódicos a 20mV anódicos con respecto al potencial de corrosión, con una velocidad de

Desarrollo Experimental

barrido de 5mV/min (0.0833mV/s). Posteriormente se realizó la curva de polarización con un barrido de 300mV catódicos a 800mV anódicos con respecto al potencial de estabilización con un barrido de 60mV/min, no sin antes dejar entre cada prueba, un período de tiempo de 3 minutos.

Mediante las curvas de polarización se obtuvieron las velocidades de corrosión de cada sistema, por lo que se determinó la concentración óptima de IM que fue de 100ppm. El set experimental de la evaluación electroquímica del inhibidor se muestra en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Set experimental de la evaluación electroquímica del inhibidor de corrosión

Concentración ppm	Temperatura °C	Condición del Sistema	Técnicas electroquímicas		
			OCP	Rp	Curvas de polarización
Control			xxx	xxx	xxx
5			xxx	xxx	xxx
20	37	Desairado	xxx	xxx	xxx
50			xxx	xxx	xxx
100			xxx	xxx	xxx
200			xxx	xxx	xxx

Posteriormente se evaluaron los sistemas a una concentración de 100ppm (concentración óptima) mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) durante un periodo de tiempo de 48 horas. A continuación se determinó la energía libre de adsorción de los sistemas mediante isothermas de Langmuir

4.6. Evaluación del efecto de *D. vulgaris* en el proceso de corrosión mediante ruido electroquímico

En la primera etapa de evaluación de *D. vulgaris* mediante ruido electroquímico en los tres medios propuestos, se utilizó el dispositivo para el control de temperatura (apartado 4.3) donde se colocaron dos matraces de cinco bocas; uno se utilizó como control (testigo) manteniendo solamente la probeta de acero inmersa en los tres medios por un periodo de tiempo de 432 h, donde se hizo seguimiento con la técnica de ruido electroquímico cada 6h. El segundo matraz se inoculó con 12000 UFC/ml monitoreándose con la misma técnica de ruido electroquímico durante 336 h realizando el conteo bacteriano cada 12 h. Cabe señalar que solamente se hizo seguimiento durante ese periodo de tiempo, debido que la película formada de sulfuro de hierro

Desarrollo Experimental

sobre la superficie del acero se desprendía al manipularse en la toma de muestra. Para realizar el conteo bacteriano de acuerdo al apartado 4.4.4; posteriormente se retiraron las probetas y se observaron los productos de corrosión en el microscopio electrónico de barrido. En la tabla 4.7 se muestra el set experimental de la primera etapa de la evaluación de *D. vulgaris* mediante la técnica de ruido electroquímico.

Tabla 4.7. Set experimental de la evaluación de *D. vulgaris* mediante ruido electroquímico

Medio	Control			Inóculo		
	Posgate	NACE	Agua de mar	Posgate	NACE	Agua de mar
Concentración de imidazolina (ppm)	100	100	100	100	100	100
Temperatura (°C)	37°C ± 2°C	37°C ± 2°C	37°C ± 2°C	37°C ± 2°C	37°C ± 2°C	37°C ± 2°C
Concentración O ₂	Deaireado	Deaireado	Deaireado	Deaireado	Deaireado	Deaireado
NMPB/1	--	--	--	12000	12000	12000
Periodo de evaluación (horas)	432	432	432	336	336	336
No. Pruebas electroquímicas	72	72	72	56	56	56
Toma de muestras	36	36	36	28	28	28

En la segunda etapa se evaluó la participación de IM bajo las mismas condiciones que en la primera etapa. El Inhibidor se agregó a los sistemas antes y después de inocular las bacterias en los medios nutricionales (ver Tabla 4.8).

Tabla 4.8. Set experimental de la evaluación de *D. vulgaris* en presencia de imidazolina mediante ruido electroquímico

Medio	Inoculo + inhibidor de corrosión			Inhibidor de corrosión + Inoculo		
	Posgate	NACE	Agua de mar	Posgate	NACE	Agua de mar
Concentración de imidazolina (ppm)	100	100	100	100	100	100
Temperatura (°C)	37°C ± 2°C	37°C ± 2°C	37°C ± 2°C	37°C ± 2°C	37°C ± 2°C	37°C ± 2°C
Concentración O ₂	Desaireado	Desaireado	Desaireado	Desaireado	Desaireado	Desaireado
NMPB/1	12000	12000	12000	12000	12000	12000
Periodo de evaluación (h)	336	336	336	336	336	336
No. Pruebas electroquímicas	56	56	56	56	56	56
Toma de muestras	28	28	28	28	28	28

Desarrollo Experimental

La técnica de ruido electroquímico ha sido descrita a detalle en el capítulo 3 de este trabajo de investigación, donde con ella se puede diferenciar entre corrosión general y localizada, a la vez que proporciona un estimado de la velocidad de corrosión sin perturbación externa al sistema en estudio. El procedimiento para la realización de una prueba de ruido electroquímico consistió primeramente en sumergir un arreglo de 3 electrodos (ver apartado 4.2), un termómetro y un deaireador en una solución alcohólica durante 15min, y se enjuagaron con agua esterilizada. Se fijó la probeta en la boca central del matraz de cinco bocas con un tapón de hule previamente horadado y esterilizado. La probeta se colocó a una distancia de 10cm por debajo de la tapa del matraz. Se fijó el termómetro en otra boca del reactor con otro tapón de hule previamente horadado y esterilizado. Posteriormente se vertió 800 ml de medio de cultivo en el matraz, quedando sellado el sistema para evitar algún tipo de contaminación. Se adicionó el inóculo 12000 UCF/l de la cepa bacteriana por una de las bocas del reactor, retirando la torunda de algodón y colocándola nuevamente en su lugar. Por último el matraz se trasladó al dispositivo de control de temperatura el cual se ajusta a $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y se realizaron las conexiones con el potencióstato y la computadora.

Las conexiones del arreglo experimental y el inicio de la prueba se realizaron de la siguiente manera: primeramente se instaló el software y se configuró el equipo en la frecuencia que lleva la línea eléctrica en México (en general en América), seleccionando 60 Hz. Posteriormente se conectaron los cables del potencióstato a los correspondientes de la probeta de 3 electrodos, de acuerdo al color del cable: negro con negro representando al electrodo de trabajo 1 (*WE1*), el cable verde representa al electrodo de trabajo 2 (*WE2*), y el cable rojo es el electrodo de referencia (*RE*). Al iniciar el programa sequencer, se fijaron los parámetros de la prueba de ruido: Readings per test (secuencia):2048, record a reading every 0.5 seconds y cell settle time: 0 seconds

Nota: Esto significa que la secuencia duró 1024 s (17.03 min). Para las pruebas de 516 horas, fue necesario repetir 86 veces la secuencia ($\#veces = \text{tiempo de prueba} / \text{tiempo de secuencia}$); para ello se seleccionó *Repeat* en el folder *Control* y se fijó en 86 veces con un espacio de tiempo de 6 horas en cada prueba. Por último se le dio un nombre y ubicación al archivo, el área del electrodo y se corre la prueba (*Core Run*). Cabe señalar que a los datos obtenidos no se les quitó la tendencia debido a que desde un inicio el sistema fue muy estable.

Capítulo V

Resultados y discusión

5.0. Introducción

El propósito de este capítulo es presentar los resultados de las diferentes etapas del trabajo de investigación, así como discutirlos de manera integral, para el entendimiento y resolución de los objetivos planteados. Los resultados se presentan a partir de la secuencia mostrada en el diagrama de flujo que se muestra en la figura 5.1. Primeramente se evaluó el comportamiento electroquímico del acero AISI 1018 expuesto en agua de mar sintética, medio NACE y Posgate (ver apartado 4.4.3) mediante las técnicas de potencial a circuito abierto, resistencia a la polarización lineal y curvas de polarización. Posteriormente se adicionó a los sistemas de estudio diferentes concentraciones (5, 20,50, 100 y 200 ppm) de inhibidor de corrosión (Imidazolina, IM), a temperatura de $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y mediante el análisis de las curvas de polarización se estableció la concentración óptima (100ppm) del inhibidor. Esta concentración fue evaluada durante 48 h a 37°C en los tres medios corrosivos mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica con la que se determinó la eficiencia y el tipo de adsorción que presenta la imidazolina. En la segunda etapa, se realizaron las curvas de crecimiento de *Desulfovibrio vulgaris* (*D. vulgaris*) en los medios corrosivos propuestos, los cuales en este caso actuaron como medios nutricionales, donde se estableció el efecto de la presencia de inhibidor sobre el desarrollo de la bacteria. Por último se evaluaron mediante la técnica de Ruido Electroquímico, los sistemas en presencia de *D. vulgaris* y de inhibidor de corrosión a 37°C , inoculando la bacteria antes y después de agregar esta sustancia. Cabe señalar que la caracterización química y metalográfica del acero de bajo carbono, la construcción de dispositivos de control de variables del sistema en estudio, la preparación de los medios nutricionales y los parámetros utilizados en la realización de las pruebas electroquímicas se mencionan en el capítulo anterior.

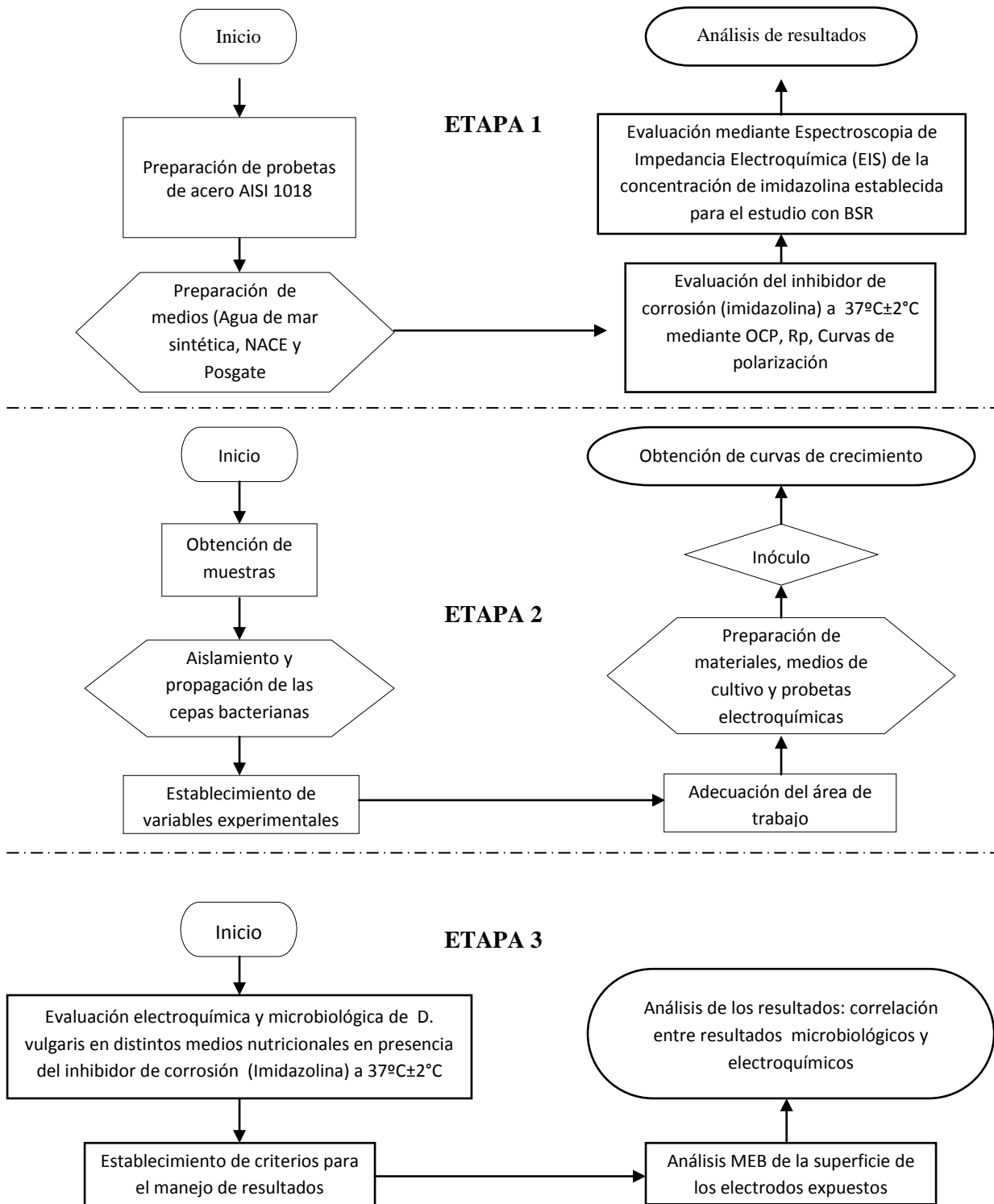


Figura 5.1. Diagrama de flujo de las etapas del desarrollo de este trabajo de investigación. Etapa 1 Evaluación del inhibidor de corrosión. Etapa 2 Obtención de curvas de crecimiento. Etapa 3 Evaluación electroquímica y microbiológica de *D.vulgaris* en distintos medios nutricionales en presencia y ausencia del inhibidor de corrosión.

5.1. Evaluación del inhibidor de corrosión

La evaluación del inhibidor de corrosión en este trabajo de investigación se realizó mediante las técnicas electroquímicas de potencial a circuito abierto, resistencia a la polarización, curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica.

5.1.1. Potencial a circuito abierto

El potencial a circuito abierto (Open Circuit Potential, OCP) registrado para el acero de bajo carbono AISI 1018 expuesto a distintos medios corrosivos (medio Posgate, NACE y agua de mar sintética), se muestra en las figuras 5.2, 5.3 y 5.4, respectivamente. Las pruebas se realizaron en estado estacionario durante un periodo de tiempo de 2400s, en presencia y ausencia de distintas concentraciones (5, 20, 50, 100 y 200 ppm) de inhibidor de corrosión a una temperatura $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$.

En la figura 5.2 (medio Posgate) los valores de OCP iniciales son más anódicos al aumentar la concentración de IM, que los registrados al finalizar el tiempo de exposición (hasta -100mV más catódicos) que los registrados originariamente. De igual manera la estabilización del OCP es afectado por IM, ya que disminuye el tiempo que tarda el potencial en estabilizarse. Cabe señalar que la presencia de IM en el sistema modifica la interfase metal–electrolito, ya que hay un incremento de valores de OCP de hasta -250mV tomando de referencia a los potenciales registrados para el control (sistema en ausencia de inhibidor).

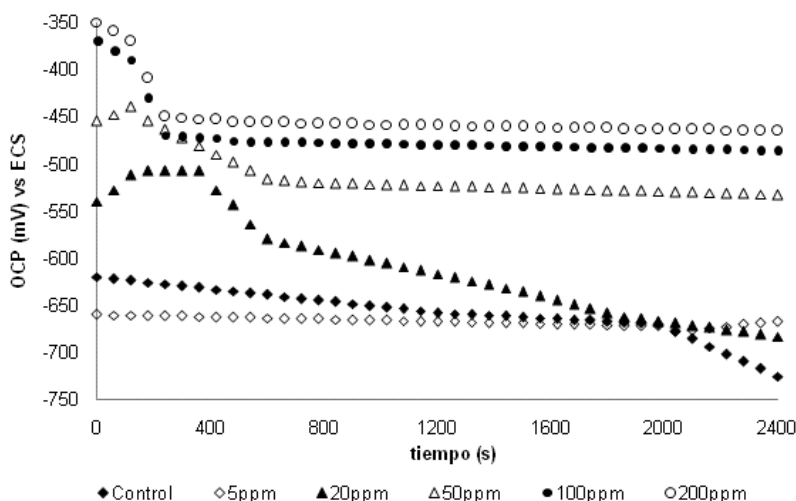


Figura 5.2. Variación con el tiempo del potencial a circuito abierto del acero AISI 1018 inmerso en medio Posgate (pH 8) a diferentes concentraciones de inhibidor a $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$.

En el medio NACE (figura 5.3) el OCP se estabiliza antes de finalizar el ensayo para el sistema de control y los sistemas en presencia de 5, 20 y 50 ppm de IM. Para 100 y 200 ppm el OCP se estabilizó a los 120s, por lo que el inhibidor de corrosión afecta directamente al sistema. Al aumentar IM disminuye el tiempo que tarda el potencial en estabilizarse, los valores de OCP iniciales son más activos y conforme pasa el tiempo tienden a estabilizarse.

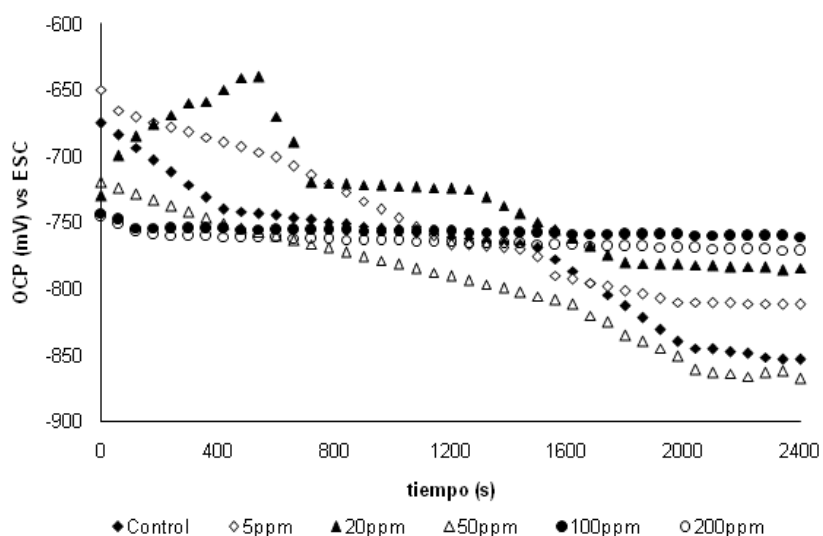


Figura 5.3. Variación con el tiempo del Potencial a circuito abierto del acero AISI 1018 inmerso en medio NACE (pH 8) a diferentes concentraciones de inhibidor a $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

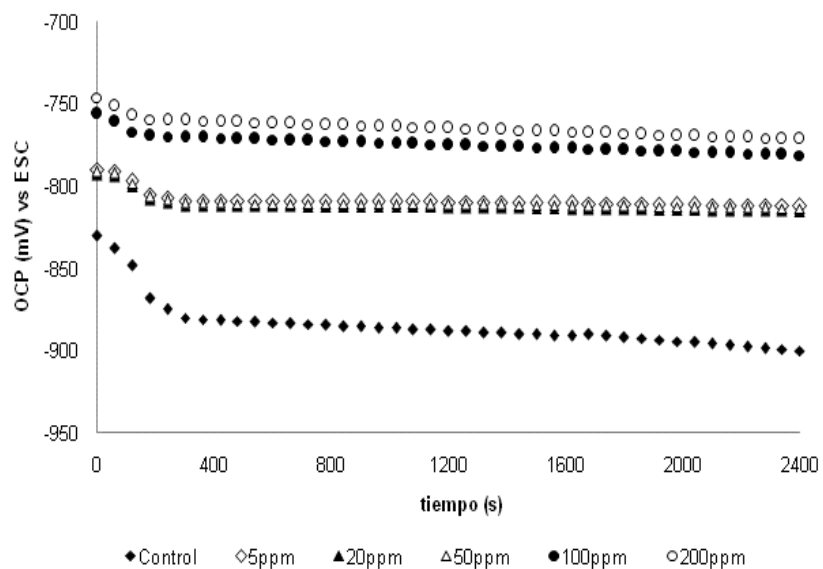


Figura 5.4. Variación con el tiempo del Potencial a circuito abierto del acero AISI 1018 inmerso en agua de mar sintética (pH 8) a diferentes concentraciones de inhibidor a $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

En agua de mar sintética (figura 5.4) el OCP registrado para 5, 20 y 50 ppm de IM, es prácticamente idéntico, aunque más positivo que el control, de donde parece que no hubiera efecto de la concentración en este intervalo. Al pasar a 100 o 200 ppm el OCP se vuelve más positivo aun, pero sin mostrar un gran ennoblecimiento. El tiempo de estabilización del control y los sistemas con inhibidor parece no modificarse. Esta es una de las diferencias más importantes entre los tres medios evaluados. Dado que el pH de los tres medios evaluados es sensiblemente similar, cabe suponer que la agresividad del medio viene dada por la concentración de cloruros.

El potencial de estabilización en los distintos medios corrosivos a diferentes concentraciones de IM se muestra en la figura 5.5. El potencial de estabilización en medio Posgate aumenta, conforme se incrementa la concentración de IM, excepto para la concentración de 20 ppm que puede ser debida a un cambio circunstancial del sustrato metálico cuando se llevó a cabo en la preparación superficial. En los medios NACE y agua de mar sintética, al aumentar la concentración de IM, los potenciales son similares en el intervalo de concentraciones propuestas.

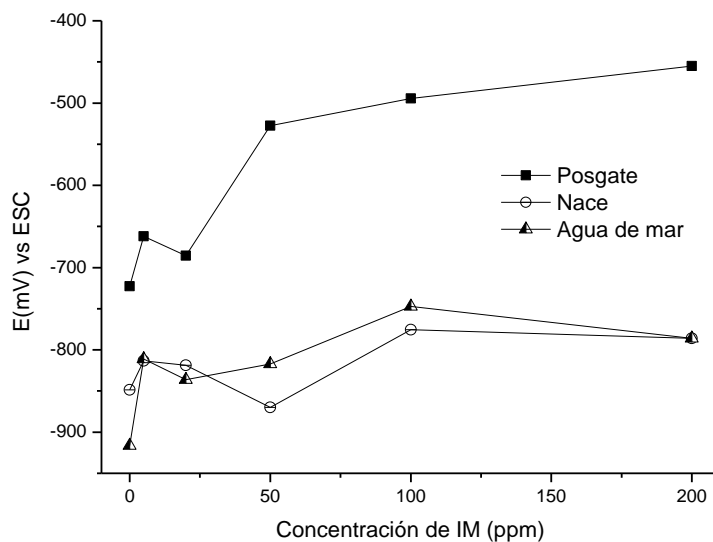


Figura 5.5. Potencial de estabilización de los sistemas en estudio

Los potenciales registrados al adicionar el inhibidor de corrosión en los sistemas en estudio se tornan más positivos en comparación con el control, donde se registran cambios de valores de potencial entre 170mV a 350mV dependiendo el sistema. Este comportamiento implica que el inhibidor de corrosión modifica la reacción anódica como se muestra en la siguiente figura 5.6.

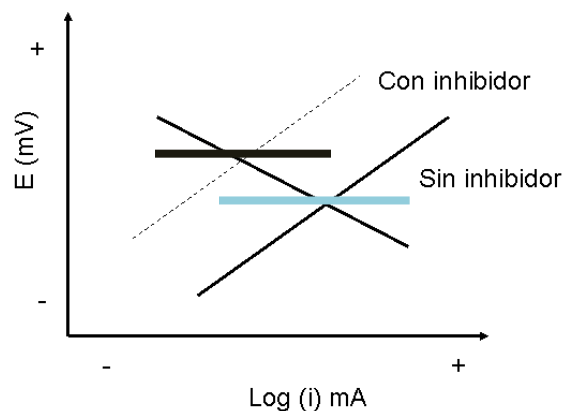


Figura 5.6. Diagrama esquemático de la modificación de la curva anódica debido a la presencia del inhibidor de corrosión

La modificación de la reacción anódica ocasiona que el OCP sea más positivo. Este comportamiento se aprecia en mayor detalle al comparar en los tres sistemas, entre el control y cuando se adiciona 200ppm del inhibidor de corrosión. Esto evidencia que el inhibidor de corrosión ha modificado anódicamente el sustrato metálico, debido a la película de resistividad más alta formada sobre la superficie del metal, la cual ocasiona la evolución de potenciales hacia valores más positivos y que están acompañados por una disminución en la velocidad de corrosión. En estas circunstancias se dice que el proceso corrosivo está bajo control anódico, al ser la velocidad de disolución metálica la que controla el proceso global en estos sistemas.

En general, el efecto de la presencia de la imidazolina en el sistema origina variaciones de potencial en la interfase metal-electrolito que podrán estudiarse de mejor manera al realizar las pruebas de resistencia a la polarización y las curvas de polarización para cada sistema.

5.1.2. Resistencia a la polarización lineal

Los resultados de resistencia a la polarización (R_p) de los sistemas en estudio, se muestran en la tabla 5.1. Los valores fueron obtenidos de la regresión lineal de los datos de potencial vs corriente a una velocidad de barrido de 10mV/min con respecto al potencial de estabilización. El fin de conocer la pendiente de la recta es determinar el valor de la R_p . Por ejemplo en el caso de utilizar 100 ppm de IM en medio Posgate, se obtiene la ecuación $Y = 9100X - 522.1$, como la ecuación de la recta es $Y = mX + b$, siendo la pendiente “m” igual a la R_p , por lo tanto, la R_p es de 9100ohms, donde se consideró la parte lineal de la recta ya que en potenciales catódicos se presentaban desviaciones de la linealidad.

Tabla 5.1. Resistencia a la polarización, potencial de corrosión y 1/Rp del acero AISI 1018 inmerso en distintos medios corrosivos en ausencia y presencia de distintas concentraciones de a 37°C.

Concentración ppm	Posgate			NACE			Agua de mar sintética		
	E _{corr} V _s ESC	R _p Ohm·cm ²	1/R _p	E _{corr} V _s ESC	R _p Ohm·cm ²	1/R _p	E _{corr} V _s ESC	R _p Ohm·cm ²	1/R _p
Control	-722	4236	2.36E-4	-859	4460	2.24E-4	-916	3730	2.7E-4
5	-661	6800	1.47E-4	-824	4600	2.17E-4	-811	5670	1.8E-4
20	-685	7650	1.30E-4	-810	5240	1.908E-4	-836	6100	1.6E-4
50	-527	8200	1.22E-4	-877	5600	1.78E-4	-817	6299	1.6E-4
100	-494	9100	1.09E-4	725	8200	1.22E-4	-819	7750	1.3E-4
200	-455	9400	1.06E-4	-789	7900	1.26E-4	-750	8140	1.2E-4

En todos los sistemas los valores de R_p aumentan al incrementar la concentración de IM, por lo que se sugiere que se forma una película sobre el sustrato metálico, por ello al graficar los valores de 1/R_p vs Concentración (figura 5.7) se observa una relación entre la cantidad de inhibidor adicionado y la película formada sobre el sustrato metálico. Se puede mencionar que en 5, 20 y 50ppm de IM se forma la película, pero ésta no modifica de manera notoria al sustrato como cuando se adiciona 100 y 200ppm de inhibidor en los tres sistemas de estudio.

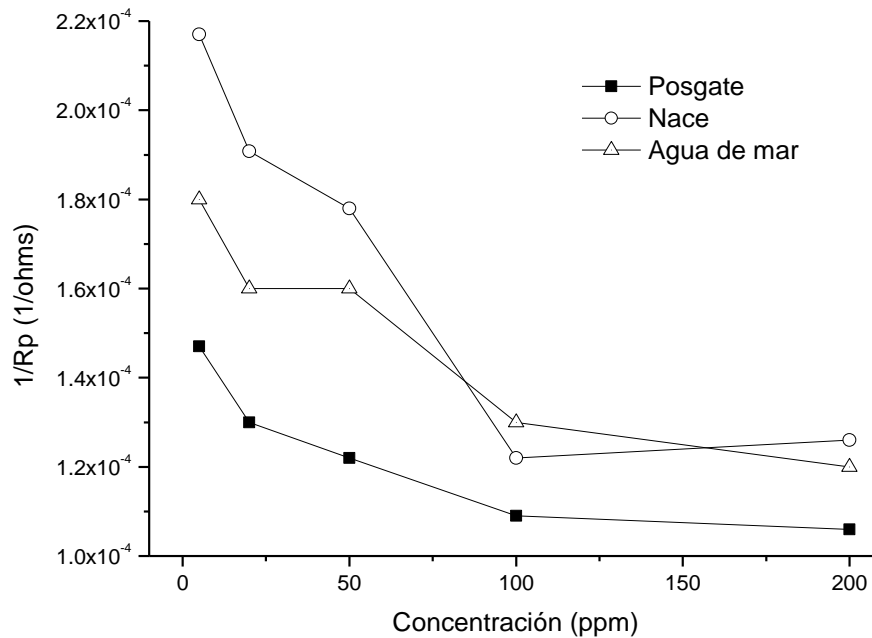


Figura 5.7. Variación de 1/Rp de los sistemas en estudio

Al relacionar los valores de 1/R_p con el comportamiento del OCP, se ratifica que al aumentar la concentración de IM, el potencial se ennoblecce y disminuye la magnitud de 1/R_p. Generalmente es aceptado que la inhibición de la imidazolina es el resultado de la adsorción de películas de inhibidor sobre la superficie metálica [169].

La adsorción de esas moléculas puede ocurrir de dos maneras por la transferencia de carga parcial entre la molécula y el metal, promovida por el par de electrones solitarios presentes en los átomos de Nitrógeno de la molécula orgánica o por la atracción electrostática entre un átomo de hidrógeno cargado positivamente y la superficie metálica cargada negativamente [169, 170].

5.1.3. Curvas de polarización

Las curvas de polarización de los sistemas en estudio se muestran en las figuras 5.8, 5.9 y 5.10. Los parámetros E_{corr} , I_{corr} , las pendientes de Tafel, así como la eficiencia del inhibidor de corrosión (IE) de los sistemas en estudio se muestran en las tablas 5.2, 5.3 y 5.4. El procedimiento de evaluación mediante esta técnica se encuentra en el capítulo 4. En medio Posgate (figura 5.8), el aumento de la concentración de IM ocasiona un aumento en el potencial de corrosión (E_{corr}) y una disminución de la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}).

De acuerdo a la tabla 5.2, los registros de E_{corr} obtenido por OCP y R_p son similares, ya que al aumentar la concentración de IM, E_{corr} son más negativos, mientras que la I_{corr} obtenida por las pendientes de Tafel disminuye. La eficiencia del inhibidor de corrosión (IE) a las diferentes concentraciones propuestas está por encima de 97%. Esta fue calculada mediante la siguiente expresión:

$$IE = \frac{i_{\text{sinh}} - i_{\text{sinh}'}}{i_{\text{sinh}}} \times 100$$

i_{sinh} es la corriente de corrosión en ausencia de inhibidor

i_{inh} es la corriente de corrosión en presencia de inhibidor

Las curvas de polarización del acero AISI 1018 inmerso en medio NACE (figura 5.9), muestran un desplazamiento hacia potenciales más negativos en comparación a los registrados en el medio Posgate, por lo que se establece que el medio es más agresivo debido a la cantidad de iones Cl^- presentes en el medio. El aumento de IM genera un efecto similar al presentado por el medio Posgate en los parámetros de E_{corr} e i_{corr} .

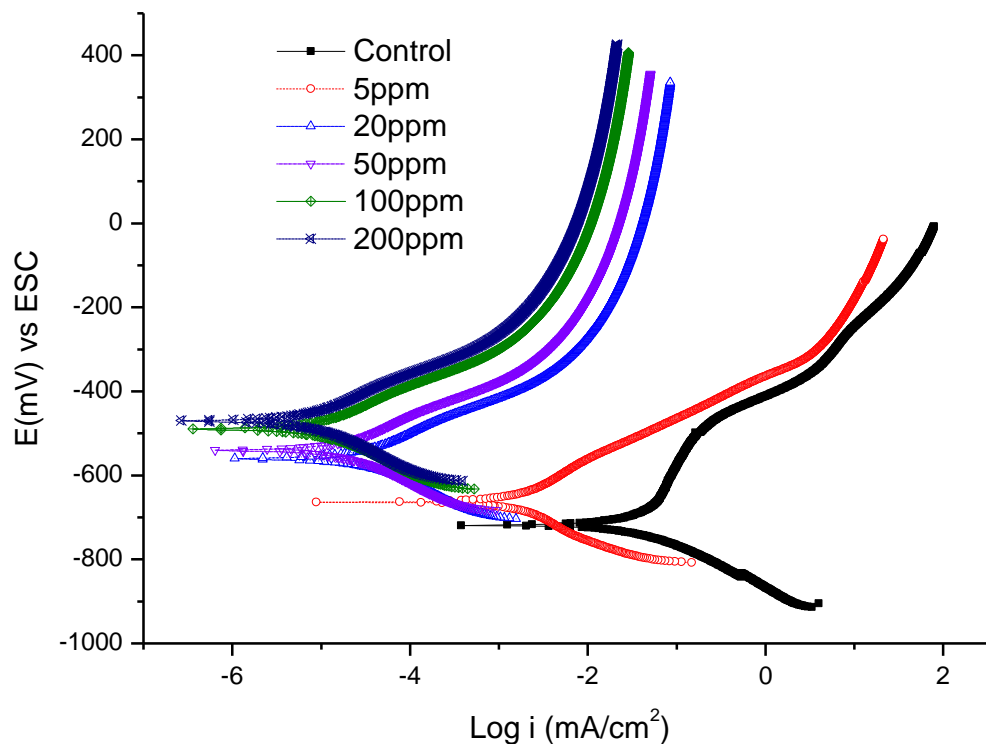


Figura 5.8. Curva de polarización del acero AISI 1018 inmerso en medio Posgate a diferentes concentraciones de inhibidor a 37°C en condiciones estáticas.

Tabla 5.2. Parámetros del acero AISI 1018 en medio Posgate en presencia de IM.

Imidazolina (IM) ppm	OCP		Curvas de polarización			
	E _{corr} mV vs ESC	E _{corr} mV vs ECS	i _{corr} mA·cm ⁻²	Pendientes de Tafel		IE%
				ba	bc	
Control	-722.7	-718.68	0.0447	429.5	-115.45	
5	-661.87	-633.32	0.0011	133.19	-76.15	97.54
20	-685.39	-559.64	2.85x10 ⁻³	97.41	-110.01	99.36
50	-527.52	-538.44	2.3x10 ⁻⁵	100.1	-104.91	99.48
100	-494.42	-490.08	9.37x10 ⁻⁵	100.24	-108.18	99.79
200	-455.12	-469.47	8.53x10 ⁻⁵	101.35	-109.74	99.8

En la tabla 5.3 se muestra que el E_{corr} es más anódico en medio NACE, mientras que I_{corr} disminuye al aumentar IM. Cabe señalar que a 50 ppm de IM, no cumple con el criterio del 90% de eficiencia, por lo que no se recomienda ser utilizada como inhibidor de corrosión.

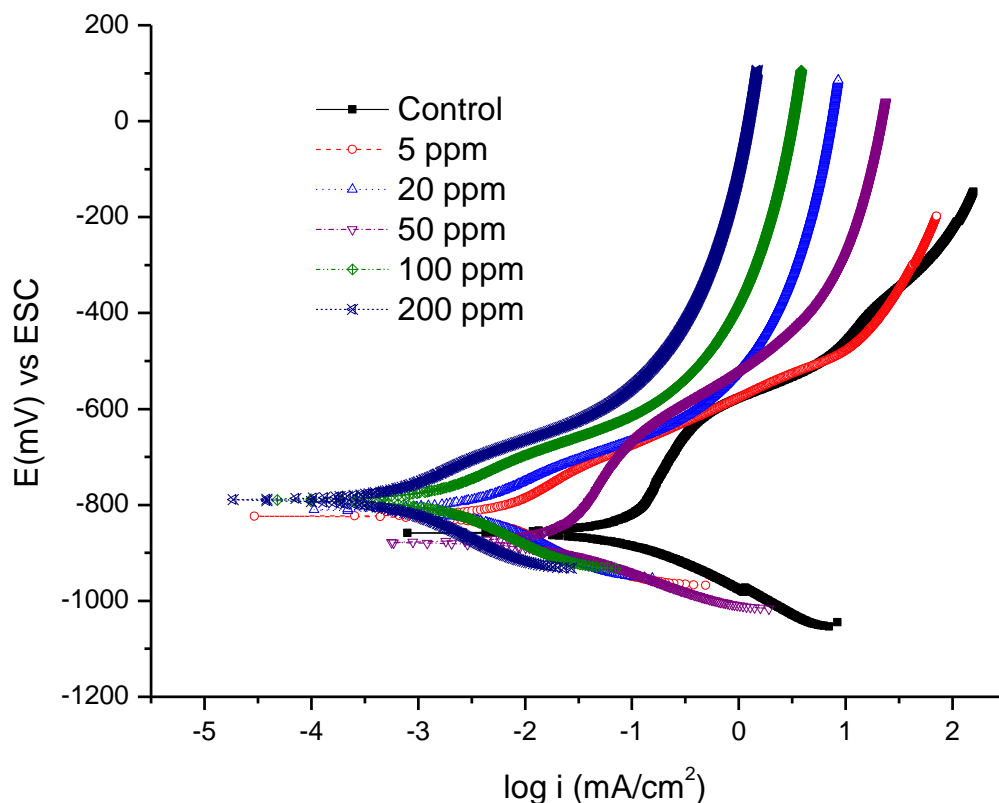


Figura 5.9. Curva de polarización del acero AISI 1018 inmerso en medio NACE (pH 8) a diferentes concentraciones de inhibidor 37°C en condiciones estáticas.

Tabla 5.3. Parámetros del acero AISI 1018 en medio NACE en presencia de IM.

Imidazolina (IM) ppm	OCP		Curvas de polarización			IE%
	E _{corr} mV vs ECS	E _{corr} mV vs ECS	i _{corr} mA·cm ⁻²	Pendientes de Tafel mVdec ⁻¹		
				ba	bc	
Control	-848.5	-858.6	0.085	336.5	-77.96	
5	-813.33	-823.7	0.0033	123.2	-47.46	96.11
20	-818.74	-809.6	0.0046	87.07	-49.18	94.58
50	-870.01	-877.7	0.0173	342.4	-58.34	79.64
100	-775.76	-785.6	0.002	122.6	-100.6	97.64
200	-778.03	-789	0.0004	96.82	-104.5	99.52

En agua de mar sintética, las curvas de polarización (figura 5.10) conforme aumenta IM se desplazan en sentido anódico y la densidad de corriente disminuye. Las eficiencias se reportan en la tabla 5.4, donde solamente a 100 ppm cumple con el criterio de inhibición.

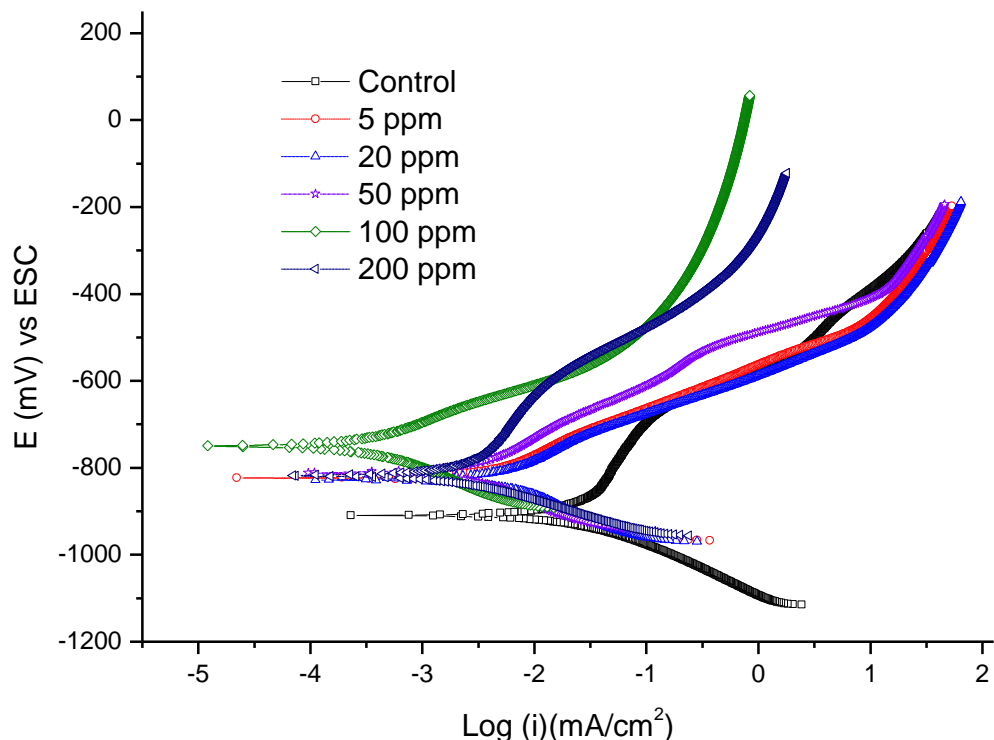


Figura 5.10. Curva de polarización del acero AISI 1018 inmerso en agua de mar sintética (pH 8) a diferentes concentraciones de inhibidor 37°C en condiciones estáticas.

Tabla 5.4. Parámetros del acero AISI 1018 en agua de mar sintética en presencia de IM

Imidazolina (IM) ppm	OCP		Curvas de polarización			IE%
	E _{corr} mV Vs ECS	E _{corr} mV Vs ECS	i _{corr} mA·cm ⁻²	Pendientes de Tafel mVdec ⁻¹		
				ba	bc	
Control	-916	-909.31	0.01929	30	-79	
5	-811.03	-823.16	0.0027	123.6	-110.2	86
20	-836.03	-828.02	0.0044	109.8	-104.8	77.19
50	-817.02	-810.68	0.003	146.6	-141.7	84.44
100	-741.16	-749.12	0.00037	95.1	-82.14	98.08
200	-809.02	-817.47	0.00204	60.1	-82.14	89.42

En la figura 5.11 se muestran los valores de log(i) y distintas eficiencias de inhibición obtenidas al variar la concentración de IM. La densidad de corriente disminuye conforme aumenta IM, excepto en NACE a 20 ppm y 50 ppm donde solamente hay un pequeño incremento. En Posgate la eficiencia está por encima de 95% a cualquier concentración, mientras que para el agua de mar el criterio se cumple solamente cuando se utiliza 100 ppm de IM.

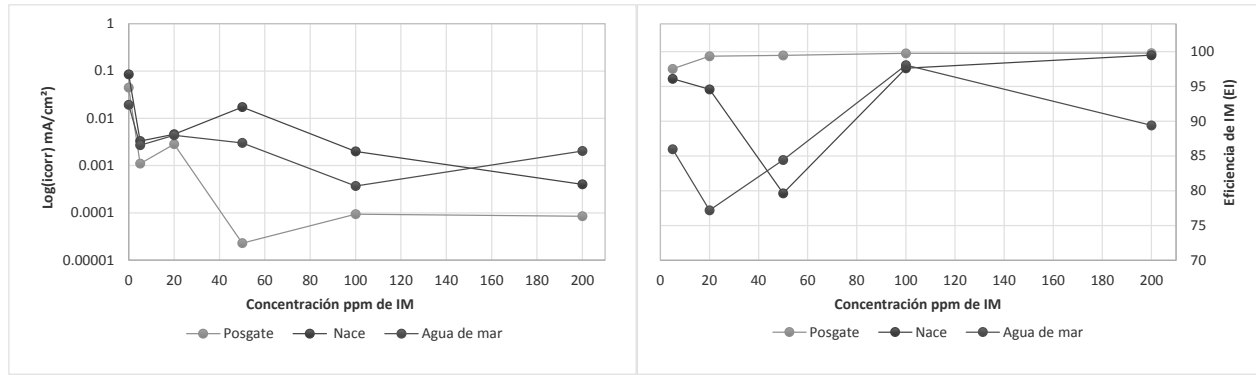


Figura 5.11. Log(i_{corr}) y eficiencia del inhibidor de corrosión IM obtenidas al variar la concentración de este, en distintos medios corrosivos (Posgate, NACE y agua de mar sintética) a 37°C.

5.1.4. Velocidad de corrosión (R_p , Tafel y Curvas de polarización)

Las velocidades de corrosión obtenidas por las técnicas de R_p y extrapolación de Tafel de los sistemas en estudio se muestran en la tabla 5.5. En el caso de R_p para obtener las V_{corr} , primeramente se determinaron las i_{corr} a partir de la siguiente expresión:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p A} \text{ donde } B = 0.026 \text{ V}$$

$A = \pi r^2$, como $r = 0.5 \text{ cm}$, $A = \pi(0.5 \text{ cm}^2) = 0.7853 \text{ cm}^2$ para cada probeta.

En el caso de utilizar 100 ppm de IM en medio Posgate, la R_p obtenida es de 9100Ω , este valor se sustituye en la expresión anterior, obteniendo una i_{corr} de $3.7E-6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

A partir de la i_{corr} y mediante un sistema de conversiones se obtuvo la velocidad de corrosión para cada caso de estudio, los cuales se registran en milipulgadas por año (mpy) y en milímetros por año en la tabla 5.5.

La serie de conversiones utilizadas en esta parte de la investigación se muestra a continuación:

$$V_{corr} = 3.7E-6 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \left[\frac{1 \text{ cm}^3}{7.6 \text{ g}} \right] \left[\frac{55.85 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right] \left[\frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ eq}} \right] \left[\frac{1 \text{ eq}}{96500 \text{ A} \cdot \text{s}} \right] \left[\frac{0.397 \text{ in}}{1 \text{ cm}} \right] \left[\frac{1000 \text{ mp}}{1 \text{ in}} \right] \left[\frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \right] \left[\frac{24 \text{ h}}{1 \text{ día}} \right] \left[\frac{365 \text{ días}}{1 \text{ año}} \right]$$

$$V_{corr} = 1.7 \text{ mpy}$$

En el caso de la obtención de la V_{corr} por pendientes de Tafel, fue necesario determinar la I_{corr} mediante la siguiente expresión:

$$I_{corr} = \frac{1}{2.3 R_p} \left(\frac{b a \cdot b c}{b a + b c} \right) = \frac{B}{R_p}$$

ba y bc son los parámetros dados por las pendientes de las curvas de polarización en los regímenes anódicos y catódicos, respectivamente. Posteriormente mediante las conversiones ya mencionadas se calculó V_{corr} reportada en la tabla 5.5.

Tabla 5.5. Velocidades de corrosión obtenida por Rp y extrapolación de Tafel del acero 1018 inmerso en distintos medios en ausencia y presencia de IM a 37°C en condiciones estáticas.

	Concentración ppm de IM	Mediante Rp			Mediante extrapolación de pendientes de Tafel		
		I_{corr} A/cm ²	V_{corr} mpy	V_{corr} mmy	I_{corr} A/cm ²	V_{corr} mpy	V_{corr} mmy
Medio Posgate	Control	2.37 E-05	10.92	0.28	4.5 E-05	20.6	0.52
	5	9.74 E-06	4.49	0.11	1.1 E-06	0.507	0.13
	20	1.25 E-05	5.77	0.15	2.9 E-06	1.314	0.033
	50	1.11 E-05	5.13	0.13	2.3 E-06	1.06	0.026
	100	1.03 E-05	4.76	0.12	9.4 E-08	0.043	0.0011
	200	1.01 E-05	4.68	0.12	8.5 E-08	0.039	0.010
Medio NACE	Control	2.25 E-05	10.38	0.26	8.5 E-05	39.18	0.987
	5	1.44 E-05	6.64	0.17	3.3 E-06	1.52	0.13
	20	1.83 E-05	8.42	0.21	4.6 E-06	2.12	0.0383
	50	1.63 E-05	7.51	0.19	1.7 E-05	7.97	0.0534
	100	1.15 E-05	5.29	0.13	2.0 E-06	0.922	0.0232
	200	1.21 E-05	5.57	0.14	4.0 E-07	0.184	0.0046
Agua de mar sintética	Control	1.84 E-05	8.49	0.21	1.9 E-05	8.89	0.224
	5	1.69 E-05	7.79	0.20	2.7 E-06	1.25	0.031
	20	1.49 E-05	6.89	0.17	4.4 E-06	2.028	0.051
	50	1.58 E-05	7.30	0.18	3.0 E-06	1.383	0.025
	100	9.22 E-06	4.25	0.11	3.7 E-07	0.171	0.0043
	200	8.77 E-06	4.04	0.10	2.0 E-06	0.94	0.0237

Para la obtención de V_{corr} por la extrapolación de pendientes de Tafel, primeramente se obtuvo la I_{corr} de manera gráfica utilizando el criterio de 120mV sobre las curvas de polarización de los sistemas evaluados. Para calcular la velocidad de corrosión mediante el uso de las conversiones establecidas anteriormente. La velocidad de corrosión de los sistemas en estudio disminuye al aumentar la concentración de IM. Los valores aun cuando no son iguales, se encuentran en un mismo orden de magnitud comportándose en un mismo patrón. El control registra las velocidades de corrosión más altas y conforme se aumenta la concentración de IM, V_{corr} y I_{corr} disminuye, por lo que una de las teorías que explica disminución de la V_{corr} , es la formación de una película protectora sobre el sustrato metálico en la superficie del hierro.

En los sistemas en estudio, la acción de IM produjo eventos como cambios en la doble capa electroquímica representada por los cambios en la diferencia de potencial y la adsorción de la molécula del inhibidor en la interfase metal-solución. También se presenta una reducción de la reactividad del metal con los medios corrosivos, este comportamiento no necesariamente

representan un cubrimiento completo de la superficie metálica por el inhibidor adsorbido, para ello es importante determinar el tipo de fuerzas que interactúan en el sustrato y de esta manera proponer una concentración de IM que logre formar enlaces fuertes como en la quimisorción (comportamiento al obtener altas eficiencias de inhibición) y pueda utilizarse en presencia de microorganismos.

La participación del inhibidor en las reacciones electroquímicas parciales, tanto la reacción anódica que es donde se disuelve el metal, o la reacción catódica que es donde se libera hidrógeno, no son favorecidas al adicionar el inhibidor de corrosión, sino que por lo contrario al aumentar la concentración de IM hay una mayor estabilidad de la película absorbida que se refleja en el aumento de potencial y la disminución de corriente. Con base en lo antes mencionado, se estableció la concentración de 100 ppm de imidazolina la cual se valoró utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS por sus siglas en inglés, y de esta manera se determinó la eficiencia y el tipo de adsorción que presenta la imidazolina.

5.1.5. Espectroscopia de Impedancia electroquímica

Mediante EIS se evaluó la concentración de 100ppm de IM para determinar el desempeño de ésta respecto al tiempo de exposición. Las pruebas se realizaron en presencia de los medios Posgate, NACE y Agua de mar sintética, durante 48 horas a una temperatura de $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$. La preparación del material, dispositivos de control de temperatura, programación del potencióstato, así como los parámetros requeridos para la realización de estas pruebas están indicados en el capítulo anterior. Los diagramas de Nyquist y Bode se muestran en las figuras 5.12, 5.13 y 5.14. El comportamiento de los diagramas de Nyquist y Bode describe que inicialmente (tiempo 0) la presencia de IM forma una película protectora heterogénea sobre la superficie del sustrato metálico que interviene directamente en las lecturas de EIS. Al adherirse el inhibidor de corrosión sobre la superficie expuesta del metal, la R_{tc} final del sistema electroquímico es mayor que la registrada en la interfase metal-solución (Control). En estos diagramas también se observa que los valores de R_{tc} se incrementan conforme aumenta el tiempo de exposición, ocasionando que la velocidad de corrosión disminuya.

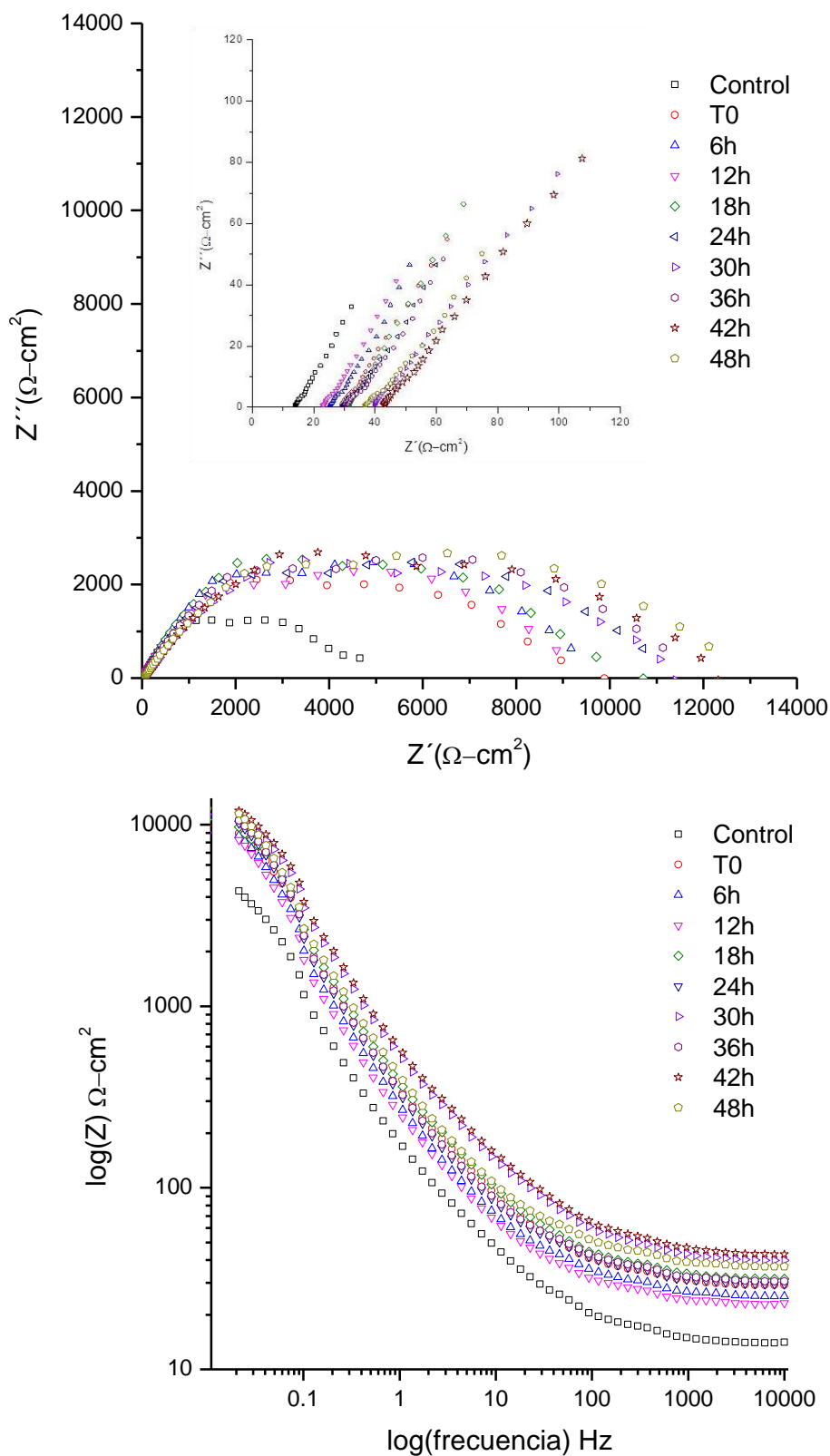


Figura 5.12. Diagramas de Nyquist y Bode del acero AISI 1018 a diferentes tiempos de exposición en medio Posgate, adicionando 100ppm de Imidazolina a $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$.

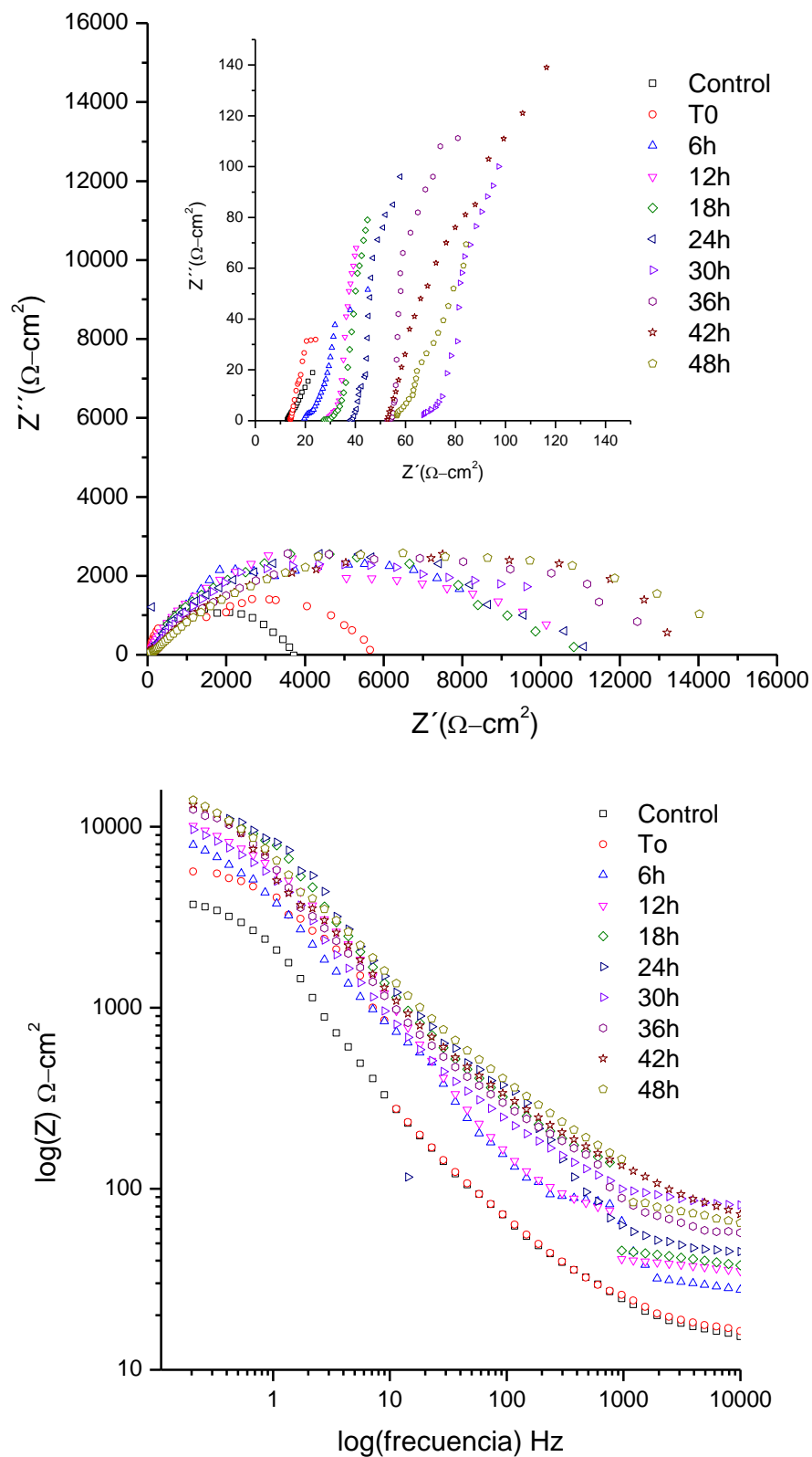


Figura 5.13. Diagramas de Nyquist y Bode del acero AISI 1018 a diferentes tiempos de exposición en medio NACE, adicionando 100ppm de Imidazolina a $37^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$

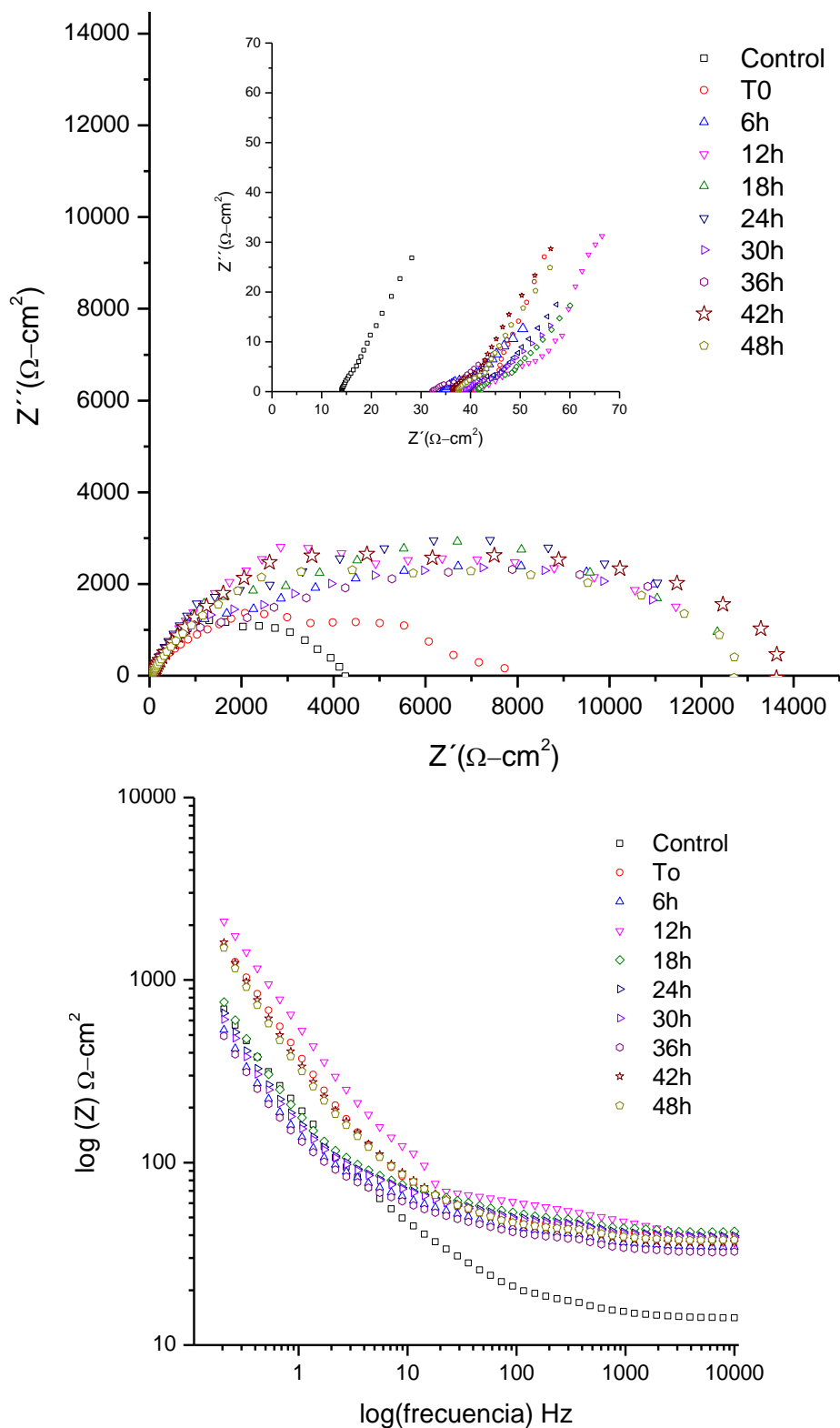


Figura 5.14. Diagramas de Nyquist y Bode del acero AISI 1018 a diferentes tiempos de exposición en agua de mar, adicionando 100ppm de Imidazolina a $37^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$

En los tres medios corrosivos, los espectros de Nyquist están deprimidos. Aunque las circunstancias que provocan este fenómeno aun no están perfectamente aclaradas, no debe de atribuirse directamente a errores o artificios del sistema, como son: el diseño inadecuado de la celda, rugosidad de la superficie del sustrato, porosidad superficial, reacciones en varios pasos, integración de varias constantes de tiempo en una sola y procesos de adsorción y desorción. Como son inciertos estos comportamientos, se recurren a los llamados elementos de fase constante [163, 164] (CPE) que aproximan y explican este tipo de comportamientos de los espectros. Los modelos de circuito equivalente propuestos para interpretar el significado físico de los sistemas electroquímicos en estudio tanto en presencia, sí como en la ausencia de IM se muestran en la figura 5.15 (a) y 5.15 (b) respectivamente.

En la figura 5.15 (a) se muestra el circuito equivalente que representa el sistema electroquímico sin inhibidor que consta de un elemento de fase constante (CPE, (Q)) en paralelo con una resistencia R_1 . En presencia de inhibidor el modelo de circuito equivalente se modifica como se muestra en la figura 5.15 (b), el circuito consiste de Q_1 en paralelo con dos resistencias (R_1 y R_2) y un Q_2 en paralelo con R_2 .

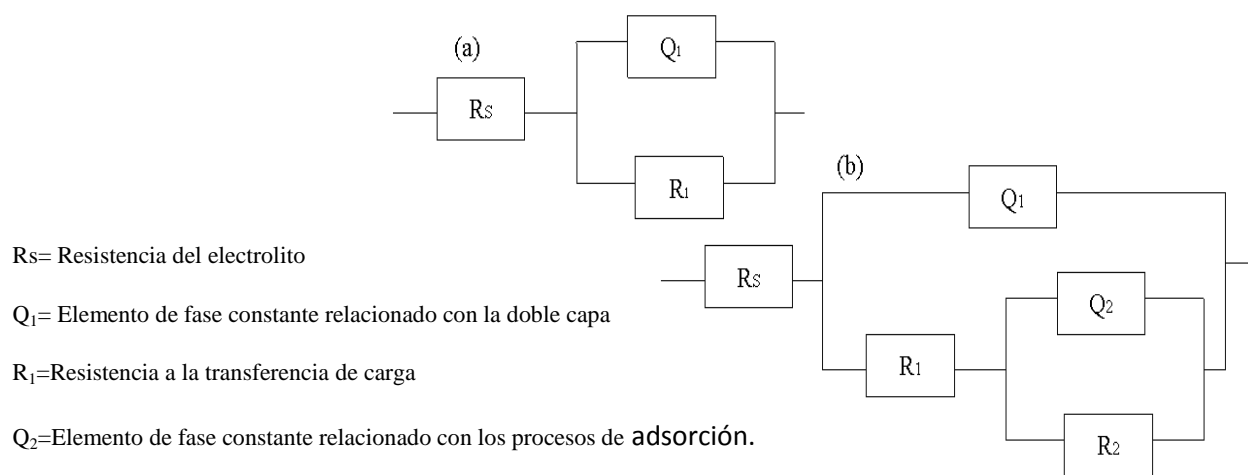


Figura 5.15. Modelo del circuito equivalente usado para la interpretación de los procesos corrosivos (a) una constante de tiempo, (b) dos constantes de tiempo

Como en este trabajo no se pretende desarrollar una teoría de estos circuitos eléctricos, tan solo se remiten como una alternativa para investigar el origen de estos espectros. Se puede mencionar que los tres diagramas de Nyquist obtenidos, la relación Z''/Z' es mayor que cero, lo que indica la formación de una película inhibidor de corrosión sobre el sustrato metálico, la cual al ser conductora, puede ser debida a las heterogeneidades que presenta ésta, la cual solamente recubre regiones localizadas del área expuesta.

5.1.5.1. Eficiencia del inhibidor de corrosión

El grado de recubrimiento del inhibidor de corrosión depende de las características del sistema que se puede obtener de diversas maneras: Mediante el cálculo de la velocidad de corrosión obtenida por la técnica de pérdida de peso [165, 166, 167], a partir de I_{corr} del método de resistencia a la polarización [168, 170], del valor de la capacitancia [171] o a través de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) obtenida por la técnica de impedancia [172, 173]. En este caso, se utilizó a la R_{tc} para calcular la eficiencia de inhibición con respecto al tiempo de exposición. Los resultados de R_{tc} se muestran en la tabla 5.6.

Tabla 5.6. Resistencia a la transferencia de carga de los sistemas obtenidos de diagramas de Nyquist

Tiempo horas	<u>Medios corrosivos</u>		
	Posgate	NACE	Agua de Mar
	100 ppm IM $R_{tc}(\Omega \cdot cm^2)$	100 ppm IM $R_{tc}(\Omega \cdot cm^2)$	100 ppm IM $R_{tc}(\Omega \cdot cm^2)$
Control	4750	3718	4132
0	9886	5655	7263
6	9100	10132	13500
12	9175	10589	12812
18	10713	10832	12712
24	11067	11096	13500
30	11138	13209	12800
36	11400	12954	13800
42	11976	13389	13960
48	12928	14430	12816

En los sistemas en estudio, considerando los valores de R_{tc} del control en cada sistema, al agregar la IM en un t_0 , la R_{tc} aumenta considerablemente conforme transcurre el tiempo, obteniendo valores máximos entre 42 y 48 horas de exposición como se muestra en la tabla 5.6. En el medio Posgate al agregar 100 ppm de inhibidor, la adsorción se lleva a cabo a una velocidad mayor, la cual se puede visualizar a las 6 horas de exposición, donde los valores de la resistencia aumentan muy poco comparado con los otros dos medios, los cuales no presentan una estabilidad considerable. Cabe señalar que a las 48h en el medio NACE se obtiene el valor más alto de R_{tc} , mientras que para el agua de mar en este periodo de tiempo R_{tc} empieza a disminuir., ya que sobre la adherencia de IM sobre el sustrato metálico intervienen directamente factores como la estructura de la molécula, el estado de la superficie metálica, la química de la solución y el potencial electroquímico en la interfase [174]. La expresión 5.1 se utilizó para calcular la eficiencia de la imidazolina a una concentración de 100 ppm de IM.

En la eficiencia del inhibidor de corrosión producida por el fenómeno de adsorción ppm con respecto al tiempo.

$$\% E(Rtc) = \frac{Rtc(inh) - Rtc(sinh)}{Rtc(inh)} \times 100 \quad [5.1]$$

El desempeño de esta sustancia está referida a la prueba en la que se utilizó como blanco la medición de la resistencia a la transferencia de carga medida en ausencia de inhibidor ($Rtc(sinh)$) y la Rtc en presencia de IM de los distintos sistemas en estudio, los cuales están registrados en la tabla 5.7.

Tabla 5.7. Eficiencia de inhibidor a una concentración de 100 ppm provocada sobre una placa de acero AISI 1018 al ser expuesta durante 48 horas en distintos medios corrosivos a 37°C

Tempo horas	Medios corrosivos		
	Posgate	NACE	Agua de Mar
	100 ppm IM %E (Rtc)	100 ppm IM %E (Rtc)	100 ppm IM %E (Rtc)
0	52	34.3	43.1
6	47.8	63.3	69.4
12	48.2	64.9	67.7
18	55.7	65.7	67.5
24	57.1	66.5	69.4
30	57.4	71.9	67.7
36	58.3	71.3	70.1
42	60.3	72.2	70.4
48	63.3	74.2	67.8

La eficiencia obtenida en los sistemas de estudio se incrementa conforme aumenta el tiempo de exposición. Inicialmente al agregar el inhibidor, las eficiencias son del orden de 34.3% a 52% dependiendo el sistema. A las 48 h de exposición en el medio Posgate hay un aumento en la eficiencia del 11.3%, para el medio NACE 39.9% y para el agua de mar sintética 24.7%. Cabe señalar que de acuerdo a la técnica de EIE esta concentración no cumple con el criterio del 90% de eficiencia, los valores más altos se presentan a partir de las 24 horas en los tres sistemas en estudio. Es importante mencionar que la eficiencia obtenida mediante las pendientes de Tafel de las curvas de polarización generadas al utilizar 100 ppm de imidazolina fueron del 98%, mientras que las que se obtuvieron mediante EIE, las eficiencias fueron de 50 al 70% dependiendo el tiempo de exposición del inhibidor. La diferencia de valores en las eficiencias, radica en el

parámetro evaluado, mientras que para las obtenidas por las pendientes de Tafel, se utiliza la transferencia de carga de una manera global independientemente del mecanismo de inhibición, las obtenidas por EIE se consideró que la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) es igual a la resistencia a la polarización (R_p).

5.1.5.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción describen la relación entre la cantidad adsorbida de la especie por unidad de superficie y la concentración de dicha especie [175], para calcular estas isotermas es necesario conocer el grado de recubrimiento θ [172], mediante la ecuación 5.2.

$$\theta = \frac{\% E(R_{tc})}{100} \quad [5.2]$$

Las isotermas de Langmuir son las más utilizadas debido a que han resuelto problemas cinéticos de reacciones electroquímicas. Este modelo considera que toda la superficie tiene la misma actividad para la adsorción, que no existe interacción entre moléculas adsorbidas, que el mismo mecanismo de adsorción se lleva a cabo en toda superficie y que el grado de adsorción es menor al de una capa monomolecular completa en la superficie [176]. Si la fracción de superficie del acero (S_{acero}) que se encuentra cubierta debido a una adsorción, se puede relacionar con la concentración del inhibidor de corrosión en solución (C_{inh}), la expresión propuesta es la

siguiente:

$$S_{acero} = \frac{aC_{ihn}}{a1 + aC_{inh}} \quad [5.3]$$

a = constante característica del adsorbente específico.

Esta expresión también puede escribirse en términos de pérdida de peso como:

$$S = K \frac{m_o - m}{m_o} \quad [5.4]$$

m_o es la pérdida de peso por unidad de área en ausencia de inhibidor, m es la pérdida de peso por unidad de área en presencia de inhibidor.

La expresión 5.4 se puede ajustar a una línea recta con respecto a la concentración C del inhibidor:

$$\frac{m_o - m}{m_o} = a \frac{1}{C} + b \quad [5.5]$$

La expresión 5.5 puede escribirse en términos del recubrimiento superficial θ , obteniendo la isoterma de Langmuir:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = kC \quad [5.6]$$

En la tabla 5.8, se muestran los parámetros $\theta = \frac{\%E(Rtc)}{100}$ y $\log\left[\frac{\theta}{1-\theta}\right]$ para calcular las isotermas de Langmuir, del acero AISI 1018 expuesto en los medios Posgate, NACE y Agua de Mar sintética en presencia de 100 ppm de IM a 37°C expuestos durante un periodo de tiempo de 48 horas

Tabla 5.8. Parámetros $\theta = \frac{\%E(Rtc)}{100}$ y $\log\left[\frac{\theta}{1-\theta}\right]$ de los sistemas en estudio

Tiempo	$\theta = \frac{\%E(Rtc)}{100}$			$\log\left[\frac{\theta}{1-\theta}\right]$		
	Posgate	NACE	Agua de mar	Posgate	NACE	Agua de mar
0	0.520	0.343	0.431			
6	0.478	0.633	0.694	-0.038	0.237	0.355
12	0.482	0.649	0.677	-0.031	0.267	0.322
18	0.557	0.657	0.675	0.099	0.282	0.317
24	0.571	0.665	0.694	0.124	0.298	0.355
30	0.574	0.719	0.677	0.129	0.407	0.322
36	0.583	0.713	0.701	0.146	0.395	0.369
42	0.603	0.722	0.704	0.182	0.415	0.376
48	0.633	0.742	0.678	0.236	0.460	0.323

En la figura 5.16 se muestra las isotermas de adsorción de Langmuir de los sistemas en estudio.

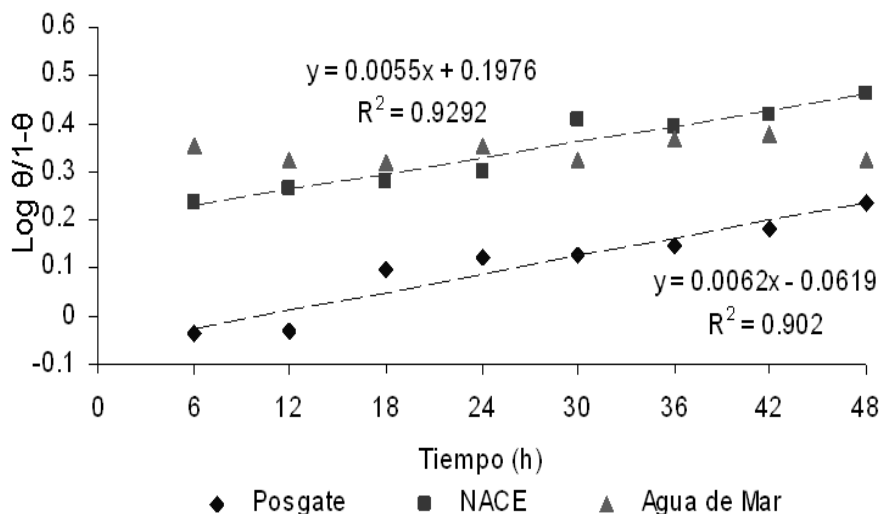


Figura 5.16. Isooterma de adsorción Langmuir para distintos tiempos de exposición del acero AISI 1018 en distintos medios en presencia de 100 ppm de IM a 37°C.

Al obtener una línea recta al graficar $\text{Log } \theta/1-\theta$ vs t , la isoterma aplica para los datos obtenidos. Por lo que las isotermas de Langmuir pueden establecer que en los sistemas tiene lugar el desplazamiento de una molécula de agua por una molécula de inhibidor. Ahora bien, para determinar qué tipo de adsorción presentan los sistemas en estudio, se calculó la energía libre de adsorción (ΔG_{ads}) de la imidazolina de los sistemas en estudio, utilizando la ecuación 5.10. Los valores se encuentran registrados en la tabla 5.9 [176].

$$K = \frac{1}{55.4} e^{-\Delta G / RT} \quad [5.10]$$

Tabla 5.9. Energía libre de adsorción (ΔG_{ads}) obtenidas de los sistemas en estudio.

Isoterma de adsorción	Posgate	NACE	Agua de Mar
	ΔG (kjoule/mol)	ΔG (kjoule/mol)	ΔG (kjoule/mol)
Langmuir	-286	-318.17	-318.17

El valor de ΔG_{ads} negativo muestra la espontaneidad del proceso de adsorción y la estabilidad de la capa adsorbida sobre la superficie del acero de bajo carbono. Además, de acuerdo a los valores obtenidos en los tres sistemas en estudio, el tipo de adsorción que presenta IM se le atribuye a un proceso de quimiadsorción, aun cuando en el medio Posgate presenta un valor distinto al agua de mar y medio NACE, éste se encuentra en el intervalo señalado.

La IM al ser una sustancia que contiene un anillo formado de carbono y otro tipo de átomos (nitrógeno, oxígeno y azufre) como se muestra en la figura 5.17., en ella se distinguen tres componentes [27,178]: el *anillo* formado por el grupo imidazol, el sustituyente en la posición 1 conocido también como grupo pendiente, el cual consiste de una cadena corta de grupo alquilo que contiene al término de ésta un grupo funcional que puede ser OH^- , NH^{2-} , Cl^- , etc. y el sustituyente en la posición 2 o cauda, conformada por una cadena larga no necesariamente de grupo alquilo y de naturaleza hidrofóbica. En estas sustancias la densidad de carga se encuentra localizada sobre el anillo y parte de la cadena lateral donde se encuentra el sustituyente en la posición 2, lo que permite especular que el anillo de IM sea el sitio más reactivo del inhibidor de corrosión, seguido por la naturaleza del sustituyente. Esto se puede corroborar la eficiencia del inhibidor y la energía del LUMO, estableciendo de esta manera las propiedades electrónicas de esta sustancia, que en el trabajo de investigación no se encuentra como objetivo.

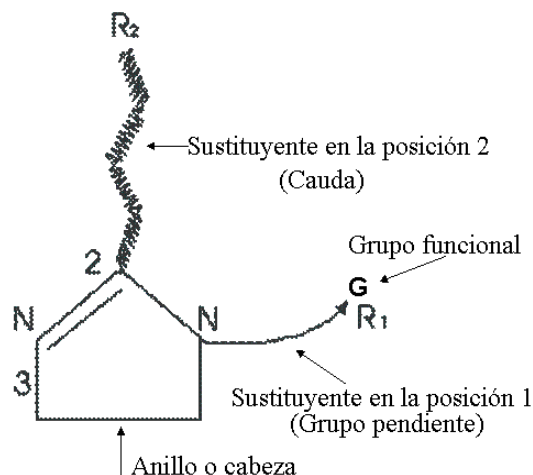


Figura 5.17. Partes de derivados de 2-imidazolina.

La función de los inhibidores de corrosión es el retardar ya sea la reacción que provoca la disolución anódica del metal, la reacción catódica que libera hidrógeno, o ambas, esto va a depender del medio en el que se encuentre, ya que el mecanismo será diferente de acuerdo al tipo de solución que puede ser ácida, neutra o alcalina. Un ejemplo se muestra en la figura 5.18 donde en soluciones neutras, la velocidad de corrosión es menor que en soluciones ácidas. Esto se debe a la formación de una película protectora en la superficie del hierro, película que se puede disolver al estar en soluciones alcalinas, debido a la formación de aniones de hierro [178].

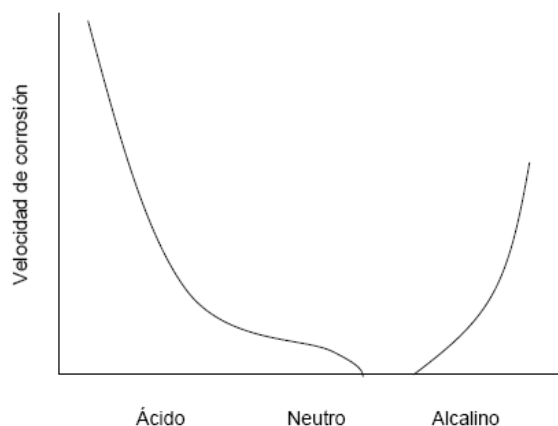


Figura 5.18. Efecto del pH de la solución en la velocidad de corrosión del hierro [178].

La acción de la imidazolina como inhibidor de corrosión en los medios Posgate, NACE y agua de mar produjeron los siguientes eventos:

Cambios en la doble capa electroquímica que se suscitan al adicionar la imidazolina al sistema y está representada por los cambios en la diferencia de potencial y en la adsorción de la molécula del inhibidor en la interfase metal-solución.

Reducción de la reactividad del metal, que en los casos de estudio, al obtener una adsorción del tipo quimisorción mediante las isothermas de Langmuir, las fuerzas que interactúan generaron eficiencias muy altas y que quedó demostrado tanto en las pruebas de EIS y curvas de polarización. Cabe señalar que los mecanismos de inhibición donde se presenta una reducción de la reactividad del metal, no necesariamente representan un cubrimiento completo de la superficie metálica por el inhibidor adsorbido como es el caso agregar en primera instancia la imidazolina, que posteriormente al transcurrir el tiempo de exposición hay un mayor cubrimiento del inhibidor el cual se registró mediante los diagramas de Nyquist de la técnica de EIS. Al no haber un decremento en la acción inhibitoria de IM y que la estabilidad de la película formada en la superficie del sustrato metálico, se establece que la IM no participa en reacciones electroquímicas parciales que puedan generar algún compuesto intermedio que acelere la corrosión del acero.

Las teorías que se han propuesto sobre el mecanismo de inhibición de la imidazolina [179, 180, 181], asumen que es debida a la adsorción del anillo del grupo imidazol y al par de electrones libres del nitrógeno mostrado en la figura 5.19, lo que lleva a la adsorción de la molécula en la superficie metálica.

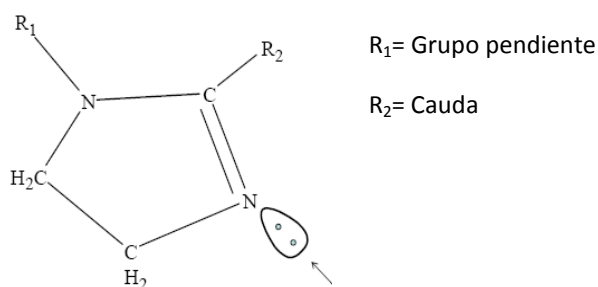


Figura 5.19. Par de electrones libres en el derivado de 2-imidazolina.

Otras características de los componentes de la molécula de imidazolina que pueden explicar los mecanismos de inhibición, es el grupo pendiente donde su presencia mejora el desempeño del inhibidor de corrosión. El grupo funcional mejora la eficiencia de adsorción cuando existe estabilidad de los compuestos, la cual depende de la secuencia $Se>S>N>O$. El par

de electrones libres contribuyen a la adsorción al metal. La cauda o cola del inhibidor (sustituyente en la posición 2) formada por una cadena larga que no necesariamente es del grupo alquilo y que es de naturaleza hidrofóbica, dirige a la molécula hacia la superficie aunque ésta no es de importancia crítica, la cauda actúa como barrera entre el agua y los productos de corrosión, y si esta cadena presenta ramificaciones el efecto es mínimo en la velocidad de corrosión. Cabe señalar que si el anillo se abre, se genera otra amina, obteniéndose un segundo lugar de unión al metal.

5.2. Curvas de crecimiento de *Desulfovibrio vulgaris*

Las curvas de crecimiento de *D. vulgaris* en Posgate, NACE y Agua de mar sintética, se muestran en la figura 5.20 apreciando las cuatro fases típicas del crecimiento: Fase LAG (fase de acondicionamiento), fase LOG (crecimiento exponencial), fase estacionaria y fase de muerte celular). En el medio NACE el tiempo de acondicionamiento es menor que el registrado por el medio Posgate y Agua de Mar sintética, esto implica que *D. vulgaris* asimila más rápidamente los requerimientos nutricionales, de tal modo que en este medio se establecen las condiciones fisicoquímicas necesarias para mantener la viabilidad de la bacteria con mayor eficiencia que los otros dos medios.

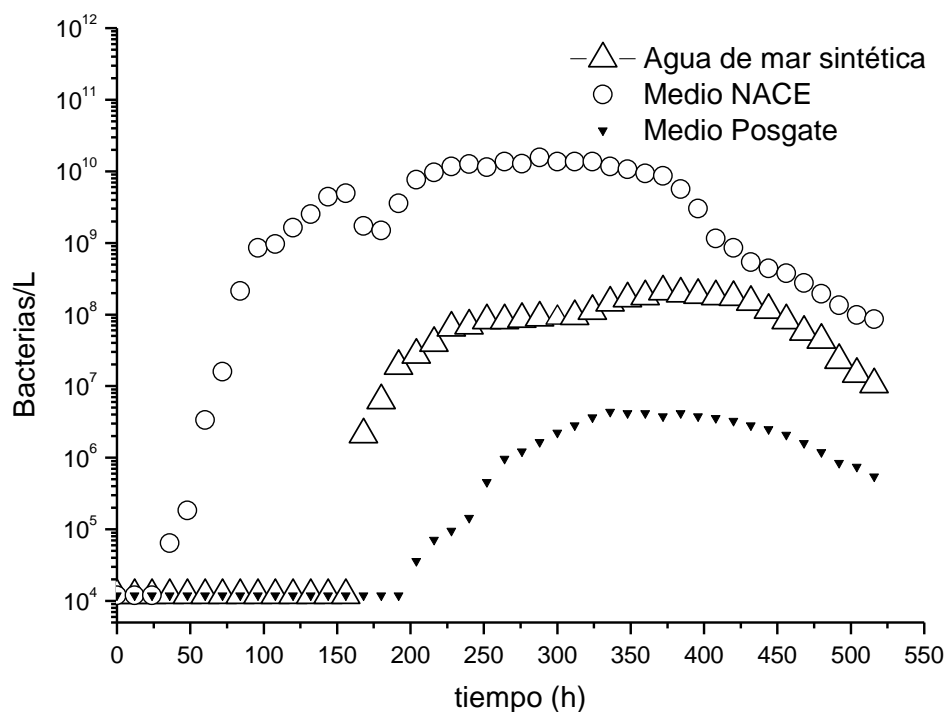


Figura 5.20. Curva de crecimiento de *D. vulgaris* en los medios Posgate, NACE y Agua de mar sintética

En la tabla 5.10 se muestran los periodos de tiempo de cada fase de la curva de crecimiento de *D. vulgaris* en distintos medios nutricionales a 37°C, en condiciones anaerobias.

Tabla 5.10. Periodo de tiempo de las fases de crecimiento de *D. vulgaris* en distintos medios nutricionales a 37°C

Medio	Fase LAG Tiempo (h)	Fase LOG Tiempo(h)	Fase (Estado estacionaria) Tiempo (h)	Fase (Muerte celular) Tiempo (h)
NACE	24	180	168	120
Agua de Mar	156	132	144	60
Posgate	192	132	84	84

En NACE el tiempo de duración de la fase LOG es de 24 h, mientras que para el agua de mar sintética y el medio Posgate es de 156 h y 192 h respectivamente. En el estado estacionario el periodo de tiempo es de 168 h para NACE, mientras que para el agua de mar y medio Posgate es de 144 h y 84 h respectivamente, la fase de muerte celular es de 120 h para NACE, para el agua de mar 60 h y 84 h en medio Posgate. Cabe señalar que el Medio NACE contiene extracto de levadura que satisface los requerimientos vitamínicos, carbohidratos (lactato de sodio, tioglicolato, peptona y agar) que satisfacen las necesidades de carbono, y sales (citrato férrico) que proporcionan los iones requeridos, mientras que el agua de mar no contiene estos compuestos, pero sí cantidades considerables de compuestos químicos en mayor proporción que el medio Posgate, el cual solamente está formulado con nutrientes para preservar a la bacteria. Por estas razones nutrimentales se observan distintos comportamientos en las curvas de crecimiento de *D. vulgaris* en los medios nutricionales evaluados.

La población inicial de bacterias para realizar las curvas de crecimiento, así como las velocidades de crecimiento de la fase LOG y de velocidad de decremento bacteriano en la fase de muerte celular de *D. vulgaris* en distintos medios nutricionales a 37°C en condiciones anaerobias, se muestra en la tabla 5.11.

En los tres medios nutricionales se agregaron inicialmente 12×10^3 Bacterias/L. En NACE la fase LOG registró velocidades de crecimiento bacteriano de 197,537 bacterias/min, mientras que para el agua de mar sintética y el medio Posgate es de 10,867 y 284 bacterias/min respectivamente. En la fase de muerte celular, el agua de mar sintética presenta una mortalidad de 3666 bacterias/min, en cambio en los medios NACE y Posgate es de 2416 y 571 bacterias/min.

Tabla 5.11. Población inicial de las curvas de crecimiento y velocidades de crecimiento, de las distintas fases de crecimiento de *D. vulgaris* en distintos medios nutricionales a 37°C.

Medio	Población inicial Bacterias/L	Velocidad de crecimiento Fase LOG Bacterias/min	Velocidad de (Fase Muerte celular) Bacterias/min
NACE	12x10 ³	197531	2416
Agua de Mar	12x10 ³	10867	3666
Posgate	12x10 ³	284	571

El periodo de tiempo de las fases de crecimiento de *D. vulgaris*, así como la velocidad de crecimiento y decremento, están relacionados directamente con el medio nutricional, siendo el medio NACE en donde la BSR se reproduce más fácilmente y del decremento poblacional es menor, comparado con los otros dos medios.

5.2.1. Curvas de crecimiento de *D. vulgaris* en presencia de Inhibidor de corrosión

Las curvas de crecimiento de *D. vulgaris* en distintos medios nutritivos en presencia de 100ppm de Imidazolina (IM) se muestran en las figuras 5.21, 5.22 y 5.23. IM se agregó a los sistemas de dos maneras: primeramente se agregó IM antes de inocular, posteriormente el inhibidor de corrosión fue agregado después de haber inoculado las bacterias.

En agua de mar sintética (figura 5.21), el periodo de tiempo de acondicionamiento se alarga cuando se agrega después IM, pasando de 52 h a 88 h. Si la fase LAG en ausencia de IM es de 160 h, la reducción de tiempo de ésta en ambos casos se debe a que IM actúa como medio nutricional, aunque en el primer caso el periodo es menor debido a la interacción del inhibidor de corrosión con la superficie del acero, pero posteriormente esta sustancia es asimilada como nutriente.

En presencia de IM la fase LOG en ambas curvas comienza en un periodo de tiempo menor que la reportada en ausencia del inhibidor, no obstante al final del ensayo, el crecimiento bacteriano es el mismo en presencia o ausencia de IM.

La fase estacionaria en presencia y ausencia de IM en los tres sistemas, no presenta aumentos de población bacteriana notorios durante largos periodos de tiempo, por lo que IM causa que la velocidad de crecimiento sea igual a la velocidad muerte celular, efecto similar al causado por los biostatos que controlan la población bacteriana.

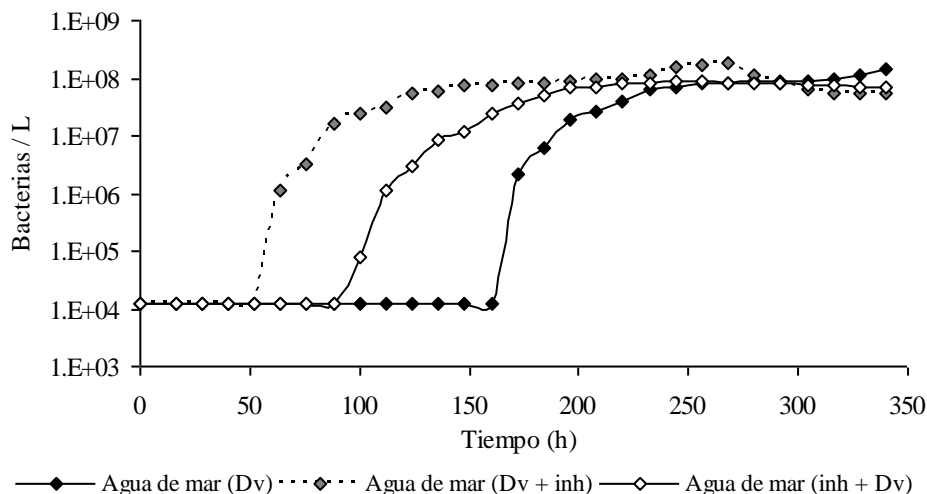


Figura 5.21. Curva de crecimiento de *D. vulgaris* en agua de mar sintética en presencia y ausencia de IM.

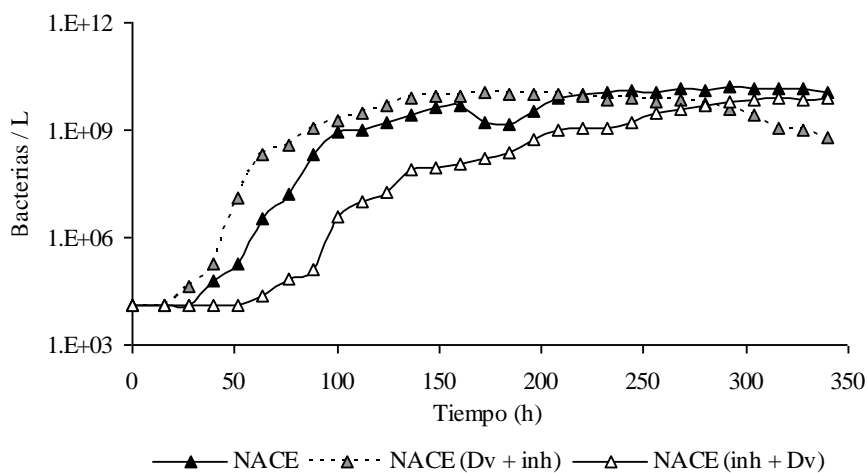


Figura 5.22. Curva de crecimiento de *D. vulgaris* en medio NACE en presencia y ausencia de IM.

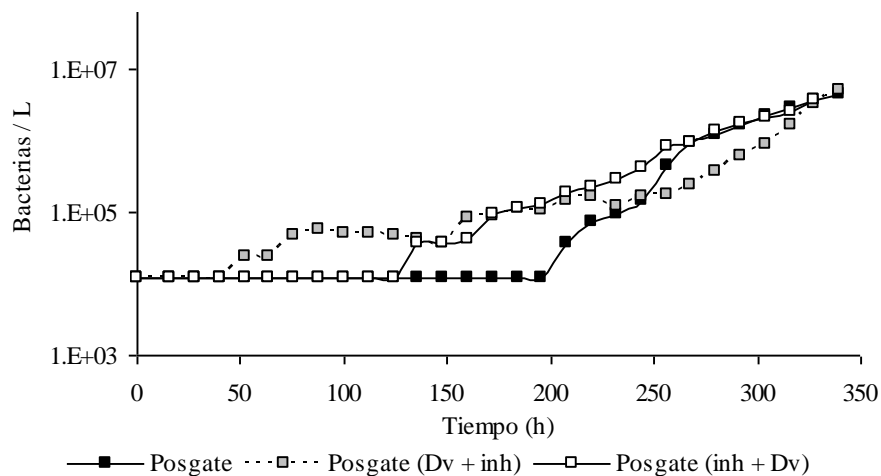


Figura 5.23. Curva de crecimiento de *D. vulgaris* en medio Posgate en presencia y ausencia de IM.

Tomando en cuenta la referencia al sistema en ausencia de IM, en medio NACE (ver figura 5.22) al inocular la bacteria antes de agregar IM, la fase LAG disminuye, esto implica que el inhibidor de corrosión es asimilado por *D. vulgaris* como un nutriente más. La fase LOG y estacionaria no sufren cambios considerables. En cambio, al adicionar el inhibidor antes de inocular la bacteria sucede lo contrario, aumenta el periodo de tiempo de la fase de acondicionamiento y se presenta un retraso en la velocidad de crecimiento en la fase LOG, que provoca que no se observe con claridad la fase estacionaria, por lo que puede mencionarse que en este caso IM ejerce un efecto depresor sobre el crecimiento de la BSR. Cabe señalar que la fase de muerte celular solamente se observa en el primer caso debido a que los nutrientes empiezan a escasear debido a la velocidad de crecimiento bacteriano que se generó inicialmente.

La IM provoca el mismo efecto sobre el crecimiento de *D. vulgaris* en medio Posgate, ya que actúa como medio nutritivo lo cual se refleja en la reducción de la fase LAG y el aumento en una primera estancia de la fase LOG, presentando un crecimiento similar tanto en ausencia como en presencia de IM. En estos no se observó la fase estacionaria ni la de fase de muerte celular.

5.3. Análisis de ruido electroquímico

El análisis de la técnica de ruido electroquímico (EN) es la etapa más importante en este trabajo de investigación. El objetivo principal es obtener información relacionada con los procesos corrosivos que están teniendo lugar en el sistema en estudio, a partir del análisis de los registros experimentales de las fluctuaciones instantáneas del potencial y de la corriente en función del tiempo. Además de determinar parámetros como el índice de localización y de resistencia en ruido, que permitan diferenciar los mecanismos de corrosión y velocidades de corrosión que acontecen en los sistemas en estudio. No obstante, es necesario aclarar que solamente se analizó el comportamiento en un acero de bajo carbono, por lo que los resultados no se pueden generalizar a otras aleaciones. En los procesos donde los microorganismos influyen sobre los mecanismos de corrosión ya sea provocando corrosión por picaduras, corrosión uniforme o inhibición [102, 138, 140, 145, 183], la información de transitorios se utiliza para identificar la iniciación de picaduras en diferentes etapas de crecimiento bacteriano, así como determinar la formación de biopelículas capaces de acumular iones agresivos. Los transitorios son similares a los que se presentan en la corrosión por hendiduras [93]. Inicialmente, la propagación de la

corrosión en resquicios presenta un comportamiento similar a las etapas de la formación de picaduras metaestables, por lo que ambos mecanismos de degradación suelen generar transitorios que presentan grandes saltos en las señales de potencial y de corriente. Debe tomarse en cuenta que un mismo tipo de corrosión puede generar señales de EN diferentes en distintos sistemas corrosivos, por ejemplo, los transitorios que aparecen cuando un acero de bajo carbono se corroe por picaduras [129, 130] son muy distintos a los que aparecen en las aleaciones de aluminio [131].

El examen visual de los registros de EN es la primera etapa para identificar las características que relacionan estos datos con los diferentes mecanismos de corrosión de manera natural. El análisis de los transitorios fue realizado conforme avanzaron las pruebas. Únicamente se muestran en la figura 5.27 y 5.31 registros generados al usar agua de mar sintética y medio NACE, debido a que mostrar 540 registros temporales generados por los sistemas evaluados sería poco práctico. En los registros de potencial y corriente se observaron fluctuaciones rápidas, que se asocian a la existencia de los procesos de corrosión localizada, además de presentar fluctuaciones de pequeña amplitud característicos de corrosión uniforme.

Las herramientas matemáticas aplicadas a los registros de potencial y de corriente que se consideraron en el dominio temporal, fueron los parámetros estadísticos que aparecen en el apartado 3.7.3. Las señales se consideran estacionarias y se asume que no existe correlación entre los datos de una serie y otra. A su vez, cada registro se consideró que se puede representar mediante su distribución de valores, expresada en términos de su función de densidad de probabilidad o la función de probabilidad acumulada [91, 139]. En los sistemas en estudio se calculó el índice de localización (Localization Index, LI), también llamado grado de localización (Degree of localization, DoL) mediante la ecuación 3.28 para determinar la tendencia de la corrosión localizada. También se calculó la Resistencia de ruido electroquímico (Noise Resistance, R_n), para establecer una velocidad de corrosión temporal [91, 93, 102-104], para la cual se emplean las señales de ruido en potencial y ruido en corriente de forma simultánea [93], y se calculó mediante la división de la desviación estándar del potencial entre la desviación estándar de la corriente, como se muestra en la expresión 3.30 [91, 147]. En este apartado, se ha empleado R_n para estudiar la susceptibilidad frente a la corrosión influenciada por *D. vulgaris* en muestras de acero de bajo carbono en distintos medios nutricionales a $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$, temperatura

óptima del crecimiento de la bacteria. Cabe señalar que los registros del crecimiento de *D. vulgaris* se mostraron en el apartado 5.2., donde se estableció que los requerimientos nutricionales generan distintos comportamientos poblacionales del microorganismo. Es importante resaltar que algunos procesos de corrosión, como es el caso de las picaduras, presentan una componente estocástica elevada, ya que no se puede predecir con exactitud ni el instante, ni posición donde se van a producir los ataques en las probetas de acero.

Como consecuencia, los experimentos en los que se genera corrosión localizada suelen ser relativamente irreproducibles [91]. Para tratar de superar este inconveniente, las mediciones de ruido electroquímico se analizaron conjuntamente con un análisis metalográfico, relacionando de esta manera los registros directamente con el grado de corrosión observado en cada sistema.

5.3.1. *Desulfovibrio vulgaris* en agua de mar sintética

Al sumergir muestras de acero AISI 1018 en agua de mar sintética (Norma ASTM D 665-98), de naturaleza corrosiva y que actúa como medio nutricional para *D. vulgaris*, se obtuvo el índice de localización (IL) y resistencia de ruido (Rn) que se muestran en las figuras 5.24 y 5.25, además se muestran en la figura 5.26 las micrografías en presencia y ausencia de *D. vulgaris*.

Rothwell [142] y Keelly et al. [183] relacionan IL con la localización del proceso corrosivo, Eden menciona que los procesos con valores de IL por debajo de 0.01 son característicos de corrosión uniforme, mientras que de 0.01 hasta 0.1 el tipo de corrosión es mixta, y cuando éstos se encuentran entre 0.1 a 1 es localizada.

Los valores de IL en presencia y ausencia de *D. vulgaris* inmerso en agua de mar sintética el control tienden a presentar corrosión mixta, aunque entre 80h y 200h es homogénea y a partir de las 320h de exposición, la tendencia es de corrosión localizada. Con esto se puede señalar que IL en presencia de la bacteria, predomina la corrosión localizada a partir de la fase exponencial.

En la figura 5.25 se muestra la resistencia en ruido (Rn), el control presenta un intervalo de 7000 a 10988 $\Omega \text{ cm}^2$ sin generarse variaciones importantes. En presencia de la BSR los valores de Rn cambian en función de la curva de crecimiento.

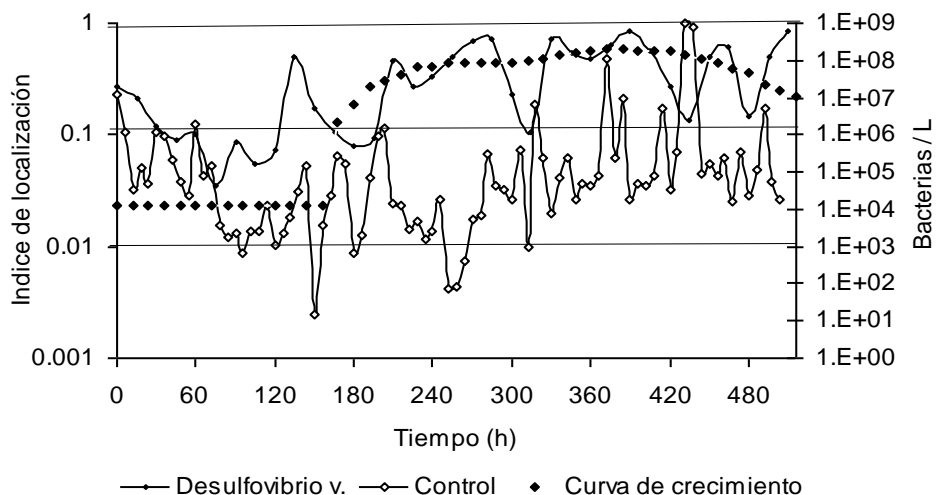


Figura 5.24 Índice de localización del acero AISI 1018 en presencia y ausencia de *D. vulgaris* inmerso en agua de mar sintética a $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$.

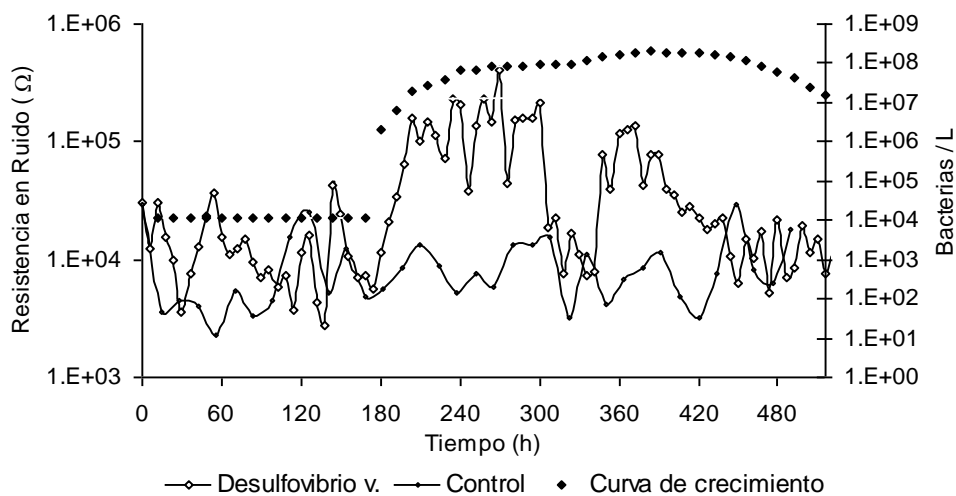


Figura 5.25 Resistencia en ruido del acero AISI 1018 en presencia y ausencia de *D. vulgaris* inmerso en agua de mar sintética a $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$.

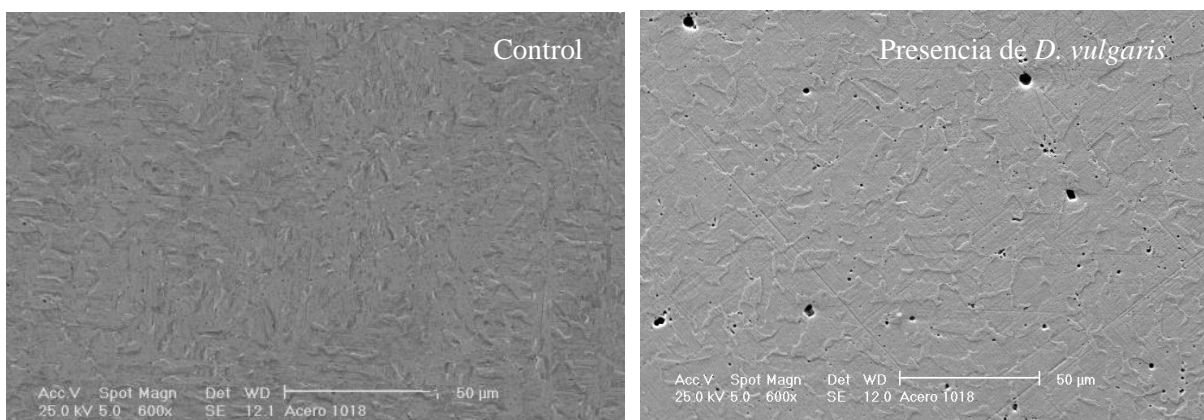


Figura 5.26. Micrografía del acero AISI 1018 en ausencia y presencia de *D. vulgaris* inmerso en agua de mar sintética a $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 516h.

El valor promedio de Rn en este medio corrosivo es de 9195.66 Ω *cm².. El valor de i_{corr} puede determinarse mediante la siguiente expresión, si se considera que Rn es igual a Rp para sistemas con corrosión uniforme o mixta:

$$i_{corr} = \frac{B}{RnA} \text{ donde B es igual a } 0.026V \text{ y } A = \pi r^2, \text{ como } r = 0.5cm$$

Las conversiones utilizadas para determinar la velocidad de corrosión son las siguientes:

$$V_{corr} = I_{corr} \frac{A}{cm^2} \left[\frac{1cm^3}{7.86g} \right] \left[55.85 \frac{g}{mol} \right] \left[\frac{1mol}{2eq} \right] \left[\frac{1eq}{96500A \cdot s} \right] \left[\frac{0.397plg}{1cm} \right] \left[\frac{1000mp\lg}{1plg} \right] \left[\frac{3600s}{1h} \right] \left[\frac{24h}{1dia} \right] \left[\frac{365dias}{1año} \right]$$

En el control la I_{corr} promedio es de 3.6E-06 Acm⁻², originando una V_{corr} de 1.65 mpy. Al estar presente *D. vulgaris*, los valores de Rn aumentan conforme crece la población microbiana, esto implicaría que la bacteria tiene un efecto inhibitor, sin embargo los valores de IL indican que a partir del crecimiento exponencial la corrosión es localizada, por lo que los valores de Rn no deberían de ser tomados en cuenta para determinar la velocidad de corrosión.

En la tabla 5.12 se registraron los valores promedio de Rn para el control, así como de las etapas de crecimiento bacteriano, indicando el intervalo del índice de localización, para el sistema en agua de mar sintética.

Tabla 5.12. Intervalo de IL y Valores promedio de Rn del acero AISI 1018 en presencia y ausencia de *D. vulgaris*, en agua de mar sintética a 37°C±2°C

Fase de crecimiento	<u>Control</u>		<u><i>Desulfovibrio vulgaris</i></u>	
	Intervalo del Índice de Localización (IL)	Valores promedio de Resistencia en ruido (Rn) Ω *cm ²	Intervalo del Índice de Localización (IL)	Valores promedio de Resistencia en ruido (Rn) Ω *cm ²
LAG	0.005-0.03	7317	0.005-0.3	14634
LOG	0.078-0.099	8385	0.099-0.4	70339
Estacionaria	0.075-0.6	8140	0.1-0.99	173237
				65110
				13142
Muerte celular	0.097-0.6	10575	0.97-0.12	12085

En el control, los parámetros de IL indican que en el intervalo de 70h y 330h se presenta una corrosión del tipo localizada, y que tanto al inicio del ensayo, como en su culminación, la corrosión es mixta. Los valores de Rn permanecen sin presentar cambios considerables o de grandes magnitudes, por lo que la V_{corr} no presentaría grandes cambios.

Los valores de IL y Rn en presencia de la BSR, son afectados por el crecimiento bacteriano, la formación y evolución del biofilme adherido al sustrato metálico. Como resultado se obtiene la velocidad y tipo de corrosión desarrollada bajo esas condiciones.

Mediante el análisis de los datos registrados se puede proponer la forma en que se desarrolla el biofilme, reconociendo el momento en que se empiezan a adsorber las moléculas de material polimérico extracelular (MPE) excretado por las bacterias donde los valores de Rn aumentan debido al crecimiento exponencial (fase LOG), así como en la regeneración del biofilme después de que a las 330h se presenta un desprendimiento de la biopelícula, reportando un decaimiento de Rn. Cabe señalar que el biofilme que se regeneró es heterogéneo, ya que en él se detectan sitios activos donde disminuyen los valores de Rn, mientras que IL reconoce que la corrosión es localizada; éste comportamiento se puede corroborar con las micrografías tomadas al acero expuesto. En la figura 5.26 (b) se muestra la micrografía del acero AISI 1018 inmerso durante 516h en agua de mar sintética a $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, observándose un ataque mixto (regiones de corrosión homogénea y corrosión localizada).

En la Tabla 5.13 se registra la I_{corr} y V_{corr} promedio y el tipo de corrosión generado en agua de mar sintética en presencia y ausencia de *D. vulgaris*.

Tabla 5.13. I_{corr} y V_{corr} promedio del acero AISI 1018 en presencia y ausencia de *D. vulgaris*, en agua de mar sintética a $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

Fase de crecimiento	Control			Desulfovibrio vulgaris		
	i_{corr} (promedio) (Acm^{-2})	V_{corr} (promedio) (mpy)	Tipo de corrosión	i_{corr} (promedio) (Acm^{-2})	V_{corr} (promedio) (mpy)	Tipo de corrosión
LAG	4.52E-06	1.97	Mixta	2.26E-06	0.98	Mixta
LOG	3.94E-06	1.71	localizada	4.70E-07	0.20	Localizada
Estacionaria	4.06E-06	1.77	Mixta	1.91E-07 5.08E-07 2.51E-06	0.083 0.22 1.09	Localizada
Muerte celular	3.131E-06	1.36	Mixta	2.73E-06	1.19	Localizada

La densidad de corriente en el caso del control, disminuye mínimamente por la formación de productos de corrosión que se adhieren sobre la superficie del acero, por lo que la V_{corr} disminuye, el tipo de corrosión que presenta es mixta, aunque existen algunos puntos en el

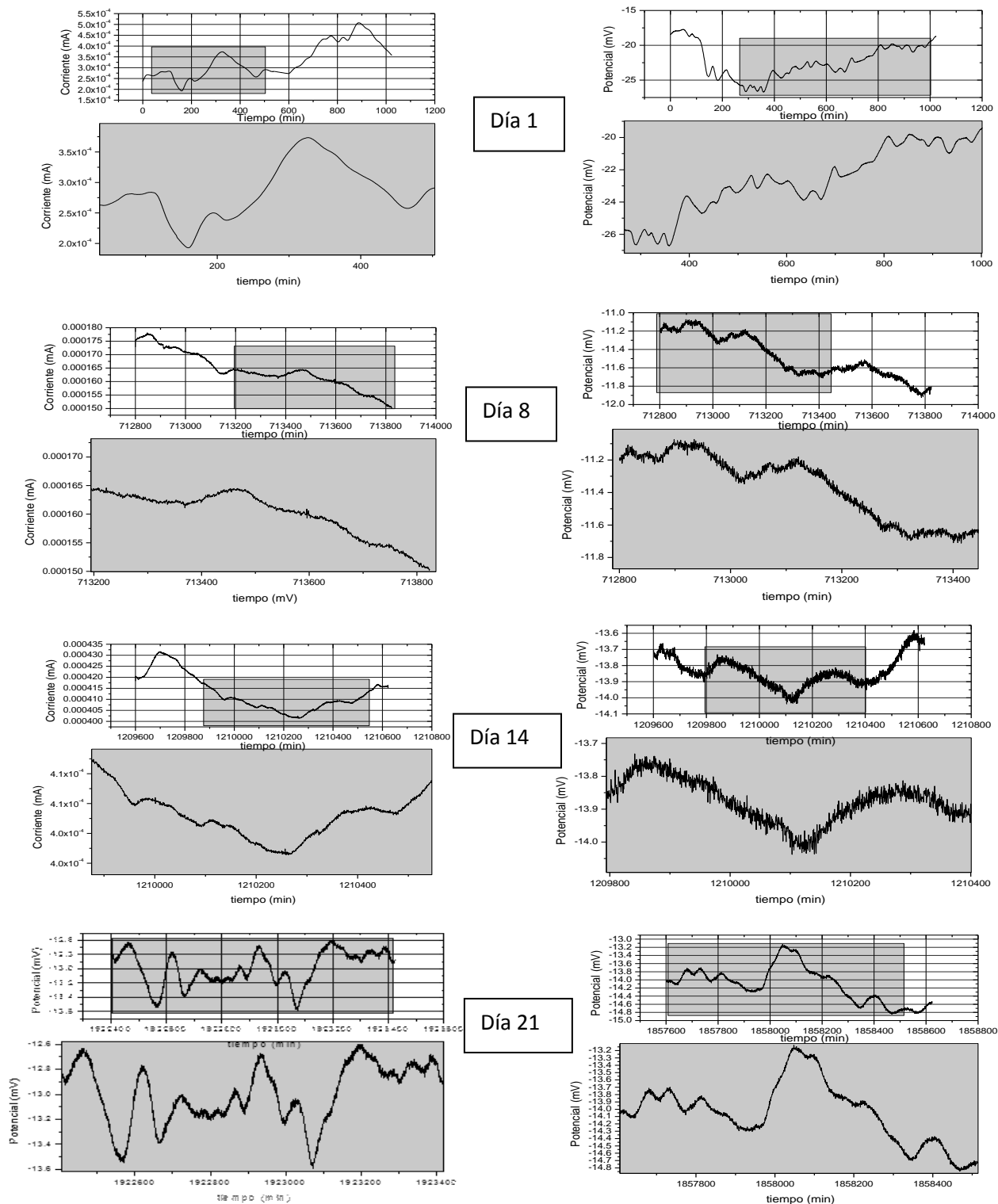
intervalo entre 70h y 320h que presentan corrosión localizada, que puede deberse a la actividad de reacción entre el sustrato y el agua de mar.

En presencia de *D. vulgaris*, la disminución de i_{corr} es debida a la formación de un biofilme bacteriano, que conforme crece la población bacteriana, la biopelícula va creciendo, generando una mayor resistencia sobre la interacción con el medio corrosivo. Cabe señalar que cuando se suscitan rupturas en el biofilme o pérdida de adherencia de éste con el sustrato metálico, ocasionan que la i_{corr} aumente.

Al inicio del ensayo (fase LAG) el tipo de corrosión tiende a ser mixta con V_{corr} de 0.98mpy. En la fase LOG la i_{corr} disminuye, pero IL registra corrosión localizada, por lo que este sistema aun cuando la V_{corr} disminuya, no significa que el daño en el sustrato metálico sea menor.

La información obtenida por IL y Rn puede establecer la influencia metabólica de la bacteria a través de la estructura del biofilme ya sea homogéneo o heterogéneo, ya sea restringiendo o acelerando el transporte de especies químicas a través del MPE, o bien dificultando el acceso de sustancias como biocidas o alterando la concentración o acción de inhibidores de corrosión.

Los registros de corriente y potencial al ser examinados visualmente (figura 5.27) muestran la actividad del sistema, que se ve reflejada en los valores de la amplitud de las fluctuaciones de los registros de corriente, ya que a una mayor amplitud de la oscilación indica una alta actividad, en cambio a una baja amplitud pueden confirmarse situaciones de pasividad. En el día 1 la actividad es baja, ya que presentó fluctuaciones de corriente de menor amplitud que se corrobora con los valores bajos de potencial de corrosión. En comparación con los días 8, 14 y 21, las fluctuaciones en corriente son de mayor amplitud y los registros de potencial de corrosión son más positivos que en el primer día.



5.27. Registros de corriente y potencial representativos del comportamiento del acero AISI 1018 en agua de mar sintética en presencia de *D. vulgaris*, en diferentes tiempos (1, 8 14 y 21 días) a $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

5.3.2. *Desulfovibrio vulgaris* en medio NACE

En el caso del medio NACE (ver figura 5.28), los valores de IL indican que al estar presente *D. vulgaris*, se presenta corrosión mixta en la fase LAG, mientras en la fase LOG, estacionaria y la fase de muerte celular corrosión localizada. Los decaimientos y aumentos prolongados de IL que se suscitan en la fase LOG, pueden deberse a la pérdida de adherencia del biofilme, y a la rápida regeneración de la biopelícula formada por la BSR.

En la fase de muerte celular, la rapidez de recuperación del biofilme es más lenta que en la fase estacionaria, ya hay una disminución de la cantidad de bacterias que generen metabolitos que actúan sobre el sustrato metálico. Al haber una mayor población bacteriana, el biofilme se forma con mayor rapidez, la velocidad de corrosión disminuye, pero IL (ver tabla 5.14) indica que en esta región se presenta corrosión localizada.

Tabla 5.14. Intervalo de IL y Valores promedio de Rn del acero AISI 1018 en presencia y ausencia de *D. vulgaris*, en medio NACE a 37°C±2°C

Fase de crecimiento	Control		<i>Desulfovibrio vulgaris</i>	
	Intervalo del Índice de localización (IL)	Valores promedio de Resistencia en ruido (Rn) Ω *cm ²	Intervalo Índice de localización (IL)	Valores promedio de Resistencia en ruido (Rn) Ω *cm ²
LAG	0.1-0.056	16546	0.098-0.13	17739
LOG	0.013-0.056	2600	0.015-0.932	3473
Estacionaria	0.023-0.145	4200	0.0125-0.96	96804
Muerte celular	0.412-0.57	6200	0.123-0.312	12400

Al formarse la barrera biológica sobre el sustrato metálico, se empieza a limitar la interacción del medio con la superficie del acero, provocando una disminución de la velocidad de corrosión como se muestra en la tabla 5.15; sin embargo en este caso la Rn no es conveniente utilizarla para calcular la velocidad de corrosión, dado que ésta es localizada.

Tabla 5.15. i_{corr} y V_{corr} promedio del acero AISI 1018 en presencia y ausencia de *D. vulgaris*, en medio NACE a 37°C±2°C

Fase de crecimiento	Control			<i>Desulfovibrio vulgaris</i>		
	i_{corr} promedio (Acm ⁻²)	V_{corr} promedio (mpy)	Tipo de corrosión	i_{corr} promedio (Acm ⁻²)	V_{corr} promedio (mpy)	Tipo de corrosión
LAG	2.0 E-06	0.87	Mixta	1.862E-06	0.81	Mixta
LOG	1.27 E-05	5.54	Mixta	9.07E-07	0.26	localizada
Estacionaria	7.88 E-06	3.43	Mixta	1.16E-06	0.53	localizada
Muerte celular	5.34 E-06	2.33	localizada	2.67E-06	1.23	localizada

El IL en ausencia de *D. vulgaris*, indica que sobre el sustrato metálico existe corrosión del tipo mixta en casi todo el ensayo, solamente al finalizar IL indica una tendencia a presentar corrosión localizada, ya que los valores tienden a 1.

Los valores de Rn en presencia de la BSR (ver figura 5.29), pueden explicar la evolución del biofilme. Cuando se empieza a formar la biopelícula en las fases LAG y LOG, los valores de Rn empiezan a aumentar hasta llegar a un máximo en la fase estacionaria, que indica que en el transcurso del tiempo la película crecía, o bien se volvía más homogénea. Al romperse ésta, genera una caída en los valores de Rn, pero restablecía rápidamente observándose nuevamente un incremento de Rn, pero ahora estos valores no alcanzan a registrar los obtenidos cuando el biofilme era más estable. Es importante señalar que este suceso se produce en tres ocasiones más durante el tiempo restante del ensayo, como resultado, los valores de Rn han bajado un orden de magnitud pero son estables, de tener valores por encima de 10^5 se registran ahora por debajo de 10^4 , considerándose que el biofilme desarrollado es heterogéneo. Esta condición se corrobora al relacionar los valores de Rn con los de IL en esta etapa, si el área donde se formó el biofilme es menor, Rn disminuye, mientras que IL al registrar corrosión localizada, que puede representarse por las zonas de contacto entre el electrolito y el sustrato, en ausencia de la biopelícula.

Es importante señalar que la recuperación del biofilme en los rompimientos es más rápido que cuando se formó inicialmente, este es debido a que inicialmente la BSR pasó por varias etapas de crecimiento (acondicionamiento, crecimiento exponencial y fase estacionaria), generando la modificación necesaria en el sustrato metálico para el crecimiento del biofilme, en cambio, después de cada rompimiento ya existía esta modificación superficial (formación de productos de corrosión y de diferentes metabolitos excretados por las bacterias), reduciendo el tiempo del crecimiento de la película, pero también afecta a la homogeneidad de ésta puesto que al final ya no se registra la adherencia del biofilme, sino únicamente se registra la afectación de la corrosión generada por las condiciones ambientales sobre el sustrato (ver figura 5.30).

Los registros de corriente y potencial muestran una actividad que se manifiesta en la amplitud de las fluctuaciones de corriente, además de que el potencial aumenta conforme pasa el tiempo de exposición (figura 5.31). En el primer día hay una baja actividad, mientras que para los días 8, 14 y 21 los potenciales son más positivos y la amplitud de las señales de corriente son mayores, lo que indica la formación del biofilme.

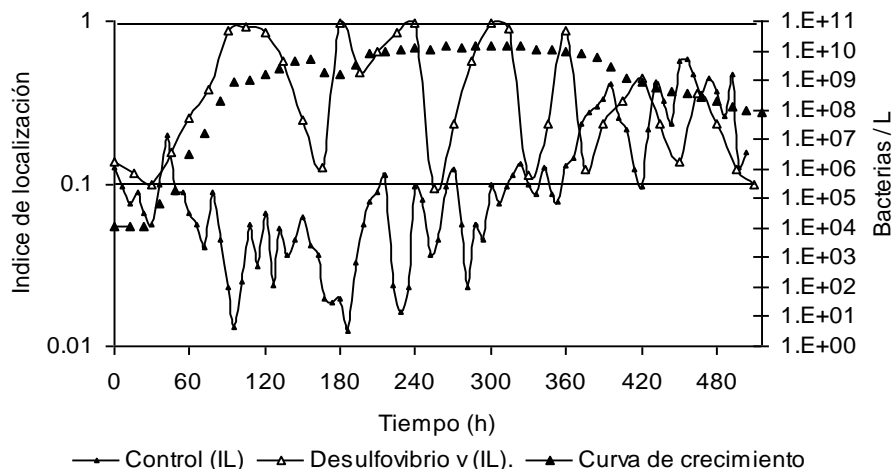


Figura 5.28. Índice de localización del acero AISI 1018 en presencia y ausencia de *D. vulgaris* inmerso en medio NACE a $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$

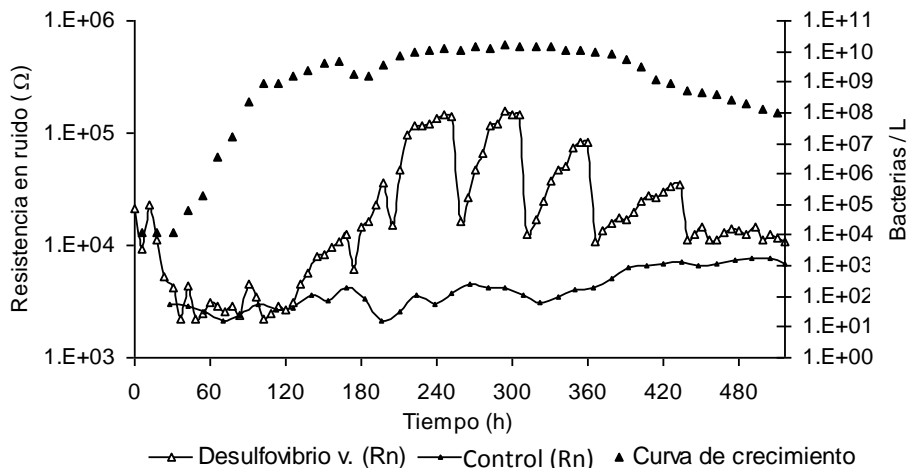


Figura 5.29. Resistencia en ruido del acero AISI 1018 en presencia y ausencia de *Desulfovibrio vulgaris* inmerso en medio NACE a $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$.

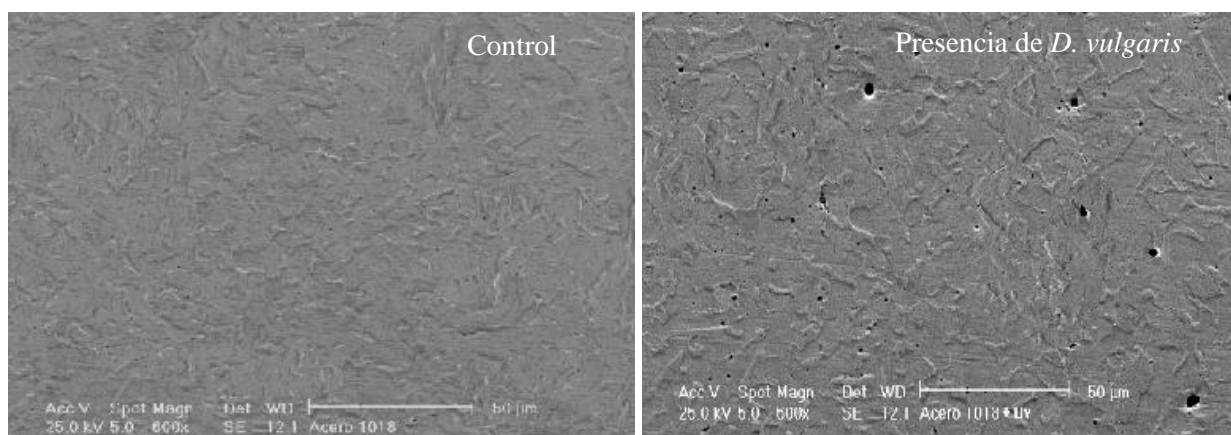
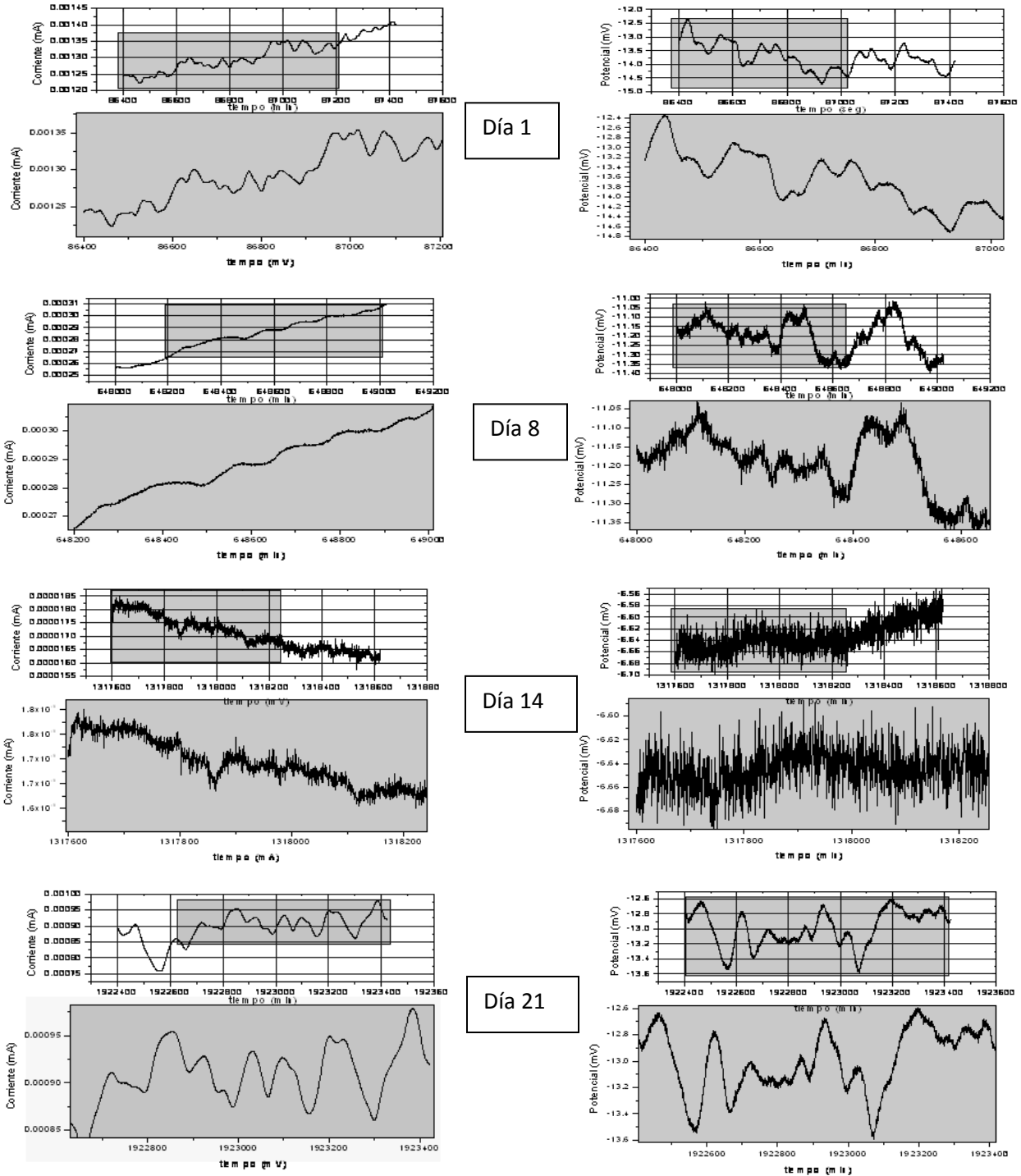


Figura 5.30. Micrografía del acero AISI 1018 en ausencia y presencia de *D. vulgaris* inmerso en medio NACE a $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$



5.31. Registros de corriente y potencial representativos del comportamiento del acero AISI 1018 en medio NACE en presencia de *D. vulgaris*, en diferentes tiempos (1, 8 14 y 21 días) a $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$.

5.3.3. *Desulfovibrio vulgaris* en medio Posgate

En la tabla 5.16 se muestra el IL en ausencia de *D. vulgaris* (control) en medio Posgate, donde la corrosión es mixta, aunque en algunas regiones (al finalizar la fase estacionaria y al comenzar la fase de muerte celular) el tipo de corrosión es homogénea, las cuales presentan velocidades de corrosión promedio de 2.7mpy. Al estar presente la BSR, solamente la fase LAG presenta un ataque uniforme con una V_{corr} de 2.9mpy, mientras que en las demás fases de crecimiento la V_{corr} disminuye (1.63-0.98mpy) presentando un ataque que tiende a ser localizado.

Tabla 5.16. Valores promedio de i_{corr} y V_{corr} del acero AISI 1018 en presencia y ausencia de *D. vulgaris*, en medio Posgate a $37^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$

Fase de crecimiento	Control			<i>Desulfovibrio vulgaris</i>		
	i_{corr} Promedio (Acm ⁻²)	V_{corr} Promedio (mpy)	Tipo de corrosión	i_{corr} Promedio (Acm ⁻²)	V_{corr} Promedio (mpy)	Tipo de corrosión
LAG	6.77E-06	2.95	Mixta	6.86E-06	2.99	Mixta
LOG	6.16E-06	2.68	Mixta	3.75E-06	1.63	Localizada
Estacionaria	6.09E-06	2.65	Mixta	2.25E-06	0.98	Localizada
Muerte celular	6.59E-06	2.87	Mixta	2.58E-06	1.12	Localizada

En la figura 5.34 se observa las del ataque generado por el medio Posgate y por la presencia de *D. vulgaris* en el acero AISI 1018, donde se pone de manifiesto que la presencia de la bacteria favorece a la propagación de ataque localizado sobre el sustrato metálico como lo indica IL, aun cuando la actividad electroquímica disminuye como demuestra el comportamiento de R_n (figura 5.33). El medio Posgate aun cuando no incorpora una acción corrosiva en el sistema y solamente actúa como medio nutricional en el crecimiento de *D. vulgaris* promueve cambios sobre el mecanismo de corrosión, puesto que inicialmente presenta una corrosión uniforme, que posteriormente el tipo de corrosión cambia a localizada, debido a los productos de corrosión originados por la formación de productos de corrosión y productos excretados por la BSR, las cuales al aumentar el crecimiento bacteriano forman un biofilme sobre el sustrato metálico.

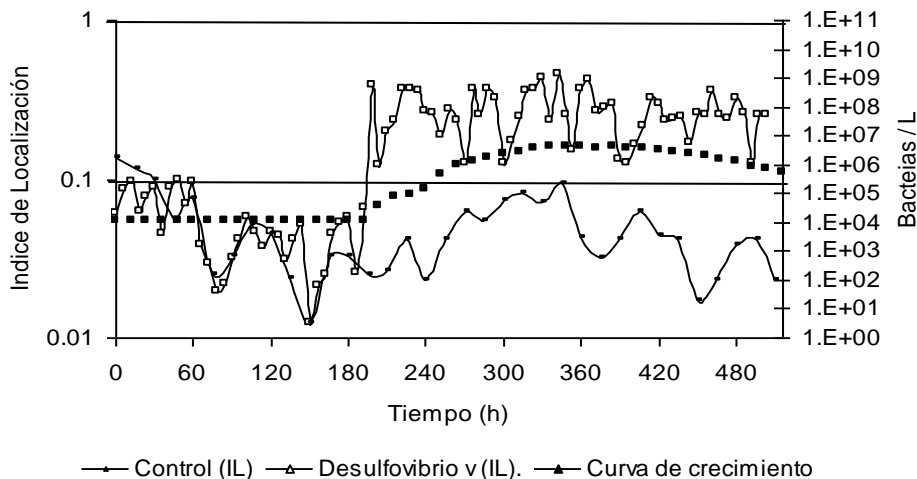


Figura 5.32. Índice de localización del acero AISI 1018 en presencia y ausencia de *D. vulgaris* inmerso en medio Posgate $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$

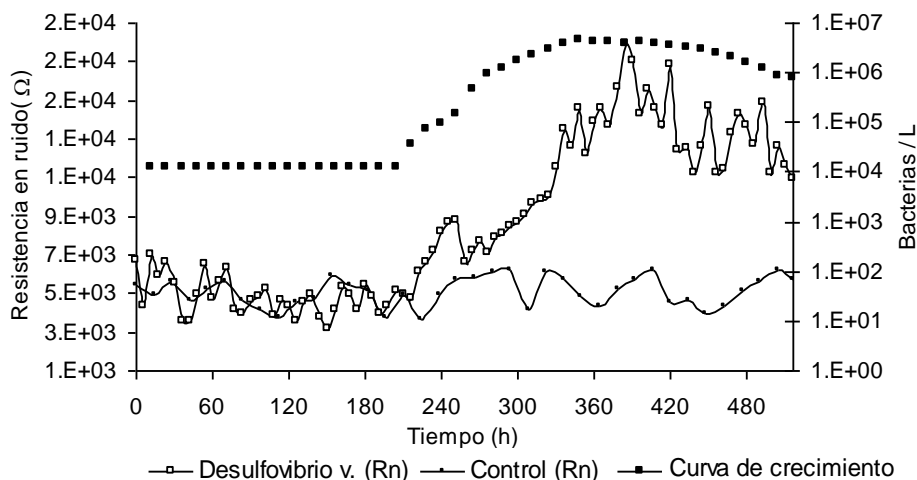


Figura 5.33. Resistencia en ruido del acero AISI 1018 en presencia y ausencia de *D. vulgaris* inmerso en medio Posgate a $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$.

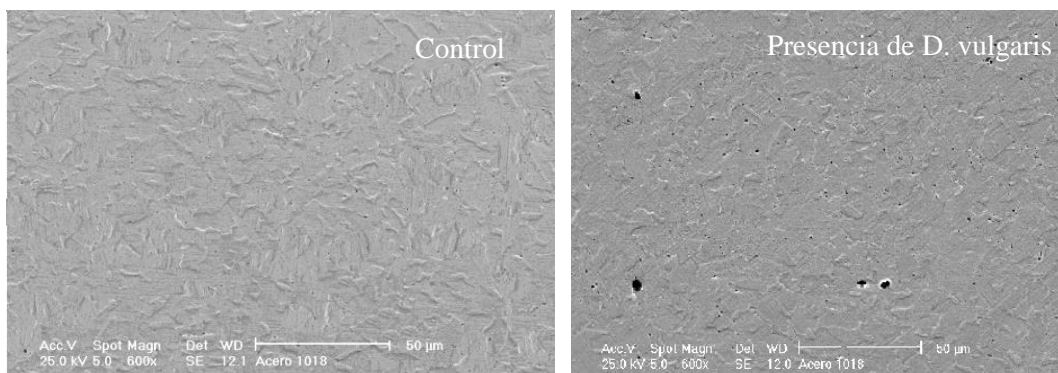


Figura 5.34. Micrografía del acero AISI 1018 en ausencia y presencia de *Desulfovibrio vulgaris* inmerso en medio Posgate a $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$

5.3.4. *Desulfovibrio vulgaris* en Agua de mar en presencia de 100ppm de IM

Al adicionar IM al sistema *D. vulgaris*-agua de mar sintética, al inicio se genera un efecto sobre el crecimiento bacteriano como se analizó en el apartado 5.2.1. En agua de mar sintética, la secuencia de la integración del inhibidor de corrosión y la BSR sobre el sustrato metálico, se lleva a cabo en 4 etapas:

Etapa 1. Adhesión del inhibidor e inoculación de la bacteria.

Etapa 2 Crecimiento bacteriano y adhesión de IM sobre el sustrato metálico.

Etapa 3. Adhesión de MPE (formación inicial del biofilme).

Etapa 4. Desarrollo del biofilme.

En las figuras 5.35 y 5.36 se muestran los valores de IL y Rn del sistema al cual se inocula *D. vulgaris* antes de agregar 100 ppm de IM (*D. vulgaris*+Inh) y del sistema en que se agrega 100 ppm de IM antes de *inocular D. vulgaris* (Inh+*D. vulgaris*).

Los valores de Rn (ver tabla 5.17) registrados en la fase LAG para ambos sistemas no presentan cambios notorios. En la fase LOG para *D. vulgaris*+Inh los valores de Rn aumentan conforme aumenta el crecimiento bacteriano, mientras que para Inh+*D. vulgaris* presenta una cantidad considerable de perturbaciones conforme va creciendo la población bacteriana, donde se puede concluir que la presencia del inhibidor sobre la superficie modifica sensiblemente el crecimiento bacteriano volviéndolo estable.

La fase LOG comienza en un periodo de tiempo más corto en el sistema *D. vulgaris*+Inh, presentando un crecimiento bacteriano mayor que Inh+*D. vulgaris*. Se puede establecer que una parte de IM actúa como inhibidor de corrosión y otro como nutriente. Para Inh+*D. vulgaris* no se observa la conducta inhibidora de IM, ya que presenta una gran cantidad de fluctuaciones que van aumentando su magnitud conforme transcurre el tiempo, estableciendo que IM se va agotando y que solamente actuó como nutriente.

Al iniciar la fase estacionaria ambos sistemas presentan una estabilidad en Rn, conforme aumenta el tiempo se van presentando fluctuaciones que al final de la prueba son similares, lo cual implica que se ha agotado IM. Los valores de IL para ambos casos (figura 5.36) muestran corrosión localizada y mixta en las tres fases de crecimiento. Este comportamiento es debido a la adherencia del biofilme formado en el sustrato metálico, puesto que así como este se formaba en el sustrato, éste se desprendía.

Tabla 5.17. Intervalo de IL y Valor promedio de Rn del acero AISI 1018 en presencia y ausencia de *D. vulgaris*, en agua de mar a 37°C±2°C, usando 100ppm de imidazolina como inhibidor de corrosión.

Fase de crecimiento	Intervalo (IL)		Promedio de (Rn) Ω *cm ²	
	<i>D. vulgaris</i> + IM	IM + <i>D. vulgaris</i>	<i>D. vulgaris</i> + IM	IM + <i>D. vulgaris</i>
LAG	0.058 – 0.355	0.027 – 0.35	1575	2389
LOG	0.0074 – 0.02	0.0084 -0.56	21076	14496
Estacionaria	0.011 – 0.311	0.0075 – 0.6	35011	24502

Tabla 5.18. Valores promedio de i_{corr} y V_{corr} del acero AISI 1018 en presencia y ausencia de *D. vulgaris*, en agua de mar a 37°C±2°C, usando 100ppm de imidazolina como inhibidor de corrosión.

Fase de crecimiento	i_{corr} Promedio (Acm ⁻²)		V_{corr} Promedio (mpy)	Tipo de corrosión	Tipo de corrosión
	<i>D. vulgaris</i> + IM	IM + <i>D. vulgaris</i>			
LAG	2.10E-05	1.385-05	9.166	Localizada y mixta	Localizada y mixta
LOG	1.57E-06	2.28E-06	0.685	Localizada y mixta	Localizada y mixta
Estacionaria	9.45E-07	1.35E-06	0.412	Localizada y mixta	Localizada y mixta

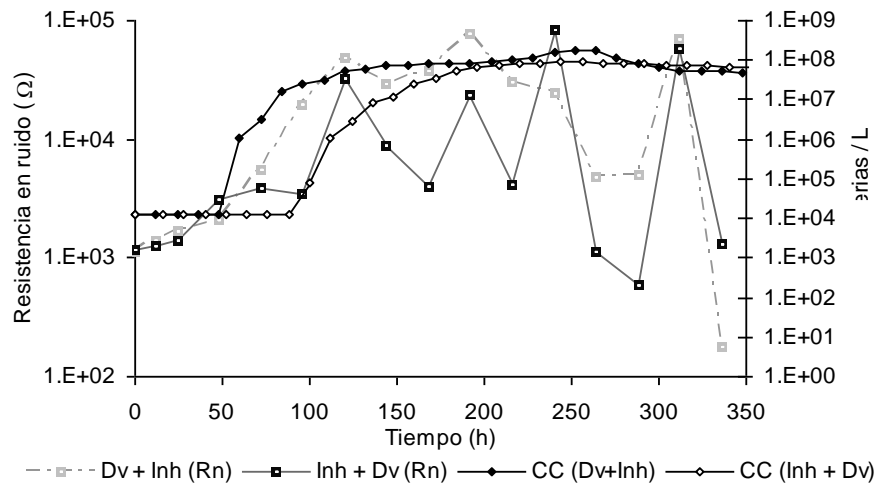


Figura 5.35 Resistencia en ruido del acero AISI 1018 en presencia de *D. vulgaris*, inmerso en agua de mar sintética a una temperatura de 37°C±2°C en presencia de 100 ppm de imidazolina.

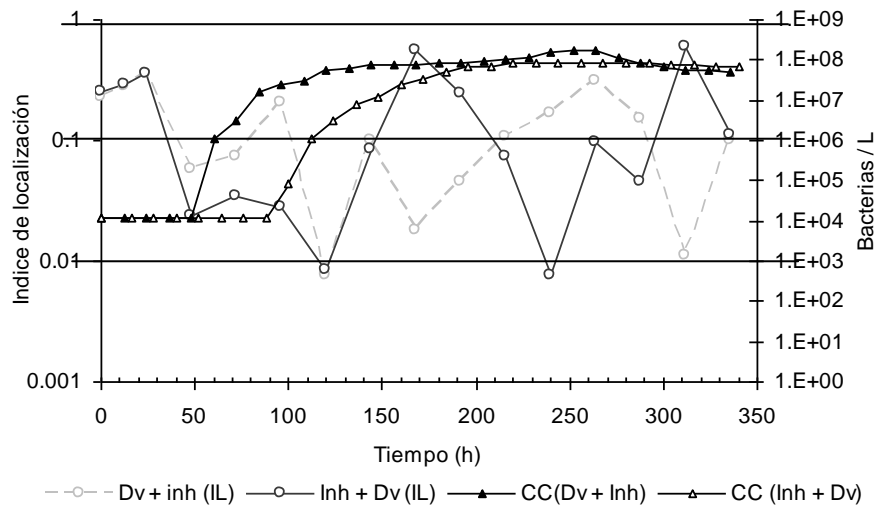


Figura 5.36. Índice de localización del acero AISI 1018 en presencia *D. vulgaris* inmerso en agua de mar sintética a $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ en presencia de 100 ppm de imidazolina.

5.3.5. *Desulfovibrio vulgaris* en medio NACE en presencia de 100 ppm de IM

Los parámetros de Rn y IL de los sistemas *D. vulgaris*+Inh e Inh+*D. vulgaris* en medio NACE en presencia de la imidazolina (ver figuras 5.37 y 5.38), presentan un comportamiento similar al presentado al utilizar agua de mar sintética, ya que para el sistema *D. vulgaris*+Inh los valores de Rn aumentan conforme la población bacteriana crece, como se observa en las fases LAG y LOG, aun en la fase estacionaria los valores se incrementan, por lo que IM nuevamente cumple dos funciones inhibe la corrosión y cumple la función de medio nutritivo, aunque no es asimilada rápidamente como en el caso del sistema en agua de mar sintética. En cambio para el sistema Inh+*D. vulgaris* solamente en las fases LAG y LOG Rn aumenta conforme la población bacteriana crece, mientras que en la fase estacionaria los valores de Rn presentan fluctuaciones, indicando que se ha agotado IM.

Tabla 5.20. Intervalo de IL y Valor promedio de Rn del acero AISI 1018 en presencia y ausencia de *D. vulgaris*, en medio NACE a $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$, usando 100ppm de imidazolina como inhibidor de corrosión.

Fase de crecimiento	Intervalo del Índice de localización (LI)		Valor promedio de Resistencia en ruido (Rn) $\Omega \cdot \text{cm}^2$	
	<i>D. vulgaris</i> + inh	Inh + <i>D. vulgaris</i>	<i>D. vulgaris</i> + Inh	Inh + <i>D. vulgaris</i>
LAG	0.22 – 0.27	0.135 – 0.225	2512	20873
LOG	0.20 – 0.88	0.184 -0.44	27616	49836
Estacionaria	0.35 – 0.98	0.55 – 0.96	147185	74984

Tabla 5.21. Valores promedio de I_{corr} y V_{corr} del acero AISI 1018 en presencia y ausencia de *D. vulgaris*, en medio NACE a $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$, usando 100ppm de imidazolina como inhibidor de corrosión.

Fase de crecimiento	Valor promedio de I_{corr} (A/cm ²)		D. vulgaris + Inh	Tipo de corrosión	Valor promedio de V_{corr} (mpy)		Tipo de corrosión
	D. vulgaris + Inh	Inh + D. vulgaris			Inh + D. vulgaris		
LAG	1.311E-05	1.53E-6	5.72	Localizada	0.66	Localizada	
LOG	1.198E-06	1.39E-6	0.52	Localizada	0.60	Localizada	
Estacionaria	2.249E-07	2.61E-7	0.098	Localizada	0.11	Localizada	

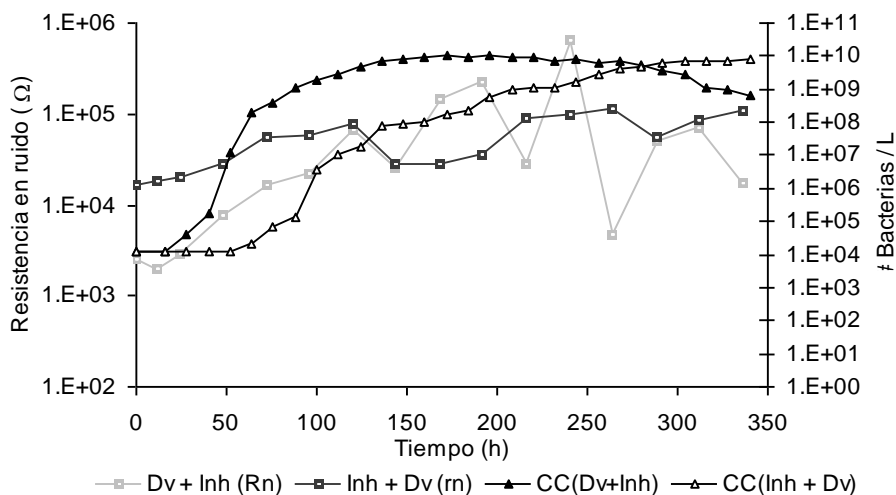


Figura 5.37. Resistencia en ruido del acero AISI 1018 en presencia de *D. vulgaris*, inmerso en medio NACE a una temperatura de 37°C±2°C en presencia de 100 ppm de imidazolina.

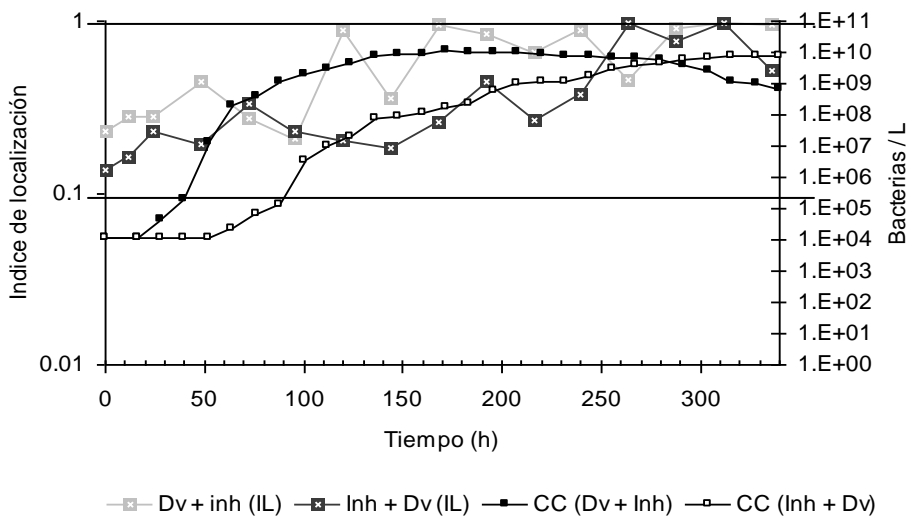


Figura 5.38. Índice de localización del acero AISI 1018 en presencia *D. vulgaris* inmerso en medio NACE a 37°C±2°C en presencia de 100 ppm de Imidazolina.

5.3.6. *Desulfovibrio vulgaris* en medio Posgate en presencia de 100 ppm de imidazolina

Los valores de Rn (ver figura 5.39), se incrementan conforme crece la población bacteriana, éstos presentan el mismo orden de magnitud como se observa en la tabla 5.22. En primera instancia en ambos casos, la presencia *D. vulgaris* no causa efecto significativo sobre la acción de IM, pero como se mencionó anteriormente al crecer la población de la bacteria aumenta Rn.

El índice de localización generado por ambos sistemas indica que al inicio presenta un ataque en el sustrato metálico del tipo mixto, mientras que conforme transcurre la prueba, el ataque tiende a ser localizado (ver figura 5.40), aun cuando la velocidad de corrosión disminuye como se observan en la tabla 5.23., como es el caso de la fase LAG para el sistema *D. vulgaris*+Inh.

Tabla 5.22. Intervalo de IL y Valor promedio de Rn del acero AISI 1018 en presencia y ausencia de *D. vulgaris*, en medio NACE a 37°C±2°C, usando 100 ppm de imidazolina como inhibidor de corrosión.

Fase de crecimiento	Índice de localización (LI)		Resistencia en ruido (Rn) Ω *cm ²	
	D. vulgaris + inh	Inh + D. vulgaris	D. vulgaris + Inh	Inh + D. vulgaris
LAG	0.066 -0.096	0.069 - 0.21	7433	10077
LOG	0.125 - 0.592	0.15 - 0.65	54358	57581
Estacionaria	--	--	--	--

Tabla 5.23. Valores promedio de I_{corr} y V_{corr} del acero AISI 1018 en presencia y ausencia de *D. vulgaris*, en medio NACE a 37°C±2°C, usando 100 ppm de imidazolina como inhibidor de corrosión.

Fase de crecimiento	I _{corr} (Acm ⁻²)		V _{corr} (mpy)			
	D. vulgaris + Inh	Inh + D. vulgaris	D. vulgaris + Inh	Tipo de corrosión	Inh + D. vulgaris	Tipo de corrosión
LAG	4.454E-06	3.28E-06	1.94	Mixta	1.43	Mixta
LOG	6.098E-07	5.74E-07	0.26	Localizada	0.25	Localizada
Estacionaria	--	--	--	--	--	--

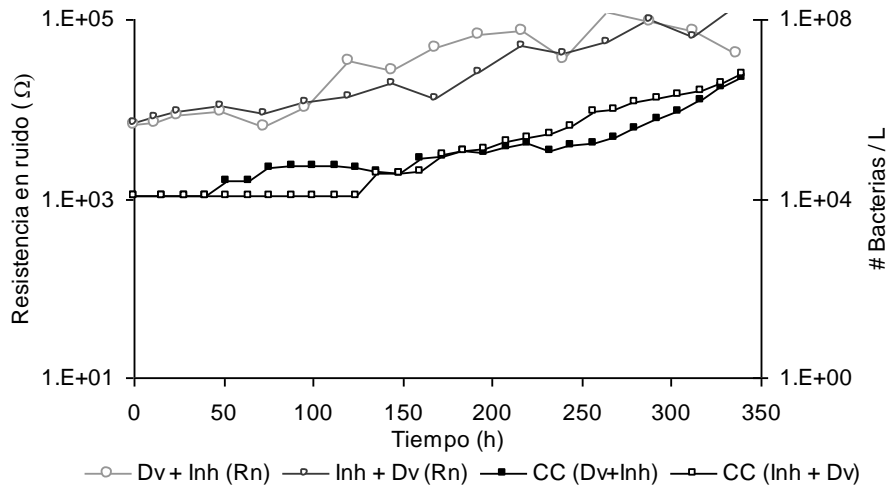


Figura 5.39. Resistencia en ruido del acero AISI 1018 en presencia de *D. vulgaris*, inmerso en medio Posgate a una temperatura de $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ en presencia de 100 ppm de imidazolina.

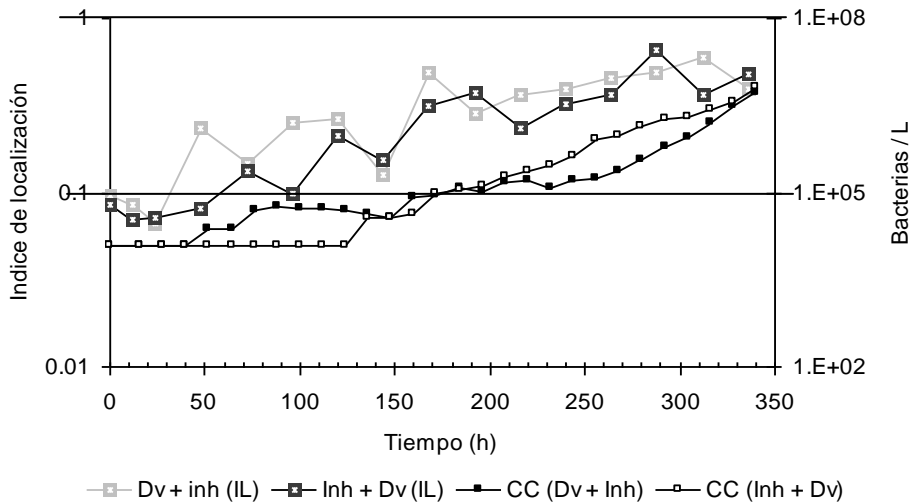


Figura 5.40. Índice de localización del acero AISI 1018 en presencia *D. vulgaris* inmerso en medio Posgate a $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ en presencia de 100 ppm de imidazolina.

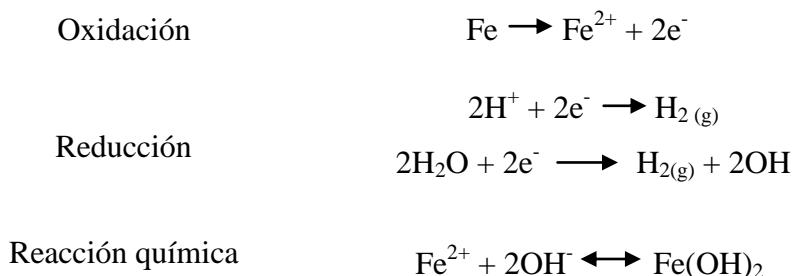
IL y Rn son herramientas que pueden establecer el comportamiento de sistemas frente a la integración de elementos en un sistema dado, ya que ellas son capaces de registrar la acción 154 ocasiona tanto la incorporación de sustancias inhibitoras como es el caso de IM y la presencia de bacterias como la *Desulfovibrio vulgaris*, permitiendo responder conjeturas sobre los acontecimientos que se presentan. Por tanto la utilización de estos parámetros generados por la técnica de ruido electroquímico son de gran ayuda en el entendimiento de los procesos de

corrosión que se generan en un sistema dado, como es el caso de los que se estudiaron en este trabajo de investigación.

La técnica de ruido electroquímico puede establecer la afectación provocada al agregar un compuesto orgánico o bien un microorganismo a un sistema dado, observando mediante los parámetros de IL y Rn los cambios provocados por el simple hecho de agregar los componentes en distinto orden, de esta manera puede establecerse distintas metodologías para el control de la corrosión.

5.4. Mecanismo de corrosión para acero AISI 1018 bajo condiciones anaerobias.

El mecanismo de corrosión generalmente aceptado para superficies metálicas en presencia de agua de mar, consiste en una reacción anódica la cual origina principalmente la disolución del acero, mientras que la reacción de reducción del oxígeno disuelto, promueve la formación de iones hidróxido. En este trabajo no se considera esta reacción catódica, ya que se burbujeó nitrógeno para conferir condiciones necesarias para el desarrollo de *D. vulgaris*; de esta manera sólo el agua y los protones podrán actuar en esta reacción catódica. La reacción de media celda catódica del proceso de corrosión está dada por la reducción de los protones y/o del agua. Por lo que las reacciones propuestas que intervienen durante este proceso son las siguientes:



Las reacciones propuestas se representan en la figura 5.41, donde se ejemplifica el proceso de corrosión en el medio de trabajo (sin la presencia de *D. vulgaris*), donde se considera la formación de una película de productos de corrosión. La presencia de las diferentes especies iónicas del medio de trabajo, la reducción de los diferentes iones metálicos y la oxidación de Fe así como la presencia de N₂, generan un medio muy agresivo para el acero.

la cual se activa mediante la formación de microceldas galvánicas de corrosión. La segunda etapa de equilibrio químico y adaptación celular donde el material se ennoblece por la formación de sulfuro de hierro (pirita), y la tercera etapa controlada por un proceso corrosivo localizado, el cual genera rompimiento físico de la película formada, dejando el metal base activo frente a un cátodo muy grande [186].

Al adicionar la *BSR* al sistema y transcurrido un tiempo determinado para que empiece a formarse el biofilme sobre la superficie del acero AISI 1018, es visualmente notable la formación de una película de color negro. Esta película está formada por Mackinawita (FeS) proveniente de otros sulfuros de hierro como es el caso de Pirita, Esmetita y Greigita mediante un proceso de sulfuración vía electroquímica, bajo las condiciones reductoras en presencia de la *BSR*. Cabe señalar que se da inicio al metabolismo de las bacterias produciendo iones sulfuro, con formación de átomos de hidrógeno que logran permear entre los espacios intercristalinos del material. En esta etapa el proceso está controlado principalmente por corrosión localizada generada galvánicamente, pero generalizada en toda la superficie; por lo que CIM es mínima. Los efectos galvánicos entre los productos de sulfuro de hierro y la superficie metálica, al igual que la sulfuración predominan. Así, las reacciones químicas que controlan el proceso corrosivo inicialmente se muestran en la tabla 5.24.

Tabla 5.24. Mecanismos propuestos de la corrosión inducida por *D. vulgaris*. (Etapa 1)

Etapa 1. Inicio de la película de sulfuro por adsorción y corrosión	
Sustrato metálico	$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \text{ (galvánica predomina)}$ $\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{HS}^- + \text{H}^+ \text{ (a pH:7.5, predomina el HS}^-)$ $\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\text{Fe} + \text{HS}^- \longrightarrow \text{FeS} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \text{ (acción microbiana)}$
Seno de la solución	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \text{ (Permeación)}$ $\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- \longrightarrow \text{FeS} + \text{H}^+ \text{ (reacción química)}$

En la segunda etapa la formación de la película ennoblece ligeramente el sustrato metálico, y está conformada por Mackinawita, Pirita, Marcasita y Greigita entre mezclados con el material polimérico extracelular, predominando Pirita [186]. En esta etapa lo que mayormente sucede es la corrosión bacteriana y la estabilización de la película. Así esta etapa podría estar controlada por las reacciones que se encuentran en la tabla 5.25.

Tabla 5.25. Mecanismos propuestos de la corrosión inducida por *D. vulgaris*. (Etapa 2)

Etapa 2. Formación de la película	
Sustrato metálico	$\text{Fe} + \text{HS}^- \rightarrow \text{FeS} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \text{ (microbiana)}$ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ $3\text{FeS} + \text{HS}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{S}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\text{FeS} + \text{HS}^- \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$

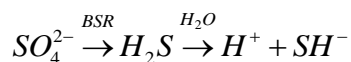
Al formarse la película, el pH empieza a disminuir producto de CIM del acero en presencia de HS^- ; lo cual hace que la Pirita se reduzca a Mackinawita y el metal sea corroído severamente mostrando una morfología de ataque localizado, el cual se magnifica por el desprendimiento o agrietamiento de la Mackinawita, y la subsecuente corrosión galvánica generada entre el metal y los productos de sulfuro de hierro constituido por Mackinawita, Pirita, Esmitita, Marcasita, Greigita, Troilita y Pirrotita (catódicos con respecto al material base). El crecimiento bacteriano hace que se genere suficiente H_2S para que la corrosión se acelere sin ocurrir la absorción de hidrógeno atómico. Localmente las reacciones que pueden ocurrir en esta etapa se muestran en la tabla 5.26 [186].

Tabla 5.26. Mecanismos propuestos de la corrosión inducida por *D. vulgaris*. (Etapa 3)

Etapa 3. Desprendimiento de películas o productos de corrosión	
Sustrato metálico	$\text{FeS}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{FeS} + \text{HS}^-$ $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \text{ (galvánica)}$ $\text{Fe} + \text{HS}^- \rightarrow \text{FeS} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \text{ (microbiana)}$ $7\text{FeS} + \text{HS}^- \rightarrow \text{Fe}_7\text{S}_8 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Seno de la solución	$\text{H}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}^{2-} \text{ (sin permear)}$

En el caso de los otros dos medios utilizados también se forma sobre el sustrato metálico la Pirrotita, de acuerdo a Matilde Fernández [186]. La diferencia radica en el periodo de aparición de ésta, ya que en el medio NACE aparece más pronto (120h), seguida por la formada en agua de mar (180h) y finalmente la del medio Posgate (240h). Cabe hacer mención que cuando se observan los desprendimientos del biofilme o en las gráficas de R_n vs t (ver incisos 5.3.1, 5.3.2 y 5.3.3), los valores de R_n se encuentran en un intervalo entre $5.E+03$ y $4E+04$ ohms, resultados similares a los obtenidos en ausencia de la biopelícula.

El desprendimiento de la película de sulfuro de hierro (pierrotita, identificada por [186]) formada en la interface entre el sustrato metálico y el biofilme, puede deberse a la disolución de ésta, ya que al disminuir el pH interfacial a consecuencia del proceso respiratorio de *D. vulgaris*, como se muestra a continuación:



La película de FeS se disuelve, ya que ésta solo es estable a pH alcalinos. Otra causa del desprendimiento de la biopelícula, es que exista dentro del material polímero extracelular una disminución de proteínas, provocando que el sustrato metálico quede expuesto al medio corrosivo y al HS⁻ presente en la solución.

De acuerdo a los datos de ruido electroquímico de los sistemas en estudio, solamente el medio NACE y el agua de mar sintética (ver incisos 5.3.1 y 5.3.2) presentan desprendimientos del biofilme, este acontecimiento ocasiona que los valores de Rn disminuyan, aunque al tener una población de *BSR* alta, el biofilme nuevamente se desarrolla. Cabe señalar que el biofilme que se regenera, presentó valores de Rn menores a los originalmente se tenían, éste comportamiento se va suscitando en cada rompimiento, hasta llegar al punto que valores de Rn son similares a los control, indicando que no hay presencia de biofilme, únicamente una película delgada de FeS. En la figura 5.43 se muestra la superficie del acero AISI 1018 después de un periodo de prueba, observándose los productos de corrosión sobre la superficie del acero, aparentemente compacto y la evidencia de la presencia de *D. vulgaris* en el biofilme mediante MEB (1500X).

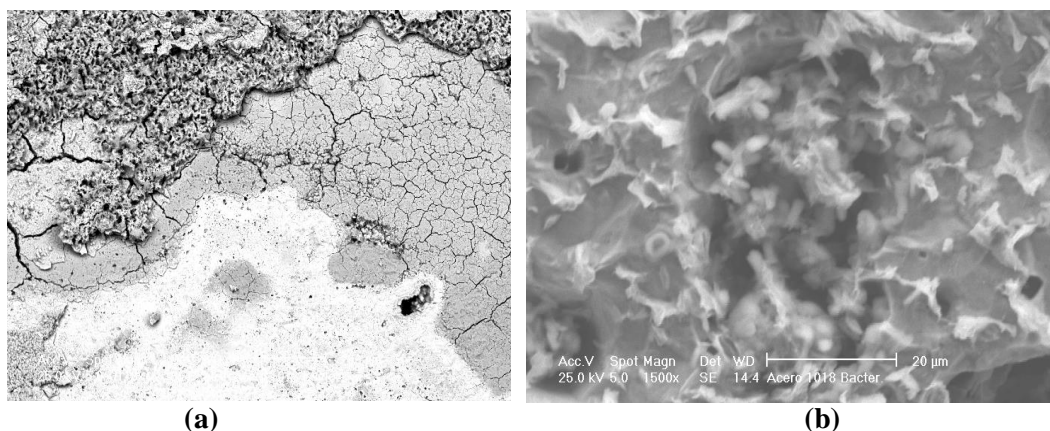


Figura 5.43. Superficie de una probeta de acero después de un periodo de prueba. (a) Productos de corrosión sobre la superficie del acero, aparentemente compacto. (b) Evidencia de la presencia de *D. vulgaris* en el biofilme mediante MEB (1500X).

5.6. Mecanismo de corrosión en presencia del inhibidor de corrosión y la BSR.

En el apartado 5.5 se estableció que el mecanismo de corrosión se llevó a cabo en tres etapas. En la primera se da el inicio de la formación del biofilme y de la película de sulfuro por adsorción, a su vez también la corrosión. En esta etapa se lleva a cabo el transporte/adsorción de BSR y FeS, empieza la transformación de productos por sulfuración, al igual que la corrosión galvánica y microbiana. En la segunda etapa se forma el biofilme el cual ocasiona un ennoblecimiento, se presenta una acidificación local provocada por *D. vulgaris*, se presenta la corrosión influenciada por la BSR por debajo del biofilme. En la tercera etapa después del crecimiento exponencial de las bacterias, se genera una fuerte acidificación de la interfase, se presenta la transición de Pirita a Mackinawita, la cual se desprende localmente, se acelera la corrosión galvánica y CIM, y no hay permeación de H₂ debido al material polimérico extracelular que lo impide.

Los mecanismos mencionados en el párrafo anterior también se llevan a cabo en presencia del inhibidor de corrosión, sin embargo se presenta un efecto a causa de este componente, que mediante los datos obtenidos con la técnica de ruido electroquímico, como se mencionó en los incisos 5.3.4, 5.3.5 y 5.3.6, permitió estimar la velocidad y discernir sobre los acontecimientos que ocurren sobre el sustrato metálico, cuando está presente la *D. vulgaris* y el inhibidor de corrosión. Cabe señalar que en estos ensayos la configuración experimental empleada para la medida de EN para registrar simultáneamente el ruido de corriente y el de potencial consistió en utilizar los tres electrodos de trabajo.

Este modo de registro presenta la ventaja de que no perturba externamente el sistema corrosivo, por lo que el sistema se mantiene en el potencial natural de corrosión. Además de que al usar un área de 2cm² en cada electrodo, fue suficientemente grande para detectar las fluctuaciones de las señales de ruido. De esta manera fue posible medir ruido electroquímico en sistemas asimétricos.

Tradicionalmente el cálculo de la eficiencia del inhibidor se realiza por técnicas electroquímicas como el de las curvas de polarización (inciso 5.1.3), y espectroscopía de impedancia electroquímica (inciso 5.1.5), donde se pueden obtener de una manera clara los mecanismos de inhibición. Sin embargo al estar presente un microorganismo, como *D. vulgaris*, afecta el desempeño del inhibidor, por ello se requieren técnicas que describan de manera detallada los sucesos que van aconteciendo en o los procesos de inhibición.

A fin de superar esta situación, existen métodos de simulación para evaluar el desempeño de inhibición o la exploración detallada del mecanismo de inhibición, así como la reactividad molecular [188,189]. Además de determinar la capacidad de las moléculas de inhibidor para donar o aceptar electrones parámetros de reactividad, tales como diferencia de energía entre HOMO y LUMO, potencial químico, dureza, suavidad y momento bipolar. El problema radica en el cálculo total de electrones, que aunque es exacto, solamente se aplica a sistemas con pocas moléculas, mientras que existen dificultades con sistemas que contienen cientos o incluso miles de átomos [109,191]. Hoy en día, estos sistemas son estudiados mediante la comparación de la simulación del quantum químico y de la mecánica molecular, ya que en la primera se realizan los cálculos atómicos totales, mientras que en la segunda se ejecutan los cálculos totales de electrones, de tal manera que se puede obtener el estado de adsorción de la película del inhibidor formada sobre la superficie metálica, a través de análisis de la configuración interfacial, entre la película y la superficie del metal y la energía de cohesión de la película.

Las moléculas de inhibidor son adsorbidas preferentemente sobre la superficie metálica con el anillo de la imidazolina unido a la superficie como se indica en la figura 5.44. El aumento de la longitud de la cadena alquídálica mejora la estabilidad de la adsorción de las moléculas inhibidoras, permitiendo la formación del compacto auto-montaje de membrana, lo cual provoca la eficiencia del inhibidor [192].

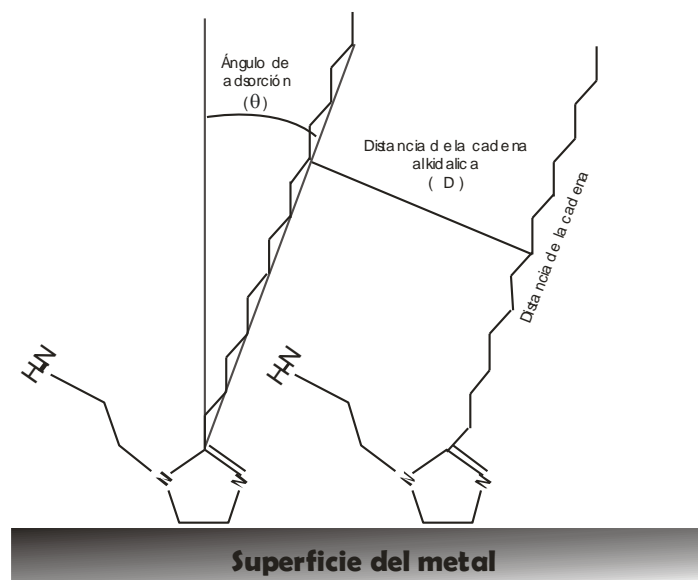


Figura 5.44. Diagrama esquemático de la adsorción de la imidazolina sobre el sustrato metálico, donde se observa el ángulo de adsorción y la distancia de la cadena alquídálica.

La energía de adsorción de una molécula de inhibidor sobre el sustrato metálico está dada por la siguiente ecuación:

$$E_{adsorción} = (E_{molécula} + E_{superficie}) - E_{total}$$

La energía de adsorción del inhibidor obtenida mediante las isothermas de Langmuir (inciso 5.1.5.2), atribuyen al proceso de quimiadsorción en los tres casos, ya que éstos se encuentran por encima de la energía de adsorción del agua (27.4 KJmol^{-1}). Este parámetro es importante ya que permite establecer si tiene una buena o mala eficiencia.

Acorde a la simulación de dinámica molecular, la interacción de la molécula del inhibidor de corrosión con la superficie del metal se vincula directamente con la energía cohesiva, el ángulo de adsorción y la distancia entre las cadenas alquidálicas [192]. Ya que se ha demostrado que al incrementarse la energía cohesiva y el ángulo de adsorción, aumenta la eficiencia del inhibidor, en cambio al aumentar la distancia entre las cadenas alquidálicas, disminuye ésta.

El cambio de ángulo se relaciona directamente con la cadena alquidálica, ya que al aumentar el tamaño de la cadena la variación del ángulo se reduce, beneficiando la interacción entre el inhibidor y la superficie metálica, esto hace que disminuya la vibración del anillo de la imidazolina, dando como resultado un aumento en la adsorción del inhibidor. Además mediante este tipo de simulaciones se ha encontrado que las moléculas de imidazolina son adsorbidas paralelamente sobre la superficie metálica, a pesar de la configuración inicial de éstas (forma perpendicular). También se le atribuye a la interacción del anillo de la imidazolina con la superficie metálica a las fuerzas de Van der Waals.

El estudio de los sistemas en presencia del inhibidor de corrosión y *D. vulgaris* mediante la técnica de ruido electroquímico además de aportar información acerca de la velocidad de corrosión y del tipo de corrosión que va a presentar la superficie del acero en tiempo real, permite identificar la relación entre el sustrato-electrolito, sustrato-electrolito-bacteria, sustrato-electrolito-bacteria-inhibidor. Dado que las interacciones causadas por cada componente tienen comportamiento dado, al integrarse varios de ellos, se pueden ver los efectos de éstos sobre el sistema, como es el caso de la figura 5.45, 5.47 y 5.49 donde se observan los valores de $1/R_n$ vs tiempo de los sistemas en presencia de la BSR y del inhibidor de corrosión.

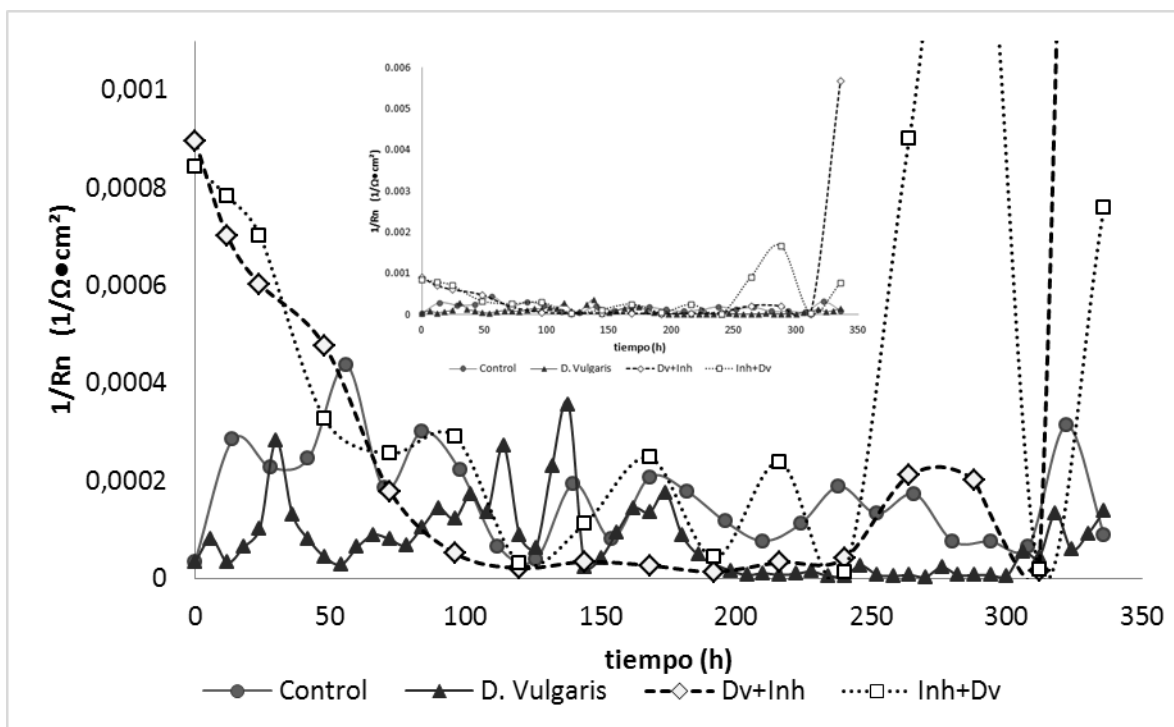


Figura 5.45. Variación de $1/R_n$ del control y de los sistemas en presencia de *D. vulgaris* y de Inhibidor de corrosión en agua de mar sintética.

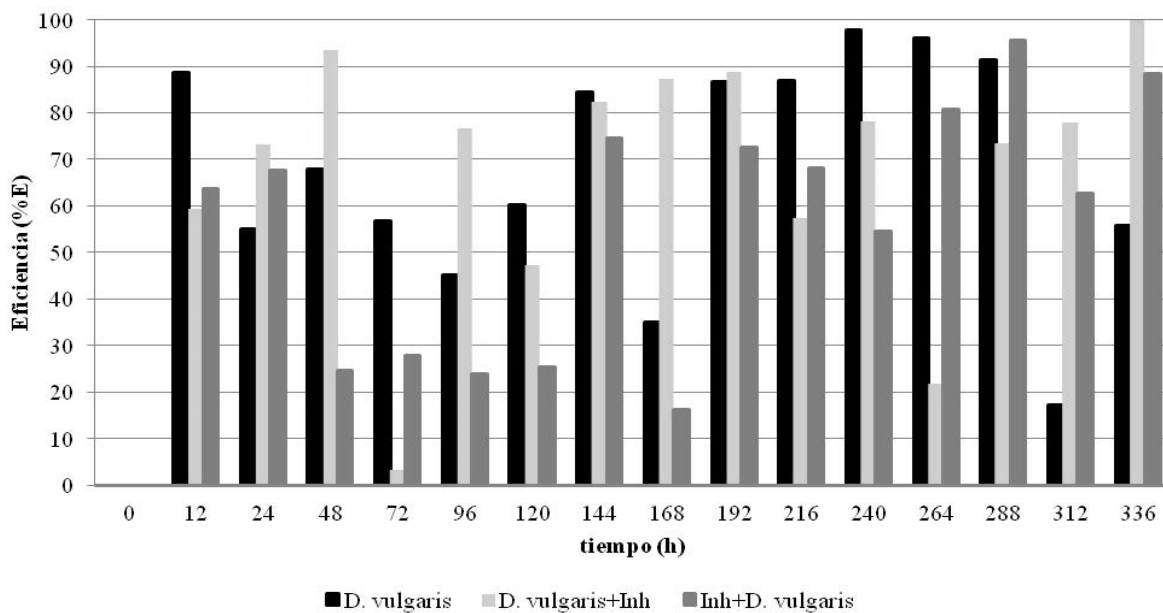


Figura 5.46. Eficiencia de los sistemas en presencia de *D. vulgaris* y de Inhibidor de corrosión en agua de mar sintética.

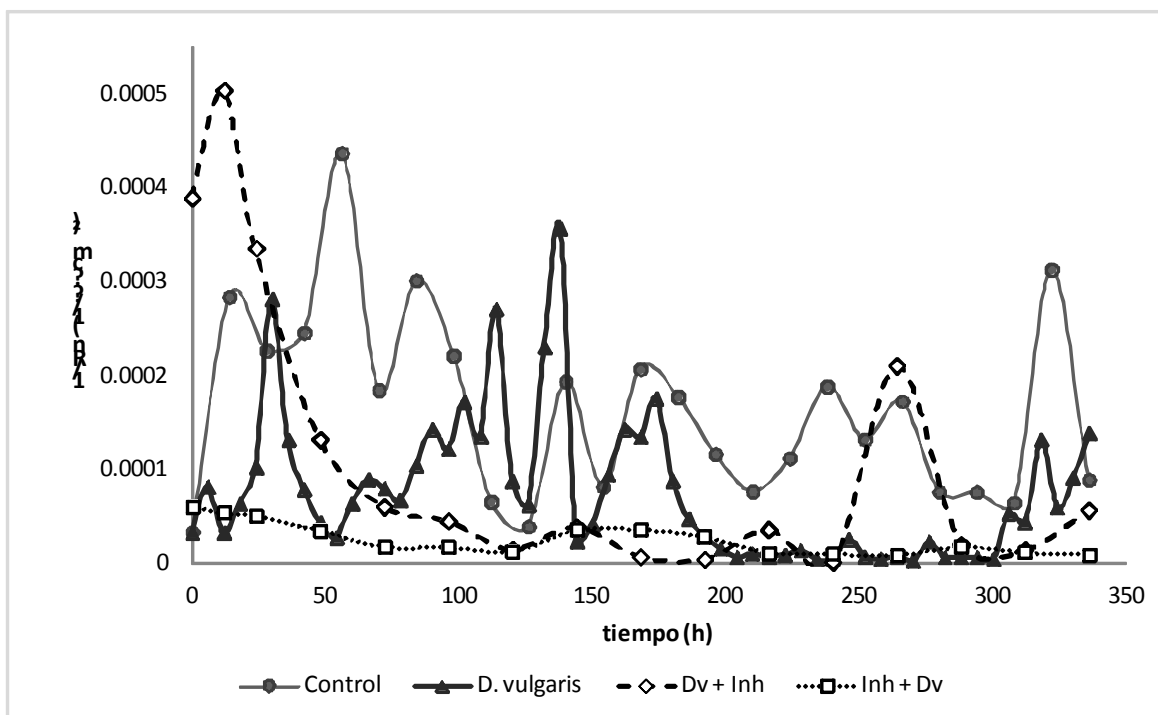


Figura 5.47. Variación de $1/R_n$ del control y de los sistemas en presencia de *D. vulgaris* y de Inhibidor de corrosión en medio NACE.

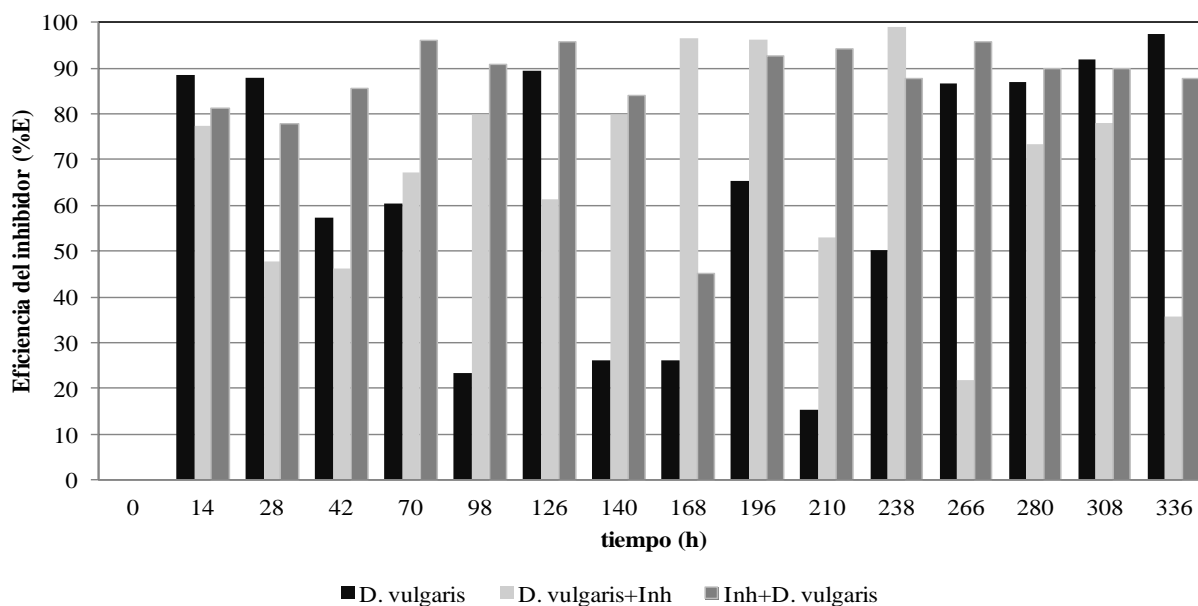


Figura 5.48. Eficiencia de los sistemas en presencia de *D. vulgaris* y de Inhibidor de corrosión en medio NACE.

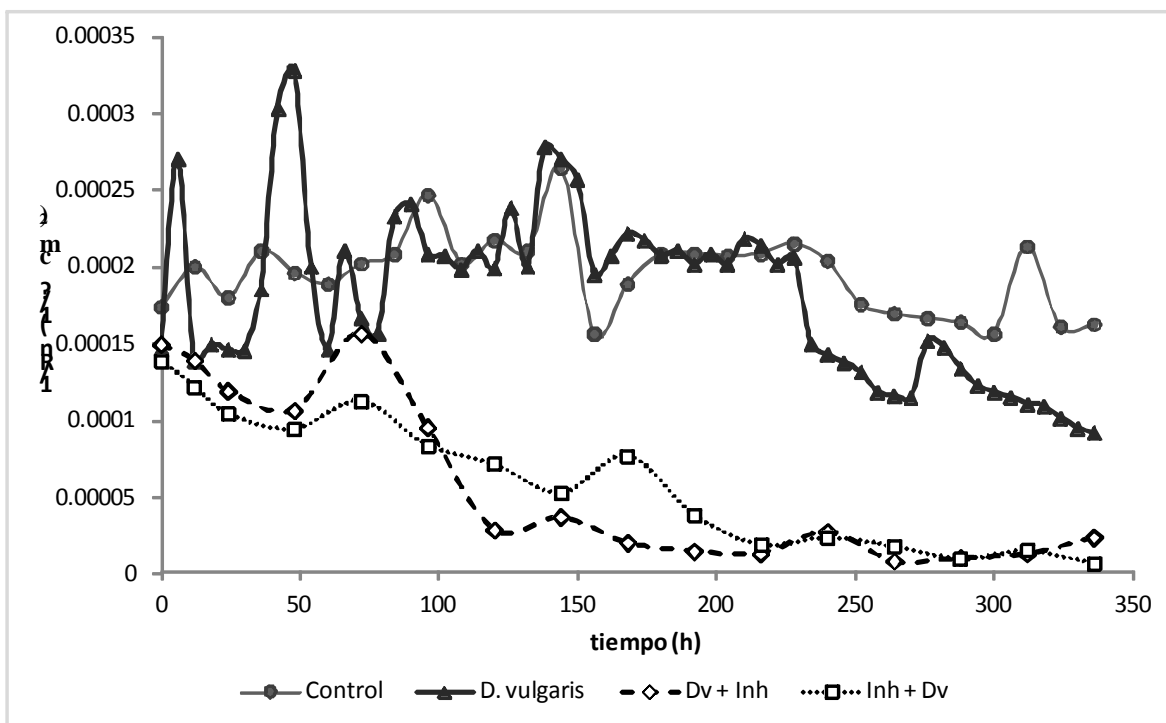


Figura 5.49. Variación de $1/R_n$ del control y de los sistemas en presencia de *D. vulgaris* y de Inhibidor de corrosión en medio Posgate.

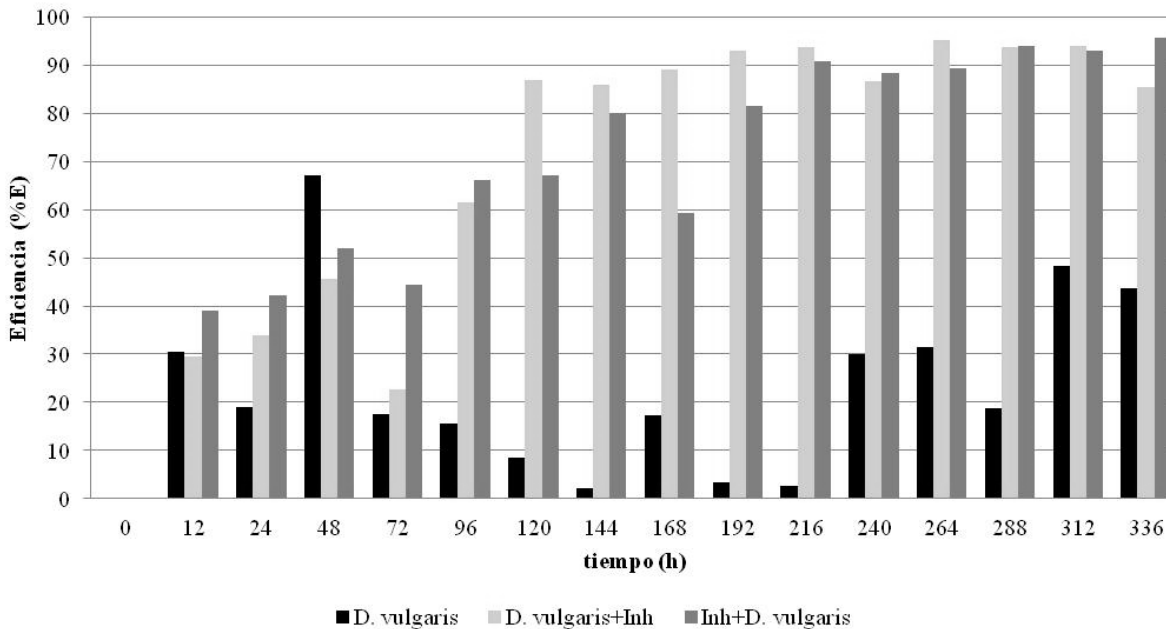


Figura 5.50. Eficiencia de los sistemas en presencia de *D. vulgaris* y de Inhibidor de corrosión en medio Posgate

Los valores de $1/R_n$ graficados en función del tiempo de los sistemas de estudio pueden explicar el modo en que interactúan los componentes con el sustrato metálico, ya sea de manera individual o cuando se van adicionando estos, logrando observar su efecto dependiendo la manera en que se agregan al sistema.

En agua de mar sintética (figura 5.45), se observa el efecto de la presencia del inhibidor de corrosión, ya sea adicionando primero antes de inocular la bacteria o viceversa, ya que al inicio de los ensayos se registran los valores más altos de $1/R_n$, indicando la formación de una película protectora que inhibe la corrosión, pero que conforme transcurre el tiempo de exposición los valores empiezan a disminuir, incluso se registran valores por debajo de los obtenidos por el control y cuando está presente *D. vulgaris*, pero con la excepción de que los sistemas en presencia de la Imidazolina son más estables, ya que no se registran tantas perturbaciones como en los demás sistemas. Cabe señalar que la forma en que se agrega el inhibidor, afecta directamente el crecimiento bacteriano (ver figura 5.35). Al inocular la bacteria y posteriormente el inhibidor, la fase LOG se presenta antes que en ausencia de inhibidor, pero si se agrega primeramente el inhibidor y posteriormente se inocula la BSR la fase LOG se presenta de igual manera antes que en ausencia de inhibidor, por lo que puede hacerse mención de que el inhibidor actúa como centro de anclaje y posteriormente como medio nutricional para que la bacteria se desarrolle sobre la película de inhibidor, de esta manera se inicia la formación del biofilme más homogéneo sobre el sustrato metálico.

En medio NACE la forma en que se integra el inhibidor de corrosión al sistema, genera el mismo comportamiento que el agua de mar sintética. Cuando se agrega primero la Imidazolina los valores de $1/R_n$ se estabilizan rápidamente, no así cuando primeramente se inocula la bacteria, ya que los valores disminuyen conforme pasa el tiempo de exposición en el medio (120h). La formación de la película de inhibidor sobre el sustrato metálico tiene una relación directa con el desarrollo y homogeneidad del biofilme, ya que en los valores de $1/R_n$ pueden distinguirse las interacciones entre el sustrato y el medio, el sustrato con el inhibidor, o mezcla de ambas, que dependiendo el tipo de perturbaciones podrían identificarse.

En medio Posgate al no haber una gran cantidad de nutrientes, al agregar el inhibidor de corrosión en cualquiera de las dos modalidades, éste se adhiere al sustrato metálico actuando como centro de anclaje para *D. vulgaris*.

En las figuras 5.46, 5.48 y 5.49 se muestran las eficiencias en función del tiempo de los sistemas donde se integra el inhibidor, ya sea antes o después de inocular la *BSR*. Además estos valores se comparan con la disminución de la velocidad de corrosión ocasionada por la actuación de una barrera fílmica (biofilme) adherida al sustrato metálico, la cual también podría ser considerada como “pobre inhibidor”, ocupando el sustrato metálico.

En el caso del agua de mar sintética (figura 5.46), así como en medio NACE (figura 5.48), las eficiencias son mayores cuando se agregó el inhibidor de corrosión antes de inocular la bacteria, al igual que en ausencia de inhibidor. Este comportamiento refleja que el inhibidor adsorbido en el sustrato metálico, tiene un efecto sinérgico en la formación del biofilme, volviendo a éste más homogéneo, reflejándose con mayor intensidad tanto al inicio como al final de este ensayo, ya que se registraron eficiencias por encima del 78%.

En medio Posgate en cualquiera de las dos formas en que se adicionó el inhibidor aumentaron las eficiencias, hasta el punto que al finalizar el ensayo fueron mayores al 88%. La *BSR* en este sistema no tiene un efecto significativo sobre la eficiencia, siempre y cuando no esté presente el inhibidor, ya que éste permite que la bacteria se incorpore a la película, dando origen a la formación del biofilme.

Las eficiencias registradas en los sistemas de estudio, permiten establecer que las caídas de eficiencia se orientan básicamente al desprendimiento de secciones del biofilme, o bien, a la formación heterogénea de éste, permitiendo la interacción del medio con el sustrato metálico. A su vez el inhibidor de corrosión afecta la formación del biofilme, ya sea apoyándose en él para su desarrollo o bien dándole un carácter más homogéneo a éste. Es significativo señalar que el efecto del inhibidor también se ve influenciado por los elementos que constituyen a los medios nutritivos, tal es el caso del los que integran al agua de mar donde su efecto fue antagónico, mientras que para el medio NACE fue sinérgico. En el caso del medio Posgate no sufre este efecto debido a que son muy bajas las concentraciones de los elementos que lo constituyen.

Conclusiones

Conclusiones

En la presente tesis doctoral se ha aplicado la técnica de ruido electroquímico al estudio de la influencia de *Desulfovibrio vulgaris* sobre la eficiencia del inhibidor de corrosión. En este contexto, el trabajo experimental llevado a cabo se ha orientado fundamentalmente hacia la utilización de técnicas electroquímicas para establecer en primera instancia el efecto del inhibidor de corrosión (imidazolina) sobre el sustrato metálico y posteriormente, mediante el análisis de datos de IL y Rn generados por EN, ver el efecto causado por *D. vulgaris* sobre la eficiencia del inhibidor de corrosión.

Del conjunto de resultados obtenidos pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1.- La imidazolina actúa como inhibidor de corrosión de tipo anódico sobre el acero 1018, este comportamiento fue corroborado por las técnicas electroquímicas de OCP, Curvas de polarización y resistencia a la polarización.

2.-A 100ppm de IM la adsorción es continua, lo que indica que se formó una película de inhibidor con un grosor considerable con poca porosidad, que evita la transferencia de especies electroquímicamente activas, resultando en una disminución de sitios cinéticamente activos sobre la superficie del metal, así como en un aumento de la barrera energética de las reacciones anódicas y catódicas.

3.- La adsorción del inhibidor sobre el sustrato metálico en los tres medios corrosivos siguió el comportamiento de la isoterma de Langmuir. Los valores de la constante de equilibrio de adsorción (K) y los de la energía libre de Gibbs (ΔG) indicaron un proceso de adsorción espontáneo y una estabilidad de la capa adsorbida atribuida al proceso de quimiadsorción.

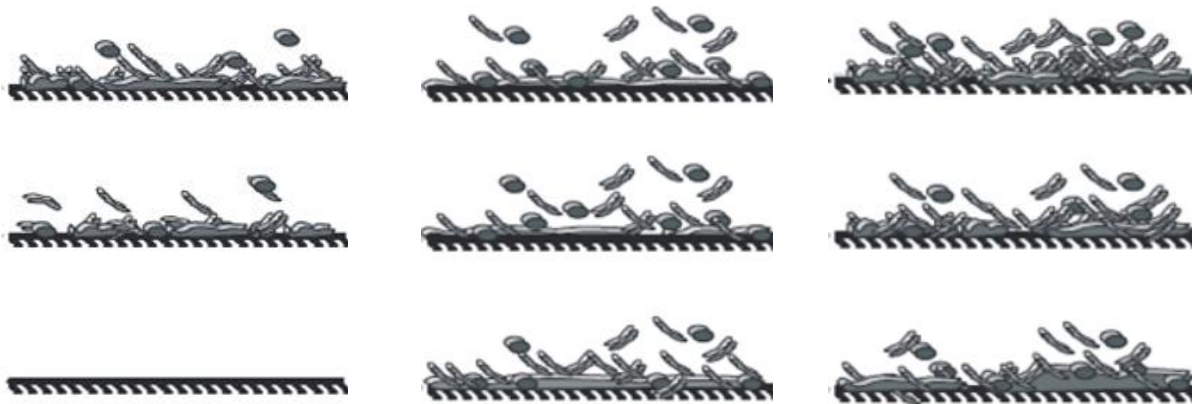
4.-El H_2S generado por *D. vulgaris* es el precursor de la corrosión bacteriana del acero, ya que genera iones necesarios (HS^- y H^+) para el ataque inicial del material en forma localizada y a la formación posterior de FeS sobre el sustrato.

Conclusiones

5. Aunque en este trabajo de investigación no se caracterizaron los productos de corrosión, en la literatura se menciona que en presencia de la *BSR* e iones ferrosos, los productos de sulfuro de hierro que se forman partiendo de la Mackinawita (FeS) podrían ser: Pirita- Esmitita- Marcasita-Greigita- Pirrotita- Troilita, siendo la Pirita la menos hidrofílica y más protectora, principalmente cuando se encuentra entremezclado en el material polimérico extracelular generada por la bacteria, siendo tal vez ella la responsable del ennoblecimiento del acero

6.- Mediante la técnica de ruido electroquímico se puede determinar la modificación del sustrato metálico por la presencia de *Desulfovibrio vulgaris*, por la formación de la película del inhibidor de corrosión ya sea antes o después de inocular la *BSR*. Se verificó mediante los parámetros de IL y R_n , la formación del biofilme y su efecto sobre la velocidad de corrosión del acero en los sistemas de estudio. Se identificó que la imidazolina, además de inhibir la corrosión del acero, actúa como nutriente de la bacteria y el desempeño del inhibidor no dependerá del momento en que se adiciona al sistema.

7.- El mecanismo de corrosión se llevó a cabo en tres etapas. La primera se da el inicio de la formación del biofilme y de la película de sulfuro por adsorción, a su vez también la corrosión. En esta etapa se lleva a cabo el transporte/adsorción de *BSR* y FeS , empieza la transformación de productos por sulfuración, al igual que la corrosión galvánica y microbiana. En la segunda etapa se forma el biofilme el cual ocasiona un ennoblecimiento, se presenta una acidificación local provocada por *D. vulgaris*, se presenta la corrosión influenciada por la *BSR* por debajo del biofilme. En la tercera etapa después del crecimiento exponencial de las bacterias, se genera una fuerte acidificación de la interfase, se presenta una mayor intensidad de la Pirita a Mackinawita, la cual se desprende localmente, se acelera la corrosión galvánica y CIM, y no hay permeación de H_2 debido al material polimérico extracelular que lo impide.



Etapa 1. Inicio de la formación del biofilme, de la película de sulfuro por adsorción y de los

Etapa 2. Formación del biofilme el cual ocasiona un ennoblecimiento, se presenta una acidificación local provocada por *D. vulgaris* y se presenta la CIM por debajo del biofilme.

Etapa 3. Se genera una fuerte acidificación de la interfase, se presenta una mayor intensidad de la Pirita a Mackinawita, la cual se desprende localmente, se acelera la corrosión galvánica y CIM, y no hay permeación de H_2 debido al material polimérico extracelular que lo impide.

8.- Rn no establece una relación entre la velocidad de corrosión en función del tiempo, el tipo de ataque del sustrato y la presencia de IM y de las BSR; en cambio IL sí identifica la integración y modificación que ocasionan la bacteria y el inhibidor, permitiendo responder conjeturas sobre los acontecimientos que se presentan (tipo de ataque, efecto del inhibidor, consumo del inhibidor, etc.).

9.- La técnica de ruido electroquímico permite el seguimiento del daño superficial en función del tiempo, del crecimiento y población de microorganismos. Debido a esta situación es importante señalar que debe determinarse la cinética de crecimiento cuando se pretende estudiar los procesos de la corrosión influenciada por microorganismos.

Perspectivas

Del conjunto de conclusiones comentadas anteriormente, se deduce que existen diversos aspectos relacionados con la utilización de la técnica de ruido electroquímico sobre lo que es necesario seguir profundizando. A continuación, se describen las líneas de investigación que se pretenden desarrollar en un futuro, al objeto de dar continuidad al trabajo realizado en la presente Tesis Doctoral:

- Introducción de mejoras en el método de estimación de los transitorios. Los resultados obtenidos en la presente tesis indican que una limitación de la metodología empleada en la estimación de parámetros, es que no permite cuantificar de forma exacta la distancia media entre transitorios. En futuros estudios, se pretende aumentar la resolución del método con el objetivo de obtener valores más precisos.
- Aplicación de los parámetros de la teoría de Ruido de Disparo al análisis de señales de ruido en diferentes sistemas, utilizando otros inhibidores, bacterias y sustratos metálicos. Se pretende validar estos parámetros mediante el estudio de señales de otros sistemas no incluidos en la presente tesis doctoral. Adicionalmente, se pretende evaluar la influencia de distintos factores experimentales sobre los valores de estos parámetros de análisis.

Al establecer los aspectos que dificultan la utilización de Ruido electroquímico, las investigaciones futuras relacionadas con la corrosión influenciada por microorganismos deben ser orientadas hacia los siguientes tópicos:

- Establecer las interacciones de consorcios bacterianos sobre distintos sustratos metálicos.
- Seguimiento de la corrosión de estructuras en servicio, estableciendo la contribución de la evolución biofilme formado en la superficie del metal, la actividad bacteriana y su influencia con la corrosión, el estudio de eventos relacionados con la corrosión localizada y su propagación, estableciendo la conducta de estos microorganismos en presencia de inhibidores de corrosión, biocidas, surfactantes, secuestrantes de oxígeno, por mencionar algunos reactivos usados en sistemas industriales.

Bibliografía

Bibliografía

- [1] Sastri V.S., "Corrosion Inhibitors: Principles and Applications", John Wiley & Sons, West Sussex, England 2001, p.25.
- [2] Fontana M. and Greene N. Corrosion Engineering. Mc. Graw-Hill. New York 1967.
- [3] Kuznetsov I. Yuri and Andreev N.N. Mixed inhibitors and some aspects of synergism in corrosion inhibition. Institute of Physical Chemistry of the Russian Academy of Sciences Moscow, Russia 1996.
- [4] Galván J., Lory A., Nolasco J., Nava Y. Tratamiento del Agua de Inyección. Boletín del Instituto Mexicano del Petróleo, México 1982.
- [5] Dougherty J. A. Laboratory studies comparing batch and continuous corrosion inhibitors treatments. Bulletin Petrolit Corporation, USA 2000.
- [6] Campo Garrido Cantón. Inhibidores de Corrosión. Agrupación Mexicana de Ingenieros en Corrosión A.C. Primeras Jornadas Técnicas de Ingeniería en Corrosión, México 1999.
- [7] Kuznetsov I. Yuri. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. Institute of Physical Chemistry Russian Academy of Sciences. Moscow, Russia 1996.
- [8] Tuber Iván. Sobre adsorción, Educación Química, Vol 8, Num. 4, Octubre – Diciembre 1997, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [9] Nathan C.C. Corrosion Inhibitors. NACE International Informing the World on Corrosion Control. USA 1998.
- [10] Mansfeld, Florian. Corrosion Mechanisms, New York M. Dekker 1987.
- [11] Videla, H.A. Manual of Biocorrosion, Lewis Publishers Florida USA 1996.
- [12] Rostron A. J., The correlation between molecular structure and tendency to maintain or to destroy iron passivity in aqueous solution II; Corrosion Science, 19,321 (1979).
- [13] Abdul-Ahad P.G. S. H. F. Al-Madfal, Elucidation of corrosion Inhibition Mechanism by Means of Calculated Electronic Indexes; Corrosion 45, 978 (1989).
- [14] Raicheva S. N., B. V. Aleksiev and E.I. Sokolova, The effect of the chemical structure of some nitrogen and sulfur containing organic compounds on their corrosion action; Corrosion Science, 34, 343 (1993).
- [15] Rostron A. J., The correlation between molecular structure and tendency to maintain or to destroy iron passivity in aqueous solution II; Corrosion Science, 19,321 (1979).

Bibliografía

- [16] Sayós R., M. González and K.M. Costa. On the use of quantum chemical methods as an additional tool in studding corrosion inhibitor substances; *Corrosion Science*. 26, 927 (1986).
- [17] Sastri V. S, and J.R. Perumareddi, selection of inhibitors based on theoretical considerations; *Materials Performance*, 45 (1992).
- [18] Hege E.; J. Sjoblom, Langmuir Films of corrosion model inhibitors in presence of other production chemical in oil industry; *J. Dispersion ;Science technology*. 15, 487 (1994).
- [19] Mansfeld, F., Kendig, M. W. and Lorenz, W. J., "Corrosion Inhibition in Neutral, Aerated Media", *J. Electrochem Soc.*, Vol. 132, NO.2, P290-296. 1985
- [20] Huey J. Chen. High temperature corrosion inhibition performance of Imidazoline and . Chevron Petroleum Technology Company. Paper No 00035. USA CORROSION 2000
- [21] Sekigawa K.; A molecular orbital study of the corrosion inhibition effect of p-substituted anilines; *Journal of chemical*, 35,1 1987.
- [22] Cao, C., 1996, "On Electrochemical Techniques for Interface Inhibitor Research", *Corrosion Science*, Vol.38, No. 12, pp. 2073-2082.
- [23] Ramachandran S. And V. Jovancicevic; Molecular modeling of the inhibition of mild steel CO₂ corrosion by imidazolines, *Corrosion* 98, 17 (1998).
- [24] Sastri V.S. and J.R Perumareddi; Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors; *Corrosion* 53, 8, 1997.
- [25] Ramachandran S., T. Bao-liang, M.blanco, H.Chen, Y. Tang and W.A: Goddard III. Atomistic simulations of oleic Imidazoline bound to ferri clusters; *J. Phys. Chem. A* 101, 83 (1997).
- [26] Award G. H. Adel N. Assad, A.M. Abdel Gaber and S.S Massoud. Quantum mechanically interpreting the role of polyamines in acid corrosion inhibition; *Protection of Metal*, 33, 509 (1997).
- [27] Xueyan Zhang, fengping Wang, Study of the inhibition mechanism of Imidazoline amide on CO₂ corrosion or Armco iron. *Corrosion science* (2001) 1417-1431
- [28] Wang D., Li Shuyuan, Y., Wang, M., Xiao, H., Chen, Z., "Theoretical and Experimental Studies of Structure and Inhibition Efficiency of Imidazoline Derivatives", *Corrosion Science*, Vol. 41, 1999.
- [29] Seal S. K. Scammon, 1 K. Sapre,1 H. Ohldag2 and T. Smith1,* Microstructure dependency on Adsorption of imidazoline on 1018 Steel: A PEEM and NEXAFS Study. 1Advanced Materials Processing and Analysis Center and Mechanical, Materials and Aerospace Engineering

Bibliografía

University Of Central Florida Orlando, FL 32816 2Advanced Light Source, Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, California 94720, USA*Siemens Westinghouse, Orlando.

[30] Corrosion and Corrosion Protection Handbook, Second Edition, edited by Phillip A. Schweitzer. (Marcel Dekker, Inc. 1989 p.47)

[31] Lorenz W.J. and F. Mansfeld, "Determination of Corrosion Rates by Electrochemical DC and AC Methods", Corrosion Science 21 (9) 647 - 672 (1981).

[32] Chen Y., Jepson W. P., Electrochim Acta 44 (1999): p.4453

[32] Chen Y., Hong T., Gopal M., Jepson W. P. Corrosion Science 42 (2000): p.979

[33] Hong T., and Sun Y. H. and Jepson W.P., Corrosion Science 44 (2002): p.101

[34] Hong T., and Jepson W.P., Corrosion Science 43 (2001): p.1839.

[35] Tan Y. J., Bailey S., and Kinsella B., Corrosion Science 38 (1996):p. 1545.

[36] Gusmano G., et al., Corrosion Science 62 (2006): p. 359.

[37] Sapre K. Et al., Corrosion Science 45 (2003):p.59

[38] Cottis R.A., Al-Awhadi M.A., Basley G., and Pettiti A. Materials Science Forum 289 292(1998): p. 3665.

[39] Huet F. and Nogueira R. P. Corrosion 59 (2003):p. 747.

[40] Barr Emily E., Greenfield A H., Pierrard L., CORROSION/2001. Paper No. 01288 (Houston, TX: NACE International 2001).

[41] Ryder J.C., Pickin N. J., Wooding G. P., CORROSION/2001, paper No. 01293 (Houston, TX: NACE International 2001).

[42] Krebs A., Wang H. B., Gopal M., and Jepson W. P. CORROSION/2000, paper No.00429 (Houston, TX: NACE International 2000).

[43] Malo J. M., Looney C.G., CORROSION/2000, paper No. 00472 (Houston, TX: NACE International 2000).

[44] Teevens P. J. CORROSION/98, paper No.388 (Houston, TX: NACE International 1998).

[45] Malo J. M., Uruchurtu J., Corona O., CORROSION/98, paper No. 381 (Houston, TX: NACE Internacional 1998).

Bibliografía

- [46] Chen Y., Hong T., Gopal M., Jepson W. P. CORROSION/97, paper No. 276 (Houston, TX: NACE International 1997).
- [47] Gabrielli C. and Keddam M., Corrosion 48 (1992):p.794.
- [48] Scully J. R., Corrosion 56 (2000):p.199
- [49] Papavinasam S., et al. Materials Performance 39 (2000): p. 58
- [50] Papavinasam S. et al. CORROSION/99, paper No.1 (Houston, TX: NACE Internacional 1999).
- [51] Bard A. J., and Faulkner L.R., Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications (John Wiley & Sons, Inc. 2001)
- [52] Nesicc S., Solvi G. T., and Enerhaug J., Corrosion 51 (1995): p. 773
- [53] Papavinasam S., Revie R. W., Attard M., Demoz A. And Michaelian K. Corrosion 59 (2003): p.897
- [54] Eford K. D., Wright J., Boros J, A., Hailey T. D., Corrosion 49 (1993): p 992
- [55] Bartos M. and Watson J. D., CORROSION/2000, paper No. 00068 (Houston, TX: NACE International 2000)
- [56] Esteban J. M. Hickey G. S. And Orazem M. E., Corrosion 46 (1990) p. 896
- [57] Abayarathna D., Naraghi A., Grhmann N. CORROSION/2000, paper No. 00021 (Houston, TX: NACE International 2000).
- [58] Allam, M., Arlow, J.S. and Saricimen, H. Initial stages of atmospheric corrosion of steel in the Arabian Gulf. Corrosion Science. Vol. 32, pp, 417-32 (1991).
- [60] Bastidas, J. M. and Mora, E. M. Laboratory study of mild steel vapor phase corrosion and its inhibition by sicyclohexylamine nitrite. Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 37, pp. 57-65 (1998).
- [61] Beccaria, A.M.; Ghiazza, M, and Poggi, G, The effect of change of pH on the inhibitory action of 3-(trimethoxysilyl) propanethiol-1 on corrosion, Corrosion Science, Vol. 36, pp.1381-93. 1993.
- [62] Trufanova, A.I., Lazareva, T.A. Khlebnikova, S.F, and Voevodina, N.N. TPI-4 as an atmospheric and water corrosion inhibitor for steel and cast iron. Zashchita Metallov. Vol 2, pp 867-870. 1991.

Bibliografía

[63] Miglychenko, V.P. Inhibiting properties of NaNO_2 water solutions in soils. *Zashchita Metallov*, Vol. 3, pp. 507-8.

[64] Tsarenko, I.V. Makarevich, A.V, Poplavskij, V.J. and Osrovskij V.A. Corrosion inhibition by five-membered polynitrogen heterocyclic. 5-substituted tetrazoles. *Zahchita Metallov*, Vol.31 pp 356, 1995.

[65] Andreev, N.N., Andreeva, N.P., Vartapetyan, R, S. Kusnetzov, Y.I. Fedotova, T.V. Volatile corrosion inhibitors based on ethalonamines, *Zahchita Metallov*, Vol.33, 1997.

[66] Sementsova V.M., Filippov I.V., Klimushkin A.N., New composition of the sloshing oil for stock protection against atmospheric corrosion *Zahchita Metallov*, Vol.8, 1998.

[67] Agarwal P. And Landolt D. Effect of anions on the efficiency of aromatic carboxylic acid corrosion inhibitors in near neutral media: experimental investigation and theoretical modelling, *corrosion Science*, Vol 40. pp. 679-691. 1998.

[68] Cheng Y.F. and Luo J.L. Passivating and pitting of carbon steel in chromate solutions. *Electrochemical Acta*. Vol. 44 pp 4795-4804. 1999.

[69] Ferrari M.D.; H. Videla Manual práctico de biocorrosión y biofouling para la industria/ programa iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo 1995.

[70] Treseder, R.S. Ed. NACE Corrosion Engineers Reference Book. Second edition. NACE International Houston. Pp. 99., 1991.

[71] Ingraham John. Introducción a la microbiología. Editorial reverté .1998

[72]. San Martín R.G. Microbiological Techniques to Evaluate Biocides in Secondary Recovery Systems. MsC. Disertation., UMIST., UK. 1999

[73] Bergey's. Manual of Systematic Bacteriology. Dissimilatory sulfate or sulfur-reducing bacteria 1984, Vol1 pp 663-679 Wilians & Wilkins, baltimore/London.

[74] Levett, P.N. Ed. Anaerobic microbiology a practical approach, D. Rickwood & B.D Hames, Oxford, New York.1991, pp 201-222

[75] Pope, D. H.T.P. Zintel, Methods for investigating under deposit microbiologically influenced corrosion. Houston, Tx. NACE. 1989.

[76] Madigan. M.T. Martinko J.M and Parker J. Brock. Biology of Microorganisms 8th Ed. 1997 Prentice Hall NJ.

Bibliografía

- [77] Warren P. Iverson. Microbial Corrosion or Iron Metabolism a comprehensive Treatise. Academic Press, London and New York, 1974.
- [78] Tainer R. Y, Adelberg E. A., Ingraham J. L. Microbiologia 1986. Ed Repla, S.A. Mexico DF.
- [79] Little B.; Wagner P.; Myths related to microbiologically influenced corrosion. Materials performance ISSN 0094-1492 1997, vol. 36, no6, pp. 40-44 (15 ref.)
- [80] Peng C. G. And Park J. K. Principal Factors Affecting Microbiologically Influenced Corrosion of Carbon Steel. Corrosion. Vol. 50, No. 9 .1994. pp 669-675
- [81] Beech & Gaylarde. Recent Advances in the Study of Biocorrosion. Microbiology Journal Vol 30, Agosto 1999. Pp 177-190
- [82] Jayaraman A. Cheng E. Eathman J & eood T. Axenic Aerobic biofilm inhibit corrosion of SAE 1018 steel through oxygen depletion. Applied Microbiology Biotechnology. 1997 pp. 11-17
- [83] Potekhina J. S., Sherisheva N. G. , Povetkina L. P., Pospelov A. P., Rakitina T. A. F., "Role of microorganisms in corrosion inhibition of metals in aquatic habitats" Applied Microbiology and Biotechnology Mayo 1999 p. 639-646
- [84] Little B. "A Perspective on Corrosion Inhibition by Biofilms" Corrosion Vol. 58. No. 5 2002
- [85] Videla H. "Corrosion Inhibition in the Presence of Microbial Corrosion" Reviews on Corrosion Inhibition Science and Technology NACE 1996 p. IX-1 IX
- [86] Jones D.A. and P.S. Amy. A Thermodynamic Interpretation of Microbiologically Influenced Corrosion. Corrosion Science. August 2002
- [87] Chantereau J. Corrosión Bacteriana. Editorial limusa 1985.
- [88] Videla H. A., Manual de biocorrosión. Lewis Publisher 1996
- [89] Botana J., Marcos M. y Aballe A. "Ruido electroquímico. Métodos y Análisis" Editor: Septem Ediciones, Oviedo (2002).pp.1-128.
- [90] Eden D. A. "Electrochimal Noise –The first two octaves". CORROSION/98, Houston, Texas, U.S.A. NACE (National Association of Corrosion Engineers), paper 386 (1998) pp.1-31.
- [91] Turgose S., Cottis R.A. Corrosion Testing Made Easy: "Electrochemical Impedance and Noise", Editor: Barry C. Syrett, Houston, U.S.A. NACE Internacional, (1999) pp. 1-149.
- [92] Huet F., Bertocci U., Gabrielli C. y Keddham M. "Noise Measurement in Corrosion". CORROSION/97, Reserach Topical Syposia, Part I –Advanced Monitoring and Analytical Techniques, New Orleans, Louisiana (1998), pp. 11-30.

Bibliografía

- [93] Cottis R. A. "Interpretation of Electrochemical Noise Data". Corrosion, Vol. 57 (3), (2001), pp.265-285.
- [94] Standard Test Method for conducting Cyclic Potenciodynamic Polarization Measurement for localized Corrosion susceptibility of Iron, Niquel or Cobalt based alloys. ASTM G61-86 (2003)
- [95] Standard Test Method for Repassivation Potential of Aluminum and Its alloys by Galvanostatic Measurement. ASTM D6208-97 (2002).
- [96] Standard Test Method for conducting Cyclic Potenciodynamic Polarisation Measurement Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant devices. ASTM F2129-04 (2005).
- [97] Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurement. ASTM G102-89 (2004).
- [98] Standard reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurement. ASTM G5-94 (2004).
- [99] Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic, Polarization Resistance Measurements. ASTM G59-97 (2003).
- [100] [Standard Guide for On-Line Monitoring of Corrosion in Plant Equipment (Electrical and Electrochemical Methods) ASTM G96-90 (2001).
- [101] Eden. D. A. Hladky K. John D. G. y Dawson J.L. "EN-Simultaneous Monitoring of Potencial and Current Noise Signals from corroding electrodes" Corrosion/86, Houston, Texas. NACE, Paper no 274 (1986).
- [102] Aballe A., Bautista A., Bertoci U., y Huet F. "Measurements of the Noise Resistance for corrosion Applications". Corrosion, Vol. 57 (1) 2001. pp 35-42.
- [103] Bertocci U., Gabrielli C., Huet F., Keddam M. "Noise Resistance applied to corrosion Measurements. I. Theoretical analysis", Journal of the Electrochemical Society. Vol. 144 (1997) 31-37.
- [104] Bertocci U., Gabrielli C., Huet F., Keddam M., Rousseau P "Noise Resistance applied to corrosion Measurements. II. Experimental tests", Journal of the Electrochemical Society. Vol. 144 (1997) 37-43.
- [105] Bertocci U., Gabrielli C., Huet F., Keddam M. "Noise Resistance applied to corrosion Measurements. III. Influence of the instrumental noise on the measurements", Journal of the Electrochemical Society. Vol 144 (8) (1997) pp. 2786-2793.

- [106] Bautista A., Huet F., “Noise Resistance applied to corrosion Measurements. IV. Asymmetric coated electrodes”. *Journal on the Electrochemical Society*, Vol 146 (1999) 1730-1736.
- [107] Bautista A., Bertocci U., Huet F., “Noise Resistance applied to corrosion Measurements. V. Influence of electrode Asymetry”. *Journal of the Electrochemical Society*. Vol 14, Sastri V.S. “Electrochemical Noise measurements for field applications”. *Corrosion Science*, Vol.29 (10) (1989) pp.1231-1233.
- [110] Zhang W., Franfel G.S. “Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024” *Electrochimica Acta* 48 (2003) pp.1193-1210
- [111] Ritter S., Dorsch y Filian R. “Using thionates for noise measurements-a reasonable combination”. *CORROSION/2004*, New Orleans, Louisiana. Paper n°04458 NACE, 2004, pp1-10.
- [112] Edgemon G:L. “Design and Performance of Electrochemical Noise Based Corrosion Monitoring System at the Hadford Site”. *CORROSION/2004*, New Orleans, Louisiana. NACE, Paper N° 04449 (2004) pp1-7.
- [113] Venís M.L., Sikora J., Shaw B., Sikora E., Yaffe M., Krebs A., Martinchek G. *CORROSION/98*, Houston, Texas, U:S:A: NACE, paper 370 (1998).
- [114] Thompson N.G. Payer J.H. “DC Electrochemical Test methods”. *Corrosion testing made easy*. Vol 3. Houston, Tx. NACE, 1998
- [115] Abelle A., Bethencourt M, Botana F. J., Marcos M., Sanchez-Amaya J.M. “Influenced of the degree of polishing of alloy AA 5083 on its behavior against localized alkaline corrosion”. *Corrosion Science*, 46, (2004), pp 1909-1920.
- [116] Miranda M., Bethencourt M, Cano M.J., Sanchez-Amaya J.M., Corzo A., Garcia de las Lomas J, Botana J., Fardeau M.L., Olliver B. “Biocorrosion of carbon steel alloys by an hydrogenotropic sulfate-reducing bacterium *desulfovibrio capillatus* isolated from a Mexican oil field separator”. *Corrosion Science*.
- [117] Arrieta I. Sagues A. Joseph B. Surface Area Dependence of electrochemical Potential Noise of Aluminum Alloys in Chloride Media. *CORROSION/2004*, New Orleans, Louisiana. NACE, Paper n° 04456 (2004), pp. 1-16.
- [118] Pistorius P. C. Design aspect of electrochemical noise measurements for uncoated metals: electrode size and sampling rate. *Corrosion*. Vol. 53 (4) (1997).

- [119] Girija S., Karachi Mudali, Raju V. R., Khatak H. S. y Raj B. Determination of corrosion types for AISI type 304L stainless steel using electrochemical noise method. *Materials Science and Engineering A*. Vol. 407 (1-2) (2005) pp 188-195.
- [120] Leban M., Bajt Z., y Legat A., Detection and differentiation between cracking processes base electrochemical and mechanical measurement. *Electrochemical Acta*, Vol. 49 (2004), pp 2795-2801.
- [121] Schmitt G., Moeller K., Plageman P. A New Service Oriented Method for Evaluation of Electrochemical Noise Data for Online Monitoring of Crevice Corrosion. *CORROSION/2004*, New Orleans, Louisiana. NACE, Paper n°04454
- [122] Schmitt G., Moeller K., Plageman P. Online monitoring of crevice corrosion with Electrochemical Noise. *Materials and Corrosion*. Vol. 55 (10) (2004), pp 742-747.
- [123] Padilla-Viveros A., Garcia-Ochoa E., Alazard D. Comparative electrochemical noise study of the corrosion process of carbon steel by the sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio alaskensis* under nutritionally rich and oligotrophic culture conditions. *Electrochemical Acta* 2006.
- [124] Gabrielli C., Huet F., Keddam M. Investigation of electrochemical processes by an electrochemical noise analysis. Theoretical and experimental aspects in potentiostatic regime. *Electrochimica Acta*. Vol 31 (8) (1986) pp. 1025-1039.
- [125] Leban M., Dovecek V. y Legat A. "Comparative Analysis of Electrochemical Noise Generated During Stress Corrosion Cracking of AISI 304 Stainless Steel" *Corrosion*, Vol 56 (9) (2000), pp. 921-927.
- [126] Legat D. A., Leban M. y Bajt Z. "Corrosion processes of steel in concrete characterized by means of Electrochemical Noise Measurements" *Corrosion*, Vol. 61 (11), (2005) pp. 1050-1060.
- [127] Edgemon G. L. "Design and Performance of Electrochemical Noise Corrosion Monitoring systems at the Hanford Site" *CORROSION/2004*, New Orleans, Louisiana. NACE, Paper n°04449(2004), pp. 1-7.
- [128] Edgemon G.L, Wilson D.F., Ganapathi G. "Development and Operation of an Electrochemical Noise Based Corrosion Monitoring System at Oak Ridge National Laboratory." *CORROSION/2004*, New Orleans, Louisiana. NACE, Paper n° 04449 (2004), pp.1-21
- [129] Mansfield F., Sun Z. "Electrochemical noise analyze (ENA) for active and passive systems in chloride media". *Electrochimica Acta* 46 (2001) pp. 3651-3664.
- [130] Mansfield F., Sun Z., Hsu C. h., Nagiub A., "Concerning trend removal in Electrochemical noise measurement" *Corrosion Science* 43 (2001) pp. 341-352

- [131] Sanchez-Amaya J. M. Botana F. J. Bethencourt M. “Hurst Exponent on the study of electrochemical noise Measurement”, Corrosion, Vol. 61 (11), 2005) pp 1050-1060
- [132] Klassen R. D. y Roberge P.R. “Analyzing Electrochemical Noise Data with Time-Domain Techniques” CORROSION/2004, New Orleans, Louisiana. NACE, Paper n°04447 (2004), pp 1-10
- [133] Abelle A., M Bethencourt, F. J Botana., Marcos M., J.M Sanchez-Amaya. “Use of wavelets to study electrochemical noise transients”. Electrochimica Acta, Vol. 46(2001) pp. 2553-2361
- [134] Wmulko. S, K. Darowicki y A. Zielinski. “Detection of random transients caused by pitting corrosion”. Electrochimica Acta. Vo. 47 (2002) pp 1297-1303.
- [135] Eden D. A., A. N. Rothwell y J.L. Dawson “Electrochemical Noise for Detection of Susceptibility to Stress Corrosion Cracking” CORROSION/91, Houston, Texas. NACE, Paper 444 (1991).
- [136] Legat D. A., M. leban y Z. Bajt. “Comparative analysis of Electrochemical Noise Generated During Stress Corrosion Cracking of AISI 304 Stainless Steel”. Corrosion, Vol. 56 (9) (2000), pp 921-927.
- [137] Yang M.Z., J.L. Luo y M. Wilmott. Oscillation of potential and current during the initiation of crevice corrosion on carbon steel. Journal of Materials Science. Vol. 17 (13) (1998) pp.1071-1075.
- [138] González Rodríguez C. A., Rodríguez Gómez F. J., Zetina Ulloa S. Estudio comparativo de biofilmes bacterianos formados en la superficie de un acero de bajo carbono, mediante el uso de ruido electroquímico. “NACE: Corrosion and Metallurgy”, dentro del “XVI Congreso Internacional en Materiales 2007 y VI Congreso Nacional NACE Sección México” Trabajos de investigación en el Simposio No. 15 al 19 al 23 de Agosto 2008 Cancún, México.
- [139] Sanchez Amaya J. M., Cottis R. A. Botana F. J. “Shot Noise and Statics Parameters for Estimation of Corrosion Mechanisms” Corrosion Science, Vol. 47(2005) pp 3280-3299
- [140] Mazeedi Al H. A. y Cottis R. A. “Parameters Maps for the Assessment of Corrosion Type from Electrochemical Noise Dta” CORROSION/2004, New Orleans, Louisiana. NACE, Paper n°. 04460 (2004), pp. 1-10.
- [141] Aballe A., Bethencourt F. J., Botana J. M. Sanchez Amaya y Marcos M. “Aplicación de la desviación absoluta de la mediana (DAM) al análisis de ruido electroquímico”. Cerámica y Vidrio. Vol. 43 (2) (2004) pp. 176-178.
- [142] Eden D. A. Rothwel A. N. “Electrochemical Noise Data: Analysis, Interpretation and Presentation” CORROSION/1992, Houston, Texas, USA NACE, paper 292 (1992).

- [143] Mansfeld F y Sun Z. “Technical Note: Localization Index Obtained from Electrochemical Noise Análisis” *Corrosion*, Vol. 55 (10) (1999) pp 915-918
- [144] Cottis R.A. Al-Mazeedi M.A.A., Al Mazeedi H. A. y Turgose S. “Measurements for the detection of localized corrosion with electrochemical noise” *Electrochimica Acta*, 49 (2001) pp 3665-3674
- [145] Mazeedi Al H. A and Cottis R.A”A. Practical Evaluation of Electrochemical Noise Parameters as Indicators of Corrosion Type”. *Electrochimica Acta*, 49 (2004) pp 2787-2793
- [146] Eden D. A. and Breene B. “On line Electrochemical Corrosion Monitoring in Fireside Applications” *CORROSION/2003*, NACE. San Diego, CA. Paper 03361 (2003)
- [147] Rortwell A. N. and Eden D. A. “Electrochemical noise measurements for field applications”. *CORROSION/92*, Houston, Texas, USA. NACE, paper 223 (1992)
- [148] Tan Y-J, Baleiley S. and Noguira R. P. “Studding the formation process of chromate conversion coating of aluminum using continuous electrochemical noise resistance measurements”. *Corrosion Science* 44 (2002) pp. 1277-1286
- [149] Bertocci U. Huet F. and Noguira R. P. Use of multiple reference electrodes in electrochemical noise measurements » *Corrosion*, 59 (7) (2003) pp. 1277-1286.
- [150] Mansfeld F. and Lee C. C. “The frequency dependence of the noise resistance for polymer-coated metals” *Journal of the electrochemical society* Vol. 144 (6) (1997) pp. 2068-2071.
- [151] Bertocci U., Huet F., Jaul B., Rosseau P. “Frequency Analysis of Transients in Electrochemical Noise: Mathematical Relationships and Computer Simulations” *Corrosion*, Vol. 56 (7) (2000) pp 675-683.
- [152] Mallat S. “A wavelet tour of signal processing” Academic Press, 2nd Edition. 2001, p7
- [153] http://www.nationalacademices.org/spanishbeyonddiscovery/mat_008276.html
- [154] Maiki B., Legáis A., Pastol J., Gorce D. “ Comprehensive dissolution current noise annals during stress corrosion cracking of Cu₃Au alloys” *Journal of Electrochemical Society*, Vol.146,10 (1999), pp 3702-3710
- [155] Joseph B., Dai X. D., Motard R. L., Silverman D.C. “Improved discrimination of electrochemical noise signals using wavelet analysis” *Corrosion*, Vol.57 (5) (2001) pp. 394-403

Bibliografía

- [156] Hong-bo D., Zhong-xiao P., Xing-zeng Y., Fu-yang Z., Seeber R., “ The Preliminary Study for the interpretation of Electrochemical Noise with Continuous Study for Wavelet transform” Journal of corrosion Science and Engineering, Paper 10, Vol. 1. 2001.
- [157] Levett, P. N. Ed Anaerobic microbiology a practical approach, 1991, p 201-222 d. Rickwood & Wilkins, Baltimore/London.
- [158] Stainer, R. Y., Adelberg E. A. J. L., Ingraham. Microbiología 1986 ed. REPLA, S. A: México D.F:
- [159] Pfennig N. 1984. En Levett P. N ed Anaerobic microbiology a practical Proach, 1991, pp 201-220 D. Ricrwood& B.D- Hames, Oxford, New York.
- [160] Bergey’s Maual of Systematic Bacteriology. Dissimilatory sulfite or sulfur-reducing bacteria 1984, Vol.1 pp 663-679 Wiliaams & Wilkins, Baltimore/London.
- [161] Avila J., Genescá J. Más allá de la herrumbre. Fondo de Cultura Económica. 2a Edición, México, 1999.
- [162] Jones D. A. Principles and Prevention of Corrosion. Prentice-Hall, Inc. 2nd. Edition, NJ, 1996.
- [163] Cottis R. Turgoose Stephen. Electrochemical Impedance and Noise. Corrosion Testing Made Easy. NACE 1999
- [164] Boukamp, A. B. Equivalent Circuit, User’s Manual. University of Twenty, 1988
- [165] Aoki I. V., Guedes I. C., Maranhao S. L. A., Copper phthalocyanine as corrosion inhibitor for ASTM A 606-4 steel in 16% hydrochloric acid. Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 32, (2002) pp. 915-919.
- [166] Quarishi M. A., Sardar R., Jamal D., Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by some aromatic hydrazides. Materials Chemistry and Physics. Vol. 71, No. 3, (2001) pp. 309-313.
- [167] Tebbji K., Oudda H., Hammouti B., Benkaddour M., El Kodadi M., Ramdani A., Inhibition effects of two organic compounds pyridine-pyrazole type in acidic corrosion of steel. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Vol. 259, No. 1-3, (2005) pp. 143-149.
- [168] Ameer M. A., Khamis E., Al-Senani G., Effect o f temperature on stability of adsorbed inhibitors on steel in phosphoric acid solution. Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 32, (2002) pp. 149-156.

- [169] Atia A. A., Saleh M. M., Inhibition of acid corrosion of steel using cetylpyridinium chloride. *Journal of Applied Electrochemistry*. Vol. 33, (2003) pp. 171-177.
- [170] Sahin M., Bilgic S., The inhibition effects of some heterocyclic nitrogenous compounds on the corrosion of the steel in CO₂-saturated NaCl solutions *Anti-Corrosion Methods and Materials*. Vol. 50, No. 1, (2003) pp. 34-39.
- [171] Bentiss F., Traisnel M., Lagrenee M., The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media. *Corrosion Science*. Vol. 42, (2000) pp. 127-146.
- [172] Mihit M., Issami E., Bouklah M., Bazzi L., Hammouti B., Ait Addi E., Salghi R., Kertit S., The inhibited effect of some tetrazolic compounds towards the corrosion of brass in nitric acid solution. *Applied Surface Science*. Vol. 252, No. 6, (2005) pp. 2389-2395.
- [173] Bastidas J. M., Polo J. L., Cano E., Torres C. L., Trybutylamine as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid. *Journal of Materials Science*. Vol. 35, No. 11, (2000) pp. 2637-2642.
- [174] Durnie W., De Marco R., Kinsella B. Predicting the adsorption properties of carbon dioxide corrosion inhibitors using a structure-activity relationship. *Journal of Electrochemical Society*. Vol. 152, No. 1, (2005) pp. B1-B11.
- [175] Costa J. M., *Fundamentos de Electrónica. Cinética Electroquímica y su aplicación*. Ed. Alhambra S. A., España 1981.
- [176] Smith J.M., *Ingeniería de la Cinética Química*. CECSA, México, 1986.
- [177] Mansfeld R. I., *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. John Wiley & Sons Inc., USA, 1996.
- [178] Scully J. C., *The fundamentals of corrosion*. Pergamon Press, 3rd. Edition, G. B., 1990.
- [179] Edwards A., Osborne C., Webster S., Kenerman D., Joseph M., Ostovar P., Doyle M, Mechanistic studies of the corrosion inhibitor oleic Imidazoline. *Corrosion Science*. Vol. 36, No. 2, (1994) pp. 315-
- [180] Cruz J., Martinez R., Genescá J., Garcia-Ochoa E., Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamine)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 566, No. 1, (2004) pp. 111-121.
- [181] Cruz J., Martinez-Aguilera L.M.R., Salcedo R., M. Castro. Reactivity properties of Derivatives of 2-Imidazoline: An ab initio DFT Study. *International Journal of Quantum Chemistry*. Vol. 85, No. 4/5 (2001) pp. 546-556.

[182] Mazeedi Al., Cottis R.A. A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2787–2793

[183] Keelly, R. G., Inman, M.E., and Hudson, J.L., Analysis electrochemical Noise for type 410 Stainless steel in Chloride Solutions” *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM ATP 1277, Jeffery, R. Kearns, John, R. Scylly, Pierre, R. Roberge, David L., Reicher, and John L. Dawson, Eds. American Society for Testing and Materials, 1996. Pp 101-103.

[184] Hodgkiess T. y Lim C.W. 1993. Aspects of galvanic corrosion behavior of a range of material in seawater. *Corrosion Science*. 35(1-4): 269-283

[185] Barchiche C., Deslouis C., Gil O., Refait P. y Tribollet B. 2004. Characterization of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature. *Electrochimica Acta*. 49:2833-2839.

[186] Matilde Fernandez de Romero. Mechanism proposal of action of the SRB in means loaded with ferrous ions. *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia*. Vol. 30. pp 157-167, 2007

[187] Bockris John. *Electroquímica moderna*. Editorial Reverte, S.A. España 1980. pp 1150-1153

[188] Arslan T, F. Kandemirli, E.E. Ebenso, L. Love, H. Alemu, Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium, *Corros. Sci.* 51 (2009) 35–47.

[189] Gece C, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2981–2992.

[190] Mishin Y, M. Asta, J. Li, Atomistic modeling of interfaces and their impact on microstructure and properties, *Acta Mater.* 58 (2010) 1117–1151.

[191] Hernandez N.C., J.F. Sanz, From periodic DFT calculations to classical molecular dynamics simulations, *Comp. Mater. Sci.* 35 (2006) 183–186.

[192] Jun Zhang, Jinxiang Liu, Weizhao Yu, Youguo Yan, Long You, Linfa Liu. Molecular modeling of the inhibition mechanism of 1-(2-aminoethyl)-2-alkyl-imidazoline. *Corrosion Science*. Vol. 52 (2010) 2059–2065

NACE TM0169-2000 “Laboratory Corrosion Testing of Metals” (Houston TX: NACE, 2000).

ASTM Standard G4-95 “Standard Guide for conducting corrosion coupon Test in Field Applications”, ASTM International.

ASTM Standard G1-90 (Reapproved 1994), “Standard Practice for Preparing Cleaning, and Corrosion Testy Specimens”, ASTM International.

Bibliografía

NACE ID196:1996. Laboratory Test Methods for Evaluating Oilfield Corrosion Inhibitors.

ASTM G-59 “Practice for conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurement”
ASTM International

ASTM G-96 -90 “Standard Guide for On-line Monitoring of Corrosion in Plant Equipment (Electrical and Electrochemical Methods)”, ASTM International.

ASTM G5-94 (2004) Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements

ASTM G106-89 (2004), “Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements” ASTM International.

ASTM G1.11.04 ASTM Standardization of Electrochemical Noise Measurement

ASTM G-185-06 “Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using the Rotating Cylinder electrode”, ASTM international

ASTM G-184-06 “Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using the Rotating Cage”, ASTM international

ASTM D1293 Standard Test Methods for pH of Water

ASTM D1475-98(2008) Standard Test Method for Density of Liquid Coatings, Inks, and Related Products

ASTM D2983 Standard Test Method for Low-Temperature Viscosity of Lubricants Measured by Brookfield Viscometer

ASTM G-102. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. (Reapproved 1999).

ASTM D 4412-84 Standard Test Methods for Sulphate-Reducing Bacteria in Water and Water-Formed Deposits. (Reapproved 2002).

ASTM D 4778 – 94 Standard Test Method for Determination of Corrosion and Fouling Tendency of Cooling Water Under Heat Transfer Conditions. (Reapproved 1999)

NACE TM0299-99 Standard Test Method Corrosion Control and Monitoring in Seawater Injection Systems

NACE RP 0300-03 Standard Recommended Practice Pilot-Scale Evaluation of Corrosion and Fouling Control Additives for Open Recirculating Cooling Water Systems Standard.