

00522
17 A



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EFFECTO DE UN CONSORCIO BACTERIANO AEROBIO EN EL
FENOMENO DE CORROSION DE ACEROS BAJO CARBONO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
RAUL SEGURA ROJAS



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2003



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.

PAGINACION DISCONTINUA

B

JURADO ASIGNADO.

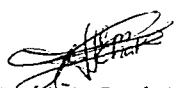
PRESIDENTE: Prof. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ
 VOCAL: Prof. JOSÉ LUIS GARCÍA VILLALOBOS
 SECRETARIO: Prof. MARCO ANTONIO TALAVERA ROSALES
 1er. SUPLENTE: Prof. VIANEY TORRES MENDOZA
 2do. SUPLENTE: Prof. CARLOS ALBERTO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Corrosión y Protección.
 Edificio D Facultad de Química.
 Ciudad Universitaria.
 UNAM

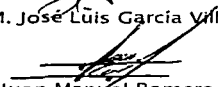
Autorizo a la Dirección General de Estadística de UNAM a divulgar en formato electrónico el contenido de este trabajo.
 NOMBRE: Raúl Segura Rojas
 FECHA: 30/10/2003
 FIRMA: Raúl Segura Rojas

ASESOR DEL TEMA:



I.Q.M. José Luis García Villalobos

SUPERVISOR TÉCNICO:



Biol. Juan Manuel Romero Domínguez

SUSTENTANTE:

Raúl Segura Rojas
 Raúl Segura Rojas

AGRADECIMIENTOS

A mi madre

Gracias por todo.

A mis hermanos y mis amigos

Por todo el apoyo y las atenciones recibidas al o largo de este tiempo.

A la UNAM

Por contribuir a mi desarrollo como persona y brindarme una formación integral.

A mis profesores

Gracias por compartir no sólo su conocimiento sino también sus experiencias.

A nosotros como individuos, nos toca oponernos a las fuerzas de nuestras vidas. Sólo un guerrero puede sobrevivir, éste sabe que espera y lo que espera. Un guerrero es un cazador que carece de rutinas; usa su mundo lo menos posible y con ternura, sin importar que el mundo sean cosas, plantas, animales o personas. Un cazador tiene trato íntimo con su mundo, y sin embargo es inaccesible para ese mismo mundo.

Un guerrero no es una hoja a merced del viento. Nadie lo empuja; nadie lo obliga a hacer cosas en contra de sí mismo o de lo que juzga correcto.

Un guerrero está entrenado para sobrevivir, y sobrevive del mejor modo. Como seres mortales que somos sólo tenemos la opción de hacernos responsables de nuestras decisiones y vivir con el ánimo del guerrero...

Juan Matus

E

CONTENIDO

1. INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	4
2. ANTECEDENTES.....	5
2.1 CORROSION	5
2.1.1 INTRODUCCIÓN.....	5
2.1.2 ELECTROQUÍMICA BÁSICA	7
2.1.3 TERMODINÁMICA Y CINÉTICA DE LA CORROSIÓN	11
2.1.4 FACTORES QUE INFLUYEN EN CORROSIÓN.....	13
2.1.5 FORMAS DE LA CORROSIÓN	14
2.2 MICROBIOLOGÍA.....	16
2.2.1 INTRODUCCIÓN.....	16
2.2.2 METABOLISMO BACTERIANO.....	16
2.2.3 CRECIMIENTO BACTERIANO.....	18
2.2.4 AISLAMIENTO Y CULTIVO DE MICROORGANISMOS	20
2.3 CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA	22
2.3.1 INTRODUCCIÓN.....	22
2.3.2 CORROSIÓN INDUCIDA POR MICROORGANISMOS EN LA INDUSTRIA	22
2.3.3 INTERACCIÓN DE LOS MICROORGANISMOS Y LA SUPERFICIE METÁLICA.....	24
2.3.4 INFLUENCIA DE LOS MICROORGANISMOS EN LA CORROSIÓN	31
2.3.5 MICROORGANISMOS DE LA CORROSIÓN.....	31
2.3.6 INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN POR MICROORGANISMOS	36
2.4 LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO	41
2.4.1 INTRODUCCIÓN.....	41
2.4.2 RUIDO ELECTROQUÍMICO	44
2.4.3 SERIES DE TIEMPO EN POTENCIAL Y CORRIENTE.....	44
2.4.4 AMPLITUD PROMEDIO DE LAS SEÑALES DE RUIDO.....	45
2.4.5 MEDICIÓN DE RUIDO EN POTENCIAL Y CORRIENTE.....	45
2.4.6 MEDICIÓN DE RESISTENCIA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO	47
2.4.7 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS	48
2.4.8 SELECCIÓN DE LA FRECUENCIA DE MUESTREO Y LA DURACIÓN DE LA SERIE DE TIEMPO.....	49
2.4.9 ANÁLISIS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO	50

F

2.4.10 APLICACIONES GENERALES A LA CORROSIÓN.....	55
2.4.11 TÉCNICAS AUXILIARES PARA EL ESTUDIO DE LA BIOCORROSIÓN	56
3. MATERIALES Y METODOS.....	59
3.1 CARACTERIZACIÓN METALOGRAFICA Y ANÁLISIS QUÍMICO DEL ACERO	60
3.2 PREPARACIÓN DE PROBETAS	61
3.3 EQUIPO Y SOFTWARE UTILIZADO PARA RECOPIACIÓN DE DATOS	63
3.4 CONSORCIO BACTERIANO A UTILIZAR.....	63
3.5 MONTAJE DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	64
3.6 PREPARACIÓN DEL MATERIAL UTILIZADO EN LAS PRUEBAS.....	66
3.7 EXPERIMENTACION	70
3.8 ACTIVIDADES SUBSECUENTES A LAS PRUEBAS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO	75
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	77
4.1 ANALISIS METALOGRAFICO PREVIO	77
4.2 CURVA DE CRECIMIENTO.....	80
4.3 SERIES DE TIEMPO EN POTENCIAL Y CORRIENTE.....	82
4.4 INDICE DE LOCALIZACIÓN Y RESISTENCIA DE RUIDO	87
4.5 RESULTADOS DE RAYOS X Y ANÁLISIS SUPERFICIAL POSTERIOR.....	93
5. CONCLUSIONES	101
BIBLIOGRAFÍA.....	102
APÉNDICE I MEDIO DE CULTIVO.....	I

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

De manera paralela al desarrollo de la civilización humana ha ocurrido el desarrollo de la ciencia y la tecnología, las cuales le han servido al hombre para alcanzar un mayor bienestar. Entre los beneficios más importantes obtenidos con el desarrollo de la tecnología se cuenta con la obtención de materiales metálicos y su uso en la construcción de herramientas para realizar trabajos en los que la mano del hombre no podría actuar.

Existe un principal inconveniente en el uso de materiales metálicos y es su tendencia a sufrir corrosión. La corrosión de un metal se entiende como el deterioro de los materiales metálicos que conduce a su destrucción o la interrupción en el funcionamiento de los diversos objetos constituidos por dichos materiales metálicos. Como ejemplo palpable y común de corrosión se puede tomar la formación de herrumbre en piezas de acero expuestas a la atmósfera.

La aparición del fenómeno de corrosión es debida a la tendencia de los materiales a pasar a un estado de menor energía, manifestándose con cambios en el número de oxidación en el metal. Debido a que la corrosión es debida a cambios en el número de oxidación, se acepta que la corrosión es un fenómeno de naturaleza química, en especial de naturaleza electroquímica, ya que el fenómeno ocurre en las interfases metal-medio.

En el siglo veinte y en especial en los últimos veinte años ha tomado especial interés el estudio de sistemas en los que se tiene evidencia de que el deterioro de los materiales metálicos es asistido de forma directa o indirecta por la acción de cierto tipo de microorganismos que habitan en los lugares donde se encuentran los objetos metálicos de dichos sistemas. Se denomina corrosión microbiológica a

la rama de la corrosión que se encarga del estudio de sistemas en los que el deterioro metálico es debido a la acción directa o indirecta de los microorganismos.

La corrosión microbiológica constituye un campo de estudio interdisciplinario donde la tarea mancomunada de microbiólogos, ingenieros electroquímicos, ingenieros metalúrgicos, bioquímicos, entre otros, es necesaria para ayudar a solucionar el problema de biocorrosión, el cual afecta a una gran diversidad de industrias (petroquímica, aeronáutica, de la alimentación, etc.). Los organismos que participan en estos procesos habitan en numerosos sistemas sujetos a condiciones ambientales diversas y niveles de nutrientes muy bajos por lo que es muy difícil evitar la presencia de estos microorganismos y su participación en la corrosión de los materiales utilizados en las diferentes industrias[11].

En 1995 una evaluación del costo de los problemas derivados de la corrosión de materiales metálicos en Estados Unidos de América estimó un valor de 300,000 millones de dólares anuales (equivalentes al 4.2% del PIB), de acuerdo a un estudio realizado en el Reino Unido el 20% de los problemas de corrosión son debidos a la biocorrosión [5].

La economía de nuestro país depende en gran medida de los ingresos producidos por la industria petrolera, desafortunadamente dichos ingresos se ven reducidos por diversos factores entre los que se encuentran los problemas debidos a la corrosión de las diversas estructuras que forman parte de las instalaciones de extracción, almacenamiento y transporte de crudo.

En el presente trabajo se estudiará la influencia de un consorcio bacteriano extraído de campo, en la corrosión del acero API 5LX52 del cual están fabricadas las tuberías de los sistemas de recuperación secundaria de crudo.

Para un entendimiento satisfactorio del fenómeno de corrosión microbológica es necesario conocer sus fundamentos a partir de otras disciplinas, entre las cuales destacan: la electroquímica y microbiología.

El presente trabajo se encuentra estructurado de tal forma que se presentan las bases electroquímicas y microbológicas que servirán para ayudar a comprender el fenómeno de corrosión microbológica y la aproximación a su estudio por medio de técnicas electroquímicas, en particular se utilizará la técnica de Ruido Electroquímico para monitorear los efectos del consorcio bacteriano en el comportamiento electroquímico del acero API 5LX52.

OBJETIVOS

- Evaluar el efecto de un consorcio bacteriano aerobio en la corrosión de un acero API 5L X52 por medio de la técnica de ruido electroquímico.
- Tratar de relacionar los patrones de ruido obtenidos con el crecimiento microbiano.
- Corroborar que la técnica de ruido electroquímico puede ser utilizada con éxito en estudios de corrosión microbiológica, en especial cuando se puede presentar ataque localizado.

CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES

2. 1 CORROSIÓN

2.1.1 INTRODUCCIÓN:

Desde los inicios de la civilización, el hombre ha encarado diversas problemáticas entre las que destacan descifrar la razón de su existencia y el encontrar la forma más cómoda de vivir. Dentro del rubro correspondiente a la búsqueda continua de una mejor forma de vida, se encuentra el desarrollo de tecnología utilizada en la obtención de materiales útiles al hombre a partir de de las materias primas que la naturaleza nos provee. Cabe señalar que la forma en que dichos materiales se encuentran naturalmente es su estado más estable, por lo que a cualquier proceso de transformación que parte de materias primas y termina en materiales útiles al hombre le corresponde un proceso de transformación en sentido inverso en el que los materiales tienden a regresar a su estado natural, es entonces cuando el hombre también se da cuenta de que los "nuevos" materiales se deterioran con el tiempo o en condiciones específicas volviéndose inservibles. Este deterioro de los metales es conocido como corrosión.

El desarrollo del hombre ha estado sustentado en gran medida en la utilización de materiales metálicos, éstos tienen un sin fin de aplicaciones en la industria, ya que las herramientas, los medios de transporte y almacenamiento de diversos bienes están constituidos en su mayoría de metales y/o sus aleaciones. De ahí entonces, la importancia de tomar las medidas necesarias para mantener los materiales metálicos en un estado de funcionamiento óptimo, ya que una falla en cualquier artefacto

constituido por un material metálico puede acarrear diversos costos (económicos, ambientales).

Definición del fenómeno de corrosión:

Se aplica el término **corrosión** a todo proceso de deterioro de materiales metálicos que conduce a la destrucción de éstos o la interrupción en el funcionamiento adecuado de los diversos objetos constituidos por dichos materiales, este deterioro obedece la tendencia de los metales a regresar al estado de oxidación más estable en las condiciones ambientales a las que está sujeto el material.

Puesto que el deterioro es debido a cambios en el estado de oxidación se dice que la corrosión es un fenómeno de naturaleza electroquímica. Cuando la corrosión ocurre, a menudo se presenta una ganancia o pérdida de peso, esta característica es la que comúnmente se utiliza para cuantificar la corrosión.

Las siguientes relaciones se aceptan como unidades para denotar el avance de la corrosión o velocidad de corrosión:

1. Cambio de peso/unidad de tiempo.
2. Cambio de espesor/unidad de tiempo.
3. Cambio en propiedades mecánicas.

Debido a que la corrosión es un fenómeno de naturaleza electroquímica, resulta entonces útil aproximarnos al estudio de ese fenómeno a través de la electroquímica.

2.1.2 ELECTROQUÍMICA BÁSICA

POTENCIAL DE ELECTRODO Y ELECTRODOS DE REFERENCIA

Podemos dividir el fenómeno de corrosión como corrosión química y corrosión electroquímica.

La corrosión química involucra todos los casos en donde el metal reacciona con medios no iónicos, por ejemplo formación de óxidos por el mismo medio.

La corrosión electroquímica considera la participación de iones metálicos. Es usual designar corrosión electroquímica a la que implica un transporte simultáneo de electricidad a través de un electrolito. La corrosión se lleva a cabo en un medio acuoso mediante procesos electroquímicos ya que existe un efecto químico que induce el paso de una corriente eléctrica. Debido a que los metales son buenos conductores de la corriente, son susceptibles a este tipo de comportamiento. Si consideramos un metal colocado en una solución acuosa de sus propios iones (figura 1.1.1) se establece el equilibrio:

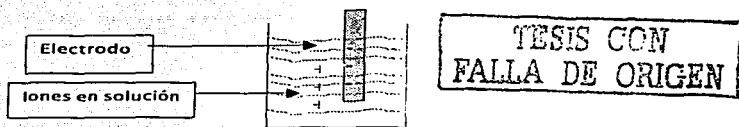


Figura 2.1.1 Un metal sumergido en un electrolito que contiene sus iones en solución

Al alcanzarse el equilibrio el metal queda con carga negativa. Considerado este sistema como una media celda, los cationes son atraídos al metal formando una doble capa eléctrica (de forma análoga a un capacitor de placas paralelas) creando una diferencia

de potencial eléctrico entre el metal y la solución denominado potencial del electrodo. Cuando un metal se disuelve puede incrementar su negatividad a medida que aumentan las cargas positivas del metal que pasan a la solución. Esto continúa hasta que alcanza un equilibrio dinámico [23].

Han sido desarrollados varios modelos cuyo propósito es explicar los fenómenos que ocurren en la superficie de un electrodo. Los modelos más conocidos son el de Helmholtz, el de Guy-Chapman y el modelo de Stern. El primero supone que la interfase se comporta como un condensador plano, una capa de iones en solución acuosa es sujeta firmemente a la superficie cargada del metal, lo cual solo se aplica a soluciones concentradas. El segundo modelo involucra soluciones diluidas y cambia las distribuciones de las cargas en una capa móvil hacia el cuerpo del electrolito. El tercer modelo contempla los cambios en el electrolito y propone una combinación de ambos dependiendo del avance del proceso [23].

El potencial absoluto de un electrodo no puede ser medido, cualquier intento de conectar la solución a un medidor de voltaje, implica la alteración del medio y por lo tanto del potencial. Es un principio de la electrostática que una diferencia de potencial no puede ser definida entre dos puntos que se encuentren en diferentes fases. De tal suerte que es necesario comparar potenciales de electrodos en una celda electroquímica que pueda producir una respuesta [4].

Se denomina como celda electroquímica al arreglo que consiste de dos metales sumergidos en un electrolito, (medias celdas con metales M_1 y M_2 en solución acuosa de sus propios iones) dichos metales son conectados por un circuito externo además, de una conexión eléctrica entre las dos soluciones sin mezclarlas, lo cual puede lograrse con el empleo de un puente salino con los extremos sellados con un material poroso [3].

El flujo de electrones será del ánodo al cátodo y la corriente fluirá exactamente en el sentido contrario.

Los componentes de la celda electroquímica son:

- Un ánodo. Lugar en el que ocurre la reacción de oxidación. $M = M^{n+} + ne^{-}$
- Un cátodo. Lugar en el que ocurre la reacción de reducción. $M^{n+} + ne^{-} = M$
- Un conector eléctrico entre ánodo y cátodo.
- Un electrolito en contacto con ánodo y cátodo.
- Un puente salino.

Aunque el potencial de electrodo de cualquier par de medias celdas puede ser comparado, el camino más usual para obtener potenciales de electrodo consistentes es compararlos el potencial de electrodo de todas las medias celdas con un potencial de electrodo de referencia. Se acostumbra utilizar el potencial del electrodo normal de hidrógeno como la referencia de todas las medias celdas. Hidrógeno puro a 1 atm de presión es saturado con vapor de agua y pasado sobre un electrodo de platino platinado en presencia de una concentración 1 molar de iones H^{+} . La celda entera es mantenida a temperatura de 25 °C. La fem que la celda proporcione, será el potencial del electrodo referido al potencial del hidrógeno [4].

El potencial relativo del electrodo E_M es igual a la fem de la celda:

$$E_M = E_{\text{hidrógeno}} - E_{\text{metal}}$$

Donde $E_{\text{hidrógeno}}$ y E_{metal} son los potenciales absolutos del electrodo de hidrógeno y del electrodo metálico respectivamente. Entonces, para un electrodo con un potencial más alto que el de hidrógeno, E_M será negativo, mientras que para un electrodo con un potencial más bajo, E_M será positivo. El signo del potencial de electrodo indica la dirección del flujo de electrones, del metal al hidrógeno si es negativo y viceversa [23].

De esta forma se pueden obtener los potenciales de todos los metales, sin embargo, existen dificultades prácticas en la utilización del electrodo de hidrógeno limitando su uso a nivel laboratorio, por lo que se ha recurrido a emplear el valor de potencial de otros electrodos como referencias. De forma análoga los electrodos de referencia deben de tener ciertas características entre las que destacan:

- Un valor potencial estable con el tiempo.
- Que sea idealmente no polarizable, es decir que el potencial no cambie aunque se haga pasar una gran cantidad de corriente.
- Estabilidad del potencial en un intervalo amplio de temperatura.
- Fácil de manejar, almacenar y dar mantenimiento.

Los electrodos de referencia más comunes se presentan en la siguiente tabla:

Electrodo	Potencial (mV) respecto F/NH
Electrodo de calomelanos $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	$E = 0.276 - 0.059 \log[Cl^-]$ KCL saturado $E = 0.244V$.
Electrodo de plata/ cloruro de plata: $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	$E = 0.2224 - 0.0591 \log[Cl^-]$
Electrodo de cobre/sulfato de cobre $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$	$E = 0.340 + 0.0295 \log[Cu^{2+}]$ $CuSO_4$ saturado $E = 0.318V$

Tabla 2.1 Electrodos de referencia más comunes utilizados en Corrosión [24]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1.3 TERMODINÁMICA Y CINÉTICA DE LA CORROSIÓN

Ecuación de Nernst

La corrosión dependerá no solo de la naturaleza del metal sino también del medio en donde dicho metal se encuentre. Una tendencia natural de todos los sistemas es moverse hacia su estado de mínima energía. En procesos ocurriendo a presión constante, como la mayoría de los procesos de corrosión, el parámetro que dicta la estabilidad es la entalpía H , aunque para las consideraciones de estudio y desarrollo de la investigación en el fenómeno, se desprecia y se utiliza la energía libre G . La regla termodinámica indica que si el cambio en la energía libre de Gibbs de un proceso es menor a cero, éste se llevará a cabo de manera espontánea.

En corrosión se utiliza la Termodinámica como una herramienta para predecir el comportamiento de un metal en solución acuosa. De tal forma se podrá saber y/o predecir si un metal en contacto con una solución sufrirá corrosión o no.

Una relación muy utilizada en Termodinámica Electroquímica es la llamada *Ecuación de Nernst*, ésta es una ecuación que relaciona el potencial relativo de un electrodo con la concentración de su correspondiente especie iónica en solución, dicha ecuación se presenta a continuación:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K$$

Como se puede apreciar, el potencial de electrodo dependerá del potencial estándar, del a temperatura, el número de electrones intercambiados y de las concentraciones de los iones presentes [23,24]. El conocimiento del potencial de electrodo junto con otros parámetros como pueden ser el pH del y la resistividad electrolito nos ayudará a predecir si un metal en contacto con una solución sufrirá o no corrosión.

Ecuación de Butler-Volmer

En la parte termodinámica sólo se evaluó la factibilidad para que un proceso de electrodo ocurriera y no se consideró el tiempo en el que ocurre, por lo que algunas veces para acelerar los procesos electroquímicos es necesario aplicar una diferencia de potencial (polarizar) al sistema o hacer pasar una corriente [23].

La polarización es el cambio del potencial de un electrodo con respecto a su potencial de equilibrio. Cuanto mayor sea esta diferencia, mayor será la polarización del electrodo. Este cambio de potencial se denomina sobrepotencial y se representa por la letra " η ".

En un proceso de electrodo intervienen varias etapas que ocurren de forma seriada o paralela, las cuales se pueden dividir en:

- Transporte de la sustancia que reaccionará desde el seno de la disolución hasta la interfase o doble capa eléctrica.
- Transferencia de carga donde un electrón del metal pasa a la sustancia reaccionante y cambia su estado de oxidación.
- Reacción química previa a la transferencia de carga.

En el estado estable, (sobrepotencial tiende a cero) la rapidez de la transferencia de carga es igual o menor a la transferencia de materia, desde este estado estable y hasta niveles de polarización bajos la etapa que controla el proceso de electrodo es la transferencia de carga, esto se debe al hecho de que al existir una diferencia de potencial pequeña y estable de las dos fases del sistema, es más difícil que se intercambien electrones a través de la interfase en comparación con el suministro de iones desde la solución a la interfase para mantener la diferencia de potencial. Debido a esto surge la necesidad de caracterizar el comportamiento de los sistemas electroquímicos en esta región controlada por la transferencia de carga.

Existe una ecuación que relaciona al sobrepotencial con la corriente que fluirá a través del sistema. Dicha ecuación es la siguiente:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[-\frac{\beta n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1 - \beta) n F \eta}{RT} \right] \right\}$$

Aquí se representa la relación entre la velocidad de un proceso (corriente) y el sobrepotencial aplicado en una reacción controlada simplemente por transferencia de carga y se conoce como *Ecuación de Butler-Volmer*, dicha ecuación es muy utilizada en los estudios de corrosión ya que a partir de ésta se fundamentan los primeros métodos electroquímicos para predecir la velocidad de corrosión de un metal en un medio determinado.

2.1.4 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN

En la vida real el arreglo de las celdas electroquímicas no se da como las representaciones hechas en el laboratorio. En el más común de los casos se da en el contacto entre dos metales, con uno de ellos volviéndose más anódico con respecto al otro. Las celdas de corrosión más comunes son muy numerosas y pequeñas, y ocurren en diferentes puntos de la misma superficie metálica; en estos casos, tanto ánodos como cátodos se forman por diferencias locales en la estructura metálica y su ambiente [22].

Existen diferentes factores que promueven la formación de celdas electroquímicas y por lo tanto la corrosión, entre los principales se encuentran los siguientes:

- **Temperatura:** un incremento en la temperatura del sistema normalmente aumentará la velocidad de corrosión. La cinética de reacción se incrementa y dentro de un sistema la zona que tenga mayor temperatura se comportará como ánodo respecto a la otra.

- **Potencial:** entre mayor sea la diferencia de potencial de dos metales mayor será la corriente eléctrica que se intercambiará, el metal con el potencial más negativo actuará como ánodo.
- **Tratamiento térmico del metal:** la tendencia a la corrosión de un material metálico depende en gran medida de su historia térmica, si no se distribuyen homogéneamente los esfuerzos debidos a posibles transformaciones de fase por medio del algún tratamiento térmico, algunas zonas del material se volverán más activas que otras.
- **Aereación diferencial:** una superficie con una región sujeta a cierta concentración de oxígeno (presencia de aire) y con otra región sujeta a menor concentración de oxígeno se corroerá aunque se trata del mismo material debido a que los potenciales locales interfaciales de cada región serán diferentes. La región con menor concentración de oxígeno se comportará como un ánodo.

2.1.5 FORMAS DE LA CORROSIÓN

Es común pensar que la corrosión es un fenómeno que es constante en su avance a través de toda la estructura que esta siendo disuelta, sin embargo, existen diversos tipos de corrosión que tienen diferencias en cuanto a la forma de ataque, los productos de corrosión formados, el tipo de ambiente en el que se encuentra el metal, etc. En general se consideran dos tipos de corrosión, la corrosión uniforme y la corrosión localizada [22].

CORROSIÓN UNIFORME

Es la más común forma de corrosión. Provoca la mayor destrucción del metal en cuanto a masa, pero tiene la ventaja que puede ofrecer un tiempo de vida estimado del metal en corrosión. Se presenta en metales muy reactivos o en medios muy agresivos, se

presenta corrosión libre y ningún tipo de pasivación. Esta forma de corrosión puede ser expresada en términos de profundidad de penetración por unidad de tiempo o pérdida de peso por unidad de tiempo. Las unidades frecuentemente utilizadas son milipulgadas de penetración por año o milímetros de penetración por año. Para condiciones de servicio se considera satisfactoria una velocidad de corrosión de menos de 0.1 mm/año.

CORROSIÓN LOCALIZADA

El tipo de daño producido por este fenómeno se debe principalmente a la formación de capas discontinuas sobre los metales pasivos. Se presenta en metales que forman una capa pasivante que es rota por algún mecanismo en secciones puntuales. La corrosión localizada se divide en varios subtipos, como son: corrosión por picado, corrosión en resquicios, corrosión inter-granular, erosión-corrosión, erosión cavitación, corrosión por fatiga, corrosión por esfuerzos entre otras.

2.2 MICROBIOLOGÍA

2.2.1 INTRODUCCIÓN

Los microorganismos constituyen uno de los tres elementos del sistema solución/biota/metál que interactúan produciendo los fenómenos de bioensuciamiento y corrosión. Como ejemplos, podemos mencionar la corrosión de sistemas refrigerantes y en los ductos empleados en la recuperación secundaria en la extracción de petróleo así como en los tanques de almacenamiento de hidrocarburos, en donde la actividad metabólica de los microorganismos lleva a la formación de depósitos y tubérculos que originan el taponamiento de filtros y tuberías así como celdas de aireación diferencial que propician el fenómeno de corrosión. Como ejemplos de acción favorable en los procesos tenemos a las bacterias utilizadas en tratamientos de aguas residuales y las bacterias protectoras de la corrosión, las primeras, produciendo material exopolisacárido ayudan a otras bacterias a digerir materia orgánica, y las segundas, con la creación de una biopelícula restringen el acceso de sustancias o elementos agresivos a la superficie metálica.

2.2.2 METABOLISMO BACTERIANO

Las bacterias necesitan nutrientes para obtener energía y para sintetizar nuevas células. Los elementos alimentarios esenciales son los que se encuentran en la célula e incluyen: carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y fósforo (C, H, O, N, P), principalmente y cantidades muy pequeñas de potasio, sodio, magnesio, manganeso, calcio y hierro. El carbono es el elemento más abundante en la célula y se puede obtener de la materia orgánica o del dióxido de carbono, de acuerdo al tipo de organismo.

Son pocos organismos los que pueden utilizar energía solar directamente y utilizan sales minerales para asegurar su desarrollo, estos organismos son llamados *autótrofos*.

Por otro lado, a los organismos que necesitan de compuesto orgánicos para su desarrollo se les llama *heterótrofos*.

De acuerdo a los requerimientos de energía, los microorganismos se dividen en:

	AUTÓTROFOS		HETERÓTROFOS	
	Fotolitótrofo	Quimiolitótrofo	Fotoorganotótrofo	Quimiorganotótrofo
ENERGIA	Radiación Luz	Oxido-Reducción	Radiación Luz	Oxido-Reducción
DONADORE S DE ELECTRONES	Sustancias minerales oxidables		Sustratos orgánicos oxidables	

Tabla 2.2 Clasificación de bacterias de acuerdo a sus requerimientos energéticos [5,11]
Clasificación de acuerdo a su requerimiento de oxígeno

Es posible encontrar vida microscópica en lugares donde existe oxígeno y en donde se ha excluido de éste gas. Los microorganismos se clasifican de acuerdo a su necesidad de oxígeno en:

- Organismos aerobios.- aquellos que requieren oxígeno disuelto para sus procesos metabólicos y no pueden existir en lugares privados de dicho gas.
- Organismos anaerobios.- solamente se encuentran en medios donde no hay oxígeno disuelto. El oxígeno es altamente tóxico para estos seres.
- Organismos facultativos.- tienen la capacidad de vivir en medio aerobios y anaerobios utilizando oxígeno de compuestos inorgánicos oxidados como el nitrito, nitrato, sulfato y fosfato.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.2.3 CRECIMIENTO BACTERIANO

Los microorganismos se estudian como poblaciones y no cómo células individuales, ya que no es posible medir el peso de un microorganismo y en cambio sí se puede hacer un recuento de células o colonias mediante cultivos enteros. El crecimiento y la reproducción de los microorganismos se puede representar gráficamente en una curva de crecimiento [11]. Esta curva representa el crecimiento microbiano correspondiente a un proceso discontinuo y tiene la forma de la figura 2.2.1

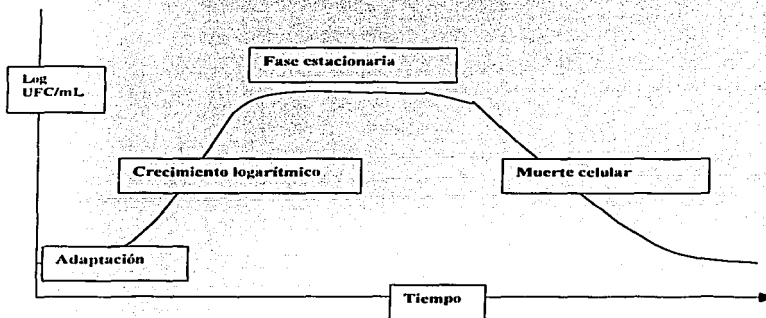


Figura 2.2.1 Curva de crecimiento típica representando las fases del crecimiento de una población de bacterias compuesta por una misma especie.

Cuando se inocula en un medio de cultivo un sustrato con microorganismos, generalmente ocurre una fase de acondicionamiento o retardo antes de iniciarse el crecimiento a velocidad constante, la cual tiene una duración diferente para cada especie o grupo de especies. Este intervalo de la curva representa el tiempo de

adaptación que necesitan las células del inóculo para iniciar su crecimiento en el nuevo medio. Si el inóculo está constituido por células de crecimiento rápido, esta fase será casi imperceptible.

A continuación de la fase adaptativa se presenta el crecimiento logarítmico en una fase donde no hay limitaciones de alimento; la velocidad de crecimiento es constante y su magnitud depende de las condiciones ambientales como pH, temperatura, composición y concentración del sustrato y de la cantidad de oxígeno en el medio. Si se toma en cuenta que durante esta fase las células crecen a una velocidad constante, en un organismo unicelular el resultado de este tipo de crecimiento debe dar origen a un incremento exponencial de la masa y del número de células.

Cuando los nutrientes llegan a ser limitantes en el crecimiento, cesa la fase logarítmica y se inicia una nueva fase en donde las células liberan alimento almacenado para su utilización y en la que las velocidades de crecimiento y muerte celulares son iguales. El número de células permanece constante y su duración puede ser de minutos, horas, días e incluso semanas.

Al agotarse finalmente el alimento, se inicia la fase de auto oxidación, respiración endógena o muerte logarítmica. Las células comienzan a morir y ante la falta de alimento, se auto digieren.

A pesar de encontrar a los microorganismos asociados, es necesario recurrir a cultivos puros para realizar estudios de metabolismo, necesidades de alimento y nutrientes, productos del metabolismo y factores que afectan el crecimiento, aunque los hallazgos en laboratorio no puedan aplicarse directamente a la naturaleza y sea necesario buscar correlaciones o simular el medio natural.

Un medio de cultivo adecuado debe contener todos los nutrimentos requeridos por el microorganismo y factores como pH, temperatura y aireación deben ser controlados

cuidadosamente. Se emplea un medio líquido o en forma de gel para fines específicos. El agar es un medio polisacárido que se extrae de un alga marina, es particularmente adecuado para el cultivo de microorganismos porque resiste la acción microbiana. Se disuelve a 80°C y forma gel hasta alcanzar los 45°C.

2.2.3 AISLAMIENTO Y CULTIVO DE MICROORGANISMOS [11]

Quando se presenta un problema de biocorrosión, es imprescindible constatar la presencia de los microorganismos causantes del problema. Dichos microorganismos se encuentran asociados en consorcios, por lo que resulta útil aislarlos del medio original y finalmente identificar el género y en lo posible, la especie a la que pertenece.

Una de las características comunes de los microorganismos causantes de problemas de ensuciamiento o corrosión en sistemas industriales es el bajo nivel de nutrientes que caracteriza a los medios en los cuales se encuentran. También, la distribución de las bacterias variará notablemente de acuerdo a su ubicación en la fuente de agua, así, habrá una menor proporción en forma libre, mientras que gran parte estará adherida a partículas sólidas en suspensión o al sedimento del fondo.

Para determinar el tipo de bacteria presente en el agua, se deberá tomar una muestra pequeña y transferirla a un medio de cultivo que contenga nutrientes adecuados para el crecimiento de microorganismos, lo cual permitirá su fácil visualización e identificación. Los tipos de microorganismos aislados dependerán no solo de la población microbiana original del agua, sino también del medio de cultivo y de las condiciones de inoculación del mismo.

Generalmente, los medios de cultivo tienen los nutrientes en una base de agar. Las células microbianas que crecen dentro o sobre el medio sólido originan *colonias microbianas* que generalmente son observables a simple vista y se pueden caracterizar

por su color, forma o superficie. Las colonias aisladas se seleccionan, resuspenden y recultivan hasta tener la certeza de la existencia de un solo tipo de organismo. La identificación y parámetros de crecimiento de una bacteria se basan en cultivos puros. La identificación bacteriana puede incluir una descripción morfológica de las células individuales o sus grupos, características de crecimiento, pruebas bioquímicas y características inmunológicas.

El número de bacterias presentes en una muestra de agua se determina comúnmente mediante el recuento de colonias bacterianas. Un volumen conocido de agua se mezcla con un medio de cultivo selectivo conteniendo agar y se transfiere en una caja de Petri. El material se deja solidificar y se incuba a una temperatura adecuada. Las bacterias atrapadas o incluidas en el agar crecerán y originarán colonias en horas o días. Estas colonias se cuentan y su número se refiere al volumen de la alícuota de agua tomada inicialmente. Si el número de colonias en la placa es mayor que 300, el recuento se hace difícil y se impone diluir la muestra hasta lograr un número adecuado de colonias por caja (30-300).

2.3 CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA

2.3.1 INTRODUCCIÓN

La corrosión microbiológica incluye todo fenómeno de destrucción metálica en el que los microorganismos intervienen, ya sea actuando sobre la superficie metálica o cambiando el entorno en algunas zonas de la superficie, promoviendo con esto fenómenos que en ausencia de microorganismos no ocurrirían.

La actividad microbiológica se puede encontrar en todo sistema que cuente con la presencia de agua. El agua, contiene siempre un cierto número de microorganismos, a pesar de los cuidados que se tengan en su obtención y distribución. La corrosión microbiológica está relacionada directamente con y a pesar de la contribución de los microorganismos sigue siendo de naturaleza electroquímica. En todos los casos se encuentra una zona anódica donde se produce un proceso de oxidación que conduce a la disolución del metal, y simultáneamente se lleva a cabo la reducción de otra especie en la zona catódica.

2.3.2 CORROSIÓN INDUCIDA POR MICROORGANISMOS EN LA INDUSTRIA [5.6]

Salvo en casos extremos en que las características fisicoquímicas del medio son incompatibles con la vida, es factible encontrar casos de corrosión microbiana en ambientes tan diferentes como suelos, agua de mar y agua dulce, sistemas industriales de enfriamiento, tanques de almacenaje de combustible, sistemas intercambiadores de calor, cubiertas asfálticas, estructuras de concreto, etc.

En la década de los 80's, muchos tratamientos de aguas se basaban en la utilización de mezclas de inhibidores de corrosión anódicos y catódicos, como el cromato y el zinc, para disminuir los efectos agresivos del agua concentrada. El control de de las

incrustaciones se realizaba agregando ácido sulfúrico para mantener un pH ligeramente ácido promoviendo la disolución de carbonatos. Desde el comienzo de la década de los 90's, se produjo un cambio drástico en las estrategias empleadas en el tratamiento de aguas industriales como consecuencia de la gran contaminación que causaban. El uso de cromatos se prohibió y se cambiaron los inhibidores, con lo que se mantenía un pH ligeramente alcalino. Las consecuencias de éste cambio resultaron en un incremento en la cantidad de sólidos en suspensión, un mayor número y una mayor variedad de microorganismos y una mayor acumulación de depósitos orgánicos e inorgánicos [5].

A pesar que la corrosión microbiológica afecta industrias como la extractiva del petróleo en los procesos de recuperación secundaria, la industria del papel, la de alimentos, la naval, la aeronáutica, etc., solamente a finales del siglo XX se comenzaron a estudiar los complejos casos de corrosión microbiana, procurando relacionar los aspectos biológicos con los electroquímicos que intervienen en el proceso de corrosión, y es a través de estos estudios, así como de los relacionados con los procesos de adherencia e interacción de microorganismos con superficies, que se avanzó en la comprensión de éste tipo de corrosión que involucra variables de naturaleza tan diversa[6].

Si bien no existe un reporte actualizado de los perjuicios económicos causados por la biocorrosión, algunas compañías reportan éstas pérdidas y las presentan al conocimiento público.

En Estados Unidos, se gasta el 4% del producto interno bruto en el fenómeno de la corrosión y de esa cantidad, solamente el 0.4% se destina a la corrosión microbiológica a manera de biocidas. Las pérdidas económicas en la industria del petróleo y gas son

substanciales; se ha estimado que en una industria petrolera, el 34% de los daños por corrosión se relacionó con los microorganismos.

La economía de nuestro país depende en gran medida de los ingresos producidos por la industria petrolera, desafortunadamente dichos ingresos se ven reducidos por diversos factores entre los que se encuentran los problemas debidos a la corrosión de las diversas estructuras que forman parte de las instalaciones de extracción, almacenamiento y transporte de crudo.

En el presente trabajo en particular se estudiará la influencia de microorganismos en la corrosión de los metales de los cuales están constituidas las tuberías de los sistemas de recuperación secundaria de crudo. Los microorganismos a utilizar en el estudio fueron obtenidos a través de un muestreo en campo de tuberías pertenecientes a un sistema de recuperación secundaria.

2.3.3 INTERACCIÓN DE LOS MICROORGANISMOS Y LA SUPERFICIE METÁLICA [5,15]

La corrosión metálica y la formación de biopelículas (biofilms) tradicionalmente han sido evaluadas por separado ya que se les considera procesos independientes que ocurren simultáneamente o de manera secuencial, sin embargo con el empleo de técnicas electroquímicas y de microscopía electrónica, es posible evaluar ambos procesos e incluso proponer mecanismos de corrosión.

Las biopelículas pueden ser consideradas como una matriz gelatinosa de material segregado por los microorganismos, con un elevado contenido de agua, células microbianas y dendritos inorgánicos variados (figura 2.3.1). Las reacciones que ocurren entre los metabolitos microbianos y la superficie metálica, tienen lugar por debajo de la biopelícula o dentro de su estructura. Es por ello que un factor clave para la modificación de las condiciones fisicoquímicas en la superficie metálica es la formación

de la biopelícula. Es necesario conocer el efecto de los biofilms sobre la reacción de corrosión, para implementar medidas de prevención y control adecuadas en sistemas industriales.

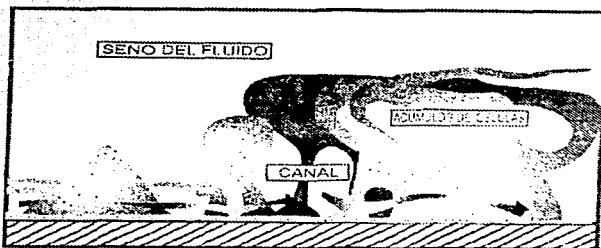


Figura 2.3.1 Biopelícula adherida a una superficie [5]

Un factor importante es la modificación de la energía libre superficial en la interfase por la adsorción espontánea de películas macromoleculares que adecuan la superficie a una colonización posterior. El movimiento de las bacterias en un medio líquido se da por organelos de la célula o por corrientes del fluido, sin embargo cerca de la superficie intervienen fuerzas de corto alcance (hidrofóbicas, coulombicas, van der Waals) capaces de retener a los microorganismos sobre la superficie en una etapa denominada *adsorción reversible*. Por otra parte las bacterias pueden fijarse tenazmente, y con cierta especificidad, mediante una red de fibras constituidas por polisacáridos de molécula ramificada. Las bacterias que se fijan permanentemente presentan el fenómeno denominado adherencia no específica.

Los procesos de adherencia son el requisito previo necesario para las relaciones simbióticas entre micro y macroorganismos. La corrosión de los metales en ambientes naturales será función de las características propias del metal y de factores ambientales como la temperatura, velocidad y composición química del agua presente en el ecosistema.

La colonización posterior por otros microorganismos produce la compleja película de ensuciamiento que contiene microorganismos, productos de lisis celular y productos de corrosión (figura 2.3.2).

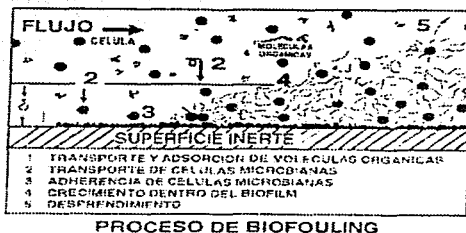


Figura 2.3.2 Proceso de bioensuciamiento en condiciones reales [5].

En los procesos de corrosión, la formación de biopelículas tiene dos facetas diametralmente opuestas; por una parte se ha formulado la teoría de la formación de celdas de aireación diferencial provocadas por la adherencia de la biopelícula en la superficie metálica creando zonas anódicas bajo la biomasa y zonas catódicas alrededor de la misma. La otra faceta de la biopelícula es servir como protección a la superficie metálica evitando la difusión de componentes agresivos o cambiando la naturaleza de dichos componentes convirtiéndolos en elementos pasivos.

El establecimiento de una población microbiana es capaz de generar cambios en la superficie del metal modificando con esto los procesos que ahí ocurren. Como se ha mencionado anteriormente, los microorganismos alcanzan una superficie, se adhieren a ella, se adaptan, crecen y forman conglomerados que provocan una anomalía en la superficie.

La biocorrosión y el biofouling se definen entonces como procesos biológicos y electroquímicos que ocurren mediante la participación de microorganismos adheridos a las superficies a través de la biopelícula. Dichas películas, modifican drásticamente las condiciones de la interfase metal/solución formando una barrera entre el metal y el medio circundante (electrolito). Es debido a estas características que no es posible evaluar este tipo de corrosión con los procedimientos característicos de la corrosión inorgánica.

Previamente a la colonización de una superficie metálica por microorganismos se adsorbe una "película acondicionante" de macromoléculas en la interfase. Este proceso de adsorción instantánea modifica la mojabilidad y distribución de cargas eléctricas en la superficie metálica. La adsorción posterior de las células microbianas y su actividad metabólica impactan sobre los procesos electroquímicos que pueden ocurrir en la interfase metal/solución. Las células adheridas crecen y se reproducen formando colonias que constituyen zonas heterogéneas que favorecen la formación de zonas localizadas que actúan como ánodos o cátodos sobre la superficie del metal. Esta colonización no uniforme induce la formación de celdas de aireación diferencial donde las superficies bajo las colonias microbianas presentan condiciones anaeróbicas, por el consumo respiratorio de los microorganismos, respecto a las áreas circundantes, donde la concentración de oxígeno es mayor. Se tiene así una región anódica donde la

disolución metálica se vería favorecida respecto a una zona donde la reacción catódica de reducción del oxígeno es la predominante.

Se ha revelado que en un medio líquido, una biopelícula puede causar un agotamiento del oxígeno presente en tan solo 180 micrómetros de espesor. Como en ese nivel el medio es anaeróbico, las bacterias causantes de corrosión, como las bacterias sulfato reductoras, pueden proliferar aún cuando en el seno del agua en contacto con la biopelícula la concentración de oxígeno disuelto sea elevada.

El concepto de barrera difusional de la biopelícula ha sido modificado recientemente a través de observaciones y resultados obtenidos mediante la aplicación de microscopía. Los resultados permiten elaborar un nuevo modelo de biopelícula constituido fundamentalmente por cúmulos microbianos y canales de comunicación en donde el flujo es esencialmente controlado por convección más que por difusión. Esta nueva concepción de biopelícula, modifica la interpretación de la acción de ciertos biocidas sobre los microorganismos adheridos sobre el metal.

De la manera en que la biopelícula está constituida por células microbianas y los productos de su metabolismo modifican los perfiles de concentración de oxígeno en la interfase metal/solución, puede también alterar las concentraciones locales de iones que facilitan la corrosión, como es el caso de los cloruros, o impedir la salida hacia la solución de productos metabólicos de naturaleza ácida generando áreas de bajo pH en la interfase. La disposición de las películas pasivas sobre el metal se caracteriza por una distribución estratificada que facilita su posterior desprendimiento por efecto de movimientos turbulentos del agua. El resultado es una distribución no homogénea de la biopelícula y un incremento en la corrosión por aireación diferencial. Estos efectos se ven facilitados en los casos de bioensuciamiento de especies de mayor tamaño que las bacterias, como los protozoarios, que adhieren fuertemente a través de pedúnculos a la

superficie. Estos organismos son luego desprendidos por el efecto de corte del flujo líquido, dejando áreas descubiertas del metal expuestas más fácilmente a la corrosividad del agua de mar.

Es casi imposible encontrar en la naturaleza una biopelícula que contenga una sola especie de microorganismo, y por el contrario es muy común encontrar colonias de consorcios de microorganismos conviviendo en la misma biomasa. Las reacciones en la biopelícula ocurren en zonas específicas, y la actividad de los microorganismos se desarrolla en toda la extensión y profundidad de la biopelícula dependiendo del tipo y funciones metabólicas del microorganismo. Una biopelícula madura previene la difusión de oxígeno hacia la superficie del metal, de tal manera que en un sistema incluso saturado con oxígeno, podemos encontrar bacterias anaerobias en la zona más profunda de la biopelícula. Al relacionar la superficie metálica con la formación de una biopelícula, podemos tener un mejor panorama de la corrosión inducida por microorganismos.

Los microorganismos forman consorcios microbianos o comunidades mixtas en el espesor de las biopelículas que producen efectos sinérgicos incapaces de ser originados por especies en forma aislada. La coexistencia de especies aeróbica y anaeróbicas sobre superficies de acero al carbono, permite que bacterias capaces de reducir los compuestos férricos a ferrosos produzcan la disolución de capas pasivantes del hierro constituidas predominantemente por óxidos e hidróxidos férricos. De esta manera se facilita el acceso a la superficie metálica de los sulfuros y otros productos corrosivos generados por bacterias reductoras de sulfato que conforman consorcios microbianos en el espesor de la biopelícula.

El impacto de los metabolitos excretados por los microorganismos sobre la reacción de corrosión se ve intensificado en las zonas de contacto entre los microorganismos y la

superficie metálica. Por ejemplo los metabolitos ácidos que inducen la corrosión localizada de las aleaciones de aluminio de uso aeronáutico por efecto de los contaminantes fúngicos de turbo-combustibles, esto, ocurre preferentemente en el lugar de fijación del micelio a la superficie metálica.

Se ha establecido que los microorganismos intervienen en el fenómeno de la corrosión ya sea afectando directamente al metal que se corroe, o modificando los alrededores de tal manera que éste ocurran reacciones que no ocurrirían en ausencia de los microorganismos provocando que el medio se comporte de una manera agresiva.

- Las distintas formas en que la presencia de la biopelícula puede influir en un proceso de corrosión se presentan de la siguiente manera:
- Influenciando el metabolismo microbiano a través de la estructura de la biopelícula (especialmente si es heterogéneo).
- Influenciando la concentración de productos metabólicos dentro de la biopelícula.
- Restringiendo el pasaje de especies químicas a través de la acción de las sustancias exopoliméricas de la biopelícula.
- A través de una posible acción quelante de la biopelícula sobre ciertos iones.
- Modificando la actividad eléctrica del medio a través de la acción de las sustancias exopoliméricas.
- Dificultando el acceso de sustancias biocidas
- Alterando la concentración o acción de inhibidores de corrosión.

2.3.4 INFLUENCIA DE LOS MICROORGANISMOS EN LA CORROSIÓN [11]

Los microorganismos participan en el proceso de la corrosión en alguna o algunas de las siguientes maneras:

- Produciendo sustancias corrosivas originadas en su crecimiento o metabolismo, las cuales transforman un medio inerte en agresivo.
- Originando celadas de aireación diferencial por efecto de un consumo desigual de oxígeno en zonas localizadas.
- Destruyendo cubiertas protectoras sobre el metal que son metabolizadas por los microorganismos.
- Consumiendo sustancias inhibidoras de la corrosión facilitando de esa forma la acción de iones agresivos presentes en el medio o producidos por el metabolismo microbiano., como es el caso de la corrosión en aleaciones de aluminio en los sistemas agua/combustible.

Por otro lado:

- Inhiben la corrosión mediante la formación de una biopelícula.
- Consumen sustancias agresivas al metal.
- Modifican las condiciones del medio.

Aunque se pueden mencionar de manera general la influencia de los microorganismos en la corrosión, cada biosistema ofrece diferencias en cuanto a las características del fenómeno corrosivo dependiendo del microorganismo que se encuentre presente en el medio.

2.3.5 MICROORGANISMOS DE LA CORROSIÓN [7,15]

Existe una gran diversidad de microorganismos que influyen en el fenómeno de corrosión metálica. La capacidad de estos seres para influenciar en la corrosión de metales considerados resistentes a este fenómeno, hace a los microorganismos un gran reto a la estabilidad de esos metales.

Los microorganismos involucrados en el fenómeno corrosivo son los hongos, las algas y las bacterias. Los principales tipos de bacterias asociadas con las fallas en acero y hierro son las Bacterias Sulfato Reductoras, Bacterias Oxidantes de Sulfuros, Bacterias Oxidantes/Reductoras del hierro, Bacterias Oxidantes del Manganeseo y las Bacterias que Secretan Ácidos Orgánicos. A continuación se presentan solamente algunas de las especies más estudiadas debido a que han demostrado tener mayor incidencia en el fenómeno.

Bacterias sulfato reductoras

Son un grupo de diversas anaerobias las cuales llevan a cabo reducción selectiva de compuestos de azufre tales como sulfato, sulfito, tiosulfato, e inclusive azufre elemental a sulfuro. A pesar que las bacterias sulfato reductoras son consideradas estrictamente anaerobias, algunos géneros toleran la presencia de oxígeno y en bajas concentraciones de oxígeno disuelto, las bacterias son capaces de respirar con Fe^{3+} o inclusive con oxígeno con el hidrógeno actuando como el donador de electrones.

Desde los inicios de las investigaciones de los efectos de la bacteria sulfato reductora en la corrosión del hierro, el rol de ésta bacteria en la corrosión por picado de varios metales y sus aleaciones en ambientes acuático y terrestre bajo condiciones anóxicas y oxigenadas han sido confirmados. Se han propuesto varios modelos para explicar los mecanismos por los cuales las sulfato reductoras pueden influenciar la corrosión en el acero y es claro que la actividad de reducción de sulfato está incluida por algún medio.

El producto de ésta actividad el sulfuro, es corrosivo; sin embargo, el sulfuro obtenido químicamente no posee el mismo grado de severidad. Para demostrar la importancia de los bio-procesos y la irrelevancia de simular las condiciones biológicas con medios inorgánicos, se ha recurrido al análisis de microscopía electrónica y se ha encontrado que la composición y estructura de las películas de sulfuros formadas en el acero al carbón en la presencia de bacterias sulfato reductoras fueron diferentes de aquellas formadas en medios libres de bacterias.

Además de los aceros las aleaciones de cobre son atacadas solo después de un día en agua marina. En la presencia de sulfuros, es formado un compuesto intersticial de cobre con composición $\text{Cu}_2\text{-S}$, los iones cobre migran a través de esta capa y reaccionan con más sulfuro produciendo una capa más gruesa.

Las bacterias sulfato reductoras también atacan las aleaciones de zinc y plomo. La corrosión en las aleaciones de zinc produce escalerita (ZnS), mientras que en las de plomo produce galena (PbS).

Bacterias reductoras del número de oxidación del metal [15]

Estos microorganismos son conocidos por su carácter aerobio y por promover la corrosión del hierro y sus aleaciones llevando a la disolución de las películas de óxido resistente a la corrosión en la superficie del metal. Esto desencadena en la pérdida de las capas pasivas debido a la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} el cual, es más soluble. A pesar de su amplia presencia en la naturaleza y presumible importancia en la industria, este tipo de bacterias no ha sido considerado seriamente en las reacciones de corrosión. Un gran número de bacterias, como la *Pseudomonas*, la *Shewanella* y la *Ferrimonas*, son capaces de producir la reducción de los óxidos de hierro y manganeso provocando con ello la corrosión metálica.

Ha sido demostrado que en algunos cultivos, el contacto con la superficie oxidada del hierro es suficiente para comenzar la reducción de la capa de óxido. La rapidez de reacción dependerá de la naturaleza de la capa formada.

Bacterias depositantes de metal [7]

Las bacterias pertenecientes a este género como las *Siderocapsa*, *Gallionella*, *Leptothrix*, etc., participan en la biotransformación de óxidos de metales como hierro y manganeso. Las bacterias depositantes de hierro, oxidan el Fe^{2+} , ya sea que se encuentre disuelto en el seno de la solución o precipitado en una superficie, a Fe^{3+} . Las bacterias de este género son capaces también de oxidar iones manganesos a mangánicos con la deposición simultánea de dióxido de manganeso.

Esta bacteria ha sido típicamente asociada con la formación de tubérculos y consecuente ataque por picado bajo el depósito. La densa acumulación de productos de las bacterias depositantes, pueden promover las reacciones de corrosión por la deposición de óxidos férricos y mangánicos reactivos catódicamente, y el consumo local de oxígeno por la respiración de la bacteria.

Algunas bacterias son conocidas por adherirse a los productos de corrosión y se encontrarán presentes aunque no ocupen un papel preponderante en el fenómeno corrosivo. Se ha demostrado que promueven el ennoblecimiento de los metales y corrosión por picado.

Bacterias productoras de limo [7]

Los microorganismos que producen copiosas cantidades de sustancias poliméricas extracelulares (EPS) durante el crecimiento en la biopelícula, han sido implicadas en el ataque localizado de aceros inoxidable. Los microorganismos formadores de lamas tales como *Clostridium*, *Flavobacterium sp.*, *Bacillus sp.*, *Desulfovibrio sp.*, etc., han sido encontrados en sitios de corrosión del inoxidable.

Tan poco como 10 ng/cm² de EPS puede provocar la corrosión de acero inoxidable en agua marina. La protección catódica utilizada para prevenir la corrosión, incrementa la cantidad de EPS en la biopelícula. A pesar de esto, no se tiene claro el papel que desempeña éste género en el fenómeno de la corrosión, ya que se ha encontrado que posee características pasivantes de la corrosión. Se han encontrado tuberías con los casos más severos de corrosión en las biopelículas más desarrolladas y por el otro lado, se ha detectado que existen otros tipos de mecanismos por los cuales se corroen los tubos de acero, como la presencia de cloruros proponiendo que la sola presencia de bacterias no influye directamente en la corrosión.

Bacterias productoras de ácido [7]

Algunas bacterias pueden producir copiosas cantidades de ácidos orgánicos e inorgánicos como sub-productos de su metabolismo. Las bacterias acidófilas oxidantes de azufre, oxidan formas reducidas de sulfuro a sulfato, provocando corrosión severa en los equipos sobre todo en las minas.

Los ácidos acético fórmico y láctico son los productos metabólicos comunes de las bacterias de éste grupo. Algunos ejemplos de la acción de éstas bacterias se dieron cuando se expuso acero protegido católicamente a una bacteria aerobia productora de ácido acético y sufrió corrosión severa, también depósitos protectores ricos en calcio formados durante polarización catódica, fueron desestabilizados o disueltos por el ácido acético producido.

Los ácidos producidos por los microorganismos productores de ácidos se concentran en la superficie metálica dando como resultado un pH distinto en la superficie y en el seno del electrolito que es donde generalmente se realizan las mediciones. Los valores de pH que se generan van desde 5-7 en la superficie del tubérculo, hasta 9 en las áreas catódicas adyacentes a la superficie metálica.

A continuación se presenta un diagrama donde se muestra la actividad de distintos tipos de bacterias en los diferentes estratos de una biopelícula (figura 2.3.3).

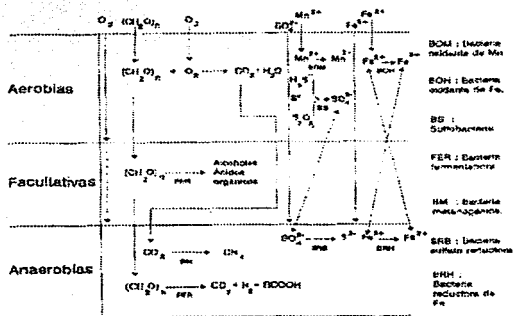


Figura 2.3.3 Esquema donde se muestra la actividad de diferentes tipos de bacterias en los distintos estratos de una biopelícula.

2.3.6 INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN POR MICROORGANISMOS [12,19]

Los microorganismos pueden inducir a la inhibición de la corrosión de varias maneras las cuáles se describen brevemente a continuación:

Neutralización de la acción de sustancias corrosivas presentes en el medio (consumo metabólico). [12]

Uno de los mecanismos más comunes por los cuales los microorganismos pueden inducir o facilitar la corrosión es la producción de metabolitos agresivos de naturaleza ácida que garantizan la disolución anódica del metal o depolarizan la reacción catódica

proveyendo de reactantes catódicos. Entonces, cualquier actividad biológica que contrarreste directa o indirectamente esos efectos podría inhibir la corrosión, siempre y cuando se encuentre disponible un ambiente adecuado. Por ejemplo, una disminución en la concentración de oxígeno asociada con la respiración microbiana disminuirá la rapidez catódica reduciendo la cantidad de reactante catódico disponible para la reacción. Este efecto, asociado con la posible presencia de un metabolito protector, es sugerido para bacterias en medios salinos. Las células atraídas a la superficie podrían formar una película protectora que disminuiría la difusión de los productos de corrosión desde la superficie del metal.

Inhibición microbiana por estabilización de una película protectora en la superficie del metal. [12,19]

Es claro que la corrosión anaeróbica del hierro por bacterias sulfato reductoras, ha llamado la atención de la mayoría de las investigaciones. La teoría de depolarización catódica ha sido el primer intento de explicar este caso utilizando términos electroquímicos.

La actividad metabólica de las bacterias reductoras de sulfato trae a la interfase metal-solución varios aniones conteniendo azufre de características corrosivas, ya sea como productos metabólicos finales o compuestos metabólicos intermedios. Estos compuestos son corrosivos al hierro y acero principalmente a través de la transformación a aniones sulfuro. Las características y la intensidad de la acción de sulfuros en el acero están muy relacionadas a la naturaleza de la película pasiva presente en el metal. La formación de una capa de óxido (maquinawita) usualmente facilita el rompimiento anódico de la pasividad, que podría ser considerada la primera etapa en el proceso de corrosión. El comportamiento anódico del hierro puede ser interpretado en términos de una adsorción competitiva entre agua, iones oxidrilo, y

aniones de bisulfuro. Los procesos tales como formación de maquinawita, la iniciación de picadura o incluso la pasivación de la superficie metálica por una capa de óxido, dependerían de la concentración de los iones en solución. Las características fisicoquímicas del ambiente circundante a la superficie metálica son capaces de modificar los efectos de las bacterias sulfato reductoras, los cuales podrían eventualmente cambiar la inducción de la corrosión a la inhibición. Las concentraciones relativas de sulfuros libres y hierro soluble determinarán la naturaleza química y forma física de las películas biogénicas de sulfuros. Mientras sean encontradas delgadas películas protectoras, las rupturas de éstas estimularán los procesos de corrosión. Un mecanismo de inhibición similar a la estabilización bacteriana de películas inorgánicas protectoras en la interfase metal-solución, ha sido encontrada en cobre. Como en el caso de corrosión anaeróbica del hierro, inhibición microbiana puede ser revertida a inducción de corrosión si las condiciones ambientales llevan a la producción de películas biogénicas no protectoras.

Decremento en la agresividad del medio. [12]

El mecanismo más simple de corrosión microbiana es el cambio de un medio inerte a un medio corrosivo por la acción de microorganismos. El efecto opuesto puede ser obtenido cuando un microorganismo es capaz de producir condiciones ambientales que favorecen el comportamiento pasivo de las superficies metálicas inmersas en ese medio. Un ejemplo de inhibición de este tipo lo encontramos en las gamaproteobacterias en la corrosión del aluminio y sus aleaciones en sistemas de agua-combustible.

Durante las últimas décadas la producción de petróleo, el procesamiento, el transporte y almacenaje, han sido afectados por la corrosión microbiana en su forma de hongos y bacterias. En el caso de los tanques de almacenamiento, el ataque corrosivo es

generalmente localizado en el fondo o en las paredes laterales de los tanques donde una población microbiana activa está asociada con el agua libre. La mayor parte del estudio de este tipo de problemas se ha dedicado al aluminio.

Los microorganismos generan pequeños ecosistemas retenedores de agua, como tubérculos, depósitos de lama o biopelículas. Los contaminantes químicos y el agua proveen una fuente de nitrógeno y elementos necesarios para su crecimiento. Los hidrocarburos del combustible son utilizados como fuente de carbono.

La pasividad del aluminio es generalmente condicionada por la estabilidad de la tenaz capa de óxido formada en su superficie. La ruptura de esta capa por aniones agresivos frecuentemente provoca fallas en las aleaciones de aluminio en ambientes acuosos llevando a corrosión por picaduras. La corrosión microbiana debida a hongos es la mayor causa de corrosión localizada en sistemas de combustible-agua. El mecanismo que induce el daño se basa en la ruptura de la capa mediante incrementos locales en la concentración de protón debido a la producción de ácidos orgánicos por los hongos, incremento en el potencial redox del medio, surfactantes producidos metabólicamente que provocan una pérdida de estabilidad de la capa pasiva, consumo fungal de inhibidores de corrosión como fuente de nitrógeno y puntos de fijación del micelo celular a la superficie metálica que actúan como puntos de inicio de picaduras.

Algunas especies de la familia de las bacterias gamaproteobacterias, inducen a un efecto protector en las superficies metálicas que es evidenciado por un incremento en el potencial de picado en un orden de 300 a 400 mV arriba de ese potencial. El rol de la bacteria, al parecer, se relaciona con su capacidad de cambiar el pH del medio. El rol de los cloruros en el rompimiento de la capa pasiva se lleva a cabo por los productos metabólicos derivados de la degradación de hidrocarburos. La corrosividad de estos compuestos puede ser revertida a un efecto pasivante cuando valores neutrales de pH

son alcanzados en la fase acuosa. Estos valores neutrales son encontrados frecuentemente en bacterias que en hongos.

El metabolismo bacteriano induce modificaciones complejas del medio a través del consumo de oxígeno, producción de compuestos metabólicos y lisis celular. Mientras la disminución de oxígeno lleva a un decremento en la rapidez catódica, favoreciendo la inhibición de la corrosión, la producción de metabolitos ácidos contrarresta la acción anterior, produciendo un incremento en la rapidez catódica neta. El grado de degradación de hidrocarburos por microorganismos es un factor importante que considerar en la inhibición de la corrosión.

2.4 LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

2.4.1 INTRODUCCIÓN:

Los microorganismos influyen en la corrosión cambiando las condiciones electroquímicas de la interfase metal-medio, el proceso de corrosión es de naturaleza electroquímica y por lo tanto las técnicas electroquímicas, siempre y cuando se apliquen correctamente, son una herramienta muy útil en la investigación de este tipo de fenómenos.

La corrosión inducida microbiológicamente rara vez se puede relacionar con un único mecanismo o a una simple especie, ya que se ha comprobado la tendencia de los microorganismos a formar asociaciones denominadas consorcios dentro de biopelículas adheridas a las superficies metálicas.

La mayoría de los estudios de laboratorio se realizan sin considerar la posibilidad de que existen cambios en las propiedades de la superficie metálica después se efectuare la colonización de la superficie por parte de las bacterias. Si dichos cambios no son identificados, se reduce dramáticamente la utilidad de las técnicas electroquímicas. Sin embargo, el uso correcto de estas técnicas acopladas con un cuidadoso diseño de experimentos y una caracterización simultánea de los aspectos biológicos, metalúrgicos y electroquímicos del sistema, se perfilan como la metodología más efectiva para obtener información valiosa que conducirá a una mayor comprensión del fenómeno [14].

A continuación se presenta una tabla (tabla 2.3) que muestra diversas técnicas electroquímicas utilizadas en el estudio de MIC, así como las ventajas y desventajas que éstas mostraron.

Técnica	Ventajas	Desventajas
Medición de potencial a circuito abierto (OCP)	<ul style="list-style-type: none"> • Prueba electroquímica más sencilla. • No requiere el uso de equipo muy sofisticado para monitorear el comportamiento del sistema 	<ul style="list-style-type: none"> • No proporciona información mecanística. • No es posible determinar los cambios en la velocidad de corrosión debido a la acción de las bacterias.
Resistencia de polarización lineal (Rp)	<ul style="list-style-type: none"> • El sistema no se polariza demasiado. • Se puede conocer el efecto de las bacterias en la velocidad de corrosión del sistema. • Junto con OCP se puede usar para monitorear sistemas en los que ya se conoce previamente información mecanística. 	<ul style="list-style-type: none"> • En electrolitos muy resistivos será necesario hacer compensación por caída óhmica. • La adhesión de biofilms de manera selectiva en la superficie metálica da lugar a la formación de ánodos y cátodos en zonas específicas, lo cual se opone a la naturaleza aleatoria de las posiciones de los cátodos y ánodos en la corrosión uniforme.
Extrapolación de Tafel	<ul style="list-style-type: none"> • Con una simple extrapolación gráfica se puede conocer la velocidad de corrosión. • Se puede obtener información mecanística 	<ul style="list-style-type: none"> • La polarización aplicada modifica electroquímicamente de la superficie y por lo tanto la biopelícula formada. • No se puede usar cuando el objetivo es relacionar el desarrollo del biofilm con el comportamiento del sistema.
Impedancia electroquímica (EIS)	<ul style="list-style-type: none"> • Es posible usar señales de poca amplitud sin perturbar de forma significativa las condiciones de la interfase • Esta técnica no sólo mide los componentes resistivos, sino capacitivos y algunas veces los inductivos de la interfase • Útil en los estudios de películas no conductoras 	<ul style="list-style-type: none"> • La mayoría de las biopelículas adheridas son de naturaleza discontinua y de espesor variable. • Los circuitos eléctricos equivalentes son difíciles de modelar en el caso de interfaces complejas como las que involucran el desarrollo de una biopelícula discontinua

	<p>poco conductoras que recubren metales como las películas orgánicas que contienen microorganismos adheridas a las superficies metálicas.</p>	<p>de espesor variable.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Los biofilms son entidades dinámicas con cambios que causan fluctuaciones bruscas de potencial y corriente en la interfase, provocando ataque localizado el cual no es fácil de detectar.
--	--	---

Tabla 2.3 Usos y limitaciones de diversas técnicas electroquímicas en estudios de corrosión microbiológica

Mediciones de potencial a circuito abierto o E_{corr} han sido realizadas por Dexter y Duquette [14] durante años para estudiar el comportamiento de aceros inmersos en cultivos de bacterias sulfato reductoras, un decremento inicial en el potencial se atribuye a una despolarización catódica, tiempo después se observó una estabilización del E_{corr} la cual después de retirar muestras metálicas se le atribuyó a la formación de una película semiprotectora de sulfuro de hierro FeS .

Booth y Tiller [13] han utilizado curvas de polarización para estudiar aceros en presencia de SRB para dilucidar el efecto de la hidrogenasa en la despolarización catódica del metal. Otros experimentos han sido realizados para evaluar los efectos de microorganismos en la polarización y despolarización de algunos sistemas.

Entre los trabajos que estudian MIC utilizando EIS destacan los de Moosavi y Dawson [13] que estudiaron la influencia de las bacterias sulfato-reductoras en la corrosión de acero de refuerzo en concreto, el análisis de los datos obtenidos fue cualitativo y no se propusieron modelos que describieran los patrones de impedancia.

2.4.2 RUIDO ELECTROQUÍMICO

La técnica de ruido electroquímico (EN: electrochemical noise) mide las fluctuaciones de potencial usualmente E_{corr} referidas a un electrodo de referencia, o bien las fluctuaciones de corriente entre dos electrodos como función del tiempo. Aquí estriba la principal ventaja de esta técnica sobre otras para el estudio de MIC, ya que no es necesario aplicar una perturbación externa al sistema [1].

2.4.3 SERIES DE TIEMPO EN POTENCIAL Y CORRIENTE [1]

El parámetro fundamental a ser medido son el potencial y corriente variando en el tiempo, a los cuales se les asigna la notación $E(t)$ e $I(t)$. Esta notación se usa para enfatizar que el potencial y corriente se encuentran en el dominio del tiempo ya que también pueden estar en el dominio de la frecuencia. Se le denomina serie de tiempo a la colección de datos de potencial y corriente que son registrados en un período de tiempo específico. No es posible retener toda la información cuando se está registrando, por lo tanto es usual muestrear la señal continua a través de todo el tiempo que dura la serie con el fin de obtener una señal discretizada con valores espaciados idénticamente en el tiempo. El proceso de muestreo presenta varios inconvenientes, el principal de ellos se refiere a las frecuencias que pueden ser representadas, entre más puntos sean muestreados mayor serán las frecuencias que podrán ser representadas. Otra característica importante del análisis de las series de ruido son los transitorios. Se les denomina transitorios a los eventos que corresponden a un cambio de signo en la pendiente las curvas que representan los datos de ruido.

La serie de tiempo de potencial y corriente consiste de 2 partes:

- Un valor promedio.
- Un ruido o variación con el tiempo de potencial o corriente, del cual el valor promedio es cero.

El valor de corriente directa es el valor promedio de la serie y se denota como $\overline{E(t)}$ e $\overline{I(t)}$, donde la barra superior indica que se trata de un valor promedio.

2.4.4 AMPLITUD PROMEDIO DE LAS SEÑALES DE RUIDO [1]

Es muy conveniente usar un solo número para describir la amplitud de las señales de ruido, para estos propósitos utilizamos un parámetro estadístico denominado varianza, la varianza es el promedio de todos los valores de la serie elevados al cuadrado. Así como con el promedio para denotar la varianza de una serie se usa la nomenclatura $\overline{E_n^2}$ para el caso de potencial, se hace de forma similar para corriente. La varianza tiene unidades de V^2 y A^2 , si se recuerda la expresión de potencia disipada a través de un resistor algunas de las unidades utilizadas son V^2/Ω o A^2/Ω , por lo que es común referirse a $\overline{E_n^2}$ e $\overline{I_n^2}$ como la potencia de ruido en potencial y corriente respectivamente. Para poder analizar las series de tiempo es necesario contar con unidades de V y A, debido a esto se recurre a otro parámetro estadístico denominado desviación estándar, ésta, se define como la raíz cuadrada positiva de la varianza con lo que se obtienen unidades de V y A.

2.4.5 MEDICIÓN DE RUIDO EN POTENCIAL Y CORRIENTE

Esencialmente existen dos métodos para medir el ruido en potencial:

- El potencial de un electrodo de trabajo es medido en relación a un electrodo de referencia de bajo ruido.
- Se mide el potencial entre dos electrodos nominalmente idénticos.

El método usado puede tener un impacto importante en los resultados de ruido obtenidos. Cuando se usa un electrodo de referencia la diferencia de potencial entre los electrodos de referencia y de trabajo es relativamente grande (alrededor de 100mV). La

medición de pequeñas fluctuaciones a estos valores de voltaje altos suelen ser difíciles de detectar. Por otro lado, el uso de dos electrodos nominalmente idénticos provoca perder información relacionada con transitorios iniciales debidos al desarrollo de productos de corrosión, ya que los dos electrodos tienden a sufrir la misma variación en potencial.

De forma análoga al potencial existen dos formas para medir el ruido en corriente:

- La corriente que fluye a un electrodo de trabajo controlado potencioestáticamente puede ser registrada, esto presenta ventajas en la interpretación, en especial cuando un transitorio de corriente es analizado. Debido a que el potencial es constante, una pequeña o ninguna cantidad de corriente está involucrada en la carga o recarga de la capacitancia de la doble capa (algo de esa corriente llega a ser observada debido a los cambios locales de potencial causados por altas densidades de corriente en las picaduras y fenómenos semejantes). Por otro lado, el uso de un electrodo controlado potencioestáticamente, impide que el ruido en potencial sea también determinado en el mismo electrodo.
- Se mide el flujo de corriente entre dos electrodos de trabajo. Este método tiene la ventaja de que el potencial de los dos electrodos alcanzará su propio nivel. Esto significa que el ruido en potencial de los electrodos de trabajo podrá ser medido al mismo tiempo que el ruido en corriente. Las desventajas de este método radican en que los cambios en potencial que son causados por el ruido en corriente, una parte de esa corriente será consumida en la carga y descarga de la capacitancia de la doble capa, por lo tanto no será posible identificar cual de los electrodos es el responsable de la generación de los eventos transitorios.

Los dos métodos tienen sus aplicaciones específicas. El primero es usado cuando se intenta estudiar transitorios de corriente de forma individual, como en estudios de

iniciación de corrosión por picado. El segundo método es mejor y sólo este se puede aplicar cuando se requiere el registro simultáneo del ruido en potencial y corriente. La figura 3.5 muestra los dos métodos de medición.

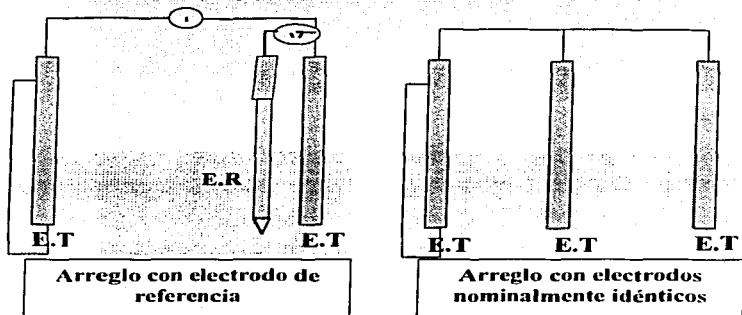


Figura 2.4.1 Tipos de arreglos de celda utilizados para hacer mediciones de ruido electroquímico

2.4.6 MEDICIÓN DE RESISTENCIA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

Si se miden el ruido en potencial y en corriente, es posible dividir la desviación estándar de potencial entre la desviación de corriente, el valor que se obtiene tiene unidades de resistencia (ohms), dicho parámetro es conocido como la resistencia de ruido electroquímico "Rn", por lo tanto, la Rn se puede determinar simplemente registrando el ruido en potencial y corriente al mismo tiempo, es importante señalar que las mediciones tienen que ser en relación a los mismos electrodos. [1]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.4.7 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS

Este es uno de los aspectos que se deben de cuidar más cuando se hacen mediciones de ruido electroquímico. Entre los principales requerimientos para este tipo de electrodos se encuentra el evitar la formación de resquicios, siendo de especial importancia en sistemas que son susceptibles a corrosión por picaduras o en resquicios [1,2].

Un factor importante es la relación que existe entre el área y el proceso físico que está ocurriendo. El picado es más común que se presente conforme el área del electrodo aumente. Este es un inconveniente cuando se usa ruido electroquímico para monitorear estructuras que se encuentran en servicio, donde el área de la estructura es inevitablemente mayor que el área de la sección monitoreada, por lo tanto es probable que se presenten picaduras en alguna parte de la estructura pero no en la sección monitoreada.

Otro factor importante a tomarse en cuenta es la preparación de la superficies, ya que los procesos de corrosión localizada se facilitan en superficies rugosas, debido a esto es importante contar con probetas pulidas ya que el pulido elimina los sitios de nucleación de picaduras. Es importante verificar y tratar de eliminar la presencia de algún depósito en la superficie, por ejemplo polvo, el cual actúa como una barrera difusional y auxilia la formación de picaduras metaestables. Los depósitos biológicos son mucho más agresivos debido a diversas razones entre las que se destacan la formación de celdas de aereación diferencial y la formación de sustancias como el H_2S producido por las bacterias sulfato-reductoras.

Quizá el aspecto más importante junto con la preparación de superficie es evitar la formación de resquicios. Un electrodo ideal para esta prueba sería una esfera suspendida en el electrolito sin otro tipo de contacto, en la práctica esto es imposible y

suelen usarse materiales aislantes para sujetar el electrodo lo cual puede dar lugar a formación de resquicios en la junta electrodo-aislante.

2.4.8 SELECCIÓN DE LA FRECUENCIA DE MUESTREO Y LA DURACIÓN DE LA SERIE DE TIEMPO

La frecuencia de muestreo depende de los procesos que están generando el ruido así como también del análisis que será utilizado, siendo más importante cuando se hará un análisis en el dominio de la frecuencia. Una frecuencia de muestreo lenta requiere el uso de un filtro que limpie la señal de ruido. Existen dos escuelas con prácticas diferentes respecto a la frecuencia de muestreo. Una acostumbra usar una frecuencia de 1Hz (la cual es fácil de alcanzar por los voltímetros digitales). La otra (basada en investigadores europeos) considera importante muestrear a frecuencias entre 10-30Hz lo cual es muy complicado de lograr pero facilita la limpieza de los datos de ruido.

La duración de las series de tiempo está afectada por la capacidad para almacenar los datos. Por conveniencia las series de tiempo tienen una duración de pocos minutos donde el número de puntos tomados por serie varía entre los 1024 y 4096 (se recomienda un muestreo de valores en potencias de 2 si se utilizará la transformada rápida de Fourier). Se recomienda que se registren series de tiempo de forma continua con el fin de permitir un análisis a bajas frecuencias.

2.4.9 ANÁLISIS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

Análisis en diferentes dominios

Como anteriormente se había mencionado, el potencial y la corriente pueden analizarse en el dominio del tiempo y en el dominio de la frecuencia así como también en el dominio de Laplace, la metodología ideal sería realizar el análisis en varios dominios.

Todas son revisiones equivalentes de la misma información con diferentes enfoques las cuales presentan diferentes ventajas en el análisis de datos:

- En el dominio del tiempo se consideran las fluctuaciones instantáneas del potencial o corriente como función del tiempo, esta es la forma en la cual las señales son registradas por lo que es la forma más natural de analizar los datos.
- El dominio de la frecuencia examina las señales en términos de la potencia presente a varias frecuencias. Un potencial en el dominio del tiempo varía como función del tiempo, la misma señal en el dominio de la frecuencia variará en función de ésta y tendrá fase y amplitud a cada frecuencia. El análisis de circuitos eléctricos se facilita en el dominio de la frecuencia.
- El dominio de Laplace (s) puede ser referido como una extensión del dominio de la frecuencia, es el más usado en el análisis de circuitos eléctricos debido a que permite un tratamiento de elementos pasivos y activos, sin embargo, es el menos usado para analizar los datos de ruido.

Análisis de las series de tiempo

El entendimiento del surgimiento de los transitorios es útil para determinar si la corriente o el potencial es el parámetro controlante. En la mayoría de los casos la corriente es la controlante y el potencial es sólo una respuesta del total del electrodo a corrientes locales de corrosión. La corrosión por picado es por lo tanto asociada a transitorios en corriente, que aparecen cuando una picadura nuclea, crece y desaparece. En el caso de aceros, el transitorio de corriente muestra un rápido incremento seguido por un lento decaimiento conforme la picadura se repasiva; la corriente de la picadura es drenada del capacitor de la capa pasiva, provocando que el potencial decaiga en el período del transitorio de corriente y de ahí crece (más lento

que el decaimiento de corriente) a la par que la capa pasiva se recarga debido a la reacción catódica. Ver figura 3.6

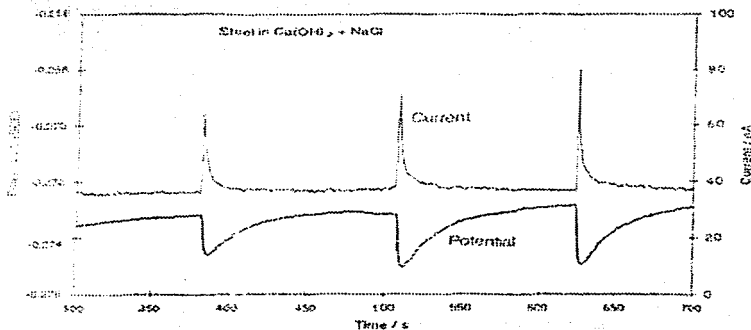


Figura 2.4.2 Transitorios de un acero inmerso en NaCl [1]

En el caso de aceros inoxidables la forma de los transitorios es diferente, el incremento y decremento de corriente se da aproximadamente a la misma velocidad (figura 3.7). El área incluida bajo un transitorio (tiempo por corriente) puede servir para determinar la carga implicada en la reacción y por lo tanto el volumen de material perdido en la picadura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

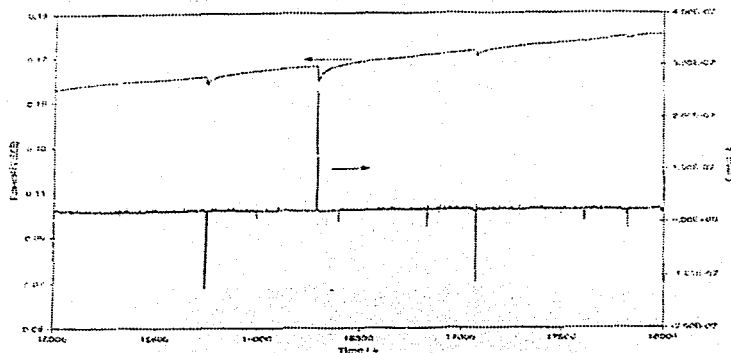


Figura 2.4.3 Transitorios de un acero inoxidable [1]

Cambios lentos en el potencial pueden ser asociados con el inicio de corrosión localizada, por ejemplo el inicio de corrosión por resquicios causará que el potencial caiga, a la par que el resquicio manda el potencial del cátodo a valores más bajos.

Métodos estadísticos para el análisis de las series de tiempo

Los métodos estadísticos más simples tratan la corriente como una colección de elementos de potencial o corriente e ignoran la relación entre un valor y el siguiente. En este caso la serie de tiempo se define por completo usando sus valores de distribución. Sin embargo, es poco común encontrar lasa gráficas de distribución para señales de ruido electroquímico y en vez de eso suelen usar parámetros estadísticos de distribución. Los más importantes se enuncian a continuación con la información que se puede obtener de ellos y se presentan después en una tabla.

Promedio.— obviamente es el potencial promedio y las fluctuaciones de éste a través de diversas series de tiempo se relacionan con cambios en los procesos de corrosión que ocurren. Se espera que el promedio de corriente sea cero cuando se utilizan electrodos nominalmente idénticos.

Varianza.— definida anteriormente es una medida de la potencia en corriente alterna de la señal y es referida como la potencia de ruido. Se espera que la varianza de la corriente se incremente de forma directa con el aumento en la velocidad de corrosión y la ocurrencia de procesos de corrosión localizada. En contraste la varianza del potencial disminuye con el aumento de la velocidad de corrosión y aumenta con la incidencia de corrosión localizada.

Desviación estándar.— es la raíz cuadrada de la varianza, como tiene unidades de A y V es más intuitiva su interpretación, la cual es igual a la de la varianza respecto a los procesos de corrosión.

Raíz cuadrada del promedio de valores elevado al cuadrado (RMS).— como su nombre lo indica es un valor promedio de potencial y corriente, donde se elevan al cuadrado todos los elementos de la serie para eliminar diferencias de signo y evitar que el promedio sea cero.

Sesgo.— es una medida de la simetría de la distribución de datos, un valor de cero implica una distribución normal y simétrica sobre la media. Un valor negativo implica que la distribución está cargada a la izquierda y un sesgo positivo implica una distribución cargada hacia la derecha.

Curtosis.— es una medida de la forma de la distribución comparada con una distribución normal, una curtosis de cero implica distribución normal. Cuando se tiene una curtosis positiva indica una distribución más puntiaguda y una curtosis negativa implica una distribución aplanada.

Para el caso de la curtosis y el sesgo, es importante remover la tendencia de los datos para así tener valor con mayor validez.

Resistencia de ruido (R_n).— la resistencia de ruido electroquímico se obtiene del cociente entre la desviación de potencial y la desviación de corriente. Por años se ha discutido su validez y su equivalencia con la resistencia de polarización, dichos valores coinciden en comportamiento, por lo que al menos de forma cualitativa se puede utilizar la resistencia de ruido. La R_n es quizá el parámetro obtenido del análisis en el dominio del tiempo mejor establecido, aunque sólo da información útil respecto a procesos de corrosión uniforme. La R_n es más fácil de medir que la R_p cuando se trata de sistemas altamente resistivos, pero el resultado no es tan certero como el obtenido de la técnica de resistencia de polarización lineal.

Parámetro o índice de localización (LI).— se define como la desviación de la corriente dividida entre la RMS de corriente, donde tiene valores que varían entre cero y uno. Ha sido propuesto en la literatura que el LI puede ser usado para determinar la naturaleza del mecanismo de corrosión que prevalece en un sistema, siendo los valores cercanos a uno característicos de corrosión localizada y los valores cercanos a cero propios de corrosión uniforme. Aunque es dudoso que un simple índice derivado de un análisis estadístico pueda identificar un mecanismo de corrosión, una variedad de resultados presentados en la literatura soportan la idea de la utilidad del LI para determinar el tipo de corrosión predominante. [16]

En la figura 2.4.2 se muestra una tabla con los parámetros estadísticos más útiles para el análisis de ruido electroquímico.

Media:	
$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$	
Desviación estándar:	Índice de localización:
$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$	$LJ = \frac{\sigma I}{rmsI}$
Raíz cuadrada de la media:	Resistencia de ruido:
$rms = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2}$	$R_n = \frac{\sigma V}{\sigma I}$
Curtois:	Sesgo:
$K = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^4}{\sigma^4}$	$S = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^3}{\sigma^3}$

Figura 2.4.4 Parámetros estadísticos útiles para el análisis de ruido electroquímico en el dominio del tiempo.

2.4.10 APLICACIONES GENERALES A LA CORROSIÓN

Son variadas las aportaciones al estudio de la corrosión, entre ellas la utilización de la Rn, sin embargo la principal aplicación se da en torno al estudio de la corrosión localizada. El ruido electroquímico se proyecta como el mejor método para identificar y monitorear corrosión localizada, además de la facilidad de realizar pruebas en campo en comparación con la espectroscopia de impedancia electroquímica, además de que no es indispensable el uso de electrodos de referencia en comparación con otras técnicas electroquímicas.

Como ejemplo de aplicaciones de ruido electroquímico en estudios de corrosión, se destaca el trabajo hecho por investigadores del instituto de ciencia y tecnología de Manchester (UMIST), donde se utilizó ruido para estudiar el efecto de bacterias sulfato-reductoras y otras comunidades de microorganismos en la corrosión de acero de refuerzo en concreto [13]. Se realizó un monitoreo a lo largo de 218 días, y el registro de potencial mostró eventos que se relacionaron con rupturas de la capa pasivante y una repasivación. Por otro lado, King [18] al interpretar los resultados que obtuvo de mediciones de ruido en tuberías de acero con bacterias presentes, demostró que las fluctuaciones se debieron a la formación de algún tipo de películas y la ruptura de éstas. También ha sido demostrada la relación entre las fluctuaciones de potencial debidas al rompimiento de películas de sulfuro de hierro producidas por bacterias sulfato reductoras. Debido a la estrecha relación que existe entre el picado de metales y los efectos de los microorganismos cuando se adhieren a las superficies, la técnica de ruido electroquímico jugará en el futuro un papel central en el estudio de la corrosión microbiológicamente inducida.

2.4.11 TÉCNICAS AUXILIARES PARA EL ESTUDIO DE LA BIOCORROSIÓN

La mayoría de casos de corrosión por microorganismos se relacionan con corrosión por picaduras. La complejidad de las reacciones de la corrosión por bacterias necesita que para su análisis se aplique una amplia gama de técnicas, aparte de las técnicas electroquímicas de evaluación de corrosión, entre éstas, encontramos técnicas de microscopía, de análisis composicional y estructural.

Análisis cualitativo

La contribución de los microorganismos a la corrosión ha sido evaluada utilizando una variedad de técnicas ópticas y de microscopía electrónica. Las técnicas basadas en

Microscopía proveen información acerca de la morfología de las células y colonias microbianas, la distribución en la superficie, la presencia de EPS, la naturaleza de los productos de corrosión, tipo de ataque, etc. Las técnicas de Microscopía electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía de Barrido de LASER Confocal (CLSM) han sido empleadas para el estudio de biofilm y la biocorrosión. CLSM y AFM permiten la examinación de biopelículas hidratadas mostrando la relación entre el volumen del biofilm y el de la cepa, además de imágenes en vivo de los microorganismos [7]. Con esta técnica 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 microbios 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 (XRD) y el análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDAX) han sido utilizados para obtener información elemental de productos de corrosión en las superficies. La Espectroscopía Electrónica Auger (AES) permite un mapeo de los productos de corrosión. La Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) permite saber el estado de oxidación de los elementos presentes facilitando la predicción de los productos de corrosión. Aunque AES y XPS permiten la evaluación de la composición en capas delgadas, la Espectroscopía de Raman (LRS) puede ser usada para capas más gruesas. La Espectroscopía de Mossbauer permite detectar los productos de SRB. Información obtenida de pruebas genéticas ha demostrado que la mayoría de los microorganismos en ambiente natural son no

cultivables, lo que significa que nuestro conocimiento de corrosión por microorganismos es muy limitado, lo cual implica que el campo de estudio por delante es inagotable.

CAPÍTULO 3 MATERIALES Y MÉTODOS

En este estudio se realizaron pruebas para evaluar el efecto de la presencia de un consorcio bacteriano aerobio en la corrosión de un acero X-52 (de acuerdo a la designación 5L del American Petroleum Institute). El procedimiento experimental consistió en realizar pruebas de ruido electroquímico en acero X-52 en presencia y ausencia de bacterias aerobias con la correspondiente caracterización de las superficies metálicas antes y después de la prueba, así como también se trataron de correlacionar los resultados en las mediciones de ruido con el crecimiento o metabolismo bacteriano.

Con el objetivo de seguir un orden, el desarrollo experimental se divide en:

3.1 Caracterización metalográfica del material utilizado.

3.2 Preparación de probetas.

3.3 Equipo y software utilizado para recopilación de datos.

3.4 Consorcio bacteriano a utilizar.

3.5 Montaje del dispositivo experimental.

3.6 Preparación de material.

3.7 Experimentación:

- Montaje de celdas testigo y problema.
- Cepa de propagación e inoculación.
- Secuencia de muestreo, dilución y control de la temperatura.

3.8 Actividades subsiguientes a las pruebas de ruido electroquímico.

- Limpieza de probetas al final de la prueba.
- Conteo bacteriano y construcción de curva de crecimiento.
- Construcción de series de tiempo globales y análisis estadístico de los datos.

- Análisis superficial de las probetas.

3.1 CARACTERIZACIÓN METALGRÁFICA Y ANÁLISIS QUÍMICO DEL ACERO

El procedimiento para llevar a cabo la caracterización de los aceros se dividió en:

- El análisis químico para determinar la composición del acero.
- El análisis metalográfico para determinar la microestructura del acero.

Análisis químico:

El análisis químico se obtuvo por medio de absorción de rayos X utilizando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con un microscopio modelo JEOL 35-CF.

Análisis metalográfico:

El análisis metalográfico se realizó siguiendo un procedimiento estándar para efectuar una metalografía de aceros de bajo carbono que se enlista a continuación:

- Desbastado de las piezas desde lija #240 hasta #600 cuidando de mantener un solo plano en la superficie desbastada.
- Pulido de las piezas utilizando como agente abrasivo alúmina en polvo (Al_2O_3) hasta lograr un acabado espejo sobre la superficie pulida.
- Una vez pulidas, las piezas son atacadas químicamente con (Nital) una solución de HNO_3 -3% CH_3 - CH_2OH , vertiendo unas cuantas gotas de Nital sobre la superficie pulida durante tiempo de exposición de 8 segundos.
- Las piezas atacadas se observaron al microscopio metalográfico y se obtuvieron impresiones de cada microestructura. Con la información obtenida por la metalografía se puede saber si existen o no factores que promueven un tipo específico de ataque sobre el acero.

3.2 PREPARACIÓN DE PROBETAS

Las probetas utilizadas para la técnica de ruido electroquímico deben cumplir con ciertos requerimientos similares a los que están sujetas las probetas usadas en otras técnicas. Entre estos requerimientos los más importantes son:

- Las precauciones tomadas para evitar o disminuir la aparición de corrosión por resquicios (*Crevice corrosion*), la cual, podría enmascarar los efectos reales de los procesos que se están estudiando.
- El acabado superficial de los electrodos, la distancia entre éstos, y el área expuesta de los mismos la cual debe ser la misma si se requiere utilizar arreglos con electrodos nominalmente idénticos.

En esta experimentación se utilizaron arreglos de tres electrodos nominalmente idénticos, la forma de construir las probetas fue la siguiente:

- Se parte de cilindros metálicos maquinados a partir de una tubería constituida de acero X-52 (designación API), con las dimensiones mostradas en la figura 3.1.

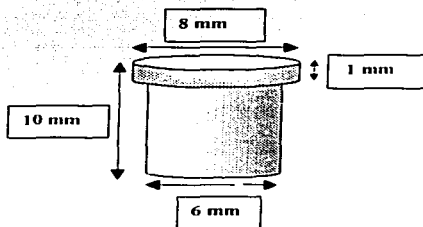


Figura 3.1 Dimensiones de los electrodos utilizados en la elaboración de las probetas de ruido electroquímico.

- Tres de éstos electrodos se introducen en un revolver (sujetador) hecho de plástico, la diferencia de radios entre la cabeza y el cuerpo de cada pieza metálica sirve para sujetarlo dentro del revolver, esto con ayuda de un cable previamente cortado (de 40cm de longitud) con el aislante retirado de la terminal que estará en contacto con el cilindro. El cable superpuesto en la pared lateral del electrodo es sostenido hasta lograr pasarlo por completo a través del sujetador, el espesor de estos dos elementos (cable y electrodo) debe ser mayor al del orificio del revolver para que éstos queden fijos debido a la presión.
- Cuando han sido colocados los tres electrodos, el conjunto se coloca dentro de un molde con las cabezas de los cilindros hacia abajo y por la parte superior del molde se introduce una varilla (plástica o de vidrio) hasta quedar a tope con la parte superior del revolver.
- Una vez ajustada la varilla en forma perpendicular con el sujetador, se vacían 15mL de resina epóxica (previamente preparada) sobre el molde y se espera hasta que ésta solidifique. Una vez endurecida la resina se retira la probeta del molde y se procede a desbaste fino y pulido.
- La superficie expuesta con los tres electrodos debe tener acabado espejo. En una superficie pulida es más difícil que se presente la aparición de picaduras en la superficie metálica, más importante aún, es el hecho de que se disminuye la rugosidad de la superficie metálica, eliminándose micro-sitios de estancamiento de solución (nutrientes) y, en consecuencia, posibles sitios de desarrollo bacteriano.

La apariencia de las probetas una vez acabadas se muestra en la figura 3.2.



Figura 3.2 Probetas utilizadas en las pruebas de ruido electroquímico

3.3 EQUIPO Y SOFTWARE UTILIZADO PARA RECOPIACIÓN DE DATOS.

Como el objetivo del trabajo es evaluar el efecto de las bacterias en la corrosión del acero, un aspecto importante del estudio consiste en realizar pruebas a un sistema que contenga bacterias aerobias y a uno que no las contenga, haciéndolo al mismo tiempo. Debido a esto se requieren dos equipos para monitorear a los dos sistemas el ruido en potencial y corriente. Es recomendable hacer la medición de manera simultánea para poder comparar con mayor certeza el comportamiento de los dos sistemas, ya que si se realizan los ensayos en diferentes tiempos pueden existir pequeñas variaciones de temperatura (aunque ésta se esté controlando), la cual, afecta directamente la cinética de crecimiento microbiano.

Para el control y el problema se utilizaron un potencióstato y un ZRA (medidor de amperaje con cero resistencia de entrada) de la marca ACM con sus respectivos software.

3.4 CONSORCIO BACTERIANO A UTILIZAR.

El consorcio bacteriano utilizar consiste de un grupo de bacterias aerobias tomadas de campo (presentes en superficie interna de una tubería utilizada para transportar agua de inyección en los sistemas de recuperación secundaria); la

clasificación de las bacterias que componen el consorcio actualmente se está determinando en el Instituto Mexicano del Petróleo.

Las bacterias cultivables presentes en el consorcio incluyen los siguientes géneros:

- *Vibrio*
- *Alteromonas*
- *Stappia*
- *Dichotomicrobium*

Resulta importante evaluar el efecto de la acción sinérgica de esas especies bacterianas en la corrosión del acero X-52 (utilizado en ambientes donde se encuentran asociadas dichas bacterias).

3.5 MONTAJE DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

En el rubro correspondiente a la construcción del dispositivo experimental, éste debe cumplir con ciertas características que permitirán controlar variables biológicas y electroquímicas. Cuando se realizan pruebas electroquímicas que incluyen la presencia de microorganismos, una de las variables más importantes a controlar es la temperatura, ya que el metabolismo y el crecimiento de éstos depende en forma dramática de la temperatura. Si se desean comparar los resultados de diversas pruebas, se debe garantizar que se tiene un control de la temperatura y por lo tanto se tiene un comportamiento muy semejante de la población de microorganismos. Incluso dentro de una misma prueba se debe asegurar que la temperatura es constante.

Para este tipo de sistemas la técnica más útil resulta ser el Ruido Electroquímico, debido a la naturaleza de ésta técnica que mide pequeñas fluctuaciones es

importante eliminar el ruido externo del sistema, es aquí donde se presenta un inconveniente ya que el sistema de control de temperatura utilizado no debe incorporar ruido al sistema debido a la corriente eléctrica empleada para el funcionamiento del mismo. En consecuencia, se construyó un dispositivo experimental con los siguientes componentes y características:

- Un contenedor de unicel con capacidad para cuatro celdas de prueba de hasta dos litros de capacidad. Dicho contenedor fue fabricado de un material con alta resistencia térmica con el fin de evitar pérdidas de calor cuando circula en su interior agua a temperatura mayor que la ambiental.
- Una jaula de Faraday elaborada de un material conductor de corriente eléctrica (malla de acero); cuenta con una puerta superior que permite la toma de muestras microbiológicas durante las evaluaciones electroquímicas. El motivo por el cual se utiliza la jaula de Faraday es aislar el sistema de medición del ruido acústico y eléctrico externos.
- Un baño con recirculación de agua para mantener controlada la temperatura de interés de las celdas de prueba.

A continuación se muestra un dibujo (figura 3.3) que ilustra dicho dispositivo ya ensamblado y funcionando en el laboratorio, se necesitan entre 2 y 5 horas para alcanzar la temperatura deseada.

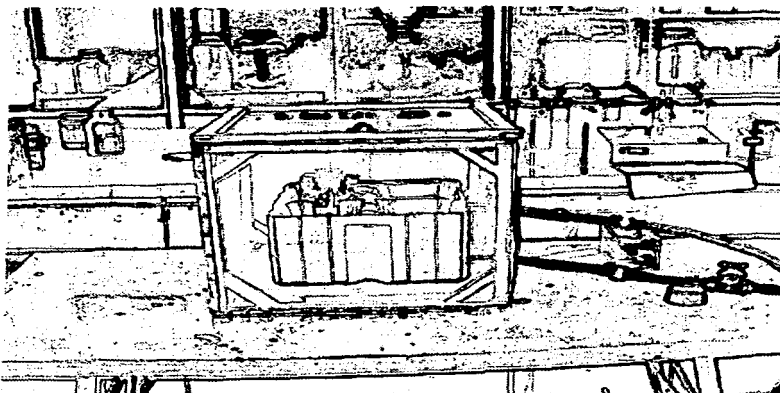


Figura 3.3 Dispositivo experimental construido para controlar la temperatura del sistema

3.6 PREPARACIÓN DEL MATERIAL UTILIZADO EN LAS PRUEBAS

Para evaluar la influencia de los microorganismos en la corrosión es conveniente asociar el comportamiento electroquímico del sistema con el crecimiento microbiano, debido a esto es necesario realizar simultáneamente los ensayos de ruido electroquímico y la determinación de la curva de crecimiento (es aquí donde se presenta el mayor reto experimental).

De acuerdo a los datos de crecimiento del consorcio bacteriano obtenidos en el Instituto Mexicano del Petróleo la temperatura más adecuada para el crecimiento de éste fue de 37°C. Para especies bacterianas aisladas con velocidades de crecimiento estándar en 48 horas se puede obtener una curva de crecimiento

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

completa (con las cuatro etapas). Para el caso del consorcio estudiado, en 48 horas no se pueden apreciar la fase estacionaria, esto es debido a que no todas las especies tienen la misma velocidad de crecimiento; sin embargo, dentro de esas 48 horas sí se presentan las fases de adaptación y crecimiento exponencial (fase Log). En la etapa adaptativa se puede estudiar el sistema con bacterias adaptándose a un sistema nuevo y la fase Log donde ya están presentes las bacterias de forma activa.

Debido a lo anterior y a cuestiones operativas la duración de cada prueba fue de 46 horas, con toma de muestras cada 2 horas para hacer el conteo de microorganismos.

Por cada toma de muestra microbiológica se realizaron en promedio 6 diluciones y 3.5 siembras (debido a la secuencia de dilución). Difícilmente el 100% del material que es preparado fue utilizable ya que durante y después de la esterilización se presentaron desperfectos (tubos que fueron mal cerrados y el material que contenían se derramó), es por esto que se preparó material extra.

La cantidad de materiales utilizados en cada prueba se enlista en la tabla 3.1.

Nombre	Cantidad
Tubos de dilución	180
Tubos con Agar	110
Puntas para micropipeta	210
Cajas de Petri	100
Medio de cultivo para celdas	1000mL

Tabla 3.1 Cantidad de de materiales a preparar para la parte microbiológica de la prueba

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A continuación se enlistan los materiales que se necesitarán para cada prueba así como las instrucciones de preparación.

Materiales

- Tubos de cultivo de 15mL.
- Matraces Erlenmeyer de 500mL.
- Matraz de cinco bocas.
- Micropipeta con puntas (1-1000 μ L).
- Gasas y algodón.
- Cajas de Petri.
- Microjeringa.
- Gradillas.
- Cinta adhesiva y plumón.
- Vidrio de reloj.
- Pipetas graduadas (varias capacidades).
- Termómetro.
- Vasos de precipitados.
- Matraz volumétrico de diferentes capacidades.
- Probeta graduada.
- Mechero de Bunsen.
- Tapones de goma.

Sustancias

- Medio de cultivo.
- Agar cuenta estándar.
- Cloruro de sodio para solución salina.

Equipo

- Balanza analítica.
- Termoagitador.
- Incubadora.
- Autoclave.

Preparación del material

Asumiendo que todo el material utilizado estaba perfectamente limpio se procedió a realizar las siguientes actividades:

1. Preparación de 2L de solución salina al 0.85% de NaCl.
2. Preparación de 1.5L de medio de cultivo que se adicionaría a los tubos de cultivo (agar cuenta estándar preparado de acuerdo a norma NACE ver apéndice 1).
3. Preparación de 900mL de medio de cultivo para ser vertido en los matraces; éste tuvo la misma formulación que el que se vaciaría en los tubos sólo que no contenía agar.
4. Vaciado de 9mL de solución salina en tubos de cultivo hasta agotar los dos litros de solución.
5. En ambos casos (medio para tubos y para matraces) la suspensión con el medio de cultivo debió ser calentada y agitada hasta conseguir disolver todos los sólidos.
6. Se vertieron 13mL de la solución de medio de cultivo calentada en tubos de cultivo hasta agotar el litro y medio de solución.
7. Se vertieron 450mL de caldo nutritivo en un matraz Erlenmeyer y en el matraz de cinco bocas. Se prepararon tres torundas para tapar la boca del matraz

Erlenmeyer y la boca principal y una secundaria del matraz de cinco bocas. Las demás bocas se taparon con tapones de goma.

8. Se utilizaron dos tapones de goma horadados para soportar los electrodos de trabajo, los cuales se introdujeron en un frasco para su esterilización.
9. Las puntas para micropipeta fueron colocadas en frascos y contenedores.
10. Todos los tubos, los dos matraces, las puntas así como también los tapones de goma horadados fueron esterilizados en un autoclave a 15PSig por un tiempo de 15 min.. este es un tipo de esterilización por calor húmedo, con las condiciones antes mencionadas se consiguen temperaturas de 121°C.

Una vez que se tuvo el material esterilizado y se contó con el consorcio y las probetas, se procedió a iniciar las pruebas.

3.7 EXPERIMENTACIÓN

Todas estas operaciones debieron realizarse manteniendo condiciones de asepsia. Antes de manipular cualquier material las manos debieron estar perfectamente limpias, además de que todas las operaciones se realizaron cerca de la flama del mechero de acuerdo a la metodología microbiológica utilizada. En el tiempo que los matraces no estuvieron dentro del dispositivo de control de temperatura debieron estar dentro de la incubadora. Todas las cajas de Petri utilizadas fueron etiquetadas, (#muestra, tipo medio, fecha, dilución).

Montaje de celdas testigo y problema.

Los tapones de goma horadados fueron ensamblados con las probetas, una vez logrado el ensamble se procedió a limpiarlo con alcohol y se le hizo pasar por la flama del mechero con el objeto de matar cualquier microorganismo presente en

las probetas. Se retiraron las torundas de las bocas principales de los matraces y se colocó una probeta en cada matraz cuidando mantener una distancia de al menos 2cm entre el fondo del matraz y la superficie de los electrodos, ya que esta distancia permitiría introducir la pipeta para obtener muestras bacterianas de un área cercana a la superficie metálica (figura 3.4).

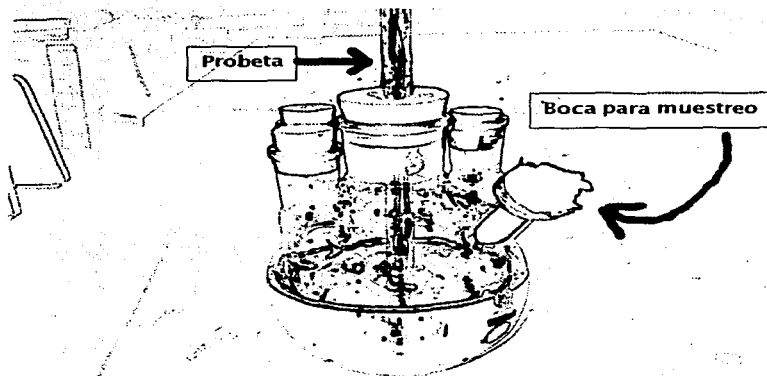


Figura 3.4 Configuración de las celdas problema y control ya ensambladas

Cepa de propagación e inoculación

La cepa de propagación se obtuvo a partir de una caja de Petri que contenía colonias de bacterias que conforman el consorcio. La forma de obtener el inóculo fue la siguiente:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1. Se adicionaron 10mL de solución salina a la caja de Petri con las bacterias contenidas y se efectuó un lavado de ésta, el lavado se realizó deslizando la caja sobre una superficie con movimientos en forma de ocho.
2. Pasados algunos minutos se tomó un mililitro de la solución al interior de la caja y se inoculó el matraz de cinco bocas introduciendo la pipeta en la única boca que se encontraba cubierta por una torunda.

Inicio de prueba, secuencia de muestreo y de dilución.

Una vez inoculada la celda control, se introdujeron las dos celdas (problema y control) en el dispositivo que controlaría la temperatura, se conectaron a los equipos de monitoreo y se realizaron las siguientes actividades:

1. La temperatura del baño se fijó en 37°C la cual es la temperatura adecuada para el crecimiento de las bacterias que pertenecen al consorcio.
2. Para monitorear el ruido electroquímico durante las 46 horas se programaron los equipos para registrar 161 series de tiempo con 2048 puntos y una frecuencia de muestreo de medio segundo.
3. En forma simultánea con las pruebas de ruido se realizaron muestreos bacteriológicos cada dos horas a partir del inicio de la prueba con el objeto de obtener la curva de crecimiento, el muestreo y siembra de microorganismos se realizó de acuerdo a la siguiente secuencia de dilución:

Numero de logio	Dilución	Siembra
1	10^1-10^1	$10^1, 10^2, 10^1$
2	10^1-10^1	$10^1, 10^2, 10^1$
3	10^1-10^4	$10^2, 10^3, 10^4$
4	10^1-10^4	$10^2, 10^3, 10^4$
5	10^1-10^5	$10^3, 10^4, 10^5$
6	10^1-10^5	$10^3, 10^4, 10^5$
7	10^1-10^6	$10^4, 10^5, 10^6$
8	10^1-10^6	$10^4, 10^5, 10^6$
9	10^1-10^6	$10^4, 10^5, 10^6$
10	10^1-10^6	$10^4, 10^5, 10^6$
11	10^1-10^7	$10^5, 10^6, 10^7$
12	10^1-10^7	$10^5, 10^6, 10^7$
13	10^1-10^8	$10^5, 10^6, 10^7, 10^8$
14	10^1-10^8	$10^5, 10^6, 10^7, 10^8$
15	10^1-10^8	$10^5, 10^6, 10^7, 10^8$
16	10^1-10^8	$10^5, 10^6, 10^7, 10^8$
17	10^1-10^8	$10^5, 10^6, 10^7, 10^8$
18	10^1-10^8	$10^5, 10^6, 10^7, 10^8$
19	10^1-10^8	$10^6, 10^7, 10^8$
20	10^1-10^8	$10^6, 10^7, 10^8$
21	10^1-10^8	$10^6, 10^7, 10^8$
22	10^1-10^8	$10^6, 10^7, 10^8$
23	10^1-10^9	$10^6, 10^7, 10^8, 10^9$
24	10^1-10^9	$10^6, 10^7, 10^8, 10^9$

Tabla 3.2 Secuencia de dilución y siembra .

La forma en que se realizó el muestreo se describe a continuación: se tomó un mililitro del matraz (celda problema), se adicionó a un tubo con solución salina, dicho tubo fue agitado y un mililitro de éste se adicionó a un siguiente tubo, nuevamente se agitó y se toma un mililitro para pasarlo a un siguiente tubo hasta completar la secuencia que se muestra en la tabla. En el término 10^n "n" equivale al número de dilución. Para algunos de los tubos, usualmente las últimas tres diluciones (de acuerdo a la metodología microbiológica usada se sabe que habría menor carga bacteriana debido a la dilución), se tomó un mililitro de disolución y se vertió en una caja de Petri, a esta caja de Petri también se le adicionó el contenido de un tubo de agar (en estado líquido y a una temperatura no mayor de 40°C), inmediatamente adicionado el agar se mezcló el contenido de la caja (con el objetivo de homogenizar los nutrientes para el crecimiento de las bacterias) con movimientos análogos a los realizados en el lavado de la cepa de propagación. Una vez solidificado el agar en las cajas, éstas fueron etiquetadas e introducidas a la incubadora que se encontraba a una temperatura de 37°C . Los tubos que serían sembrados también se señalan en la tabla 3.2.

3.8 ACTIVIDADES SUBSECUENTES A LAS PRUEBAS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO.

Limpieza de probetas al final de la prueba.

Transcurridas las 46 horas las probetas fueron retiradas de sus respectivas celdas y fueron enjuagadas con agua destilada con el objeto de retirar cualquier depósito formado. El exceso de agua se secó tomando las precauciones necesarias para evitar dañar la superficie metálica (con la probeta cerca del mechero para acelerar su secado. En cuanto las probetas estuvieron secas la superficie metálica fue

cubierta con un algodón y a continuación fueron introducidas en un desecador para evitar una subsecuente oxidación.

Conteo bacteriano y construcción de curva de crecimiento.

Al paso de las 48 horas, lapso de tiempo considerado como suficiente para la incubación de este tipo de bacterias se retiraron las cajas de la incubadora para realizar el conteo de colonias.

- El número de colonias presente debió estar entre 30 y 300, cuando se presentaron cajas con una alta carga bacteriana (número mayor a 300), en este caso se realizó el conteo sólo considerando la cantidad de bacterias en un centímetro cuadrado de superficie de la caja, y luego se hizo la conversión de área.
- Una vez realizado el conteo, la cantidad de colonias registrada se multiplicó por la potencia base diez correspondiente al número de dilución. Para un mismo tiempo se sacó un promedio de la cantidad de colonias presentes en las cajas.

Construcción de series de tiempo globales y análisis estadístico de los datos.

El software utilizado para registrar las series de tiempo tiene la limitante de no poder mostrar una serie de tiempo que abarque la duración total de la prueba por lo que es necesario utilizar otro programa más flexible en el procesamiento de datos y construcción de gráficas. En este caso se obtuvieron las series de tiempo en formato de texto y se utilizó Excel para construir las gráficas completas de ruido así como también realizar el análisis estadístico de los datos en el dominio del tiempo.

Además de Excel se utilizó el software ENalyze (suministrado con la referencia 1) para realizar el análisis estadístico.

Análisis superficial de las probetas.

Con el fin de complementar el estudio de la influencia del consorcio bacteriano utilizado en la corrosión del acero API SL X52, se realizaron diversos análisis a las superficies metálicas de las probetas, los cuales se enlistan a continuación:

- Análisis químico de la superficie con difracción de rayos X .
- Análisis superficial con microscopio de barrido electrónico para verificar el posible ataque a la superficie de los electrodos pertenecientes a la celda problema y control así como también la posible formación de un biofilm.
- Decapado y nuevo análisis superficial para confirmar la presencia o ausencia de picaduras y algún cambio en la microestructura de los electrodos del control y el problema.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con el fin de verificar la reproducibilidad de los resultados, todas las pruebas se realizaron por triplicado.

Existieron pruebas en las que se presentó contaminación debida a la aparición de bacterias ajenas a las del consorcio, dichas pruebas fueron desechadas. Luego de verificar todos los materiales esterilizados la única fuente de contaminación pudo provenir de las probetas, debido a esto se ampliaron los cuidados en la limpieza de las probetas.

4.1 ANÁLISIS METALOGRAFICO PREVIO

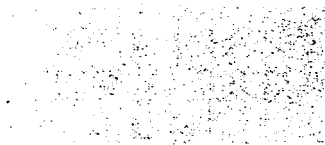
Se realizó el análisis químico cuantitativo en el Microscopio Electrónico de Barrido, y sólo se determinaron los contenidos de Mn, P y S debido a que en la composición nominal la cantidad presente de estos elementos es la crítica para determinar si cumplen con el estándar de composición química obteniendo los siguientes resultados:

Acero API 5L grado X-52		
Elemento	% peso nominal	% peso muestra
Mn	1.4 max	0.77
P	0.03 max	0.00
S	0.03 max	0.00

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4.1 Análisis químico obtenido del acero API X-52.

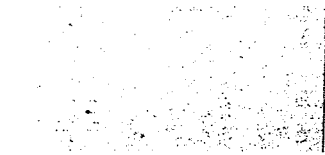
Una vez realizada la metalografía se obtuvieron las fotografías de las microestructuras de cada acero con los siguientes resultados:



API 5L X-52 200x



inclusiones API 5L X-52 200x



API X-52 500x



inclusiones API X-52 500x

Figura 4.1 Fotos de la metalografía hecha al acero API X-52.

En cuanto a la composición química, se encontró que la correspondiente a las muestras tomadas del ducto API X-52, cumplen con las cantidades requeridas en la norma para los elementos críticos Mn, P y S, siendo considerablemente inferiores en la muestra.

Al observar la microestructura de las muestras (figura 4.1) se puede apreciar que se presentan inclusiones en el acero. Para analizar las inclusiones, se realizó un análisis composicional de las mismas obteniendo los resultados siguientes (tabla 4.2).

Elemento	% peso
Al	6.62
P	0.44
S	16.01
Ca	31.66
Mn	0.35
Fe	44.93

Tabla 4.2 Análisis químico de las inclusiones presentes en el acero X-52

La presencia de estos elementos en las inclusiones del acero es muy común y se encuentran en la mayoría de éstos. El motivo por el cual se encuentran usualmente es una consecuencia de las materias primas y condiciones usadas en la elaboración del acero, ya que las materias primas contienen éstos elementos. El mineral de hierro contiene compuestos de azufre, fósforo y cobre, y en la elaboración del acero se utiliza caliza (CaO y otros compuestos con Mn, Mg, Si, S), una parte esta llega a solubilizarse en el acero líquido, por lo cual éste al solidificar atrapa dichos elementos.

El tipo de microestructura observada (granos equiaxiales) indica que el ducto después de haber sido manufacturado por medio de laminación, se sometió a un tratamiento térmico de normalizado.

El tamaño de grano pequeño es debido a que durante la manufactura del ducto (un proceso de deformación en caliente) se presenta el fenómeno de recristalización, donde un grano deformado colapsa dando origen a nuevos granos de menor tamaño. En términos generales se trata de un acero bajo carbono.

Los electrodos utilizados en las pruebas fueron maquinados, dicho maquinado deforma los granos próximos a las regiones cortadas, sin embargo, al realizar la

metalografía las nuevas superficies formadas fueron desbastadas. Con el desbaste se consigue retirar las zonas superficiales deformadas y así observar la microestructura original de este acero, eliminando cualquier efecto producido por el maquinado.

La presencia de las inclusiones en el acero es mínima además de que su distribución tampoco influye en las propiedades mecánicas.

4.2 CURVA DE CRECIMIENTO

Los resultados de la curva de crecimiento se grafican a continuación (figura 4.2).

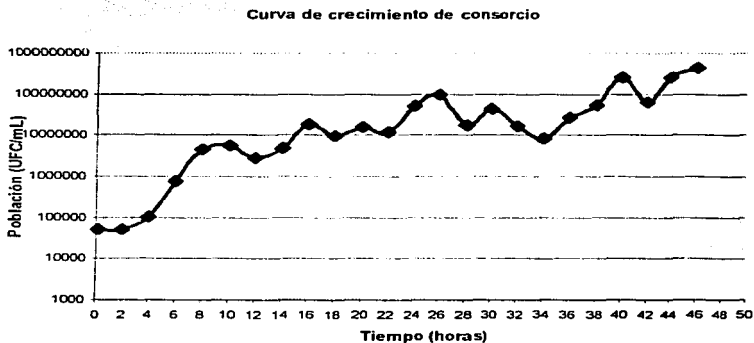


Figura 4.2 Curva de crecimiento del consorcio bacteriano

Como anteriormente se había explicado, las bacterias tienen velocidades de duplicación muy altas por lo que resulta conveniente graficar su población en

escala logarítmica. Es posible apreciar una fase de adaptación de aproximadamente 2 horas (aunque estrictamente no se debería observar transición alguna entre fases debido a las diferentes velocidades de adaptación entre las especies bacterianas). Ya que se trata de una asociación bacteriana multiespecie no es posible diferenciar las etapas de crecimiento exponencial y fase estacionaria (velocidades de crecimiento y muerte iguales) y nunca se aprecia la fase de muerte celular. Este comportamiento se debe a que no todas las especies tendrán la misma velocidad de adaptación, la misma velocidad de crecimiento y la misma limitación de nutrientes.

La curva de crecimiento del consorcio obtenida no tiene la forma de la curva que se obtendría para una especie aislada, por el contrario, presenta una forma muy semejante a las obtenidas en los monitoreos de campo donde se hace un conteo global de bacterias considerando todas las especies que suelen constituir a consorcios bacterianos (asociación en la que las bacterias se encuentran de forma natural) [5,6,18,19].

La principal relevancia de esta curva de crecimiento es que se determinó de forma paralela con el monitoreo electroquímico y se consiguió un control de la temperatura con una variación máxima de un grado centígrado respecto a la temperatura fijada (37°C), la cual es la más adecuada para el crecimiento de las bacterias del consorcio. A pesar de que en las cuarenta y seis horas no se observan las cuatro etapas en la curva de crecimiento, resulta importante analizar las dos fases presentes (adaptación y Log) y tratar de correlacionarlas con el comportamiento electroquímico del sistema.

En los resultados publicados por Romero [25] se compara el comportamiento del sistema con la curva de crecimiento obtenida para una sola especie bacteriana

aislada, en dicho trabajo sí se demuestra que para cada etapa del crecimiento bacteriano se observan diferentes patrones de ruido en potencial y corriente.

4.3 SERIES DE TIEMPO EN POTENCIAL Y CORRIENTE.

Se construyeron las series de tiempo globales en potencial y corriente para el problema y el control. La diferencia en los patrones de comportamiento que existe obviamente deben ser asociada a los cambios en la interfase metal electrolito provocados por la acción bacteriana (no existe otra variación entre celdas aparte del inoculo bacteriano). Es importante señalar que el análisis individual de los transitorios no es primordial para este estudio, es decir no se quiere estudiar la nucleación, crecimiento y pasivación de una picadura de forma individual (no se mide el ruido en corriente controlando potencióstáticamente uno de los electrodos), siendo más importante analizar los cambios en la amplitud y frecuencia de las fluctuaciones del problema y control, así como también tratar de ligar las diferencias entre el comportamiento de las celdas con inoculo bacteriano y sin éste, con el crecimiento bacteriano.

Ruido en corriente para problema y control

Las series de tiempo en corriente de las celdas control y problema se muestran en las figuras 4.3 y 4.4 respectivamente:

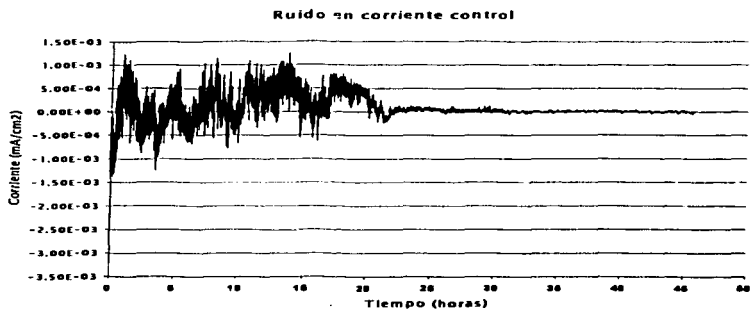


Figura 4.3 Gráfica de ruido en corriente del control.

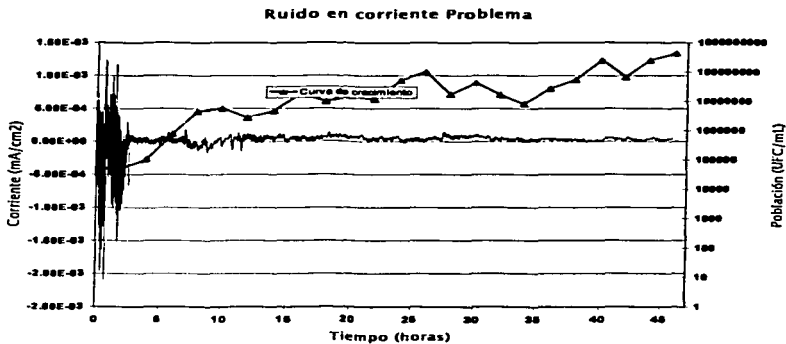


Figura 4.4 Gráfica que muestra ruido en corriente del problema con curva de crecimiento.

Al observar las gráficas se puede apreciar que en los dos casos (control y problema) antes de las 46 horas de prueba la corriente y la amplitud de sus fluctuaciones han disminuido de manera notable respecto al inicio de las pruebas (esto se puede observar en las tabla 4.3 y 4.4 que muestran las desviaciones estándar de corriente y potencial necesarios para determinar R_n). Sin embargo, una diferencia importante radica en los tiempos necesarios para que se presente una disminución en la amplitud de las fluctuaciones. Se puede apreciar en las gráficas que para el caso del problema la disminución en la corriente se presenta en sólo tres horas de prueba a diferencia del control donde pasan alrededor de 21 horas antes de la disminución de corriente. Esto hace suponer que la acción bacteriana favorece y estabiliza la pasivación de la superficie y abate la corrosión a pesar de que el medio en el que están inmersas las probetas abundan los cloruros.

Es evidente que existe una correlación entre la señal de ruido en corriente del problema y la curva de crecimiento (figura 4.4), durante la fase de adaptación de las bacterias (primeras dos horas de prueba) las fluctuaciones de corriente son mayores. Una vez que se inicia el crecimiento exponencial de las bacterias las fluctuaciones de la señal comienzan a amortiguarse. Aunque no se puede obtener una relación cuantitativa entre el número de bacterias presentes y la magnitud de las fluctuaciones, sí se aprecia una correspondencia cualitativa entre éstas.

Ruido en potencial para problema y control

A continuación se muestran las series de tiempo en potencial para control y problema, figuras 4.5 y 4.6 respectivamente:

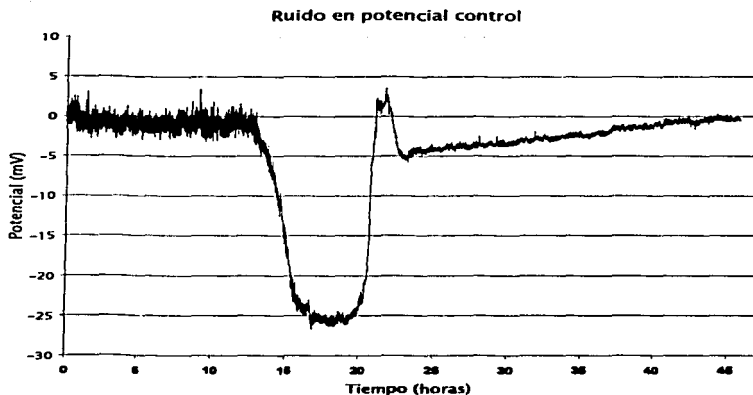


Figura 4.5 Gráfica de ruido en potencial del control.

El control muestra las mayores fluctuaciones instantáneas desde el inicio de la prueba hasta las 12 horas lo cual puede ser asociado a la continua activación y pasivación de sitios en la superficie metálica. Dicho comportamiento es debido a la naturaleza del electrolito en el que se encuentra sumergido el electrodo ya que el medio de cultivo utilizado contiene una gran cantidad de cloruros, los cuales promueven el ataque localizado sobre la superficie metálica.

A partir de las trece horas los fenómenos presentes son de una naturaleza tal que sólo se aprecian los cambios en períodos de tiempo grandes, se aprecia que el potencial tiende a volverse más activo (se aprecia una disminución del valor promedio del potencial en la serie de tiempo) y luego más noble alrededor de las

22 horas de tiempo. ésto coincide con el observado en la señal en corriente donde se presenta la disminución de ésta y de la amplitud de sus fluctuaciones, es decir, el potencial comienza a converger hacia el valor de potencial de estado estable.

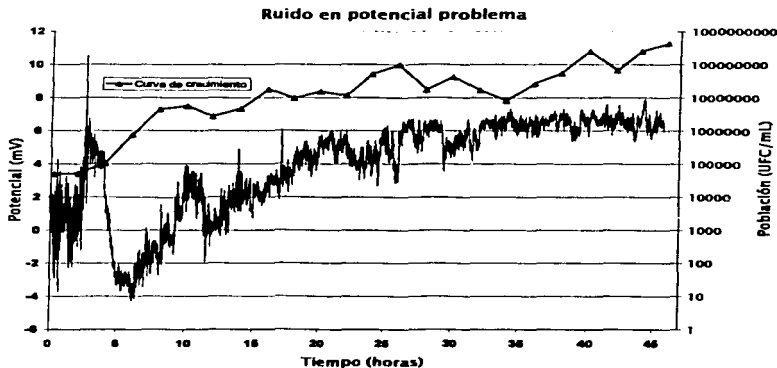


Figura 4.6 Gráfica que muestra el ruido en potencial del problema junto con la curva de crecimiento del consorcio.

Para el caso del problema a lo largo de toda la prueba se presenta un comportamiento similar. El fenómeno importante a señalar reside en que a partir del inicio de la etapa de disminución de de las fluctuaciones en corriente, el potencial comienza a aumentar hacia valores más nobles y aparentemente tiende al igual que el control hacia el potencial de estado estable.

4.4 INDICE DE LOCALIZACIÓN Y RESISTENCIA DE RUIDO

Se realizó el análisis estadístico en el dominio del tiempo a todas las series de ruido, el objetivo principal fue obtener el índice de localización y la resistencia de ruido.

Se utilizó el software ENalyze (Cottis & Turgoose) para obtener las desviaciones estándar de potencial y corriente con una remoción de la tendencia. Cuando se quieren obtener parámetros con valores más certeros se requiere que la señal sea estacionaria en el tiempo o bien, que esté libre de una deriva, esto se presenta especialmente con el potencial en las etapas iniciales de exposición de un metal a un medio dado. Básicamente la remoción de la tendencia consiste en determinar una curva de tendencia con su respectiva ecuación a los datos de la serie de tiempo y restarle el valor de la función o línea de tendencia a cada punto de la serie. El índice de localización se obtuvo en una hoja del cálculo a partir de los valores de desviación estándar de corriente y la I_{ms} obtenidos.

A continuación se tabulan todos los datos:

TIEMPO (horas)	Desviación(Corriente)	Desviación(voltaje)	Rn (ohms)	Índice de localización
0.25	7.22E-05	9.09E-01	1.26E+04	0.598573
2	5.87E-05	7.56E-01	1.29E+04	0.469277
4	1.18E-04	7.30E-01	6.18E+03	3.38E-01
6	1.72E-04	6.75E-01	3.92E+03	3.04E-01
8	2.30E-04	6.94E-01	3.01E+03	2.63E-01
10	6.70E-06	1.75E-01	2.61E+04	5.22E-01
12	1.31E-05	2.44E-01	1.87E+04	7.63E-01
14	1.70E-05	4.29E-01	2.52E+04	6.39E-01
16	1.27E-05	3.24E-01	2.54E+04	7.28E-01
18	1.42E-05	2.96E-01	2.08E+04	2.31E-01

20	1.06E-05	3.04E-01	2.88E+04	5.80E-01
22	6.94E-06	1.70E-01	2.45E+04	2.95E-01
24	8.43E-06	2.45E-01	2.91E+04	4.88E-01
26	9.33E-06	1.32E-01	1.42E+04	2.97E-01
28	8.24E-06	2.60E-01	3.15E+04	7.31E-01
30	8.31E-06	1.63E-01	1.96E+04	6.05E-01
32	7.08E-06	1.71E-01	2.42E+04	6.47E-01
34	6.72E-06	1.65E-01	2.45E+04	6.31E-01
36	8.03E-06	2.17E-01	2.70E+04	9.99E-01
38	9.46E-06	1.67E-01	1.77E+04	8.17E-01
40	1.51E-05	2.24E-01	1.48E+04	5.88E-01
42	1.42E-05	2.48E-01	1.74E+04	9.22E-01
44	9.66E-06	1.49E-01	1.55E+04	9.90E-01
46	9.05E-06	2.07E-01	2.29E+04	9.39E-01

Tabla 4.3 Rn e índice de localización para el control.

LÍMITE (ohms)	Parámetros			
	Desviación(Corriente)	Desviación(voltaje)	Rn (ohms)	Índice de localización
0.25	4.19E-04	1.09059	2.60E+03	0.810406
2	4.49E-04	1.14356	2.55E+03	0.429053
4	1.48E-05	3.84E-01	2.59E+04	0.900159
6	1.58E-05	2.81E-01	1.78E+04	0.310425
8	1.21E-05	3.77E-01	3.12E+04	0.462288
10	1.26E-05	2.56E-01	2.03E+04	0.067494
12	1.04E-05	3.72E-01	3.59E+04	0.095081
14	1.75E-05	4.90E-01	2.80E+04	0.120579
16	2.23E-05	5.64E-01	2.53E+04	0.084063
18	7.12E-06	2.78E-01	3.90E+04	0.078946
20	9.73E-06	3.03E-01	3.11E+04	0.048652
22	7.46E-06	2.49E-01	3.34E+04	0.036358
24	3.98E-06	1.89E-01	4.74E+04	0.032131
26	5.07E-06	3.98E-01	7.85E+04	0.042769

28	5.70E-06	3.21E-01	5.64E+04	0.042079
30	8.67E-06	3.42E-01	3.95E+04	0.036976
32	3.94E-06	1.08E-01	2.75E+04	0.033909
34	4.67E-06	2.42E-01	5.19E+04	0.03489
36	2.63E-06	2.03E-01	7.74E+04	0.049016
38	3.46E-06	1.43E-01	4.13E+04	0.057492
40	8.40E-06	1.64E-01	1.96E+04	0.091849
42	4.31E-06	1.61E-01	3.74E+04	0.099455
44	5.16E-06	2.09E-01	4.06E+04	0.273017
46	3.75E-06	1.23E-01	3.26E+04	0.071305

Tabla 4.4 Rn e índice de localización para el problema.

Con estos datos se construyen dos gráficas. En una gráfica (figura 4.7) se comparan los índices de localización obtenidos en los dos tipos de celdas (con bacterias y sin bacterias) y en la otra se comparan las Rn obtenidas (figura 4.8).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

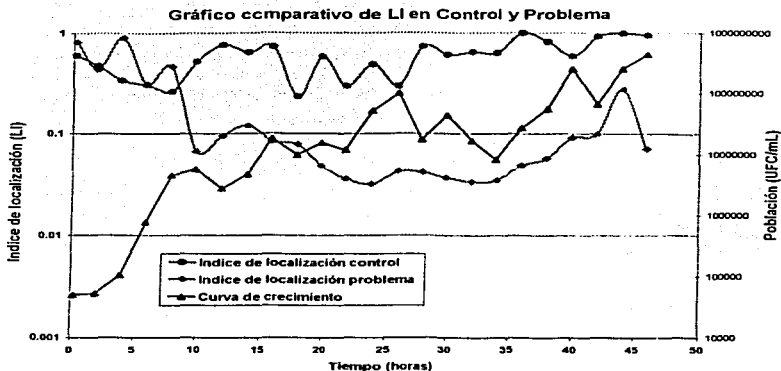


Figura 4.7 Gráfica que muestra los índices de localización para el control y el problema.

Analizando la gráfica se aprecia nuevamente que la presencia de las bacterias modifica el comportamiento de la interfase y se aprecia un comportamiento parecido al observado en las series de tiempo en corriente, donde las fluctuaciones de corriente disminuyen más rápido en el problema en comparación con el control. De acuerdo a la literatura [26] valores entre 1 y 0.1 en el índice de localización (LI) son asociados a corrosión localizada, valores entre 0.1 y 0.01 se asocian con fenómenos de corrosión mixta y valores entre 0.01 y 0.001 con fenómenos de corrosión uniforme. En las gráficas se observa claramente que la celda con el inoculo bacteriano llega a valores menores a 0.1 a partir de las diez horas, lo cual hace pensar que desde ese tiempo la superficie metálica podría

estar cubierta con una capa aparentemente estable evitando que el ataque localizado sea el único presente y se promueva el tipo de corrosión uniforme.

Por el contrario la celda control a lo largo de toda la prueba muestra valores del índice de localización entre 1 y 0.2, sugiriendo que durante las 46 horas se están presentando fenómenos de corrosión localizada.

Ambas celdas utilizan el mismo medio, (con una alta concentración de cloruros) lo cual hace pensar que los electrodos sufrirán ataque localizado, sin embargo, la presencia de las bacterias abate la corrosión localizada y promueve la del tipo uniforme.

Debido a lo anterior es posible suponer que la capa aparentemente pasivante que se formó en la superficie metálica del problema, no es una capa constituida sólo por productos de corrosión.

Respecto a la R_n , la cual se puede relacionar de forma cualitativa con la velocidad de corrosión (la R_n varía inversamente con la corriente de corrosión), sólo se puede decir que ésta en promedio es mayor para el problema en comparación con el control. Por lo tanto se el consorcio bacteriano aerobio aparentemente disminuye la velocidad de corrosión.

Tal vez el único fenómeno notable se presenta con el incremento en un orden de magnitud después de las dos horas de prueba coincidiendo con el término de la fase de adaptación bacteriana e inicio del crecimiento exponencial.

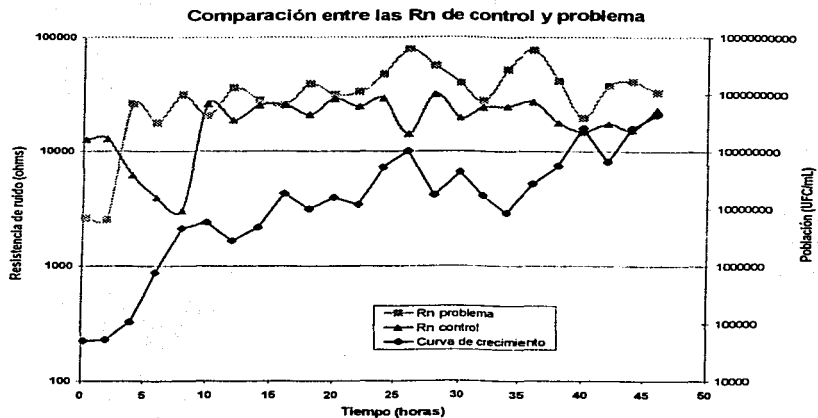


Figura 4.8 Gráfica que muestra las Rn para el control y el problema.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.5 RESULTADOS DE RAYOS X Y ANÁLISIS SUPERFICIAL DE ELECTRODOS POSTERIOR A LAS PRUEBAS.

Análisis químico de la superficie con difracción de rayos X.

Se efectuó el análisis químico a las superficies para conocer la composición de las capas formadas. Los resultados obtenidos muestran sólo la presencia de hierro. El hecho de que sólo se detectara hierro sugiere que las capas formadas no tienen el espesor suficiente para poder usar la difracción de rayos X en la detección de elementos y compuestos químicos.

Análisis superficial microscopio electrónico de barrido.

Se tomaron fotos con el microscopio electrónico de barrido para verificar el posible ataque a la superficie de los electrodos, así como también para verificar la formación de un biofilm en la probeta correspondiente al problema.

Sólo se muestran las fotos más relevantes, las cuales sirven para corroborar o desmentir las suposiciones respecto al comportamiento electroquímico de los materiales.

La figura 4.9 muestra una región de la superficie metálica de uno de los electrodos usados en la celda con bacterias. Ahí se aprecian diferentes capas de material depositadas sobre el metal, por la morfología que presentan se presume se trate de depósitos orgánicos e inorgánicos ya que el análisis químico no revela la presencia de óxidos, hidróxidos ni carbonatos.



Figura 4.9 Superficie metálica del electrodo usado en la celda problema donde se observan diversas capas.

La figura 4.10 es una ampliación de la foto anterior, ahora se tienen 2000 aumentos, aquí se observa con más detalle la separación entre las diversas capas, dicha separación es debida a la deshidratación de la posible biopelícula formada y adherida a la superficie, esto se debe a que al faltar el agua las bacterias mueren y en la matriz comienza una separación del material hexapolisacarido producido por las bacterias que constituyen al biofilm.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Figura 4.10 Ampliación de la región fotografiada en la figura 4.9

La figura 4.11 muestra una zona de la misma superficie metálica ampliada 15000 veces donde se aprecia la presencia de diversos depósitos, posiblemente productos de corrosión y otros materiales (orgánicos). Es probable que en su mayoría se trate de depósitos orgánicos debido a que toda el área muestra objetos sólidos de (muestra una apariencia similar a la de muestras de biofilm reportadas en la literatura [25, 26]) apariencia translúcida. Se observa también, en una zona de la micrografía, la formación de canales de intercomunicación o transporte de nutrientes como ha sido propuesto por Lewandowski [27].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

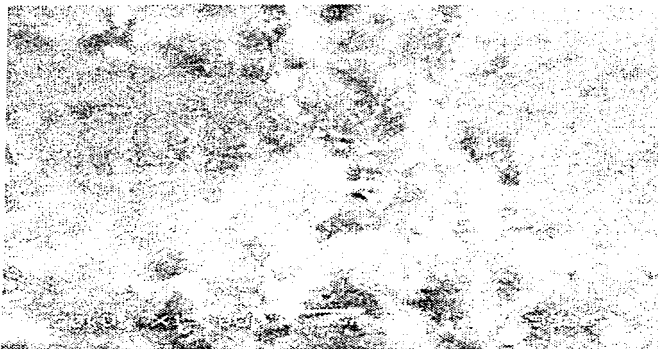


Figura 4.11 Morfología de la capa formada sobre la probeta del problema.

El proceso subsecuente a la captura de esas imágenes consistió en decapar las muestras de ambas celdas, con este proceso se logra remover todo depósito adherido a la superficie. Una vez que se consiguió tener la superficie metálica desnuda se procede a observar las superficies en el microscopio electrónico de barrido para saber el tipo de ataque sufrido y se toman las respectivas fotos.

Control

Las figuras 4.12 y 4.13 son fotos de la superficie de un electrodo del control tomadas a 85 y 850 aumentos respectivamente. Es fácil observar discontinuidades de nivel en el plano principal de la superficie metálica (sobre el cual se enfocó la imagen para tomar las fotografías).



Figura 4.12 Fotografía que muestra la superficie decapada de la probeta control tomada a 85 aumentos

En ambas figuras (4.12 y 4.13) aprecia una alta densidad de picaduras, este comportamiento coincide con los patrones obtenidos en la señal de ruido, además de que se esperaba una alta presencia de picaduras debido a las condiciones a las que estuvieron sujetas las probetas (alta concentración de cloruros)

En especial la foto tomada a 850 aumentos muestra de forma clara la morfología de una picadura inestable, que se estuvo activando y pasivando en repetidas ocasiones. Esto se puede entender de forma más fácil al observar los diferentes estratos formados en la pared de la cavidad, cada uno de estos estratos se forma cuando la picadura se activa, esto es, cada vez que el metal se disuelve los iones metálicos se combinan y precipitan sobre la pared lateral de la cavidad.

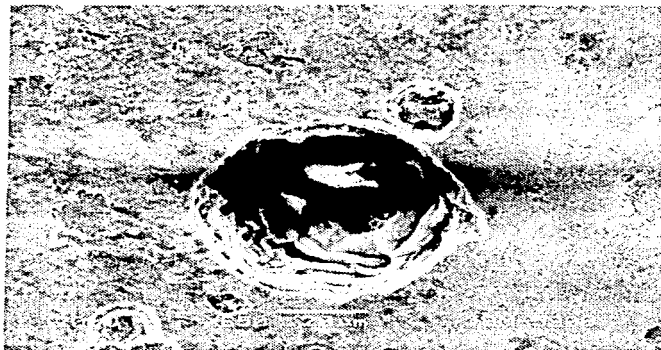


Figura 4.13 Superficie decapada de la probeta control tomada a 850 aumentos donde se observan diversos estratos en la pared lateral de la picadura.

Problema

En el caso de las fotos tomadas a los electrodos de la celda problema (figura 4.14 y figura 4.15) se muestra una superficie en la que no hay una alta densidad de picaduras y las pocas presentes se empezaban a formar en el límite de los granos. Es común que las picaduras nucleen en los bordes de grano, ya que durante la solidificación de los metales se produce una segregación que provoca que las impurezas o inclusiones, las cuales sirven como sitios de nucleación de picaduras,

se vayan a los límites de grano, además de que en dichos límites se concentra una mayor cantidad de esfuerzos residuales [22].

Un aspecto importante a señalar se deriva del hecho que el tipo de picaduras presentes en este electrodo no aparentan una gran profundidad (se aprecia de forma cualitativa al inspeccionar las fotos), por lo que se desprende la suposición de que cuando se comenzaron a formar las picaduras fueron pasivadas, a diferencia de lo observado en las picaduras del control donde se notan numerosos planos al interior de una misma picadura.

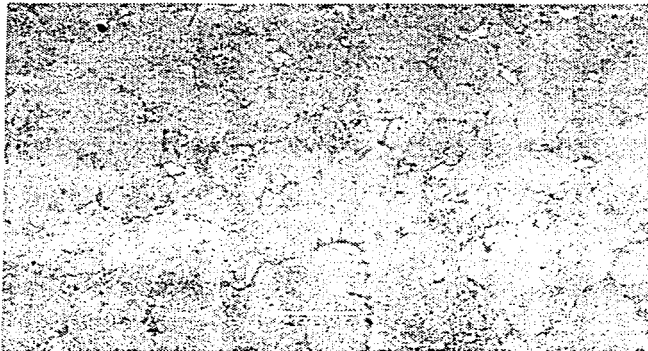


Figura 4.14 Superficie decapada de la probeta problema tomada a 80 aumentos donde se observan las picaduras formadas en los límites de grano.



Figura 4.15 Superficie decapada de la probeta problema tomada a 330 aumentos donde se observan las picaduras formadas en los límites de grano.

Con los resultados obtenidos de las técnicas empleadas se puede pensar que el consorcio bacteriano aerobio tuvo un efecto de abatimiento de la corrosión localizada del acero API 5L X52 (bajo carbono).

En cualquier medio acuoso las bacterias que se encuentran en contacto con una superficie, ya sea en consorcios o incluso especies aisladas, siempre se adhieren a dicha superficie y forman un biofilm [19].

El posible abatimiento de la corrosión localizada de un acero inmerso en un medio rico en cloruros como el utilizado, puede deberse a la formación de un biofilm, el cual ofrece una barrera difusional al paso de iones agresivos y su contacto con la superficie metálica así como también el consumo de oxígeno por parte de las bacterias aerobias en el interior del biofilm.

CAPITULO 6 CONCLUSIONES

- En el presente trabajo la técnica de ruido electroquímico demostró ser efectiva en detectar los cambios sufridos en la superficie metálica, así como también para monitorear la evolución del sistema, en especial se observaron diferentes patrones de potencial y corriente para el control y el problema.
- El comportamiento electroquímico de la celda problema fue comparado con el de la celda control y se pudo comprobar que existen cambios en la interfase metal-electrolito debido a la acción bacteriana.
- Las bacterias aerobias cultivables del consorcio presente en los ductos de recuperación secundaria de crudo demostró abatir la corrosión del acero API X-52.
- Para este sistema en particular se demostró que el índice de localización si puede ser utilizado como un parámetro indicador en la determinación del tipo de ataque que sufrirá el material. Esto se comprueba al relacionar los índices de localización obtenidos para los dos sistemas (problema y control) con el respectivo ataque que sufrieron sus superficies.

- [1] **Cottis & Turgoose**
"Electrochemical Impedance and Noise"
NACE International 1999

- [2] **Thompson Neil & Payer Joe**
"DC Electrochemical Test Methods"
NACE International 1998

- [3] **Posadas Dionisio**
"Introducción a la Electroquímica"
Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. 1980

- [4] **J. Moore**
Chemical Metallurgy
Ed Butterwoths 1990

- [5] **Videla H., Ferrari M., de Mele M.**
"Manual Práctico de Biocorrosión y Biofouling para la Industria".
Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo.
Subprograma XV Corrosión/Impacto ambiental sobre materiales.
Red Iberoamericana de Corrosión Microbiológica y Biofouling en Sistemas
Industriales. 1995

- [6] Iverson Warren
"Anaerobic Corrosion: Metals and Microbes in Two Worlds"
Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology
1999 No. 22 p. 288-297
- [7] Beech & Gaylarde
"Recent Advances in the Study of Biocorrosión"
Microbiology Journal Vol. 30 1999 p. 176-188
- [8] Pacheco, Hernández González, Priego Blancas
"Evaluación de la Corrosión en Acero Estructural AISI 1010 Inducida por Bacterias Aerobias y Anaerobias"
Tesis Ingeniero Químico, Facultad de Química, UNAM 1995
- [9] Página web
<http://www.corrosiondoctors.com>
- [10] Página web principal del Instituto Mexicano del Petróleo
<http://www.imp.mx/>
- [11] Videla & Salvarezza
"Introducción a la Corrosión Microbiológica"
Biblioteca Mosaico 1984

- [12] H. A. Videla
"Corrosion Inhibition in the Presence of Microbial Corrosion"
Reviews on Corrosion Inhibition Science and Technology
NACE 1996 p. IX-1 IX-7
- [13] F. Mansfeld & B. Little
"A Technical Review of Electrochemical Techniques Applied to
Microbiologically Influenced Corrosion"
Corrosion Science Vol 32 No. 3 1991 p. 247-271
- [14] S.C. Dexter • DJ. Duquette• O.W. Siebert
"Use and Limitations of Electrochemical Techniques for Investigating
Microbiological Corrosion"
Corrosion Vol. 47, No. 4 1991 p. 308-318
- [15] J. S. Potekhina, N. G. Sherisheva, L. P. Povetkina, A. P. Pospelov, T. A.
Rakitina F
"Role of microorganisms in corrosion inhibition of metals in aquatic habitats"
Applied Microbiology and Biotechnology Mayo 1999 p. 639-646
- [16] F. Mansfeld, Z. Sun
"Localization Index Obtained from Electrochemical Noise Analysis"
Corrosion Science vol 55 No. 10 1999 p. 915-918

- [17] Specification for Line Pipe
American Petroleum Institute
API Specification 5L
42th Edition January 2000.
- [18] "Review of Current Practices for Monitoring Bacterial Growth in Oilfield Systems"
NACE Technical Activities Department
1990
- [19] B. Little
"A Perspective on Corrosion Inhibition by Biofilms"
Corrosion Vol. 58. No. 5 2002
- [20] M. Amaya, J. L. Villalobos, J. M. Romero, E. Sosa
"Corrosion Behavior of the API X52 and the API X65 Pipelines Steels in the Presence of Bacteria Consortia using Electrochemical Noise"
Corrosion 2003
- [21] F. Mansfeld, A. Nagiub
"Evaluation of microbiologically Influenced Corrosion Inhibition using Electrochemical Noise Analysis"
Corrosion Science November 2001 ps. 2001-2009

- [22] "Corrosion Basics an Introduction"
NACE International 1984.
- [23] Bard Allen
Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications
John Wiley and Sons 1980
- [24] Ewing Galen
Instrumental Methods of chemical analysis
Mcgraw-Hill International Editions 1985
- [25] M. Amaya, J.M. Romero, L. Martinez
"Corrosion Induced for a Novel Aerobic Bacteria Isolated in an Offshore
Injection System"
Corrosion Vol. 57, No. 11 p. 999-1003.
- [26] D. A. Eden, D. G. John, J. L. Dawson.
International Patent WO 87/07022, World Intellectual Property Organization.
November 19, 1987.
- [27] J. W. Costerton, Z. Lewandowski, D. E. Caldwell
"Microbial Biofilms"
Annual Review of Microbiology, October 1995 Vol. 49