



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**ANÁLISIS DEL DETERIORO POR
CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA EN UN
ACERO DE BAJO CARBONO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA MECÁNICA - MECÁNICA APLICADA

P R E S E N T A:

OSCAR MEDINA CUSTODIO



TUTOR:

DR. ARMANDO ORTIZ PRADO

CD. UNIVERSITARIA

2006

Jurado Asignado:

Presidente: Dr. Joan Genescá LLongeras

Secretario: Dr. Arturo Barba Pingaron

Vocal: Dr. Armando Ortiz Prado

1er. Suplente: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

2do. Suplente: Dr. Víctor H. Jacobo Armendáriz

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Este trabajo fue desarrollado en su parte experimental en el edificio "D", del departamento de Metalurgia de la Facultad de Química, y fue planeado, redactado y analizado en la Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales (UDIATEM) de la Facultad de Ingeniería de la UNAM.

TUTOR DE TESIS

Dr. Armando Ortiz Prado

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
1. CORROSIÓN METÁLICA.....	3
1.1. Definición.....	3
1.2. Naturaleza Electroquímica de la Corrosión.....	3
1.3. Consideraciones Termodinámicas.....	5
1.3.1. Energía libre.....	5
1.3.2. Potencial de celda.....	5
1.3.3. Serie galvánica y electromotriz.....	6
1.3.4. Ecuación de nernst	7
1.3.5. Diagrama de pourbaix.....	7
1.3.6. Doble capa eléctrica.....	9
1.4. Cinética Electroquímica.....	10
1.4.1. Sobrepotencial de transferencia de carga.....	11
1.4.2. Sobrepotencial de transferencia de masa.....	12
1.4.3. Sobrepotencial óhmico.....	12
1.4.4. Potencial mixto.....	12
1.4.5. Curvas corrientes vs potencial.....	13
2. CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA.....	16
2.1. Fundamentos de Microbiología.....	16
2.1.1. Clasificación de las bacterias de acuerdo a su fuente de energía y carbono.....	17
2.1.2. Microorganismos eucariotes.....	17
2.1.3. Microorganismos procariotes (bacterias).....	18
2.2. Corrosión Microbiológica.....	21
2.2.1. Definición.....	21
2.2.2. Problemática y costos de la corrosión microbiológica.....	22
2.2.3. Biofouling y biopelícula.....	23
2.2.4. Bacterias relacionadas con la corrosión microbiológica.....	24
2.2.5. Mecanismos de la corrosión microbiológica.....	26
2.2.6. Acción sinérgica en la corrosión microbiológica del hierro.....	28
2.2.7. Bioprotección.....	29
3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EL ESTUDIO DE LA CORROSIÓN.....	30
3.1. Técnica de Extrapelación de Tafel.....	30
3.1.1. Dedución de la ecuación de Tafel.....	31
3.1.2. Extrapelación de Tafel.....	32
3.2. Resistencia a la Polarización.....	33
3.2.1. R_p para polarización por difusión.....	34
3.2.2. Dedución de la ecuación de Stern – Geary.....	34
3.3. Cálculo de la Velocidad de Corrosión a partir de j_{corr}.....	35
3.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	36
3.4.1. Espectro de Nyquist y diagrama de Bode.....	37
3.4.2. Concepto de circuito equivalente.....	37

ÍNDICE

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	39
4.1. Caracterización del acero empleado.....	41
4.1.1. Corte y preparación de las probetas.....	41
4.1.2. Caracterización metalográfica.....	42
4.2. Estudio Electroquímico en presencia y ausencia de bacterias.....	42
4.2.1. Preparación de la celda electroquímica.....	42
4.2.2. Sistema de control para la temperatura.....	43
4.2.3. Evaluación electroquímica.....	44
4.3. Conteo Bacteriano y Construcción de la Curva de Crecimiento.....	47
4.3.1. Preparación del agua de dilución y medio de cultivo.....	47
4.3.2. Construcción de la curva de crecimiento.....	47
4.3.3. Esterilización de material y reactivos.....	48
5. OBSERVACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	49
5.1. Caracterización Metalográfica del Acero.....	49
5.2. Curvas de Crecimiento Microbiano.....	50
5.3. Potencial de Corrosión.....	51
5.4. Resistencia a la Transferencia de Carga.....	52
5.5. Discusión de los Resultados.....	53
5.5.1. Análisis comparativo de los diferentes sistemas en estudio.....	53
5.5.2. Influencia del crecimiento bacteriano en el Rtc.....	54
5.5.3. Relación entre potencial de corrosión y Rtc.....	55
6. CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES.....	61
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

INTRODUCCIÓN.

Algunos microorganismos contribuyen directamente a la corrosión de un metal o por medio de sustancias provenientes de su metabolismo, acelerando un proceso ya establecido o creando las condiciones favorables para que se produzca dicho fenómeno [1]; la presencia de microorganismos en un proceso de corrosión puede incrementar su velocidad en un orden de cien a mil veces [2]. Los microorganismos comúnmente más encontrados en este tipo de corrosión son bacterias, hongos y algas, ya sea en forma individual o combinada. Generalmente este fenómeno está relacionado con efectos negativos en un material, aunque en algunos casos la presencia microbiana puede tener también un efecto de protección contra la corrosión [3]. Los procesos metabólicos de los microorganismos llevados a cabo en la superficie metálica, incrementan la heterogeneidad de ésta por las siguientes condiciones [4]: destruyendo películas protectoras, produciendo ambientes ácidos localizados, creando depósitos corrosivos o alterando las reacciones catódicas y anódicas.

La corrosión microbiológica es un proceso de naturaleza electroquímica, por ello constituye un área de estudio interdisciplinario donde deben aunarse criterios derivados de las áreas de microbiología, bioquímica, metalurgia e ingeniería química, lo que hace más complejo su estudio. Los problemas de corrosión microbiológica afectan generalmente a numerosas industrias, tales como la industria del papel, la industria de los alimentos, aeronáutica, naval, la extractiva del petróleo, almacenamiento y transporte de hidrocarburos, entre otros [2]. Estudios que datan de 1991, estiman un costo total (en reparaciones, reemplazo y prevención) debido a este tipo de corrosión, en tuberías usadas para el transporte de agua, gas natural y productos químicos, de alrededor de 117.8 billones de dólares al año en los Estados Unidos de América [5].

Los conceptos usados en el estudio de la corrosión electroquímica, pueden ser adaptados a las características de una interfase biológicamente acondicionada [4], por lo que las técnicas electroquímicas son factibles de emplearse para el estudio de la corrosión microbiológica, tales como las curvas de polarización, resistencia a la polarización, técnicas de corriente alterna como la espectroscopia de impedancia electroquímica y ruido electroquímico que han sido recientemente usadas para la evaluación de este tipo de corrosión [6]. Dentro de las ventajas más importantes de estas técnicas, está que permite la obtención de mediciones instantáneas de los parámetros electroquímicos, sin embargo se debe tener mucho cuidado con las perturbaciones aplicadas al sistema debido a que esto puede dificultar la interpretación de los resultados.

El objetivo de este trabajo de investigación es desarrollar e implementar una metodología para el estudio del fenómeno de la corrosión microbiológica, esto en el seno de la Unidad de Investigación y Asistencia Técnica de Materiales de la Facultad de ingeniería de esta universidad, empleando técnicas electroquímicas de corriente directa: resistencia a la polarización (R_p), medición de la variación del potencial a circuito abierto (OCP), y de corriente alterna: espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), y las condiciones y técnicas microbiológicas propuestas de acuerdo al ambiente nutricional de los microorganismos empleados. Así también desarrollar un análisis comparativo del comportamiento electroquímico en un acero de bajo carbono, en ausencia y presencia de las diferentes cargas microbianas, a fin de poder correlacionar los diferentes parámetros estudiados como lo son crecimiento microbiano, velocidad y potencial de corrosión, todo lo anterior con el apoyo de la microscopía electrónica de barrido.

PRÓLOGO

Uno de los mecanismos de corrosión de gran relevancia es la corrosión microbiológica, su estudio es de carácter multidisciplinario, y afecta a un gran número de industrias alrededor de todo el mundo. La fuerte incidencia de los contaminantes microbianos en las nuevas tecnologías, procesos y materiales, así como la creciente disponibilidad de nuevo y sofisticado instrumental para análisis biológicos y electroquímicos, estimulan una fructífera búsqueda de causas, mecanismos y vías que permitan encarar la solución de los problemas provocados por corrosión microbiológica. Es por ello el rápido aumento durante los últimos años del número de investigadores que estudian este tipo de corrosión, con el fin de reducir los daños y a la vez costos ocasionados por la corrosión microbiológica.

El objetivo de la presente investigación, es desarrollar una metodología para el estudio de este fenómeno, empleando técnicas electroquímicas de corriente directa (R_p y OCP) y alterna (EIS), en sistemas con presencia y ausencia de bacterias, hacer un análisis comparativo y corroborar resultados con la microscopía electrónica de barrido (MEB).

El presente trabajo está estructurado de la siguiente forma: por un marco teórico que contiene 3 capítulos, en el primero de ellos se trata de explicar sin perder detalle, de una manera breve y sencilla los conceptos básicos de la corrosión metálica. En el capítulo 2 se aborda el tema de corrosión microbiológica conteniendo un apartado especial de fundamentos de microbiología, con el objetivo que el lector repase o tenga el conocimiento de algunos conceptos importantes que se manejan en este trabajo. El capítulo 3 se orienta a la presentación de las técnicas electroquímicas, en el que trato de explicar de una manera resumida y concisa las técnicas empleadas en este trabajo. Quiero hacer énfasis en que esta parte es muy importante, ya que es un tópico muy poco conocido dentro de la ingeniería mecánica. Se trató de presentar el marco teórico con la mejor secuencia de los capítulos y secciones para su mejor comprensión, suponiendo que el lector no tiene conocimiento alguno de los temas que se tratan, y una formación académica básica para entender cada uno de los capítulos. En el capítulo 4 se presenta con mucho detalle los pasos a seguir durante la experimentación, y se da a conocer el material y equipo empleado para cada una de las pruebas realizadas. Los resultados son presentados en el capítulo 5, advierto que este último está estructurado en dos partes principales, una de observación de las tendencias y comportamientos de los resultados, y otra donde se discuten esas observaciones y se trata de dar su explicación. Debido a que este trabajo es una primera aproximación de la Unidad de investigación y Asistencia Técnica en Materiales (UDIATEM) al estudio de la corrosión microbiológica, en el capítulo de recomendaciones se sugieren varios puntos para mejorar la metodología empleada.

Quiero expresar que este trabajo fue una nueva experiencia en mi formación, no simplemente por ser una tesis de maestría, sino por la adquisición y ampliación de conocimientos en otras áreas diferentes a la ingeniería mecánica. En el camino por querer conocer qué es la corrosión microbiológica, se aprenden otros tipos de corrosión, como evitarlas y algunos métodos de prevención y control.

1 CORROSIÓN METÁLICA

1.1 DEFINICIÓN

Diversos metales se encuentran en la naturaleza combinados con otros elementos químicos, formando lo que se conoce como minerales. Los minerales pueden ser óxidos, sulfuros, carbonatos etc. esta condición es preferida por la naturaleza como resultado de las leyes de la termodinámica. Esta tendencia de los metales a recombinarse con componentes del ambiente, lleva al fenómeno conocido como *corrosión*, la definición más encontrada en la literatura [7] es:

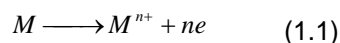
Destrucción o degradación de un material por reacción con su medio ambiente, deteriorando las propiedades físicas y químicas de un metal.

El término corrosión se aplica aquellos procesos que conducen a la destrucción química o electroquímica de un metal. Al exponer superficies limpias de metales a acción del aire seco, éstas reaccionan con el O₂ oxidándose, en este caso el proceso de corrosión transcurre en un medio no iónico y se denomina *corrosión química*. Si esos mismos metales se ponen en contacto con una solución acuosa conductora, se producen procesos de oxidación – reducción con el paso de iones del metal a la solución (oxidación) y con la reducción de alguna especie presente en el medio corrosivo. Estos fenómenos transcurren con una disminución de energía libre e implican la vuelta del metal a la forma en que se encuentra en la naturaleza [2].

1.2 NATURALEZA ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN.

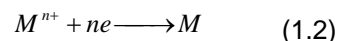
Cualquier proceso de corrosión involucra transferencia de cargas (iones y electrones), en particular en el caso de la corrosión húmeda, que se da a través de soluciones acuosas (electrolitos) donde el agua es el solvente en la solución, las cuales son eléctricamente conductoras. Este proceso de naturaleza electroquímica involucra reacciones químicas de *oxidación y reducción*. El origen del fenómeno es la presencia de heterogeneidades en la superficie de los metales, que producen zonas de diferentes niveles de energía y propician la formación de la *celda electroquímica de corrosión*, en la que son indispensables los siguientes elementos:

Ánodo. Porción de una superficie metálica en donde se lleva a cabo la corrosión (*disolución*). En este proceso existe una reacción de oxidación donde hay una pérdida o liberación de electrones como consecuencia del paso del metal a su forma iónica, que se representa en la ecuación 1.1:



Siendo *M* un metal de valencia *n+*, *Mⁿ⁺* es su forma iónica y *n* el número de electrones cedidos.

Cátodo. Porción de la superficie metálica donde se lleva a cabo la reacción de reducción, en la cual los electrones producidos en el ánodo, se combinan con determinados iones presentes en el electrolito como, nitratos, sulfatos etc. En este proceso hay una ganancia de electrones y se representa en la ecuación 1.2:



Electrolito: sustancia que al disolverse en agua da lugar a la formación de iones y es capaz de conducir electricidad, por un flujo de iones.

Diferencia de potencial: desigualdad en el estado energético entre los dos electrodos que provoca un flujo de electrones desde el ánodo hasta el cátodo.

Conductor metálico: elemento que conecta eléctricamente los electrodos, conduce los electrones desde el ánodo hacia el cátodo.

En la figura 1.1 se muestra el diagrama de una celda electroquímica.

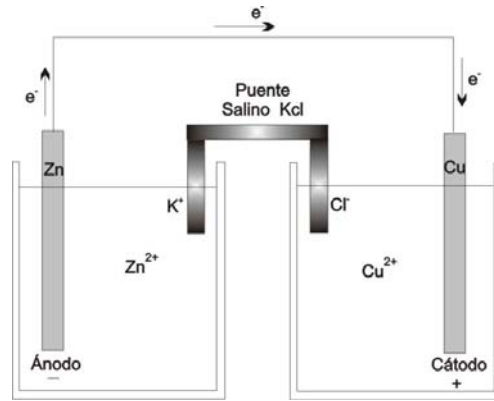


Figura 1.1. Diagrama de una celda electroquímica

Los ánodos y cátodos involucrados en un proceso de corrosión se conocen como *electrodos* que pueden consistir en dos diferentes tipos de metal. Un electrolito capaz de formar un ambiente corrosivo puede ser en principio cualquier solución como agua de lluvia o incluso la humedad condensada del aire, agua dura o salada, los ácidos y álcalis fuertes, por ejemplo.

Los electrones que se pierden en el ánodo durante la reacción de oxidación son utilizados en el cátodo para que suceda la *reacción de reducción*, de esta manera la velocidad de la reacción de reducción y la de oxidación son iguales en un proceso de corrosión. Las reacciones catódicas o de reducción, más comunes en presencia de agua son [8]:

- $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$ (producción de hidrógeno, medio ácido)
- $O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^-$ (reducción de oxígeno en medio neutro)
- $O_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2O$ (reducción de oxígeno en medio ácido)

Debido a que hay una migración de electrones en cualquier reacción electroquímica, existe un flujo de corriente eléctrica que fluye en la solución desde el ánodo al cátodo, regresa al ánodo por medio de un hilo metálico conductor (por ejemplo alambre de cobre) y de esta manera se cierra el circuito eléctrico producido en una celda de corrosión [9].

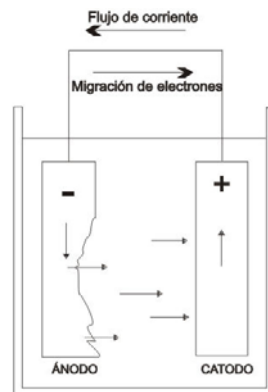


Figura 1.2. Dirección del flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión

La convención adoptada para describir el sentido de la corriente, es un sentido positivo va del cátodo al ánodo a través del conductor metálico, y un sentido negativo para una dirección contraria. Se ha coincidido en hablar del sentido de una corriente como si los portadores fueran todas cargas positivas, por tanto, los electrones se mueven en sentido opuesto de la corriente eléctrica adoptando la convención mencionada. Habrá un consumo y por tanto la consiguiente pérdida de metal, en aquellos lugares del ánodo en que la corriente abandone el electrodo para pasar al electrolito [9].

1.3 CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS

1.3.1 ENERGÍA LIBRE.

La termodinámica permite realizar los balances de energía que para el caso de los metales puros colocados en una condición determinada permitirán **predecir** su comportamiento; en este caso si hay o no en ellos tendencia a la corrosión. La energía de un determinado sistema puede medirse en los términos de lo que se llama la *energía libre*. La diferencia de energía libre entre un metal y sus productos de corrosión, ΔG , representa la tendencia de un metal a corroerse, y no indica nada referente a la velocidad del proceso. Un cambio de energía libre prevé el comportamiento de un determinado metal en un medio ambiente dado. El cambio de energía libre para cualquier sistema se define como la diferencia de energía del estado final del sistema y el estado inicial del mismo, esto es:

$$\Delta G = G_2 - G_1 \quad (1.3)$$

donde: G_1 : energía libre inicial del sistema, G_2 : energía libre final del sistema.

Para un proceso químico:

$$\Delta G = G_p - G_R \quad (1.4)$$

donde: G_p : energía libre de los productos, G_R : energía libre de los reactivos.

Si el signo del cambio de energía libre es negativo, el proceso es llamado *espontáneo*, debido que se pasa de un estado de mayor energía a uno menor, el sistema disipa energía que puede ser empleada para producir cualquier tipo de trabajo W :

$$-\Delta G = W \quad (1.5)$$

1.3.2 POTENCIAL DE CELDA.

En un proceso de corrosión existe transporte de cargas eléctricas que producen una diferencia de potencial eléctrico ΔE entre los dos electrodos de la celda, llamado también *potencial de celda*. Este es una FEM (fuerza electromotriz) que mueve los electrones del ánodo al cátodo a través del circuito externo. Es necesario un trabajo para originar mencionado transporte de cargas, este trabajo se le denomina *trabajo eléctrico* W_E y se le define como la carga total transportada, multiplicada por la diferencia de potencial existente entre el estado inicial y final del sistema.

$$W_E = nF\Delta E \quad (1.6)$$

donde:

n : es el número de electrones transportados en la reacción química.

F : es la constante de Faraday¹, $F = 96485$ Coulumb / mol

ΔE : potencial de celda, Volts.

¹ $F = q_e \times NA$, q_e : carga por electrón (1.6×10^{-19} Colulumb / electrón), NA : número de Abogadro (6.02×10^{23} electrón / mol)

De esta manera conociendo ΔE y n , es posible medir el trabajo eléctrico generado entre dos electrodos sumergidos en un electrolito. Entre mayor sea el valor de ΔE mayor será la oposición de este a corroerse y viceversa.

1.3.3 SERIE GALVÁNICA Y ELECTROMOTRÍZ.

La *serie electromotriz*, es el diseño de una escala en donde diversos metales se colocan por separado en un mismo electrolito, especificando valores idénticos de temperatura, presión atmosférica y concentración de los iones presentes en el electrolito. Existen condiciones conocidas como *condiciones estándar*, que son: una concentración de una mol ión por litro de solución (en donde el metal se encuentra en equilibrio con sus propios iones), una temperatura de 25°C y una presión atmosférica al nivel del mar (1atm).

Es imposible medir el valor absoluto del potencial de celda para cualquier reacción química, por lo que es necesario definir una referencia. Por convención, esta referencia es la reacción de equilibrio del hidrógeno a la que le corresponde un potencial de cero Volts. A esta referencia se le conoce como *electrodo estándar de hidrógeno (EEH)*.

De esta manera se puede construir una tabla de potenciales enfrentando los distintos electrodos al EEH en condiciones estándar, obteniéndose *potenciales estándares* E_H° para cualquier metal. A la lista de metales en equilibrio con sus propios iones junto con sus potenciales estándares obtenidos de tales mediciones, se les llama la *serie electromotriz*, de la cual se ofrece una versión muy reducida en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Serie electromotriz

Reacción de equilibrio	E_H° (Volts)
Noble	
$Au^{2+} + 2e^- \Rightarrow Au$	1.70
$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2O$	1.23
$Pt^{2+} + 2e^- \Rightarrow Pt$	1.20
$Hg^{2+} + 2e^- \Rightarrow Hg$	0.85
$Ag^+ + e^- \Rightarrow Ag$	0.80
$Cu^{2+} + 2e^- \Rightarrow Cu$	0.34
$2H^+ + e^- \Rightarrow H_2$	0.00 (por definición)
$Pb^{2+} + 2e^- \Rightarrow Pb$	- 0.13
$Ni^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ni$	- 0.25
$Cd^{2+} + 2e^- \Rightarrow Cd$	- 0.40
$Fe^{2+} + 2e^- \Rightarrow Fe$	- 0.44
$Cr^{3+} + 3e^- \Rightarrow Cr$	- 0.70
$Zn^{2+} + 2e^- \Rightarrow Zn$	- 0.76
$Ti^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ti$	- 1.63
$Al^{3+} + 3e^- \Rightarrow Al$	- 1.66
$Mg^{2+} + 2e^- \Rightarrow Mg$	- 2.38
Activo	

Así se tiene una forma cuantitativa para predecir un proceso de corrosión. Entre mayor sea el valor absoluto de la diferencia de potencial entre dos metales en la serie electromotriz, mayor será la tendencia de corroerse del metal mas activo.

La *serie galvánica* es una lista de metales y / o aleaciones ordenadas de acuerdo a su potencial de celda, en un medio ambiente común, es decir, la serie galvánica está ordenada de acuerdo a la tendencia que tienen los metales a corroerse en un mismo electrolito, por lo que la configuración de los metales en una determinada serie galvánica, puede diferir cuando se cambian factores ambientales, como puede ser temperatura, concentración del electrolito, o presión atmosférica.

De acuerdo a la *International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* los metales *nobles* son los que tienen un potencial más positivo y por lo tanto son más resistentes a la corrosión. Mientras que los metales *activos* son los que tienen un potencial más negativo (relativo a metales nobles) y se corroen más fácilmente. Cabe destacar que la serie galvánica es útil cuando se desea elegir un metal o aleación para ser utilizado en un electrolito específico, puesto que se conoce su tendencia a corroerse [10]. La tabla 1.2 presenta una serie galvánica típica en agua de mar:

Extremo base (Noble) ↑	Platino Oro Plata Acero inoxidable Titanio Niquel (estado pasivo) Monel Bronce Cobre Latón Niquel (estado Activo) Estaño Plomo Acero o Hierro
Extremo activo ↓	Aluminio, Cadmio Zinc Magnesio

Tabla 1.2. Serie Galvánica

1.3.4 ECUACIÓN DE NERNST.

El potencial que es medido experimentalmente al tomar como referencia la reacción de equilibrio del hidrógeno corresponde a condiciones muy particulares, que difícilmente se presentan en la práctica. Es por tanto que se han desarrollado procedimientos que permiten determinar el potencial para una condición cualquiera, a partir de un valor medido experimentalmente bajo condiciones estándar [8].

La variación del potencial del electrodo con la concentración de iones metálicos puede calcularse utilizando la *ecuación de Nerst* (ec. 1.7) para potenciales de electrodo [2] en el equilibrio:

$$M \rightleftharpoons M^{n+} + ne$$

$$E = E_H^o - \frac{RT}{nF} \log [M^{n+}] \quad (1.7)$$

Donde E es el potencial estándar de celda del metal M es una solución de concentración de sus iones $[M^{n+}]$, E_H^o es el potencial estándar, R es constante universal de los gases ($R = 8.314 \text{ J/mol } ^\circ\text{K}$), T es la temperatura absoluta y n el número de electrones.

1.3.5 DIAGRAMA DE POURBAIX.

La *pasivación* es la formación de una película muy delgada de óxido en la superficie del metal, la cual impide reacciones electroquímicas. Cuando un metal posee esta película protectora se dice que está pasivado. Una de las limitaciones de la serie electromotriz, es que no toma en cuenta los efectos de la pasivación de los metales, como es el caso del Aluminio y el Cromo, por ejemplo. Otra restricción importante de la serie electromotriz, es que el equilibrio de la reacción solo depende del potencial y no de la concentración de iones hidrógeno H^+ en un medio acuoso, que puede ser medido por medio del pH^2 . Además, las reacciones que se presentan en la serie

² Definido en 1909, por el químico danés Sorensen, como el negativo del logaritmo de la concentración molar de los iones hidrógeno. Esto es: $pH = -\log[H^+]$

electromotriz son electroquímicas, es decir, existe una transferencia de electrones. Sin embargo, hay reacciones químicas que solo dependen del pH del medio y no del transporte de electrones.

Cuando se estudia un fenómeno de corrosión los metales presentan diversos equilibrios químicos y electroquímicos, de manera que resulta necesario tomar en cuenta el efecto del pH del medio sobre una reacción y es preciso elaborar diagramas pH - potencial para cada metal en particular. Según el tipo de reacción, los diferentes estados de equilibrios y las gráficas que los representan, pueden quedar incluidos en tres tipos generales: equilibrio independiente del pH, equilibrio independiente del potencial y equilibrio dependiente del pH y el potencial.

Si se contara con los equilibrios de todas las reacciones posibles entre un metal y un electrolito dado, daría una mejor idea de la tendencia que poseería ese metal ante un conjunto dado de condiciones de potencial y de pH, es decir, se podrá predecir si hay en el metal tendencia a formar óxidos o hidróxidos, si tenderá a disolverse completamente, o si bajo esas condiciones, el metal permanecerá intacto.

Hace algunas décadas, el investigador belga Marcel Pourbaix no sólo obtuvo esos equilibrios sino que los representó gráficamente como función del potencial y del pH a través de unos diagramas que llevan su nombre. En estos diagramas los equilibrios existentes entre un metal y agua a 25°C son representados por líneas que dependen del potencial, del pH o de ambos, delimitando así zonas termodinámicamente estables en donde el metal existe en alguna de sus formas (disuelto, como óxido, o como hidróxido, como metal, etc.) [9]. En la figura 1.3 se presenta el diagrama de Pourbaix para el Hierro:

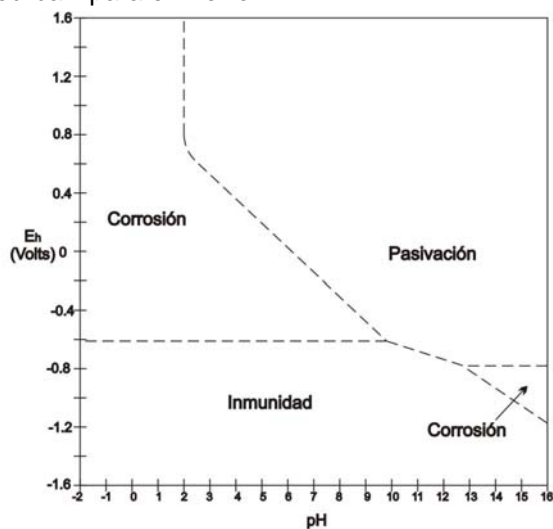


Figura 1.3. Diagrama de Pourbaix para el Hierro en contacto con agua

Las líneas de frontera en el diagrama dividen áreas de estabilidad, las cuales se definen por medio de la ecuación de Nernst. Se definen tres zonas que se aprecian en un diagrama de Pourbaix:

- *Zona de pasividad.* El metal posee una película protectora sobre su superficie, que lo protegen contra la corrosión. Estas películas pueden ser pequeñas capas de óxidos o hidróxidos del metal.
- *Zona de inmunidad.* En esta región del diagrama la especie termodinámicamente estable, por lo tanto el metal es inmune y no sufre corrosión.
- *Zona de corrosión.* Las especies estables del metal se encuentran como iones, por lo tanto es una condición propicia para su disolución.

El pH típicamente va de 0 a 14, indicando un pH = 7 la neutralidad de la solución. Las soluciones con pH menores que 7 son *ácidos*, y los mayores *básicos* o *alcalinos*.

De especial importancia es la determinación de las condiciones bajo las cuales la corrosión es posible desde el punto de vista de la termodinámica. Esto permite ajustar las condiciones de potencial o pH para evitar así la presencia de fenómenos corrosivos.

1.3.6 DOBLE CAPA ELÉCTRICA

La frontera entre un metal o electrodo y un electrolito recibe el nombre de *interfase*, y es la región en la que se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción. *La doble capa eléctrica o electroquímica* es la interfase entre un electrodo y un electrolito, creada por la separación de cargas, llevando a una alineación de iones opuestamente cargados a la superficie del electrodo. En esta interfase, se considera que existe una distribución de cargas en cada una de las *fases* (metal y electrolito) que es eléctricamente neutra, ya que el número de cargas positivas es igual al de las cargas negativas.

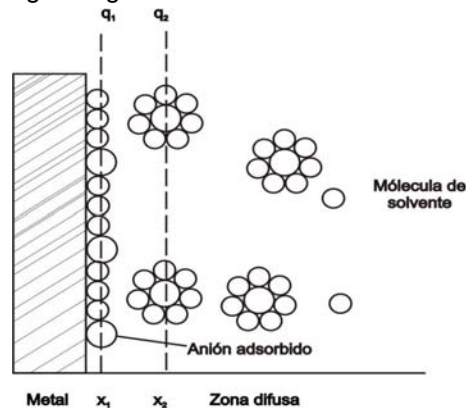


Figura 1. 4. Representación gráfica de la doble capa eléctrica

El plano de mayor aproximación de los iones cargados positivamente a la superficie cargada negativamente, se denomina *plano exterior de Helmholtz*. Como resultado de esta restricción se presenta un comportamiento equivalente al de la existencia de un capacitor cargado [8].

Capa de difusión de Nernst.

Difusión es el término asociado al proceso mediante el cual ocurre un flujo de partículas (átomos, iones o moléculas), de una región de mayor concentración a una de menor, provocado por un gradiente de concentración [11].

Una de las formas más simples y útiles para entender el efecto dependiente del tiempo del flujo de corriente a través de un electrodo, es el concepto de la capa de difusión presentado por Nernst en 1904. Cuando un electrodo es *polarizado*, la concentración de las especies en la superficie que están oxidándose o reduciéndose tiende a un valor de cero, esto es debido a la difusión de las especies a la superficie del electrodo.

Suponiendo una solución agitada en la región del seno de la solución, la concentración es constante con respecto a la distancia, esto es representado por una línea horizontal en la figura 1.5 donde $C = C_0$. Hay una región en la que la concentración cae de C_0 , hasta un valor de cero en la superficie del electrodo, dando lugar a un gradiente de concentración. La capa de difusión de Nernst asociada a esta caída tiene un espesor δ llamada *película difusional*. El espesor exacto de la capa de difusión de Nernst, depende de la naturaleza de la solución. Una suposición importante de este modelo, es que cuando las especies alcanzan la superficie del electrodo, estas son instantáneamente oxidadas o reducidas, de este modo se mantiene una concentración con un valor de cero en la superficie del electrodo [11].

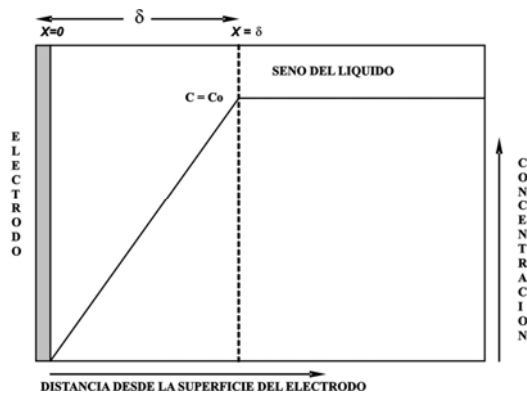


Figura 1.5. Modelo simplificado de la capa de difusión de Nernst

El gradiente de concentración en la capa de difusión, está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_0 - Cx}{\delta} \quad (1.8)$$

Debido a que las concentraciones de las especies químicas en la superficie del electrodo, se consideran como cero, ec. (1.8) puede ser simplificada de la siguiente manera:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_0}{\delta} \quad (1.9)$$

Ley de Fick

Suponiendo que la concentración varía con la posición a lo largo una sola dirección, la densidad de corriente de partículas j , es decir, el número efectivo de partículas que atraviesan en la unidad de tiempo un área unitaria perpendicular a la dirección en la que tiene lugar la difusión. La *ley de Fick* afirma que la densidad de corriente de partículas es proporcional al gradiente de concentración

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.10)$$

La constante de proporcionalidad se denomina coeficiente de difusión D y es característico tanto del soluto como del medio en el que se disuelve.

1.4 CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

Los principios termodinámicos, presentados hasta ahora, proporcionan información para hacer predicciones de la factibilidad de un proceso de corrosión, sin una predicción de la velocidad con la que ocurrirá dicho proceso.

La *Cinética Electroquímica* estudia la velocidad en la que ocurre una reacción electroquímica, en corrosión esto es, la cantidad de un metal que se está disolviendo por unidad de tiempo en un electrolito dado. En Electroquímica, la velocidad de reacción se expresa generalmente en términos de *densidad de corriente* j (corriente por unidad de área) o simplemente en corriente i . Ambas magnitudes se relacionan por la ley de Faraday que se expresa en la ecuación 1.11:

$$j = n \cdot F \cdot v \quad (1.11)$$

Donde v es la velocidad de reacción y n es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica por mol de la sustancia, para la cual se define la velocidad de reacción en el área real (efectiva) A del electrodo. Igualmente se cumple:

$$i = n \cdot F \cdot v \cdot A \quad (1.12)$$

Cuando no existe un campo eléctrico exterior aplicado a la interfase, la misma se encuentra bajo un equilibrio dinámico, que implica pasaje de cargas en uno y otro sentido a igual velocidad y ocurren simultáneamente, no habiendo un flujo de corriente neta. La densidad de corriente en uno y otro sentido es la misma y se llama *densidad de corriente de intercambio*, j_0 . La diferencia de potencial en la interfase tiene entonces su valor de equilibrio $E_{j=0}$. Si bien la corriente neta es nula, cada una de ellas por separado tienen igual valor (j_0) pero de sentido opuesto, esta es la condición de *equilibrio electroquímico* [2].

Un sistema en equilibrio electroquímico puede ser apartado de esa situación por medio del suministro de energía eléctrica externa, que da lugar a una *corriente neta* que aparta al sistema del mencionado equilibrio. La diferencia de potencial adquiere un valor E_j que depende de la energía eléctrica aplicada, diferente del valor de equilibrio $E_{j=0}$, en dicha situación los electrodos se dice que se *polarizan*. De esta manera se define como *polarización* al desplazamiento de un potencial de equilibrio hacia otro valor por medio de un flujo de corriente eléctrica [9]. La diferencia entre ambos potenciales se le denomina *sobrepotencial* η .

$$\eta = E_j - E_{j=0} \quad (1.13)$$

La existencia de la polarización está relacionada con la baja velocidad de algunos de los procesos parciales del electrodo que conforman el proceso global. Si el proceso determinante de la velocidad de reacción es la transferencia de carga (propia de la reacción electroquímica), se habla de *sobrepotencial de transferencia de carga* η_t , mientras que si lo es la transferencia de masa se denomina *sobrepotencial de transferencia de masa* η_{con} . El sobrepotencial total está dado por:

$$\eta_t = \eta_t + \eta_{con} \quad (1.14)$$

1.4.1 SOBREPOTENCIAL DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Una *conducta de Tafel* se presenta cuando las velocidades de las reacciones anódicas o catódicas sean gobernadas por la etapa de transferencia de carga en la interfase metal / electrolito. Es decir, cuando el paso difícil o más lento es la etapa de transferir cargas, etapa llamada de *activación*. Cuando el sobrepotencial η se refiere exclusivamente a un fenómeno de transferencia de carga, el sobrepotencial se conoce como *sobrepotencial de transferencia de carga*. Si este es mayor que ± 0.12 V es posible ajustar la dependencia de la corriente con el potencial de acuerdo con la *Ecuación de Tafel*.

Para el caso de una reacción anódica, el sobrepotencial de transferencia de carga vale:

$$\eta_a = a_a + b_a \log(j) \quad (1.15)$$

con:

$$b_a = \frac{2.3RT}{(\alpha - 1)nF} \quad a_a = -\left(\frac{2.3RT}{(\alpha - 1)nF}\right) \log(j_0) = -b_a \cdot \log(j_0)$$

donde α es el factor de simetría, que es una medida de la contribución eléctrica a la energía de activación de la reacción.

Por otro lado para una reacción catódica:

$$\eta_c = a_c + b_c \log(j) \quad (1.16)$$

con

$$b_c = -\frac{2.3RT}{cnF} \quad a_c = \left(\frac{2.3RT}{cnF}\right) \log(j_0) = -b_c \cdot \log(j_0)$$

La densidad de corriente se toma positiva por convención para una reacción anódica y negativa para una reacción catódica. En consecuencia, los sobrepotenciales tendrán signo positivo para las reacciones anódicas y signo negativo para las reacciones catódicas

1.4.2 SOBREPOTENCIAL DE TRANSFERENCIA DE MASA.

Para que ocurra una reacción electroquímica las especies que intervienen en el proceso deben alcanzar al electrodo. Cuando la reacción va transcurriendo se consumen los reactivos, que producen cambios de concentración en el electrodo, por lo que es necesario un exceso de energía para lograr el transporte de materia hacia la superficie del electrodo.

Los iones se pueden transportar hacia o desde los electrodos por *migración, difusión o convección*. La *difusión* es el transporte de iones (materia) debido a un gradiente de concentración, esto es que los iones se moverán de una región de mayor a una de menor concentración. La *migración* es el transporte de iones debido a la existencia de un campo eléctrico, es decir los iones positivos (cationes) se moverán hacia el electrodo cargado negativamente (cátodo) mientras que los iones negativos (aniones) realizarán lo contrario. En el tercer tipo de transporte, la *convección* se produce por un gradiente de densidad, existiendo dos tipos *convección forzada y convección natural*, la primera se obtiene por agitación del electrolito, mientras que la segunda es consecuencia de la producción de gradientes de densidad debido al depósito de iones en el electrodo [4]. Este cambio de densidad produce un flujo de iones en el sentido que determina el gradiente de densidad producido.

Al llegar a una situación en la cual la concentración de los iones (metálicos) se aproxima a cero en las cercanías del electrodo, se llega a la máxima velocidad de transporte al electrodo. Si la difusión del reactivo no es suficiente para reponer el que consume la reacción electroquímica, dará lugar a un sobrepotencial η_{con} , denominado *sobrepotencial de concentración o de transferencia de masa*, si la difusión es el único mecanismo que gobierna el proceso. En estas condiciones, nuevos incrementos en el sobrepotencial negativo no producirán cambios en la corriente, obteniéndose una *corriente límite* i_l , dicha corriente es proporcional al coeficiente de difusión D y a la concentración C_0 del ión (reactivo) en el seno de la solución, e inversamente proporcional al espesor δ de la región en la cual se produce el gradiente (película difusional), considerando una difusión como determinante del proceso [11]:

$$i_e = \frac{nFDC_0}{\delta} \quad (1.17)$$

1.4.3 SOBREPOTENCIAL ÓHMICO

El sobrepotencial óhmico en un electrodo está originado en una caída óhmica localizada en el electrolito, o por la formación de películas pasivas sobre la superficie del electrodo. Despreciando la resistencia del metal, este sobrepotencial está dado por:

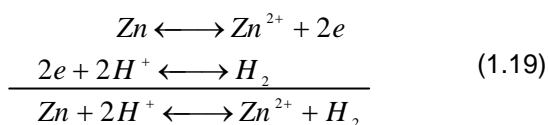
$$\eta_h = i(R_e + R_f) \quad (1.18)$$

Donde R_e y R_f son las resistencias eléctricas del electrolito y de la película pasiva respectivamente.

1.4.4 POTENCIAL MIXTO

El potencial de equilibrio de un electrodo está determinado por la velocidad de los dos procesos opuestos asociados con el equilibrio de una misma reacción global (ejemplo: $M \longleftrightarrow M^{n+} + ne^-$). Puede suceder que las reacciones anódicas y catódicas sean de naturaleza diferente, es decir que se trata de procesos diferentes que tienen lugar sobre el mismo metal, tal es la situación más frecuente en corrosión metálica. Considerando el caso

de la disolución del Zn en HCl , el metal se disolverá espontáneamente, ocurriendo al mismo tiempo las siguientes reacciones.



La reacción de disolución del Zn tendrá asociada una corriente anódica i_a , mientras que la reacción de desprendimiento de H_2 tendrá asociada una corriente catódica i_c . En condiciones espontáneas la corriente neta es cero, lo cual implica que $i_a = i_c$. Al potencial definido por este proceso de corrosión espontáneo se denomina *potencial mixto* o *potencial de corrosión* E_{corr} , y al valor correspondiente de corriente se le llama *corriente de corrosión* i_{corr} ($i_{neta} = 0$). Si ambas reacciones están limitadas por transferencia de carga, sus velocidades pueden expresarse con las ecuaciones:

$$i_a = i_{corr} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad (1.20)$$

$$i_c = i_{corr} \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta\right) \quad (1.21)$$

donde η es el sobrepotencial aplicado, α y β los coeficientes de transferencia de la reacción anódica y catódica respectivamente. A partir de estas ecuaciones y las condiciones de estado estacionario, se pueden obtener la velocidad y el potencial de corrosión de un metal. Las curvas de polarización son la metodología usual para obtener ambos parámetros.

1.4.5 CURVAS CORRIENTE. VS SOBREPOTENCIAL

Es importante para hacer un análisis de sobrepotencial y corriente, tener definido un *electrodo de trabajo* (T), es aquel en donde se tiene la reacción electroquímica de interés, por otro lado para cerrar el circuito y permitir el paso de corriente eléctrica se necesita un *electrodo auxiliar* o *contraelectrodo* (C). Un *electrodo de referencia* (R) que permita la medida del potencial de T y mantenga constante el potencial con el tiempo, utilizando un voltímetro electrónico de alta impedancia. Un *potenciostato* es un instrumento electrónico que impone al electrodo de trabajo un potencial constante o variable, positivo o negativo, con respecto al electrodo de referencia

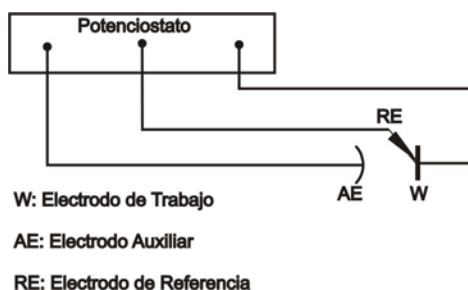


Figura 1.6. Conexiones entre los electrodos en una celda de corrosión

Considere un proceso de corrosión en equilibrio del cobre, caracterizado por las ecuaciones (1.15) y (1.16), se pueden graficar de una manera sencilla y fácil las reacciones anódica y catódica, gracias a la dependencia lineal entre el sobrepotencial η y $\log(j)$ de estas, es decir describen la ecuación de una recta, con una pendiente positiva para el proceso anódico y una pendiente negativa para el proceso catódico.

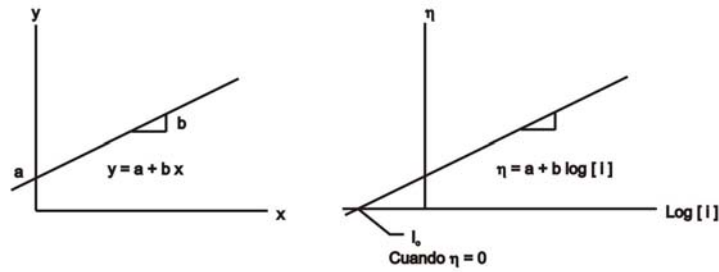


Figura 1.7. Equivalencia entre la ecuación de una recta y la ecuación de Tafel

Al graficar el logaritmo de la densidad de corriente $\log(i)$ en función del sobrepotencial aplicado η , para la reacción anódica y catódica del cobre (en equilibrio), se obtiene el gráfico de la figura 1.8:

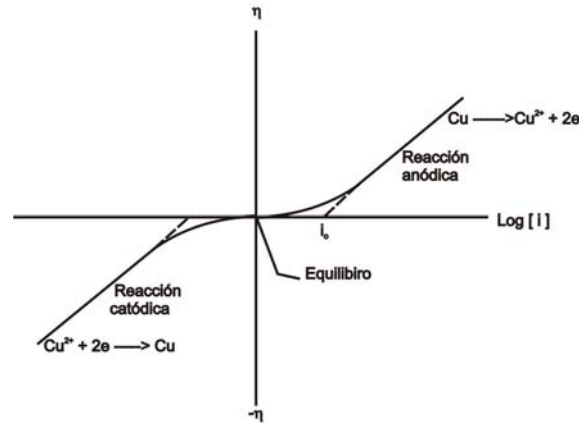


Figura 1.8. Gráfico del logaritmo de la corriente $\log(i)$ en función del sobrepotencial aplicado η

Se observa que al incrementar el sobrepotencial ($+\eta$) se estimula la velocidad de disolución del cobre, en la misma figura se aprecia la conducta que sucedería en el caso de que la lámina de cobre hubiera sido alejada del equilibrio pero ahora en la dirección negativa o catódica ($-\eta$) donde ambos procesos “giran” alrededor del potencial de equilibrio.

Una manera más familiar y también fácil de visualizar esta misma relación, es la representación que se obtiene al doblar el lado izquierdo sobre el derecho tal y como se muestra la figura 1.9. A este tipo de diagramas se les conoce con el nombre de *Diagramas de Evans* [9]. Estos diagramas ayudan a describir y explicar diversos fenómenos de corrosión.

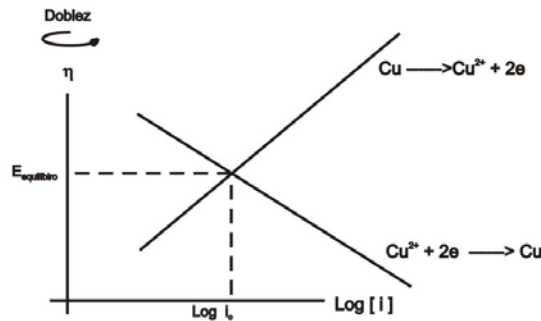


Figura 1.9. Construcción de un diagrama de Evans

Ahora suponga un proceso de corrosión de un metal donde se llevan a cabo simultáneamente reacciones anódicas y catódicas sobre la superficie de éste, con dos sistemas electroquímicos, uno basado en el equilibrio Zn/Zn^{2+} y el otro en el equilibrio H^+/H_2 , que suceden en la misma solución acuosa sin presencia de iones Zn^{2+} , lo que da lugar a la corrosión del Zn , inicialmente los dos sistemas buscan mantener un equilibrio sobre la

misma superficie del metal, sin embargo la corrosión que ocurre lo impide. Por un lado el zinc se disuelve y por el otro el hidrógeno gaseoso se desprende de zonas metálicas que funcionan como cátodos. Al haber corrosión, hay un flujo neto de corriente que polarizan al sistema hasta alcanzar un potencial de corrosión E_{corr} , en donde sucede que la corriente anódica de disolución (la velocidad con que se corroe el zinc) es igual a la corriente catódica (la velocidad con que se desprende el hidrógeno), es decir i_{corr} . El diagrama de Evans de la figura 1.10 muestra el análisis de este suceso.

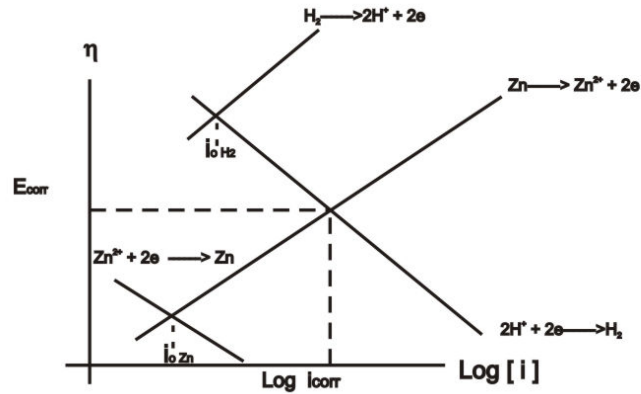


Figura 1.10. Diagrama de Evans para un potencial mixto

Con la ayuda del diagrama de Evans se justifica la existencia del potencial mixto o de corrosión y es válido para cualquier sistema electroquímico equivalente al presentado.

2.- CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA.

2.1 FUNDAMENTOS DE MICROBIOLOGÍA

La *microbiología* del griego *micro*: pequeño, *bios*: vida, y *logos*: estudio de, es el estudio de los microorganismos y sus actividades. Los microorganismos son seres vivos unicelulares de dimensiones microscópicas, que representan las formas más elementales y simples de vida [12].

Muchos organismos vivos fueron clasificados originalmente, como pertenecientes a los reinos animal o vegetal. Sin embargo, los microorganismos no pueden ser clasificados en alguna de esas dos categorías. De esta manera, en 1866 Haeckel propuso una nueva categoría o reino, denominado *protistas* [13].

Los protistas incluyen protozoos, algas, hongos, bacterias y virus⁴. Con el avance en el conocimiento de la estructura celular los protistas fueron divididos a su vez en dos categorías [13]:

- Protistas inferiores o eucariotes.
- Protistas superiores o procariotes.

Los eucariotes incluyen todas las células de plantas y animales, se distinguen de las células procariotes principalmente por su compleja estructura, contienen compartimientos limitados por membranas, en donde se cumple una actividad metabólica específica, lo más importante es la presencia de un núcleo, que es un compartimiento limitado por una membrana donde reside el ADN .

Los procariotes poseen un único cromosoma (estructuras físicas que portan los genes) desnudo, es decir, que este cromosoma no se halla envuelto por una membrana nuclear sino que se halla en el citoplasma. Algunos investigadores se refieren a este cromosoma desnudo como nucleóide o núcleo primitivo. Este grupo está representado principalmente por las bacterias y algas azul verdes.

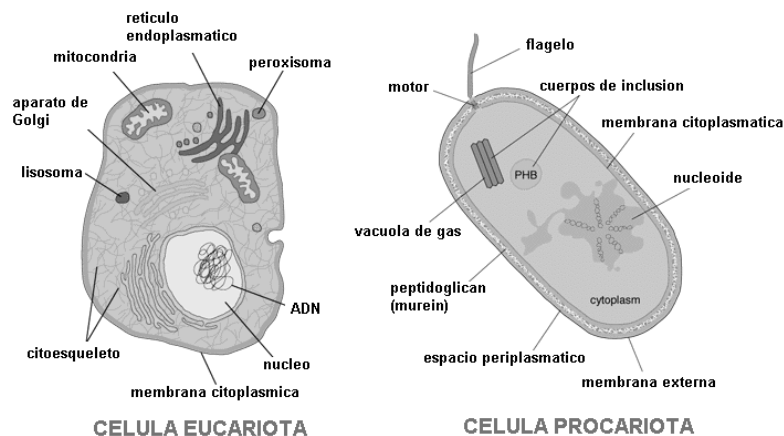


Figura 2.1 Estructura de las célula eucariota y procariota

Generalmente los procariotes se reproducen simplemente dividiéndose en dos, cada nueva célula es un clon de la original, que contiene una copia idéntica de ADN; este proceso se llama *fisión binaria*. Los eucariotes se reproducen por *mitosis*, que es el proceso de división indirecta de una célula, que se caracteriza por la duplicación de todos sus elementos, y un reparto por igual entre las dos células hijas [12].

⁴ Los virus eran desconocidos en 1866

La nomenclatura usada para los microorganismos es la *nomenclatura Binomial*; esta designación tiene su origen en el *Sistema Naturae de Linneo*, publicada por primera vez en 1758. Este sistema establece el nombre científico para cada especie, éste debe estar formado por las siguientes características: dos nombres, 1° *género*, 2° *especie*, ambos escritos en latín. La primera letra del género con mayúscula, la primera de la especie con minúscula y ambos pueden ser subrayados. Por ejemplo, la bacteria *Escherichia coli* (género, especie) y comúnmente conocida por *E. coli* y es posiblemente el microorganismo más estudiado en microbiología [14].

2.1.1 CLASIFICACIÓN DE LAS BACTERIAS DE ACUERDO A SU FUENTE DE ENERGÍA Y CARBONO.

La agrupación de los seres vivos de acuerdo a su fuente de carbono usado en sus metabolismos es:

Organismos Autótrofos: son aquellos que producen sus alimentos, su principal fuente de carbono es el CO₂ (dióxido de carbono), aprovechan la energía luminosa para transformarla en energía química y así producen sus alimentos. Este grupo está integrado por todos los vegetales y algas.

Organismos Heterótrofos: son todos aquellos que no pueden fabricar sus propios alimentos y su fuente de carbono es la materia orgánica. No pueden aprovechar la energía luminosa y por lo tanto obtienen la energía de los alimentos que consumen, es decir, de aquellos fabricados por otros organismos; entre ellos están los hongos, bacterias y todos los animales.

Por otra parte según la fuente de energía, los seres vivos pueden ser fototrofos, cuya principal fuente de energía es la luz, y los organismos quimiotrofos, cuya fuente de energía es un compuesto químico que se oxida. Atendiendo a las anteriores categorías, entre las bacterias se encuentran: las bacterias *quimioheterótrofas*, utilizan un compuesto químico como fuente de carbono, que es la fuente de energía. La mayor parte de las bacterias cultivadas en laboratorios y las bacterias patógenas son de este grupo. Las bacterias *quimioautótrofas*, utilizan compuestos inorgánicos reducidos como fuente de energía y el CO₂ como fuente de carbono. Como por ejemplo, *Nitrobacter*, *Thiobacillus*. Las bacterias *fotoautótrofas*, utilizan la luz como fuente de energía y el CO₂ como fuente de carbono. De estas se pueden mencionar a las bacterias purpúreas. Las bacterias *fotoheterótrofas*, utilizan la luz como fuente de energía y biomoléculas como fuente de carbono. Ejemplos como *Rodospirillum* y *Cloroflexus* [15].

Además del carbono los requerimientos nutricionales de las bacterias, incluyen nitrógeno, azufre, fósforo, y trazas de elementos metálicos como el magnesio, calcio y hierro. La forma en que estos elementos son obtenidos son muy variadas. Algunas pueden obtener nitrógeno desde la atmósfera, mientras que otras utilizan compuestos inorgánicos como el amoníaco, nitratos o sulfatos [16].

2.1.2 MICROORGANISMOS EUCARIOTES

Los microorganismos eucariotes están conformados por los protozoos, algas y hongos. A continuación se da una descripción para cada uno de ellos [17]:

Los protozoos: muchos son no fotosintéticos, se reproducen asexualmente por fisión binaria y no tienen paredes celulares. El tamaño de estos varía desde uno hasta cientos de micrones. Los protozoos se encuentran en todos aquellos lugares con alta humedad. Ellos sobreviven a condiciones adversas ya que forman envolturas con gruesas paredes.

Las algas son un grupo de organismos acuáticos que contienen clorofila. Son comúnmente capaces de sobrevivir periodos de ausencia de humedad y en su mayor parte son encontradas en suelos, rocas en la costa

y ambientes húmedos. Se caracterizan por su color, algas verdes que habitan en aguas dulce, mientras que las algas cafés son microorganismos que se encuentran en la capas superficiales de océano.

Los Hongos son un grupo eucariotes que incluyen levaduras, mohos y hongos micro y macroscópicos. Estos carecen de clorofila y no son fotosintéticos. Muchas veces se encuentran en suelos y como parásitos en plantas y animales.

2.1.3 MICROORGANISMOS PROCARIOTES (BACTERIAS)

Las bacterias son el principal representante de los protistas inferiores. Las *bacterias* son microorganismos de una sola célula, no tienen clorofila, se multiplican por fisión binaria como todos los procariotes. Son células de tamaño variable cuyo límite inferior está en las 0.2μ y el superior en las 50μ . El diámetro promedio de una célula procariotes está en el orden de 1μ , la longitud varía entre 2 a 5μ . Pueden encontrarse dimensiones extremas, tan pequeñas como 0.12μ de diámetro, y tan grandes como 40μ [4].

MORFOLOGÍA DE LAS BACTERIAS

Las bacterias poseen una de las tres formas fundamentales: esférica, cilíndrica o espiral. Las células esféricas se denominan cocos y suelen ser redondeadas, aunque pueden ser ovoides o elípticas. A las de forma cilíndrica se las denomina bacilos. A las de forma espiral o helicoidal se las denomina espirilos y se caracterizan por su forma de sacacorchos.

Muchas veces al mirar al microscopio se observan las células unidas unas a otras. Estas suelen crecer en una disposición característica, disposición que va a depender del plano en el que se realice la división celular y si la célula hija permanece junto a la célula madre, una vez realizada la división celular. Cuando un coco se divide en un plano forma un diplococo o dos células juntas. Cuando un coco se divide en un plano y permanece unido después de varias divisiones formando una cadena se denomina estreptococo. Una posterior división en el tercer plano puede resultar en un paquete cúbico de forma irregular se forman "racimos de uva" forman estafilococos. En la figura 2.2 se presentan otras formas de las bacterias [18].

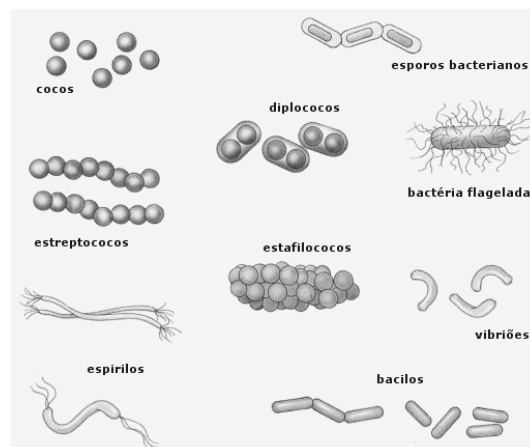


Figura 2.2. Diferentes formas individuales y agrupaciones de las bacterias

CRECIMIENTO Y REPRODUCCIÓN DE LAS BACTERIAS

El crecimiento de una población bacteriana se compone de 4 fases. El crecimiento generalmente no principia de inmediato sino después de un cierto tiempo, llamado *fase de retardo*. Durante esta fase, las bacterias se adaptan al medio ambiente para iniciar el crecimiento, no hay por tanto multiplicación celular, la duración depende del microorganismo y del medio en que se encuentra. Al final de esta etapa se entra a la *fase*

exponencial o logarítmica, en la cual la población aumenta a una velocidad constante, este es el período de más rápido crecimiento bajo condiciones óptimas. Cuando el número de células que son producidas igual a al número de células que mueren se establece un equilibrio dinámico en el cual no existe un mayor crecimiento, etapa denominada *fase estacionaria* y se debe principalmente al agotamiento de algún nutriente. La *fase de muerte o declinación* se alcanza cuando la tasa de destrucción supera la tasa de crecimiento. En la figura 2.3 se presenta un esquema que ilustra esta situación [19].

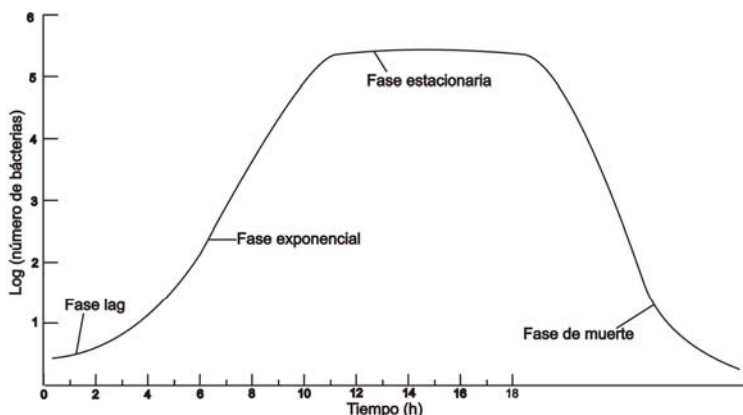


Figura 2.3, Representación gráfica de las fases de crecimiento de una población bacteriana

CRECIMIENTO Y MEDIO AMBIENTE

Debido a las pequeñas dimensiones de los microorganismos, estos son fácilmente transportados por el aire, agua y objetos. Estas dimensiones tan pequeñas otorgan a los microorganismos una gran ubicuidad, pudiendo colonizar áreas generalmente inaccesibles. Diferentes tipos de microorganismos están continuamente mezclados en el medio, donde las condiciones óptimas dan lugar al crecimiento y propagación. Los organismos sobreviven porque pueden cubrir con diferentes condiciones físicas y de nutrición.

OXÍGENO: Entre los gases más importantes involucrados en el crecimiento y supervivencia de las bacterias está el oxígeno. Debido a la importancia de este gas, existe una clasificación para los microorganismos en base a sus requerimientos de oxígeno, como *aerobios obligados* que es cuando requieren de oxígeno para su crecimiento y desarrollo, o como *anaerobios obligados* cuando ellos no pueden crecer en presencia de oxígeno. Algunos organismos pueden crecer en presencia o ausencia de oxígeno y son conocidos como *anaerobios facultativos*. Los microorganismos *microaerofílicos* requieren oxígeno pero solo en concentraciones menores (2% al 10%) que la concentración de aire (20%) [12].

La disponibilidad de oxígeno en el medio es un factor central en la selección natural de organismos que habitaran en él. Los microorganismos con diferentes necesidades de oxígeno generalmente crecen juntos y llegan a formar *consorcios microbianos*, que es la asociación natural de dos o más miembros en el que cada microorganismo se beneficia de la actividad de los otros.

TEMPERATURA: Tres rangos de temperatura, máximo, mínimo y óptimo permiten el crecimiento de los microorganismos, aunque las temperaturas mínima y máxima dadas para un microorganismo específico pueden ser engañosas. Por ejemplo de la *figura 2.4*, a una temperatura mínima la velocidad de crecimiento es lenta. La velocidad de crecimiento puede aumentar con el incremento de la temperatura, y caer abruptamente a cero unos cuantos grados después de la temperatura óptima [16].

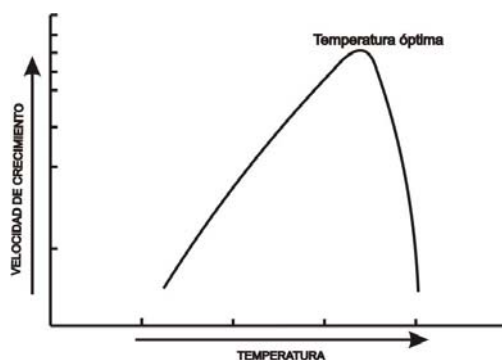


Figura 2.4 Efecto de la temperatura en la velocidad de crecimiento de una población bacteriana

Los microorganismos se caracterizan por su atracción a la temperatura de crecimiento. Los microorganismos termofílicos describe un organismo que es atraído por el calor, arriba de los 45° C, mientras que los Psicotróficos describe a una organismo que es atraído por el frío, debajo de los 30° C, los mesófilos describe un organismo que es atraído por temperaturas de 30° C a 40° C [12].

pH: El pH es otro factor ambiental que influye y puede limitar la velocidad de crecimiento de los microorganismos. Así como la temperatura, las especies microbianas son agrupadas por el crecimiento característico en valores mínimos y máximos de pH. El valor óptimo de pH es aquel que propicia una velocidad de crecimiento óptima. Gaudy [12] proporciona varias preferencias de pH de los microorganismos:

- La mayoría de las bacterias se desarrollan un valor de pH óptimo cerca del neutro $pH = 7$ y valores máximos y mínimos de 9 a 5 respectivamente.
- La mayoría de los hongos prefieren un medio ácido y tienen valores mínimos de pH entre 1 y 3 con un valor óptimo cerca de 5.
- La mayoría de las bacterias azul-verdes tiene un pH óptimo de crecimiento mayor a 7.
- Muchos protozoos son capaces de crecer en un rango de pH de 5 a 8, con un valor de pH óptimo cerca de 7.

Existen excepciones, la bacteria *Thiobacillus thiooxidans* crece rápidamente en un rango de pH de 2 a 3.5. Se han reportado poblaciones de esta bacteria en casi todo un rango de pH menor de 0.5 y mayores que 9.5, aunque el pH máximo en la práctica para esta bacteria está alrededor de de 3.5 a 4 [16].

SUPERFICIE DEL MEDIO: Las condiciones ambientales afectan la adherencia de los microorganismos. Estas condiciones incluyen la composición química del agua, temperatura, *sustrato* (la base de la cual un organismo vive) y la rugosidad de la superficie en el sustrato. La propiedad de sujetarse de los organismos a una superficie es conocida como adherencia [16].

MEDIO DE CULTIVO: Un *medio de cultivo* es la solución de nutrientes específicos diseñado para el crecimiento de un organismo. El conocimiento de la composición química exacta de un microorganismo específico, puede ser de mucha ayuda para el diseño de un medio ideal para el crecimiento del organismo. Esta información normalmente no es conocida para microorganismos en ambientes industriales, sin embargo, aunque en la literatura especializada estos son bastante bien definidos. Los microorganismos no pueden reproducirse si faltan elementos esenciales en el medio de cultivo [12].

2.2 CORROSION MICROBIOLÓGICA

2.2.1 DEFINICIÓN.

Muchos de los seres vivos como plantas, animales y el propio ser humano, tienen en común que requieren oxígeno de la atmósfera para sobrevivir. Este es usado como combustible, que posteriormente reacciona con carbono y produce dióxido de carbono. Este es un proceso de liberación de energía para mantener el funcionamiento de los cuerpos, de la misma manera en que un auto se mantiene funcionando, usando la energía liberada cuando la gasolina es convertida con oxígeno, en dióxido de carbono. En ambos casos al oxígeno se le denomina agente oxidante. El oxígeno no es el único agente oxidante del cual los seres vivos pueden hacer uso. Hay organismos que convierten nitratos en nitrógeno gaseoso, y algunos que cambian el dióxido de carbono a metano (gas natural), otros que usan el sulfato como su agente oxidante, el sulfato llega a ser reducido a sulfuro [20].

Algunos de los productos metabólicos o metabolitos, de los microorganismos que se encuentran en contacto con materiales como por ejemplo metales o concreto, crean efectos dañinos en éste, que dan lugar y aceleran un ataque localizado en la superficie del material.

La *corrosión microbiológica* se define como el deterioro de un material, debido a la acción directa o indirecta de microorganismos que se encuentran presentes y en íntimo contacto con la superficie de dicho material [13]. Los microorganismos comúnmente encontrados son bacterias, hongos y algas, ya sea en forma individual o combinada. La corrosión microbiológica es un proceso electroquímico al igual que la corrosión inorgánica y por ello constituye un área de estudio interdisciplinario donde deben aunarse criterios derivados de la electroquímica, microbiología, bioquímica, metalurgia e ingeniería.

Las dimensiones de los microorganismos involucrados en el proceso de corrosión microbiológica (principalmente bacterias, hongos, algas y microalgas) pueden variar bastante pero se encuentran dentro del orden del micrómetro. Estas dimensiones tan pequeñas otorgan a los microorganismos una gran ubicuidad, pudiendo colonizar áreas generalmente inaccesibles como en el interior de picaduras o rendijas y así resistir a la fuerza de desprendimiento proveniente del flujo de un líquido en una tubería, por ejemplo [21].

La gran variedad de productos metabólicos producidos por los microorganismos, son de naturaleza muchas veces corrosiva y transforman el medio circundante al metal, de inerte a agresivo. Un proceso de corrosión puede incrementar su velocidad debido a la presencia microbiana en el orden de cien a mil veces [2].

Los microorganismos participan en el proceso de corrosión, a través de [22]:

- La producción de sustancias corrosivas, originadas en su crecimiento o metabolismo, que transforman un medio originalmente inerte en agresivo.
- El inicio de celdas de aireación diferencial, por efecto de un desigual consumo de oxígeno en zonas localizadas.
- La destrucción de películas protectoras sobre el metal.
- El consumo de sustancias inhibitorias de la corrosión y facilitando la acción de iones agresivos presentes en el medio.

2.2.2 PROBLEMÁTICA Y COSTOS DE LA CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA.

La corrosión microbiológica en la industria de la aviación, es un problema para los tanques de combustible de aviones construidos en aleación de aluminio, así como de problemas de taponamiento de filtros y mal funcionamiento en el instrumental de medidas e inyectores, como consecuencia de los contaminantes microbianos de combustibles del tipo queroseno [23]. Otras industrias afectadas son la alimentaria, de producción de papel, refinerías de alcohol, siderúrgica, etc.

La industria naval y marina en general, es considerablemente afectada por la corrosión microbiológica. Esto comprende cascos de embarcaciones, motores marinos, tanques de combustible, plataformas marinas de extracción de petróleo, sistemas de conversión de energía térmica oceánica, hidroeléctrica o nuclear, las industrias petroquímicas y de procesos químicos [2]. En el agua dulce y marina se pueden acumular muchos tipos de vida animal y vegetal como lo son conchas, almejas, algas y otros. La acumulación de estos microorganismos puede causar celdas de concentración y por lo tanto la destrucción de las estructuras usadas en esos medios acuáticos. Los cascos de los barcos acumulan rápidamente conchas y otros organismos que afectan el perfil hidrodinámico y como consecuencia provocan un aumento en la potencia suministrada para mover el barco [8].

En sistemas de protección contra fuego con recirculación de agua, se han presentado taponamientos en los aspersores debido a un mal tratamiento del agua usada; los grandes periodos sin operar del sistema, permiten la incubación y crecimiento de microorganismos que favorecen la formación de biofouling [24].

La presencia de biopelículas en intercambiadores de calor disminuye la eficiencia de estos, debido a que reduce la velocidad del flujo, y así la transferencia de calor, además de disminuir el coeficiente global calorífico, todo esto se traduce en un mayor consumo de energía, y por lo tanto una disminución en su eficiencia térmica. La existencia de una película de 250 micrómetros en las paredes de la tubería de un intercambiador de calor de energía térmica oceánica, disminuye un 50 por ciento el coeficiente global de transferencia de calor [2].

CC Technologies y NACE, muestran en un estudio hecho en 1998, que el costo debido a corrosión metálica en EUA es de 276 billones de dólares al año, equivalente al 3.1 % del producto interno bruto (PIB) [5].

En la industria del petróleo, en sus etapas de extracción, procesamiento, distribución y almacenamiento se presentan numerosos problemas de corrosión y biofouling. Ha sido estimado que el 20 o 30% de las fallas en tuberías de transporte de hidrocarburos, están relacionadas a problemas de corrosión microbiológica, afectando la parte interna y externa de estas. En EUA, se gastan 1.2 billones de dólares al año en biocidas para luchar contra la corrosión microbiológica. Estos tratamientos no son solamente costosos, sino que pueden tener un efecto dañino al medio ambiente y a la vida humana [5].

Una estimación realizada por Wakerley en el Reino Unido en 1979 le atribuye 10% de los casos de corrosión en este país a la acción de los microorganismos. Basados en estudios de 1978, el costo de la corrosión debido a reemplazos, prevención y mantenimiento, era de casi 17,000 millones de dólares / año. Son pocas las industrias que se encuentran libres de corrosión microbiológica, por ejemplo el 50% de los costos de corrosión de estructuras metálicas enterradas en el suelo (cañerías) son de origen biológico [2].

Estudios en 1991, estiman un costo total (reparaciones, reemplazo y prevención) debido a este tipo de corrosión, en tuberías usadas para el transporte de agua, gas natural y productos químicos, son alrededor de 117.8 billones de dólares al año [3].

2.2.3 BIOFOULING Y BIOPELÍCULA

Biofouling, es el término aplicado a la formación de depósitos de organismos vivos o sus productos de descomposición, que cubren parcial o totalmente estructuras en contacto con el medio líquido circundante. La presencia del *biofouling* en una estructura de uso industrial, disminuye la eficiencia y vida útil de esta, debido a los procesos corrosivos que se originan por efecto de la presencia del *biofouling*. El *biofouling* se inicia a través de la formación de *biofilms* o biopelículas microbianas, que se producen debido a que los microorganismos que se adhieren de una manera fácil e inmediata a la superficie en un medio acuoso [21], que empiezan a causar daños, contaminación de productos, pérdidas de energía y hasta infecciones.

La matriz que se forma a través del ensuciamiento biológico no es una masa sólida, sino que cuenta con toda una gama de canales por los cuales las bacterias pueden absorber nutrientes y oxígeno del agua. Conforme esta capa va creciendo, las partes bajas reciben poco oxígeno y se desarrollan capas anaeróbicas [25].

Los microorganismos colonizan cualquier tipo de material, aún bajo condiciones mínimas de nutrientes, y producen biopelículas, éstas son variadas en composición, aunque usualmente incluyen bacterias, algas, hongos y contienen material polimérico extracelular (MPE) de naturaleza polisacárido con un elevado contenido de agua (aprox 95% de la masa), que proporciona adhesividad e integridad estructural a la colonia. En la biopelícula se adsorben diversos tipos de materiales como ejemplo, partículas de metales e inorgánicas, y constituyentes celulares [26]. La adsorción posterior de las células microbianas y su actividad metabólica, tienen efecto sobre procesos electroquímicos como la corrosión, dando lugar a una nueva interfase metal / biopelícula / electrolito. que constituyen zonas heterogéneas que favorecen la formación de zonas localizadas que actúan como ánodos o cátodos sobre la superficie del material.

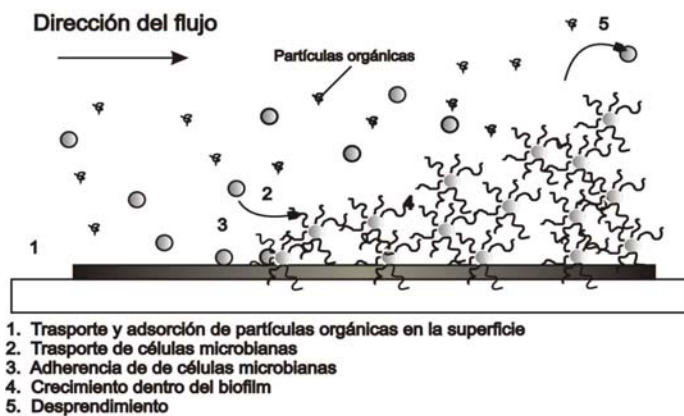


Figura 2.5 Diagrama esquemático de los procesos que contribuyen a la formación de un biofilm [4]

La estructura total de la biopelícula puede asimilarse a un sistema dinámico gobernado por diversos procesos de transporte que tienen lugar en su espesor, como por ejemplo los cambios en el tipo y concentración de iones, en los valores de pH y niveles de oxígeno, que pueden modificar el estado pasivo del metal o la composición y distribución de los productos de corrosión [21].

Cuando la biopelícula alcanza un espesor de 2 mm se le denomina *microfouling*, que por lo general está constituida aproximadamente, por un millón de microorganismos o cientos de microalgas. La colonización de organismos de mayores dimensiones da lugar al denominado *macrofouling*, que es fácil de apreciar al “ojo desnudo” [21]. Las distintas formas en que el proceso de *biofouling* puede inducir un proceso de corrosión pueden ser de la siguiente manera [27]:

1. Influenciando el metabolismo microbiano a través de la estructura de la biopelícula
2. Influenciando la concentración de productos metabólicos dentro de la biopelícula.
3. Restringiendo el pasaje de especies químicas a través de la MPE de la película.
4. A través de una posible acción quelante de la biopelícula sobre ciertos iones
5. Modificando la conductividad eléctrica del medio a través de la acción de la MPE.
6. Dificultando el acceso de sustancias biocidas.
7. Alterando la concentración o acción de inhibidores de la corrosión.

2.2.4 BACTERIAS RELACIONADAS EN LA CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA.

Las bacterias involucradas en la corrosión microbiológica de metales tales como hierro, cobre y aluminio, y sus aleaciones son fisiológicamente diversas. Estas han sido agrupadas de acuerdo a sus procesos metabólicos para su respiración. La capacidad para producir un amplio espectro de metabolitos corrosivos sobre una gran variedad de condiciones ambientales, hace que los microorganismos sean una gran amenaza para la estabilidad de los metales, que han sido diseñados para resistir a la corrosión [21].

Muchos tipos de bacterias asociadas con fallas de corrosión en el hierro y aceros inoxidable usados en estructuras son bacterias sulfatoreductoras, bacterias oxidantes de sulfuro, bacterias oxidantes de manganeso, así como las bacterias que secretan ácidos orgánicos.

BACTERIAS SULFATOREDUCTORAS (BSR).

Por lo general son anaerobias obligadas, éstas emplean el ión sulfato y lo reducen a sulfuro, en medios donde existe la presencia de hidrógeno, producen sulfuro de hidrógeno (H_2S), este es un gas corrosivo, venenoso, soluble en agua. La presencia de este gas y ácidos orgánicos bajo colonias de bacterias crean celdas de corrosión galvánica, que causan el deterioro de metales principalmente del hierro. Además estas se combinan con el ión ferroso producido en el ánodo para formar sulfuro ferroso FeS de color negro. Utilizan hidrocarburos como fuente alimenticia, pero prefieren ácidos orgánicos derivados de bacterias productoras de ácido (BPA) [22].

Las actividades de las BSR son de gran interés en sistemas naturales y hechos por el hombre, en particular en la industria del aceite, minera, gas, petrolera y naval que son seriamente afectadas por los sulfuros generados por estas. Son la causa principal de los problemas de biocorrosión y son las más importantes y dañinas debido a su presencia en el agua de los campos de petróleo. Bacterias sulfatoreductoras de los géneros *Desulfovibrio*, *Desulfomonas* y *desulfotomaculun*, anaeróbicas, sobreviven al oxígeno, habitan en aguas naturales dulces, de mar, suelos y sedimentos, toleran temperaturas hasta $80^{\circ}C$, pH entre 5 a 9 [16]. Muchos modelos han sido propuestos para explicar el mecanismo por el cual las BSR pueden influir en la corrosión del acero. Estos han incluido despolarización catódica removiendo el hidrógeno de los sitios catódicos [21] (ver sección 2.2.5.)

BACTERIAS REDUCTORAS DE METAL (BRM) [26].

Se conocen microorganismos que promueven la corrosión del hierro y sus diferentes aleaciones, llevando a la disolución de la película de pasivación en la superficie del metal. Estas capas protectoras en la superficie de aceros inoxidable pueden ser destruidas o reemplazadas por una capa menos estable que permite la corrosión. A pesar de su amplia presencia en la naturaleza y probable importancia en la corrosión industrial, las BRM no han sido seriamente consideradas en las reacciones de corrosión hasta recientemente.

Varios tipos de bacterias están incluidas como BRM, como de los géneros de *Pseudomonas* y *Shewanella* son capaces de llevar a la reducción de óxido de manganeso y / o hierro. Ha sido demostrado que cultivos de

Shewanella putrefaciens, que el flujo de reacción depende del tipo de la película de óxido de hierro que este bajo ataque.

BACTERIAS OXIDANTES DEL AZUFRE:

Son bacterias aeróbicas, oxidan el azufre elemental o compuestos que contienen azufre para formar ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico causa condiciones ácidas creando condiciones corrosivas, lo que propicia un ataque rápido al metal; después de esto las bacterias continúan el proceso de corrosión [22]. Por lo común se encuentran en cualquier tipo de industria, donde se manejen productos orgánicos con azufre, como lo son la industria minera y petrolera [2].

BACTERIAS DEPOSITANTES DE METAL (BDM).

Generalmente son aeróbicas, las bacterias depositantes de hierro oxidan el ión ferroso a ión férrico originando precipitados de hidróxido férrico alrededor de las bacterias, que forman excrescencias en las paredes internas de tuberías o depósitos. Al adherirse a la superficie del metal, el resultado es la formación de una verruga conocida como tubérculo [22]. La explicación de este caso de corrosión, se ha hecho clásicamente a través de la formación de una celda de aireación diferencial, en la parte externa del tubérculo se establece una zona rica en oxígeno, que es aportado en forma continua por el flujo de agua, y en la zona inferior del tubérculo se origina una zona de concentración baja o nula en oxígeno, debido al consumo respiratorio de los microorganismos. Una vez establecida la celda de concentración e iniciado el proceso de corrosión localizada en la zona anaeróbica correspondiente a la base del tubérculo, ni la muerte de los microorganismos presentes detiene el proceso, pues se crea una barrera mecánica después del ingreso del oxígeno a través de los depósitos inorgánicos formados. La resistencia a la corrosión de aleaciones como la de aceros inoxidable, se debe a la formación de una película protectora de óxido. La formación de los tubérculos compromete la película protectora y así la resistencia a la corrosión del metal promoviendo un ataque localizado [21].

Ejemplos de estas bacterias son del género: *Siderocapsa*, *Gallionella*, *Leptothrix*, *Sphaerotullus*, *Crenothrix* y *Clonothrix*. Las bacterias de este género son también capaces de oxidar iones manganesos a iones mangánicos con una deposición de dióxido de manganeso (*Leptothrix discophora*) [4].

BACTERIAS PRODUCTORAS DE ÁCIDO Y LIMOS (BPA) Y HONGOS.

Son bacterias que se encuentran de manera común en los sistemas de recirculación de aguas de enfriamiento. Por lo general son aerobias, éstas son las primeras en colonizar la superficie del metal, formando una cápsula gelatinosa, la cual no sólo sirve para atrapar materiales que agregan a su volumen, sino también para proteger a la bacteria contra la acción de agentes químicos y físicos. Los depósitos de limo sobre la superficie del metal, pueden crear una acción de celdas galvánicas locales y agravar las tendencias de picaduras. Ejemplos de estos microorganismos son del género *Flavobacterium*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Serratia* y *Alcaligenes*. Asimismo, crean condiciones libres de oxígeno bajo la colonia, lo que permite el crecimiento de bacterias sulfatoredutoras BSR [22].

Bacterias y hongos pueden producir abundantes cantidades de ácidos orgánicos e inorgánicos como el ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido sulfuroso (H_2SO_3), ácido nitroso (HNO_2) y ácido carbónico (H_2CO_3). El ácido sulfuroso y ácido sulfúrico son principalmente producidos por bacterias del género *Thiobacillus*, así también como algunos hongos (*Aureobasidium pullulans*). *Thiobacilli* son extremadamente resistentes en medios ácidos y pueden crecer en un medio hasta con un PH de 1. El ácido nítrico y nitroso son principalmente producidos por bacterias pertenecientes a los grupos de bacterias oxidantes de nitrato y amoníaco. Estos ácidos no permiten la formación de películas protectoras. Además debido a la disminución del pH, los depósitos protectores formados en la superficie pueden disolverse [20].

Los hongos son conocidos como productores de ácidos orgánicos, y por lo tanto capaces de contribuir a la corrosión microbiológica. Muchos trabajos publicados sobre la biocorrosión del aluminio y sus aleaciones han sido asociados con la contaminación de combustibles de aviones causados por los hongos *Hormoconis resiniae* (previamente clasificado como *Cladosporium*), *Aspergillus spp*, *Penicillium spp* y *Fusarium spp*. El *Hormoconis resiniae* utiliza hidrocarburos del combustible para producir ácidos orgánicos. Las superficies en contacto con la fase acuosa de las mezclas agua-combustible y sedimentos, son sitios comunes de ataque. Las grandes cantidades de ácidos orgánicos producidos por estos hongos, disuelven selectivamente el cobre, zinc y hierro en los límites de grano de las aleaciones de aluminio usadas en los aviones, formando picaduras las cuales permanecen bajo condiciones anaeróbicas, establecidas bajo la estera fúngica [21].

2.2.5 MECANISMOS DE LA CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA.

El fenómeno global de la corrosión, está constituido por la reacción anódica y la reacción catódica. La corrosión microbiológica tiene efectos sobre estas reacciones, por lo tanto se tratará de explicar las diferentes maneras, en que puede influir la corrosión microbiológica en cada una de estas.

EFFECTOS MICROBIANOS EN LA REACCIÓN ANÓDICA [21].

Producción metabólica de compuestos corrosivos: los metabolitos resultantes de los microorganismos aumentan la agresividad corrosiva del medio circundante a la superficie del metal, por lo general estos compuestos son de naturaleza ácida, como por ejemplo el ácido sulfúrico producido por las bacterias oxidantes del azufre.

Producción metabólica de compuestos que aumentan la acción corrosiva de ciertos iones presentes en el medio: ambientes de reconocida acción corrosiva para diversos metales y aleaciones, se vuelven mas agresivos a causa de la acción, de los iones vertidos al medio debido al metabolismo microbiano. Tal es el caso de iones sulfuro o bisulfuro, producidos por bacterias sulfatoreductoras en ambientes anaeróbicos, que desestabilizan la capa de pasivación del metal o aleación.

Consumo microbiano de inhibidores de corrosión presentes en el medio: Este mecanismo ha sido reconocido para hongos contaminantes de turbocombustibles que son capaces de utilizar en ión nitrato presente en el medio como fuente de nitrógeno en reemplazo del ión amonio. El ión nitrato es un eficaz inhibidor de la corrosión localizada del aluminio y aleaciones en presencia de cloruros en medios acuosos. La acción microbiana altera así, la relación ión agresivo (cloruro) / ión inhibidor (nitrato) del medio, acelerando marcadamente el proceso de picado. Un efecto similar puede alcanzarse a través del consumo microbiano de iones fosfato.

EFFECTOS MICROBIANOS EN LA REACCIÓN CATÓDICA [21].

La velocidad de la reacción catódica puede acelerar el proceso global, principalmente por la aceleración de la reducción de iones oxígeno o hidrógeno presentes en el medio.

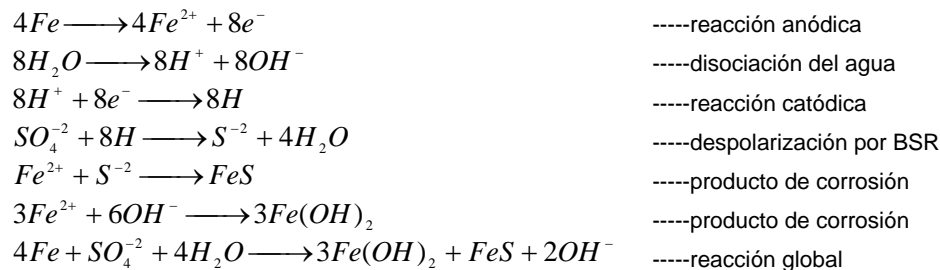
Consumo de un reactivo catódico por efecto de la respiración microbiana.- La mayoría de los microorganismos utilizan el oxígeno para su actividad metabólica (microorganismos aeróbicos) provocando una disminución en su concentración en áreas restringidas. La desigual distribución de las concentraciones de oxígeno dentro del espesor de una biopelícula, induce a la formación de consorcios microbianos donde los microorganismos aeróbicos se encuentran en capas mas superficiales y oxigenadas de la biopelícula, y los anaeróbicos en la profundidad en intimo contacto con la superficie del metal. La mayoría de los microorganismos anaeróbicos producen metabolitos que son agresivos y causan un ataque localizado al metal.

Producción de un reactivo catódico por efecto del metabolismo microbiano: el caso más común es la producción de iones hidrógeno derivados de metabolitos de naturaleza ácida por la mayoría de los microorganismos. Un ejemplo es la producción de sulfuro de hidrógeno o mezclas de sulfuros y bisulfuros por las bacterias sulfatoreductoras, estos metabolitos pueden ser usados como *reactivos alternativos* en la reacción catódica cuando el pH del medio no es muy bajo o la concentración de oxígeno es escasa (medios anaeróbicos).

Producción de compuestos que aceleran la reacción catódica en forma indirecta: el sulfuro ferroso formado en la corrosión anaeróbica del hierro por las bacterias sulfatoreductoras, proviene de la combinación de sulfuros biogénicos aportados por los microorganismos al medio y los iones ferrosos derivados de la disolución metálica. El sulfuro ferroso causa una reacción catalítica sobre la reacción catódica, en la corrosión anaeróbica del hierro.

TEORÍA DE LA DEPOLARIZACIÓN CATÓDICA [2]

En 1934, von Wolzogen Kuhr y Van der Vlugt publicaron un artículo con relación al mecanismo de corrosión, en las cañerías hechas de acero debido a BSR. Las reacciones propuestas fueron:



De acuerdo a esta teoría, la relación de hierro corroído a sulfuro de hierro como producto, debería ser de 4 a 1, y supone una gran capacidad de las bacterias (BSR) para asimilar el hidrógeno.

MECANISMO GENERAL DE LA CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA [21].

Los efectos mencionados en las reacciones catódica y anódica pueden ocurrir de manera simultánea o consecutiva. Así como también una efecto sinérgico entre ellas, que dan a lugar a una aceleración simultánea en ambas reacciones por el efecto microbiano, esto explica la influencia de la actividad microbiana en la velocidad de corrosión.

La presencia de diferentes iones en el medio, así como la diversidad de especies microbianas y la variedad de metabolitos en ellos derivados, indican que es muy difícil determinar un solo mecanismo para la corrosión microbiológica. Solo la suma de diferentes efectos que ocurren en los tres elementos participantes en el fenómeno (microorganismos, metal, solución) es capaz de explicar el proceso global a través de múltiples mecanismos señalados. *Posiblemente el único mecanismo general que puede formularse para interpretar la corrosión microbiológica es el reconocimiento de la alteración de la interfase metal / solución por la actividad metabólica de los microorganismos.*

2.2.6 ACCIÓN SINERGICA EN LA CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA DEL HIERRO.

Por su importancia práctica e incidencia económica, la corrosión en el hierro es el caso más referido en la literatura de la corrosión microbiológica, este caso se presenta en medios aeróbicos y anaeróbicos [21].

CONDICIONES AERÓBICAS

En el caso anaeróbico, se han realizado estudios respecto sobre la corrosión localizada del hierro, en presencia de iones del azufre de origen biológico o inorgánico, que han permitido avanzar en la interpretación del papel de las bacterias sulfatoreductoras, en la corrosión anaeróbica del hierro. Las bacterias sulfatoreductoras por su actividad metabólica, incorpora a la interfase metal-solución diversos aniones del azufre, bajo la forma de sulfuros de acción corrosiva que es potenciada por la presencia de otros iones en el medio como los cloruros, lo que promueve la ruptura de la película pasivante. La intensidad del ataque está asociada a la naturaleza de esta película preexistente sobre el metal, y la presencia de inclusiones u otras heterogeneidades de la superficie. En las zonas anaeróbicas de los tubérculos, es frecuente la presencia de bacterias sulfatoreductoras, lo cual colabora a mantener las condiciones de aireación diferencial y agrava seriamente el problema de corrosión.

La presencia de otras bacterias acelerará el proceso de despasivación en la superficie del hierro, mediante una acción reductora sobre los depósitos de compuestos férricos, dejando al metal directamente expuesto a iones agresivos presentes en el medio o aquellos producidos por la actividad metabólica de las bacterias sulfatoreductoras. Este efecto fue constatado experimentalmente, por el ataque preferencial de la superficie del acero al carbono bajo las colonias microbianas de un vibrio marino capaz de reducir compuestos férricos y fue también referido en la literatura para una cepa de *Pseudomonas* aisladas de un yacimiento de petróleo.

CONDICIONES ANAEROBICAS

El caso aeróbico, es una forma frecuente de corrosión por microorganismos, originada por la formación de tubérculos en el interior de cañerías de distribución de aguas, hidroeléctricas, tanques de almacenamiento de agua, etc., donde se encuentra bacterias depositadoras de metal. En la formación de tubérculos se suman dos procesos fundamentales, uno de naturaleza química y otro de naturaleza biológica. Los procesos químicos involucran principalmente las reacciones de disolución metálica, la formación de sulfuro ferroso y su posterior redisolución y los procesos de oxidación y precipitación de hidróxido férrico, que tienden a incrementar la masa tubercular. En el proceso biológico que ocurre en el interior de un tubérculo se pueden distinguir las siguientes zonas:

1. Zona aeróbica, en contacto con el agua circundante
2. Zona correspondiente a la estructura mineralizada, incluyendo bacterias oxidantes del hierro.
3. Zona anaeróbica, donde se encuentran SRB y se establece la zona anódica de corrosión. Como consecuencia de este proceso de simbiosis bacteriana (la acción de forma equilibrada de dos o mas organismos que permite obtener ciertos provechos y beneficios); así como la acción sinérgica de efectos se tiene como resultados indeseables:
4. La corrosión por picado en la base del tubérculo, que actúa como ánodo
5. La obstrucción paulatina del conducto por crecimiento del depósito debido a la precipitación cada vez mayor de hidróxido férrico.

Varios casos de corrosión de este tipo han sido encontrados con frecuencia en plantas de producción de energía hidroeléctrica o térmica.

Bacterias oxidantes del hierro fueron aisladas e identificadas luego en el laboratorio como pertenecientes a los generos *Gallionella*, *Sphaerotillus*, *Leptothrix*. Estas bacterias se encontraban asociadas con bacterias sulfatoreductoras, en depósitos de color externo marrón rojizo debido a los óxidos e hidróxidos de hierro que los componen. La cara inferior de estos depósitos presentaba un color negro y desprendían un fuerte olor a sulfuro de hidrógeno. Estos depósitos tuberculares fueron encontrados principalmente, en la estructura metálica de los sistemas de filtros, rodillos de las orugas usadas para levantar compuertas, así como en ejes y eslabones de las mismas, construidas generalmente con aceros inoxidable de tipo martensítico.

2.2.7 BIOPROTECCIÓN.

El crecimiento microbiano es relacionado generalmente a efectos negativos producidos por la corrosión microbiológica. Sin embargo, es muy poco conocido que las biopelículas bacterianas pueden tener también un efecto protector. Aplicaciones prácticas de tales acciones de protección no han sido realizadas. Tres casos han sido investigados, para obtener protección basada en las bacterias y / o sus productos [28]:

1. *Fosfato biológico*: Ha sido posible depositar fosfato de hierro usando procesos bacterianos, aún no hay una conclusión final segura. Existen fuertes indicios que la producción de bacterias en una pequeña capa de material orgánico, regula la formación de fosfato de hierro.
2. *Biofilms*: existen casos en que las biopelículas protegen a los metales de la corrosión. Esto puede ser explicado parcialmente por el uso de oxígeno, por la actividad metabólica de las bacterias. Sin embargo esto no puede explicar completamente un efecto de protección. Lo último sugiere que algunos de los componentes presentes en la biopelícula, tiene una contribución activa en el mecanismo de protección. Investigaciones han demostrado que solamente una pequeña fracción de bacterias en la biopelícula, es necesaria para obtener un efecto protector, haciendo énfasis en la importancia de los productos bacterianos. El factor principal importante es la formación de una biopelícula estable y homogénea.
3. *Aditivos biológicos anticorrosivos*: basados en la propuesta que parte de la acción protectora de las biopelículas es realizada por los componentes en esa biopelícula, muchos productos derivados de la actividad bacteriana han sido investigados. De acuerdo a investigaciones, cinco productos polisacáridos fueron producidos y probada su efectividad para protección anticorrosiva en aceros al carbono. En estos casos se cubrió el metal con capas densas y así previniendo la corrosión, concluyendo de la acción protectora de estos productos microbianos.

Por otro lado Videla [4], menciona tres mecanismos principales para que los microorganismos proporcionen bioprotección:

- Neutralizando la acción de sustancias corrosivas presentes en el medio
- Formando películas protectoras o estabilizando una película formada en la superficie del metal
- Induciendo la disminución en la corrosividad del medio.

3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EL ESTUDIO DE LA CORROSIÓN.

Las técnicas electroquímicas consisten en la aplicación de una señal eléctrica en un sistema electroquímico, para obtener información de éste, analizando la respuesta eléctrica que genera. Con la aplicación de una señal eléctrica directa o alterna, se pueden realizar diversos estudios del material como por ejemplo: análisis de Tafel, curvas de polarización, impedancia electroquímica, ruido electroquímico y voltametría cíclica.

Existen principalmente dos métodos para la obtención de una curva de polarización [29]:

- *Método potencioestático*: es cuando la perturbación aplicada es un potencial eléctrico y se analiza la respuesta en corriente (en estado estacionario). Se polariza al electrodo de trabajo a un potencial determinado y se registra la densidad de corriente en estado estacionario (*potencioestático*), cuasi-estacionario (después de transcurrido cierto tiempo) o a medida que se incrementa el potencial a una velocidad constante (*Potenciodinámico*).
- *Método galvanostático*: es el caso cuando se aplica una intensidad de corriente que circulan en el electrodo de trabajo y se mide el potencial que alcanza el mismo.

Ambos métodos ayudan a determinar la velocidad de corrosión de un metal, que generalmente se expresa en milipulgadas por año (mpy) en el sistema inglés, mientras que en el sistema métrico es en micras por año.

Las técnicas electroquímicas que serán expuestas en este apartado son:

- Polarización lineal o de resistencia a la polarización (R_p)
- Extrapolación de Tafel o método de intersección
- Impedancia electroquímica o Faradaica.

3.1 TÉCNICA DE EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.

Cuando se desplaza de un estado de equilibrio a un sistema electroquímico aplicándole una polarización, se obtiene una corriente externa resultante, que es la suma algebraica de las correspondientes corrientes parciales de cada reacción:

$$j = j_a + j_c = j_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) n F \eta_c}{RT}\right) \right] \quad (3.1)$$

La ecuación 3.1 es conocida de Butler – Volmer, que describe la cinética de un proceso controlado únicamente por la transferencia de carga y es válida para un amplio rango de potenciales. Existen soluciones aproximadas y simplificadas, que pueden ser obtenidas sobre un rango restringido de potencial, de las que se derivan las ecuaciones para una aproximación de alto campo (extrapolación de Tafel) y bajo campo (Resistencia a la polarización).

Para valores absolutos de potenciales negativos o positivos, que llegan a ser mayores que 50 mV, el segundo o primer de la ecuación, llegan ser despreciables para potenciales negativos o positivos respectivamente, obteniéndose relaciones exponenciales simples entre la corriente y el sobrepotencial, este resultado teórico es gracias a los descubrimientos experimentales del fisicoquímico alemán Julios Tafel (1905) y la gráfica correspondiente de sobrepotencial vs log(i) son conocidas como rectas de Tafel [30].

La ecuación general que caracteriza las rectas catódica y anódica de Tafel, están descritas por sus correspondientes ecuaciones de Tafel:

$$\begin{aligned}\eta_a &= \beta_a \log\left(\frac{i}{i_{corr}}\right) \\ \eta_c &= \beta_c \log\left(\frac{i}{i_{corr}}\right)\end{aligned}\quad (3.2)$$

donde β_a, β_c se les denomina *constante anódica y catódica de Tafel* respectivamente.

3.1.1 DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN DE TAFEL

Para una aproximación de alto campo, las polarizaciones son lo suficientemente grandes de tal forma que:

$$\eta \geq \frac{RT}{\alpha nF} \quad \text{o} \quad -\eta \geq \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (3.3)$$

Estas condiciones simplifican la ecuación de Butler – Volmer , en dos ecuaciones correspondientes a las semirreacciones anódica y catódica del proceso global. Aplicando la función logaritmo a la parte anódica de la ecuación 3.1:

$$\log(j_a) = \log\left[j_{corr} \exp\left(\frac{\alpha nF \eta_a}{RT}\right)\right] = \log(j_{corr}) + \frac{1}{2.303} \left(\frac{\alpha nF \eta_a}{RT}\right)$$

despejando η_a :

$$\eta_a = \beta_a \log\left(\frac{i}{i_{corr}}\right) = a_a + b_a \log(j_a) \quad (3.4)$$

donde:

$$b_a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad \beta_a = 2.3 \cdot b_a \quad a_a = -\left(\frac{2.3RT}{\alpha nF}\right) \log(j_0) = -b_a \cdot \log(j_0)$$

De la misma manera, para una polarización catódica se obtiene:

$$\eta_c = \beta_c \log\left(\frac{i}{i_{corr}}\right) = a_c + b_c \log(j_c) \quad (3.5)$$

donde:

$$b_c = -\frac{2.303RT}{(\alpha-1)nF} \quad \beta_c = 2.3 \cdot b_c \quad a_c = \left(\frac{2.3RT}{(\alpha-1)nF}\right) \log(j_0) = -b_c \cdot \log(j_0)$$

donde b_a, b_c se les denomina *pendiente anódica y catódica de Tafel* respectivamente, teniendo dimensiones de potencial sobre década de corriente ([V] [dec i]⁻¹).

3.1.2 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

Las ecuaciones 3.4 y 3.5 son equivalentes a la ecuación característica de una recta $y = mx + b$, con pendientes b_a (o b_c) y ordenada en el origen a_a (o a_c). Estas rectas interceptan en el punto correspondiente al potencial y corriente de corrosión en un gráfico E vs. Log(i) como se muestra la figura 3.1.

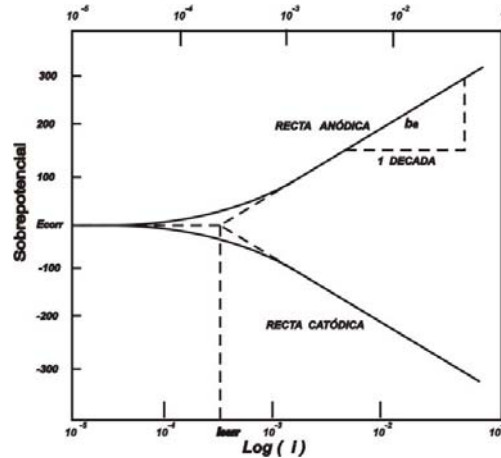


Figura 3.1. Extrapolación de Tafel

Las curvas de Tafel se realizan sobre muestras metálicas aplicando un sobrepotencial alrededor de unos 300 mV en sentido anódico y catódico al potencial de corrosión, el valor de i_{corr} se obtiene de la extrapolación de la porción lineal de la curva de polarización al E_{corr} . Las curvas resultantes en la práctica se desvían de dicha linealidad en las vecindades del potencial de corrosión, aunque ambas curvas contienen segmentos lineales conocidas como *región tafeliana*. La extrapolación de un segmento lineal en las curvas anódica y catódica, proporciona la posibilidad de encontrar el potencial y corriente de corrosión. Los valores encontrados son estrictamente válidos solamente cuando la región lineal de Tafel, abarca varias décadas de corriente.

Con respecto a las curvas de polarización, éstas pueden obtenerse en condiciones galvanostáticas o potencioestáticas, polarizando al electrodo hasta sobrepotenciales $\eta \gg RT / F$, [31]. Para un buen desarrollo experimental de esta técnica se recomienda consultar las normas ASTM G3, ASTM G5, ASTM G59 y ASTM G102 [32].

Las ventajas de usar extrapolación de Tafel es que pueden ser usadas en pruebas de laboratorio y en el campo, con una fácil interpretación de los datos obtenidos. Provee una medida instantánea de la corriente de corrosión y por consiguiente de la velocidad de corrosión, las constantes de Tafel obtenidas pueden utilizarse conjuntamente con los datos de la polarización lineal (ver siguiente sección). La principal desventaja de esta técnica es que desplaza a la interfase de sus condiciones naturales, con la posibilidad de que no sea restablecido el estado estacionario inicial o que tarde mucho tiempo en alcanzarlo, por lo que la medida de i_{corr} es dependiente de un potencial de corrosión estable. En los electrolitos en los que ocurren más de dos reacciones catódicas simultáneas, o hay una polarización por concentración, no se presenta una región tafeliana. Las grandes polarizaciones pueden cambiar las condiciones electroquímicas en la superficie del metal y provocar corrosión. Para sistemas como los aceros inoxidables en aguas de mar, en el que el potencial de corrosión medido fluctúa con el tiempo, la polarización de Tafel es inapropiada. Experimentalmente puede ocurrir que la extrapolación de las rectas no se intercepten en el mismo valor de i_{corr} por lo que el valor de i_{corr} queda sujeto a interpretación, por lo general se toma el valor mas grande de las corrientes interceptadas. Se debe tener la habilidad para identificar las zonas tafelianas de la curva de polarización obtenidas.

3.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.

La técnica electroquímica de la resistencia a la polarización, permite medir la velocidad instantánea de corrosión, ha sido la más utilizada en los últimos 50 años [32] y se define como la pendiente de la tangente a la curva de polarización en las vecindades del potencial de corrosión E_{corr} , en caso de una reacción controlada por transferencia de carga. Por lo tanto esta técnica es muy adecuada para detectar los cambios de las velocidades de corrosión debido a la presencia de bacterias, inhibidores, biocidas, etc [33].

Esta técnica electroquímica es una aproximación de bajo campo de la ecuación de Butler - Volmer (aplicación de bajos potenciales, variando de ± 5 a ± 30 mV), esto implica que el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de una ecuación, que considera una relación lineal en la vecindad del potencial de corrosión o cuando la corriente tiende a cero, esto es:

$$\lim_{i \rightarrow 0} \frac{\partial E}{\partial i} = R_p$$

$$\lim_{E \rightarrow E_{corr}} \frac{\partial i}{\partial E} = \frac{1}{R_p}$$
(3.6)

En el artículo publicado en el *Journal of Electrochemical Society* en 1957, Stern y Geary escribieron: "...se deriva una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel... (lo cual) es una nueva aproximación experimental al estudio de la electroquímica de los materiales corroyéndose" [32]. La ecuación desarrollada por Stern y Geary toma el nombre de los investigadores y se presenta a continuación:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)}$$
(3.7)

donde:

b_a : pendiente de Tafel anódica.

b_c : pendiente de Tafel catódica

R_p : Resistencia a la polarización

i_{corr} : densidad corriente de corrosión.

Cuando los electrones circulan por el electrolito encuentran una cierta dificultad al moverse, a esta "dificultad" se le llama *Resistencia a la polarización* (R_p). La ecuación de Stern y Geary establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión con la resistencia a la polarización. Así esta ecuación es una analogía de la *ley de Ohm*, que establece que la intensidad de la corriente eléctrica i que circula por un elemento resistivo, es directamente proporcional a la diferencia de potencial aplicada V , e inversamente proporcional a la resistencia del mismo R , según expresa la ecuación:

$$i = \frac{V}{R} \quad \text{ley de Ohm.} \qquad i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Stern y Geary.}$$

La constante B depende exclusivamente de las pendientes de Tafel, que son calculadas a partir de una curva de Tafel o de polarización o su búsqueda en la bibliografía especializada [34]. Por otra parte se reportan en la literatura, pendientes de Tafel que oscilan entre valores de 60 a 120 mV / dec [32].

Es de suma importancia mencionar que la ecuación de Stern y Geary, es valida cuando exista control activacional o de transferencia de carga. El metal debe estar sumergido en un electrolito conductor, o sea que la resistividad de las soluciones no sea alta y debe encontrarse libre de películas resistivas, pues la R_p es una técnica que globaliza las contribuciones resistivas y no alcanza a discriminarlas. Si se trabaja con sistemas altamente resistivos se recomienda el uso de otra técnica electroquímica llamada *Espectroscopia de impedancia electroquímica* (ver sección 3.4).

3.2.1 R_p PARA POLARIZACIÓN POR DIFUSIÓN.

En los sistemas electroquímicos controlados por difusión, se presenta un fenómeno especial en el que la corriente catódica se ve limitada por la concentración de los reactivos catódicos, es decir por el transporte de masa a través del electrolito. La pendiente catódica de Tafel en esta zona tiende a infinito $b_a \rightarrow \infty$, resultando imposible calcular la constante B , por lo que no es recomendable usar esta técnica para determinar la velocidad de corrosión. Con el fin de tener un valor indicativo de R_p , para compararlo con el obtenido con otras técnicas, existe una *aproximación* para un control difusional, donde la ecuación de Stern y Geary es modificada como:

$$i_{corr} = \frac{b_a}{2.303R_p} \quad (3.8)$$

3.2.2 DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN DE STERN – GEARY

La cinética electroquímica de un proceso de óxido – reducción, en el caso de que no existan caídas óhmicas de voltaje ni control por transferencia de masa, están descritas por la ecuación de Butler – Volmer, retomando la ecuación 3.1:

$$j = j_a + j_c = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta_c}{RT}\right) \right]$$

La cual en función de las pendientes de Tafel, se modifica en:

$$j = j_a + j_c = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{2.3(E - E_{corr})}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{-2.3(E - E_{corr})}{b_c}\right) \right] \quad (3.9)$$

La ecuación 3.9 se torna lineal cuando $E - E_{corr} = \Delta E \rightarrow 0$, derivando la corriente con respecto al potencial en el punto $E = E_{corr}$, se tiene:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{E_{corr}} = 2.3 \cdot i_{corr} \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c}\right) = \frac{1}{R_p}$$

Despejando i_{corr} :

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (3.10)$$

La ecuación 3.10 corresponde a la de Stern – Geary.

Esta técnica de corriente directa, está soportada por la norma ASTM G 59 – 91, "Práctica estándar para realizar medidas de resistencia a la polarización potenciodinámica", en donde se establecen las consideraciones experimentales para la determinación del valor de R_p a partir de un *barrido* potenciodinámico en la vecindad de E_{corr} [32]:

La R_p es una técnica no destructiva, pues emplea bajas polarizaciones al sistema, proporciona una velocidad de corrosión instantánea, no hace falta instrumentación muy sofisticada pues solamente se necesita un potencióstato, es una técnica relativamente económica, no es necesario personal altamente especializado para su realización.

Dentro de las limitaciones de la R_p es que se requiere que el potencial sea estable, no es recomendable para sistemas altamente resistivos con caídas óhmicas. Los valores de R_p tienen una variación de acuerdo a la velocidad de barrido; es necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuada, aunque la norma sugiere 0.6 V / h, en la literatura se encuentran límites donde existen divergencias, pero coinciden que debe evitarse el uso de altas velocidades de barrido, pues el sistema podría no responder espontáneamente y tener una respuesta engañosa, lo que invalidaría los resultados experimentales.

3.3 CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN A PARTIR DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE

El cálculo de la velocidad de corrosión se hace por medio de las leyes de Faraday, donde deben conocerse el valor de la i_{corr} y el peso equivalente del metal o aleación. Se supone que el proceso de corrosión es uniforme y no ocurre de una manera selectiva. El peso equivalente de un metal puro es sencillo de calcular y se determina por la ecuación:

$$W_e = \frac{W}{n} \quad (3.11)$$

donde W es el peso atómico del elemento y n el número de electrones involucrados en el proceso de corrosión. Para aleaciones el cálculo de peso equivalente se realiza considerando una masa unitaria de aleación oxidándose y usando la siguiente ecuación:

$$W_e = \frac{1}{\sum \frac{n_i \cdot f_i}{W_i}} \quad (3.12)$$

donde f_i es la fracción de masa del elemento i en la aleación, W_i es el peso atómico del elemento i , y n_i es la valencia del elemento i .

El cálculo de la velocidad de corrosión se realiza mediante la siguiente expresión [35]:

$$V_c = K_1 \cdot \frac{i_{corr}}{\rho} \cdot W_e \quad (3.13)$$

donde V_c es la velocidad de corrosión en unidades de longitud entre tiempo $[L] [T]^{-1}$, y ρ es la densidad del metal o la aleación. K_1 es una constante dimensional, se presentan en la tabla 3.1 los valores de K_1 para *mpy* y *mm / año* y las unidades que se deben introducir en la ecuación 3.13 para una consistencia dimensional:

Tabla 3.1. Dirección del flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión

V_c	i_{corr}	ρ	K_1	
<i>mpy</i>	$\mu A / cm^2$	g / cm^3	0.1288	<i>mpy cm g / μA</i>
<i>mm / año</i>	A / m^2	kG / m^3	327.2	<i>mm kg año m / A</i>
<i>mm / año</i>	$\mu A / cm^2$	g / cm^3	3.27×10^{-3}	<i>mm g año cm / μA</i>

3.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (*EIS* por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal eléctrica *alterna* que es aplicada a un electrodo, registrando la señal de respuesta correspondiente.

La respuesta que se obtiene en un ensayo de EIS, es la señal de salida entre la señal de entrada aplicada [31]. Esta técnica esta basada en la *impedancia* que presenta el sistema a la señal eléctrica impuesta.

La EIS se ha aplicado con éxito al estudio de sistemas de corrosión durante treinta años y se ha demostrado, que es un método eficaz y exacto por medir las velocidades de corrosión [30]. Una ventaja importante de la EIS sobre otras técnicas de laboratorio, es la posibilidad de usar una pequeña amplitud de señal sin perturbar las propiedades que son medidas.

El procedimiento experimental comúnmente empleado, es la aplicación de una pequeña señal de *potencial alterno* a un electrodo, y se mide su respuesta en corriente a diferentes *frecuencias*. Así el equipo electrónico usado, procesa las mediciones de potencial y corriente, dando como resultado una serie de valores de *impedancia* correspondientes a cada frecuencia estudiada. A la relación existente entre impedancia y frecuencia se le denomina *espectro de impedancias* [30].

En la EIS generalmente se aplica un barrido de frecuencias de 10^6 Hz a 10^{-4} Hz obteniéndose un espectro de impedancias, con una amplitud de 5 a 50 mV [36]. Esta técnica permite trabajar en ambientes con conductividad baja o variable. Debido al tamaño de la señal de excitación, se espera que la respuesta del sistema sea pseudo-lineal, donde la respuesta en corriente será sinusoidal a la misma frecuencia y diferente ángulo de fase [37].

En términos matemáticos, la impedancia es una *función de transferencia* que relaciona la respuesta con la perturbación al sistema. Esta función de transferencia solamente puede llegar a ser una impedancia cuando se cumplen las siguientes condiciones [38]:

- Causalidad: La respuesta del sistema debe ser consecuencia exclusiva de la perturbación aplicada.
- Linealidad: la relación entre la perturbación y la respuesta es independiente de la magnitud de la perturbación.
- Estabilidad: el sistema regresa a su estado inicial después de la aplicación de la perturbación.
- Finita: el valor de la impedancia debe ser finita cuando la frecuencia se aproxime a 0 y ∞ , y ser *continua y finita valuada* en todas las frecuencias intermedias.

Antes de intentar modelar un espectro de impedancias, se debe asegurar que los espectros son válidos. Cuando una onda seno es usada en una perturbación, la relación entre corriente y voltaje aplicado puede ser caracterizada por los ángulos de fases y las amplitudes del voltaje y la corriente.

3.4.1 ESPECTRO DE NYQUIST Y DIAGRAMA DE BODE.

En un ensayo de EIS se obtienen valores de impedancia para cada valor de frecuencia obteniéndose un *espectro de Nyquist* figura 3.3, donde cada punto del diagrama representa la impedancia a la frecuencia correspondiente, siendo una extensión del diagrama de Argand.

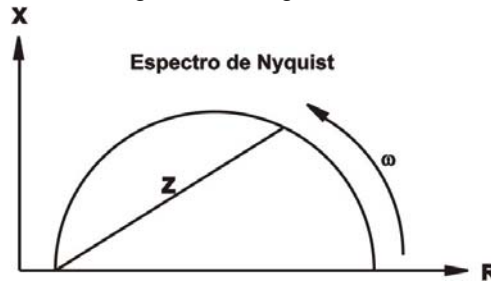


Figura 3.3. El espectro de Nyquist es una extensión del diagrama de Argand

Otra representación característica de los resultados obtenidos por EIS es el *diagrama de Bode*, que es una gráfica de ejes cartesianos donde en el eje horizontal se presentan los valores del logaritmo de la frecuencia $\log(f)$ y en el eje vertical el logaritmo de la magnitud de la impedancia $\log(Z)$ figura 3.4a. Otra variante de esta representación es sustituir $\log(Z)$ por $\log(\phi)$ figura 3.4b. A diferencia del diagrama de Nyquist, estos gráficos ofrecen información explícita de los valores de frecuencia en un punto determinado.

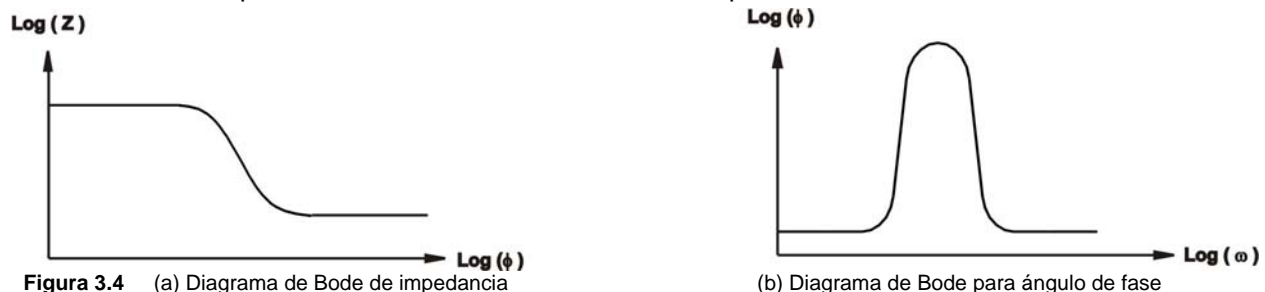


Figura 3.4 (a) Diagrama de Bode de impedancia

(b) Diagrama de Bode para ángulo de fase

3.4.2 CONCEPTO DE CIRCUITO EQUIVALENTE

La interfase metal / electrolito puede ser representada por la combinación de elementos eléctricos tales como resistencias, capacitores e inductores, es por esta razón por la que los datos de impedancia obtenidos sean analizados mediante circuitos eléctricos equivalentes que representen los mismos parámetros y respuestas obtenidas, es decir una analogía entre conexión de elementos eléctricos pasivos y una celda electroquímica, y de este manera modelar el espectro de impedancias. Los valores son relacionados con el fenómeno físico para tratar de verificar que el modelo propuesto es una representación razonable del proceso de corrosión bajo estudio. Los principales elementos eléctricos en una celda de corrosión son [39]:

Resistencia del electrolito (R_e):

La resistencia del electrolito R_e es a menudo un factor importante en la impedancia de una celda electroquímica, es la resistencia que hay entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia que debe ser considerada para modelar el sistema. El valor de esta resistencia depende de la concentración iónica, tipo de iones, temperatura y geometría del área en la cual la corriente es conducida. Muchos sistema electroquímicos no presentan una distribución uniforme de la corriente en un área definida en el electrolito lo que hace imposible el cálculo del valor de la resistencia, sin embargo puede ser determinada en un ensayo de EIS.

Capacitancia de la doble capa (C_{dl})

La doble capa tiene lugar en la interfase metal / electrolito, en la que las cargas positivas y negativas están separadas a una distancia muy pequeña desde la superficie del electrodo hasta el seno de la solución, por lo

que se le puede considerar como un capacitor cargado con una capacitancia C_{dl} . El valor de esta capacitancia depende de muchas variables como lo son el potencial de electrodo, temperatura, concentración iónica, tipo de iones, capas de óxido, rugosidad del electrodo, impurezas en la superficie.

Resistencia a la transferencia de carga (R_{tc})

Para un proceso controlado por la transferencia de carga, este valor de resistencia es el mismo valor de R_p , que se calcula en un ensayo de resistencia a la polarización lineal, por lo que es una medida de la velocidad de corrosión.

Un sistema de corrosión simple fue propuesto por Randles [36], que es constituido por un capacitor (C_{dl}) y una resistencia (R_{tc}) conectados en paralelo, que representa la interfase que está corroyéndose, en serie con una segunda resistencia (R_e) figura 3.5a. La respuesta de este circuito equivalente se muestra en el espectro de Nyquist de la figura 3.5b, en el que se señalan las componentes del circuito equivalente.

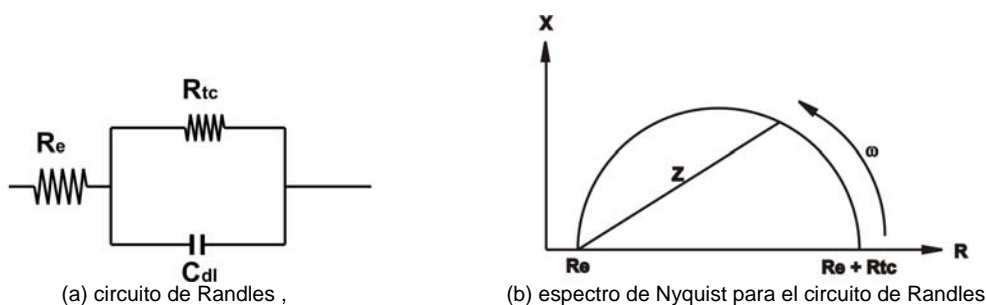


Figura 3.5.

(a) circuito de Randles ,

(b) espectro de Nyquist para el circuito de Randles

Para este circuito simple, en altas frecuencias C_{dl} conduce la corriente muy fácilmente, permitiendo únicamente el efecto de la resistencia en serie R_e . Con la disminución de la frecuencia la conducción de la capacitancia disminuye y la respuesta debido a R_{tc} incrementa. Al aproximarse la frecuencia a cero, el capacitor deja de conducir y la impedancia de la celda estará en función únicamente de R_e y R_{tc} .

Un circuito equivalente típico, que incluye los efectos de difusión debidos a la transferencia de masa se muestra en la figura 3.6a, que se construye a partir de un circuito de Randles adicionándole un elemento adicional conectado en serie con R_{tc} , conocido como *impedancia de Warburg* Z_w . Esta impedancia es proporcional al recíproco de la raíz cuadrada de la frecuencia. En altas frecuencias el valor de Z_w es pequeño y el proceso de difusión figura conforme disminuye la frecuencia y es representado con una línea recta con pendiente de 45° figura 3.6b.

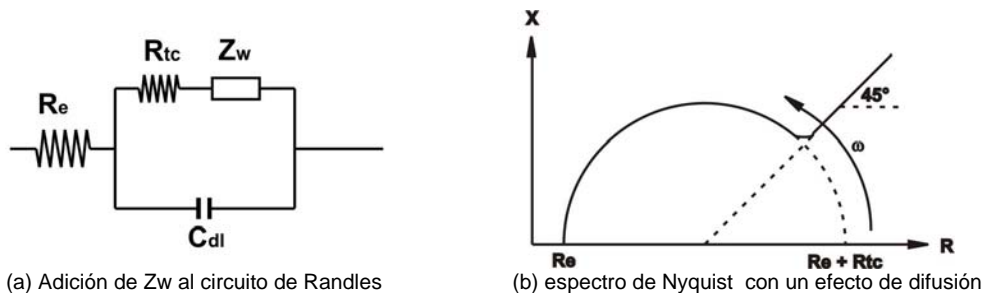


Figura 3.6.

(a) Adición de Z_w al circuito de Randles

(b) espectro de Nyquist con un efecto de difusión

Para un proceso de corrosión más complejo, el espectro de impedancias presentará fuertes desviaciones respecto a los circuitos equivalentes presentados, por lo que se debe encontrar un circuito equivalente capaz de reproducir la respuesta y justificarla, ya que puede suceder que distintos circuitos produzcan la misma respuesta de impedancia, por lo que se debe tener conocimiento del sistema que se está analizando, junto con los valores obtenidos por EIS para poder eliminar las configuraciones menos probables [36].

4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de este trabajo de investigación, consistió en determinar la velocidad de corrosión (V_{corr}) del acero estructural SAE 1010, sumergido en tres diferentes medios bióticos (en presencia de bacterias) y uno abiótico (ausencia de bacterias), a una temperatura de 37° C en un lapso de 48 horas y 27 días, mediante el uso técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización (R_p) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). En los sistemas bióticos, se construyen las curvas de crecimiento microbiano. La finalidad es encontrar las correlaciones resultantes entre el crecimiento microbiano y las V_{corr} correspondientes. Se realizó el reconocimiento metalográfico del acero, antes y después de cada prueba con la ayuda del microscopio electrónico de barrido (*MEB*), visualizando el tipo de daño ocasionado por la carga microbiana o el medio de cultivo.

Se estudiaron tres cargas microbianas, una de ellas es un consorcio bacteriano procedente de una muestra de agua tomada en la zona de chinampas, ubicado en Xochimilco, Distrito Federal. En el Instituto de Ciencias Biomédicas de la Universidad Nacional Autónoma de México, se realizaron las pruebas correspondientes, para certificar la participación de éstas en el proceso de corrosión en el acero SAE 1010 y determinaron una temperatura óptima de crecimiento de 37° C. Fueron estudiadas otras dos bacterias¹ (33 *sp.* y 25 *sp.*), aisladas de mencionado consorcio, con la finalidad de ver el efecto de cada una de ellas en el proceso de corrosión.

De acuerdo a lo anterior, el desarrollo experimental se estructuró de la siguiente manera:

4.1 Caracterización del acero SAE 1010.

- 4.1.1 Corte y preparación de las probetas
- 4.1.2 Caracterización metalográfica

4.2 Estudio electroquímico en presencia y ausencia de bacterias

- 4.2.1 Preparación de la celda electroquímica
- 4.2.2 Sistema de Control para la temperatura
- 4.2.3 Evaluación electroquímica
 - Resistencia a la polarización
 - Espectroscopia de impedancia electroquímica
 - Programación del equipo

¹ (bacterias que aún no han sido identificadas)

4.3 Conteo bacteriano y construcción de la curva de crecimiento

4.3.1 Preparación del agua de dilución y medio de cultivo

4.3.2 Construcción de la curva de crecimiento.

4.3.3 Esterilización del material y reactivos

Lo anterior se esquematiza en el diagrama de flujo de la figura 4.1

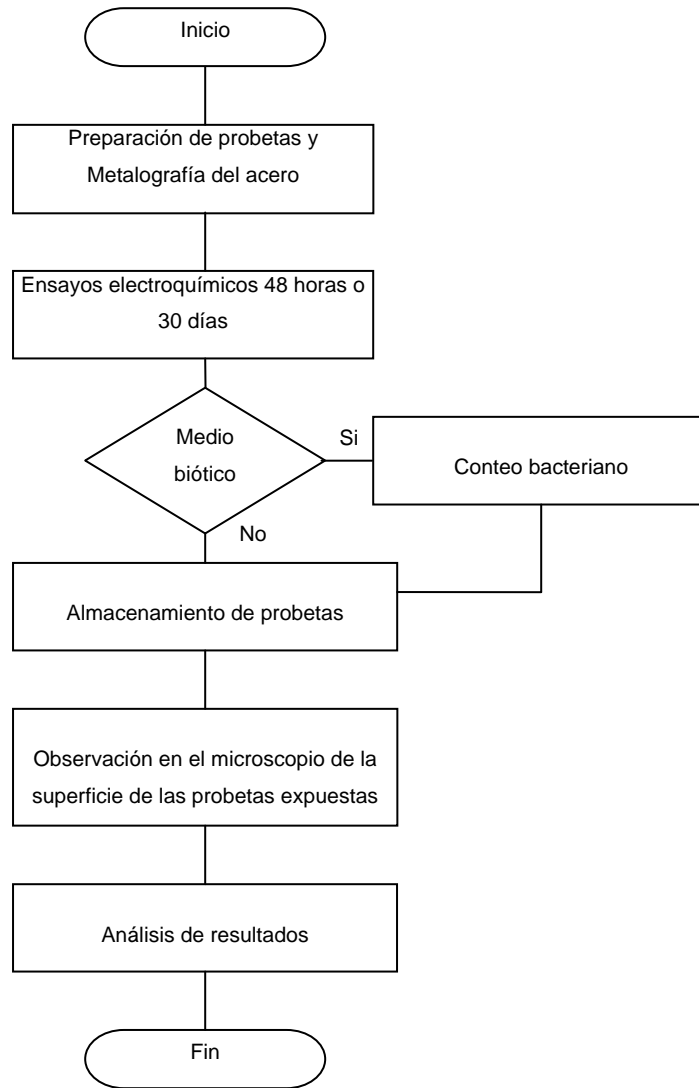


Figura 4.1. Diagrama de flujo de la estructura del desarrollo experimental

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO SAE 1010

4.1.1 CORTE Y PREPARACIÓN DE PROBETAS:

Para las dimensiones de fabricación de las probetas, se consideró el diámetro de la boquilla de la celda electroquímica (matraz de cinco bocas), por lo que se optó por una sección transversal cuadrada, con una longitud de 1.5 cm por lado y 1 cm de altura, como se indica en la figura 4.1.

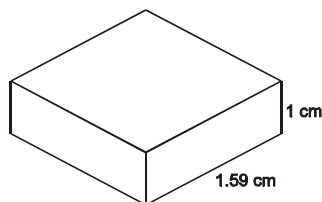


Figura 4.1 Forma y dimensiones del electrodo

La cara expuesta al medio corrosivo de la probeta se desbastó y se pulió con un acabado superficial a espejo, esto debido a que es más difícil que se presente la nucleación de picaduras, además de eliminar los defectos superficiales macroscópicos. Con la disminución de la rugosidad, se descartan micro zonas donde pueda existir estancamiento de nutrientes y en consecuencia posibles sitios de un desarrollo bacteriano local.

Para el cuidado de las probetas antes y después de los ensayos, se almacenaron en un desecador de vidrio, marca PYREX, conteniendo sílica gel como absorbedor de humedad.

Se cortaron 18 cm de cable calibre 12 AWG, soldándolos con estaño en un extremo de cada probeta, las que se colocaron verticalmente dentro de un molde estándar, asegurando que queden centrados en la sección transversal del molde. Se vació resina poliéster en una proporción de 10 ml de resina por 8 gotas de catalizador, evitando la formación de burbujas de aire en la mezcla, esperando hasta que la resina fragüe y así poder retirar el molde.

Después de haber montado las probetas, se procedió a desbastar con lija la superficie de cada una de ellas, en el siguiente orden: lija No. 240, 320, 400 y 600. Para el acabado a espejo se usó un paño fino para pulido, utilizando alumina de $1\ \mu\text{m}$ de tamaño de partícula como abrasivo y posteriormente alumina de $0.05\ \mu\text{m}$ para obtener un mejor acabado a espejo. Todas las probetas se limpiaron con alcohol y fueron secadas con aire seco, cubriéndola posteriormente con un algodón, fijándolo con adhesivo, y almacenándolas en el desecador.

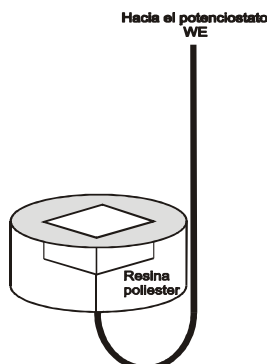


Figura 4.2 Probeta montada en resina poliéster

4.1.2 CARACTERIZACIÓN METALGRÁFICA DEL ACERO SAE 1010

La caracterización metalográfica se efectuó siguiendo el procedimiento estándar para aceros de bajo carbono, atacando químicamente con NITAL 3 (solución de HNO_3 -3% $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$) y fotografiando en el microscopio metalográfico la microestructura del acero.

4.2 ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS:

4.2.1 PREPARACIÓN DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA

Se estudiaron los sistemas electroquímicos con medio biótico y abiótico. Para el primer caso, se designa una *celda de trabajo* que contiene el medio de cultivo, además de la carga microbiana a estudiar. En esta celda se evaluaron las V_{corr} y el conteo bacteriano tomando muestras de un mililitro (*alícuota*) del medio. Para el caso abiótico se diseña una *celda de control* que contiene únicamente el medio de cultivo, y sirve para determinar las V_{corr} producido por éste.

Con lo que respecta al tiempo, se estudiaron el comportamiento electroquímico de los diferentes sistemas en un periodo de 48 horas y 30 días. Para el primer caso se empleó un matraz de cinco bocas (ver figura 4.3) en donde se vertió el medio de cultivo con o sin bacterias. Los electrodos de trabajo, referencia y auxiliar, y el termómetro fueron distribuidos en cuatro de las cinco boquillas de la celda. La quinta boquilla, se usó para realizar el muestreo para la construcción de la curva de crecimiento, la que fue cerrada con un tapón hecho de algodón y gasa estéril (torunda) para evitar la contaminación del medio. Las mediciones electroquímicas se hicieron en intervalos de 2 horas.

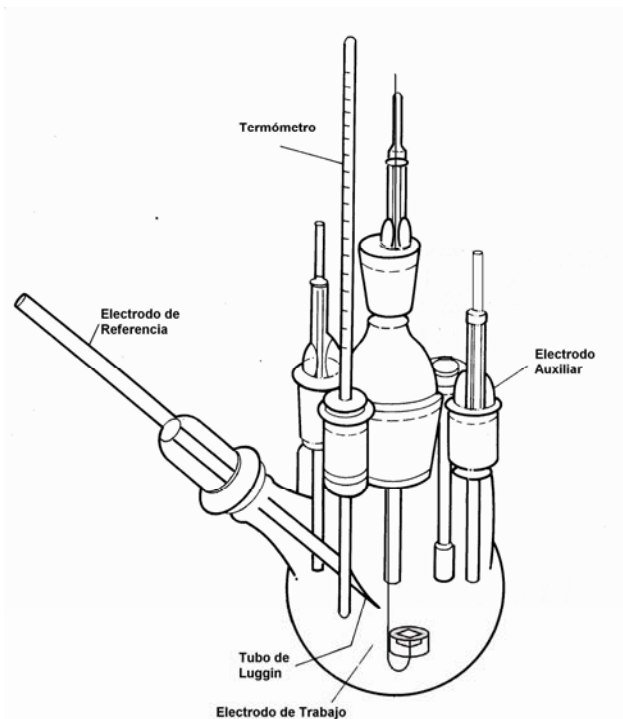


Figura 4.3 Celda electroquímica para las pruebas de 48 horas

Para las pruebas de 30 días se hicieron mediciones los días 1, 2, 4, 7, 10, 15, 22, 30. Se emplearon matraces erlenmeyer de 250 ml, conteniendo el medio de cultivo y las probetas de acero SAE 1010 previamente esterilizados, para el caso biótico se le agregó la carga microbiana. Fueron introducidos en una incubadora a una temperatura de 37°C, retirados el día del ensayo correspondiente, inmediatamente se vertió el líquido y colocó la probeta en una celda como se presenta en la figura 4.4.

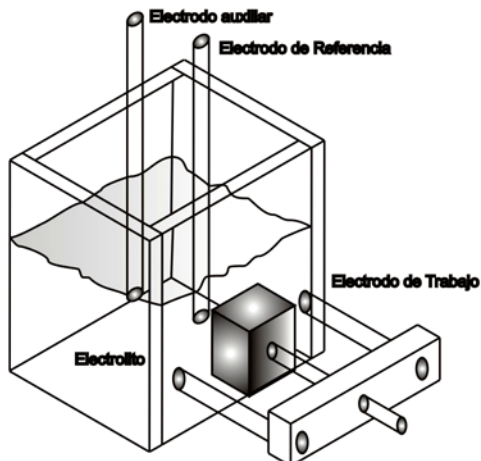


Figura 4.4 Celda empleada para las prueba de 30 días

4.2.2 SISTEMA DE CONTROL DE TEMPERATURA

Para las pruebas de 48 horas y de 30 días, se diseñaron dos diferentes sistemas de control de temperatura (37 °C). Para 48 horas, se empleó un baño con recirculación de agua, calentado por resistencias eléctricas, controladas por un potenciómetro y un termóstato que permiten el control de la temperatura del agua. Se usó un contenedor como receptáculo de la celda electroquímica, hecho de un aislante térmico (unicel) para minimizar las pérdidas de calor a través de las paredes de este. Con la ayuda de un termómetro colocado cerca de la zona de interés, se controla la temperatura deseada, ajustando el potenciómetro el paso de la corriente en las resistencias. Este sistema se muestra en la figura 4.5

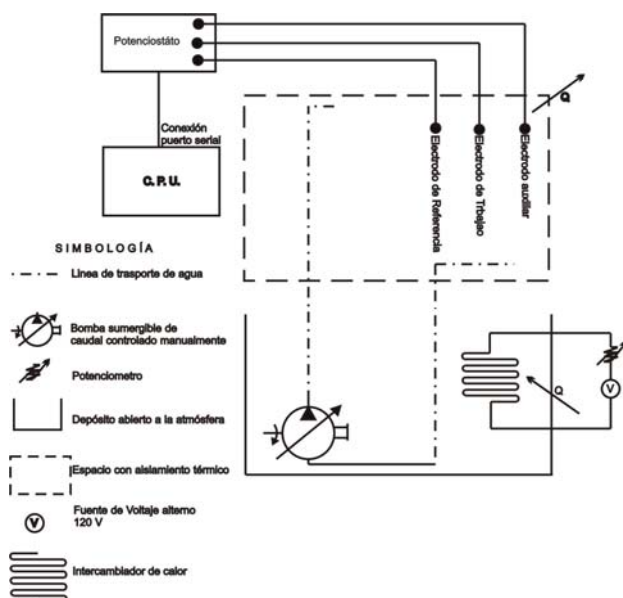


Figura 4.5 Sistema de control de temperatura para las pruebas de 48 horas

En la prueba de 30 días se empleó un foco de 150 W como sistema de calentamiento, colocado dentro de una caja de cartón con el suficiente espacio para colocar la celda y maniobrar dentro de ella. La temperatura fue controlada con un termómetro situado cerca de la celda y un dimmer electrónico, que varía la intensidad de luz del foco y así la temperatura dentro de la caja. Esto se muestra en la figura 4.6.

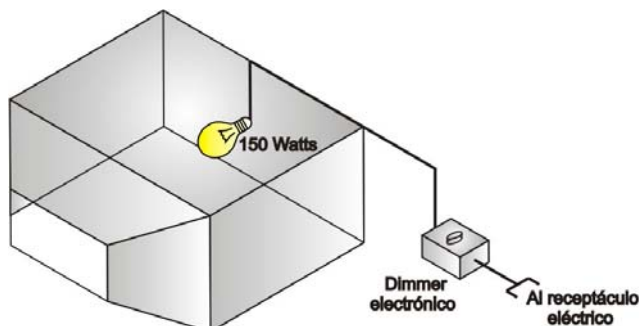


Figura 4.6 Sistema de control de temperatura para las pruebas de 30 días

4.2.3 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA:

En los estudios electroquímicos, se ocupó un electrodo de referencia de calomel saturado (Hg/Hg_2Cl_2 , KCl sat.), y como electrodo auxiliar grafito de alta pureza. Se empleó un potencióstato GILL 802 ACM Instruments, con interfase electrónica a una computadora personal, para el registro y procesamiento de datos por medio del software ACM Instruments.

De acuerdo a la norma ASTM G102-89, antes de realizar los ensayos electroquímicos, se esperó la estabilización del potencial de corrosión (E_{corr}) mediante su monitoreo durante 55 min. Inmediatamente se efectuó el ensayo de EIS aplicando un barrido de frecuencias de 10^5 Hz a 10^{-1} Hz, con una amplitud del voltaje de 10 mV. Con los resultados obtenidos de impedancia y ángulo de fase, se elaboraron los correspondientes diagramas de Nyquist y Bode.

Debido a la baja perturbación que un ensayo de EIS ocasiona en el sistema electroquímico, se esperó 10 minutos para la estabilización de E_{corr} y así realizar el ensayo de resistencia a la polarización siguiendo el procedimiento que indica la norma ASTM G59 – 91. La velocidad de barrido aplicada a la celda electroquímica fue de 10 mV / min, con un barrido de 20 mV catódicos a 20mV anódicos con respecto a E_{corr} obtenido en la estabilización. Los resultados obtenidos de corriente y potencial fueron registrados y guardados para su posterior procesamiento gráfico.

La programación del equipo se efectuó con la ayuda del software ACM Instruments.

- Para el monitoreo de E_{corr} (OCP), se usó la utilidad *current and voltage / time*, registrando y almacenando el potencial cada segundo durante 55 minutos.
- La prueba de EIS, se programó con la utilidad *AC impedance*, introduciendo los parámetros especificados anteriormente.
- Seguidamente se consideró una pausa de 10 minutos para la estabilización del sistema.
- Con la utilidad *Long term – LRP sweep*, se programó la prueba de resistencia a la polarización.

Los pasos anteriores se visualizan en la figura 4.7a, 4.7b, 4.7c, 4.7d:

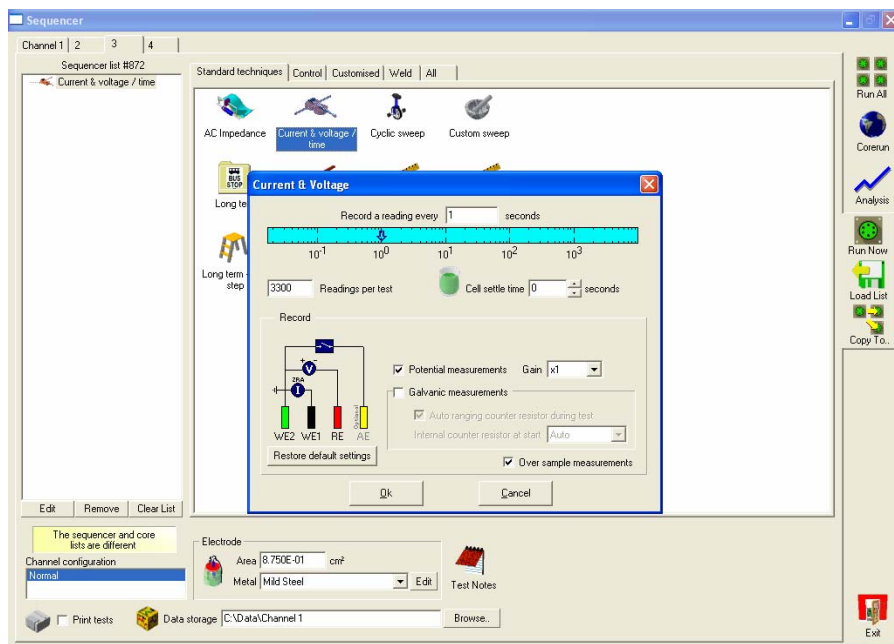


Figura 4.7a Programación para el monitoreo del OCP

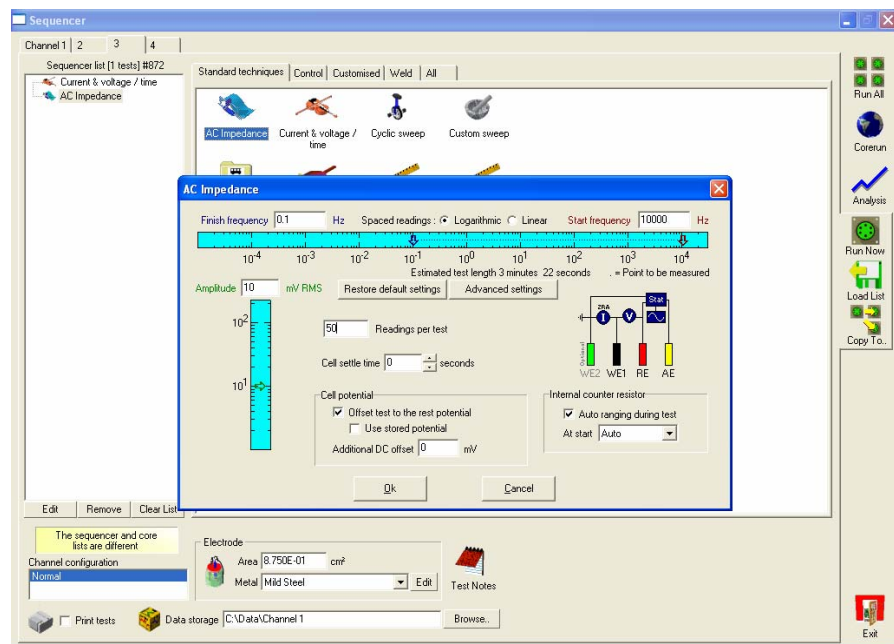


Figura 4.7b Programación para la prueba de EIS

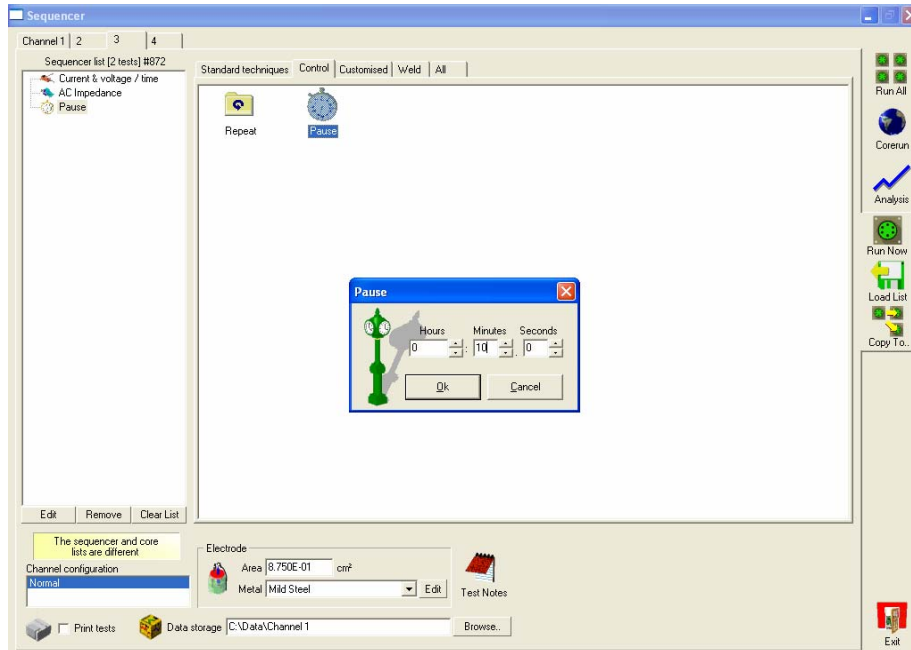


Figura 4.7b Programando una pausa

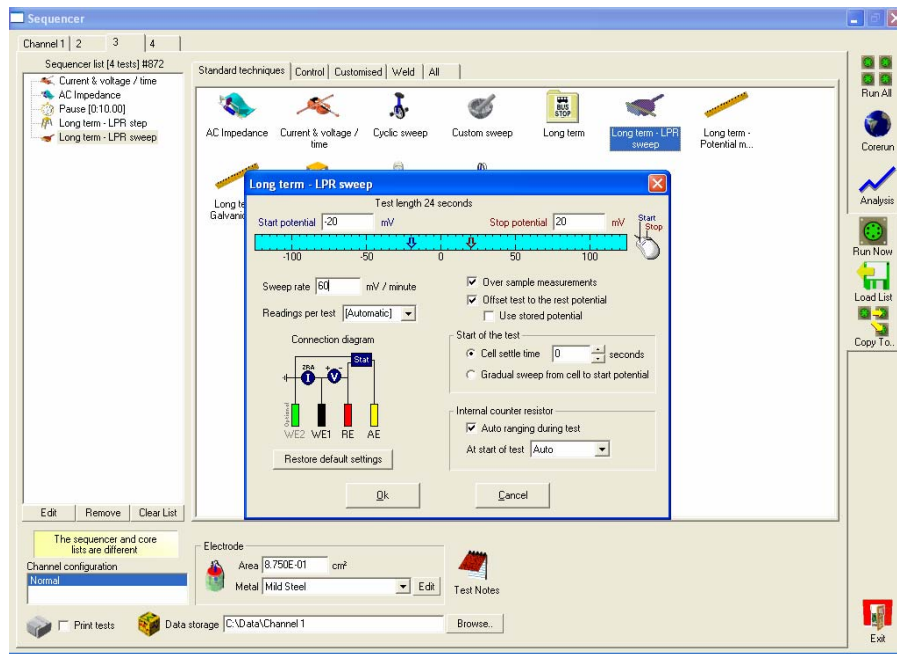


Figura 4.7d Programación del ensayo de Rp.

4.3 ESTUDIO MICROBIOLÓGICO:

4.3.1 PREPARACIÓN DEL MEDIO DE CULTIVO Y AGUA DE DILUCIÓN

El medio de cultivo empleado fue el recomendado por la NACE (National Association of Corrosion Engineers) para el crecimiento de bacterias heterotróficas, conteniendo los siguientes compuestos y cantidades:

Compuesto	Cantidad
Citrato Férrico	0.10 gr
Extracto de levadura	3 gr
Peptona	5 gr
MgCl ₂	8.8 gr
Na ₂ SO ₄	3.3 gr
CaCl ₂	1.8 gr
KCl	0.6 gr
NaCl	19.5 gr
NaHCO ₃	0.16 gr
Agar	15 gr
Agua destilada	1000 ml
pH	8

Tabla 4.1 Medio de cultivo recomendado por la NACE para el conteo de bacterias heterotróficas

El agua de dilución fue preparada con 1 litro de agua destilada con 3 % de NaCl en peso.

El medio de cultivo y agua de dilución se prepararon, pesando los reactivos en una balanza analítica, vaciándolos en un vaso de precipitado con la cantidad de agua destilada correspondiente, agitando aproximadamente 25 min, en una parrilla magnética hasta no observar sólidos en la solución. Se agregaron 250 ml de medio de cultivo a matraces Erlenmeyer tapándolos con *torundas*, y 9 ml de agua de dilución a los tubos de ensaye roscados, asegurando hermeticidad para su esterilización.

4.3.2 CONTEO BACTERIANO Y CONSTRUCCIÓN DE CURVA DE CRECIMIENTO.

Las bacterias se contaron con la *técnica de recuento en placa*. La *técnica de recuento en placa* es un medida directa, siendo un recuento viable, esto es que solo mide las células vivas de una población, es decir, aquellas que son capaces de reproducirse. Se basa en el principio de que una única célula viva originará una colonia visible, cuando se siembre en una placa de agar.

Esta técnica consiste en diluir de manera seriada, transfiriendo 1 ml de la muestra a un tubo de ensaye con 9ml agua de dilución estéril, mezclando adecuadamente. Después de la última dilución se vierte 0.1 ml en una placa de petri, mezclado con 15 ml de agar nutritivo, extendiéndolo bien en toda la superficie con un asa de cultivo. A continuación la placa debe ser introducida en una incubadora para el desarrollo de las células. Una vez que se han formado colonias visibles, por lo general después de 24 horas, se hace el conteo de colonias en las placas. Las placas que tienen entre 30 y 300 colonias ofrecen una buena relación entre la rapidez de recuento y la precisión en el resultado obtenido. El número de colonias de una placa, junto con la dilución de la muestra que se inoculó en ella, permite calcular la concentración de células presentes en la muestra original.

Los conteos fueron realizados los días 1, 2, 4, 7, 10, 15, 22, 30 para las pruebas de 30 días. En el estudio de 48 horas se efectuó el conteo las horas 1, 2, 4, 8, 12, 24, 28, 32, 48.

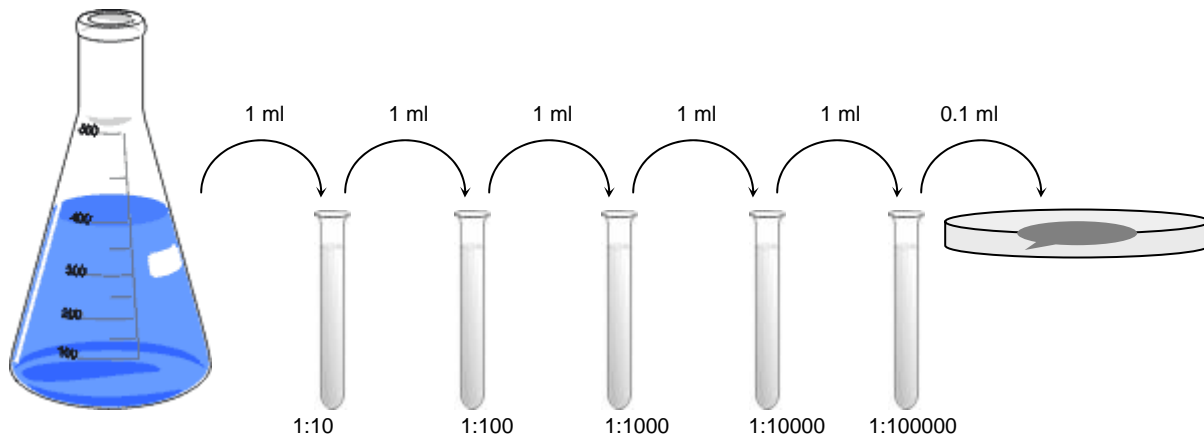


Figura 4.8 Representación gráfica de las diluciones para el conteo en placa

4.3.3 ESTERILIZACIÓN DE MATERIAL Y REACTIVOS:

Antes de colocar en las celdas y realizar cualquier estudio, se esterilizaron por medio de calor húmedo usando una autoclave, durante un tiempo de exposición de 15 minutos a una presión de 15 psi, una temperatura de 121 ° C, tubos de ensayo roscados conteniendo *agua de dilución*, *medio nutritivo para siembra*, puntas de micropipeta y matraces con medio de cultivo. Las probetas montadas y pulidas, termómetro, electrodos de referencia y auxiliar se esterilizaron sumergiéndolos durante 5 minutos, en una solución de cloruro de Benzalconio como esterilizador en frío y nitrito de sodio como inhibidor de corrosión en aceros.

Para evitar la contaminación de las pruebas, se debe trabajar bajo la campana de flujo laminar, de lo contrario utilizar un mechero de Bunsen y ocupando en todo momento un espacio al menos de **10 cm** alrededor del mismo. Así también evitar entradas de aire que puedan contaminar la zona de trabajo, utilizando un espacio cerrado que solo permita maniobrar con el material y equipo utilizado.

5 OBSERVACION Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

En este capítulo se presentan y analizan las graficas correspondientes a las curvas de crecimiento microbiano, resistencia a la polarización y potencial de corrosión y su relación entre estos parámetros para las diferentes pruebas especificadas en el desarrollo experimental de este trabajo.

5.1 CARACTERIZACIÓN METALOGRAFICA DEL ACERO

La metalografía del acero empleado se realizó por medio del microscopio electrónico de barrido (MEB) a 100 y 1000 aumentos.

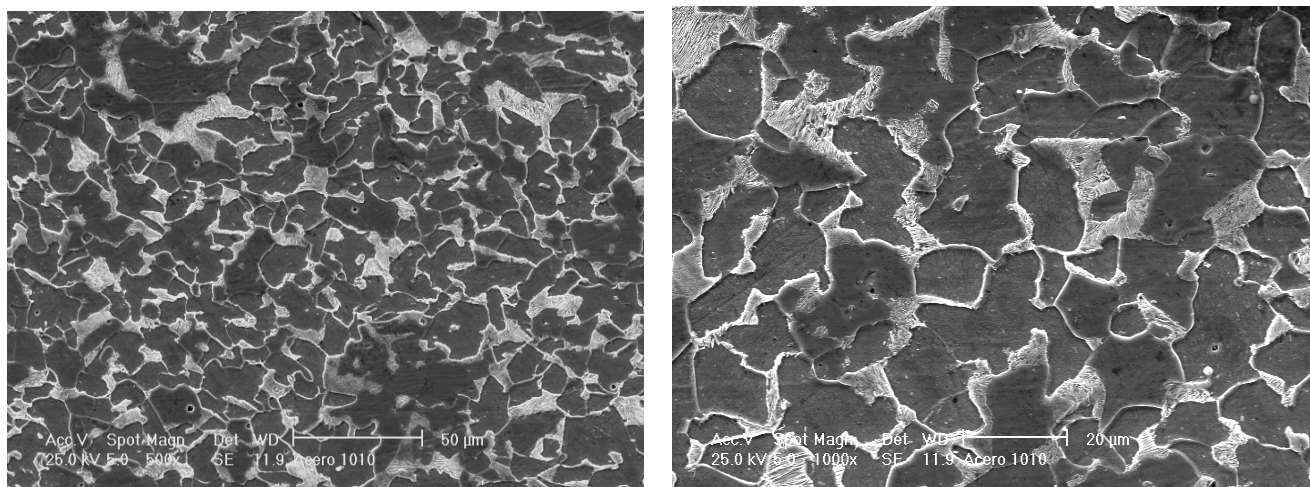


Figura 5.1 Microestructura del acero SAE 1010 en aumentos de 100x y 1000x

En la figura 5.1 se distingue la fase perlítica (fase blanca) y ferrítica (fase oscura). En lo que respecta al tamaño de grano, este es prácticamente homogéneo (15 a 20 µm) en toda la superficie, lo que indica que el acero fue sometido a un tratamiento térmico de normalizado. También se observa la presencia de inclusiones que de acuerdo a la literatura pueden estar constituidas de azufre y manganeso [40].

La determinación de la composición química del acero en estudio, se realizó mediante la técnica de espectrofotometría de emisión óptica por chispa, obteniendo resultados que se indican en la tabla 5.1.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	Fe
0.2249	0.1778	0.680	0.0093	0.0207	0.0798	0.0435	0.0759	0.0083	0.0117	0.3382	98.3

Tabla 5.1 Composición química del acero empleado

De acuerdo a la nomenclatura usada por SAE (Society of Automotive Engineers) el acero 1010 es sin aleación con 0.10 – 0.13 % de carbono, 0.3 – 0.6 % Mn, 0.030 P y 0.035 S. El acero empleado en este trabajo de investigación de acuerdo al proveedor son soleras de acero SAE 1010; la composición química resultante revela que el porcentaje de carbono es mayor al especificado por la SAE; sin embargo el acero es de bajo carbono y sigue siendo objeto de estudio en este trabajo de investigación.

5.2 CURVAS DE CRECIMIENTO MICROBIANO

En la figura 5.2 se muestran las curvas de crecimiento obtenidas para el consorcio microbiano, bacterias 33 sp. y 25 sp., durante un periodo de exposición de 30 días y una temperatura de 37°C, en las que se presenta la fase de crecimiento exponencial, estacionaria y de muerte celular, concordando con lo citado en el literatura [19], [14].

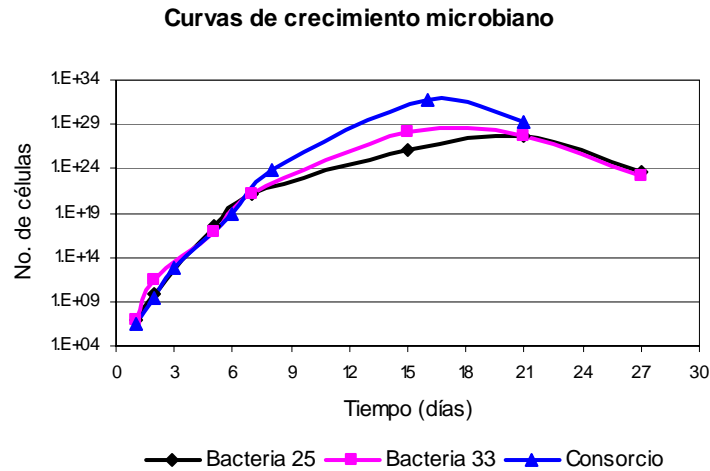


Figura 5.2. Curvas de crecimiento microbiano resultantes para un tiempo de 30 días

En los primeros 7 días, se observa que los tres sistemas tienen un comportamiento similar, tanto en número de células y en la velocidad de crecimiento. A partir de este día, las diferentes pendientes en cada sistema indican distintas velocidades de crecimiento. La fase estacionaria se alcanza entre los días 13 y 15 para los tres sistemas, con mayor número de células en el consorcio microbiano, seguido por la bacteria 33 sp y 25 sp. El consorcio microbiano y la bacteria 33 sp presentan la fase de muerte celular cerca a los 19 días, mientras que para la bacteria 25 sp. esta fase se presenta alrededor de 22 días.

Las curvas resultantes de los recuentos realizados en las pruebas de 48 horas, se muestran en la figura 5.3 en la que se logra observar la fase de retardo (lag) y la fase exponencial.

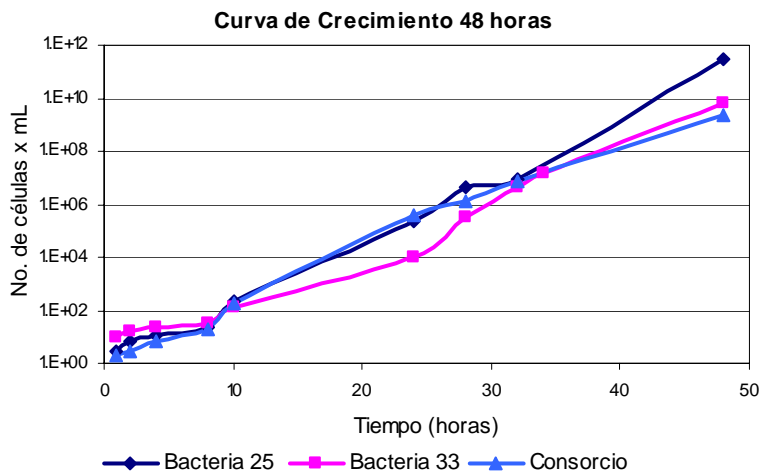


Figura 5.3. Curvas de crecimiento microbiano en un lapso de 48 horas

Para los tres sistemas estudiados la fase de retardo tiene una duración aproximada de 8 a 10 horas. El comportamiento de la fase exponencial es prácticamente el mismo para cada uno de los microorganismos, corroborando y coincidiendo con los resultados obtenidos en la prueba de 30 días.

5.3 POTENCIAL DE CORROSIÓN

Los valores de E_{corr} obtenidos en las pruebas de 30 días y 48 horas se presentan en la figura 5.4 y 5.5 respectivamente, para las pruebas de trabajo (biótico) y de control (abiótico).

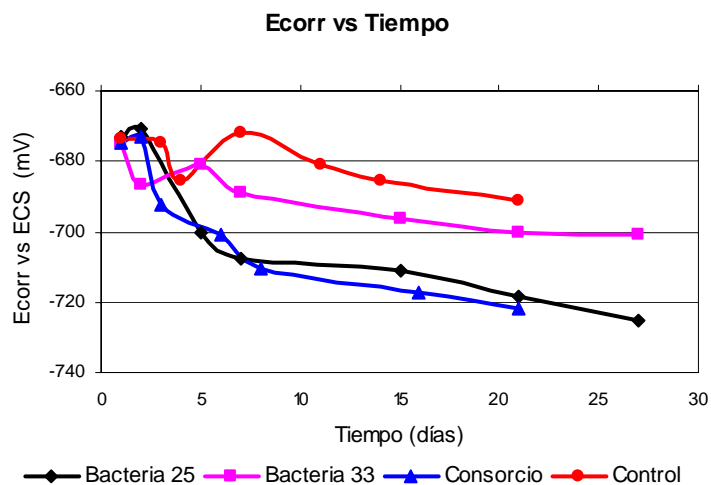


Figura 5.4. Gráfica de los E_{corr} obtenidos durante 30 días de exposición

El comportamiento de E_{corr} para el consorcio microbiano y bacteria 25 sp son similares en los primeros 7 días; en los dos sistemas restantes se tienen comportamientos diferentes. Después de este día la tendencia de los sistemas es a disminuir, la similitud de las pendientes indica prácticamente una misma velocidad de cambio, con valores de E_{corr} en el siguiente orden descendente: prueba de control, bacteria 33 sp, bacteria 25 sp y consorcio microbiano.

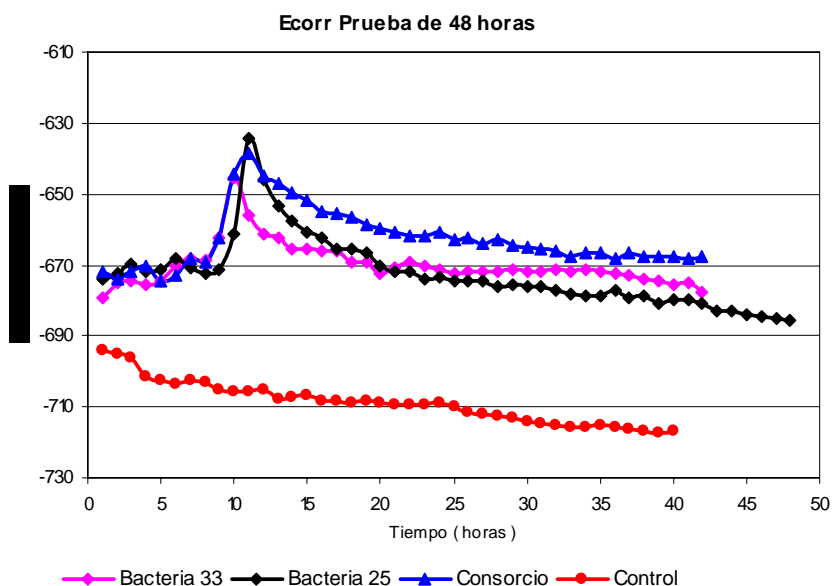


Figura 5.5. Gráfica de los E_{corr} obtenidos durante 48 horas de exposición

En la figura 5.5 se muestran los valores de E_{corr} obtenidos durante 48 de exposición, en la que se aprecia para los tres sistemas bióticos, un aumento abrupto de los valores de E_{corr} cerca de 8 a 10 horas, llegando a un valor máximo y disminuyendo con rapidez hasta alcanzar una velocidad de cambio prácticamente constante. La prueba de control tiene una ligera disminución en los valores de E_{corr} durante las 48 horas sin mostrar cambios abruptos.

5.4 RESISTENCIA A LA TRANSFERENCIA DE CARGA

Debido a que la obtención de las pendientes de Tafel implica la modificación de la superficie expuesta, se presentan los valores de resistencia a la transferencia de carga, que de acuerdo a la ecuación de Stern - Gery (ec. 3.7) es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión y de esta manera se relacionan los comportamientos de estos dos parámetros.

Los valores de R_{tc} obtenidos en las pruebas de 30 días y 48 horas se presentan en la figura 5.6 y 5.7 respectivamente, para las pruebas de control y de trabajo.

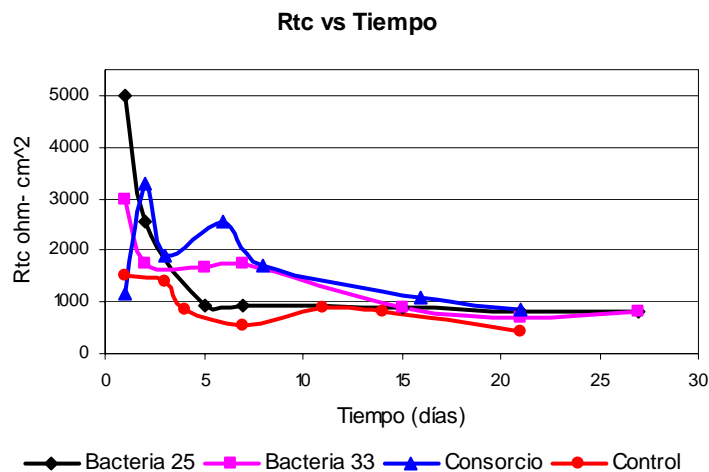


Figura 5.6 Comportamiento de R_{tc} para los diferentes sistemas durante 30 días

En las pruebas de 30 días, los resultados de R_{tc} durante los primeros 7 días presentan comportamientos diferentes para cada uno de los sistemas, con aumentos y disminuciones en diferentes instantes. Después de este día se observa una tendencia a disminuir gradualmente para los tres sistemas, hasta llegar al día 15 donde tienden a un mismo valor de R_{tc} . A partir del día 3, los valores de R_{tc} de la prueba de control son menores que los registrados en los demás sistemas, en contraparte los valores de este parámetro para el consorcio microbiano son mayores con respecto a los otros sistemas.

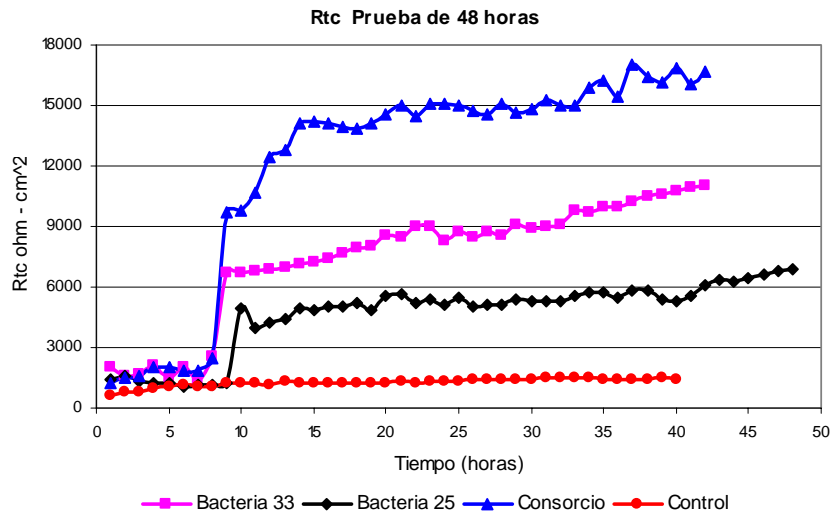


Figura 5.7. Gráfica de R_{tc} para los diferentes sistemas, en las pruebas de 48 horas

En la figura 5.7 se observa que alrededor de 8 a 10 horas de prueba en los sistemas bióticos hay un aumento abrupto de R_{tc} hasta alcanzar un valor en el que se presenta una velocidad de aumento uniforme para todos los sistemas. La prueba de control tiene un ligero aumento en los valores de R_{tc} durante las 48 horas sin mostrar cambios abruptos.

5.5 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En base a los resultados obtenidos se plantean los siguientes puntos de discusión:

- Análisis comparativo entre los diferentes sistemas en estudio
- Influencia del crecimiento bacteriano en la R_{tc}
- Relación de E_{corr} y R_{Tc}
- Conclusión y recomendaciones

5.5.1 ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS DIFERENTES SISTEMAS EN ESTUDIO

La presencia de la fase de muerte en una curva de crecimiento se presenta esencialmente cuando la cantidad de nutrientes contenidos en el medio de cultivo, no es suficiente para satisfacer en su totalidad las necesidades metabólicas de los microorganismos presentes durante la fase estacionaria. Por esta razón es que la fase de muerte se presenta antes en el consorcio microbiano que las otras dos bacterias, debido a un mayor número de células durante la fase estacionaria, y como resultado un mayor consumo de nutrientes y así una pronta muerte celular. De igual manera para la bacteria 25 sp. la fase de muerte se presenta en un tiempo mas prolongado (con respecto a los demás sistemas), debido a un menor número de células durante la fase estacionaria.

Con respecto a la comparación entre las Velocidades de corrosión para los diferentes sistemas durante la prueba de 48 horas, empleando la relación que proporciona la ecuación de Stern – Geary, se presentaron

menores velocidades de corrosión en el consorcio microbiano, seguido por la bacteria 33 y por último la bacteria 25. Sin embargo, la prueba de control resultó con las mayores velocidades de corrosión para el acero empleado durante el mencionado tiempo de exposición.

En la prueba de 30 días, las velocidades de corrosión resultantes para el consorcio microbiano son menores con respecto a los otros sistemas durante todo el tiempo de exposición. En contraste, las velocidades de corrosión en la prueba de control son mayores, lo que indica que este medio es más agresivo para el acero que los sistemas bióticos durante el periodo estudiado, esto ratifica los resultados obtenidos en la prueba de 48 horas.

5.5.2 INFLUENCIA DEL CRECIMIENTO BACTERIANO EN LA RTC

En las figuras 5.8a, 5.8b y 5.8c se muestran las graficas del efecto del crecimiento bacteriano sobre la resistencia a la transferencia de carga para las pruebas de 48 horas y 30 días de los diferentes sistemas bióticos.

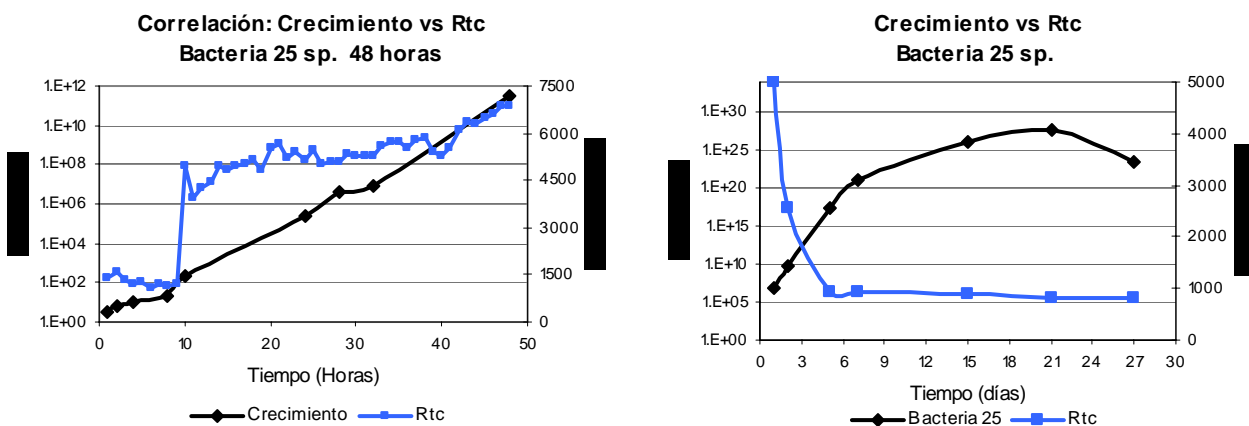


Figura 5.8 a Relación entre el crecimiento microbiano y Rtc (bacteria 25 sp.)

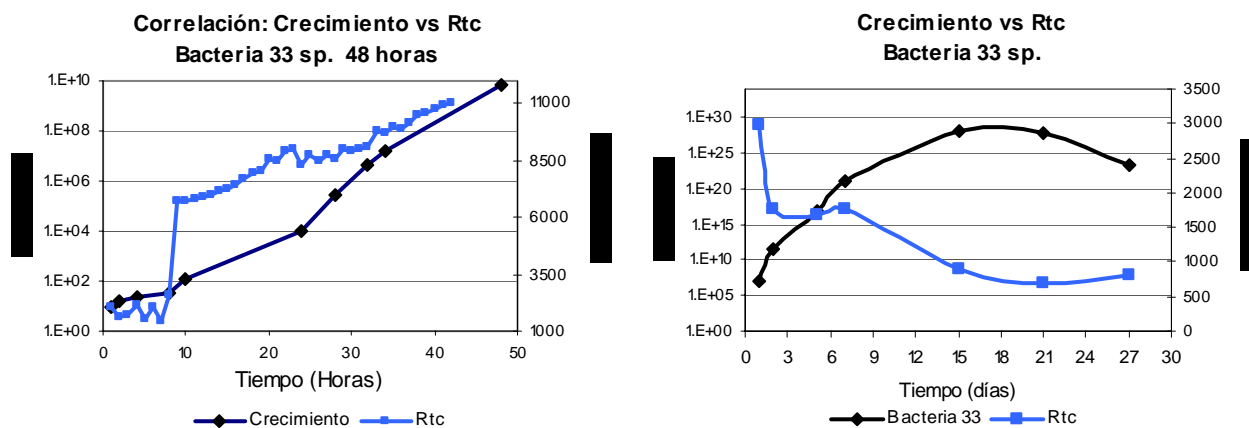


Figura 5.8 b Relación entre el crecimiento microbiano y Rtc (bacteria 33 sp.)

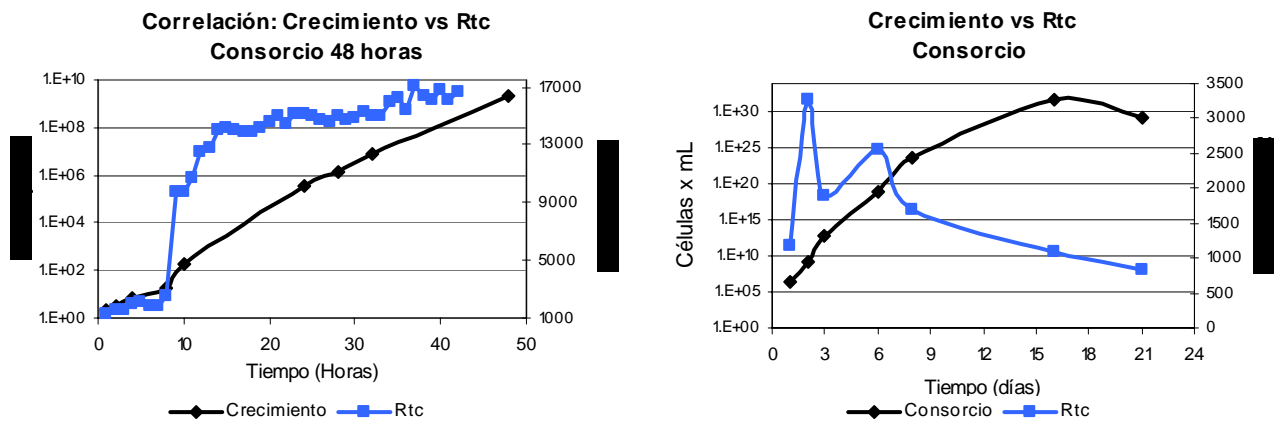


Figura 5.8 c Relación entre el crecimiento microbiano y Rtc (Consorcio microbiano)

En las figuras 5.8a, 5.8b y 5.8c que corresponden al periodo de 48 horas, se observa para los tres sistemas, que el aumento abrupto en los valores de Rtc sucede en el mismo instante que el cambio de fase de retardo a exponencial en la curva de crecimiento, así también un aumento en el número de bacterias corresponde a una disminución en las velocidades de corrosión. Esta disminución **se supone** que es debido a una caída en la concentración de oxígeno en el medio, consecuencia de la respiración microbiana, esto es, que mayor cantidad de células, un mayor consumo de oxígeno y así menores velocidades de corrosión.

Las gráficas de las figuras 5.8a, 5.8b y 5.8c que corresponden a las pruebas de 30 días, muestran que un aumento en la población de las bacterias 25 sp y 33 sp., produce un aumento en las velocidades de corrosión en los tres sistemas, lo que indica un aumento gradual en la producción de metabolitos que son agresivos al material. Este mismo efecto se deja ver a partir del día 2 para el consorcio microbiano, antes de este día un aumento en el número de bacterias induce una menor velocidad de corrosión. A pesar de presentarse la fase de muerte para los tres sistemas, las velocidades de corrosión siguen disminuyendo con el tiempo, esto debido al efecto de los metabolitos remanentes y agresivos para el acero en estudio.

5.5.3 RELACIÓN ENTRE POTENCIAL DE CORROSIÓN Y RTC

En las figuras 5.9a, 5.9b y 5.9c se muestran las relaciones que existe entre Rtc y Ecorr para las pruebas de 48 horas y 30 días de los diferentes sistemas.

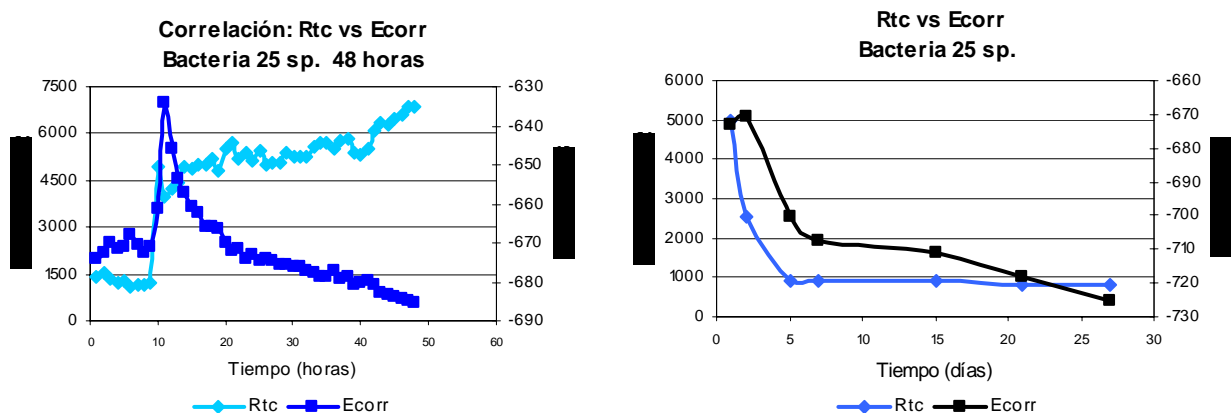


Figura 5.7. Relación entre Rtc y Ecorr mV (bacteria 25 sp.)

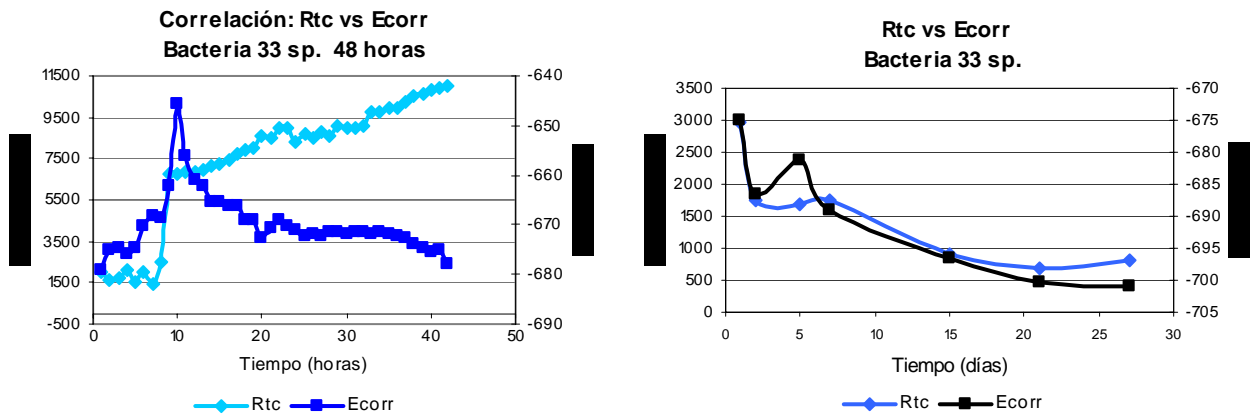


Figura 5.7. Relación entre Rtc y Ecorr mV (bacteria 33 sp.)

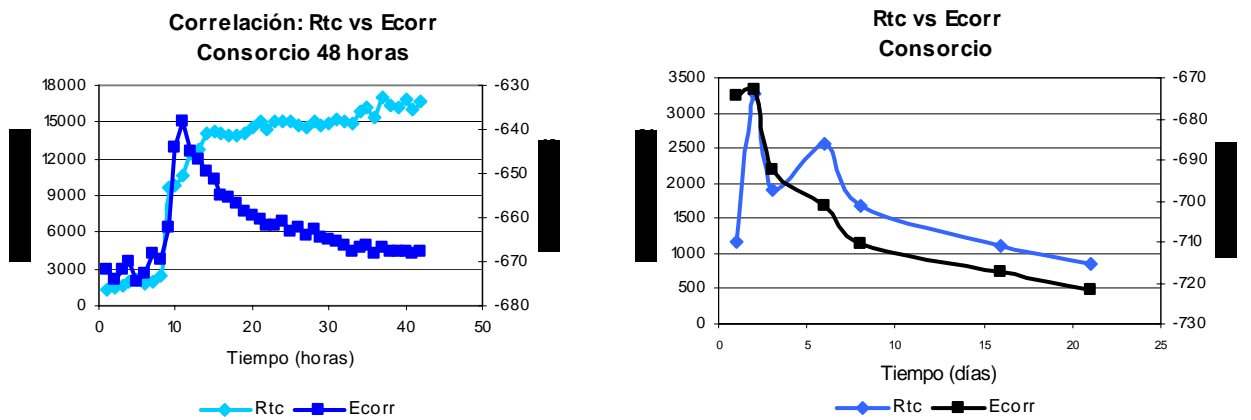


Figura 5.7. Relación entre Rtc y Ecorr mV (consorcio microbiano)

En las figuras presentadas se nota que los cambios abruptos en el potencial y velocidad de corrosión ocurren en el mismo instante, lo que indica que el potencial de corrosión también es afectado por el cambio de fase de crecimiento de retardo a exponencial. La relación entre V_{corr} y E_{corr} después de 10 horas de exposición, es que una disminución en las velocidades de corrosión causa una disminución en los E_{corr} para los tres sistemas. Para apoyar una explicación posible de este comportamiento, se hará uso de las mediciones de pH al inicio y al final de la prueba de 48 horas que se presentan en la tabla 5.2

Microorganismo	pH inicial	pH final (48 horas)	pH final (30 días)
Consortio bacteriano	7.35	7.54	8.13
Bacteria 25 sp.	6.72	6.94	8.3
Bacteria 33 sp.	7.14	7.28	8.42

Tabla 5.2 Monitoreo del pH antes y después de las pruebas de 48 horas y 30 días

Debido a que el monitoreo del pH resultó en un tenue aumento dentro de la zona neutra, la reacción catódica queda controlada por la reducción del oxígeno. El comportamiento de diferentes sistemas bióticos durante las pruebas de 48 horas, es explicado por medio de un diagrama de Evans – Tafel como el que se muestra en la figura 5.10. Se plantea una disminución del oxígeno debido a la respiración por parte de los microorganismos, lo

que provoca una polarización catódica, esto es un cambio de pendiente en la recta catódica que induce una disminución simultánea en los valores de E_{corr} y V_{corr} .

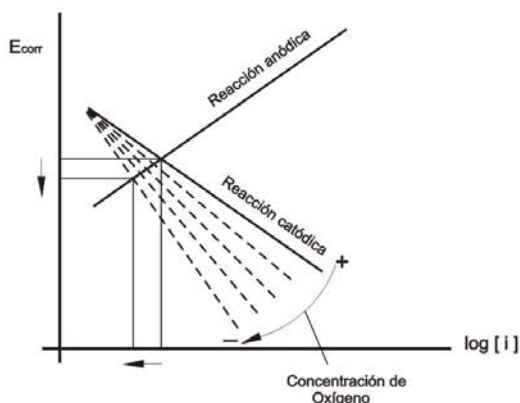


Figura 5.10 Mecanismo de polarización catódica provocado por una disminución en la concentración de oxígeno

Las graficas correspondientes para 30 días, muestran que para los tres sistemas, una disminución de E_{corr} se relaciona con un aumento en la velocidad de corrosión, opuesto a los resultados obtenidos en la prueba de 48 horas. Este comportamiento puede atribuírsele a que en determinada parte de la etapa exponencial del crecimiento bacteriano, el efecto de producción de metabolitos agresivos al acero, es mayor que el efecto de la disminución de oxígeno por parte de la respiración microbiana, hasta que el proceso corrosivo queda controlado por la producción de metabolitos y el efecto corrosivo del medio de cultivo.

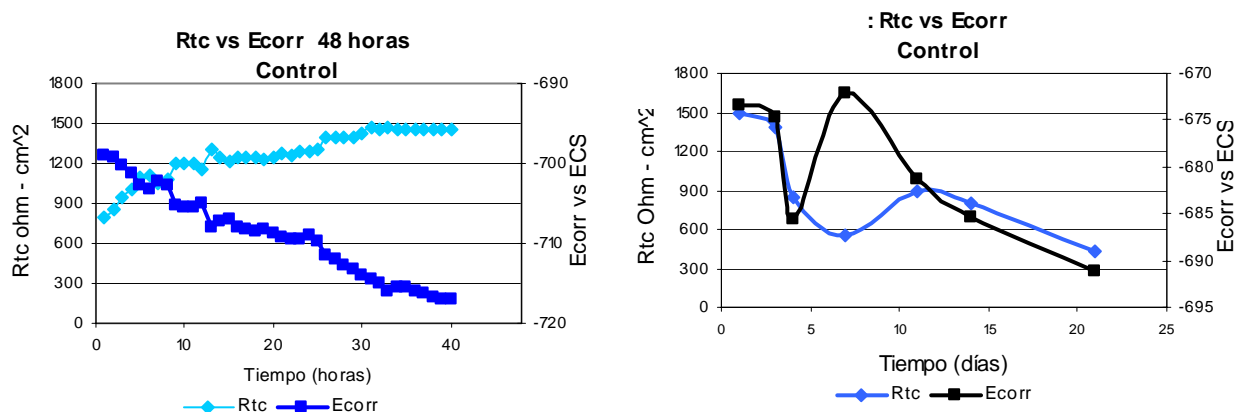


Figura 5.11. Relación entre R_{tc} y E_{corr} (mV) para la prueba de control

Por último se analiza la prueba de control, para un tiempo de 48 horas una disminución en las velocidades de corrosión le corresponde un aumento en los valores de E_{corr} , comportamiento similar a los sistemas bióticos, sin embargo con una menor disminución y valores de V_{corr} , sin presentarse cambios súbitos en ningún momento en los dos parámetros. Se plantea que debido a la ausencia de microorganismos, existe un menor consumo de oxígeno lo que provoca menores velocidades de corrosión.

En la prueba de 30 días, una disminución en el potencial de corrosión le corresponde un aumento en las velocidades de corrosión, mayores a los obtenidos en los sistemas bióticos, esto debido al alto efecto corrosivo por parte del medio de cultivo. Esto es respaldado por las observaciones hechas en el MEB en la superficie de las probetas observadas en el MEB para las probetas finales de cada uno de los sistemas estudiados que se muestran en las figuras 5.12, 5.13, 5.14 y 5.15.

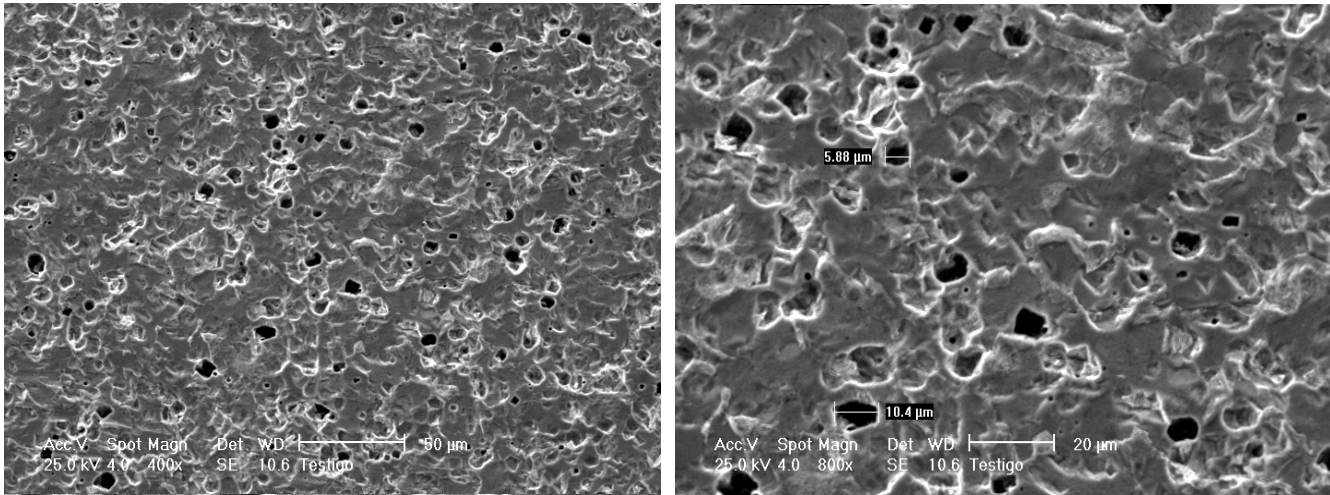


Figura 5.12. Superficie del acero después de 30 días de exposición al medio de cultivo, en aumentos de 400x y 800x

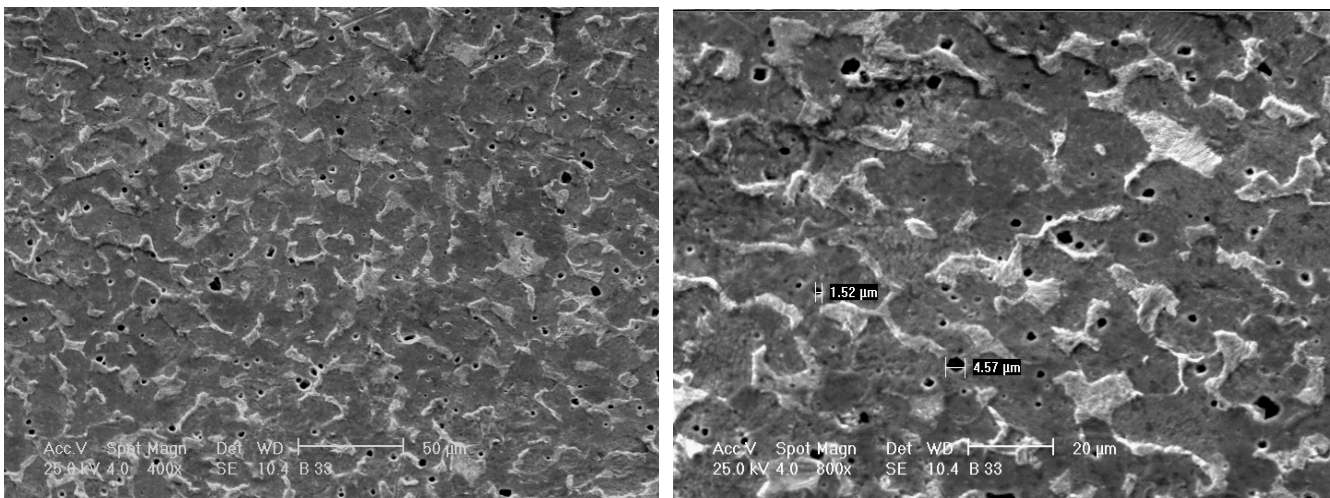


Figura 5.13. Superficie del acero después de 30 días de exposición a la bacteria 33 sp, , en aumentos de 400x y 800x

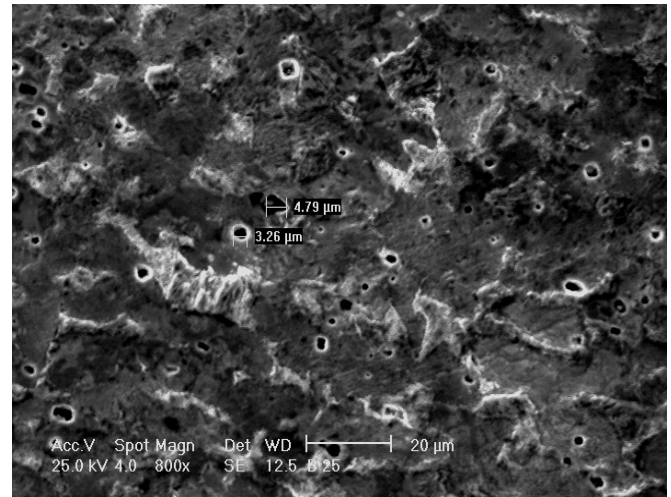
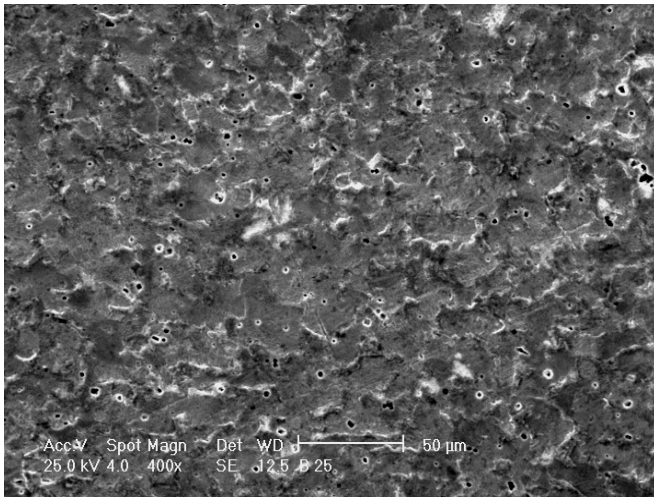


Figura 5.14. Superficie del acero después de 30 días de exposición a la bacteria 25 sp, en aumentos de 400x y 800x

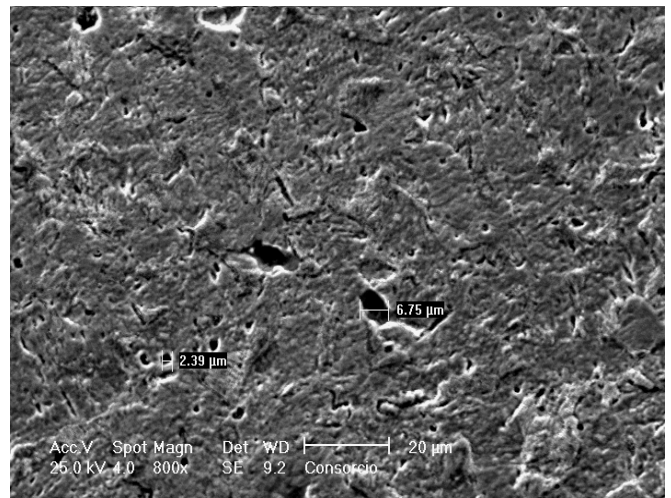
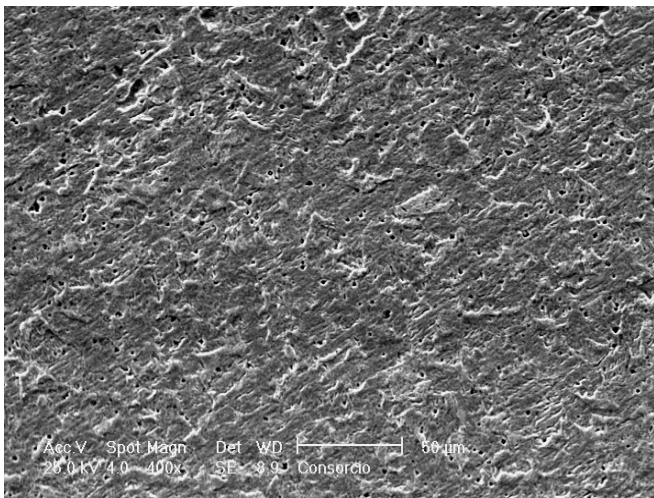


Figura 5.15. Superficie del acero después de 30 días de exposición al consorcio microbiano, en aumentos de 400x y 800x

Al comparar visualmente las figuras 5.12 con 5.13, 5.14 y 5.15, es notable que el medio de cultivo ocasionó mayores daños superficiales al material que los sistemas bióticos, provocando ataques localizados en menor densidad pero mayores en tamaño, lo que respalda los resultados obtenidos por las técnicas electroquímicas.

A pesar de no haberse realizado los ensayos correspondientes para plantear con certidumbre un mecanismo de corrosión que explique el comportamiento en los diversos sistemas estudiados en 30 días, se extrapola el siguiente planteamiento:

La iniciación de los severos daños localizados en la superficie del material en el medio abiótico, es inducido por la formación una capa pasiva en la superficie expuesta en los primeros días de exposición, que junto con la alta concentración de cloruros provocó el crecimiento de picaduras en el acero conforme transcurría el tiempo. Éste último efecto fue inhibido en los medios bióticos, debido a cualquiera de las siguientes razones:

1. El consumo de iones cloruros debido al metabolismo microbiano, necesarios para el desarrollo de los microorganismos presentes, inducen la disminución de iones cloruros en el medio y así la formación de picaduras.
2. La acción inhibidora debido a la formación de un biofilm, aislando gradualmente el contacto entre la superficie y los cloruros conforme la biopelícula aumenta en espesor, retrasando los daños localizados. Las picaduras observadas en el MEB en los sistemas bióticos se atribuyen a la generación de celdas de concentración de oxígeno (crevice corrosion), como resultado de la presencia del biofilm.
3. Las picaduras presentes en la superficie de las probetas, fueron causadas después de los 15 días de exposición, esto es, cuando las bacterias dejan de tener un efecto inhibidor donde las velocidades de corrosión son iguales a las correspondientes en el medio abiótico ver figura 5.6.

Como se ha mencionado, lo planteado anteriormente carece de bases, por lo que se necesita de análisis de composición química de los compuestos formados en la superficie del acero para las diferentes sistemas planteados y el medio acuoso circundante a las probetas, tener datos in situ de las concentraciones por debajo y en el espesor del biofilm, y conocer más acerca del metabolismo de los microorganismos estudiados.

6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES:

- Los microorganismos estudiados, necesitan aproximadamente 22 días para que completen las 4 fases características de una curva de crecimiento.
- El potencial y velocidad de corrosión son afectados abruptamente por el cambio de fase de retardo a exponencial en la curva de crecimiento en todos los sistemas bióticos estudiados.
- Durante las pruebas de 48 horas, un aumento en el número de bacterias corresponde a una disminución en la velocidad y potencial de corrosión, comportamiento que se explica en un diagrama de Evans, donde se plantea una polarización catódica que induce una disminución simultánea en los valores de E_{corr} y V_{corr} .
- Las menores velocidades de corrosión medidas durante los primeros 15 días de exposición, fueron las registradas para el consorcio microbiano, y las mayores para la prueba de control, lo que indica la acción protectora de las diferentes cargas bacterianas estudiadas durante mencionado periodo.
- El efecto corrosivo de las bacterias 25 sp. y 33 sp. es menor que la del consorcio microbiano durante los primeros 15 días de exposición estudiados.
- A partir del segundo día de exposición, un aumento en la población bacteriana produce un aumento en las velocidades de corrosión en todos los sistemas estudiados.
- La interpretación del comportamiento del potencial de corrosión debe ser apoyada por la medición de la resistencia a la transferencia de carga y viceversa.

RECOMENDACIONES:

Este trabajo es una primera aproximación de la Unidad de investigación y Asistencia Técnica en Materiales al estudio de la corrosión microbiológica, por lo que se recomienda replantear la metodología empleada, sugiriendo los siguientes puntos:

- Para la evaluación electroquímica, emplear técnicas de uso más reciente que se han sido aplicadas para el análisis de este tipo de corrosión, como lo es la técnica de ruido electroquímico, y compararlas o completarlas con las ya utilizadas.
- Emplear el hemocitómetro de Neubauer para el recuento microbiano, este es una cámara de conteo celular adaptada al microscopio de campo claro o al de contraste de fases, que mide la densidad celular en un pequeño volumen, que permite mediciones mucho más rápidas que la técnica de recuento en placas.
- El diseño y construcción de un sistema de control de temperatura más sofisticado, que incluya resistencias eléctricas que permitan una rápida y mejor distribución del calor dentro del espacio empleado, sensores de temperatura de alta precisión con interfase electrónica para una mejor control de la temperatura.
- Diseño y construcción de un sistema de recirculación de agua, para hacer evaluaciones electroquímicas, térmicas o de adherencia de un biofilm en condiciones dinámicas, simulando condiciones de campo, por ejemplo las de un intercambiador de calor.
- Plantear un mecanismo de corrosión, apoyándose en análisis de composición química de las películas formadas en la superficie metálica y de los metabolitos generados por los microorganismos.
- Emplear otros medios de cultivos que contengan cargas microbianas diferentes a las estudiadas en este trabajo, para su evaluación electroquímica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Chantereau J., "Corrosión Bacteriana", Limusa, México D.F, 1985.
2. Videla, H. A., Salvarezza, R. C., "Introducción a la corrosión microbiológica". Biblioteca Mosaico. Librería Agropecuaria, Buenos Aires, Argentina, 1984.
3. <http://www.gastechnology.org>, Reporte Anual "Microbiologically Influenced Corrosion in the Natural Gas Industry", Instituto de Investigación del Gas, Chicago IL, 1989.
4. Videla, H. A., "Manual of Biocorrosion", Lewis publisher, U. S. A., 1996.
5. <http://www.corrosioncost.com/pdf/gasliquid.pdf>, Estudio económico en líneas de transmisión, realizado por Ph. D. Neil. G. Thompson, Ohio, 2000.
6. Duquette, D. J., "Electrochemical techniques for evaluation of microbiologically influenced corrosion processes", Ed. Aquatec Química S.A., Brasil, 1996.
7. Tejada, S.L., Salas, J. M., "Glosario de términos de corrosión", Facultad de Química UNAM, México, 1995.
8. Cerrud, S., Ortiz, A., "Corrosión y Protección", UNAM Facultad de ingeniería, México, 2003.
9. Ávila, J., Genesca, J., "Más allá de la herrumbre I", Ed. Fondo de Cultura Económica, Primera edición, 1986, México.
10. Valle, M., Perez, T., "El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado", Publicaciones técnicas IMT No. 182, Querétaro, 2001.
11. <http://www.corrosion-doctors.org/>
12. Gaudy, A.F., and Gaudy, E.T., "Microbiology for environmental scientists and engineers", Mc graw Hill, New York, 1980.
13. Chantereau, J., "Corrosión Bacteriana", 2da edición, Limusa, México D.F, 1985.
14. Rodríguez, M., "Clasificación y nomenclatura taxonómica actual de los parásitos", Universidad de Barcelona, España, 1998.
15. <http://www.arrakis.es/~lluengo/biologia1.html>, Apuntes de Biología, España, 2006.
16. Boresntein, W. S., "Microbiologically induced corrosion", Industrial press inc., New York, 1994.
17. Rodríguez, D., Muñoz, R., Cornejo, J., "Microbiología ambiental (ingeniería ambiental)", Universidad de Chile, Otoño 2004.
18. <http://edicion-micro.usal.es/web/educativo/micro2/tema03.html#anchor93137>, Apuntes de microbiología del Dr. Pedro F. Mateos de la Universidad de Salamanca, España, 2006.
19. Merino, S., "Aplicación de técnicas de fluorescencia y microscopía de fuerza atómica al estudio de la interacción lípido-proteína en modelos de membrana", Tesis de licenciatura en Biología, Universidad de Barcelona, 2005.
20. Beech, Iwona., "Recent advances in the study of biocorrosion an overview", UK, 1999.
21. Andrade, M. del C., "Corrosión y protección metálicas", 2da. Edición, Vol. 1, Ed. CSIC, Madrid España, 1991.

22. Pulido, M. de J., "Control microbiológico en sistemas de recuperación secundaria", Tesis de licenciatura en biología, UNAM, 2000.
23. Trethewey, K.R., Chamberlain, J., "Corrosion for Science and Engineering", 2da Edición, Longman, New York, 1995.
24. Mittelman, M. W., "Microbiologically Influenced Corrosion of Sprinkler Piping", Boletín informativo de Fire Sprinkler Network, Abril 2001.
25. <http://www.zetacorp.com/spanish/biocorrosion.html>., Boletín informativo de Zeta Corporation, Biofouling and corrosion control for water systems, USA, 2000.
26. Beech, I., "Simple methods for the investigation of the role of biofilms in corrosion", UK, September 2000.
27. González, M., "Propuesta para determinar el efecto del Glutaraldehído en la corrosión microbiológica en Acero AISI 1010", Tesis de licenciatura en QFB, UNAM, 2001.
28. Rick, J. A., Thesis: "Fouling and bioprotection of metals", Universidad Tecnológica de Holanda, Holanda, 2001.
29. Rosales, A., Cardozo, J., "Prácticas de laboratorio de estabilidad de materiales", Universidad Simón Bolívar (publicaciones técnicas), Venezuela, 2003.
30. <http://chemistry.huji.ac.il/>, apuntes de la pagina WEB oficial del Instituto de Química de Jerusalén.
31. Hernández, M. A., "Técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión de una aleación Al-Zn-In en función de la concentración de NaCl", Tesis de maestría en Ingeniería Química Metalúrgica, UNAM, Facultad de Química, 2001.
32. "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión", editor Juan Genesca Llongueras, México, D. F. : UNAM, Programa Universitario de Materiales, 2002.
33. Saavedra, J. J., "Estudio de la corrosión por métodos electroquímicos de acero estructural 1010 causada por una mezcla de microorganismos anaerobios", Tesis de Maestría en Microbiología, UNAM-F. E.S.C., México, 1998.
34. Graver, R., Moreland, P.J., "A literature review of polarization resistance constant (B) values for the measurement of corrosion rate", NACE, Houston, 1985.
35. <http://www.corrosion-doctors.org/>
36. Orozco, R., "Corrosión de aleaciones utilizadas en platos separadores de celdas de combustible de carbonatos fundidos", Tesis de maestría en ciencia de materiales, UNAM, Facultad de Química, 2001.
37. Arzola, S., "Técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión de un acero al carbono : influencia de la concentración de Na₂SO₄", Tesis de maestría en metalurgia, UNAM, Facultad de Química, 2001.
38. Winston, R. R. (editor), "Uhlig's Corrosion Handbook", 2nd Edición, Ed. Electrochemical Society Series, New York, Marzo 2000.
39. http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer.htm, Notas de Aplicación de Gamry Instruments, USA, 2005.
40. Davis, J. R. (editor), "Metals Handbook: desk edition", by ASM International handbook committee, USA, 1998.