

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Instituto de Investigaciones Metalúrgicas



**CORROSIÓN INDUCIDA POR BACTERIAS SULFATO
REDUCTORAS TERMÓFILAS EN EL ACERO API X-70**

PRESENTA: ING. IND. GONZALO ARIEL COLLI SANSORES

**DEPARTAMENTO DE METALURGIA FÍSICA
ÁREA: CORROSIÓN**

ASESOR: DR. RUBÉN TORRES SÁNCHEZ

MORELIA, MICHOACÁN

DICIEMBRE 2005

CONTENIDO

INDICE DE FIGURAS	i
INDICE DE TABLAS	v
RESUMEN	vi
	PAGINAS
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	
1.1. Introducción	1
1.2. Justificación	3
1.3. Objetivos Generales	4
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	
2.1. Aspectos generales de la corrosión	5
2.1.1. Tipos de corrosión	6
2.1.2. Reacciones electroquímicas de la corrosión	17
2.1.3. Pasivación	19
2.1.4. Polarización	20
2.1.4.1. Polarización por Activación	20
2.1.4.2. Polarización por Concentración	21
2.1.5. Termodinámica de la corrosión	22
2.1.5.1. Energía Libre	24
2.1.6. Cinética de la corrosión	25
2.1.6.1. Ley de Faraday	25
2.1.6.2. Potencial Mixto	26
2.1.6.3. Diagrama de Evans	27
2.2. Corrosión Microbiológica	28
2.2.1. Antecedentes	28
2.2.2. Tipos de microorganismos asociados a la corrosión	29
2.2.3. Participación de los microorganismos en el proceso de la corrosión	30
2.2.4. Bacterias sulfato reductoras, BSR	31
2.3. Aceros API	36
2.3.2. Acero API X-70	37

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Toma de muestra de bacterias sulfato reductoras	39
3.2. Selección del medio y temperatura de crecimiento de BSR	39
3.3. Composición del medio de crecimiento	39
3.4. Procedimiento de preparación del medio	41
3.5. Preparación del medio líquido	41
3.6. Preparación del medio sólido	41
3.7. Inoculación en medio sólido	42
3.7.1. Tinción Gram	42
3.8. Identificación de bacterias	43
3.9. Inoculación en medio líquido	43
3.10. Elección del medio de crecimiento	44
3.11. Características morfológicas	44
3.12. Inoculación de tubos	44
3.13. Preparación de muestras de acero para tubería API X-70	45
3.14. Inoculación de tubos con probeta metálica	45
3.15. Prueba electroquímica	47
3.15.1. Curvas potenciodinámica de polarización	48
3.16. Desarrollo de la experimentación	49
3.16.1. Preparación de muestras para la observación al microscopio electrónico de barrido (MEB)	51
3.16.2. Medición del potencial redox	51
3.16.3. Medición del pH	52
3.16.4. Análisis Cuantitativo del H ₂ S	52
3.16.5. Determinación del tipo de Fe _x S _x	53

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1. Características morfológicas de las bacterias	54
4.2. Observación por el microscopio electrónico de barrido (MEB)	58
4.2.1. Microanálisis (EDS) por MEB	62
4.3. Determinación del Fe _x S _x (Mackinawita) por Difracción de Rayos X (DRX)	64
4.4. Medición del pH del medio Baar	66
4.5. Determinación del ppm de H ₂ S	67

4.6. Medición del potencial redox	67
4.7. Comparación de las mediciones de pH, H ₂ S y potencial redox	69
4.8. Pruebas electromecánicas de polarización	71

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones	73
Recomendaciones	74
REFERENCIAS	75

INDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 2.1. Proceso autocatalítico en una picadura	15
Figura 2.2. Dirección de flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión	18
Figura 2.3. Reducción del hidrógeno, reacción bajo control de activación bajo control	21
Figura 2.4. Polarización por concentración durante la reducción de hidrógeno	21
Figura 2.5. Representación esquemática del comportamiento cinético de un electrodo de zinc pero en solución ácida	27
Figura 2.6. Diagrama de Evans para el hierro en presencia de diferentes oxidantes.	28
Figura 2.7. Corrosión anaeróbica en la superficie de un acero en presencia de BSR	33
Figura 2.8. Formación de las biopelículas en la interfase metálica	35
Figura 2.9. Representación esquemática del inicio de una picadura debido a un depósito biológico	36

CAPÍTULO 3

Figura 3.1. Diagrama experimental	38
Figura 3.2. Ejemplo de experimentación por triplicado	46
Figura 3.3. Celda electrolítica	48
Figura 3.4. Celda electroquímica dentro de la cámara de anaerobiosis	48
Figura 3.5. Equipo de trabajo. (a) Cámara de anaerobiosis, (b) computadora y (c) potencióstato, computadora con tarjeta de adquisición y cámara de anaerobiosis con celda electrolítica	49
Figura 3.6. Análisis de las muestras metálicas extraídas de los tubos conteniendo BSR, a diferentes tiempos de exposición	50
Figura 3.7. Mediciones de líquido y análisis del sólido de los tubos inoculados	50

CAPÍTULO 4

Figura 4.1. Micrografía de las BSR	54
Figura 4.2. Colonia de BSR en medio sólido, anaerobia. Temperatura de crecimiento 50°C, género <i>Desulfotomaculum</i>	56
Figura 4.3. Presencia de precipitado negro, en tubos de 50 ml inoculados con BSR	57
Figura 4.4. Micrografía de una muestra de acero al carbono API X-70 (MEB) a la 1ª semana de exposición con BSR a 50°C. Se observa el biofilm y principios de picaduras, a 400X	58
Figura 4.5. Micrografía de una muestra de acero al carbono API X-70(MEB) a la 1ª semana de exposición con BSR a 50°C. Se observa el deterioro de la película de sulfuro de hierro, y una picadura de aproximadamente 15 µm a 2500X	59
Figura 4.6. Micrografía de una muestra de acero al carbono API X-70 (MEB) a la 3ª semana de exposición con BSR a 50°C. Se observa el biofilm y la presencia de bacterias, a 3000X	59
Figura 4.7. Micrografía de una muestra de acero al carbono API X-70 (MEB) a la 3ª semana de exposición con BSR a 50°C, donde se observa una colonia de BSR adheridas a la superficie, biofilm y una picadura de aproximadamente 8µm, a 3000X	60
Figura 4.8. Micrografía de una muestra de acero al carbono API X-70 (MEB), se aprecia claramente bacterias adheridas a la superficie del material, picaduras, precipitados de FeS en la superficie, a la 1ª semana de exposición con BSR a 50°C a 4000X	60
Figura 4.9. Micrografía de una muestra de acero al carbono API X-70 (MEB), donde se observa una picadura de aproximadamente 13µm y bacterias en el interior de la picadura, biofilm producido por las BSR a la 3ª semana de	

exposición a 50 ⁰ C con BSR, a 4000X	61
Figura 4.10. Micrografía de MEB, de una muestra de acero al carbono API X-70, en donde se observa una picadura de aproximadamente 10μm y bacterias en el interior, a la 5 ^a semana de exposición con BSR a 50°C, a 7000X	61
Figura 4.11. Micrografía de una muestra de acero API X-70 (MEB), muestra una picadura, a la 3 ^a semana de exposición con BSR a 3000X y la zona 1 donde fue realizado microanálisis	62
Figura 4.12. Microanálisis realizado de la picadura, en donde sobresalen elementos propios del acero al carbono API X-70 como Si, Cu, C, etc. Aunque existen cantidades de azufre producto de la actividad por BSR, lo cuál indica que puede formarse un Fe _x S _x (Mackinawita)	62
Figura 4.13. Micrografía de una muestra de acero API X-70 (MEB), se observa una picadura, a la 3 ^a semana de exposición con BSR a 3000X	63
Figura 4.14. Microanálisis realizado sobre un posible precipitado de Fe _x S _x , del acero API X-70, en donde el pico del S es más intenso así como las cantidades de Fe. Lo cual indica que probablemente se trata de un precipitado de Fe _x S _x	63
Figura 4.15. Patrón de difracción de rayos X a la 3 ^a semana de incubación. En donde se observa los principios de formación del FeS _{0,9} (Mackinawita)	64
Figura 4.16. Patrón de difracción de rayos X a la 5 ^a semana de incubación. En donde se observa el FeS _{0,9} (Mackinawite)	65
Figura 4.17. Variación del pH del medio Baar en función al tiempo de incubación de BSR	66
Figura 4.18. Variación de la concentración en ppm de H ₂ S contra el	

tiempo de incubación de BSR	67
Figura 4.19. Comportamiento del potencial redox contra el tiempo de incubación de BSR	68
Figura 4.20. Curvas de polarización de probetas del acero API X-70, de 1cm ² de área superficial, expuestas en medio baar's, a 50°C a la 1 ^a , 3 ^a , y 5 ^a semana de incubación	71

INDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 2

Tabla 2.1. Serie galvánica para metales y aleaciones	10
Tabla 2.2. Composición química del acero API X-70	37

CAPÍTULO 3

Tabla 3.1. Componentes para la preparación de un litro de medio Baar	39
Tabla 3.2. Componentes para la preparación de un litro de medio Desulfovibrio (D2)	40
Tabla 3.3. Componentes para la preparación de un litro de medio Desulfovibrio con lactato de sodio (D3)	40
Tabla 3.4. Número de tubos inoculados con 1ml de BSR para el acero API X-70	43
Tabla 3.5. Número de curvas de polarización para el acero API X-70	44
Tabla 3.6. Número de muestras y tiempos de incubación	47

CAPÍTULO 4

Tabla 4.1. Composición química del acero API X-70	55
Tabla 4.2. Características de la morfología de la colonia, según Capuchino	56
Tabla 4.3. Características del medio Baar en los tubos de 50ml inoculados con BSR	57
Tabla 4.4. Potenciales de corrosión a diferentes tiempos de incubación	72

RESUMEN

La presente investigación fue realizada en los Laboratorios de Corrosión y Microbiología pertenecientes al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo en Morelia, Mich. México.

El material base que se utilizó es un acero API X-70 de bajo contenido de carbono, el cual es utilizado por grandes industrias de la transformación como la industria del petróleo en México (PEMEX) en sus redes de ductos y tuberías que transportan hidrocarburos. Además, este tipo de acero es utilizado a nivel internacional como en Estados Unidos, Irak, España, etc.

La bacteria sulfato reductora que se eligió provino de la Unidad de Tejamaniles de la planta geotermoeléctrica de los Azufres, Mich., la cual se encubó en tres medios de crecimiento: Baar, Desulfovibrio (D2) y Desulfovibrio con lactato de sodio (D3), a 50°C. Teniendo un óptimo crecimiento en el medio Baar.

Se determinó que a la tercera semana de inoculado el medio Baar con la BSR, se tiene la concentración máxima de H₂S, y el pH mínimo, el valor más negativo de potencial redox baja entre la tercera y quinta semana de inoculación.

Mediante la técnica de DRX se realizaron barridos a polvos producto de la actividad microbiana con el objetivo de determinar el tipo de Fe_xS_x, formado en presencia de BSR. Encontrándose que a la tercera y quinta semana de exposición con BSR se tiene la presencia de FeS_{0.9} (Mackinawite tetragonal).

Se realizaron observaciones a las probetas del acero API X-70 a diferentes tiempos de exposición en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). Observándose en las figuras (4.4 a 4.10), en la 1^a, 3^a y 5^a semana de inoculado el medio con bacterias, se presenta la corrosión por picaduras.

También se realizaron curvas de polarización para obtener potenciales de corrosión (E_{corr}), para el acero API X-70. Obteniéndose valores de E_{corr}, más negativos para el API X-70 en la 1^a semana de incubación.



CAPÍTULO I

1.1. Introducción

Los problemas en la industria son variados, pero existe uno que es muy notable por las pérdidas económicas, este se conoce como “Corrosión”, un problema que, desde el punto de vista de la ingeniería, no puede ser eliminado pero si reducido, utilizando métodos existentes para contrarrestar, en gran medida, sus efectos destructivos.

La corrosión es el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su medio ambiente. Los daños causados por medios físicos no se denominan corrosión sino erosión, abrasión o desgaste. En algunos casos el ataque químico va acompañado de daños físicos y entonces se denomina corrosión – erosión, desgaste corrosivo, o corrosión por fricción.

Una reacción electroquímica, es una reacción química, la cual incluye la transferencia de electrones. Es decir es aquella reacción química que contiene los procesos de oxidación reducción.¹

La “oxidación” ocurre cuando se expone un metal a temperaturas elevadas en una atmósfera de gas, por ejemplo, oxígeno, azufre, hidrógeno, etc; en este proceso se forman productos de corrosión compuestos en su mayor parte por óxidos.^{2,3}

Cuando una superficie metálica está en contacto con un medio acuoso o al menos húmedo, ocurren una serie de reacciones que tienden a modificar la estructura de la interfase metal/solución. Uno de esos procesos es debido a la tendencia natural de todos los metales a transformarse en compuestos químicos de menor energía (óxidos o hidróxidos) que son formados durante el proceso de corrosión y que al depositarse en la interfase conducen a retardar la corrosión del metal.



La importancia del estudio de la corrosión se presenta en el aspecto económico, que comprende pérdidas en las industrias, como maquinaria, equipo, tuberías, etc. Los costos generados por este factor es el principal problema para las empresas.

Generalmente se atribuyen a los gastos derivados de la corrosión, un monto equivalente al 4 por ciento del producto bruto interno nacional. Una estimación realizada recientemente en el Reino Unido atribuye el 10 por ciento de los casos de corrosión, de ese país a la acción de los microorganismos. Esto arrojaría una cifra del orden del 0.4 por ciento de un país industrializado, lo cuál equivaldría para los Estados Unidos, según una evaluación efectuada en 1978, a 17 mil millones de dólares por año. Son pocas las industrias que quedan exentas del riesgo de corrosión. Por ejemplo en la industria Petrolera el 50 por ciento de los casos de corrosión se manifiesta en sus diversas etapas de producción, procesamiento, distribución y almacenamiento microbiológica son la distribución y almacenamiento de agua potable, producción de energía eléctrica, la industria petroquímica y de procesos químicos, industria alimentaria, etc.⁴

Ante estos problemas de corrosión que se presentan en las industrias, actualmente uno de estos, aunque no es nuevo, ha recobrado gran interés por los investigadores y por la industria, esta es la conocida Corrosión Inducida por Microorganismos (CIM), en forma más general, corrosión microbiológica.

La Corrosión influenciada por microorganismos, provoca la iniciación o aceleración de la corrosión debido a la interacción entre la actividad microbiana y los procesos de corrosión. En la CIM la acción de los microorganismos se produce en la interfase entre el metal y el medio líquido circundante. Como esta interfase ha sido modificada por la presencia de productos de corrosión, de acuerdo a la interacción que se establezca entre ambos tipos resultará la mayor o menor resistencia a la corrosión.



1.2. Justificación

1.- El Acero API X-70 es un acero de bajo contenido de carbono, que utiliza la industria petrolera en sus tuberías y redes de ductos en México, así como otras empresas, en Brasil, Irak, Estados Unidos, entre otras; manejan este material para transportar hidrocarburos, agua, etc.

2.- Hasta el momento no se tienen reportes de Corrosión Microbiológica en el acero API X-70.

3.- No se han hecho hasta el momento estudios de H₂S en el Acero API X-70.



1.3. Objetivos Generales

- 1.- Determinar la influencia que tiene el fenómeno producido por la Bacteria Sulfato Reductora (BSR) Termófila en el acero para tubería API X-70 a temperatura de 50°C.
- 2.- Determinar los potenciales de corrosión.
- 3.-. Identificar por el MEB la presencia de BSR causantes de la corrosión microbiológica.
- 4.- Dimensionar las picaduras en el acero en estudio.



CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1. Aspectos generales de la corrosión

La corrosión es un fenómeno en el cual los metales tienen la tendencia a formar de nuevo sus compuestos más notables, generalmente óxidos. Esto es debido a agentes atmosféricos o reacciones químicas por lo que sufren un deterioro en sus propiedades. La mayoría de los metales se encuentran en forma de minerales. En los procesos de refinado, la misma cantidad de energía necesaria para extraer los metales de sus minerales es emitida durante las reacciones químicas que producen corrosión. Es por esa misma razón que a la Corrosión también se le ha llamado Metalurgia Extractiva Inversa.⁵

El uso de diferentes técnicas entre las cuales podemos mencionar las técnicas electroquímicas, nos proporciona información sobre el fenómeno de corrosión en tiempos relativamente pequeños. Algunas técnicas electroquímicas tales como la Resistencia a la Polarización (R_p), nos proporciona información con la cual podemos predecir la vida útil de un equipo y el comportamiento del fenómeno de corrosión que está sucediendo⁶.

Uno de los factores que determina la intensidad del fenómeno corrosivo en la atmósfera es la composición química de la misma. La contaminación atmosférica depende de la presencia de industrias y de la población, siendo el contaminante principal en el proceso corrosivo el empleo de combustibles sólidos, gases y líquidos que contienen azufre.⁷

Todos los materiales metálicos son reactivos químicos y su resistencia a la corrosión depende totalmente del grado en el cual el ambiente influye en la reactividad y la siguiente degradación de estos materiales. Para definir la corrosividad de un material es esencial definir la naturaleza del medio ambiente que lo afecta.



Caracterización de materiales:

- Composición química.
- Microestructura.
- Composición del límite de grano.
- Condiciones de superficie.
- Cambios en la microestructura.
- Cambios en depósitos de superficie.
- Químicos o de resistencia a la transferencia de calor.
- Pruebas mecánicas: Esfuerzo máximo y mínimo, intencional, residual o ciclo termal.
- Temperatura: La velocidad de corrosión tiende a aumentar la corrosión conforme se eleva la temperatura.⁸

2.1.1. Tipos de corrosión.

Se considera que la corrosión se reduce a la formación de herrumbre o pérdida de brillo que sufren los metales, sin embargo, la corrosión también actúa de otras maneras que pueden conducir; por ejemplo a que un metal falle por agrietamiento o por pérdida de su resistencia o ductilidad. En general, y salvo algunas pocas excepciones, cada uno de los tipos de corrosión se produce por procesos electroquímicos, aunque no siempre se forman productos de corrosión visibles, ni el metal sufre pérdidas de peso apreciables.⁹

La característica fundamental de la corrosión, es que sólo ocurre en presencia de un electrolito, ocasionando regiones plenamente identificadas, llamadas estas anódicas y catódicas: una reacción de oxidación es una reacción anódica, en la cual los electrones son liberados dirigiéndose a otras regiones catódicas. En la región anódica se producirá la disolución del metal (corrosión) y, seguidamente en la región catódica la inmunidad del metal.¹⁰



Los enlaces metálicos tienden a convertirse en enlaces iónicos, lo favorece que el material pueda en cierto momento transferir y recibir electrones, creando zonas catódicas y anódicas en su estructura. La velocidad a que un material se corroe es lenta y continua, todo dependiendo del ambiente donde se encuentre, a medida que pasa el tiempo se va creando una capa fina de material en la superficie, que van formándose inicialmente como manchas hasta que llegan a aparecer imperfecciones en la superficie del metal.

La corrosión de un metal se puede clasificar en sus formas más conocidas, por su aspecto externo o por las alteraciones que causan a las propiedades físicas:

- 1) Corrosión uniforme.
 - ❖ Corrosión atmosférica.
- 2) Corrosión galvánica.
- 3) Corrosión intergranular.
- 4) Corrosión por disolución selectiva.
- 5) Degradación mecánicamente asistida.
 - ❖ Corrosión por erosión.
 - ❖ Corrosión por cavitación.
 - ❖ Corrosión por fatiga.
- 6) Corrosión por esfuerzo.
- 7) Corrosión por picaduras.
- 8) Corrosión por agrietamiento.



1) Corrosión uniforme.

La corrosión uniforme, es la forma más benigna de corrosión, el ataque se extiende en forma homogénea sobre la superficie metálica, y su penetración es igual en todos los puntos.¹¹ Es caracterizada por una reacción electroquímica, la cual ocurre uniformemente en la superficie expuesta o en una gran parte de esta.

Un adelgazamiento total ocurre hasta que el metal falla. Afectando de manera uniforme la superficie del material, tal corrosión puede ser controlada mediante protección catódica, el uso de pinturas anticorrosivas.

- **Corrosión atmosférica.**

El hierro expuesto a la atmósfera en ausencia de humedad se corroe a una velocidad lenta. Sin embargo la incidencia de la corrosión por la atmósfera depende no sólo del contenido de humedad sino también del contenido de polvo y otras impurezas, sobre las superficies metálicas.¹²

Este tipo de corrosión causa la mayor parte de fallas, ya que un gran número de aceros está expuesto a la atmósfera y a los ataques por oxígeno y agua. La corrosión es incrementada por las sales y compuestos de azufre, los cuales están contenidos en los ambientes industriales, así como nitrógeno y otros agentes ácidos que pueden provocar la corrosión de metales. Los ambientes marinos se caracterizan por la presencia de cloro que es particularmente perjudicial a la corrosión de metales.

Las medidas preventivas que se deben de utilizar para este caso de corrosión es el empleo de recubrimientos metálicos, reducción de la humedad, el empleo de aleaciones de Cu, P, Ni y Cr, adicionados al acero en cantidades pequeñas, son efectivos para reducir la corrosión atmosférica.¹³



2) Corrosión galvánica.

Este tipo de corrosión se refiere al daño inducido cuando dos metales diferentes son acoplados en un electrolito. La energía que conduce a la corrosión es una diferencia de potencial entre los diferentes materiales. En este acople bimetalico, el material menos noble se volverá el ánodo de esta celda de corrosión y tenderá a corroerse a un grado acelerado. El material más noble actuará como cátodo.

Siempre es recomendable conservar una relación de áreas ánodo/cátodo puesto que una relación pequeña entre el área del ánodo y del cátodo es altamente peligrosa, ya que la corriente galvánica es concentrada en la pequeña área anódica, y ocurren rápidas pérdidas de material del ánodo disuelto bajo estas condiciones.

La Serie Galvánica (Tabla 2.1), muestra la relativa nobleza de ciertos materiales en agua de mar, para predecir la vida útil de un material ante la Corrosión Galvánica. Esta serie es específica sólo para agua de mar y en condiciones ambientales. Otros factores como la temperatura, la presencia de otras especies químicas pueden afectar de una manera importante el orden de los materiales y hacer que un material que se espere actué como cátodo pueda convertirse en ánodo y experimentar una corrosión severa.



Tabla 2.1. Serie galvánica para metales y aleaciones.¹⁴

ÁNODO	
MENOS NOBLE	
Magnesio	
Zinc	
Aluminio 2017, 2024, 2117	
Acero al Carbono API X-70	
Acero Inoxidable 430 (activo)	
Acero inoxidable 316, 317(activo)	
Plomo	
Níquel (activo)	
Cobre (CA 102)	
Bronce (CA 903, 905)	
Níquel (pasivo)	
Acero inoxidable 316, 317 (pasivo)	
Plata	
Oro	
Platino	
CATODO	
METALES MÁS NOBLES	



Para prevenir este tipo de corrosión es deseable que el acople de materiales se encuentre lo más cercano posible uno de otro, en la tabla electromotriz.

Otras medidas preventivas son:

- a) Evitar el efecto de áreas desfavorable.
- b) Aislar los metales diferentes cuando sea posible.
- c) Aplicación de recubrimientos.¹⁵

3) Corrosión intergranular.

Es un ataque localizado de impurezas a lo largo de los límites de grano de un metal, mientras que la mayor parte de los granos permanecen inalterados.¹⁶ El material de área limitada, que forma los espacios intergranulares, actúa como ánodo al estar en contacto con las superficies de los granos que son más grandes y actúan como cátodos.

Las causas de una corrosión intergranular pueden ser:

- ✓ Impurezas segregadas en los límites de grano.
- ✓ Enriquecimiento de cualquier elemento de aleación en los límites de grano.
- ✓ Empobrecimiento de alguno de los elementos de aleación en los límites de grano.

4) Corrosión por disolución selectiva.

Es el proceso donde un elemento específico es eliminado de una aleación debido a una interacción electroquímica con el medio. La deszincificación de aleaciones de latón es el ejemplo más común de este tipo de corrosión. Suele ocurrir cuando el metal es expuesto a aguas blandas y puede ser acelerada por concentraciones altas de dióxido de carbono y la presencia de iones cloruro.¹⁷



Los avances científicos han producido muchos materiales resistentes a la corrosión dependiendo del producto con el cual esté en contacto. Algunos de los factores que influyen en la corrosión son:

- pH de la solución: Se estudia en la velocidad de corrosión dependiendo del pH de la solución y del material del cual esté fabricado el componente.
- Agentes oxidantes: La mayor parte de la corrosión observada en la práctica se da en condiciones en que la oxidación del hidrógeno para dar agua es una parte necesaria del proceso de corrosión. Por esta razón los agentes oxidantes son con frecuencia potentes aceleradores del proceso de corrosión. Aunque pueden acelerar la corrosión de unos materiales, pueden en cambio retardar la que se produzca en otros mediante formación de óxidos en superficie o absorción de capas de oxígeno que las hacen resistentes a los ataques químicos.
- Temperatura: La velocidad de corrosión tiende a aumentar si aumenta la temperatura.

Con el fin de combatir la corrosión debe hacerse una buena selección de materiales y que cumpla con los requisitos de proceso. El proceso de corrosión tiene lugar en ambientes especiales (lugares húmedos) o bien cuando existen diferencias de potencial.

5) Degradación mecánicamente asistida.

La combinación de un fluido abrasivo y altas velocidades de flujo es el resultado de este tipo de corrosión, donde este fluido remueve la película protectora y acelera la corrosión. El ataque generalmente sigue la dirección de flujos localizados y alrededor de las superficies irregulares.

❖ Corrosión por erosión.

La corrosión por erosión surge por gases o líquidos que circulan por ductos a gran velocidad arrastrando sólidos en suspensión, aunque también se produce por movimiento.



La corrosión por erosión frecuentemente es mayor por la presencia de sólidos suspendidos que incrementan gravemente la erosión de la película superficial. Las soluciones fluyendo rápidamente pueden romper la superficie de la película protectora contra corrosión. El ataque es acelerado en codos, turbinas, bombas, tubos en construcción y otras fracciones estructurales que alteran la dirección del flujo o velocidad.

La corrosión por erosión es más notable en aleaciones como el acero al carbón, aleaciones de base cobre y de base aluminio y se debe a cambios de dirección de flúidos. Esta corrosión toma la forma de estrías, formas rasgadas, hoyos y formas de herradura. La corriente de vapor corroe al condensarse en gotas. La película de la superficie desarrolla protección de óxidos, pero al momento de depositar las gotas en la superficie, corroe y adelgaza el óxido y acelera la re-oxidación y corrosión de la superficie.¹⁸

La corrosión por erosión se presenta en sistemas de ductos, particularmente doblados, codos, válvulas, bombas, centrífugas, hélices, turbinas, molinos.

❖ Corrosión por cavitación.

Es una forma de ataque similar a la corrosión por erosión. La cavitación es el colapso de las burbujas creadas por cambios a través de la superficie expuesta a un flujo líquido a alta velocidad. Cuando el flujo atraviesa una superficie curva se produce por presión una burbuja de vapor que causa un aumento de temperatura normal, cuando la presión es reducida debajo de la presión de vapor del líquido. La presión de la gota puede levantar la película. Cuando las burbujas se depositan en la superficie y colapsan, los repetidos impactos son suficientes para lograr la cavitación de la superficie.¹⁹

La cavitación es común en las hélices de los barcos, álabes de turbinas, los cuales son sujetos a altas velocidades del flujo líquido.



Para minimizar daños por cavitación, se puede tomar las siguientes medidas: minimizar los gradientes de presión hidrodinámica, evitar las caídas de presión entre la presión de vapor y el líquido; prevención de ingreso de aire, el uso de cubiertas elásticas y protección catódica.

❖ **Corrosión por fatiga.**

Esta ocurre como resultado de una acción combinada de esfuerzo cíclico y un ambiente corrosivo. La corrosión por fatiga es dependiente de las interacciones entre la carga, ambiente y factores metalúrgicos. La fatiga es un caso especial de corrosión por erosión que ocurre más en la atmósfera que en condiciones acuosas.

Todos los metales, incluso los más maleables, pueden romperse si son sometidos a esfuerzos alternativos. Esta ruptura por fatiga se debe a la formación de estrías en los puntos donde la superficie del metal tiene defectos microscópicos. Al formarse una grieta en un ducto entra el líquido y se acelera la corrosión.²⁰⁻²¹⁻²²

La fatiga es la fractura que se produce en un material como consecuencia de la acción conjunta de un medio corrosivo y esfuerzo mecánico fluctuante en el tiempo.

6) Corrosión bajo tensión.

Es también llamada SCC por sus siglas en inglés (Stress Corrosion Cracking). Es el agrietamiento inducido por la influencia combinada de esfuerzos y un medio corrosivo.²³ El esfuerzo tensor requerido puede ser en la forma de un esfuerzo directamente aplicado o de un esfuerzo residual.

En los procesos de deformación y rolado en frío, procesos de soldaduras, tratamiento térmico, maquinado y esmerilado pueden introducir esfuerzos residuales. El esfuerzo residual introducido como resultado de soldadura tiende a acercarse al esfuerzo máximo.



Usualmente, la mayoría de las superficies permanecen intactas, pero comienzan con pequeñas grietas en el material. En la microestructura, este agrietamiento puede tener una morfología intergranular. Macroscópicamente la fractura no es visible.

La corrosión bajo tensión es clasificada como una forma catastrófica de corrosión, ya que la detección de tales grietas finas puede ser difícil y el daño no puede ser fácilmente predecido.

7) Corrosión por picaduras.

Este tipo de corrosión es altamente localizada en la superficie del metal y ocurre en los aceros inoxidable en presencia de cloruros. La picadura típicamente ocurre como un proceso de disolución local anódica donde la pérdida de metal puede ser agravada por la presencia de un ánodo pequeño y un gran cátodo. Los productos de corrosión generalmente cubren las picaduras, dificultando su detección a etapas tempranas. Una pequeña picadura profunda aunque con mínima pérdida de metal puede llevar a la falla de una pieza.

Las picaduras pueden actuar como incrementadoras de esfuerzo, consiguiendo dar origen a una corrosión por fatiga y/o por esfuerzo.

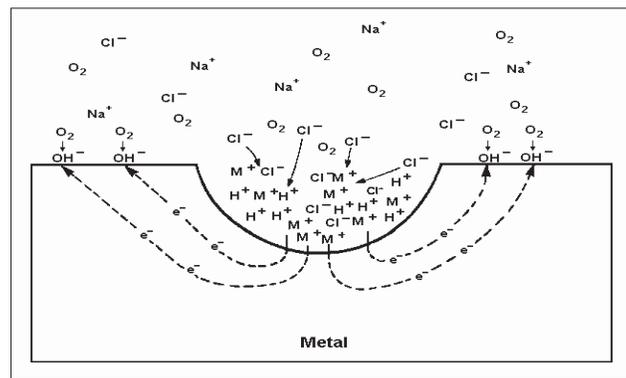


Fig 2.1. Proceso autocatalítico en una picadura.²⁴



Este tipo de corrosión es un proceso autocatalítico. Esto es ilustrado esquemáticamente con la Figura 2.1. En donde se observa que un metal M (Acero inoxidable), está siendo picado por una solución de cloruro de sodio.

Una disolución rápida ocurre dentro de la picadura, mientras la reducción de oxígeno toma lugar en la superficie adyacente. La disolución de metal dentro de la picadura tiende a producir un exceso de cargas positivas en el área, resultando la migración de iones de cloro para mantener la electroneutralidad.²⁵ Además en la picadura hay una alta concentración de M-Cl, como resultado de la hidrólisis, una alta concentración de iones de hidrógeno y un pH menor comparado con el resto de la solución. Tanto los iones de hidrógeno y cloruro estimulan la disolución de la mayoría de los metales y aleaciones, y el proceso entero se acelera con el tiempo.

La picadura puede ser controlada de dos maneras: Controlando el potencial y haciendo una adecuada selección de aleaciones.

El control del potencial debe hacerse manteniendo el metal a un potencial inferior al potencial de picado.

La otra forma de controlar las picaduras, consiste en una adecuada selección de aleaciones; recurriendo a aquellas que presentan gran resistencia al picado. Por ejemplo, los aceros inoxidables con alto contenido de cromo, molibdeno, etc., son muy resistentes al picado.²⁶

9) Corrosión por agrietamiento o hendidura.

Es una corrosión localizada, la cual puede ocurrir en pequeñas áreas de solución estancada, en empaques, cabezas de tornillos, huecos, uniones, en donde quiera que se tiene algún tipo de discontinuidad geométrica habrá la disponibilidad del agente corrosivo.



Este ataque corrosivo, también ocurre como resultado de una celda cerrada que se forma en una grieta de la superficie del metal.

El ambiente para que se presente este tipo de corrosión es:

Un medio ambiente específico. Por lo general un ambiente húmedo o salado, y/o un ambiente lleno de iones específicos (iones de cloruro, iones de amonio, etc.).²⁷⁻²⁸

2.1.2. Reacciones electroquímicas de la corrosión.

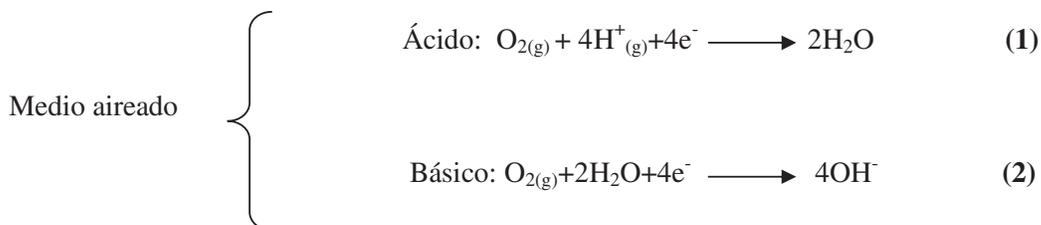
En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica. Tal corrosión es un proceso espontáneo que denota la existencia de una zona anódica, una zona catódica y un electrolito, siendo imprescindible la presencia de estos tres elementos para que este tipo de corrosión pueda ocurrir.

El término ánodo se emplea para describir la porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión (oxidación) y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso de los iones metálicos al electrolito. La reacción que sucede en el ánodo para el caso del hierro es:



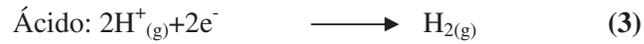
El término cátodo se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito.

Las reacciones de reducción dependen del medio:²⁹





Medio no aireado



Para que se lleve a cabo un proceso electroquímico se deben cumplir las siguientes condiciones:

- Debe existir un ánodo y un cátodo.
- Debe existir un potencial eléctrico entre los dos electrodos.
- Debe haber un medio electrolítico que conecte eléctricamente el ánodo y el cátodo.
- Tanto el ánodo como el cátodo deben estar sumergidos en un electrolito conductor de la electricidad, el cual está ionizado.
- Los componentes principales se presentan en la Figura 2.2. Las flechas representan corrientes eléctricas fluyendo de la solución desde el ánodo (-) al cátodo (+) y regresando desde el cátodo hasta el ánodo a través de un conductor metálico.

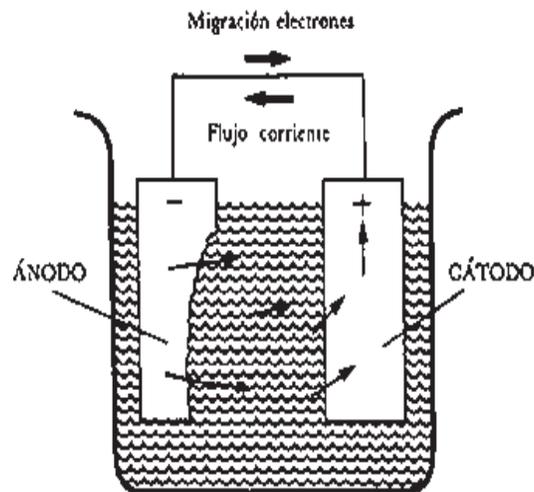


Fig 2.2. Dirección de flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión.³⁰



2.1.3. Pasivación.

La pasivación de los metales se estudió principalmente en hierro, porque el metal se comporta como si fuera noble en condiciones en que cabría esperar fuera atacado muy severamente. En 1836 Faraday³¹ atribuyó el fenómeno a la formación de una película de óxido sobre la superficie metálica.

En la corrosión metálica se ha observado que en ocasiones el fenómeno se inicia muy rápidamente, pero luego la velocidad de la reacción decrece y en determinadas condiciones se detiene. A este fenómeno muy característico en determinados procesos de corrosión, se le ha designado con el nombre de pasivación³¹.

También la pasivación de los metales la podemos definir como la disminución de la reactividad química exhibida por ciertos metales y aleaciones bajo condiciones ambientales específicos. Estos materiales pueden llegar a ser esencialmente inertes y actuar como si fueran metales nobles³²⁻³³

Un ejemplo, se presenta con el hierro y el acero sumergidos en ácido nítrico. El ataque del ácido al metal que se inicia cuando el ácido y el metal se ponen en contacto, después se separan rápidamente y mientras la temperatura o la concentración del ácido no cambia, no progresa el ataque. Cuando se presenta este fenómeno se desarrolla un estado de pasivación dependiendo de la posición del metal en la serie electroquímica.

Generalmente se piensa que la pasividad es debida a la formación de una película de óxido delgado y adherente que es insoluble en el medio que actúa como agente corrosivo.

Esta teoría está apoyada en el hecho muy conocido de que cuando se ha desarrollado la pasividad por la condición en la cual un metal activo, si se cambia la concentración, la temperatura o la naturaleza o clase del medio, puede acelerar la acción corrosiva, pasando el fenómeno del estado pasivo al activo.



2.1.4. Polarización.

La polarización se define como el cambio del potencial de un material como producto de un flujo de corriente en una interfase metal – electrolito.³⁴

La polarización ocurre cuando un electrodo deja de estar en equilibrio, y una corriente fluye hasta su superficie, el potencial del electrodo se altera en una extensión que depende de la magnitud de la corriente externa y de su dirección. A la magnitud de la variación de potencial causado por la corriente aplicada o extraída de un electrodo, medida en voltios, se denomina polarización.³⁵ La magnitud de polarización se mide frecuentemente en términos de sobrevoltaje. El sobrevoltaje se representa por η y representa el valor de polarización con respecto al potencial de equilibrio de un electrodo.

La polarización se divide en dos tipos diferentes: polarización por activación y polarización por concentración.

2.1.4.1. Polarización por Activación.

La polarización por activación, también denominada polarización química, es causada por una reacción lenta del electrodo. Dicho de otra manera, la reacción del electrodo necesita para su realización una energía de activación.

La polarización por activación, η , aumenta con la densidad de corriente i , de acuerdo con la ecuación de Tafel.³⁶

$$\eta_a = \pm \beta \log i/i_0$$

Donde:

η_a = Sobrevoltaje

β = Constante de Tafel (mv/seg)

i = Velocidad de oxidación o reducción en términos de densidad de corriente (A/cm²)

I_0 = Densidad de corriente de intercambio (A/cm²)



La figura 2.3, esquematiza la reacción de la evolución del hidrógeno en el zinc durante la corrosión en una solución ácida. La polarización por activación usualmente es el factor principal durante la corrosión en un medio que contiene una alta concentración de las especies activas.

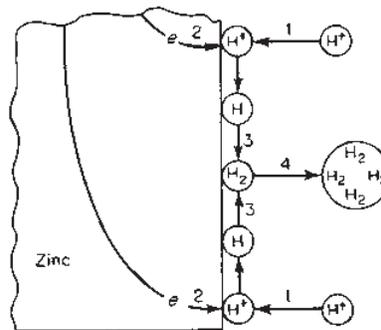


Fig 2.3. Reducción del hidrógeno, reacción bajo control de activación.³⁷

2.1.4.2. Polarización por Concentración.

Polarización por concentración es la reacción electroquímica que es controlada por la difusión en el electrolito. En la figura 2.4, se observa un ejemplo típico de esta polarización.

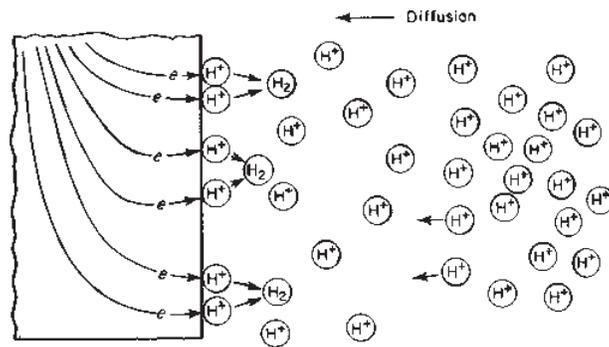


Fig 2.4. Polarización por concentración durante la reducción de hidrógeno.³⁷



Para el caso de evolución de hidrógeno, el número de iones hidrógeno en solución es bastante pequeño y la velocidad de reducción es controlada por la difusión de iones de hidrógeno en la superficie metálica.

En la mayoría de los casos se presentan ambas polarizaciones sobre un electrodo. A velocidades de reacción lenta, la polarización por activación controla, mientras que en velocidades de reacción más altas, la polarización por concentración llega a ser la que controla. La polarización total de un electrodo es la suma de las contribuciones de polarización por activación y polarización por concentración:

$$n_r = n_a + n_c$$

Donde:

n_r = sobrevoltaje total en volts

n_a = sobrevoltaje por activación

n_c = sobrevoltaje por concentración

2.1.5. Termodinámica de la corrosión.

La corrosión puede describirse en primer término como una reacción de oxidación. Por esto mismo, es regida por las leyes establecidas por la física y la química. Un metal solo podrá corroerse cuando sea inestable con respecto a los productos formados por su corrosión. Esta inestabilidad puede preverse en términos energéticos.

Cuando una reacción química sucede espontáneamente, libera energía. Este tipo de energía puede ser empleada para efectuar algún tipo de trabajo, y es a lo que termodinámicamente se denomina energía libre de una reacción y se representa como ΔG . Si el cambio de energía libre en una reacción es igual al trabajo que se puede realizar, esto se representa de la siguiente manera:

$$-\Delta G = W$$



En donde $-\Delta G$ es el cambio de energía libre de una reacción espontánea y W es cualquier tipo de trabajo.

En el fenómeno de corrosión la termodinámica nos proporciona la espontaneidad o dirección del proceso de corrosión.¹⁷

La termodinámica permite realizar los balances de energía que, para el caso de los metales puros permitirán predecir su comportamiento (factibilidad o imposibilidad de la reacción), mientras que el tiempo necesario para llevar a cabo la reacción se considera un aspecto cinético. La viabilidad de una reacción electroquímica viene indicada por lo tanto, por magnitudes termodinámicas y la velocidad de la reacción por magnitudes cinéticas.

La dirección en que fluyen los electrones en la celda electroquímica es de ánodo a cátodo, por lo tanto se debe dar por una fuerza impulsora. Esta fuerza impulsora es la diferencia de potencial entre los sitios anódicos y catódicos. Esta diferencia de potencial existe por cada reacción de oxidación o reducción está asociada a un potencial determinado para que ocurra espontáneamente la reacción. El potencial es la medida de esta tendencia y puede ser calculada por la ecuación de Nernst.

$$E = E_0 + (RT/nF)\ln(a_{\text{oxid}}/a_{\text{reduc}}) \longrightarrow (5)$$

Donde:

E = Potencial de la media celda.

E_0 = Potencial estándar del electrodo vs electrodo normal de hidrógeno (ENH).

R = Constante de los gases (1.987cal/gramo equivalente).

T = Temperatura absoluta.

N = Número de electrones transferidos en la reacción.

a_{oxid} = Actividad de especies oxidantes.

a_{reduc} = Actividad de especies reducidas.

F = La constante de Faraday (96500 C/V).



A 25°C, la ecuación (5) se transforma en:

$$E = E_0 + (0.059/n) \log(a_{\text{oxid}} / a_{\text{reduc}}) \longrightarrow (5a)$$

2.1.5.1. Energía Libre.

Si el cambio de energía libre en una reacción es igual al trabajo reversible total, esto se puede representar como:

$$\Delta G = W \quad (6)$$

Donde:

$-\Delta G$ = Cambio de energía libre de una reacción espontánea.

W = Cualquier tipo de trabajo, por ejemplo: electroquímico.

Si hay transporte de cargas en las reacciones es obvio que tuvo que existir un trabajo para transportarlas de una fase a otra. A este trabajo se le llama trabajo electroquímico y se le define como carga total transportada multiplicada por la diferencia de potencial existente entre las fases presentes. Se tiene que:

$$\text{Potencial electroquímico} = n F E \quad (7)$$

El potencial de la reacción está relacionada con la energía libre por:

$$\Delta G = -n F E \quad (8)$$

Si $\Delta G < 0$ la reacción ocurrirá en forma espontáneo.

Si $\Delta G > 0$ la reacción no sucederá en forma espontánea.

Si $\Delta G = 0$ la reacción está en equilibrio.

E = potencial del electrodo.



El cambio de energía libre de una reacción química es directamente proporcional al potencial de celda generado.

2.1.6. Cinética de la corrosión.

2.1.6.1. Ley de Faraday.

La cantidad de una sustancia disuelta o depositada en una electrólisis es proporcional a la carga eléctrica total transferida. La cantidad de sustancias diferentes disueltas o depositadas por el paso de la misma carga eléctrica es proporcional a su equivalente en peso.³⁸

Cuando los electrones son liberados por la reacción anódica y consumida por la reacción catódica, la corrosión puede ser expresada en términos de una corriente electroquímica. Expresando el balance de masa, podemos decir que la corriente total fluyendo dentro de la reacción catódica es igual y opuesta en signo, al flujo de la corriente fuera de la reacción anódica.

Esta corriente puede ser tomada como una medida de los procesos de corrosión y por lo tanto el rango de disolución del metal. La corriente, conocida como corriente de corrosión (i_{corr}) y la cantidad del metal corroído está relacionada por la Ley Faraday:

$$I_{\text{corr}}t = nFw/M \quad (9)$$

$$W = M i_{\text{corr}}t/nF \quad (10)$$

Donde

i_{corr} = corriente de corrosión (A/cm^2).

t = tiempo (s).

M = peso molecular del metal (gr/mol).



W = masa del metal corroído (gr).

Si dividimos la ecuación anterior entre el tiempo, t y el área superficial, A, tenemos la velocidad de corrosión, V_{corr} .

$$V_{\text{corr}} = w/tA = Mi_{\text{corr}}/nF \quad (11)$$

F= La constante de Faraday (96500 C/eq).

Donde i_{corr} es denominado densidad de corriente de corrosión y es igual a I/A , siendo I la corriente en Amperes. La ecuación anterior nos muestra una proporcionalidad entre la pérdida de masa por unidad de área por unidad de tiempo y densidad de corriente. La densidad de corriente y la corriente son proporcionales a la velocidad de corrosión, porque el mismo concentrado de corriente introducido a una pequeña área de superficie, resulta en una gran velocidad de corrosión.

Las unidades de penetración por unidad de tiempo resultan de dividir la ecuación anterior por la densidad “ ρ ” de la aleación. Para la V_{corr} en milésimas de pulgadas por año (mpy).

2.1.6.2. Potencial Mixto.

En 1938 Warner y Traud,³⁷ postularon formalmente la teoría del potencial mixto, la cuál consiste básicamente en:

- a) Cualquier reacción electroquímica puede dividirse en dos o más reacciones de oxidación y reducción.
- b) Durante la corrosión de una muestra de metal electrizada, el rango total de oxidación, es igual al rango total de reducción. Es decir no hay acumulación de cargas.



Se llama potencial mixto o potencial de corrosión, al potencial al cuál la sumatoria de las corrientes positivas correspondiente a las reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre el electrodo es igual a la sumatoria de las corrientes negativas.³⁹

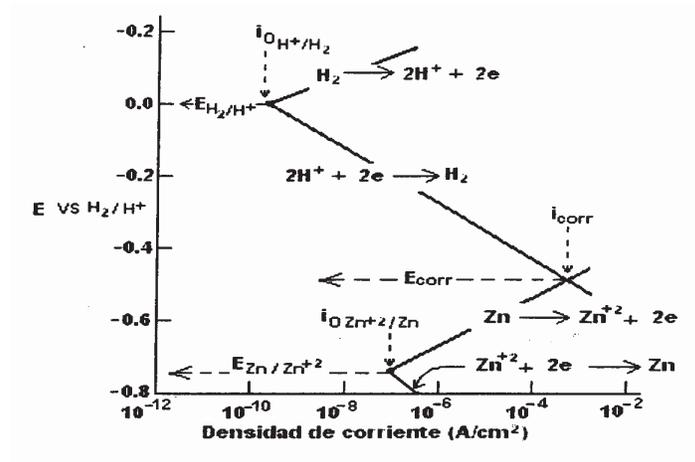


Fig 2.5. Representación esquemática del comportamiento cinético de un electrodo de zinc pero en solución ácida.³⁷

2.1.6.3. Diagrama de Evans.

Los diagramas de Evans, son una combinación de diferentes curvas de polarización las cuales nos permiten predecir el comportamiento de diversos metales en diversos medios corrosivos.⁴⁰ Por ejemplo la Figura 2.6, muestra un diagrama de Evans; el trazo continuo corresponde a la curva de polarización anódica del hierro y los trazos punteados a las diferentes curvas de polarización catódicas. En esta figura, el hierro sufre ataque con desprendimiento de hidrógeno en el punto 1. En el punto 2 el oxígeno aumenta la velocidad de ataque. La presencia de HNO₃ diluida, acrecienta aún más el ataque llegando al punto 3. Con HNO₃ concentrado, el potencial de corrosión del hierro asciende hasta el punto 4, y el metal se pasiva, si el metal pasivado pasa por una solución de HNO₃ diluido, el potencial



baja hasta el punto 5, conservando la pasivación, esta podría conservarse aún en ácido no oxidante como el sulfúrico si se suministra abundante oxígeno.

Mediante la utilización de estos diagramas podemos predecir el comportamiento de un metal en cualquier medio.

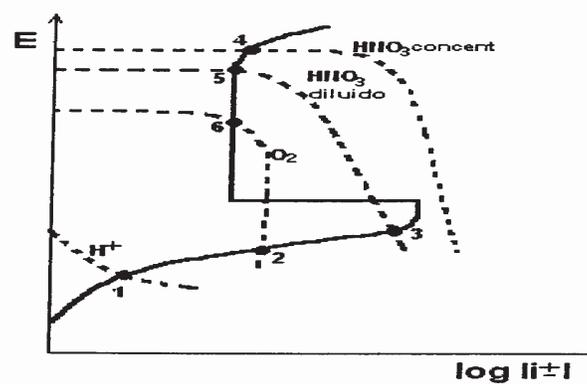


Fig 2.6. Diagrama de Evans para el hierro en presencia de diferentes oxidantes. El trazo continuo corresponde a la curva de polarización anódica del hierro y el trazo punteado corresponde a la curva de polarización catódica de los diversos oxidantes.^{17,32,33,34,37}

2.2. Corrosión Microbiológica.

2.2.1. Antecedentes.

En 1857, el químico francés, Louis Pasteur, estableció que los microbios eran los responsables de muchos de los problemas que atormentaban a las industrias de transformación. En 1864 estableció la relación entre microbios y enfermedad.

Durante los siguientes cincuenta años, los bacteriólogos invirtieron su tiempo en la identificación y asignación de la enfermedad o infección que causaban, pero en 1910, R. H. Grimes escribió un documento llamado: “La actividad bacteriana como influencia en el



suelo”, y la era de la corrosión inducida por bacterias inició. En 1931 Stephenson y Strickland acumularon datos sobre la corrosión causada por *Desulfovibrio desulfuricans*, una bacteria reductora de sulfatos. Muchas de ellas afectaban las tuberías y la producción de Petróleo.⁴¹

2.2.2. Tipos de microorganismos asociados a la corrosión.

En el medio ambiente natural y también en ambientes creados por el hombre; tanto unos como otros se hallan lo suficientemente contaminados como para que la actividad bacteriana se manifieste en mayor o menor medida. En los fenómenos de corrosión inducida por microorganismos se debe recordar que: “Los microorganismos están ampliamente distribuidos en todos los ambientes, que son capaces de colonizar superficies, se pueden adaptar a cambios ambientales y que, por lo tanto, constituyen sistemas dinámicos con capacidad de poder cambiar en el tiempo”.⁴²

Los microorganismos son responsables de muchas fallas en equipos debido a la corrosión de metales y pueden ser clasificados de acuerdo a sus fuentes de energía. Otra forma de clasificarlos es por grupos metabólicos:

- Bacteria sulfato reductora (utiliza el sulfato para su respiración).
- Bacteria del hierro (utilizan el hierro como sustrato).
- Bacteria sulfo-oxidante (utilizan el azufre como sustrato).

Otra forma de clasificar los microorganismos:

- Aerobias (requieren de oxígeno libre para vivir).
- Anaerobias (viven en ausencia de oxígeno libre).

Un gran número de especies de microorganismos asociados a los procesos de corrosión, tienen en común formar parte o participar en el ciclo del azufre en la naturaleza.



En la Corrosión Inducida por Microorganismos (CIM), podemos distinguir bacterias oxidantes (aeróbicas) y bacterias reductoras (anaerobias).

Dentro de las bacterias reductoras (anaerobias) se pueden distinguir dos géneros principales, los cuales son considerados muy importantes por su participación en la corrosión microbiológica:

- a) *Desulfovibrio*.
- b) *Desulfotomaculum*.

2.2.3. Participación de los microorganismos en el proceso de corrosión.

La corrosión inducida por microorganismos (CIM), tiene influencia en la velocidad de corrosión, ya sea acelerándola o retardándola. Esto se debe, entre otras cosas a la interacción entre la actividad microbiana y los procesos de corrosión.

La industria petrolera, entre otras, presenta problemas de corrosión inducida por microorganismos⁴³ en tanques de almacenamiento, tuberías, bombas, tanques de combustibles, etc.

Los microorganismos contribuyen en el proceso de la corrosión:

- A. Por la producción de sustancias corrosivas, originadas en su metabolismo, que transforman un medio originalmente inerte en agresivo.
- B. Originando celdas de aireación diferencial.
- C. Por destrucción de la película protectora sobre el metal.
- D. Por el consumo de sustancias inhibitoras⁴⁴ de la corrosión y facilitando de esta forma la acción de iones agresivos presentes en el medio, o producidas por el metabolismo microbiano.



2.2.4. Bacterias Sulfato Reductoras, BSR.

Las bacterias sulfato reductoras (BSR) reducen el sulfato a sulfuro. Con mucha frecuencia la corrosión del hierro y acero ocurre bajo condiciones de anaerobiosis en la presencia de BRS. Las BSR usan el ion sulfato para producir sulfuro de hidrógeno (H_2S). Varios investigadores definen a las BSR como el principal factor de la corrosión inducida por microorganismos.^{45,46}

Las bacterias reductoras de sulfatos son microorganismos anaerobios, capaces de multiplicarse en aguas dulces o de mar, en aguas estancadas, tales como tuberías, etc. Estas bacterias pueden ser aisladas de sus ambientes naturales y pueden adaptarse a nuevos ambientes artificiales (medios de cultivo). Muchas especies de BSR son conocidas entre ellas, se diferencian por su apariencia microscópica o por las sustancias que metabolizan. En general las BSR oxidan las sustancias orgánicas a ácidos orgánicos o CO_2 por la reducción de sulfatos a sulfuro mediante la respiración anaerobia.⁴⁷

a).- Morfología de las BSR.

Las BSR tienen una forma definida, y en su virtud, si es redondeada se le denomina coco, si tiene aspecto de bastoncillo recto recibe el nombre de bacilo, y si aparece como un filamento espiral, se conoce como espirilo. La mayoría de los cocos tienen poco menos de 1μ de diámetro, mientras los bacilos tienen de 1 a 3μ de longitud y $\frac{1}{2}$ a 1μ de diámetro.⁴⁸ Las bacterias nunca se mueven por las superficies secas, algunas especies bacterianas oscilan y se balancean en el líquido en que viven. Las bacterias espirales y bacilos son móviles; los cocos carecen de movilidad.⁴⁹ También algunos géneros producen esporas como el género *Desulfotomaculum* que incluyen las especies: *Desulfotomaculum nificans*, *Clostridium nificans*, con una temperatura de crecimiento es de 50 a 55°C, consideradas BSR termófilas.^{50,51}

Las BSR tienen mejor crecimiento en ambientes cuyo pH es cercano a la neutralidad (5.5-8.5). En cuanto a la temperatura de crecimiento, oscila entre 40 y 50°C. La mayoría



BSR son mesófilas, pero algunas han sido descritas como termófilas, como la *Desulfotomaculum nigrificans*.

b).- Cinética de crecimiento.

Este tipo de bacterias, como en su mayoría, se reproducen por fisión binaria. El rango de reproducción depende de la concentración de nutrientes y otros factores que regulan el crecimiento microbiano, tales como pH, temperatura, etc. Si todos los nutrientes requeridos son suministrados excepto uno, el nutriente limitante del crecimiento; el rango de reproducción celular puede ser empíricamente relacionado a la concentración del nutriente limitante. La ecuación más utilizada para describir esta relación fue propuesta por Monod⁴⁵, la cuál describe el crecimiento de E. Coli en glucosa, descrita por la ecuación 12.

$$\mu = \mu_{\max} S / K_s + S \quad (12)$$

Donde:

μ = Rango específico de crecimiento celular.

μ_{\max} = Máximo rango específico de crecimiento celular.

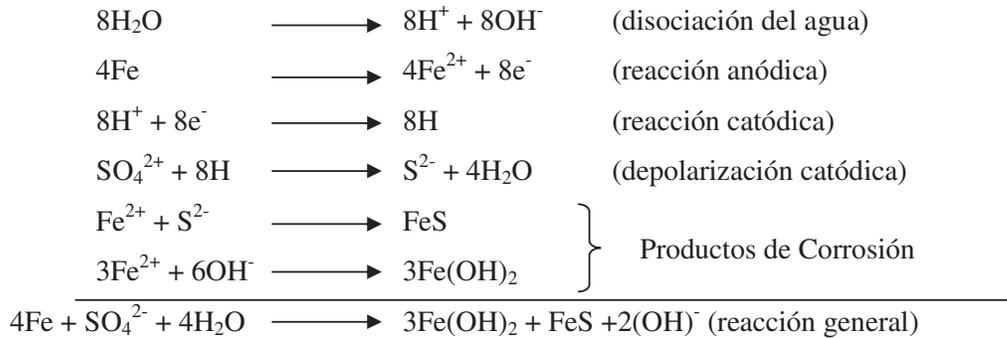
S = Concentración del nutriente limitante.

K_s = Coeficiente de saturación.

c).- Corrosión por las BSR.

Teoría de la Depolarización Catódica.

Las bacterias anaerobias, principalmente las sulfato reductoras, son los microorganismos más estudiados en las investigaciones de la corrosión microbiológica. Von Wolzogen Kuhr y Van der Vlugt.^{52,53} propusieron las siguientes reacciones electroquímicas:



Este proceso general fue denominado “depolarización catódica”⁵⁴, la cual está basado en la teoría de que la bacteria remueve el hidrógeno que se acumula sobre la superficie del hierro. Los electrones se remueven ya que el hidrógeno los utiliza, dando como resultado con esto una depolarización catódica, forzando al hierro a disolverse en la zona anódica. La remoción directa del hidrógeno de la superficie es equivalente a la disminución de la energía de activación para remover el hidrógeno de tal manera que nos proporciona una reacción de “depolarización”.

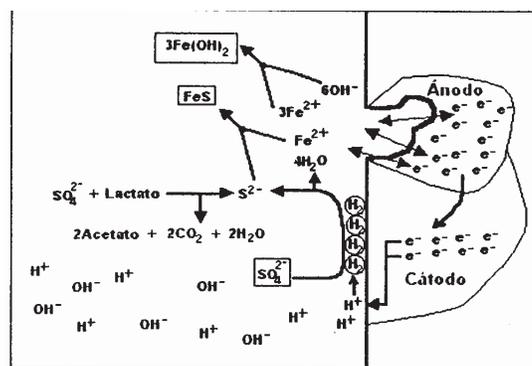


Fig 2.7. Corrosión anaeróbica en la superficie de un acero en presencia de BSR⁴⁵



King y Miller en 1973⁴⁵, demostraron que la pérdida de peso del acero es proporcional a la concentración de sulfuro de hierro. Ellos concluyen que la corrosión acelerada de un acero es debido principalmente a la formación de sulfuro de hierro, porque como el sulfuro de hierro no es un permanente catódico, por lo que se concluyó que los rangos de corrosión son dependientes de la remoción del hidrógeno adherido por la acción de la hidrogenasa bacteriana.

2.2.5. Bioensuciamiento y biopelículas (biofouling y biofilm).

El bioensuciamiento y la corrosión microbiológica de superficies metálicas se deben a procesos biológicos y electroquímicos que ocurren mediante la participación de microorganismos adheridos a las superficies en la biopelícula. Cuando este bioensuciamiento es ocasionado por microorganismos, se denomina microbioensuciamiento. Estas películas modifican las condiciones de la interfase metal – solución formando una barrera al contacto entre el metal y el líquido circundante.⁵⁵

Las biopelículas son consideradas como una materia gelatinosa de material polimérico extracelular de naturaleza polisacáridica, con elevado contenido de agua (aproximadamente 95% de su masa), células microbianas y detritos inorgánicos variados.

Las distintas formas en que el proceso de bioensuciamiento puede inducir un proceso de corrosión son los siguientes:⁵⁶

- a. Influenciando el metabolismo microbiano a través de la microestructura de la biopelícula.
- b. Influenciando la concentración de productos metabólicos dentro de la biopelícula.
- c. Restringiendo el paso de especies químicas a través de la matriz de la biopelícula.
- d. Modificando la conductividad eléctrica del medio a través de la acción del material polimérico extracelular.
- e. Alterando la concentración o acción de inhibidores de corrosión.



Fig 2.8. Formación de las biopelículas en la interfase metálica.⁵⁶

Las células adheridas crecen y se reproducen formando colonias que constituyen zonas heterogéneas que favorecen la formación de zonas localizadas que actúan como ánodos o cátodos sobre la superficie del metal. Esta colonización induce a la formación de celdas de aireación diferencial donde las zonas debajo de las colonias presentan condiciones anaeróbicas debido al consumo respiratorio de los microorganismos formando las zonas anódicas, donde se produce la disolución metálica. En las zonas circundantes hay una mayor concentración de oxígeno formando la zona catódica donde se produce la reducción del hidrógeno (u oxígeno).

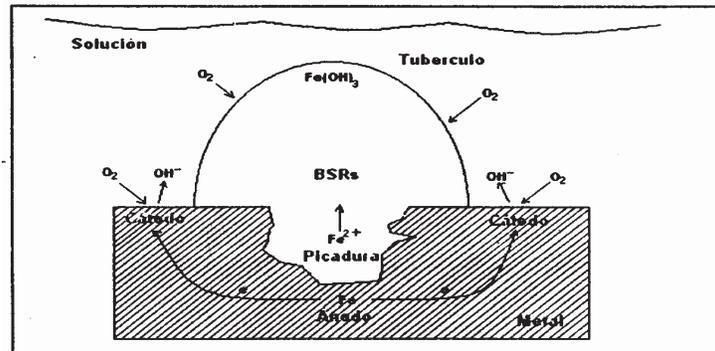


Fig 2.9. Representación esquemática del inicio de una picadura debido a un depósito biológico.²⁴

2.3. Aceros API.

2.3.1. Generalidades.

Aceros API.

La estructura de los metales y sus aleaciones es muy importante para determinar las propiedades corrosivas. Los metales y sus aleaciones están formados por cristales que en conjunto reciben el nombre de granos. El límite de grano⁵⁷ es la interfase existente en la unión de dos granos o cristales y es en donde hay más posibilidades de que se depositen más impurezas.

Las aleaciones de hierro y carbono se dividen en dos grupos: acero y fundiciones. Las fundiciones tienen una cantidad mayor del 2.0% de carbono. Los aceros pueden dividirse en aceros al carbono y en aceros de aleación, a los cuales pertenecen los aceros inoxidables.⁵⁸

Los aceros API grado 5L, son aceros al carbono (bajo contenido de carbono) de alta resistencia.



Estos aceros incluyen, 5LS y 5LX (marzo de 1982) y está generalmente enfocada a la composición química, máxima y mínima resistencia a la cedencia, acabado final, tratamientos térmicos, soldaduras, etc; de tuberías.

Las normas API con especificación 5L incluye los siguientes grados de aceros: X52, X60, X65, **X70**, y X80.

Para la designación de los grados que contienen primeramente la letra A o X están seguidos de dos dígitos. Estos dos dígitos finales nos indican la resistencia mínima a la cedencia del acero (lb/in^2), por ejemplo el Acero API X70, nos indica que la resistencia mínima a la cedencia del acero es de 70 000 lb/in^2 .

Los elementos que constituyen básicamente a estos tipos de acero son: La matriz de fierro, carbón, manganeso, fósforo, azufre, cromo, colombio (o niobio), cobre, molibdeno, níquel, silicio, titanio, vanadio y boro, aunque este último, si se encuentra en concentraciones menores al 0.001%, se le puede despreciar.

2.3.2. Aceros API X-70.

Este tipo de aceros posee una resistencia mínima de cedencia de 70 000 lb/in^2 , con bajo contenido de carbono. La tabla 2.3, muestra la composición química del acero API X-70.

Tabla.2.2. Composición química del Acero API X-70

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ACERO API X-70											
ACERO	C	Mn	P	S	Si	Cu	Cb	V	Ni	Cr	Mo
X-70	0.15	1.60	0.025	0.020	0.35	-	0.050	0.060	-	-	0.25



CAPÍTULO 3

Para la realización experimental del trabajo de investigación, se siguió la metodología que aparece descrita esquemáticamente en la figura 3.1.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

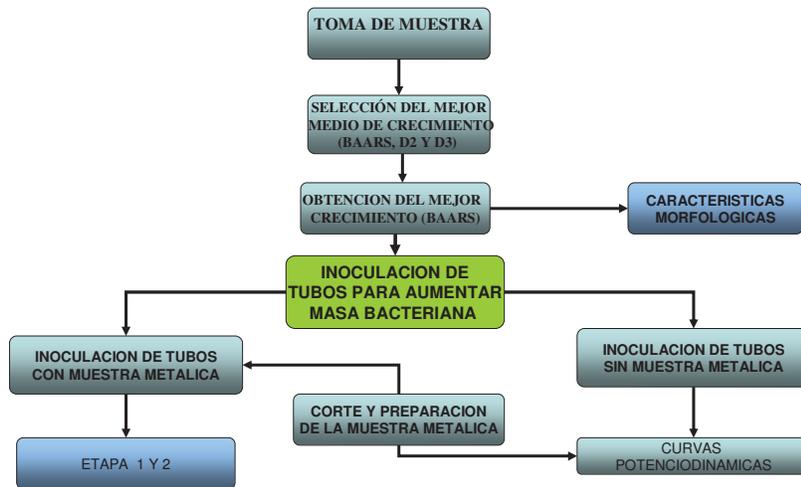


Fig 3.1. Diagrama experimental



3.1. Toma de muestra de bacterias sulfato reductoras (BSR)

La BSR fue obtenida de la unidad de “Tejamaniles” de la Central Geotermoeléctrica, los Azufres, Michoacán, de la Comisión Federal de Electricidad. Esta bacteria termófila reductora de sulfato ya había sido aislada y guardada en refrigeración en tubos de ensayo en el Laboratorio de Corrosión.

3.2. Selección del medio y temperatura de crecimiento de BSR.

Una vez tomada la muestra, se procedió a seleccionar el medio y temperatura adecuada para que se desarrollen las bacterias sulfato reductoras, para lo cual se prepararon los siguientes medios incubándose a 50°C.

- Baar.
- Desulfovibrio (D2)
- Desulfovibrio con lactato de sodio (D3)

La composición de los medios fueron tomados del Microbiological Media Handbook⁵⁹.

3.3. Composición del medio crecimiento.

Se eligieron los medios, Baar, Desulfovibrio (D2) y Desulfovibrio con lactato de Sodio (D3). Las composiciones de los medios se observan en las Tablas siguientes:

Tabla 3.1. Componentes para la preparación de un litro de medio Baar.

COMPONENTES	CANTIDAD
Lactato de sodio	3.5ml
MgSO ₄ ·7H ₂ O	2.0gr
K ₂ HPO ₄	1.0gr
CaSO ₄	1.0gr
NH ₄ Cl	0.5gr
Solución sulfato de amonio ferroso	0.5gr
Solución de extracto de levadura	1.0gr

PH a 7.5 ± 0.2 a 25°C



Tabla 3.2. Componentes para la preparación de un litro de medio Desulfovibrio (D2).

COMPONENTES	CANTIDAD
Sacarosa	5.0gr
MgSO ₄ 7H ₂ O	1.5gr
Na ₂ SO ₄	1.5gr
Extracto de levadura	0.2gr
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂	0.1gr
Peptona de carne	5.0gr
Extracto de carne	3.0gr

PH a 7.0 ± 0.2 a 25°C

Tabla 3.3. Componentes para la preparación de un litro de medio Desulfovibrio con lactato de sodio (D3).

COMPONENTES	CANTIDAD
Sacarosa	5.0gr
MgSO ₄ 7H ₂ O	1.5gr
Na ₂ SO ₄	1.5gr
Extracto de levadura	0.2gr
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂	0.1gr
Peptona de carne	5.0gr
Extracto de carne	3.0gr
Lactato de sodio	10ml

PH a 7.0 ± 0.2 a 25°C

Para preparar un litro, se pesan cada uno de los componentes del medio que se eligió, utilizando una balanza analítica digital y se colocan en un recipiente por separado para su uso posterior.



3.4. Procedimiento de preparación del medio.

Cada componente es pesado en la balanza digital, por individual y posteriormente se agregan en un matraz sobre una parrilla de agitación en la cuál se disuelven las sustancias, agregándole 1 litro de agua destilada.

Cada uno de los medios se debe llevar al pH indicado y éste es ajustado con un pHmetro, agregando unas gotas de NaOH o bien ácido nítrico para disminuir o aumentar el pH. Después de ser ajustado el pH, se esteriliza el medio.

Medidas preventivas

- ✓ Lavarse las manos (con agua, jabón y alcohol).
- ✓ Utilizar tapabocas.
- ✓ Utilizar guantes.

3.5. Preparación del medio líquido.

Se llenaron tubos de ensayo, y posteriormente son tapados con tapa roscada, después se sellan con papel parafinado (parafilm), luego se colocan los tubos en una bolsa de plástico, se cierra la bolsa con cinta masking. Posteriormente se colocan en el autoclave para su esterilización a una temperatura de 121°C (a una presión de 15psi) durante 15 minutos a esas condiciones. Se saca la bolsa con los tubos y se dejan enfriar para su posterior inoculación.

3.6. Preparación del medio sólido.

Para preparar el medio sólido se realiza el mismo proceso que para la preparación del medio líquido, solo que aquí; el medio es esterilizado en el matraz para lo cuál se tapa con una torunda de algodón, se cubre con papel aluminio y se sujeta con cinta masking, después es llevado al autoclave a una temperatura de 121°C a una presión de 15 psi, con una permanencia de 15 minutos. El medio esterilizado se saca del autoclave y se deja enfriar hasta que se pueda manipular con las manos, después se lleva a cabo el vaciado del medio a las cajas petri en presencia de un mechero para evitar la contaminación.



3.7. Inoculación en medio sólido.

Del medio sólido, en un ambiente previamente esterilizado y material aséptico, se dejó que obtuviera la temperatura ambiente para poder manipularse, se tomaron unas gotas de la muestra con una pipeta Pasteur y se colocó en el medio Baar's sólido. Mediante un asa previamente acercada a la flama de mechero, se rayó las gotas en la superficie del medio en forma de estrías, con el fin de extender el material bacteriano. La tapa de la caja petri debe pasarse por la flama del mechero antes de taparse para evitar contaminación, y por último se sellan las cajas con cinta adhesiva.

Medidas preventivas:

- ✓ Realizar limpieza previa en el área de inoculación.
- ✓ Pasar la tapa del tubo por la flama antes y después de abrirlo
- ✓ Mantener las cajas petri cerca del mechero
- ✓ Mantenerse cerca del mechero la muestra a inocular
- ✓ Calentar la varilla en la flama del mechero antes de introducirlo en la muestra
- ✓ Utilizar un asa por cada frotis

3.7.1. Tinción Gram.

Una tinción de gram, es un método para teñir microorganismos (bacterias) utilizando una serie especial de colorantes.

Procedimiento.- Utilizando un ambiente previamente esterilizado, se colocó en un portaobjeto 1 o 2 gotas de agua destilada, después es introducida el asa al tubo de ensayo que contiene la muestra y si es de la caja petri se desliza suavemente sobre el crecimiento, a continuación es llevada al portaobjetos, se esparce la gota de agua y se deja secar.

El portaobjetos fue cubierto con solución de violeta cristal y se extiende dejando reaccionar por un minuto. Se descartó el exceso de colorante y se lavó brevemente.

Después se aplica solución de yodo de Gram y se deja reaccionar durante un minuto, después del cual se vuelve a lavar. Se le agrega solución decolorante alcohol-cetona gota a gota, hasta que las gotas de solución no arrastraran color. Se enjuagó para detener decoloración. Por último se cubre con una solución de safranina de Gram y se deja reaccionar de dos a tres minutos. Se lava el exceso y se seca al aire.



3.8. Identificación de Bacterias.

Cuando los frotis se secaron, se le agrega aceite de inmersión para posteriormente observar por el microscopio óptico la presencia de la bacteria sulfato reductora, las cuál está contenida en el portaobjetos.

3.9. Inoculación en medio líquido

De una de las cajas Petri ya inoculadas, se tomó una masa microbiana de ésta, con el asa previamente calentada en la flama del mechero y se introduce en el tubo de ensayo esterilizado con el medio, en un ambiente de anaerobiosis y de asepsia completa. Se pasan las tapas de ambos tubos por el mechero, se tapan y se sellan.

Tabla 3.4. Número de tubos inoculados con 1ml de BSR para el Acero API X-70.

TIPO DE ACERO	NUMERO DE MUESTRA	TIEMPO DE UBICACIÓN		BACTERIA 1					NUMERO DE TUBOS INOCULADOS
				TUBO1	TUBO2	TUBO3	TUBO4	TUBO5	
API X-70	M 1	192 Hrs	1 ^a	✓	✓	✓	✓	✓	5
	M 2	576 Hrs	3 ^a	✓	✓	✓	✓	✓	5
	M 3	960 Hrs	5 ^a	✓	✓	✓	✓	✓	5
TOTAL									15

Tabla 3.5. Número de curvas de polarización para el Acero API X-70

TIPO DE ACERO	NUMERO DE MUESTRA	TIEMPO DE UBICACIÓN		BACTERIA 1	NUMERO DE TUBOS INOCULADOS	CURVAS DE POLARIZACIÓN
		Hrs.	Semanas	TUBO 1		
	M 1	192 Hrs.	1 ^a	✓	1	1
	M 2	576 Hrs.	3 ^a	✓	1	1
	M 3	960 Hrs.	5 ^a	✓	1	1
TOTAL						3



3.10. Elección del medio de crecimiento.

Se inocularon 10 tubos por cada medio (ver tabla 3.1, 3.2, 3.3), en el medio baar's las colonias, el color, la textura, etc; se identificaron claramente a una temperatura de 50°C y en los demás medios no hubo tal crecimiento bacteriano. Por lo que se eligió este medio para llevar a cabo el crecimiento microbiano

3.11. Características morfológicas.

Las características propias de la bacteria y la colonia de BSR, tanto en medio sólido como líquido, como: bordes y tamaño de la colonia, tamaño de la bacteria, aspecto, color, etc; se reportan en el capítulo de resultados. La técnica (procedimientos de inoculación) aplicada se fundamentó en el manual de microbiología de Capuchino⁶⁰, Widdel⁶¹, y el manual de bacteriología sistemática de Bergey⁶². La determinación de la morfología de BSR, se llevó a cabo con un Microscopio Óptico Olympus BMX50.

3.12. Inoculación de tubos.

La inoculación de tubos, tuvo como propósito aumentar la masa microbiana, el cuál consistió en preparar 25 tubos de 25ml de medio Baar's a cada uno de ellos se les adicionó 1ml de muestra de BSR.

3.13. Preparación de muestras de acero para tubería API X-70.

De un tubo de Acero para tubería API X-70 se cortaron muestras de 1cm² para pruebas electroquímicas posteriores, Se escogieron 25 de estas probetas al azar y la superficie de éstas fueron tratadas para su limpieza con lijas de 400 a 600, manipulándolas con pinzas, lavadas con agua destilada y enjuagadas con alcohol etílico.

Posteriormente se trataron con una solución de ácido clorhídrico al 10% de volumen durante 5 minutos para decaparlas e inmediatamente después se enjuagaron con agua destilada. Se desengrasaron con acetona por inmersión durante otros 5 minutos, después se dejaron secando.



Por último se sometieron a esterilización a 121°C y 15psi durante 20 minutos.

Las probetas utilizadas para realizar las curvas potenciodinámicas fueron previamente unidas a un alambre de cobre calibre 14 como material conductor. Para evitar el contacto de la solución con las otras caras de la probeta se utilizó un recubrimiento de resina epóxica no conductora.

3.14. Inoculación de tubos con probeta metálica.

La bacteria seleccionada es sulfato reductora, anaerobia estricta y crecimiento en el medio Baar´s a 50°C.

De un tubo que contiene BSR, que es agitado para uniformizar la solución, se toma un mililitro de ésta y se deposita en uno de los tubos de 50ml que contiene medio baar´s. Enseguida se colocó dentro una probeta metálica. El desarrollo del experimento se realizó inoculando por triplicado como ejemplo, Ver la figura 3.2.

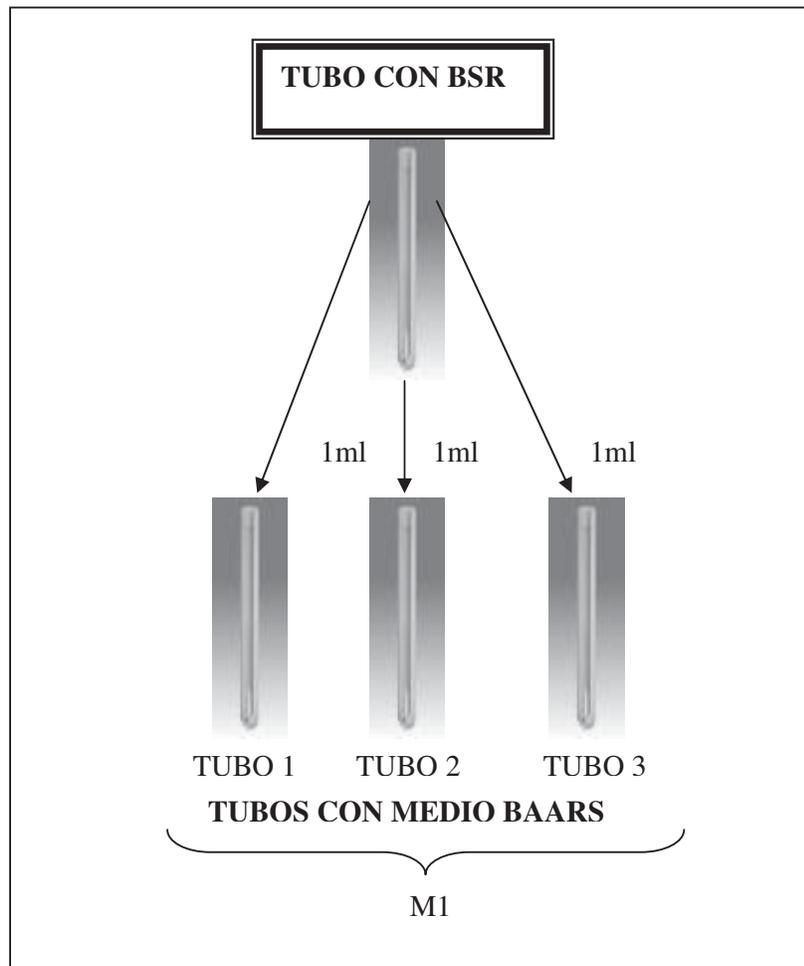


Fig 3.2. Ejemplo de experimentación por triplicado.

En tabla 3.6, se observa el número de muestras que se obtuvieron y sus diferentes tiempos de incubación a una temperatura de 50°C.



Tabla 3.6. Número de muestras y tiempos de incubación.

NUMERO DE MUESTRA	PERIODO DE INCUBACIÓN (SEMANAS)
M1	1
M2	3
M3	5

En las tablas 3.4 y 3.5, se muestra la cantidad de tubos que se inocularon, así como el número de pruebas potencio-dinámicas realizadas para los diferentes tiempos de incubación de BSR.

3.15. Prueba electroquímica.

3.15.1. Curvas de potenciodinámicas de polarización

Las pruebas de polarización se realizaron en una celda electroquímica equipada con tres electrodos: (a) Celda electroquímica, (b) Un electrodo de referencia saturado de calomel como electrodo de referencia, (c) Un electrodo de trabajo de acero al carbono API X70, (d) Un electrodo auxiliar de grafito y la solución de trabajo, en este caso es el medio de cultivo baar's inoculado con BSR termófila, ver figura 3.3.

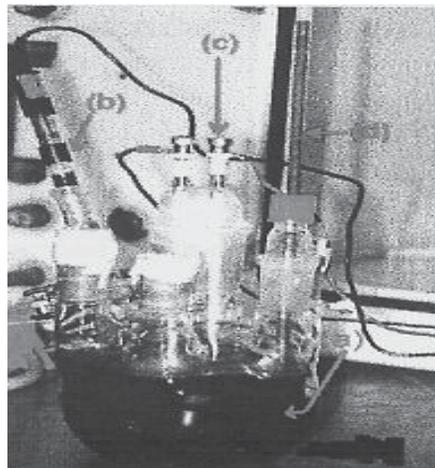


Fig 3.3. Celda electrolytica⁶³

En la figura 3.4, se ilustra la celda electrolytica contenida dentro de una cámara de anaerobiosis.

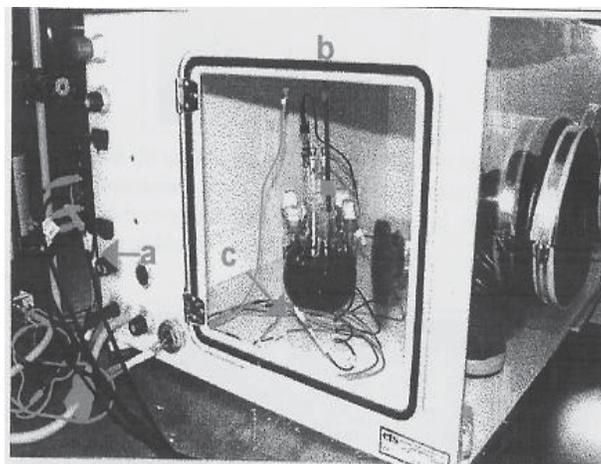


Fig 3.4. Celda electroquímica dentro de la cámara de anaerobiosis.(a) Conexiones eléctricas, (b) Cámara anaerobia y (c) Celda electroquímica.⁶³

Los electrodos de trabajo fueron probetas de acero al carbono API X-70 que tenían un área de exposición de 1cm^2 aproximadamente, las cuáles habían sido preparadas anteriormente.

Se realizaron curvas de polarización anódicas para determinar el potencial de corrosión utilizando un potenciostato (c), figura 3.5.

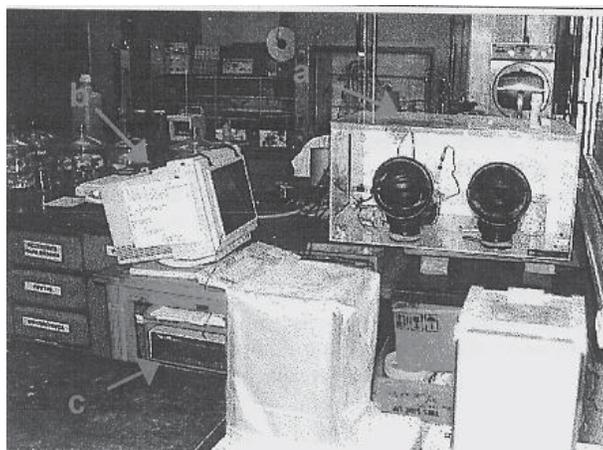


Fig 3.5. Equipo de trabajo. (a) Cámara de anaerobiosis, (b) computadora y (c) potenciostato, computadora con tarjeta de adquisición y cámara de anaerobiosis con celda electrolítica.⁶³

La temperatura se reguló empleando un calentamiento externo. Los barridos se realizaron a los 0, 1^a, 2^a y 5^a semana de inoculado los tubos con BSR, a una velocidad de 10mV/seg.

3.16. Desarrollo de la experimentación.

El desarrollo de la experimentación se llevó acabo en 2 etapas; la etapa I, consistió en el análisis de las muestras metálicas extraídas de los tubos conteniendo BSR, a diferentes tiempos de exposición y la etapa II, consistió en las mediciones de líquido y análisis del sólido de los tubos inoculados con BSR. El proceso de las etapas se observan en las figuras 3.6 y 3.7.

Etapa I

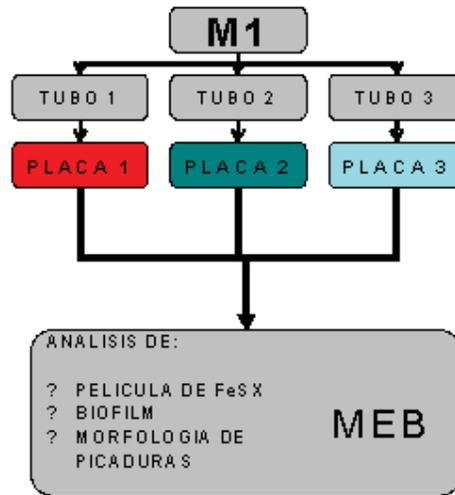


Fig 3.6. Análisis de las muestras metálicas extraídas de los tubos conteniendo BSR, a diferentes tiempos de exposición.

Etapa II

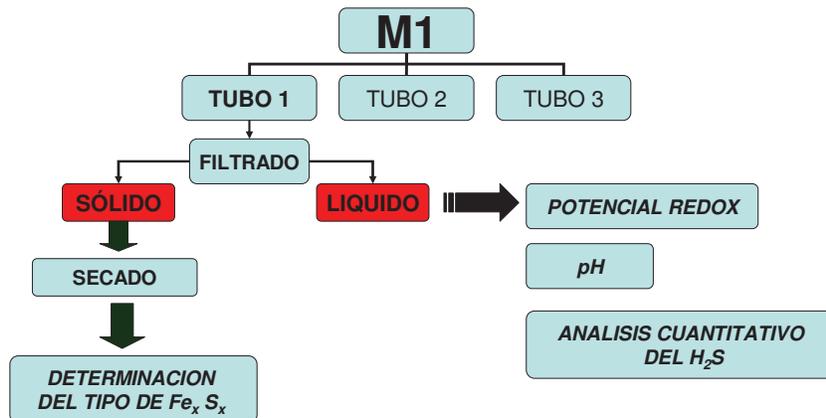


Fig 3.7. Mediciones de líquido y análisis del sólido de los tubos inoculados.



3.16.1. Preparación de muestras para la observación al microscopio electrónico de barrido (MEB).

Se examinaron las probetas de 1^a, 3^a y 5^a semana de exposición al medio inoculado con BSR. El objetivo de utilizar el MEB es para observar las características morfológicas de: Picaduras, biofilm, película de Fe_xS_x

Las muestras metálicas que fueron extraídas de los tubos inoculados con BSR, se sometieron a una técnica de fijación de BSR, el cuál consiste en sumergir las probetas en glutaraldehído durante 45min, al terminar este tiempo se escurren y se pasan por soluciones de etanol absoluto al 15, 30, 45, 60, 75, 90 y 100% por un período de quince minutos en cada una de las soluciones para deshidratar las muestras. Posteriormente las probetas se colocan en el desecador para su posterior análisis por MEB.

Para observar las probetas, se siguió la técnica de metalizado, el cuál es una capa fina de oro máximo 7Å , esto es para darle mayor conductividad a la muestra. La inspección de estas muestras, se efectuó en un microscopio de barrido JEOL 6400.

Extrayendo la muestra del tubo con BSR es separado el líquido, y el sólido utilizando un papel filtro.

Al líquido se le realiza las siguientes mediciones:

3.16.2. Medición del potencial redox.

La medida del potencial redox es la capacidad de óxido-reducción de un sistema, causada directamente por la actividad de las BSR. Con la medición del potencial redox podemos saber la agresividad de nuestro líquido. Estas mediciones se llevaron a cabo con un pH/conductidímetro HORIBA modelo D-24E con electrodo de platino 10-OD, a diferentes tiempo de incubación, ver tabla 3.6.



3.16.3. Medición del pH.

El pH es una variable importante al momento de determinar la corrosividad. Se utilizó un pH metro/Conductronic modelo PC-18 para medir el pH a cada uno de los tubos. Las mediciones se llevaron a cabo a diferentes tiempos de incubación de BSR, ver la tabla 3.6.

3.16.4. Análisis Cuantitativo del H₂S.

El análisis cuantitativo de H₂S se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D 993-58 (1979)⁶⁴. Las determinaciones de H₂S se realizaron a diferentes tiempos como se observa en la tabla 3.6.

Las soluciones usadas son:

- Solución de Tiosulfato de Sodio 0.01N.- Se disolvió 2.484g de tiosulfato de sodio en agua y se diluyen a un litro en un matraz volumétrico. La normalidad exacta se determina titulando contra una solución estandarizada de yoduro de potasio comercial marca HYCEL de México S.A de C.V, con concentración de 0.01N.
- Solución de Yodo 0.01N.- Se disolvió 0.634g de yodo sublimado, 7.5g de yoduro de potasio y 6 ml de agua y, se diluye en 500ml en un matraz volumétrico. Se guarda en un frasco ámbar y se titula contra la solución de tiosulfato de sodio.
- Ácido acético al 10%.
- Solución de almidón (como indicador). Se disolvió 1g de almidón en 100ml de agua destilada y se hirvió. Esta solución se guarda en un frasco ámbar.



Procedimiento:

A un tubo de tapa roscada se le añadió 20ml de solución de yodo, 5mililitros de ácido acético y 1ml de solución de almidón. Se tomaron 5ml de uno de los tubos con solución inoculada y se agitará. Se tituló por retroceso con la solución de tiosulfato de sodio.

Las partes por millón (ppm) de H₂S se calculan con la siguiente fórmula:

$$\text{ppm}_{\text{H}_2\text{S}} = (\text{AB}-\text{CD}) (341)$$

Donde:

A= Solución de yodo agregada.(ml)

B= Normalidad de la solución de yodo.

C= Solución de Na₂S₂O₃ que se requiere para titulación.

D= Normalidad de la solución de Na₂S₂O₃.

3.16.5. Determinación del tipo de Fe_xS_x.

El sólido previamente separado (por filtración) y secado a 90°C durante 12 hrs, dentro de una estufa, es analizado por la técnica de DRX (difracción de rayos X) con el propósito de obtener el tipo de Fe_xS_x presente en la muestra. Los polvos analizados fueron de los tubos que tenían 1^a, 3^a y 5^a semana de incubación.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1. Características morfológicas de las bacterias.

Se examinaron los cultivos obtenidos de la inoculación de las bacterias en medio sólido Baar, a una temperatura de crecimiento 50°C. Posteriormente, se observaron en el microscopio óptico las características microbiológicas de la bacteria sulfatoreductora. En la figura 4.1, se puede observar las bacterias y en la tabla 4.1 sus características morfológicas:

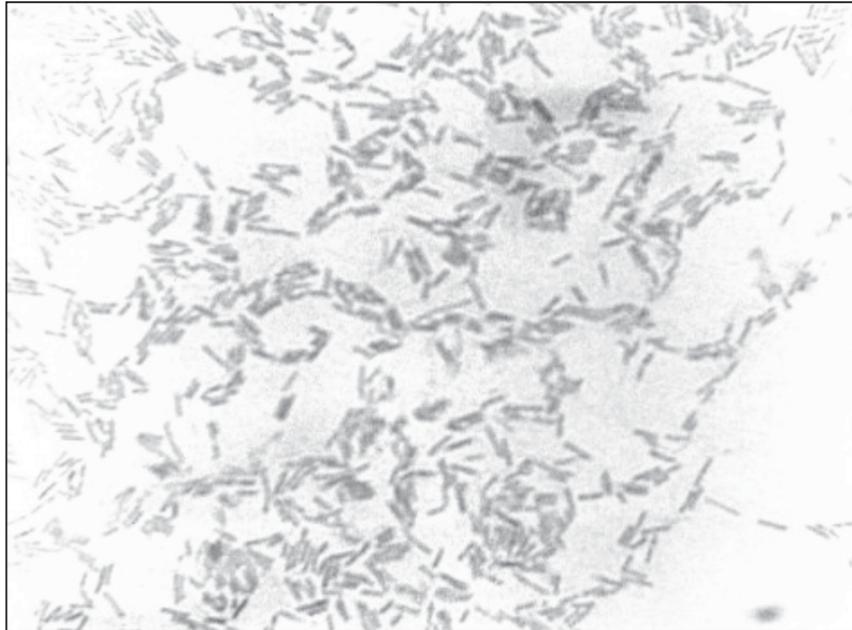




Tabla 4.1. Características morfológicas de la BSR.

CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DE LA BACTERIA	RESULTADOS OBTENIDOS
Forma de la célula	Bacilos delgados largos.
Tamaño de célula	0.8µm
Tipo de bacteria	Gram negativa
Morfología colonial	Colonia color blanco amarillento con un punto central, forma irregular con elevación umbilicada y bordes crenados.
Tamaño de la colonia	0.3cm
pH óptimo de crecimiento	7.5
Temperatura de crecimiento	50°C
Tipo de crecimiento	Anaerobio
Género	Desulfotomaculum



Fig 4.2. Colonia de BSR en medio sólido, anaerobia. Temperatura de crecimiento 50°C, género *Desulfotomaculum*.

En la figura 4.2, se reportan las características morfológicas de la colonia de las BSR, observadas a simple vista en medio sólido.

En la tabla 4.2, se observan las características morfológicas de la colonia del medio sólido de la figura 4.2.

Tabla 4.2. Características de la morfología de la colonia, según Capuchino⁶⁰

CARACTERÍSTICAS	COLONIA
FORMA	IRREGULAR
ELEVACIÓN	UMBILICADA
BORDE	CRENADO
PIGMENTO	BLANCO AMARILLENTO
CONSISTENCIA	SUAVE

En los tubos inoculados con BSR se realizaron observaciones físicas macroscópicas, como el ennegrecimiento del medio de cultivo, el cuál nos indica la presencia de sulfuro de hierro, y se puede apreciar en la figura 4.3 y, en la tabla 4.3 se observan las características del medio baar's en los tubos de 50ml inoculados con BSR.



Fig 4.3. Presencia de precipitado negro, en tubos de 50 ml inoculados con BSR.

Tabla 4.3. Características del medio Baar en los tubos de 50 ml inoculados con BSR

CARACTERISTICAS	MEDIO BAAR
Película	-
Turbidez	+
Sedimento	+
Color	Negro

4.2. Observación por el microscopio electrónico de barrido (MEB).

Se tomaron micrografías de diferentes muestras de acero al carbono API X-70, a diferentes tiempos de exposición con BSR a 50°C, con el objetivo de observar características morfológicas de: Película de Fe_xS_x , (Mackinawite), Biopelícula y Picaduras.

En las siguientes figuras (4.4 a 4.10) se presentan los resultados de las muestras expuestas a diferentes periodos de exposición de las muestras de acero en medio de cultivo baar a 50°C.

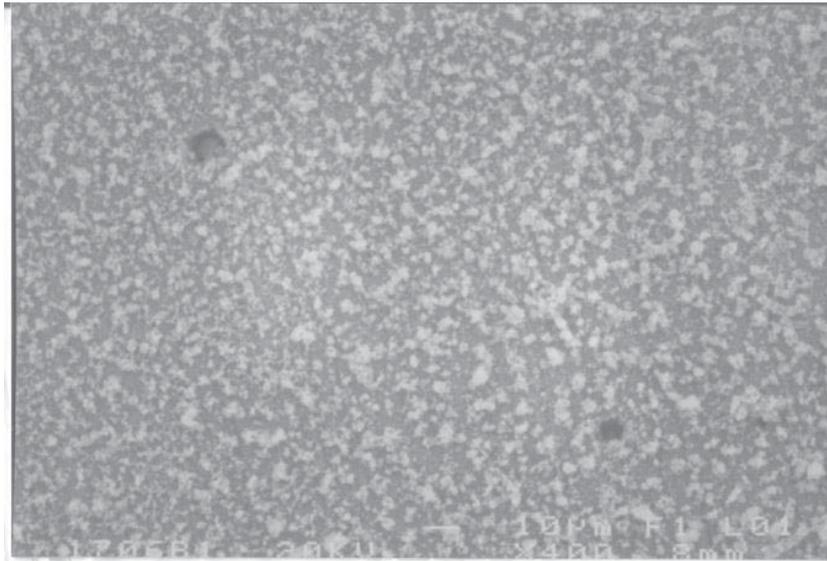


Fig 4.4. Micrografía de una muestra de acero al carbono API X-70 (MEB) a la 1ª semana de exposición con BSR a 50°C. Se observa el biofilm y principios de picaduras, a 400X.

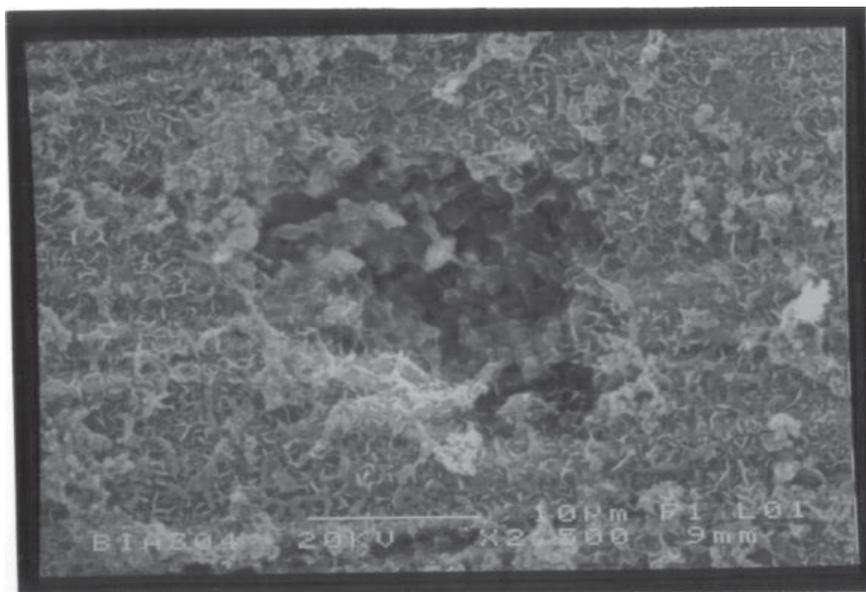


Fig 4.5. Micrografía de una muestra de acero al carbono API X-70 (MEB), a la 1^a semana de exposición con BSR a 50°C. Se observa el deterioro de la película de sulfuro de hierro, y una picadura de aproximadamente 15 μm a 2500X.

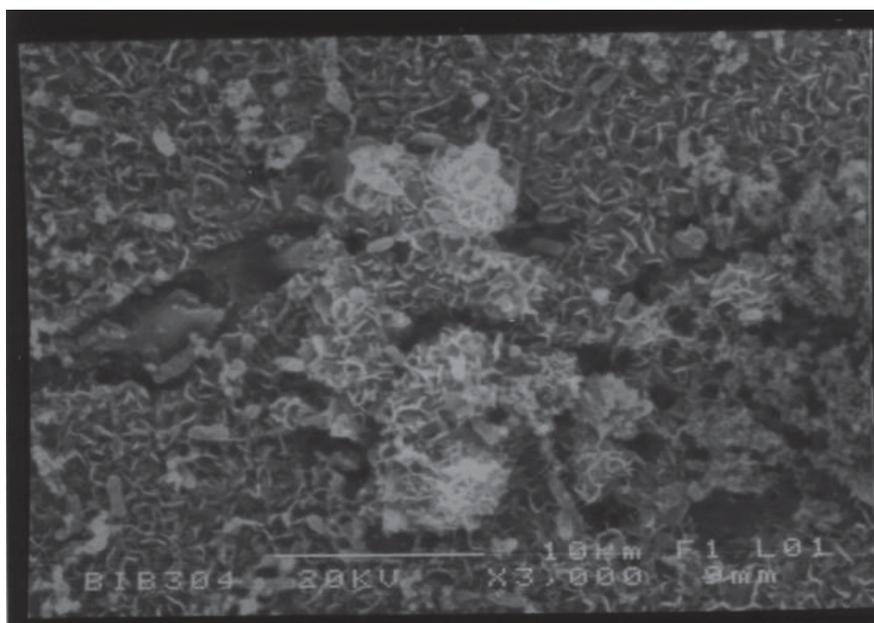


Fig 4.6. Micrografía de una muestra de acero al carbono API X-70 (MEB), a la 3^a semana de exposición con BSR a 50°C. Se observa el biofilm y la presencia de bacterias, a 3000X.

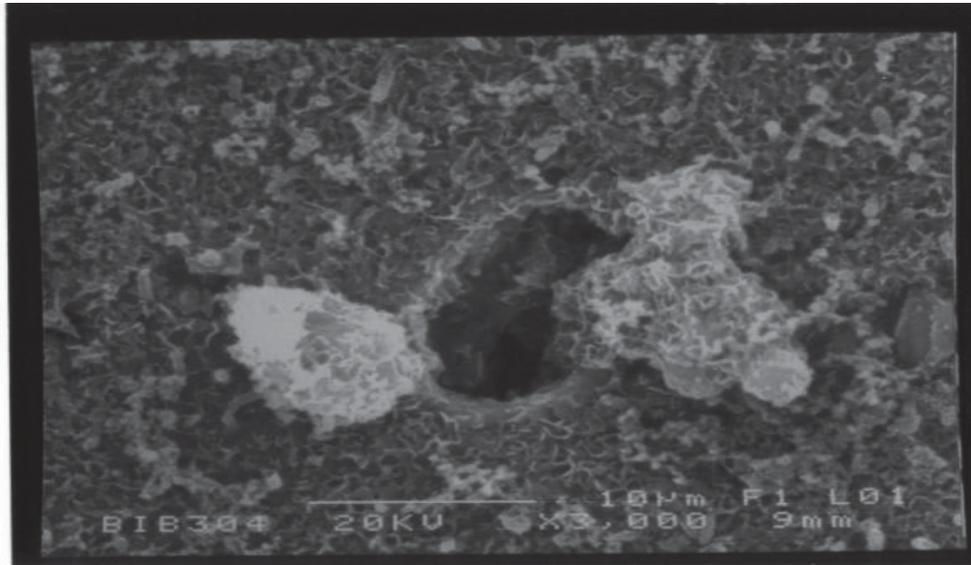


Fig 4.7. Micrografía de una muestra de acero al carbono API X-70 (MEB), a la 3^a semana de exposición con BSR a 50°C, donde se observa una colonia de BSR adheridas a la superficie, biofilm y una picadura de aproximadamente 8μm, a 3000X.

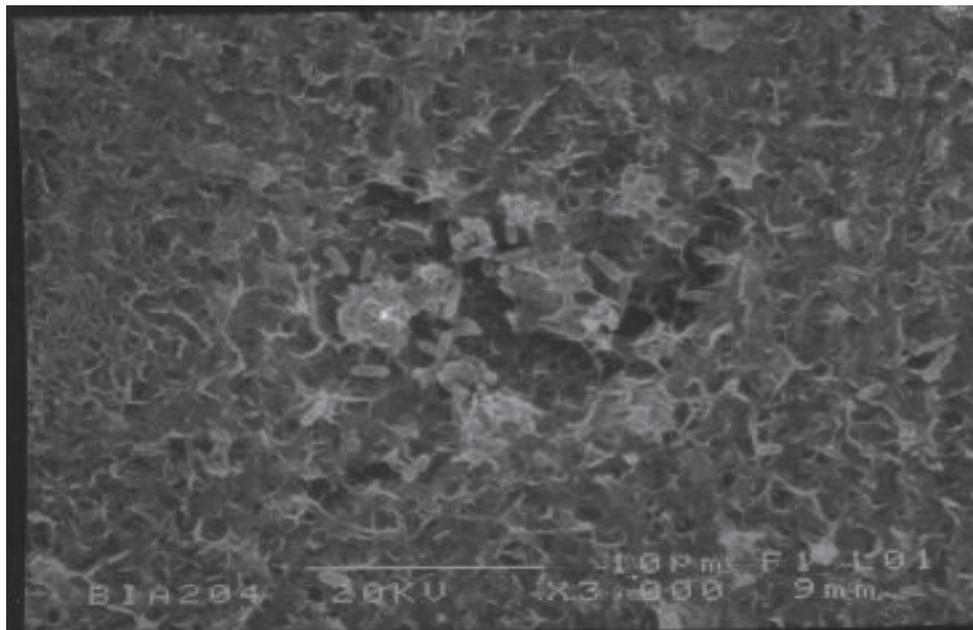


Fig 4.8. Micrografía de una muestra de acero al carbono API X-70 (MEB), se aprecia claramente bacterias adheridas a la superficie del material, picaduras, precipitados de FeS en la superficie, a la 1^a semana de exposición con BSR a 50°C a 4000X.

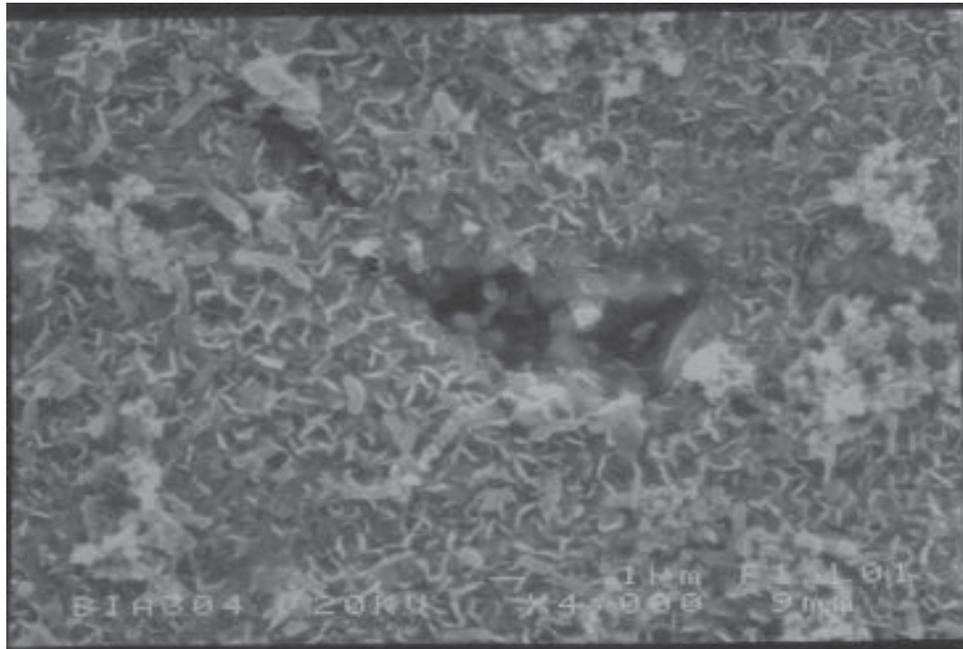


Fig 4.9. Micrografía de una muestra de acero al carbono API X-70 (MEB), donde se observa una picadura de aproximadamente $13\mu\text{m}$ y bacterias en el interior de la picadura, biofilm producido por las BSR a la 3^a semana de exposición a 50°C con BSR, a 4000X.

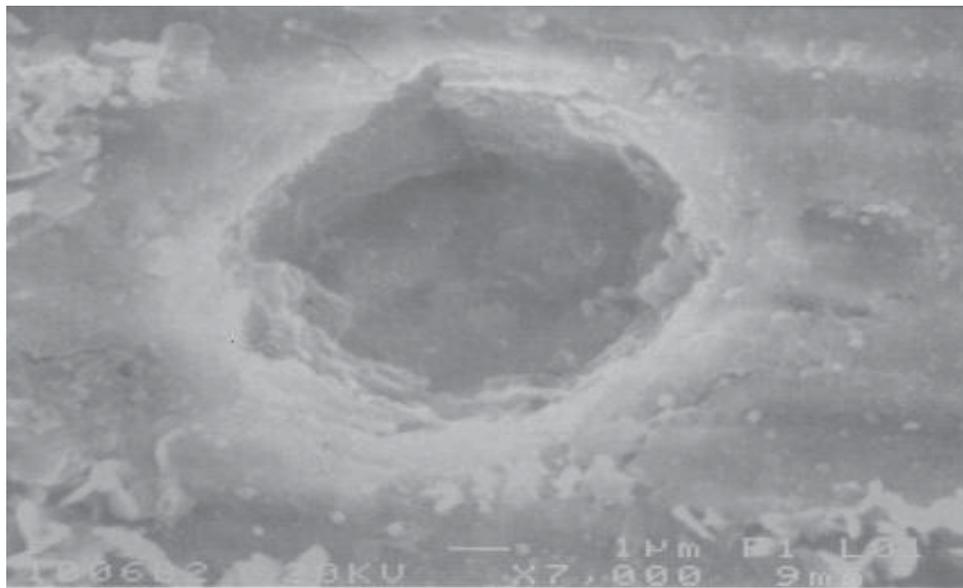


Fig 4.10. Micrografía de MEB, de una muestra de acero al carbono API X-70, en donde se observa una picadura de aproximadamente $10\mu\text{m}$ y bacterias en el interior, a la 5^a semana de exposición con BSR a 50°C , a 7000X.

4.2.1. Microanálisis (EDS) por MEB.

En la figura 4.11. Se observa la Micrografía de una muestra de acero API X-70 (MEB), en donde se observa picadura, a la 3^a semana de exposición con BSR a 3000X, así como también se observa la zona 1 donde fue realizado el microanálisis observado en la figura 4.12.

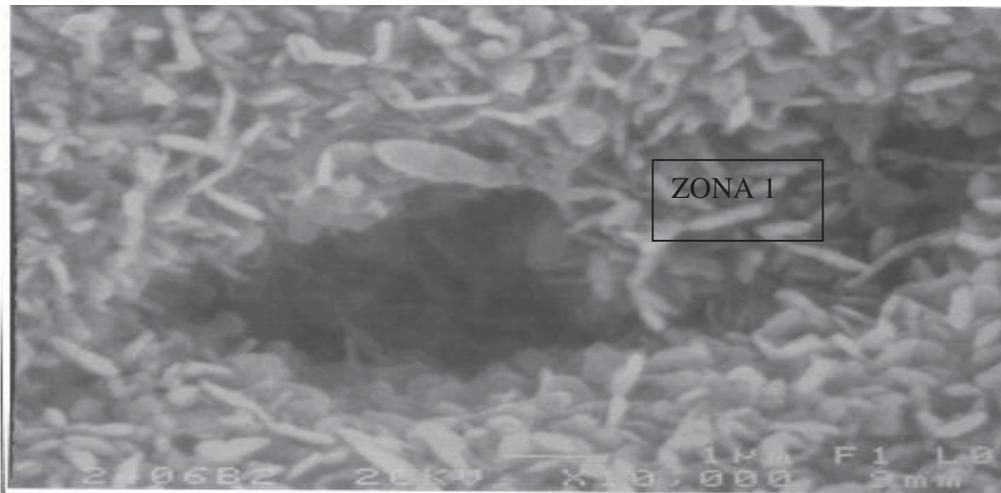


Fig 4.11. Micrografía de una muestra de acero API X-70 (MEB), muestra una picadura, a la 3^a semana de exposición con BSR a 3000X y la zona 1 donde fue realizado el microanálisis.

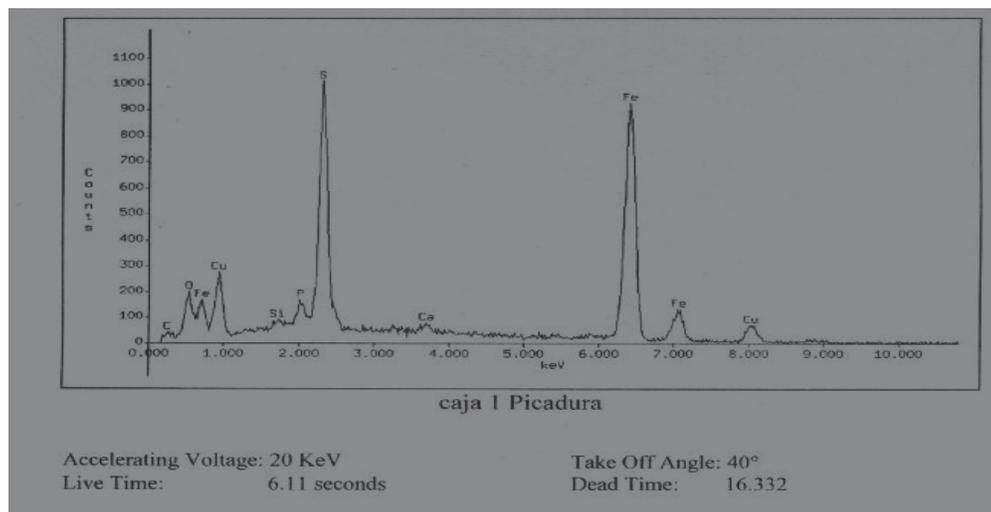


Fig 4.12. Microanálisis realizado de la picadura, en donde sobresalen elementos propios del acero al carbono API X-70 como Si, Cu, C, etc. Aunque existen cantidades de azufre producto de la actividad por BSR, lo cuál indica que puede formarse un Fe_xS_x (Mackinawita) termodinámicamente.

En la figura 4.13, se observa la micrografía de una muestra de acero API X-70 (MEB), en donde se observa picadura, a la 3^a semana de exposición con BSR a 3000X, así como también la zona 2 donde fue realizado el microanálisis observado en la figura 4.14.

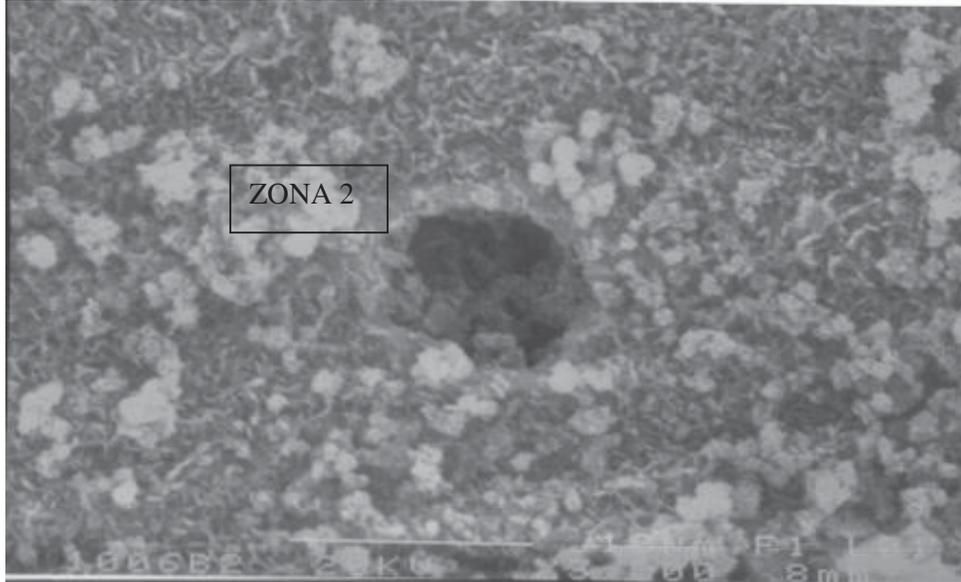


Fig 4.13. Micrografía de una muestra de acero API X-70 (MEB), se observa una picadura, a la 3^a semana de exposición con BSR a 3000X.

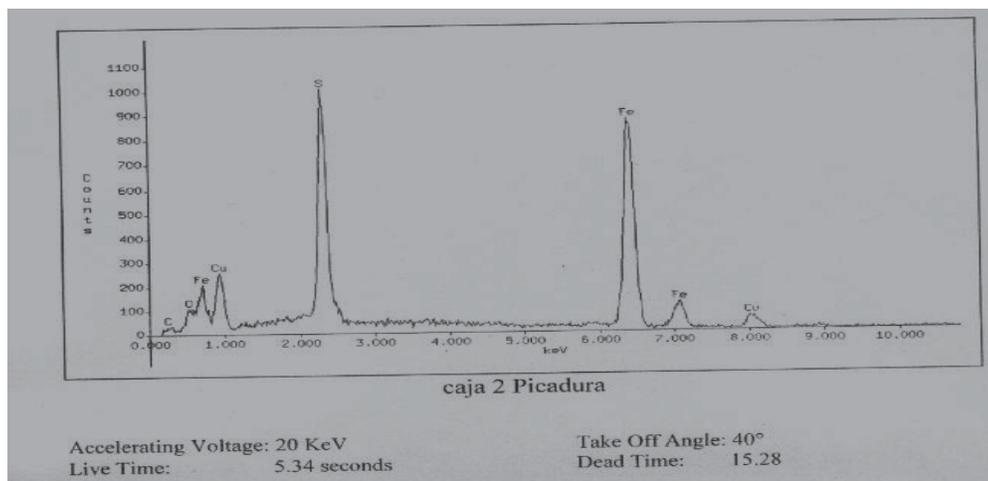


Fig 4.14. Microanálisis realizado sobre un posible precipitado de Fe_xS_x , del acero API X-70, en donde el pico del S es más intenso así como las cantidades de Fe. Lo cuál indica que probablemente se trata de un precipitado de Fe_xS_x .



4.3. Determinación del Fe_xS_x (Mackinawita) por Difracción de Rayos X (DRX).

En la figura 4.15, se ilustra el patrón de difracción de Rx producido por los precipitados formados dentro de los tubos conteniendo BSR, a la 3^a semana de incubación con BSR.

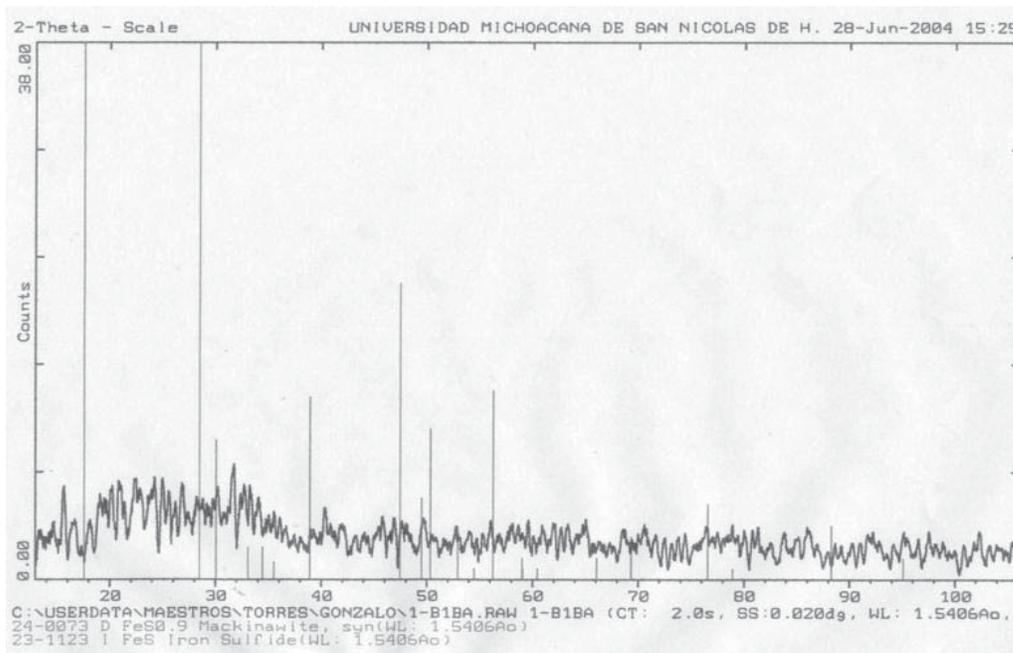


Fig 4.15. Patrón de difracción de rayos X a la 3^a semana de incubación. En donde se observa los principios de formación del $\text{FeS}_{0.9}$ (Mackinawita).



En la figura 4.16, se ilustra el patrón de difracción de Rx producido por los precipitados formados dentro de los tubos conteniendo BSR, a la 5^a semana de incubación con BSR.

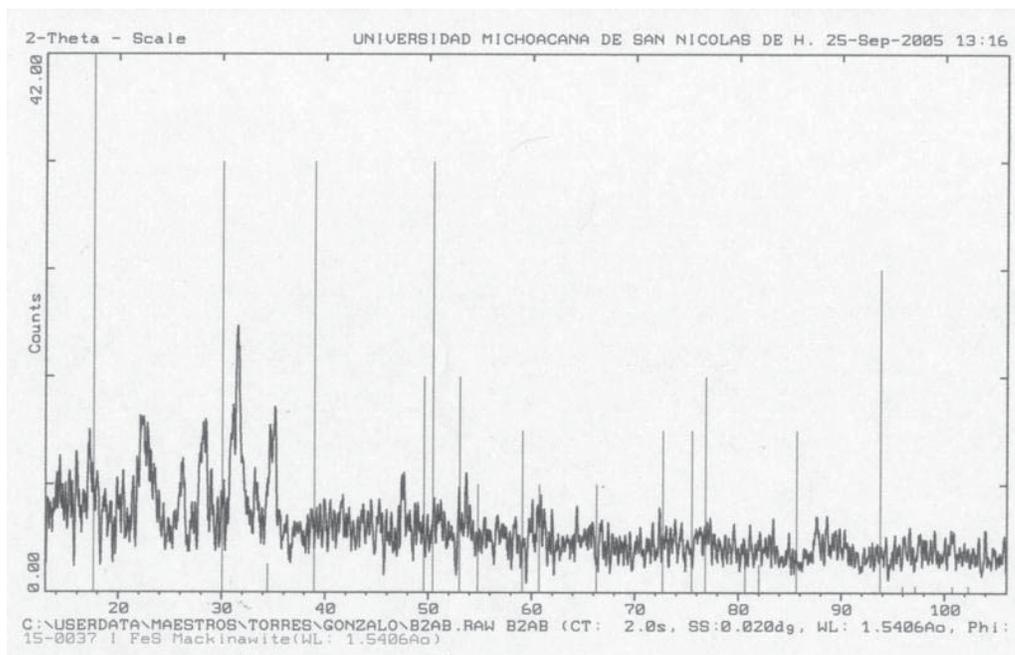


Fig 4.16. Patrón de difracción de rayos X a la 5^a semana de incubación. En donde se observa el $\text{FeS}_{0.9}$ (Mackinawite).

4.4. Medición del pH del Medio Baar.

En la figura 4.17, se reporta la variación que tiene el pH del medio en función al tiempo de incubación con BSR, en donde se observa que el pH inicial es de 7.5 y baja hasta un valor mínimo de 6.6 a la 3^a semana de incubación y posteriormente sube y se estabiliza a la 5^a semana a un valor aproximado de 7.4.

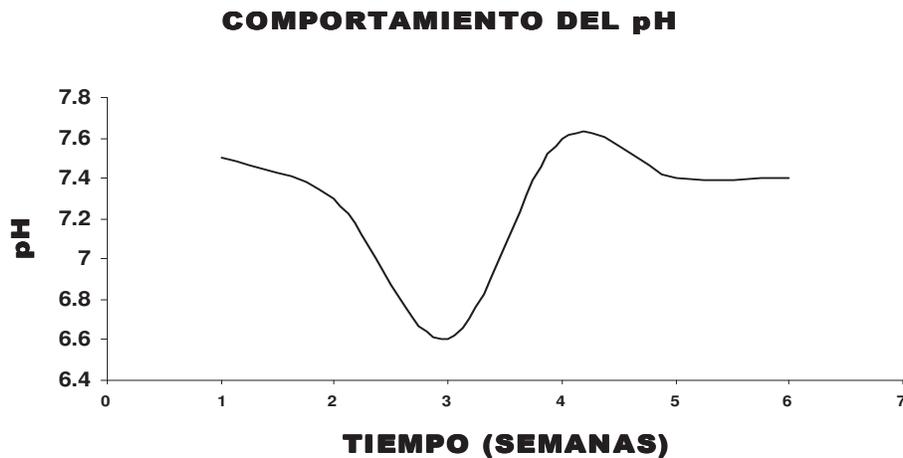


Fig 4.17. Variación del pH del medio Baar en función al tiempo de incubación de BSR.

Las variaciones que tienen los valores de pH se atribuyen a la producción de H_2S por parte de las BSR.



4.5. Determinación de ppm H₂S.

En la figura 4.18, aparecen las concentraciones de H₂S en el medio, las cuáles fueron determinadas por yodometría. En esta figura se puede observar las variaciones de la concentración del H₂S en el medio, en donde a la 3^a semana se tiene un punto máximo de concentración de H₂S el cuál es de 33 ppm aproximadamente.

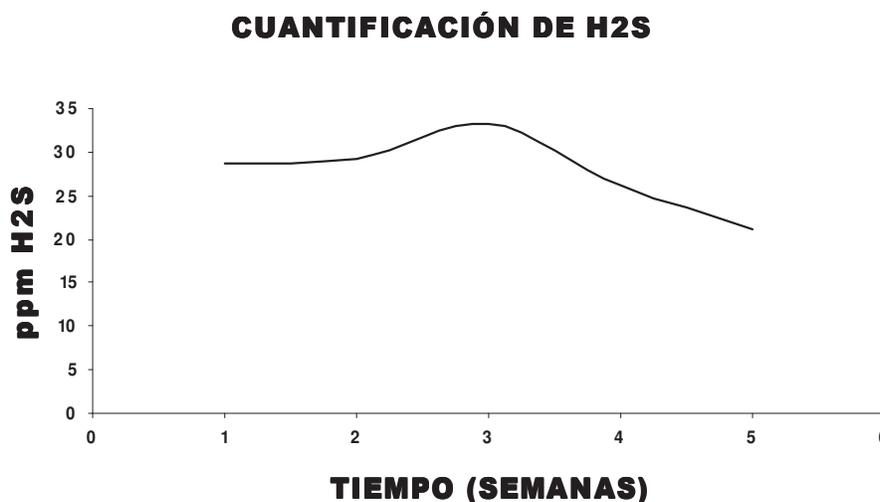


Fig 4.18. Variación de la concentración en ppm de H₂S contra el tiempo de incubación de BSR.

4.6. Medición del Potencial Redox.

En la figura 4.19, se observan las variaciones que tiene el potencial redox con respecto al tiempo, también se puede observar que el valor más negativo de potencial redox está entre la 3^a y 5^a semana, y el valor menos negativo es a la 5^a semana.



COMPORTAMIENTO DEL POTENCIAL REDOX

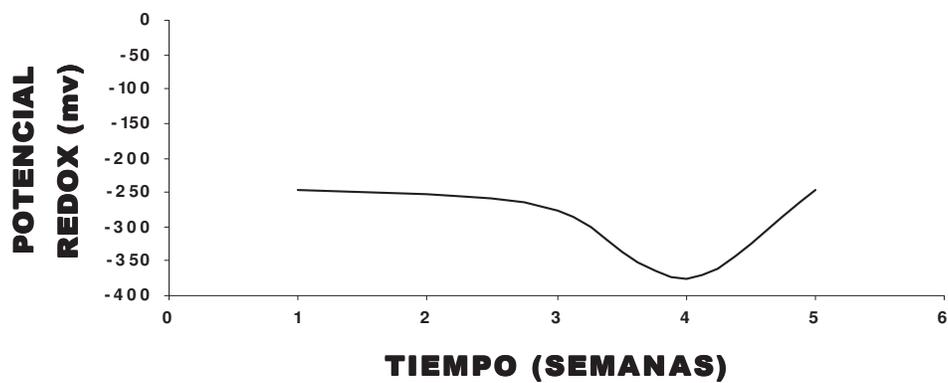


Fig 4.19. Comportamiento del potencial redox contra el tiempo de incubación de BSR.



4.7. Comparación de las mediciones de pH, H₂S, y potencial redox.

COMPORTAMIENTO DEL pH

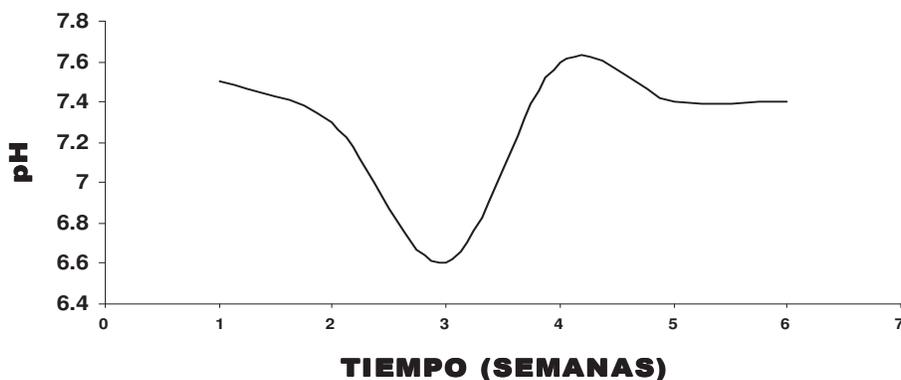


Fig 4.7a)

CUANTIFICACIÓN DE H₂S

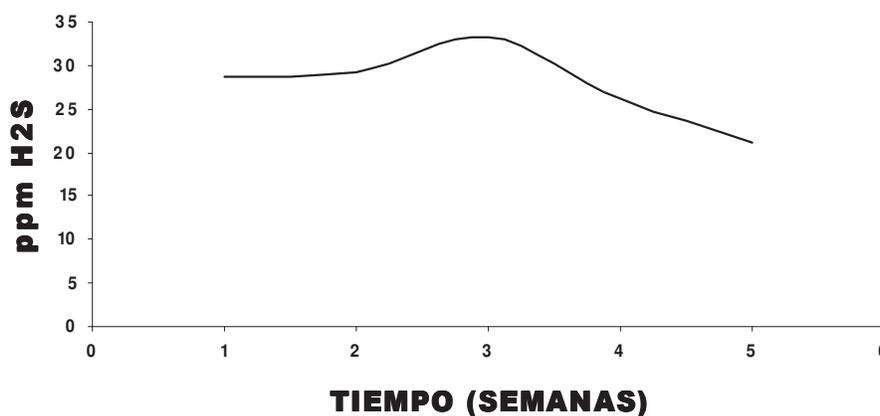


Fig 4.7b)

COMPORTAMIENTO DEL POTENCIAL REDOX

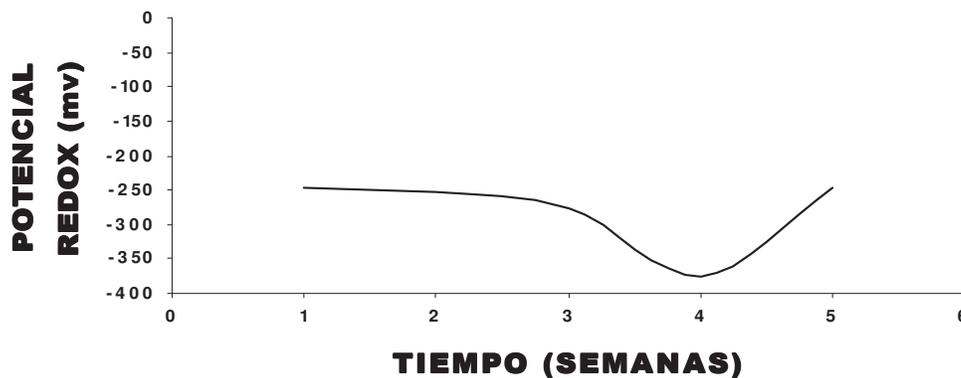


Fig 4.7c)



En la figura 4.7a) se observa que el pH disminuye a 6.6 a la tercera semana de incubación, esto se puede atribuir a que la producción de H_2S se incrementa en este mismo período de tiempo, como puede observarse en la figura 4.7b).

En la figura 4.7b) se observa que la producción de H_2S por parte de las BSR a la tercera semana de incubación, se produce la mayor cantidad aproximadamente 33 ppm por consecuencia de que el valor de pH disminuye a su valor mínimo, como puede observarse en la figura 4.7a).

En la figura 4.7c) se observa que el potencial redox empieza a bajar a su valor más negativo de la tercera a la cuarta semana de incubación, y se debe a que a la tercera semana la producción de H_2S se incrementa a su valor máximo como puede verse en la figura 4.7b). Posteriormente el H_2S disminuye y la reacción se hace básica, debido a que el potencial redox se incrementa y el pH se normaliza a la quinta semana de incubación, produciendo FeS como puede observarse en las figuras 4.7a) y 4.7c).

4.8. Pruebas electromecánicas de polarización.

Para la determinación de las curvas de polarización, se hizo uso de un potenciostato AUTO DC (ACM) INSTRUMENTS, en los laboratorios de corrosión del CIICAP de la ciudad de Cuernavaca, Morelos.

En la figura 4.20, se muestran las curvas de polarización realizadas en el Acero API X-70 en el medio Baar y temperatura de cultivo 50°C, a la 1^a, 3^a y 5^a semana de incubación.

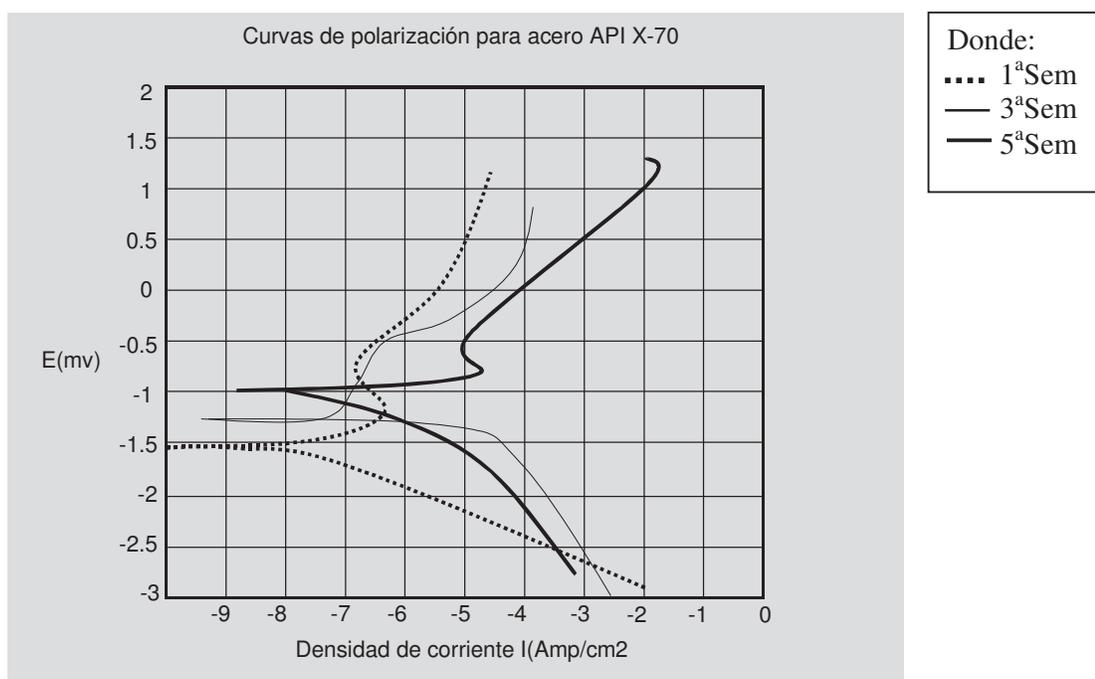


Fig 4.20. Curvas de polarización de probetas del acero API X-70, de 1cm² de área superficial, expuestas en medio baar's, a 50°C a la 1^a, 3^a, y 5^a semana de incubación.



Como se observa en la figura 4.20, conforme aumentan las semanas de incubación los potenciales de corrosión se desplazan hacia menos negativos y las densidades de corriente disminuye.

La tabla 4.4, muestra los potenciales de corrosión del acero API X-70 en presencia de bacterias.

Tabla 4.4. Potenciales de corrosión a diferentes tiempos de incubación.

Tiempo de incubación	1 ^a Semana	3 ^a Semana	5 ^a Semana
E_{corr}(mV)	-1.5102	-1.297	-1.0051

Puede observarse en la tabla 4.4, que a medida que transcurre el tiempo de inoculado el medio con las bacterias, los potenciales de corrosión se corren hacia valores menos negativos. Lo que indica que la tendencia a la corrosión se disminuye.



CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

1.- De las diferentes pruebas realizadas para determinar el medio óptimo de crecimiento, se concluyó que el medio Baar fue el óptimo para el mejor crecimiento. Y de acuerdo a la bibliografía consultada, por su forma bacilar, gram negativa, anaerobia, y puesto que es una bacteria que esporula, se sugiere sea la bacteria del género *Desulfotomaculum*.

2.- El análisis por MEB mostró que a la 1^a semana de inoculación el medio con bacterias, aparecieron manifestaciones de corrosión por picaduras y la presencia de BSR. Lo cual se muestra en la figura 4.8.

3.- Los cambios del pH y la concentración de FeS, son influenciados por la producción de H₂S.

4.- Al término de los períodos de inoculación de las bacterias, las corrientes de corrosión y con ello, las velocidades de corrosión se hacen mayores, provocando un incremento en las dimensiones de la picadura.

5.- Con el microanálisis EDS comprobamos que la película adherida a la superficie del material es sulfuro de hierro, principalmente Mackinawita.



RECOMENDACIONES

Continuar con la investigación de Bacterias Sulfato Reductoras en el Acero al carbón API X-70 y utilizar el empleo de biocidas para el control de la corrosión.



REFERENCIAS.

- ¹.- Fontana, M.G., Corrosion Engineer Board, Tercera Edición. 1986.
- ².- H. H. Uhlig, “The Cost of Corrosion to the United States”, Chemical and Engineering News, 27, 2764 (1949); o Corrosion, 6, 29 (1950).
- ³.- W.G. Characklis, “Fouling Biofilm Development: A process análisis”, Biotechnology and Bioengineering, 23, 1923 – 60, 1001.
- ⁴.- J. A. Videla, Seminario de utilización de agua industria – 88. Corrosão e Proteção, ABRACO, Sao Paulo, Brasil, 1988.
- ⁵.- Shereir, L.L., Jarman, R.A., Burstein, G.T., “Corrosión”, Volumen 2, third edition, 1994, p. 19-37.
- ⁶.- Borenstein, W. S., Licina, J. G., An Overview of Monitoring Techniques for the Study of Microbiologically Influenced Corrosion, Corrosion/94, Paper No. 611, NACE, Houston, Tx., U.S.A.
- ⁷.- Roberge, Pierre R. Handbook of Corrosion Engineering McGraw-Hill, 2^a Edición.
- ⁸.- Perry, R. H. Manual del Ingeniero Químico, Tomo II Mc Graw Hill, 5^a Edición 1992.
- ⁹.- H.H. Uhlig y O. Noss, Corrosion, 6, 140 (1950).
- ¹⁰.- Introducción a la Metalurgia Física, Sydney H. Ayner., Sistemas de Protección Catódica.
- ¹¹.- Kubaschewski, O. Y Hopkins, B. E. Oxidation of Metals and Alloys, Butterworths, Londres, 319 págs. (1962).



- ¹².- W. Wernon, Trans. Faraday Soc., 23, 113 (1927).
- ¹³.- C. P. Larrabee, Trans. Electrochem. Soc., 87, 161 (1945).
- ¹⁴.- Roberge, Pierre R. Handbook of Corrosion Engineering McGraw – Hill, 2^a Edición.
- ¹⁵.- (1963), Corrosion and its prevention at Bimetallic Contacts, HMSO, Londres. ASTM Special Technical Publications 516 y 576. Localized Corrosion (1972) y Galvanic Pitting Corrosion.
- ¹⁶.- Benard, J. L. Oxidation de Metaux, Gautier – Villars, París, 2 vols. (1962-64).
- ¹⁷.- Jones, A. D., Principles and Prevention of Corrosion, Editorial Maxwell MacMillan International Editions, Printed in Singapur, 1992.
- ¹⁸.- John M. West, M.A., Ph. D., M.I.M., C.Eng. F.I.Corr.T. Corrosión y Oxidación, "Fundamentos", Universidad de Sheffield, Edit. Limusa., 1^a Edición 1986. p. 19-26.
- ¹⁹.- Booth (1971), Microbiological Corrosion, Mills & Boon. Miller (1971), Microbial Aspects of Metallurgy, MTP Co, Aylesbury.
- ²⁰.- Knott 1973, Fundamentals of Fracture Mechanics, Butterworths.
- ²¹.- Logan 1966, The Stress Corrosion of Metals, Wiley.
- ²².- Rhodin (ed.) 1954, Physical Metallurgy of SCC Fracture, Interscience
- ²³.- Akimov, G. F. Theorie et Méthodes d'Essai de la Corrosion des Métaux, Dunod, París, 607 + vii págs. (1957).
- ²⁴.- Gariboglio, A.M., Smith, A.S., Corrosion e Incrustación Microbiológica en Sistemas de Captación y Conducción de Agua (Aspectos Teóricos y Aplicados), Serie:



Investigaciones Aplicadas, Colección Hidrología Subterránea, Buenos Aires, Argentina, 1993, p. 25-46.

²⁵.- ASTM Special Technical Publications 516 y 576. Localized Corrosion (1972) y Galvanic Pitting Corrosion.

²⁶.- Kaesche, H. Die Korrosion der Metalle, Springer Verlag, Berlín, 374 + viii págs. (1996).

²⁷.- H. H. Uhlig en Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, págs. 1-17, editado por T. Rhodin, Interscience, Nueva York, 1959.

²⁸.- E. Coleman, D Weinstein y W. Rostoker, Acta Metallurgica, 9, 491 (1961).

²⁹.- Fontana, M.G., Corrosion Engineering, Editorial McGraw-Hill, 1986, p. 1-22, 445-473.

³⁰.- Bockris y Reddy (1970), Modern Electrochemistry, 2 vols, Mac Donald.

³¹.- Schwabe, K. Tirad International Congress on Metallic Corrosion, Moskow, 1966, Swers & Zeittlinger, Amsterdam, 4 vols. (1969).

³².- Hernandez, H.P, Evaluación por técnicas DC y EIS a un acero 304 AISI con modificación en la superficie, en un medio acuoso de 0.5 M NaCl + 0.1 N H₂SO₄, Tesis de Maestría, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (UMSNH), Morelia, Mich., 1998, p. 1-29.

³³.- Corrosion Basics (an Introduction). Published by: National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1984, p. 1-29.

³⁴.- Borenstein, W.S., Microbiologically Influenced Corrosion Handbook, Industrial Press inc., Firts Published, 1994, Woodhead Publishing Ltd, p. 1-40.



- ³⁵.- Principles of Electrochemistry. S. Glasstone, pág. 488, Van Nostrand Co., Nueva York (1942).
- ³⁶.- J. Tafel [Z. Physik. Chem., 50, 641 (1904)].
- ³⁷.- Fontana, M. G., Corrosion Engineering, Editorial McGraw – Hill, 1986, p. 1-22, 445-473.
- ³⁸.- ASM Handbook, Ninth Edition, Vol. 13, ASM International, 1987, p. 29-35.
- ³⁹.- Wranglén, G., Corrosion and Protection of Metals, Chapman and Hall Ltd, New York, U.S.A, 1985.
- ⁴⁰.- Galvele, R. J., Corrosion, Secretaría General de la Organización de los Estados Unidos Americanos, Washington, D.C, U.S.A, 1979, p. 15-27.
- ⁴¹.- Paul R. Puckorius y J. Maxey Brooke, Puckorius Associates, Evergreen, CO., Consideraciones para el tratamiento de aguas para el control de corrosión inducido por microbios (MIC) en sistemas de agua de centrales generadoras., Vol 701, N° 48., p. 1-2.
- ⁴².- Gariboglio, A.M., Smith, A.S., Corrosion e Incrustacion Microbiologica en Sistemas de Captación y Conducción de Agua (Aspectos Teóricos y Aplicados), Serie: Investigaciones Aplicadas, Colección Hidrología Subterránea, Buenos Aires, Argentina, 1993, p. 25-46.
- ⁴³.- Tatnall, E.R., Stanton, M.K., Ebersole, C.R., Testing for the Presence of Sulfate-Reducing Bacteria, Materials Performance (MP), August 1988, 71-80.
- ⁴⁴.- Pope, H.D., Dziejulski, M.D. (et-al), Microbiologically Influenced Corrosion of Gas Transmission Pipelines, Bioindustrial Technologies Inc., p. 107-109.



- ⁴⁵.- Lee, W., Corrosion of Mild Steel under an Anaerobic Biofilm, Thesis of Doctor of Philosophy in Chemistry, Montana State University, Bozeman, Montana, April 1990, p. 1-29.
- ⁴⁶.- Little, B.J., Ray, I.R., Pope, K.R., “The Relationship between Corrosion and the Biological Sulfur Cycle”, Paper No. 394, Corrosion/2000, NACE, Houston, Tx., U.S.A.
- ⁴⁷.- C. Von Wolzogen Kühr, Water and Gas, VII, núm. 26, 227 (1923).
- ⁴⁸.- Dubos, R.J.:”The Bacterial Cell.” Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1945. Chaps 1-4.
- ⁴⁹.- Mueller, R.F., Microbial Dynamics in Souring Oil Reservoirs, Thesis of Doctor of Philosophy in Civil Engineering, Montana State University, Bozeman, Montana, August 1994, 43-45.
- ⁵⁰.- Adams, M. E. And Farrer, T.W. (1953) The influence of ferrous iron on bacterial corrosion. J. Appl. Chem, 3, 117-120.
- ⁵¹.- Beckwith, T.D.(1941) The bacterial corrosion of steel. J. Am. Wat. Wks Assoc., 33, 147-167.
- ⁵².- Iverson P.W., Mechanism of Anaerobic Corrosion of steel by Sulfate Reducing Bacteria, Materials Performance (MP), March 1984, 28-30.
- ⁵³.- Nemati, M., Voordouw, G., Identification and Characterization of Sulfate-Reducing Bacteria involved in Microbially Influenced Corrosion in Oil Fields, Paper No. 126, Corrosion/2000, NACE, Houston, Tx., U.S.A.
- ⁵⁴.- Dexter, S. (Editor), Biologically Induced Corrosion, NACE-8, Published by NACE, 1986, Houston TX., U.S.A.



- ⁵⁵.- Navarrete, B.M., detección de Bacterias Termófilas promotoras de la Corrosión en el Campo Geotérmico de los Azufres y su agresividad en el Acero Inoxidable 316 tratado térmicamente, Tesis de Maestría, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas(UMSNH), Morelia, Mich, 1998, p.4-28.
- ⁵⁶.- Ferrari, M.D., De Mele, M.F.L., Videla, H.A., Manual Práctico de Biocorrosion y Biofouling para la Industria, CYTED, Programa Iberoamericano de Ciencia y tecnología para el Desarrollo, 1995, p. 4-13.
- ⁵⁷.- GALVELE, J.R. Procesos de Corrosión, Cursos ECOMAR, Comisión Nacional de Energía Atómica, 159 págs. (1975).
- ⁵⁸.- Effects of alloy composition and Microstructure on the Passivity of Stainless Steels, Vol.42 No.7.
- ⁵⁹.- Borestein, W.S., Microbiological medio Handbook Industrial pressinc., first published, Woohead publishing ltd., 1994.
- ⁶⁰.- Capuchino, J. Microbiology A. Laboratorio Anual, editorial Benjamín/comings publishing company, tercera edición, E.U., 1992.
- ⁶¹.- F. Widdel, Arch. Microbiología, 1983.
- ⁶².- Bergey. Manual of determinative bacteriology, editorial Williams, Baltimore, Maryland, 1994.
- ⁶³.- Ricardo Galvan Martinez, Estudio de la influencia de dos cepas de Bacterias Sulfato Reductoras en la velocidad de corrosión de un acero API X-52 mediante las técnicas electroquímicas, resistencia a la polarización, espectroscopia de impedancia electroquímica y ruido electroquímico. Tesis de Maestría, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (UMSNH), Morelia, mich 2001, pag. 56 – 57.



⁶⁴.- ASTM, Designation: D 993-58 (Reapproved 1979), Standard Test Methods for Sulfate – Reducing Bacteria in Water – Formed Deposits, pag. 1174-1176.