



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**Instituto de Investigaciones
Metalúrgicas**

**“Estudio de la Corrosión Inducidas por BSR Termófilas de 60 °C
Aisladas del Petróleo Crudo; en el Material Base y Zona
Afectada Térmicamente, del Acero API X-70.”**

T E S I S:

Que presenta:

José Enrique Flores Chan

Para obtener el grado de:

**MAESTRO EN METALURGIA Y
CIENCIA DE LOS MATERIALES**

Asesor:

Dr. Rubén Torres Sánchez

Morelia Michoacán, México

Junio 2008

CONTENIDO

	PAGINAS
RESUMEN.	xiii
INTRODUCCIÓN.	xv
JUSTIFICACIÓN.	xvii
OBJETIVOS.	xviii
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.	1
1.1. ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN.	1
1.1.1. El proceso básico de corrosión.	2
1.1.2. Formas comunes de corrosión.	6
1.1.2.1. Corrosión uniforme.	6
1.1.2.2. Corrosión electroquímica.	7
1.1.2.3. Corrosión localizada.	8
1.1.3. Termodinámica de la corrosión.	14
1.1.3.1. Potencial de electrodo.	14
1.1.3.2. Ecuación de Nernst.	17
1.1.4. Cinética de la corrosión.	17
1.2. CORROSIÓN INDUCIDA POR MICROORGANISMOS (CIM)	18
1.2.1. Generalidades.	18
1.2.2. Desarrollo histórico.	20
1.2.2.1. Clasificación de CIM.	22
1.2.2.2. Bacterias sulfato reductora (BSR).	22
1.2.3. Biopelícula.	25

1.2.3.1. Proceso de formación de la biopelícula.	26
1.2.4. Microorganismos en el petróleo crudo.	28
1.2.4.1. Bacterias aisladas del petróleo crudo.	29
1.3. CORROSIÓN DE ACEROS EN SOLUCIONES QUE CONTIENEN ÁCIDO SULFÚRICO (H₂S)	31
1.3.1. Relación corrosión – H ₂ S.	31
1.3.2. Mecanismos de corrosión del acero en medios que contienen H ₂ S.	32
1.3.3. Productos de corrosión formados sobre la superficie de los aceros en presencia de H ₂ S.	37
1.4. LA CORROSIÓN EN EL CAMPO PETROLERO.	40
1.4.1 Límites de concentración de CO ₂ y H ₂ S.	41
1.5. IMPACTO ECONÓMICO DE LA CORROSIÓN.	42
1.5.1. Pérdidas económicas causados por biocorrosión.	44
1.6. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.	46
1.6.1. Polarización y sobrepotencial	47
1.6.2. Curvas de polarización. (CP)	50
1.6.2.1. Método de extrapolación de Tafel	51
1.6.3. Ruido electroquímico (RE)	52
1.6.3.1. Generalidades.	52
1.6.3.2. Antecedentes.	54
1.6.3.3. Clasificación de RE.	54

1.6.3.4. Características de RE	54
1.7. ACEROS API X-70.	55
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	58
2. 1. DISEÑO EXPERIMENTAL.	58
2.2. DESCRIPCIÓN DEL ACERO Y DE LA MUESTRA DE PETRÓLEO EMPLEADO.	58
2.3. PREPARACIÓN DE MUESTRAS DEL ACERO API X-70.	60
2.3.1. Montaje de muestras del material base y cordón de soldadura.	60
2.3.2. Tratamiento superficial, metalografía del material base y cordón de soldadura.	62
2.4. SELECCIÓN DE TEMPERATURA Y MEDIO DE CRECIMIENTO DE LAS BSR.	62
2.5. PREPARACIÓN E INOCULACION DE MEDIO BACTERIOLÓGICO POSGATE.	64
2.5.1. Preparación de medio de cultivo.	64
2.5.2. Inoculación en medio líquido y sembrado en medio sólido.	64
2.6. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS.	66
2.6.1. Frotis.	66
2.6.2. Tinción de Gram.	67

2.7. MEDICIONES Y TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.	68
2.7.1. Parámetros físicos y químicos del medio bacteriológico.	68
2.7.1.1. Medición de pH.	68
2.7.1.2. Determinación de ácido sulfhídrico, H ₂ S.	68
2.7.2. Curvas de polarización potenciodinámicas.	70
2.7.3. Ruido electroquímico.	72
2.8. ANÁLISIS DE SUPERFICIE Y DETERMINACIÓN DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN.	73
2.8.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).	73
2.8.2. Difracción de Rayos X (DRX).	73
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION.	74
3.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.	74
3.2. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS.	75
3.3. PARÁMETROS FÍSICOS Y QUÍMICOS.	78
3.4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.	80
3.4.1. Potenciales de corrosión en el MB y ZAT del acero API X-70.	80
3.4.2. Curvas de polarización en el MB y ZAT del acero API X-70.	83
3.4.3. Ruido electroquímico.	85
3.5. ANÁLISIS DE SUPERFICIE.	88

3.5.1. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).	88
3.5.1.1. Profundidad y densidad de picadura.	92
3.5.2. Difracción de Rayos X (DRX).	93
CONCLUSIONES.	97
RECOMENDACIONES.	99
REFERENCIAS.	100

LISTA DE FIGURAS

	PAGINAS
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.	1
Figura 1.1. Una celda electrolítica simple.	4
Figura 1.2. Superficie de acero mostrando los ánodos y los cátodos	5
Figura 1.3. Celda de corrosión del hierro en un medio ácido.	8
Figura 1.4. Algunos tipos de corrosión: a) Corrosión uniforme, b) Corrosión generalizada, c) corrosión localizada, d) Corrosión por picadura, e) Corrosión por hendidura (agrietamiento).	9
Figura 1.5. Ejemplo del tipo de corrosión galvánica. El tornillo de latón es más positivo que el aluminio actuando de esta manera como cátodo y las piezas de aluminio en contacto con éste actúan como ánodos produciéndose la corrosión en estas zonas.	10
Figura 1.6. Mecanismo de corrosión en una picadura. El Metal M se corroe en una disolución airada de NaCl, disolviéndose. El oxígeno se reduce en las superficies catódicas.	12
Figura 1.7. Separación de cargas en la interfase metal-electrolito.	15
Figura 1.8. Mecanismo sugerido de corrosión de metales por BSR..	21
Figura 1.9. Proceso de bioensuciamiento.	27
Figura 1.10. Desarrollo de una biopelícula : a) Variedad de microorganismos colonizando una superficie, b) Desarrollo de colonias y consorcio de microorganismos, c) Desarrollo de una celda electroquímica causante que ocurra corrosión por picadura.	27
Figura 1.11. <i>Garciella nitratreductens</i> (barra = 1 micron) extraída de un pozo de petróleo mexicano micrografía SEM.	30
Figura 1.12. Representación esquemática de las reacciones de corrosión propuesta por Hausler.	33
Figura 1.13. Representación esquemática de la formación de la mackinawita (según el modelo de Shoesmith) a partir de un acero inmerso en medios acuosos que contienen H ₂ S disuelto.	35

Figura 1.14. Representación esquemática de la formación de la película de FeS, de acuerdo al modelo de Wikjord.	38
Figura 1.15. Evaluación realizada a las causas de fallas en refinación y plantas petroquímicas en Japón muestra que la mayoría de las fallas se debía a la corrosión (grafica de la izquierda). La grafica de la derecha muestra fallas por el tipo de material de construcción.	45
Figura 1.16. Método de Extrapolación de Tafel para la determinación de la i_{Corr} , donde el proceso anódico y catódico están controlados por activación, donde b es la pendiente de Tafel (mV /Decada).	52
Figura 1.17. Método de Extrapolación de Tafel para la determinación de la i_{Corr} , donde el proceso anódico esta controlado por activación y el proceso catódico presenta una densidad de corriente límite (i_{lim}).	53
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	58
Figura 2.18. Metodología experimental desarrollada en la investigación.	58
Figura 2.19. Muestra de petróleo extraída del mar del Golfo de México.	59
Figura 2.20. Orientación y localización de la muestra con respecto a la unión longitudinal de soldadura.	60
Figura 2.21. Montaje y embebido de muestras del acero API X-70; a) conductor de calibre numero 14. b) muestra de acero API X-70. c).- probetas de acero API X-70 montadas en moldes de aluminio antes de ser embebidas v d) muestra de acero API X-70 embebido desmoldada	61
Figura 2.22. Inoculación de medio de bacteriológico dentro una cámara de anaerobiosis.	65
Figura 2.23. Se observa muestras bacteriológica; a) colocación de muestras sobre el portaobjetos, b) extensión de muestra sobre la superficie del portaobjeto, c y d) secado y fijado de la muestra bacteriológica.	66
Figura 2.24. Procedimiento que se sigue en la Tinción de Gram: a) agregado de cristal violeta. b) enjuaga con agua destilada.	67
Figura 2.25. Forma de cómo se realizó la titulación de medio bacteriológico Postgate.	70

Figura 2.26. Conexión eléctrica para ensayos electroquímicos de corrosión.	71
CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	74
Figura 3.27. Acero API X-70; (a) macrografía de la unión soldada; (b) micrografía de la zona de fusión y recalentamiento, (c) zona afectada térmicamente y (d) material base . nital a 2%.	74
Figura 3.28. Se observa; a) medio bacteriológico postgate inoculado con muestra de petróleo b) colonias bacterianas formadas en medio sólido, al tercer día de ser incubados a 60 °C.	75
Figura 3.29. Se observan ; a) dos frotis sobre un portaobjetos, (b).- BSR extendidas y fijadas sobre el portaobjetos. MO a 1000X.	77
Figura 3.30. Evolución del pH del medio postgate a 60 °C en función al tiempo de incubación con BSR y con metal.	79
Figura 3.31. Evolución del H ₂ S del medio postgate a 60 °C en función al tiempo de incubación con BSR y con metal.	79
Figura 3.32. Evolución del potencial de circuito abierto del MB y ZAT del cordón de soldadura del el acero API X-70 expuesto en medio microbiológico postgate a 60 °C.	81
Figura 3.33. Curvas de polarización potenciodinámicas en el MB y ZAT del el acero API X-70, a) en 5 y b) en 10 días, inmersos en medio bacteriológico postgate a 60 °C.	83
Figura 3.34. Curvas de polarización potenciodinámicas en el MB y ZAT del el acero API X-70, c) en 20 y d) 32 días, inmersos en medio bacteriológico postgate a 60 °C.	83
Figura 3.35. Curvas de polarización potenciodinámicas en el MB y ZAT del el acero API X-70; e) durante 64 días de inmersos en medio bacteriológico postgate a 60 °C.	84
Figura 3.36. Evolución de la densidad de corriente y potencial del ruido electroquímico, picaduras inestables detectadas, (a) y (b) a 5 días en el MB y ZAT del acero API X-70, expuestos en medio bacteriológico postgate a 60 °C.	86

- Figura 3.37.** Evolución de la densidad de corriente y potencial del ruido electroquímico, picaduras inestables detectadas, c) y d) a 20 días en el MB y ZAT del acero API X-70, expuestos en medio bacteriológico postgate a 60 °C. 87
- Figura 3.38.** Evolución de la densidad de corriente y potencial del ruido electroquímico, picaduras inestables detectadas, e) y f) a 64 días en el MB y ZAT del acero API X-70, expuestos en medio bacteriológico postgate a 60 °C. 88
- Figura 3.39.** Superficie del MB; a y b) presencia de BSR y sustancias poliméricas extracelulares (SPE) a 5 días de exposición, c y d) incremento de BSR y SPE a 20 días de exposición. 90
- Figura 3.40.** Superficie de la ZAT ; e y f) mayor presencia de BSR y SPE a 20 días de exposición, g y h) incremento significativo de de BSR y SPE a 20 días de exposición. 90
- Figura 3.41.** Desarrollo de ataques localizados sobre la superficie del MB al ser removido la biopelícula después de; a) 5 y b) 20 días de exposición en medio crecimiento postgate a 60 °C.. 200X 91
- Figura 3.42.** Desarrollo de ataques localizados sobre la superficie del la ZAT al ser removidos ls biopelicula después de; c) 5 y d) 20 días de exposición en medio crecimiento postgate a 60 °C. 200X 92
- Figura. 3.43.** Difractograma de rayos X de las muestra de precipitados formados en tubos con BSR a 5 días de incubación; en la imagen se aprecia la formación de óxido de hierro; Fe_3O_4 .(Hematita) y una fase amorfa. 94
- Figura. 3.44.** Difractograma de rayos X de las muestras de precipitados formados en tubos con BSR a 10 días de incubación. En la imagen se aprecia la formación de óxido hierro; $Fe_{1.966}O_{2.963}$ (Maghemite) y una fase amorfa. 94
- Figura 3.45.** Difractograma de rayos X de las muestras de precipitados formados en tubos con BSR a 32 y 64 días de incubación. En la imagen se aprecia la formación de sulfuro de hierro; $Fe_{1-x}S$ (Pyrrhotite) y una fase amorfa. 95

LISTA DE TABLAS**PAGINAS****CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.**

Tabla 1.1. Metales o aleaciones en cuya presencia ocurre corrosión por picado.	12
Tabla 1.2. Criterios termodinámicos de espontaneidad.	16
Tabla 1.3. Muestra un resumen de los diferentes mecanismos de corrosión por BSR.	23
Tabla 1.4. Clasificación de las BSR en subgrupos y géneros.	24
Tabla 1.5. Fallas frecuentes en la industria petrolera.	41
Tabla 1.6. Distribución de la corrosión en la industria petrolera.	41
Tabla 1.7. Corrosión por CO ₂ sobre aceros al carbono de baja aleación.	42

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL. 58

Tabla. 2.8. Composición química del acero API X-70.	59
Tabla. 2.9. Medios de crecimiento bacteriológicos a diferentes temperaturas y número de tubos inoculados con muestra de petróleo.	63
Tabla. 2. 10. Programa experimental.	71

CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS. 74

Tabla 3.11. Características del medio de crecimiento postgate al tercer día de ser incubado a 60 °C.	76
---	----

Tabla 3.12. Características bacteriológicas de las colonias formadas en medio sólido postgate al tercer día de ser incubada a 60 °C	76
Tabla 3.13. Características microbiológicas de las BSR aislada del medio microbiológico postgate (+) Reacciona, (-) no reacciona.	77
Tabla 3.14. Resultados obtenidos de las curvas potenciodinámicas. realizadas a las probetas de prueba del acero API X-70	81
Tabla 3.15. Valores promedios de profundidad y densidad de picadura.	93

RESUMEN

En esta investigación se estudió el efecto de la corrosión inducida por Bacterias Sulfato Reductoras (BSR) termófilas de 60 °C, en el material base (MB) y zona afectada térmicamente (ZAT), del acero API X-70 utilizado en oleoductos de la industria petrolera. Para aislar las BSR del petróleo crudo se utilizó el medio bacteriológico “Postgate”. Los resultados experimentales permitieron caracterizar las colonias y las BSR incubadas a 60 °C. Las colonias y bacterias, fueron observadas a partir del tercer día de incubación.

Se prepararon muestras del MB y ZAT de 1cm² que fueron embutidas en resina epóxica. La superficie de las muestras se desbastó gradualmente utilizando papel abrasivo de CSi de N₀ 400 hasta 1200 y posteriormente fueron expuestas a un medio bacteriológico a periodos de; 5, 10, 20, 32 y 64 días. Los ensayos electroquímicos empleados fueron; potenciales de circuito abierto (PCA), curvas de polarización (CP) y ruido electroquímico (RE).

Las CP mostraron un incremento en las densidades de corriente de 14.5 y 23.2 μA/ cm² a los 20 y 32 días de exposición en medio de crecimiento “postgate”. El RE presentó una gran capacidad para detectar los ataques de corrosión localizada, a través de las fluctuaciones en el potencial y densidades de corriente en función del tiempo. El potencial para el MB varió entre un rango de -799 y -792 mV en el medio expuesto durante 20 días, mostrando caídas en las densidades de corriente de -4.85 y -6.74 μA/ cm², entre 161 y 691 segundos. Para la ZAT, los potenciales oscilaron entre -688 y -661 mV presentando caídas de -6.67, -5.92 y -7.12 μA/ cm² (entre 6.19X10⁻³ y 4.06 X10⁻² μA/ cm²), al transcurrir 896 segundos. En ambas muestras se presentó picaduras inestables.

Al final de cada periodo experimental y antes de practicar los ensayos electroquímicos, se realizaron mediciones de temperatura, concentración de H₂S, y pH al medio de crecimiento. Para cuantificar la concentración de H₂S, se utilizaron el método yodométrico. El pH disminuyó y la concentración de H₂S aumentó al transcurrir los periodos de incubación, siendo notorio a los 20 días de exposición. Los precipitados fueron filtrados al final de cada periodo de incubación y después se le practicó DRX. Los productos de corrosión identificados en el análisis, fueron: oxido de Hierro Fe₂O₄ (Hematita), Fe₂O₃ (Maghemite) y posteriormente Fe_{1-x}S (Pyrrhotite).

INTRODUCCIÓN

Los aceros comúnmente utilizados para construir oleoductos y gasoductos pertenecen a la especificación API 5L (American Petroleum Institute), la normativa mas importante a nivel internacional para tubería de conducción) y en particular en tubos de acero de bajo contenido de carbono (0.08-0.12 wt.%) y de baja aleación (aceros con V, Ti, Nb).

El acero API X-70 es uno de los aceros utilizados para la construcción de tuberías, por la industria del petróleo, generalmente para el transporte de hidrocarburos. El número 70 significa que el límite de fluencia mínima es de 70 000 lb/in². Se ha observado que el fluido que transporta dicha tubería contiene ciertas cantidades de H₂S. La corrosión asociada a la presencia de este compuesto en los ductos de PEMEX que transportan hidrocarburos son considerados un grave problema causando diversos accidentes y fallas.

La corrosión de oleoductos, gasoductos y estructuras de acero en contacto con medios electrolíticos que contienen H₂S disuelto, conocidos como “amargos”, es un fenómeno de gran importancia. Debido a que la mayoría de los hidrocarburos producido en el territorio nacional contiene H₂S, existe una gran preocupación por parte del especialista dedicados al diseño, construcción, operación y mantenimiento, de equipos y estructuras metálicas destinadas a estar en contacto con medios amargos.

Los sistemas de ductos que transportan hidrocarburos y otras especies contaminantes, como lo es el bióxido de carbono (CO₂) además del H₂S; los cuales ocasionan problemas de corrosión y agrietamiento por hidrógeno en los aceros utilizados para su producción y transporte. Por su puesto, PEMEX no está exento de este tipo de problemas, pues en los últimos años se ha reportado que gran parte de las fallas en los ductos es debido a la corrosión y agrietamiento por hidrógeno¹, por lo tanto, el estudio del problema de la corrosión y agrietamiento en ductos es muy importante para PEMEX.

Las fallas analizadas^(a) en las uniones soldadas han demostrado que son varios los factores que actúan de forma individual y en conjunto para producir la falla, tales como; falta de fusión, tratamiento térmico de alivio de esfuerzos nulo ó defectuoso, segregación de impurezas, inclusiones no metálicas, etc. Comúnmente las fallas reportadas se encuentran localizadas en la zona afectada térmicamente del cordón de soldadura (ZAT) debido a la variación de la microestructura (crecimiento de grano) y a la aparición de esfuerzos residuales.

La corrosión de un material se presenta más en las zonas en donde hay cambios de microestructuras y cuando se encuentra expuesta a medios que contiene H₂S disuelto. Estos tipos de cambios microestructurales se encuentran a lo largo de las uniones soldadas. Las estructuras obtenidas en la ZAT son más propensas al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo².

^(a) Reportes publicadas por PEMEX y el IMP

La biopelícula formada sobre las muestras fue fijada y metalizada para observarla en el MEB de marca JEOL 6400. Las micrografías obtenidas en MEB mostraron colonización de BSR y presencia de sustancias poliméricas extracelulares a 5, 10, 20, 32 y 64 días. Se encontraron ataques localizados sobre la superficie de las muestras de prueba, después de haber retirado la biopelícula.

Se midieron densidad y profundidad de picadura sobre la superficie de los electrodos de prueba, utilizando un Microscopio Óptico Metalográfico. La densidad y profundidad de picadura fue mayor en la ZAT que en MB. La densidad de picadura para el MB fue de 640 picaduras/ cm² y de 9 Micras de profundidad. Para la ZAT fue de 960 picaduras/ cm² y de 14 Micras de profundidad.

JUSTIFICACIÓN

México cuenta con 54 mil km de tubería^(b), las cuales transportan aceite crudo (oleoductos), gas amargo (gasoductos) etc. Generalmente dichas tuberías son tendidas a grandes distancias superficiales subterráneos y submarinos. La presencia de H₂S disuelto hacen que los fluidos se vuelvan agresivos al medio y provoquen corrosión sobre las paredes de dichas tuberías.

Actualmente México gasta millones de pesos en sistemas de evaluación y protección contra la corrosión por tuberías y estructuras que se encuentran en contacto con ambientes agresivos. Una de las medidas que se han tomado para controlar la corrosión en tuberías que están en contacto con ambientes agresivos, es la selección de aceros estructurales que presentan una mayor resistencia mecánica y a la corrosión inducida por BSR.

Estudios realizados a los diferentes tipos de tuberías que transportan hidrocarburos han encontrado que las tuberías llegan a fallar debido a las condiciones físicas, químicas y biológicas que existen en las tuberías. La última condición tiene que ver con los microorganismos existentes y en particular a las BSR.

El estudio de la corrosión inducida por BSR en los aceros API X- 70 impacta en tuberías que conducen gas amargo y petróleo crudo. De acuerdo a una amplia revisión bibliográfica, no se a encontrado reportes científicos sobre corrosión inducida por BSR termófilas de 60 °C aisladas del petróleo crudo, en el MB y ZAT del acero API X-70.

Las industrias que utilizan el acero API X-70 deben tomar medidas preventivas contra la corrosión en medios que contengan ácido sulfhídrico (H₂S), disuelto.

Estas son unas de las tantas razones por la que se justifica la realización de este proyecto de investigación.

^(b) Revista de investigación de ciencia y desarrollo del IMP.

OBJETIVOS

Objetivo General.

Determinar la velocidad de corrosión inducido por Bacterias Sulfato Reductoras (BSR), Termófilas de 60 °C, aisladas del petróleo crudo, en el material base, y zona afectada térmicamente, del acero API X-70.

Objetivos Específicos.

- 1.- Aislamiento e identificación de Bacterias Sulfato Reductoras (BSR), Termófilas del petróleo crudo del Golfo de México.
- 2.- Seleccionar un medio bacteriológico a través de la temperatura óptima de crecimiento de las BSR, posteriormente caracterizar a las BSR aplicando la técnica de Gram.
- 3.- Determinar la velocidad de corrosión mediante ensayos electroquímicos (Potenciales de circuito abierto, Curvas de polarización y Ruido electroquímico), en el material base y zona afectada térmicamente, en la unión soldada del acero API X-70.
- 4.- Determinar la morfología y productos de corrosión existente sobre la superficie del espécimen de acero, mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)
- 5.- Medir y encontrar la profundidad y densidad de picadura sobre la superficie de las muestras de prueba del acero API X-70, utilizando un Microscopio Óptico Metalográfico (MOM).

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1. ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN.

La corrosión es el ataque destructivo de un metal por reacción química ó electroquímica con su medio ambiente. A causa de este fenómeno, los metales pierden su estado elemental y retornan al estado combinado de oxígeno de origen (óxido).

Todos los metales muestran una tendencia a reaccionar con el medio (atmósfera, agua, suelo, etc.), este proceso es natural y espontáneo. En términos químicos, el átomo metálico se transforma en ion cediendo sus electrones a un no metal (O_2 , S, etc.).

Comúnmente, la corrosión de los metales es un proceso electroquímico, es decir que ocurre mediante una transformación impulsada por un potencial eléctrico y controlado por un flujo de electrones. En un proceso de corrosión se establece una pila voltaica. Diferencias en la estructura de una aleación metálica en contacto con agua aireada favorece el establecimiento de pilas voltaicas microscópicas.

La herrumbre tiene poca o nula adhesión con la superficie metálica y se desprende dejando la superficie metálica fresca expuesta a un nuevo ciclo de este proceso corrosivo.

La corrosión de los metales en medios acuosos avanza millones de veces más rápidamente que la corrosión por oxidación atmosférica, esto es debido a que la corrosión a través del metal y del electrolito, entre el ánodo y el cátodo supone el funcionamiento de un circuito cerrado, si el circuito se interrumpe en algunos de sus puntos, la pila no puede funcionar y la corrosión se detiene, tal y como sucede en un ambiente seco.

1.1.1. El proceso básico de la corrosión.

La corrosión es definida como el resultado destructivo de una reacción química entre un metal o aleación metálica y su medio ambiente.³

Los metales que utiliza el hombre casi no se encuentran en forma pura en la naturaleza, sino que están combinados con otros elementos. Siendo ese su estado estable.

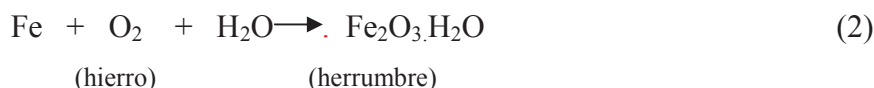
La corrosión es el proceso por el cual el metal puro tiende a regresar a su estado original. De esta forma cuando más energía se necesite para purificar un metal más fuerte será la tendencia a regresar a su estado más estable.

Otros autores mencionan que es el proceso metalúrgico en sentido inverso; es decir, las reacciones de corrosión provocan que los materiales regresen a su estado nativo.⁴

La corrosión del acero es el resultado de una inestabilidad termodinámica. El acero es fabricado de hierro, el cual es hecho en un alto horno reduciendo sus minerales tal como la hematita (Fe_2O_3) con carbón en la forma de coque. Esto puede ilustrarse en simples términos químicos:



Esta reacción ocurre a muy altas temperaturas, pero los productos finales, hierro y eventualmente acero son inestables, un gran porcentaje de energía puede ser desprendida en el proceso. Consecuentemente cuando el acero es expuesto a la humedad y oxígeno, éste tiende a revertir en su forma original. Nuevamente, en simples términos químicos:



La herrumbre es un óxido hidratado, similar en composición a la hematina.

Se sabe que el acero, al ser expuesto a la humedad y al oxígeno se oxidará, pero en la práctica el punto importante es que tan rápido lo hará. Una pieza de acero dejada en un garaje húmedo durante el invierno puede exhibir algunas partes de su superficie corroída, mientras que la misma pieza de acero dejada al aire libre puede tener una superficie corroída mucho mayor. De la misma manera, una pieza de acero galvanizado, dejada al aire libre puede mostrar algunas áreas de deterioro, las cuales pueden fácilmente ser observadas raspando el zinc corroído.

Estos ejemplos ilustran los siguientes puntos:

- 1.- La misma aleación se corroe a diferentes velocidades en diferentes medios.*
- 2. Diferentes metales y aleaciones se corroen a diferentes velocidades bajo las mismas condiciones de exposición.*

Una película de óxido, básicamente Fe_2O_3 se forma sobre la superficie del acero, pero en la mayoría de los casos no es protectora, de tal manera que el medio ambiente puede reaccionar con el metal oxidándose. Las propiedades protectoras de esta película superficial pueden ser mejoradas con la adición de ciertos elementos de aleación al acero. Por ejemplo, la presencia de 12 % de cromo resulta en la formación de una película más protectora, Cr_2O_3 , el cual actúa como una buena barrera, reduciendo la velocidad de corrosión considerablemente. Una aleación ferrosa conteniendo 12% de Cr se considera inoxidable.

La naturaleza electroquímica de la corrosión. Como se mencionó anteriormente, la película de óxido de hierro formada sobre la superficie del acero es poco protectora, y en presencia de oxígeno y humedad ocurre corrosión. Esta corrosión es electroquímica, básicamente es el mismo proceso el cual está ocurriendo en una simple celda electrolítica (figura 1.1). Las características esenciales de esta celda, son dos electrodos, un ánodo y un cátodo, unidos por un conductor externo, Ejemplo, alambre de cobre, y sumergidos en un electrolito. Un electrolito es una solución capaz de conducir corriente, como por ejemplo el agua de lluvia o agua natural. El proceso implicado es complejo y no va a ser discutido en detalle. De tal modo, si las piezas de cobre y zinc son conectadas y sumergidas en un electrolito con un amperímetro en el circuito externo, una corriente puede ser detectada. El cobre se convierte en el cátodo de la celda y el zinc en el ánodo. El potencial de ambos metales son diferentes y estos proveen la fuerza motriz para la

creación de la celda. Una corriente similar a los del cobre fluye si el acero es conectado con zinc; nuevamente, el zinc actúa como ánodo y el acero como el cátodo. Este experimento puede ser usado para mostrar el principio de dos importantes métodos de control de la corrosión: protección

catódica y protección por recubrimiento de zinc. De esta manera, si el cobre es sustituido por el zinc y conectado al acero, el cobre es el cátodo y el acero el ánodo de la celda, y así el acero se corroe.

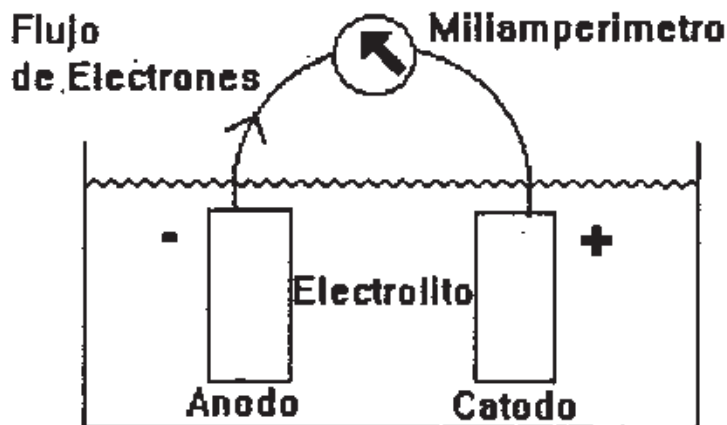


Figura.1.1. Una celda electroquímica simple.

Experimentos sencillos han mostrado fenómenos importantes de corrosión galvánica o bimetalica. Si diferentes metales ó aleaciones son conectados dentro de la presencia de un electrolito, uno se corroe a una velocidad mayor, mientras que el otro se corroe a una velocidad muy baja o no se corroe completamente. Esto es resultado de la diferencia en el potencial normal cuando diferentes metales son conectados. Si dos piezas de acero son conectados en una celda,

Ahí puede tener lugar suficientes variaciones en la condición de superficie para producir una pequeña diferencia de potencial. Resumiendo, las variaciones en cualquiera de los metales o el medio ambiente pueden producir las condiciones requeridas para formar una celda en la cual ocurre corrosión en el ánodo.

Si una pieza de acero es preparada y después atacada con ácido, para ser examinada con un

Microscopio óptico metalográfico, La estructura que usualmente se observa es formada de granos (figura 1.2). Estos granos producen pequeñas diferencias de potenciales sobre la superficie del acero, en presencia de un electrolito

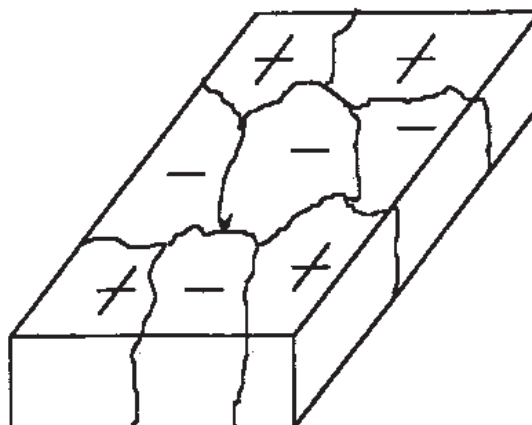
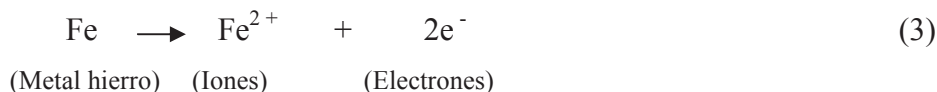


Figura 1.2. Superficie de acero mostrando los ánodos y los cátodos.

Las reacciones de corrosión pueden describirse usando terminología química, como sigue:

Reacción anódica

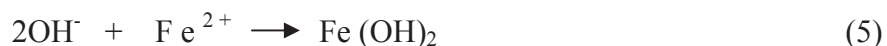


Esta es una forma simple para describir los procesos donde el hierro es removido con partículas iones cargados (Fe^{2+}) y electrones (e^{-}) conduciendo corriente para balancear la carga eléctrica. Claramente una reacción balanceada debe ocurrir en el cátodo y bajo condiciones expuestas naturales ordinarias, esto puede representarse como sigue:

Reacción catódica



Los iones hierro e hidróxidos reaccionan juntamente para formar hidróxidos de hierro.



Esta es una forma común de herrumbre u óxido, el cual es inestable y es eventualmente oxidada, (i. e. reacciones con oxígeno) para formar el herrumbre rojizo. Esta forma de herrumbre se produce usualmente cuando la pieza metálica está en contacto con el aire, agua natural y suelos. De esta manera, bajo condiciones ácidas el hidrogeno es producido en el cátodo y el producto de la corrosión es Fe_3O_4 (magnetita).

1.1.2. Formas comunes de la corrosión.

Es conveniente clasificar a la corrosión por la forma en la que se manifiesta, la base de esta clasificación se debe principalmente a la apariencia del metal corroído. Los fenómenos de la corrosión son los siguientes^{5,6}:

1.- Mecanismo.

a).- Corrosión química y Electroquímica.

2.- Morfología.

a).- General.

b).- Localizada

3.- Medio.

a).- Corrosión en aguas y suelos

b).- Corrosión atmosférica.

c).- Corrosión en medios químicos y bacterianos

1.1.2.1. Corrosión uniforme.

Se caracteriza por una reacción química o electroquímica, la cual se lleva acabo sobre la superficie del metal expuesto en un medio especifico. Se manifiesta con la misma velocidad en todos los puntos del metal y puede ser controlada mediante protección catódica, uso de

inhibidores, recubrimientos. Se clasifican como; Corrosión atmosférica, por metales líquidos⁵ y por altas temperaturas.(figura 1.4 a y b)

1.1.2.2. Corrosión electroquímica.

Cuando la corrosión se desarrolla en un medio acuoso, se le considera de naturaleza electroquímica, ya que involucra tanto un cambio de materia como un cambio de carga eléctrica. Para que un proceso electroquímico, como la corrosión, ocurra, deben de cumplirse los siguientes requisitos:

- 1.- Ser conductor, el cual transportará corriente eléctrica, mediante el movimiento de electrones (Conductor metálico).
- 2.- Un electrolito ó conductor iónico, el cual transportará corriente eléctrica mediante el movimiento de iones.
- 3.- Una zona anódica, la cual sufrirá la corrosión y, por consiguiente, producirá electrones.
- 4.- Una zona catódica, la cual consumirá los electrones producidos.
- 5.- Una fuerza impulsora o diferencia de potencial.

La falta de algunos de estos componentes impedirá que la corrosión se desarrolle. La naturaleza electroquímica de la corrosión puede ser representada por el ataque que sufre el hierro (Fe) inmerso en un medio ácido⁸.

A los ánodos y cátodos involucrados en un proceso de corrosión, se le conoce como electrodos, estos electrodos son conductores eléctricos, usualmente metales. En el electrodo anódico se lleva acabo la corrosión, mientras que en el electrodo catódico, se lleva acabo la reducción de las especies iónicas en solución.(figura 1.3)

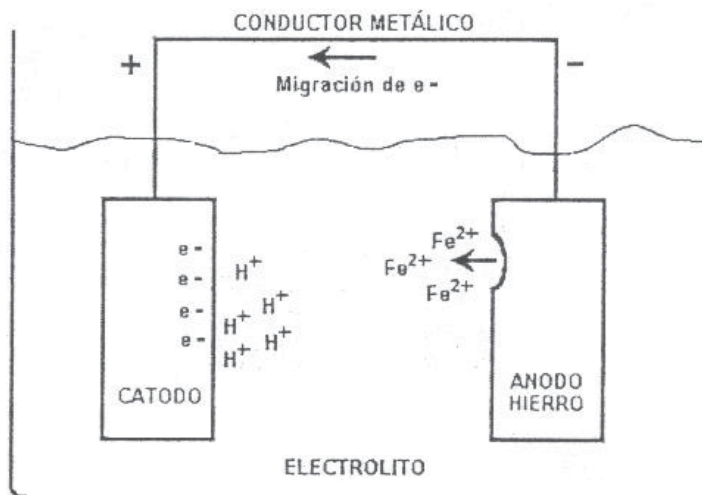


Figura 1.3. Celda de corrosión del hierro en un medio ácido

1.1.2.3. Corrosión localizada.

Es un ataque local que se forma debido a que la velocidad de corrosión (V_{corr}), es mayor en unas zonas que en otras. (figura 1.4c). Se presenta y actúa exclusivamente sobre determinadas áreas de la superficie metálica, puede producir fallos prematuros de una pieza o estructura sin afectar al resto de la superficie.

Este tipo de corrosión tiende a ser más dañino que la corrosión uniforme. Se puede generar por la acción de efectos mecánicos y sin efectos mecánicos. Se clasifican de acuerdo al siguiente esquema^{5,6};

► Sin efectos mecánicos

I.- Galvánica.

II.- Picadura.

III.- Intergranular.

► Con efectos mecánicos.

IV.- Bajo tensión (stress corrosion cracking)

V.- Erosión.

VI.- Cavitación.

VII.- Fatiga.

VIII.- Fricción.

Algunas formas de corrosión son únicas pero todas ellas están más ó menos interrelacionadas. A continuación se describe algunos de los tipos de corrosión localizada.

1. Corrosión galvánica.⁷ Este tipo de corrosión ocurre cuando entre dos tipos de metales o aleaciones diferentes expuestos a un electrolítico, se genera una diferencia de potencial electroquímica. El metal menos noble se comporta como ánodo (pierde electrones en el electrolito), mientras que el más noble se comporta como cátodo (atrae electrones libres). (figura 1.5)

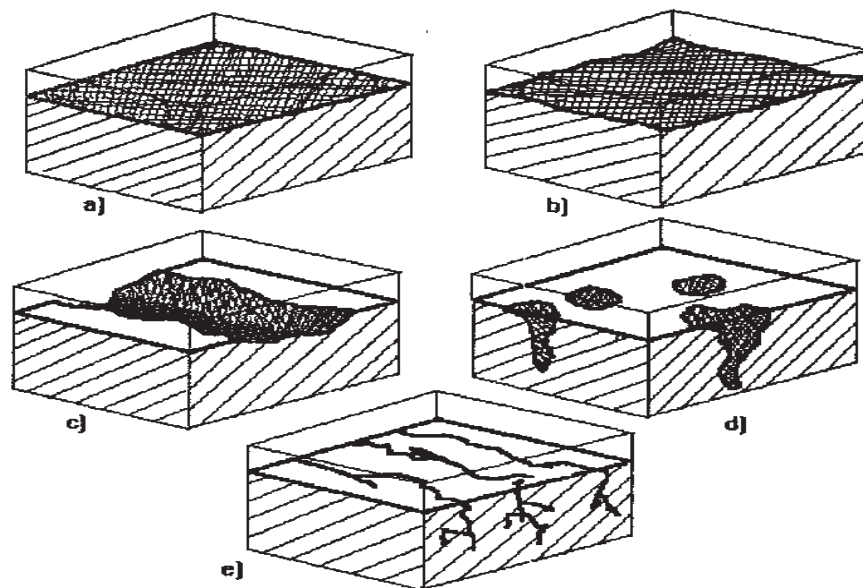


Figura 1.4. Algunos tipos de corrosión: a) Corrosión uniforme, b) Corrosión generalizada, c) corrosión localizada, d) Corrosión por picadura, e) Corrosión por hendidura (agrietamiento)

El resultado es que el material menos noble pierde masa. La corrosión galvánica ocurre despacio porque la corriente realmente envuelta en este proceso es muy baja. Cuando esta reacción continúa, el cátodo se cubre de una película cedida por las partículas del metal anódico y se

reduce aún más la corriente que circula entre ambos polos. El metal que se corroe recibe el nombre de metal activo, mientras que el que no sufre daño se le denomina metal noble.

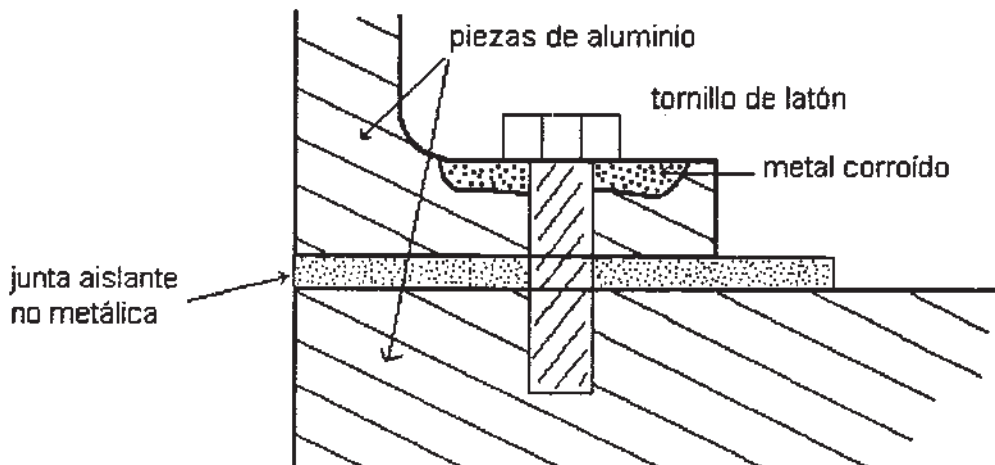


Figura 1.5. Ejemplo del tipo de corrosión galvánica. El tornillo de latón es más positivo que el aluminio actuando de esta manera como cátodo y las piezas de aluminio en contacto con éste actúan como ánodos produciéndose la corrosión en estas zonas.

2. Corrosión por picadura. Esta es una forma de ataque extremadamente localizado que se presenta, sobre una superficie cubierta por óxido. Esta forma de corrosión es una de las más destructivas y difíciles de detectar, debido a que las estructuras o componentes metálicos pueden fallar sin una pérdida de peso apreciable. (figura 1.4d)

La picadura generalmente ocurre como un proceso de disolución local anódica donde la pérdida de metal puede ser agravada por la presencia de un pequeño ánodo y un gran cátodo. La picadura se desarrolla debido a la estimulación preferencial de la reacción anódica, gracias a la presencia de agentes oxidantes y por efecto de superficies catódicas cercanas con baja polarización. Para que el ataque por picadura ocurra sobre un metal se debe alcanzar como mínimo un valor de potencial conocido como potencial de picado. El potencial de picado se ubica por debajo del potencial de transpasividad dentro del rango de pasividad del material.

Las picaduras se asocian comúnmente con condiciones estacionarias ó de estancamiento, tales como, un líquido almacenado en un tanque ó un líquido atrapado en la parte baja de una tubería.

Mecanismo del picado; Una picadura se inicia por la adsorción de iones activos, particularmente iones de cloro, Cl^- , sobre ciertos sitios defectuosos en la película de óxido: Los sitios defectuosos pueden ser ; particularmente de escoria, precipitados de fases secundarias, inclusiones no metálicas, heterogeneidades estructurales, heterogeneidades de composición, etc. Cuando se alcanza el potencial de picado, el intenso campo eléctrico sobre las partes más delgadas de la película de óxido será tan alto que los iones cloro, Cl^- , podrán penetrarla. Los iones que penetran, forman el óxido de cloro y como consecuencia la disolución local de la película de óxido del metal.

Los metales sufren corrosión por picado en forma estable sólo a potenciales más positivos (anódicos), que ha cierto potencial crítico denominado potencial de picado (E_p).

En algunos sistemas (Por ejemplo; hierro ó acero al carbono en presencia de sulfatos), se ha observado la existencia de un potencial de inhibición (E_i).

Algunas de las causas que originan la picadura son:

- a).- Inclusiones no metálicas más o menos nobles que la matriz, que provocan la formación de microceldas galvánicas.
- b).- Depósitos de productos de corrosión que forman celdas de aeración diferencial.
- c).- Rompimiento de películas pasivas por iones Cl^- , Br^- , I^- , Fe^{3+} .

La figura 1.6.- muestra el mecanismo autocatalítico de un metal picado por una solución de cloruro de sodio. La rapidez con la que ocurre la disolución del metal en el interior de la picadura produce excesos de carga positivas en el área, mientras que la reducción del oxígeno toma lugar en la superficie adyacente, resultando la migración de iones cloro para mantener la electroneutralidad. La reducción catódica de oxígeno en la superficie adyacente a la picadura

tiende a suprimir corrosión. En ese caso resulta en protección catódica a la picadura para el resto de la superficie del metal⁸

Tabla 1.1. Metales ó aleaciones en cuya presencia ocurre corrosión por picado.

METAL	Hierro	Acero al carbón	Acero inoxidable	Níquel	Aluminio	Cinc
ANIÓN	Fluoruro	Bisulfito	Sulfatos	Tiocinato	Bromuro	Bromuro
	Cloruro	Perclorato	Sulfuros	Tiosulfuro	Tiocinato	Yoduro
	Yoduro	Cloruro	Sulfito	Cloruro	Cloruro	Perclorato
	Bromuro	Yoduro				Cloruro
	Sulfato	Fluoruro				Nitrato
	Sulfuros	Bromuro				Perclorato nitrato

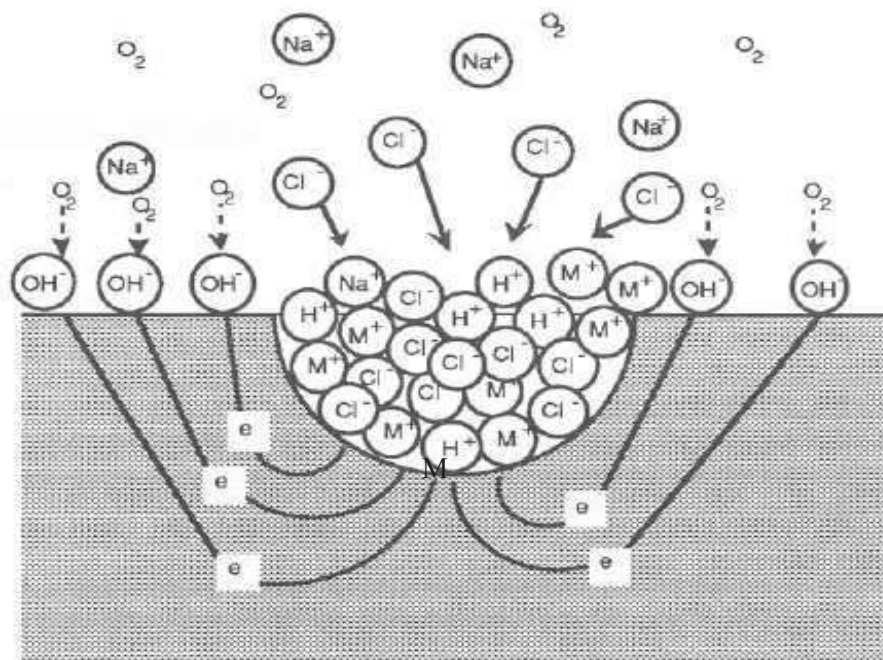


Figura 1.6. Mecanismo de corrosión en una picadura. El Metal M se corroe en una disolución airada de NaCl, disolviéndose. El oxígeno se reduce en las superficies catódicas adyacentes.

3. Corrosión intergranular (Intercristalina). Este tipo de corrosión también es por ataque localizado, con la diferencia de que este ocurre en el borde del grano o regiones adyacentes a él. La causa de este tipo de corrosión se debe al empobrecimiento en cromo en el límite de grano, como resultado de la segregación de fases ricas en dicho elemento (tales como el Cr_{23}C_6). Este empobrecimiento se produce durante el calentamiento del acero en el intervalo de temperaturas entre 400 y 850° C.

Durante la formación de los carburos del tipo Cr_{23}C_6 , la difusión del carbono es mucho más rápida que la del cromo por tanto el carbono se restablece fácilmente en el límite del grano; sin embargo, debido a su baja velocidad de difusión el cromo durante el proceso de formación de carburos se agota en el límite y puede llegar a valores inferiores al que garantiza la inmunidad frente al ataque corrosivo (13 %).

Algunas de las causas de corrosión intergranular son:

- Impurezas segregadas en los límites de grano.
- Enriquecimiento de un elemento de aleación en los límites de grano.
- Empobrecimiento de uno de los elementos de aleación en los límites de grano.

4.- Corrosión en hendiduras. Esta forma de corrosión está asociada a pequeños volúmenes de electrolitos estancados dentro de ranuras, agujeros, empaques, depósitos superficiales juntas, etc., con la cual se forman celdas de aeración o concentración diferencial.(figura 1.4e)

5.- Corrosión bajo tensión⁹. Es una forma de ataque localizado en la cual se unen dos factores fundamentales. De esta manera, se requiere de la presencia de un medio corrosivo específico y por otro lado; es necesario la presencia de esfuerzo de tensión, ya sea aplicados o residuales en el material.

6.- Corrosión por fatiga. Este tipo de corrosión es muy parecida a la corrosión bajo tensión, con la diferencia de que los esfuerzos que la provocan son del tipo cíclico y pueden ser introducidos por procesos térmicos o mecánicos.

7. Corrosión por erosión. Es el incremento en la velocidad de deterioro que sufre un metal, debido al movimiento relativo entre un fluido corrosivo y la superficie metálica. Este tipo de corrosión aparece en presencia de gases, sustancias orgánicas, metales líquidos, líquidos o gases con sólidos en suspensión. Se presenta como agujeros direccionales en el sentido del flujo del medio y el metal se desprende en forma de iones o productos de corrosión. La corrosión por erosión frecuentemente es mayor por la presencia de sólidos suspendidos que incrementan gravemente la erosión de la película superficial.

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.

El ataque es acelerado en codos, turbinas, bombas, tubos en construcción y otras fracciones estructurales que alteran la dirección del flujo o velocidad e incremento de turbulencia.

1.1.3 Termodinámica de la corrosión.

La viabilidad de una reacción química esta indicada por parámetros termodinámicos, entre las cuales se puede mencionar, cambios de energía, temperatura, presión etc. En el fenómeno de la corrosión, los criterios termodinámicos permiten predecir la espontaneidad o dirección del proceso de la corrosión.

1.1.3.1 Potencial de electrodo.

Cuando un electrodo es sumergido en un medio electrolítico, una serie de fenómenos electrostáticos provocará que los iones presentes en el electrolito, sean rodeados por moléculas de agua, fenómeno conocido como “solvatación” (ver figura 1.7). Estos iones solvatados se ordenaran en la zona próxima a la superficie del metal. El electrodo responderá a los estímulos del campo producido por la carga del electrolito cercano a la frontera con una carga de signo opuesto, en la superficie del mismo, entonces una separación de cargas sucede espontáneamente.

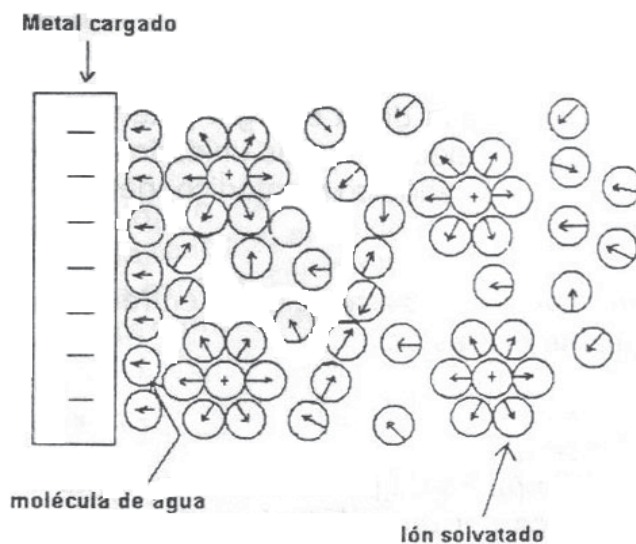


Figura 1.7. Separación de cargas en la interfase metal-electrolito.

Esta separación de cargas tiene como consecuencia una diferencia de potencial eléctrico a través de la interfase metal-electrolito llamada “potencial de electrodo”, De acuerdo a la ley de Ohm, este potencial es causante del movimiento de cargas eléctricas en la interfase metal-electrolito.

a).- Criterios de espontaneidad

Los cambios en la energía libre de Gibbs (ΔG) pueden ser usados para determinar si una transformación (reacción) puede o no suceder espontáneamente. Bajo condiciones de temperatura y presión constante, si el ΔG que acompaña la transformación de un sistema de un estado a otro es negativo, es decir, el ΔG del estado final es mayor que el ΔG del estado inicial, indica que la reacción es espontánea; este es el caso de la corrosión de los materiales metálicos, que con excepción de los metales nobles se verifican espontáneamente.

Si el cambio en la ΔG es positiva, indica que la transición representa un incremento en energía, lo que requiere que se le suministre energía al sistema. Por consiguiente, no es espontánea la reacción, En el caso que ΔG sea igual a cero, entonces la reacción esta en equilibrio.

Tabla 1.2. Criterios termodinámicos de espontaneidad

$\Delta G < 0$	La transformación sucederá espontáneamente
$\Delta G > 0$	La transformación sucederá espontáneamente
$\Delta G = 0$	Equilibrio

b).- Cambios de energía libre en una reacción química.

De manera general, una reacción química puede escribirse como:



Donde A y B son los reactivos, C y D son los productos. Las literales a,b,c y d indican las cantidades en moles de cada producto y reactivo. Entonces para una reacción química, un cambio en la energía libre estará dado por¹⁰:

$$\Delta G = \Delta G^o + R * T \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right) \quad (7)$$

Donde ΔG es el cambio de energía libre para el sistema en condiciones estándar, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura y “a” es la actividad de cada especie.

c).- Cambios de energía libre en una reacción electroquímica.

El cambio de energía libre que acompaña a una reacción electroquímica, esta asociado al potencial del electrodo y puede ser calculado por las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{para una reacción anódica}) \quad (8)$$

$$\Delta G = nFE \quad (\text{para una reacción catódica}) \quad (9)$$

Donde; n es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday (9.6485309x10⁴ C/mol) y E es el potencial del electrodo. Las ecuaciones 13 y 14 muestran que E está directamente relacionado con el cambio de energía libre de una reacción electroquímica y,

por consiguiente, puede ser una medida para poder predecir si esta reacción sucede o no espontáneamente.

Finalmente, el cambio de energía libre, que es una función de estado, es independiente de la forma o camino seguido por la transformación y no sirve para predecir la velocidad de reacción, sino que solo refleja su tendencia a producirse y su dirección.

1.1.3.2. Ecuación de Nernst

Al variar la concentración de las especies con carga eléctrica en solución (iones), la energía libre del sistema variará, de la misma manera el potencial de electrodo variará también. Esta variación del potencial de electrodo puede ser estimada mediante la ecuación de Nernst¹¹ Considerando la siguiente ecuación;



Entonces la ecuación de Nernst correspondiente a esta media celda será:

$$E_{M / M^{n+}} = E_{M / M^{n+}}^{\circ} + 2.303 \frac{R^* T}{nF} \log a_{M^{n+}} \quad (11)$$

Donde: $E_{M / M^{n+}}^{\circ}$ es el potencial estándar y $a_{M^{n+}}$ es la actividad del ion metálico.

1.1.4. Cinética de la corrosión

La cinética de la corrosión permite estimar la velocidad a la cual sucede la destrucción de un metal o aleación, en un medio determinado mediante el parámetro de velocidad (V_{corr}). Con este parámetro se puede realizar predicciones referentes a la vida útil de un material, equipo o estructura.

La velocidad de corrosión puede ser expresada en diferentes formas entre las cuales se puede mencionar¹².

1.- Unidades por unidad de área por unidad de tiempo. Por ejemplo el MPY ó milésimas de pulgada por año ó el mmpy⁻¹ milímetro por año.

2.- “Pérdida de peso” o cantidad de masa oxidada por unidad de tiempo. Sus unidades pueden ser : gramos por año. Esta V_{corr} es muy utilizada en mediciones de campo, en los llamados cupones de corrosión.

3.- Cantidad de corriente por unidad de área, por ejemplo amperes por cm^2 o miliamperes por cm^2 (A/cm^2 o mA/cm^2 respectivamente). La V_{corr} expresada así se denomina como densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), y es de gran utilidad en los sistemas de protección catódica¹³

1.2. CORROSIÓN INDUCIDA POR MICROORGANISMOS (CIM)

1.2.1. Generalidades.

La corrosión microbiológica es considerada como un campo de estudio interdisciplinario, debido a que los microorganismos participan en una gran variedad de sistemas naturales y en condiciones naturales variados.

Hasta el año de 1830¹⁴, se tenía dividido el mundo en dos reinos: el reino vegetal y el reino animal. Con el desarrollo del microscopio y ha estudios más completos sobre microbiología, se descubre numerosos grupos de microorganismos.

En 1886¹⁴, un discípulo de Darwin, Haeckel propuso una solución a este problema y creó un tercer reino, el de las Protistas (Protistas superiores e Inferiores), la cual incluirían a los hongos, las algas, los protozoarios y las bacterias. Actualmente se conocen 4 reinos: reino monera, fungi, vegetal y reino animal.

Los microorganismos se encuentran en todas partes de la naturaleza, distribuyéndose en el aire, agua ó suelo. La naturaleza de los microorganismos en particular, las características de su crecimiento y metabolismo determinan el carácter perjudicial o beneficio de su influencia en determinado sistema o proceso industrial.

La agresividad de un medio microbiano en el acero, cobre y otras aleaciones ferrosas representa un grave problema en las industrias, como la petroquímica, la naviera y sistemas de distribución de agua y comestibles, debido a que estos microorganismos están implicados en procesos de corrosión fallas estructurales y significativas pérdidas económicas.

Metabolismo bacteriano

Las bacterias requieren de alimento para obtener energía y sintetizar nuevas células, dicho elemento se encuentran en las células que contienen; H₂, O₂ C, N, P, S principalmente, y cantidades muy pequeñas de K, Na, Mg, Mn, Ca y Fe.

Las reacciones bioquímicas requeridas por los microorganismos, se produce energía y el organismo crece hasta multiplicarse. Sin importar si el medio es aerobio o anaerobio, ó fuente de alimento es orgánica o inorgánica.

La corrosión microbiológica incluye a los fenómenos de deterioro de un metal en la cual estos microorganismos, ya sea que actúen directamente o por medio de las sustancias provenientes de su metabolismo, desempeñan un papel importante al acelerar un proceso ya establecido o al crear condiciones favorables para que se produzca dicho fenómeno.

Los microorganismos participan en el proceso de corrosión¹⁷:

- a) Produciendo sustancias corrosivas, originadas durante su crecimiento ó metabolismo, transformando un microambiente inerte en agresivo.
- b) Originando celdas de aireación diferencial por consumo de oxígeno en zonas localizadas.

- c) Destruyendo las películas protectoras en el metal, que son metabolizadas por el microorganismo.
- d) Consumiendo sustancias inhibidoras del proceso de corrosión y facilitando de esta forma la acción dañada de iones agresivos, las cuales pueden estar presentes en el medio ó ser producidos por el metabolismo microbiano.

Actualmente la CIM esta impactando en las tuberías y tanques de almacenamiento utilizadas en la industria petrolera, la industria del papel, plantas termonucleares, geotérmicas, industrias químicas, alimenticias, etc.

Los ductos y sistemas de tuberías son lugares idóneos en donde crecen y se desarrollan los microorganismos, que originan condiciones para la corrosión inducida por bacterias. La CIM puede acelerar la corrosión produciendo impurezas en el sistema como precipitados de sulfuros de hierro¹⁵.

1.2.2. Desarrollo histórico.

Luis Pasteur (1857)¹⁶, reportó que **los microbios provocan corrosión** en la industria de la transformación, después Gaines (1910)¹⁷, determinó que la **corrosión en el hierro** se debe a diversos tipos de bacterias, posteriormente Garret¹⁷ estudio la CIM, haciendo referencia a la acción corrosiva sobre el plomo del amonio, nitratos y nitritos.

En 1919 Ellis y Harden, reportaron depósitos en tuberías de agua por ferrobacterias¹⁷ y en 1931 Stepheson y Strickand almacenaron datos sobre corrosión por BSR que afectaban a los oleoductos.

La Corrosión Inducida Microbiológicamente(CIM) por Bacterias Sulfato Reductoras (BSR), se ha convertido en un problema frecuente en instalaciones y sistemas de tuberías que transportan agua y petróleo en los tanques de almacenamiento en diversas industrias, tales como centrales eléctricas, industria del petróleo y otros^{18,19,20}

Existen tres teorías que explican la influencia de microorganismos en los procesos de corrosión. La primera teoría la propuso Von Wolzogen Kuhr y Van der Vlugt (1934)^{21,22} y se basa en el mecanismo de depolarización catódica, esta teoría se le ha llamado “Teoría clásica”.

La segunda teoría la propuso Iverson y se basa en la formación de compuestos solubles de fósforo que reaccionan con masa de hierro para formar fosfato de hierro^{23,24}. Finalmente, la tercera teoría es llamada “teoría alternativa” y describe los procesos de reemplazar la presión en otros factores como el sulfuro de hierro

De las tres teorías mencionadas, la primera teoría puso en evidencia la participación directa de los microorganismos en los procesos de corrosión en condiciones anaeróbicas. El mecanismo electroquímico de las reacciones de corrosión por BSR, en los metales, se observa en la figura 1.8.

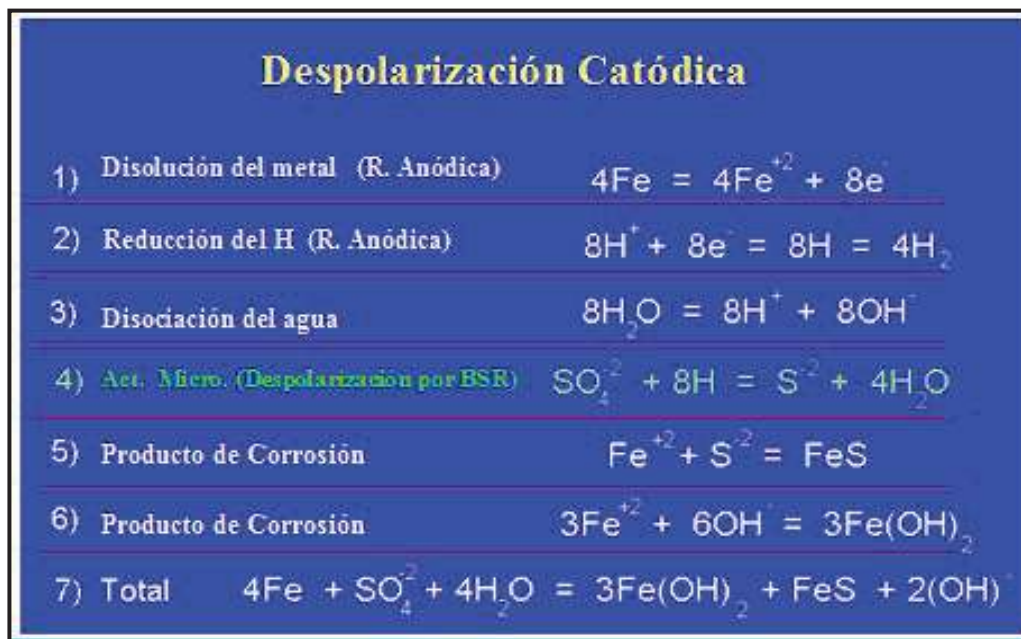


Figura 1.8. Mecanismo sugerido de corrosión de metales por BSR.

La CIM no presenta una nueva forma de corrosión, sino establece la influencia de organismos vivos involucrados en reacciones electroquímicas específicas²⁵.

1.2.2.1. Clasificación de la CIM.

Los microorganismos se clasifican¹⁷ de acuerdo a su: Fuente de carbono, Forma de respiración, Temperatura óptima de crecimiento y Fuente de energía:

a).- Según a su fuente de carbono en:

√ Heterotrófas (el carbón lo obtienen de la materia orgánica, Por ejemplo; la BSR *Desulfovibrio desulfuricans*)

√ Autotrófas (obtienen energía de las reacciones de oxido reducción y carbono de CO₂)

b).- Según a su forma de respiración en:

√ Aerobias (requieren de oxígeno libre para vivir)

√ Anaerobias (viven en ausencia de oxígeno libre)

c).- Según a su temperatura óptima de crecimiento en:

√ Mesofílicos (Rango de Temperatura 20 – 45 °C)

√ Termofílicos (Rango de Temperatura 45 - 90)

d).- Según a su fuente de energía en:

√ Bacterias sulfato reductoras (utilizan el oxígeno del sulfato para su respiración)

√ Bacterias del hierro (utilizan el sustrato como fuente)

√ Bacterias sulfa-oxidante (utilizan el azufre como fuente de energía)

1.2.2.2. Bacterias sulfato reductoras (BSR)

Varios investigadores^{26,27}., definen a las BSR como principal factor que ha impactado en la CIM

y que constituyen a un grupo de diversas anaerobias. Las BSR son las responsables de reducir el sulfato a sulfuro de forma asimilatoria, se encuentran presentes en una gran variedad de medios ambientes, incluyendo los ambientes que existen en el transporte de gas y petróleo²⁸. Estudios previos de microbiología han demostrado que las BSR juegan un papel importante en la corrosión microbiana²⁹ y otros problemas de gran impacto económico en la industria del gas y el petróleo.

Las BSR que participan en los mecanismos de corrosión localizada son estudiadas ampliamente. Actualmente se continúan investigando la depolarización catódica y de los conflictos que existen entre las diversas teorías al tratar de explicar el mecanismo de corrosión por BSR.

Estas teorías tienen que ver con; la interacción entre los productos del sulfuro de hierro y la hidrogenaza, el efecto del sulfuro de hierro sobre el cátodo, la agresividad del ácido sulfhídrico (H₂S), La agresividad de compuestos volátiles, compuestos solubles de fósforo altamente reactivos generados por las BSR, el efecto de la depolarización anódica^{30,31}. Estas teorías continúan siendo evaluadas por otros investigadores, y a pesar de la diversidad de estos mecanismos (ver tabla 1.3), todos coinciden con la actividad agresiva de las BSR.

La Tabla 1.3. Muestra un resumen de los diferentes mecanismos de corrosión por BSR.

Proceso corrosivo / Sustancia	Referencia(s)
Depolarización* catódica por hidrogenosis	von Wolzogen Köhr y van der Vlugt, 1934; Bryant <i>et al.</i> , 1991.
Depolarización* anódica	Salvarezza y Videla, 1984; Daumas <i>et al.</i> , 1988; Crolet, 1992.
Sulfuro	Little <i>et al.</i> , 1998.
Un componente de fósforo volátil	Iverson y Ohlson, 1983
Sulfuro de hierro	King y Wakerley, 1973
Exopolímeros vinculados al Fe	Beech y Cheung, 1995; Beech <i>et al.</i> , 1996, 1998, 1999.
Grietas por corrosión inducidas por sulfuro	Edyvean <i>et al.</i> , 1998.
Agrietamiento o ampollamiento inducido por hidrógeno	Edyvean <i>et al.</i> , 1998.
* Depolarización es una aceleración de la reacción de corrosión y podría involucrar la eliminación de reactivos anódicos y catódicos.	

A las BSR se les consideró inicialmente en dos géneros (Desulfovibrio; no esporulada y Desulfotomaculum; formadora de esporas), actualmente existen varios géneros la cual se agrupan en subgrupos. En la tabla 1.4 se presenta en forma resumida la clasificación de BSR en subgrupos y géneros.

La Tabla 1.4.- Clasificación de las BSR en subgrupos y géneros³².

Subgrupo 1	Subgrupo 2	Subgrupo 3	Subgrupo 4
Desulfotomaculum	Desulfobulbus. Desulfomicrobium. Desulfomonas. Desulfovibrio. Thermodesulfobacterium.	Desulfobacter. Desulfobacterium. Desulfococcus. Desulfomonile. Desulfonema. Desulfosarcina.	Desulfurella. Desulfuromonas

De acuerdo a su nutrición las BSR se dividen en dos grandes grupos. Las especies del primer grupo llevan a cabo una oxidación incompleta de sustratos orgánicos con producción de acetato como producto final. Las especies del segundo grupo oxidan completamente sustratos orgánicos incluyendo acetato produciendo finalmente CO₂.

La forma morfológica de las BSR es del tipo curvadas, bastones rectos y óvalos. Su diámetro usualmente oscila entre 0.5 a 2µ de diámetro y su longitud entre 1-5 µ. Las BSR prefieren valores de pH cercanos a la neutralidad (5.5 – 8.5), y temperatura óptima entre 50 a 80 °C

Las BSR:

- 1.- Contribuyen a la corrosión de aceros al carbono, hierros fundidos, aceros inoxidables, aleaciones de níquel y cobre, en las cuáles depositan sulfuro de hierro.
- 2.- Se reproducen por fisión binaria, en función de la concentración de nutrientes en el medio de

crecimiento y otros factores que regulan el crecimiento microbiano, tales como pH, temperatura, etc.

3.- Permiten que la corrosión ocurra en circunstancias en las cuales no se esperaría tenerlas (por ejemplo, a un pH neutro y en ausencia de oxígeno).

4.- Son consideradas generalmente como anaeróbicas estrictas y llevan a cabo la reducción desasimilatoria de los componentes del azufre tales como: el sulfato, sulfito, thiosulfato e incluso el propio azufre a sulfuro.

Las BSR habitan y se multiplican en diversos ambientes:

- a) En agua dulce ó de mar.
- b) En tuberías que conducen petrolero.
- c) Suelo.
- d) Intercambiadores de calor.
- e) Sistemas de enfriamiento.
- f) Plantas de tratamiento.

1.2.3. Biopelícula

El biofilm es una capa biológica formada por microorganismos, materia orgánica y agua que se desarrollan en la superficie de los materiales. Al biofilm también se le ha considerado como una pequeña microcomunidad de organismos que llevan a cabo complejas interacciones entre ellos mismos y el medio que los rodea.

El tamaño del biofilm varía dependiendo del medio en que se encuentra y de muchos otros factores, Videla y Salvarezza¹⁷ encontraron que el espesor del biofilm promediaba entre los 2.5µm. Estudios recientes llevados a cabo por Zhong y Dexter encontraron que el biofilm oscilaba entre 2.5 µm a 5µm de espesor.

Bailer³³ notó que la superficie es cubierta de una pequeña película constituida principalmente de glucoproteínas con propiedades y composición variada según la naturaleza físico-química del material. Así la colonización posterior por otros microorganismos producen una compleja película que contiene variedad de microorganismos, producto de lisis celular y productos de corrosión.

Los procesos de adherencia son el requisito previo necesario para las relaciones simbióticas entre micro y macroorganismos que se presentan en los procesos de formación del biofilm, Videla¹⁷ denominó al biofilm como ensuciamiento o fouling. El término ensuciamiento o fouling, puede definirse como el proceso indeseable que ocasiona depósitos orgánicos o inorgánicos sobre superficies. Cuando este ensuciamiento es responsabilidad principal de los microorganismos, se denomina microbiofouling¹⁷

1.2.3.1. Proceso de formación de la biopelícula

Durante los primeros minutos en el que la superficie de un metal es inmersa en un medio, este es cubierto por materia viva (macromoléculas orgánicas y/o inorgánicas presentes en la fase líquida en ese instante los microorganismos buscan adherirse a un sustrato para empezar a llevar a cabo sus diferentes funciones.

El desarrollo de una película de biofilm resulta de varios procesos que ocurren en serie y en paralelo. El mecanismo de acumulación de bioensuciamiento biológico (ver figura 9) resulta:

- a).-Del transporte de materia del seno del fluido a la superficie sólida y su adherencia a la misma.
- b).-Del metabolismo microbiano en la película.
- c).-De efectos de corte por flujo del líquido en la superficie de la película.
- d).-De la naturaleza de la superficie y de su rugosidad.
- e).-De tratamientos de control aplicados al bioensuciamiento.

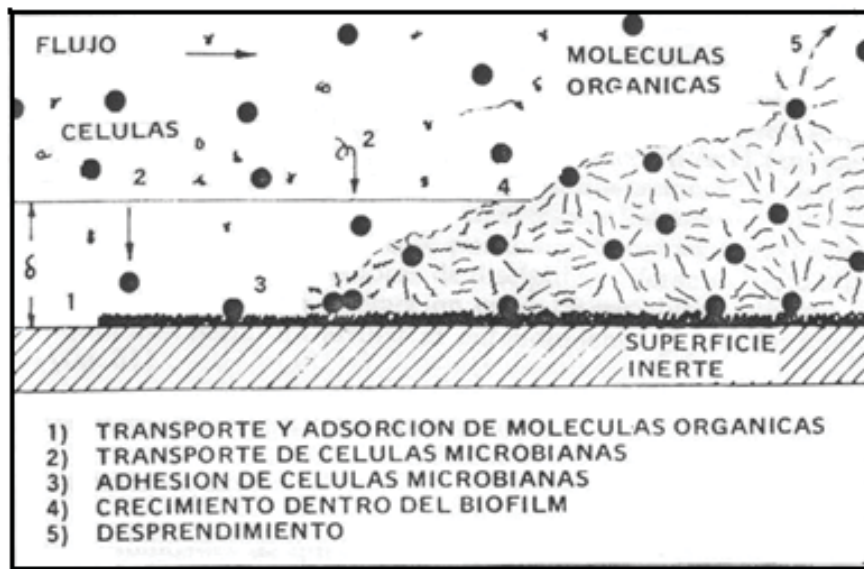


Figura 1.9.- Proceso de bioensuciamiento³⁴

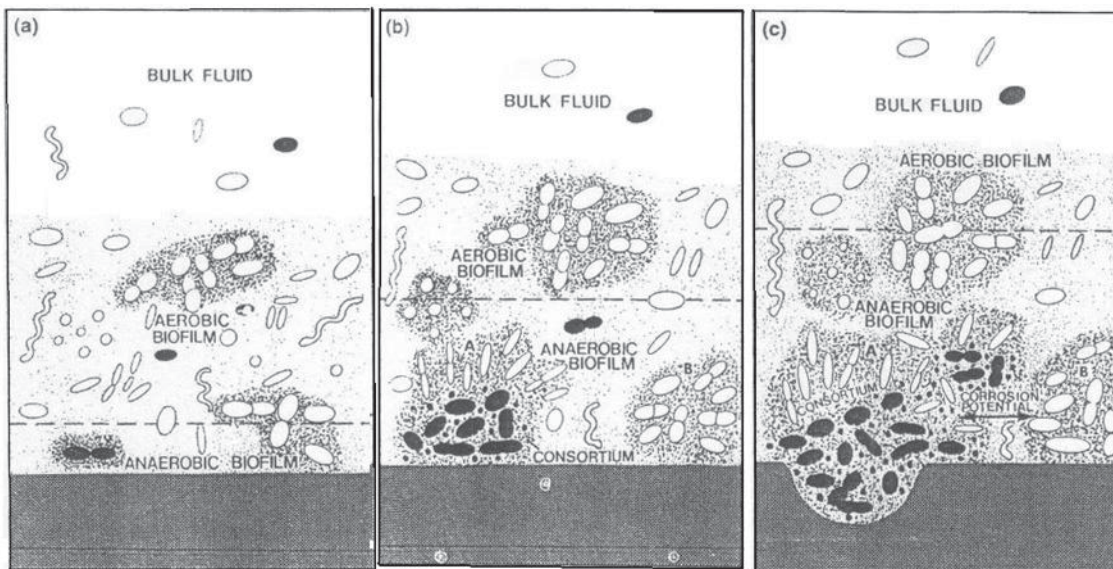


Figura 1.10.- Desarrollo de una Biopelícula : a) variedad de microorganismos colonizando una superficie, b) desarrollo de colonias y consorcio de microorganismos, c) desarrollo de una celda electroquímica causante de corrosión por picadura³⁵.

El crecimiento de la película de ensuciamiento biológico (biofilm) resulta de los siguientes procesos físicos, químicos y biológicos (ver figura 1.10)²⁵:

- 1.- Transporte de moléculas orgánicas y células microbianas hacia la superficie sólida (la adsorción de moléculas orgánicas “acondiciona” la superficie metálica facilitando la adherencia posterior de las células microbianas, estos procesos ocurren dentro de la capa laminar, δ)
- 2.- El metabolismo de las células adheridas resulta en un mayor número de células dentro de la película, así como un incremento de material orgánico y metabolitos asociados a esas células.
- 3.- Acumulación de material debido a los procesos de transporte, adherencia y crecimiento supera la capa límite δ (proceso de desprendimiento de ciertas zonas de la capa)

La mayoría de los microorganismos crecen en biocapas adheridas al metal por medio de una sustancia polimérica extracelular que ellos mismos producen (polisacáridos). Este proceso de crecimiento y desarrollo se verifica en un período de tiempo que va de horas, días a semanas^{36,37}, dependiendo de las condiciones ambientales bióticas (competencia entre ellas y condiciones metabólicas)

1.2.4. Microorganismos en el petróleo crudo.

Se sabe que el petróleo es fuente de vida y que se encuentra en contacto con metales (tuberías petroleras principalmente), y factores climatológicos. Por tal razón, se convierte en un medio adecuado en donde se pueden desarrollar una gran diversidad de microorganismos. Estudios realizados por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), han demostrado la existencia de bacterias en la superficie interna y externa de los ductos.

Petróleos Mexicanos (PEMEX), mantiene en operación un sistema de ductos terrestres de alrededor de 54 mil kilómetros por donde transporta petróleo crudo, gas natural, gas amargo, gas dulce, gasolinas, diesel y otros productos refinados. Además cuenta con 2 mil kilómetros localizados en zonas submarinas. Aproximadamente 50% de los ductos tienen más de 30 años en servicio.

Las bacterias anaerobias son las que tienen mayor posibilidad de desarrollarse en el petróleo debido a que no requieren de oxígeno libre para su metabolismo, ya que toman del radical sulfato para respirar. Las bacterias se encuentran en consorcios y la labor de los investigadores es averiguar cuáles y cuántos tipos de consorcios podrían estar presentes sobre la superficie de los ductos. En el caso de México es muy común encontrar diferentes grupos de bacterias debido a que el petróleo mexicano contiene una gran cantidad de azufre y a las altas temperaturas en las que circula el petróleo, cabe señalar que el problema no es único en México.

Los pozos de petróleo constituyen muy a menudo ambientes extremos, cuyas condiciones físico-químicas resultan a priori poco favorables para el desarrollo de la vida bacteriológica. Sin embargo, estos ambientes, generalmente pobres en nitratos y poco oxigenados, resguardan a una comunidad rica y variada de microorganismos. Las bacterias reductoras de sulfatos, las bacterias metanógenas y las bacterias fermentadoras son las más representadas y mejor conocidas.

Existen pocos estudios dedicados a la biología y a la actividad metabólica de las BSR que sin duda alguna son peligrosos para el medio ambiente y corrosivos en las tuberías que conducen petróleo. Es por esta razón que se practica actualmente en los pozos petroleros de ciertas regiones del mundo, la inyección de nitratos con la finalidad de eliminar las emisiones de sulfuros producidos durante la explotación de los yacimientos. Gracias al aporte de nitratos, las bacterias nitratorreductoras, inicialmente presentes en escasa proporción en las aguas de los yacimientos petroleros, pueden multiplicarse (El desarrollo se efectúa completamente en un medio confinado) y, de esta manera, provocar a la vez la inhibición del desarrollo de las BSR y la oxidación de los sulfuros producidos por estas últimas.

1.2.4.1. Bacterias aisladas del petróleo crudo.

En una investigación realizada a los pozos de petróleo en Australia y México, los científicos del IRD y de las instituciones asociadas en esos países (IRD, La Universidad Griffith de Brisbane, en

Australia, La Universidad Autónoma Metropolitana y el Instituto Mexicano del Petróleo, en México.) pudieron aislar e identificar dos nuevos géneros bacterianos consumidores de nitratos, *Petrobacter succinatimandens* y *Garciella nitratreductens*, que se distinguen por sus actividades metabólicas. La bacteria *Petrobacter succinatimandens*, extraída de un pozo de petróleo situado en la región de Queensland, al Este de Australia, resultó capaz de oxidar los ácidos orgánicos. Se caracteriza por tener un metabolismo aerobio, es decir que se desarrolla en presencia de oxígeno. La introducción accidental de oxígeno, a través de un aporte de agua externo al yacimiento (infiltraciones de agua de lluvia, práctica corriente de inyecciones de agua durante la extracción del petróleo), podría explicar la presencia de esta bacteria y su permanencia en un medio anaerobio. Por el contrario, *Garciella nitratreductens*, aislada en un pozo de petróleo del Golfo de México, presenta un metabolismo anaerobio, como la mayoría de los microorganismos que viven en estos ambientes. (ver figura 1.11)



Figura 1.11 *Garciella nitratreductens* (barra = 1 micron) extraída de un pozo de petróleo mexicano micrografía SEM.

Estas investigaciones aportan conocimientos fundamentales sobre los ecosistemas petroleros y los microorganismos que las pueblan. Ofrecen, en particular, a la industria petrolera los medios de entender mejor la biodiversidad de los microorganismos que utilizan nitratos en los reservorios y el impacto de su metabolismo en los ciclos biogeoquímicos de la materia, en estos

ambientes. Asimismo, cabe señalar que se han iniciado otras investigaciones con el fin de identificar bacterias de interés industrial, propias de los medios petroleros, que sean capaces de favorecer la recuperación asistida de los petróleos por vía microbiana (producción de ácidos, de gas y de surfactantes).

1.3. CORROSIÓN DE ACEROS EN SOLUCIONES QUE CONTIENEN ÁCIDO SULFÚRICO (H₂S)

1.3.1. Relación corrosión – H₂S

El ácido sulfúrico es un gas que al combinarse con el agua forma una solución ácida corrosiva (comúnmente llamada en la industria petrolera como “medio amargo”. En estas soluciones, el pH disminuye a medida que la concentración de H₂S aumenta; debido a este comportamiento, al H₂S se le denomina comúnmente gas ácido.

La capacidad de corroerse de los aceros al carbón y de baja aleación en medios que contienen H₂S disuelto, depende de la presión, temperatura. El valor del pH depende de la concentración del H₂S. Este último a medida que disminuye en la solución, la velocidad de la corrosión aumenta^{38,39}

La corrosión de estructuras en contacto con medios que contienen H₂S disuelto, es un fenómeno importante en la industrias químicas y del petróleo⁴⁰. En la industria del petróleo, el H₂S ha sido asociado a daños de equipo, tuberías, estructuras etc, mediante fenómenos de corrosión y de corrosión inducida por azufre ó hidrogeno^{41,42}. El incremento de la presión y la temperatura del medio que contiene H₂S disuelto, incrementa la agresividad de dicho medio.

Existen muchas investigaciones^{43,44}.sobre el comportamiento electroquímico del hierro en medios que contienen H₂S.

Los trabajos de investigación científica sobre corrosión en medios que contienen H_2S , se han enfocado a proveer soluciones técnicas, referentes a desarrollar nuevos y más resistentes materiales, Inhibidores orgánicos de corrosión y principalmente se han enfocado al estudio del fenómeno corrosivo que sucede en un material inmerso en un medio amargo y sometido a esfuerzos de tensión bajo condiciones estáticas^{45,46}

Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de investigaciones referente a la corrosión en soluciones que contienen H_2S , existe poca información referente al efecto del flujo sobre el proceso electroquímico que sucede en la superficie del metal inmerso en ambientes que contienen H_2S disuelto.

Este hecho es de particular interés en muchos procesos de transporte de gas, agua y petróleo crudo que contienen H_2S disuelto, los cuales incluyen el movimiento de los mismos bajo condiciones de flujo turbulento y que están en contacto con estructuras de acero.

1.3.2. Mecanismos de corrosión del acero en medios que contienen H_2S .

El estudio de la corrosión de aceros en medios que contienen H_2S disuelto, ha sido ampliamente desarrollado en las últimas décadas. Muchos de estos estudios se han realizado con el fin de describir el fenómeno de corrosión que sucede entre el acero y el medio con H_2S disuelto bajo diferentes condiciones de laboratorio. Es importante mencionar que estos estudios se han realizado principalmente bajo condiciones estáticas⁴⁷.

Hausley y colaboradores, en 1972⁴⁸ encontraron que la velocidad de corrosión de un acero disminuye a medida que el pH aumenta (de 8 a 11 en la escala de pH) esto es, la corrosión del acero depende de la variación del pH. Además estos autores proponen un mecanismo basado en la conductividad de la película de productos de corrosión (sulfuros ferrosos). Cuando las reacciones se llevan a cabo sobre la superficie del metal, la película formada se comporta como **conductora iónica** y cuando las reacciones de despolarización del protón se llevan a cabo sobre

la superficie de la película, **es conductora electrónica**. Este mecanismo se reporta en la Figura 1.12.

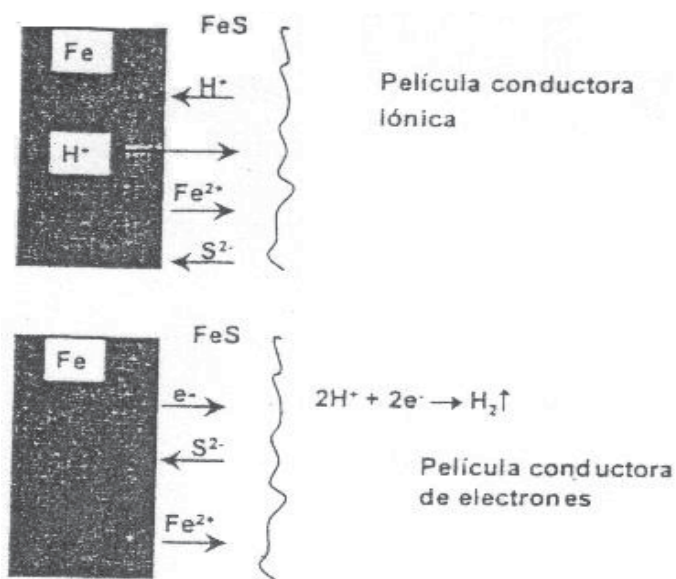
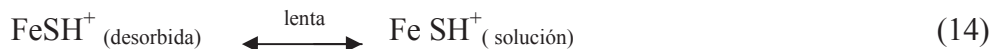
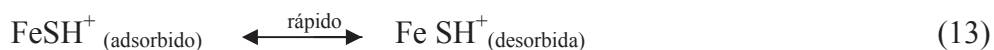


Figura 1.12. Representación de las reacciones de corrosión propuesta por Hausler.

Param y colaboradores en 1979⁴⁹, propusieron un mecanismo de disolución de la mackinawita, la cual se convierte en una fuente de iones Fe²⁺.

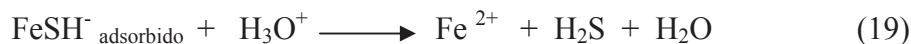
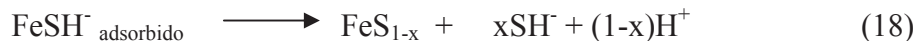


En este mecanismo, la mackinawita que se forma en la superficie del metal reacciona con los iones H⁺ para formar el complejo FeSH⁺, el cual se adsorbe sobre la superficie de la película de productos de corrosión constituida por mackinawita (12). Posteriormente el complejo FeSH⁺ se

desprende rápidamente (13) de la película de productos de corrosión hacia el seno de la solución (14), para finalmente liberar los iones Fe^{2+} (15)

En 1980, Shoesmith y colaboradores⁵⁰ reportan la formación electroquímica de azufre elemental pirrotita (Fe_{1-x}S hexagonal) y troilita (Fe S) sobre un electrodo de acero inmerso en una solución que contenía H_2S disuelto, en función del tiempo, pH y cantidad de corriente aplicada.

Shoesmith propone que la corrosión del acero en un medio acuoso que contiene H_2S ocurre por reacciones secuenciales de quimisorción (16) y descarga anódica (17). La especie FeSH^+ (adsorbida) puede ser incorporada directamente a la película de mackinawita para su crecimiento (18) o bien puede ser hidrolizado para convertirse en una fuente de iones Fe^{2+} (19)^{50,51}.



Donde la reacción catódica es:



Este autor describe la formación de la mackinawita en términos de un mecanismo de estado sólido, mediante el cual la mackinawita se puede transformar en otras fases, tales como sulfuro de hierro cúbico y troilita. Además otro punto importante en este mecanismo, es que a partir del sulfuro de hierro cúbico es posible obtener un segundo mecanismo en estado sólido con su respectiva formación de mackinawita. Este mecanismo se presenta en la figura 1.13

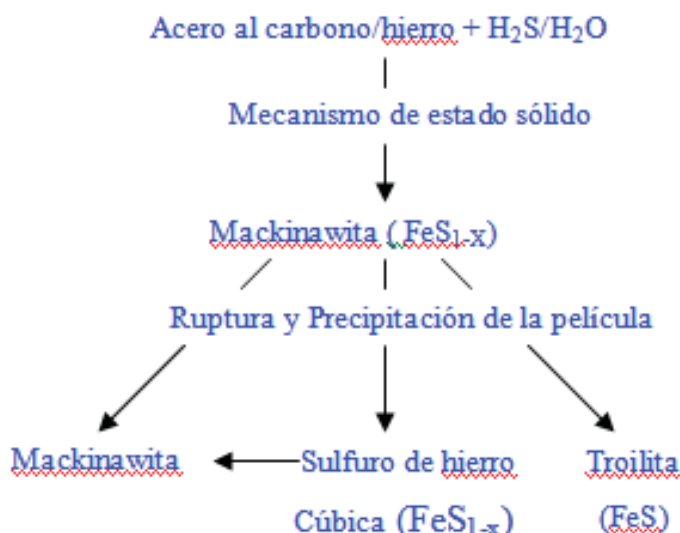


Figura 1.13. Representación esquemática de la formación de la mackinawita a partir de un acero inmerso en medios acuosos que contienen H_2S disuelto⁵²

Wikjord, Rummery, Doren y Owen, también en 1980⁵³ proponen que bajo condiciones anaeróbicas los productos de corrosión de un acero al carbono en un medio que contiene H_2S disuelto siguen la siguiente secuencia de formación : mackinawita (FeS_{1-x} , tetragonal) sulfuro de hierro cúbico (FeS), troilita (FeS , Hexagonal), pirrotita ($Fe_{1-x}S$, hexagonal) y finalmente se forma la pirita (FeS_2 , Cúbico). Todas las fases excepto la mackinawita, aparecen como una estructura cristalina característica. Estos autores mencionan que las elevadas temperaturas aceleran la transformación secuencial de formación de fases.

En forma general Wikjord y otros investigadores⁵³. Conciernen que la corrosión del acero en un medio acuoso, requiere que el hierro por si mismo se oxide, mientras que otra especie en solución sea reducido. Esto es, que los iones fierro (Fe^{2+}) y el H_2 son los productos primarios de la corrosión. Por tal motivo estos investigadores postulan que la corrosión del acero al carbono en medios acuosos que contienen H_2S disuelto, se desarrolla de acuerdo a las siguientes reacciones:

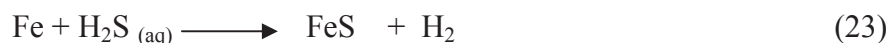
Ánodo:



Cátodo:



Reacción general:



La reacción catódica esta representada por la electro-disociación de las moléculas de H₂S disuelto, en lugar de los protones H⁺. Los iones ferrosos se generan mediante la disolución del metal formando las diferentes fases tanto cristalinas como metaestables de sulfuro de hierro

(mackinawita, sulfuro ferroso cúbico) en la interfase metal – electrolito ó bien migran hacia el seno de la solución.

Las fases metaestables se transforman mediante re-disolución del FeS formado inicialmente, en troilita y pirrotita y finalmente en la fase estable pirita.

En la figura 1.14 se puede observar en forma esquemática la formación de los sulfuros de hierro como productos de corrosión.

Otro trabajo referente a este tema de investigación, fue realizado también en 1980 por Morris y colaboradores⁵⁴. Este grupo de investigadores realizaron un estudio electroquímico de la corrosión de un acero al carbón en un medio que contenía H₂S disuelto. Este estudio electroquímico consistió en la medición de potenciales de corrosión y curvas de polarización a diferentes pH. Un hecho importante en denotar, es que Morris incorporó el movimiento hidrodinámico del electrolito utilizando un electrodo de disco rotatorio. En este estudio los

autores proponen que el acero en presencia de un medio que contiene H₂S puede presentar lo siguiente:

a).- El potencial de corrosión del acero es más negativo. Esto se debe al efecto que sufre el potencial del hierro debido al cambio en la concentración del H₂S y del cambio en el potencial reversible del hierro (E_{rev}), de acuerdo a la siguiente expresión:

$$E_{rev, Fe} = - 0.39 - 0.06pH - 0.03\text{Log } P_{H_2S} \quad (24)$$

Donde el P_{H₂S} es la presión parcial del H₂S. De acuerdo a Morris , esta expresión surge de introducir la ecuación de Nernst para el potencial de corrosión del hierro, la concentración del ion Fe²⁺ en función de las constantes de disociación del H₂S y el producto de solubilidad del Fe S.

b).- La presencia del H₂S, no modifica las pendientes de Tafel de los procesos anódicos dentro del intervalo de pH estudiados (4.7 y 11 en la escala de pH).

c).- La densidad de corriente de intercambio del proceso anódico, no es afectado por el H₂S.

d).- La densidad de corriente de corrosión presenta una dependencia con la concentración de H₂S.

1.3.3. Productos de corrosión formados sobre la superficie de los aceros en presencia de H₂S.

Durante la época de los 50, se dieron a conocer los primeros trabajos relacionados a la corrosión de aceros en medios que contienen H₂S disuelto y los productos de corrosión que se generaban.

Meyer y colaboradores en 1953⁵⁵ sintetizaron un sulfuro de hierro, aún desconocido, mediante la exposición de un acero en una solución de cloruro de sodio al 5% que contenía H₂S disuelto, esto

bajo condiciones anaerobias y a un intervalo de pH de 4 y 8. Este sulfuro desconocido fue analizado por DRX, determinando su estructura como Fe_9S_8 .

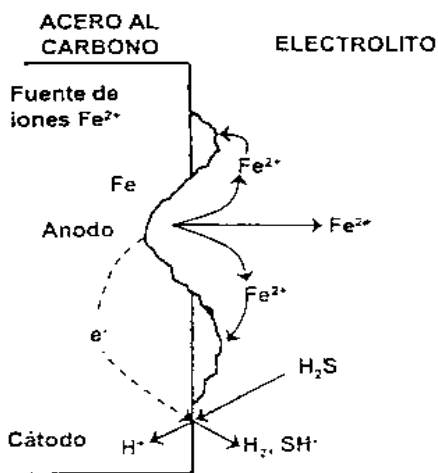


Figura 1.14. Representación esquemática de la formación de la película de FeS , de acuerdo al modelo de Wikjord.

Este mismo año Orange⁵⁶ denominó a este sulfuro desconocido como Kansita, esto, debido a que se encontró primeramente en los pozos petroleros de Kansas, los cuales presentaban H_2S en sus aceites crudos. Año más tarde (1966), la kansita fue llamada mackinawita por Milton en 1966⁵⁷

Berner⁵⁸ en la década de los sesenta constituyó uno de los principales investigadores que se dedicó al estudio y caracterización de los productos de corrosión de un acero inmerso en un medio acuoso con H_2S disuelto. En 1962⁵⁵, Berner encontró una nueva fase de sulfuro (sulfuro de hierro tetragonal), el cual consideró como el primer producto de corrosión del acero/hierro en medios acuosos que contienen H_2S disuelto. Al comparar los patrones de DRX del sulfuro de hierro tetragonal y de kansita (Meyer, 1953⁵⁵). Berner se dio cuenta que eran idénticos, con lo cual Berner concluyó que el producto de corrosión del acero/hierro en medios acuosos con H_2S disuelto era el sulfuro de hierro tetragonal.

En 1963⁵⁹, Berner se enfocó en el estudio de la influencia de las bacterias sulfato reductoras (BSR), sobre la corrosión del acero. Donde las BSR producían H₂S como metabolito principal en este proceso corrosivo. En 1964 y 1967⁶⁰. Berner continuó con sus estudios de caracterización de los productos de corrosión de los productos de corrosión del acero en medios acuosos con H₂S disuelto, mediante DRX. En estas investigaciones logro sintetizar las siguientes fases de sulfuro de hierro : Sulfuro de hierro tetragonal (kansita), pirita , marcasita , sulfuro elemental, sulfuro de hierro cúbico y pirrotita, este autor concluyó que la formación de las diferentes fases de sulfuros de hierro depende de muchos factores, entre los cuales menciona como más importante al pH, temperatura, presencia de agentes oxidantes específicos y el tipo de acero que se esta corroyendo.

En 1970⁶¹ Sutsuo Takeno sintetizaron los siguientes sulfuros: mackinawita , troilita, pirrotita, greigita y sulfuro de hierro metaestable. Estos sulfuros fueron sintetizados a partir de la corrosión de un acero en medios acuosos que contenían H₂S disuelto, a una temperatura de 50 °C, presión atmosférica y diferentes pH. Este mismo año Rinaldo de Médicis⁶² continua con este sistema en estudio, concluyendo que en ausencia de oxígeno el producto de corrosión inicial es el sulfuro de hierro tetragonal, Fe_{1+x}S (mackinawita) y asociado a este sulfuro se encuentra asociados una nueva fase, el sulfuro de hierro cúbico. Donde esta nueva fase era metaestable y tenía una estructura similar a la esfalerita (ZnS cúbico).

En 1979, Tewary⁶³ realizó estudios utilizando un electrodo de disco rotatorio (EDR) de acero al carbono, una presión de 1.6 Mpa y 120 °C. En esta nueva conclusión, Tewary concluyó lo siguiente:

- a).- La mackinawita es la principal fase formada en la corrosión del acero en medios que contienen H₂S disuelto, aún en condiciones de flujo laminar producidas por la velocidad de flujo del EDR. Además, a partir de la mackinawita se producen las fases restantes.
- b).- Las fases producidas a partir de la mackinawita siguen la siguiente secuencia.

- 1.- Sulfuro de hierro cúbico.
- 2.- Troilita.
- 3.- Pirrotita.
- 4.- Greigita.
- 5.- Pirita.
- 6.- Marcasita.

Taylor en 1980⁶⁴ realiza un estudio referente a la formación de la mackinawita, concluyendo que esta fase se forma siguiendo las siguientes reacciones:



1.4. LA CORROSIÓN EN EL CAMPO PETROLERO

Los efectos de la corrosión sobre instalaciones y equipos industriales produce anualmente pérdidas que llegan a cifras muy importantes: en los países industrializados se ha valorado en el 3% del PBI. Este porcentaje puede tomarse sobre la valoración equivalente de la industria petrolera y del gas para llegar a una cuantificación aproximada de sus efectos económicos.

De todas las fallas que ocurren en las operaciones de la industria del gas y del petróleo la más importante es la corrosión con el 33% de los casos como puede verse en las tablas siguientes de un trabajo de Kermay y Harrop de BP.

El CO₂ y el H₂S son las especies corrosivas más importantes y contra las cuales es necesario actuar utilizando revestimientos que deben entonces resistir a esas especies, a la temperatura, presión y también guardar resistencia a la abrasión y al impacto que en una medida u otra están involucrados en la utilización de tuberías y equipos.

Tabla 1.5. Fallas frecuentes en la industria petrolera⁶⁵

Tipos de fallas	%
Corrosión	33
Fatiga	18
Daño mecánico	14
Fractura frágil	9
Defecto de fabricación	9
Defectos de soldadura	7
Otros	10

A su vez, el tipo de corrosión que ocurre se distribuye aproximadamente de la siguiente forma

Tabla 1.6. Distribución de la corrosión en la industria petrolera⁶⁵

Tipos de fallas	%
Por CO ₂	28
Por H ₂ S	18
En soldadura	18
Pitting	12
Corrosión erosión	9
Galvánica	6
Crevice	3
Impacto	3
Stress Corrosion	3

El CO₂ y el H₂S son especies químicas que están en equilibrio con las tres fases petróleo, agua y gas por lo que las cantidades de CO₂ y H₂S en cada fase están relacionadas pero con concentraciones diferentes dadas por las solubilidades correspondientes a cada fase. La concentración en agua y en petróleo está dada por la fugacidad de la especie en la fase gaseosa que puede tomarse como igual a su presión parcial en el gas.

1.4.1. Límites de concentración de CO₂ y de H₂S

Las condiciones de corrosividad de estas especies marcan límites que deben tenerse en cuenta para formarse una expectativa de la corrosividad del medio.

Tabla 1.7. Corrosión por CO₂ sobre aceros al carbono de baja aleación

Condiciones	Corrosividad
P_{co2} < 0.5 bar	Muy poco probable
0.5bar < P_{co2} < 2 bar	Posible
P_{co2} > 2 bar	Seguro

En el caso de los yacimientos petroleros se tiene una presión de CO₂ > 2bar.

En el caso del H₂S, considerando concentraciones en gas del 1% y 60bar en pozo, la presión parcial de 0,6 bar puede significar régimen de transición dependiendo del pH que también estará influido por la concentración de CO₃Ca .

Finalmente, debemos recordar que el efecto del H₂S sobre acero al carbono de baja aleación depende del nivel de tensión de fluencia del acero en cuestión. Por encima de los 90.000psi de tensión de fluencia el efecto será el de SSC (sulphide stress cracking), es decir, el H atómico que penetra en la red cristalina del acero genera fragilización y puede llevar a fracturas catastróficas.

1.5. IMPACTO ECONOMICO DE LA CORROSION

Estudios realizados por la Nacional Bureau of Standards de los Estados Unidos (Efectos económicos de la corrosión, Departamento de comercio 1979), señala que tomando como base el año de 1975, los costos totales de la corrosión metálica puede estimarse en el orden de los 107 billones de dólares, lo cual supone un 4.2% del Producto Nacional Bruto(PNB) de los Estados Unidos. Señala que 10.5 billones de dólares (0.6 del PNB) pudo haberse evitado.

De los países que disponen de datos sobre costos por corrosión reportan que el 2 y 4% aproximadamente de este sector corresponde al PNB. No existen reportes sobre como se reparte

éstos costos. Sin embargo, Gran Bretaña ha reportado estudios, sobre corrosión de algunos sectores industriales como Transporte (26 %), Industria Naval (21%), Industria de la construcción (18%), Industria del petróleo y química (13%) Etc.

Se ha hecho común evaluar los costos económicos de la corrosión de manera directa (pérdidas directas) y de manera indirecta (pérdidas indirectas)

Las pérdidas directas se reconocen con mayor facilidad ya que se derivan de los tres aspectos siguientes:

- 1.- Los inherentes al logro de determinadas características y propiedades deseables en un material.
- 2.- Los costos de insumos adicionales requeridos por las propias características que el medio ambiente de trabajo exige y
- 3.- Los costos por compra de elementos que se tienen que reponer después de fallar.

Las pérdidas indirectas, por su parte no se pueden predecir con facilidad y en ocasiones se tornan por demás críticas. Las pérdidas directas son elevadas, sin embargo, en la práctica real, las pérdidas indirectas, en la mayoría de los casos, resulta de mayores consecuencias ya que implican daños a terceros y afectaciones del medio ambiente que en muchas ocasiones ponen en entredicho el futuro de las empresas.

Las pérdidas directas e indirectas por corrosión pueden ser:

- 1.- Económicas (pérdidas directas e indirectas)
- 2.- Humanas.
- 3.- Ecológicas

- ▶ En Gran Bretaña y E. U. se estimó durante 1954⁶⁶ entre 500 y 2000 millones de dólares.

- ▶ El departamento de comercio de USA⁶⁷ reportó que en 1982 el costo de la corrosión fue de 125 billones de dólares.

- ▶ Compañías norteamericanas del mantenimiento de agua gastaron \$1.2 mil millones en químicos para tratamientos contra corrosión en 1993. (University of Chicago)⁶⁸

- ▶ En el 2005⁶⁶ en los E. U. se registró aproximadamente 492 incidentes en el sistema nacional de tuberías de transporte de petróleo, generando pérdidas económicas de alrededor de 800 millones de dólares y causando la muerte de 19 personas

- ▶ El costo de la corrosión⁶⁹ en México comparado con los reportados por los países industrializados podría ser aproximadamente de 4 % del P. I. B. El costo y el impacto que tiene la corrosión en PEMEX no ha sido estimado a la fecha.

- ▶ Fontana⁸ sugiere que aplicando los métodos de protección se ahorrarían 30 billones de dólares al año.

- ▶ La NACE⁷⁰ reportó las pérdidas de corrosión de 300 billones de dólares al año a nivel mundial

La aplicación de la automatización y los sistemas de control dan confianza en la adquisición de datos para el monitoreo y estudio de la corrosión. La figura 1.15 muestra un ejemplo de una evaluación de los fallos por corrosión en una planta de refinación y petroquímica en Japón⁷¹.

1.5.1. Pérdidas económicas causadas por biocorrosión

El servicio nacional de energía de Sudáfrica que provee el 90% de los requerimientos energéticos del país, ha detectado CIM en acero al carbono en sistemas de aguas de enfriamiento en prácticamente todas sus plantas. Los costos asociados a las reparaciones y paradas de planta son de millones de dólares anuales⁷².

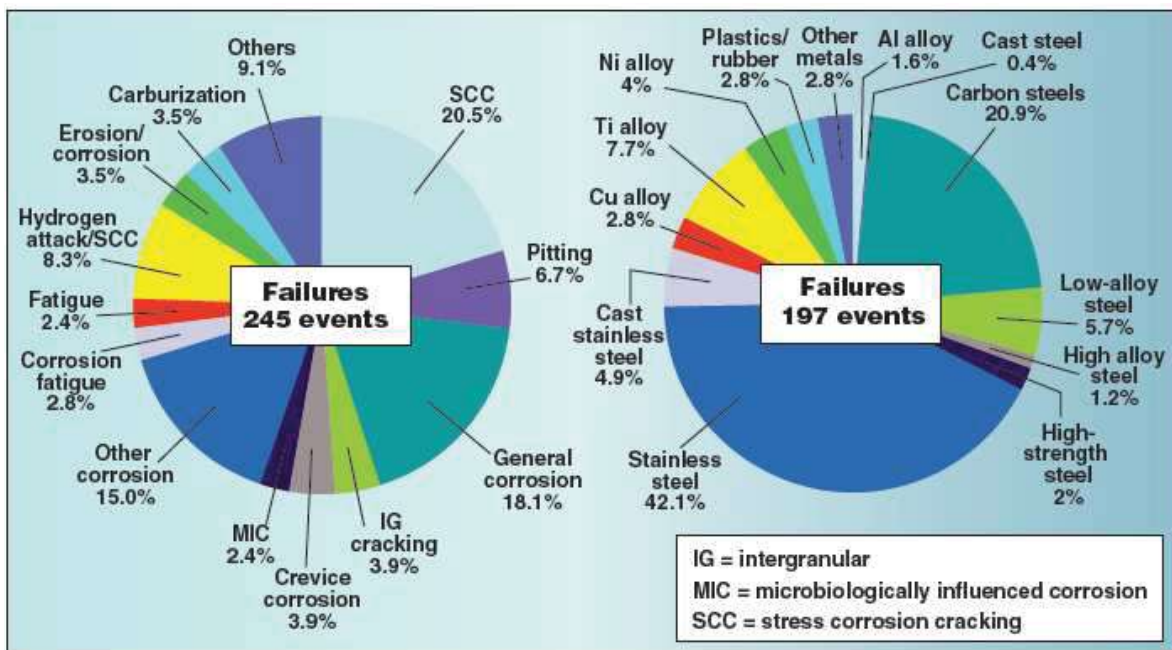


Figura 1.15. Evaluación realizada a las causas de fallas en refinación y plantas petroquímicas en Japón muestra que la mayoría de las fallas se debió a la corrosión (gráfica de la izquierda). La gráfica de la derecha muestra fallas por el tipo de material de construcción.

Se ha estimado que la corrosión por picado en depósito de cañerías utilizadas en intercambiadores de calor en plantas generadoras de energía nuclear operadas por Ontario Hydro de Canadá le ha costado a la empresa U\$S 300.000 por unidad por día.

Las pérdidas en la industria del gas y el petróleo son también sustanciales; Jack y otros⁷³ estimaron que el 34% de los daños por corrosión experimentados por una compañía petrolera estuvo relacionado a microorganismos. En los años 50's, los costos relacionados a la CIM en reparaciones y reemplazos de materiales de cañerías utilizados en distintos tipos de servicios en los EEUU fueron estimados en alrededor de 0,5 a 2 billones de dólares anuales. Booth⁷⁴, en el Reino Unido, estimó que el 50% de las fallas por corrosión en cañerías involucraban CIM, mientras que Flemming⁷⁵ propuso que aproximadamente el 20% de todos los daños por corrosión a materiales metálicos son microbiológicamente influenciados.

Los costos en reemplazos de estructuras biocorroidas en la industria del gas, fueron recientemente estimados en el Reino Unido en £250 millones al año. Frecuentemente, las pérdidas económicas debido al daño de equipamientos por biocorrosión se combinan con aquellas resultantes del bioensuciamiento. Mientras que los dos fenómenos pueden estar asociados, no causan el mismo tipo de daño. Los costos asociados con la CIM normalmente incluyen los costos de prevención tanto de CIM como de bioensuciamiento; dado que se basan en una interpretación limitada del fenómeno, podrían ser subestimados.

1.6. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

El estudio electroquímico de la corrosión, ha proporcionado técnicas indirectas para determinar la V_{corr} de un metal ó aleación inmerso en un medio corrosivo. Estas técnicas presentan ventajas sobre los métodos tradicionales usados para determinar V_{corr} , basados en pérdida de peso¹¹

La aplicación de técnicas de polarización, tales como la polarización potencioestática y la potenciodinámica ha sido muy utilizada en la evaluación de la velocidad de corrosión y también en el estudio de los fenómenos involucrados en la reacción de corrosión. Este éxito parece lógico si se considera que los procesos involucrados son de naturaleza electroquímica.

El uso de estas técnicas se ha vuelto rutinario, sobre todo con la ayuda de las computadoras y de los programas que permiten llevar a cabo de manera automática los experimentos y también el análisis de los resultados obtenidos. El uso de estos programas simplifica enormemente el trabajo de obtención de las curvas experimentales.

Las técnicas electroquímicas se pueden clasificar de acuerdo:

1.- *Técnicas de Corriente Directa*. Un ejemplo de estas técnica es la extrapolación de Tafel y la técnica de resistencia a la polarización.

2.- *Técnicas de Corriente Alterna*. Por ejemplo la técnica de espectroscopia de impedancia

electroquímica.

3.- *Técnica sin perturbación externa.* Por ejemplo la técnica de ruido electroquímico

1.6.1. Polarización y sobrepotencial

Se refiere a los cambios de potencial de una interfase metal-electrolito, puede entenderse como, el cambio del potencial que sucede cuando una corriente eléctrica pasa a través de dicha interfase. La magnitud de polarización es usualmente medida en términos de sobrepotencial.

Sobrepotencial (η). Es un parámetro que cuantifica la desviación que sufre una interfase metal-electrolito, al ser polarizada desde su E_{corr} , hasta un valor de potencial distinto (E) y se define como:

$$\eta = E - E_{\text{Corr}}. \quad (28)$$

Algunos tipos de polarización son:

► **Polarización por activación ($\eta_{\text{Act.}}$)**

Se refiere a la reacción electroquímica que es controlada por un paso lento en la transferencia de cargas eléctricas en la interfase metal-electrolito. Ejemplo de esto es el desprendimiento de hidrógeno en un cátodo. El hidrógeno se forma inicialmente como hidrogeno atómico, luego, se requiere que dos hidrógenos atómicos sean reducidos para formar el hidrogeno molecular, posteriormente estas moléculas deben de formar una burbuja y finalmente la burbuja se desprende. La relación entre la velocidad de reacción y el sobrevoltaje de polarización por activación es:

$$n_a = \pm \beta \log i / i_0 \quad (29)$$

Donde:

$$n_a = \text{sobrevoltaje.}$$

β = constante de Tafel.

i = velocidad de oxidación o reducción en términos de densidad de corriente.

i_0 = densidad de intercambio de corriente.

► **Polarización por concentración (η_{dif})**

Cuando la especie electroactiva o reactivo catódico es suministrado de forma limitada sobre la superficie del metal que se está corroyendo, el transporte de masa de esta especie electroactiva puede ser el paso más lento del proceso corrosivo. Es decir, en la polarización por concentración el paso más lento de una reacción electroquímica o proceso corrosivo, esta dado por la difusión de una especie electroactiva en el electrolito.

El proceso de difusión de una especie electroactiva, Z^+ , y su reducción a Z , se realiza a través de varios pasos, primeramente el ion Z^+ se difunde del seno de la solución a la superficie del electrodo (proceso de transporte de masa), ya en la superficie del electrodo el ion Z^+ se puede reducir (proceso de transferencia de carga). La densidad de corriente de reducción(i_{c,Z^+}) asociada con la difusión de Z^+ está dada por la primera ley de Fick de difusión⁷⁶

$$i_{c,Z^+} = -nF \left(\frac{D_{Z^+}}{\delta_m} \right) (C_{ss,Z^+} - C_{s,Z^+}) \quad (30)$$

Donde:

D_{Z^+} = Coeficiente de difusión del ion Z^+

δ_m = Espesor de la película.

C_{ss,Z^+} = Concentración de los iones Z^+ en el seno de la solución.

C_{s,Z^+} = Concentración del ion Z^+ en la superficie del electrodo.

Como la reducción de los iones Z^+ se lleva acabo en la superficie del electrodo del electrodo, la concentración de estos iones podría tender a cero y la densidad de corriente podría llegar a tener

un valor limitado o una “densidad de corriente límite” (i_{lim,Z^+}). La primera ley de Fick de

difusión, define la densidad de corriente límite debido a la difusión de iones Z^+ como:

$$i_{\text{lim},Z^+} = nF \left(\frac{D_{Z^+}}{\delta} \right) (C_{ss,Z^+}) \quad (31)$$

En la ecuación 31, se observa que la i_{lim,Z^+} es una función de la temperatura y las condiciones hidrodinámicas del sistema, esto, debido a que D_{Z^+} es una función de la temperatura y δ puede verse afectado por el movimiento del electrolito. Si el coeficiente de transferencia de masa del ion Z^+ (k_{Z^+}) está definido por:

$$k_{Z^+} = \frac{D_{Z^+}}{\delta} \quad (32)$$

Entonces la ecuación 31 puede ser expresado como:

$$i_{\text{lim},Z^+} = nF k_{Z^+} C_{ss,Z^+} \quad (33)$$

► **Polarización por resistencia (η_{Res})**

Cuando el metal se recubre de capas de productos de corrosión no conductoras o si la resistividad del electrolito es elevada, tiene lugar un desplazamiento del potencial por efecto de la caída óhmica (IR) entre la superficie del metal y electrodo de referencia.

► **Polarización por combinada (η_{Comb})**

Sobre un electrodo, se dan simultáneamente varios tipos de polarización, aunque generalmente solo una de ellas suele predominar sobre las otras. La polarización total sería.

$$\eta_{Comb} = \eta_{Act} + \eta_{Dif} + \eta_{Res} \quad (34)$$

En soluciones acuosas, la polarización por resistencia puede normalmente despreciarse en las proximidades del E_{Corr} . En la mayoría de los procesos de corrosión se presentan tanto los η_{Act} como el η_{Dif} , entonces, el sobrepotencial total (η) esta dado por:

$$\eta = \eta_{Act} + \eta_{Dif} \quad (35)$$

1.6.2. Curvas de polarización. (CP)

Las curvas de polarización se utilizan para encontrar los E_{corr} y las V_{corr} , constituyen una técnica ó “herramienta” para estudiar las reacciones anódicas y catódicas (este proceso se lleva de manera simultanea). La eficacia de esta técnica depende de tomar las lecturas en estado estacionario ó no estacionario¹⁷.

La diferencia entre la i_c y la i_a solo es posible medirlo físicamente obteniendo la corriente total (i_t) Al polarizar un metal en contacto con un electrolito, circulará por la interfase metal-solución una corriente total. Midiendo esta corriente neta a cada valor de potencial o viceversa, y graficando la relación del potencial con el logaritmo de la corriente es posible obtener una CP anódica del metal.

Si se polariza el metal negativamente, y se grafica también, la relación del potencial en función del logaritmo de la corriente, se puede obtener la CP catódica de dicho metal^{17,77}.

Las CP anódicas y catódicas adoptaran formas diferentes de acuerdo al proceso corrosivo anódico ó catódico (polarización por concentración ó por difusión), que imponga el paso más lento en el sistema de corrosión en estudio. A los diagramas en donde se superponen las polarizaciones anódicas y catódicas se les conoce como diagramas de Evans.

La obtención experimental de CP puede realizarse de varias maneras:

a).- Potenciostática. El potencial se mantiene constante y se mide la variación de la corriente que circula en el sistema.

b).- Galvanostática.- Es cuando la corriente que circula por el sistema se mantiene constante y se mide la variación del potencial.

c).- Potenciodinámica. En este método el potencial del sistema se hace variar con el tiempo de manera uniforme con el tiempo y se registra el cambio correspondiente que sufre la corriente del sistema.

d).- Galvanodinámica.- La corriente que circula en el sistema se hace variar de manera uniforme con el tiempo y se registran el cambio correspondiente que sufre el potencial.

Sabiendo el E_{corr} , la sumatoria de las corrientes anódicas es igual a la sumatoria de las corrientes catódicas, se puede determinar mediante el método de Extrapolación de Tafel la corriente de corrosión (i_{corr}).

1.6.2.1. Método de extrapolación de Tafel.

Este método se basa en la relación lineal existente entre el sobrepotencial (η) y la densidad de corriente (i), esta relación es determinada por medio de la ecuación de Tafel. Este método se utiliza para determinar velocidades de corrosión mediante curvas de polarización anódicas y/o catódicas. Wagner y Traud utilizaron este método para verificar la teoría del potencial mixto^{8,78}.

La extrapolación de Tafel es usada para polarizaciones mayores de 0.050V, y al menos, hasta polarizaciones de 0.5V en dirección anódica y catódica. El método, no es más que la extrapolación de la región lineal (zona tafeliana) encontrada en las zonas anódicas y catódicas de

una curva de polarización experimental, hasta un valor de sobrepotencial igual al E_{corr} .

Es conveniente que la zona lineal en la cual se vaya a realizar la extrapolación presente como mínimo una década de corriente de linealidad. Posteriormente se realiza la intersección con el eje correspondiente a la densidad de corriente, dándonos en este punto de intersección, la i_{corr} ⁷⁹. (ver figura 1.16)

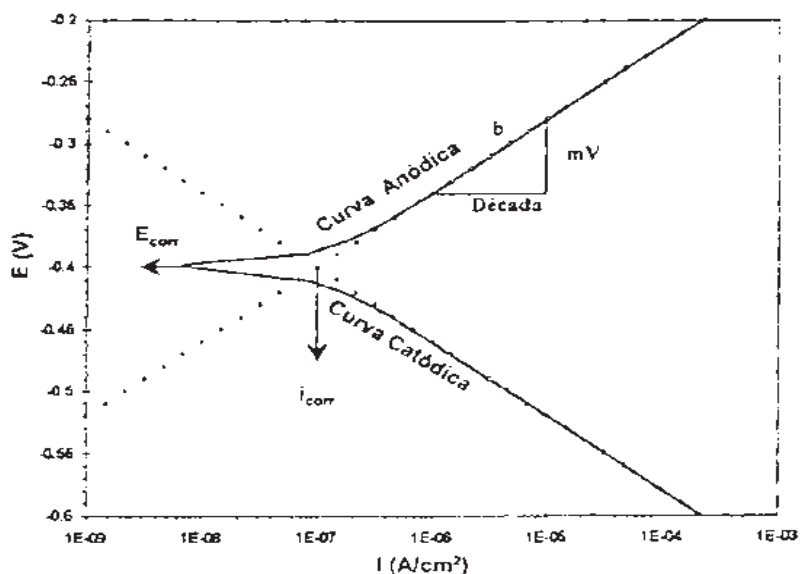


Figura 1.16.- Método de extrapolación de Tafel para la determinación de la i_{corr} , donde el proceso anódico y catódico están controlados por activación, donde b es la pendiente de Tafel (mV /Decada)

Cuando en un fenómeno corrosivo, el proceso catódico es afectado por la difusión de una especie electroactiva, la densidad de corriente de corrosión es igual a la densidad de corriente límite⁸⁰. En la figura 1.17 se puede observar este comportamiento del proceso catódico.

1.6.3. Ruido electroquímico (RE)

1.6.3.1. Generalidades.

El ruido electroquímico (RE), en términos científicos es aquello que no puede ser explicado con relación a la variabilidad de las mediciones obtenidas en un experimento. Sin embargo, esto no

quiere decir que no contenga información.

En el estudio del RE no se trata con señales audibles, sino con oscilaciones en el potencial y corrientes electroquímicas. El RE en potencial se define como las oscilaciones en el potencial estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, mientras que el RE en corriente es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica. La medición de RE es relativamente simple.

Las ventajas que presenta el RE es la facilidad en colección y análisis de datos y obtención de resultados experimentales en tiempos cortos y, además no implica perturbación del sistema, debido a que no se aplica voltaje⁸¹.

El RE consiste en fluctuaciones espontáneas corriente y potencial generados por procesos de corrosión en función del tiempo⁸².

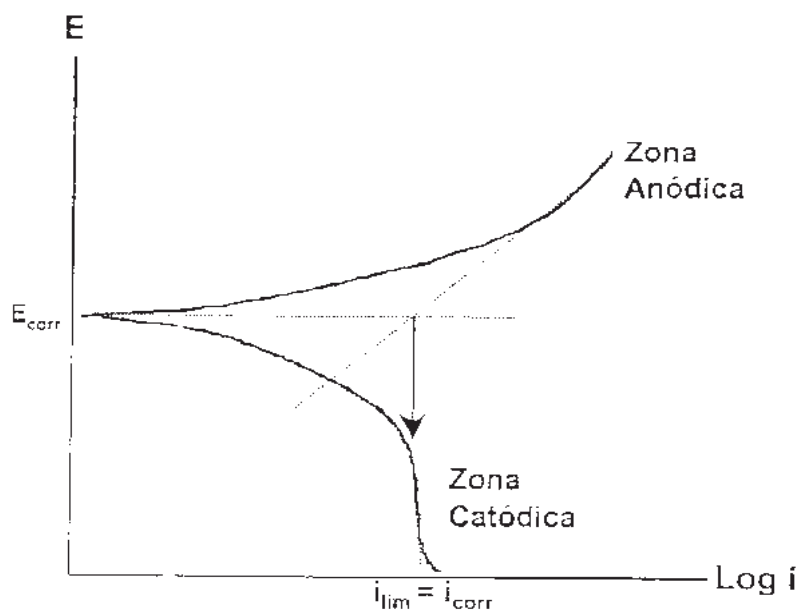


Figura 1.17 Método de Extrapolación de Tafel para la determinación de la i_{corr} , donde el proceso anódico está controlado por activación y el proceso catódico presenta una densidad de corriente límite (i_{lim})

1.6.3.2. Antecedentes.

Searson y Dawson en 1988⁸³ propusieron la desviación estándar de las fluctuaciones del ruido del potencial pueden ser relacionados con la velocidad de corrosión y el espectro del ruido puede dar información sobre la naturaleza del ataque y diferenciar entre corrosión uniforme y corrosión localizada.

Legat y Zevnik en 1993⁸⁴, realizaron sus observaciones basándose en mediciones cualitativas de ruido en estudios de los aceros al carbón e inoxidables en varias soluciones acuosas. En este mismo año Roberge publico en sus trabajos conclusiones similares a las de Xiao y Mansfeld, entre las cuales menciona que mucha información útil puede llegar a perderse cuando se convierten los datos del RE del dominio del tiempo al dominio de la frecuencia.

1.6.3.3. Clasificación del RE.

De acuerdo con Hladky y Dawson, las fuentes de RE pueden ser clasificadas en 3 categorías⁸⁵:

- 1.- Por el efecto del transporte de cargas, Esta categoría abarca el ruido originado por la agitación térmica de los transportadores de carga, ruido causado por cambios de cargas en cantidades discretas.
- 2.- Una segunda fuente de ruido se relaciona con los procesos que ocurren sobre la superficie del electrodo, específicamente por su inhomogeneidad.
- 3.- La tercera fuente de RE puede ser atribuido a cambios ambientales, tales como variaciones de los parámetros físicos químicos del sistema en observación.

1.6.3.4. Características del RE.

Estás características varían frecuentemente a lo largo del tiempo, siendo por esto la señal no estacionaria. La mayor información se obtiene de las oscilaciones en baja frecuencia (menor de

10 Hz). La amplitud de las oscilaciones es pequeña, siendo su desviación estándar del orden de μV a mV para el RE en potencial, y de nA a μA para el RE en corriente. El límite inferior de sensibilidad esta determinado por el RE del instrumento.

Considérese un sistema de dos electrodos de acero inmersos en una solución de cloruro de sodio. Se mide el ruido en potencial entre un electrodo de acero y un electrodo de referencia de calomel. El ruido en corriente se mide entre dos electrodos a través de un amperímetro de resistencia cero, suponiéndolo ideal (sin caída de voltaje), comportándose los dos electrodos de acero utilizados para medir la corriente efectiva, como un solo electrodo del doble del área de uno de ellos.

1.7. ACEROS API X-70.

Son considerados como aceros de baja aleación y alta resistencia (HSLA), normalizados por la especificación API 5L y son utilizados comúnmente para la construcción de gasoductos y oleoductos⁸⁶. Se designan con una X seguida de dos cifras que representan el valor mínimo del límite de fluencia (YS). El acero API X-70 es uno de los tantos aceros para tubería utilizados por la industria del petróleo, ya que son generalmente utilizados para el transporte de fluidos, el número 70 significa que el límite de fluencia mínima es de $70,000 \text{ lb/in}^2$. Se ha observado que el fluido que transporta dicha tubería contiene cantidades de H_2S . La corrosión asociada a la presencia de este compuesto en los ductos de PEMEX que transportan hidrocarburos son considerados un grave problema causando diversos accidentes y fallas.

Actualmente se ha incrementado la demanda de aceros con alta resistencia mecánica y resistencia al gas amargo para la construcción de ductos que transportan hidrocarburos. Se ha mencionado que la fabricación de este tipo de acero requiere de una practica estricta de aceración, una laminación en caliente en forma controlada, más un enfriamiento acelerado⁸⁷. Con respecto a la práctica de aceración, los desarrollos tecnológicos han permitido la producción de aceros con

elementos microaleantes controlados en ppm⁸⁸, permitiendo una mejor respuesta cuando se someten a los procesos termo-mecánicos. Por ejemplo, con contenidos de C (0.05% en peso), se mejora la soldabilidad y se reduce el endurecimiento de la zona afectada por el calor. Los bajos contenidos de S disminuyen la susceptibilidad al agrietamiento por H₂ y los bajos contenidos de P reducen la tendencia al endurecimiento en regiones segregadas

El control de la morfología de las inclusiones mejora la tenacidad y la degradación de tuberías debido a la presencia de H₂S. Con respecto a la composición química del acero, debe ser diseñada de tal forma que responda al proceso de laminación en caliente controlado, junto con el procedimiento de enfriamiento acelerado para alcanzar el límite de fluencia y la tenacidad que requieren las tuberías de aceros de diámetros mayores, en donde el acero con especificación y grado; API 5L X-70 ha sido el de mayor aceptación.

La composición química del acero que satisface las propiedades mecánicas del acero grado API 5L X-70, con resistencia al gas amargo, es del tipo Fe –C- Mn-Nb. Por esta razón, varios estudios se han llevado a cabo con el propósito de correlacionar los contenidos de Nb con el procedimiento de laminación controlada⁸⁹

La metalurgia involucrada para la fabricación de la tubería ha evolucionado desde los años cincuenta, cuando los aceros microaleados fueron introducidos por primera vez en aplicaciones para tubería. Uno de los motivos por lo que se adoptó el uso de los aceros microaleados, fue por su soldabilidad, comparado con los aceros tradicionales de alto contenido de Carbono y Magnesio. Esto es, se ha obtenido aceros con bajo contenido de Carbono, Azufre, Fósforo y Nitrógeno, y una adecuada combinación de elementos tales como Cobre, Cromo, Magnesio, Molibdeno, Niobio, Vanadio y Titanio, además estos aceros son tratados con calcio durante la etapa de refinación secundaria para modificar la morfología de inclusiones⁹⁰.

Los procesos termodinámicos y de soldadura también han sido considerados. Así por ejemplo, se ha recomendado utilizar temperaturas de laminación relativamente altas durante los pasos finales

de laminación gruesa con el propósito de obtener microestructuras ferríticas uniformes. Durante los procesos de soldadura, se recomienda obtener zonas afectadas térmicamente (ZAT) con poca dureza, a fin de asegurar la ausencia de Hidrógeno, el cual se relaciona directamente con el agrietamiento de esta zona⁹⁰.

Es conocido que las propiedades finales de este tipo de aceros, se encuentra directamente relacionada con su microestructura final. Las propiedades de interés en estos aceros son la tensión, tenacidad, ductilidad y soldabilidad. El control de la microestructura final inicia durante la solidificación y continúa durante el recalentamiento, la laminación en caliente y subsecuentes procesos, como lo es el conformado de tubos. Por lo que una comprensión de los factores que guían a la manipulación de la austenita es esencial para obtener una microestructura óptima al final del proceso de fabricación de tubos. Para tal propósito, se le han añadido pequeñas cantidades de elementos. Tales como Titanio, Niobio y Vanadio para formar carburos y nitruros y/o carbonitruros, con el fin de obtener tamaño de granos finos y mejorar el límite de fluencia y la tenacidad, reduciendo la temperatura de transición de impacto.

Actualmente, en la fabricación de los aceros, se controlan las partes por millón de los elementos intersticiales tales como el Carbono y el Nitrógeno⁹¹ Se ha disminuido el contenido de Azufre a niveles de 0.002 % en peso (reduciendo la susceptibilidad al agrietamiento inducido por Hidrógeno) y el contenido de Fósforo (para reducir la tendencia al endurecimiento en las regiones segregadas), de tal forma que los aceros resultantes presenten microestructuras de granos ferríticos.

CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2. 1. DISEÑO EXPERIMENTAL.

Para realizar esta investigación se desarrolló la siguiente metodología experimental expresada en el siguiente diagrama de bloques:

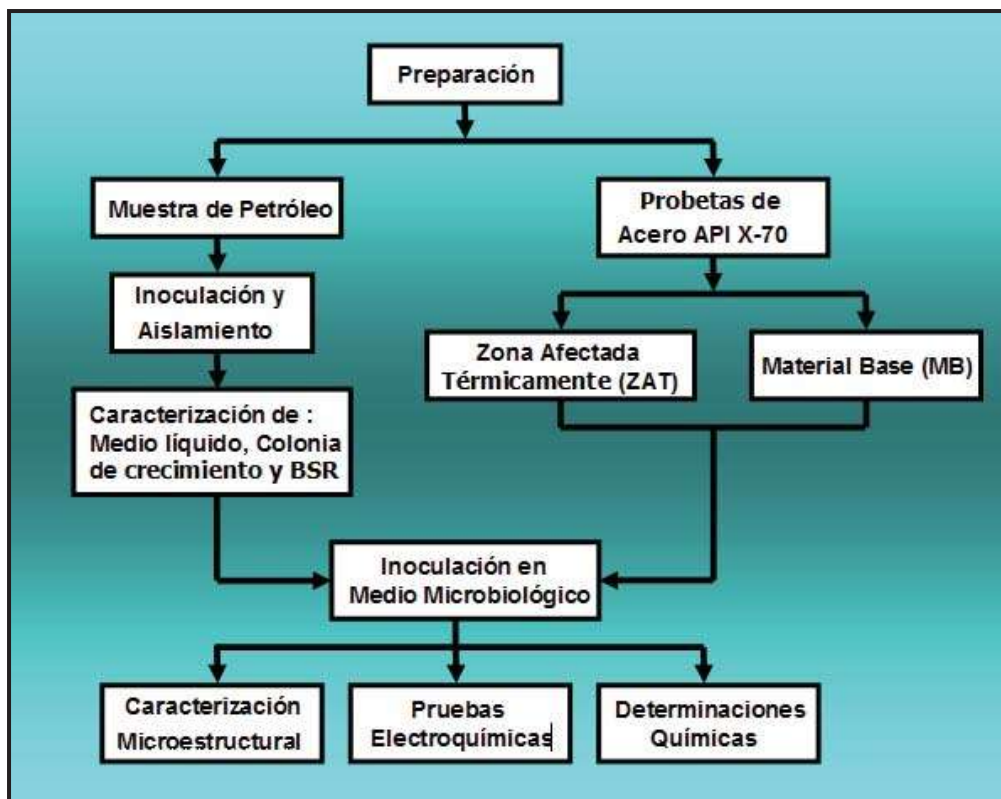


Figura 2.18 Metodología experimental desarrollada en la investigación.

2.2. DESCRIPCIÓN DEL ACERO Y DE LA MUESTRA DE PETRÓLEO EMPLEADO.

El material empleado en este trabajo de investigación, fue el acero API X-70 considerado como de alta resistencia y baja aleación y (HSLA), normalizado por la especificación 5L y utilizado

comúnmente a la construcción de gasoductos y oleoductos. La placa de acero API X-70 fue proporcionada por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). El número 70 representa el valor mínimo del límite de fluencia (YS), que en este caso es de 70,000 lb/in². La composición química de dicho acero se encuentra listada en la tabla 2.8.

Tabla 2.8 Composición química del acero API X-70⁹²

Acero	C	Mn	Si	P	S	Al	Nb	Cu	Cr	Ni	V	Ti	Ca	B
API X-70	0.031	1.48	0.13	0.012	0.002	0.033	0.100	0.29	0.27	0.16	0.004	0.012	0.0011	0.0003

La muestra de petróleo empleado (figura 2.19), en esta investigación fue extraída de las aguas del Golfo de México y llevadas a los laboratorios de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Carmen, posteriormente trasladada al laboratorio de microbiología del departamento de corrosión que se encuentra en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (IIM), de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), en la ciudad de Morelia Michoacán, México.



Figura 2.19 Muestra de petróleo extraída del mar del Golfo de México.

2.3. PREPARACIÓN DE MUESTRAS DEL ACERO API X-70.

El diseño realizado para la obtención de muestras de 1cm^2 de sección transversal en el Material Base (MB) y Zona Afectada Térmicamente (ZAT) del cordón de soldadura se observa en la figura 2.20.

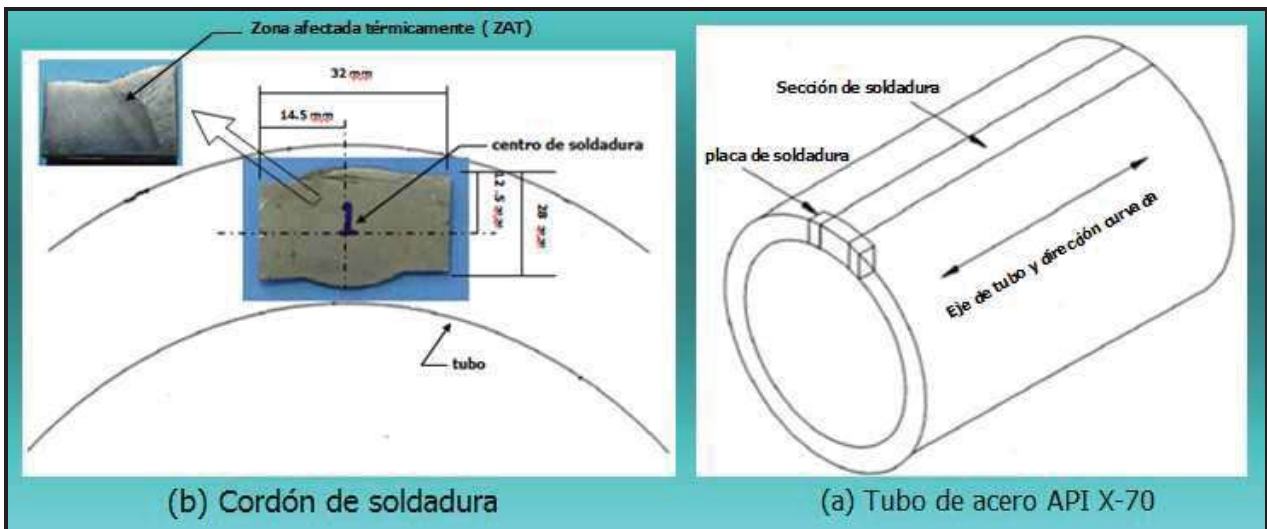


Figura 2.20 Orientación y localización de la muestra en la unión longitudinal de soldadura.

El corte de la placa de acero API X-70 se realizó en los laboratorios del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (IIM) y en la Escuela de Ingeniería Mecánica de la UMSNH.

En el departamento de soldadura del IIM fue cortada la placa y el cordón de soldadura del acero API X-70 con una cortadora de plasma con el propósito de facilitar su manejo, posteriormente las muestras fueron seccionadas en una cortadora de cinta en el laboratorio de la escuela de Ingeniería Mecánica de la UMSNH.

2.3.1. Montaje y embebido de muestras de material base y cordón de soldadura.

Las muestras de MB y ZAT del acero API X-70 se montaron en moldes de aluminio previamente armada, la cual sus paredes fueron aisladas con cinta tipo “masking” para evitar se adhiera la

resina utilizado en el embebido de dichas muestras. (figura 2.21).

Posteriormente fue preparada una mezcla en un recipiente de 100 ml, la cual consistió en; 40 gr. de resina epóxica y 10 gotas de endurecedor por C/molde, después dicha mezcla se agitó durante 5 minutos con la finalidad de homogenizarla, para después vaciarla lentamente a los moldes antes preparados.

El llenado de los moldes se realizó de forma continua y lentamente, con la finalidad de evitar la formación de burbujas, dándole un margen adecuado de llenado, debido a la posible contracción de la resina durante el secado. Después de 24 hr. de reposo se procedió a desmoldar las probetas. (figura 2.21d)

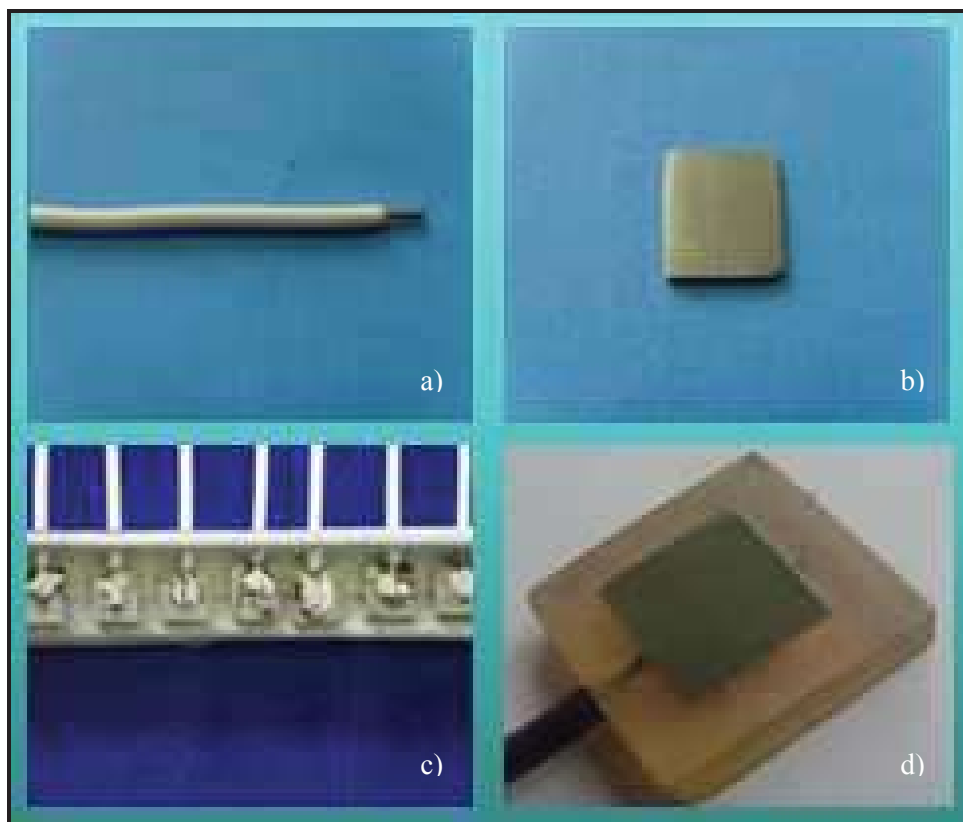


Figura 2.21 Montaje y embebido de muestras del acero API X-70; a) conductor de calibre numero 14. b) muestras de acero API X-70. c) probetas de acero API X-70 montadas en moldes de aluminio antes de ser embebida d) muestra de acero API X-70 embebida desmoldada.

2.3.2 Tratamiento superficial, metalografía del material base y cordón de soldadura.

La superficie de las muestras fue desbastada gradualmente utilizando papel abrasivo de SiC de N₀ 180 a 600 en una lijadora rotatoria marca Struer durante 15 min a 120 r.p.m., dándole lavado y limpieza continua con agua para evitar el calentamiento y eliminar la acumulación de impurezas. Finalmente, 24 horas antes de ser inmersas en medio microbiológico, la superficie fue desbastadas con SiC N₀ 1200 y secadas con flujo de aire caliente, con la finalidad de eliminar la formación de óxidos.

La limpieza y evaluación de las muestras utilizadas para realizar el ensayo de corrosión se realizó de acuerdo a la norma ASTM G1-181⁹³. Se les pegó un alambre de cobre calibre No 14 (figura 2.21), en la cara del electrodo sin tratar, sirviendo como conductor eléctrico para la interfase electroquímica en estudio. Al término del paso anterior las muestras eran montadas con resina epóxica utilizando un molde de aluminio.

En ambas zonas (MB y ZAT), del acero API X-70 se reveló la microestructura con el propósito de conocer el tipo de fases. La preparación superficial en ambas zonas consistió en un desbaste gradual hasta papel abrasivo de SiC No 1500, posteriormente se pulieron a espejo utilizando un paño y pasta de diamante, en una pulidora de marca BUEHLER.

Para evidenciar la microestructura en el MB y ZAT del acero API X-70, fue atacado; químicamente ambas caras de dichas zonas; sumergiendo la superficie pulida a espejo en un recipiente con nital al 2% durante 10 segundos y después fue lavado con agua, se enjuagó con alcohol y se seco con flujo de aire caliente⁹⁴.

2.4. SELECCIÓN DE TEMPERATURA Y MEDIO DE CRECIMIENTO DE LAS BSR.

La selección de la temperatura y medio de crecimiento bacteriológico óptimo se realizó en el Laboratorio de Microbiología del departamento de corrosión, la cual consistió en preparar diferentes tipos de medios bacteriológicos de crecimiento, según lo especificado en el manual de

medios microbianos⁹⁵. Todos los medios bacteriológicos de crecimiento se prepararon utilizando agua destilada y nutrientes bacteriológicos.

La tabla 2.9 presenta un resumen de los diferentes medios de crecimientos bacteriológicos preparados y expuestas a diferentes temperaturas. Es importante mencionar que la actividad especificada en la tabla 2.9 se realizó por triplicado con la finalidad de ir descartando temperaturas y medios microbiológicos de crecimiento.

Tabla. 2.9. Medios de crecimiento bacteriológicos a diferentes temperaturas y número de tubos inoculados con muestra de petróleo.

Medios de Crecimientos	Temperatura de exposición (°C)				Total de tubos
	40	50	60	70	
Baar's	3	3	3	3	12
Postgate's	3	3	3	3	12
Desulfovibrio 2	3	3	3	3	12
Desulfovibrio 3	3	3	3	3	12
Starkey's	3	3	3	3	12
Total de tubos	15	15	15	15	60

Finalmente todos los tubos inoculados se expusieron a diferentes temperaturas especificadas en la tabla 2.9. Cada 24 horas se observaron los posibles cambios en los medios de cultivos bacteriológicos, durante un periodo de 3 a 6 días. Los tubos que no presentaron señales de crecimientos bacterianos se retiraron de las incubadoras.

2.5. PREPARACIÓN E INOCULACION DE MEDIO BACTERIOLÓGICO POSGATE.

2.5.1. Preparación de medio de cultivo

El medio de crecimiento “postgate” fue seleccionado para aislar a las BSR Termófilas de 60 °C, el cual consistió en los siguientes componentes; (3.5 ml) Lactato de sodio, (1gr) Na₂SO₂, (1gr) NH₄Cl, (1gr) Extracto de levadura, (0.5gr) KH₂ PO₄, (0.3gr) Substrato de Sodio (2H₂O), (0.1gr) CaCl₆H₂O, (2gr) MgSO₄.7H₂O, (1gr) FeSO₄.7H₂O, Ajustado a un pH de 7.5 ± 0.2 con KOH a concentración de 5%. Todos estos componentes fueron disueltos en un litro de agua destilada agiténdolo constantemente en un matraz. Posteriormente el medio de cultivo fue esterilizado en un autoclave durante 20 minutos y a una presión de 15 psi., finalmente se vació en tubos y después fueron sellados.

El aislamiento de las colonias bacterianas se realizó en medio sólido bacteriológico “postgate”. La solidificación se llevó a cabo añadiendo agar y la esterilización se realizó en un autoclave⁹⁶, posteriormente el medio de crecimiento fue retirado de dicho autoclave y llevado a una cámara de anaerobiosis en espera que disminuya la temperatura y poder vaciarlo en cajas petri.

2.5.2. Inoculación en medio líquido y Sembrado en medio sólido.

Para la inoculación del medio de crecimiento “postgate” se utilizó una muestra de petróleo proporcionada por PEMEX y la Universidad Autónoma del Carmen del estado de Campeche.

El procedimiento consistió en tomar una pequeña cantidad de petróleo con un asa bacteriológica y añadirlo a tubos con medio de crecimiento “postgate”. Esta actividad se realizó en una cámara de anaerobiosis previamente desinfectada con fenol y después de quemar el oxígeno dentro la cámara. Finalmente, los tubos inoculados fueron expuestos a una estufa de 60 °C y se vigilaba durante un periodo de 3 a 6 días. Dicho procedimiento fueron repetidos con la finalidad de seleccionar un solo tipo de BSR.

La siembra de microorganismos se realizó en medio sólido “postgate” y dentro una cámara de anaerobiosis, la cual consistió en tomar una pequeña cantidad de muestra bacteriana de los tubos incubados y añadirla sobre un medio del crecimiento sólido antes preparada, después se realizó un estriado con un asa bacteriológica con la finalidad de extender la pequeña muestra bacteriana antes mencionada y obtener un solo tipo de colonia bacteriana.

A la colonia caracterizada de las BSR se les realizó inoculaciones, el cual consistía en tomar 3 muestras de 1 ml de un tubo con BSR y añadirlo a 3 tubos con medio de cultivo “postgate” previamente preparado, después se le agregaba muestras de MB y ZAT y finalmente se expusieron en una incubadoras de 60 °C. Esta actividad se realizaba al inicio de cada periodo experimental (5, 10, 20, 32 y 64 días).

Al final de cada periodo experimental los tubos se retiraron de la incubadora y posteriormente las muestras de MB Y ZAT fueron caracterizadas.



Figura. 2.22 Inoculación de medio de bacteriológico dentro una cámara de anaerobiosis.

2.6. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS.

La caracterización de colonias bacteriológicas⁹⁷, se realizó el sembrando de BSR varias veces en medio sólido y la caracterización de las BSR se realizó a través de un frotis.

2.6.1. Frotis.

Se preparó un frotis sobre un portaobjeto y después se aplicó el método de tinción de Gram, la cual permitió observar las BSR en el Microscopio óptico. El frotis se realizó tomando una pequeña cantidad de muestra bacteriana de una colonia bacteriológica, posteriormente se extendió y se fijó sobre un portaobjeto, utilizando un asa bacteriológica y un mechero (figura 2.23).

El tiempo en la que se realizó el frotis fue medido entre un paso y otro, para asegurar que las BSR no se deformaran y fracturaran, esta actividad se repitió cuando en el Microscopio óptico se observaban un aglomerado de BSR sobre el portaobjetos (figura 2.24)

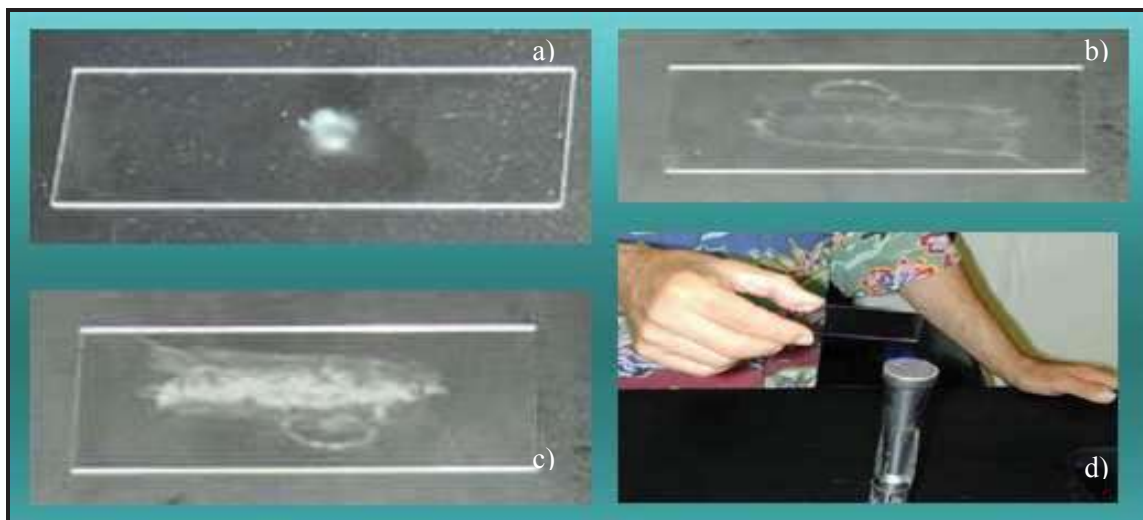


Figura. 2.23.- Se observa muestra bacteriana; a) colocación sobre el portaobjetos, b) extensión de muestra sobre la superficie del portaobjeto, c y d) secado y fijado de la muestra bacteriológica.

2.6.2. Tinción de Gram.

Para teñir e identificar a las BSR y determinar si eran gram positivas ó gram negativas, se utilizó la técnica de tinción de Gram, que consiste en lo siguiente:

Sobre el portaobjetos que contenía el frotis se le agregó los siguiente colorantes :

- 1.- Teñir con cristal violeta (esperar 1 min)
- 2.- Cubrir con lugol (espera 1 min)
- 3.- Decolorar con alcohol-acetona. (esperar 30 seg)
- 4.- Teñir con safranina. (esperar 20 min)

Entre el agregado de cada colorante el portaobjetos fue lavado con abundante agua destilada con la finalidad de eliminar el exceso de colorante, finalmente el portaobjetos con el frotis fue secado al medio ambiente y posteriormente llevado al Microscopio Óptico marca Olimpos BMX50, para observar y determinar la morfología de la BSR

Esta operación fue repetida varias veces con la finalidad de obtener un frotis limpio y donde se pueda apreciar claramente a las BSR.

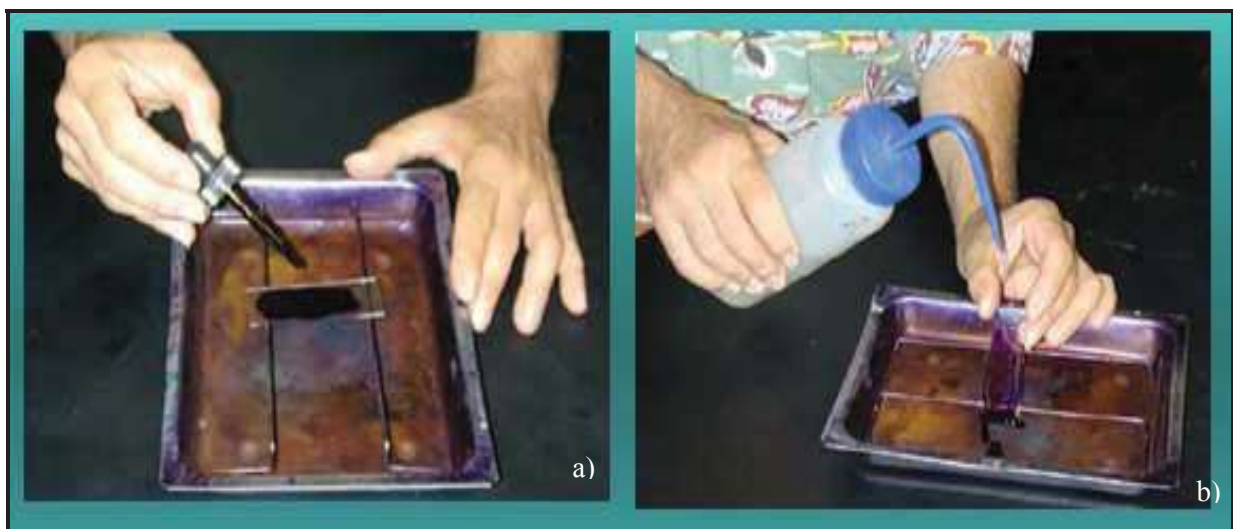


Figura 2.24.- Procedimiento para la Tinción de Gram; a) agregado de cristal violeta de genciana.,b) enjuague con agua destilada.

2.7. MEDICIONES Y TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

Las mediciones de temperatura, pH y ácido sulfhídrico (H_2S) del medio bacteriológico postgate fueron realizadas al final de cada periodo experimental (5, 10, 20, 32, 64 días). Posteriormente se practicaron ensayos electroquímicos a las probetas de MB y ZAT del acero API X-70), en medio de crecimiento “postgate” en condiciones anaeróbicas.

La incubadora fue calibrada a una temperatura $60\text{ }^{\circ}C$ y monitoreada durante todo el período experimental, utilizando un termómetro marca Brannan con intervalo de -20 a $100\text{ }^{\circ}C$.

2.7.1. Parámetros físicos y químicos del medio bacteriológico.

2.7.1.1. Medición de pH.

El pH es una variable que nos indica el grado de acidez de un medio microbiano al ser expuesto durante un periodo de tiempo a una temperatura constante. Para llevar a cabo la medición de éste parámetro se utilizó un medidor de pH marca conductronic modelo 10 legible sobre un intervalo de 0 - 14 pH calibrado con una solución buffer de 4 y 7 como punto inferior y superior respectivamente. Las mediciones de pH fueron tomados por triplicado al medio bacteriológico, para finalmente obtener una lectura promedio.

2.7.1.2. Determinación de ácido sulfhídrico, H_2S .

La determinación de H_2S se realizó al final de cada período experimental y se siguió el procedimiento descrito en la norma ASTM D 993-58 (1979)⁹⁸. La cual consistió en los siguientes pasos:

1) Se pesaron 2.484 g de ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) y disolvieron en agua destilada y se calculó la normalidad exacta del $Na_2S_2O_3$, de acuerdo al siguiente procedimiento;

- ▶ Se determinó titulando con una solución estandarizada de yoduro de potasio (KIO_3) de una concentración de 0.01 N. La titulación de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ al 0.01N fue realizada hasta desaparecer el color amarillo de la solución. Se agregó 2 ml de solución de almidón y se continuó con la valoración hasta desaparecer el color azul de dicha solución.

2).- Se pesaron 0.6346 g de yoduro sublimado, 7.5 g de yoduro de potasio y se disolvieron en 6 ml de agua destilada, después se diluyó a 500 ml en un matraz volumétrico y posteriormente se tituló contra una solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Otras soluciones que también se prepararon:

- **Ácido acético al 10 %.**
- **Solución de almidón** (como indicador). Se disolvió 1 g de almidón en 100 ml de agua destilada.

Todas las soluciones preparadas se guardaron en frascos oscuros (color ámbar).

La determinación de H_2S en el medio bacteriológico se realizó al final de cada periodo experimental y consistió en el siguiente procedimiento:

Se agregó en un matraz erlenmeyer 25 ml de yodo (I_2), 5 ml de ácido acético y 5 ml de muestra incubada a 60°C (medio bacteriológico postgate). Finalmente se procedió a agitar y a titular el exceso de yodo con la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a 0.01N, usando almidón como indicador. La titulación fue realizada por retroceso con la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (figura 2.25)

La determinación de H_2S en el medio bacteriológico “postgate” fue calculado con la siguiente relación:

$$ppmH_2S = (AB - CD)(341)$$

Donde:

A= Solución de yodo adicionada, (ml)

B=Normalidad de la solución de yodo.

C=Solución de $Na_2S_2O_3$ requerida para la titulación (ml), y

D=Normalidad de la solución de $Na_2S_2O_3$



Figura 2.25. Forma de cómo se realizó la titulación de medio bacteriológico postgate.

2.7.2. Curvas de polarización potenciodinámicas.

Los ensayos potenciodinámicos practicados a las probetas (MB y ZAT), del acero API X-70 se llevaron a cabo de acuerdo al programa experimental presentado en la tabla 2.10, a través de un potencióstato/galvanostato de marca solartron 1280-B. La adquisición de datos se realizó con Software Corrware.

Tabla. 2. 10. Programa experimental

MEDIO	Acero API X-70	Días de exposición	Fecha inicio	Fecha fin	Muestras de metal
POSTGATE	MB	5	02/08/07	06/08/07	12
		10	02/08/07	11/08/07	12
		20	02/08/07	21/08/07	12
		32	07/08/07	07/09/07	12
		64	08/09/07	10/10/07	12
	ZAT	5	01/10/07	05/10/07	12
		10	01/10/07	10/10/07	12
		20	01/10/07	20/10/07	12
		32	05/10/07	05/11/07	12
		64	05/10/07	07/12/07	12

MB = Material Base. ZAT =Zona Afectada Térmicamente.

La celda electroquímica estuvo compuesta por medio bacteriológico “postgate” como electrolito, las probetas de prueba del acero API X-70 como electrodo de trabajo, un electrodo de calomel saturado como referencia y un contraelectrodo de grafito. (figura 2.26). Todos los ensayos electroquímicos fueron practicados dentro una cámara de anaerobiosis.

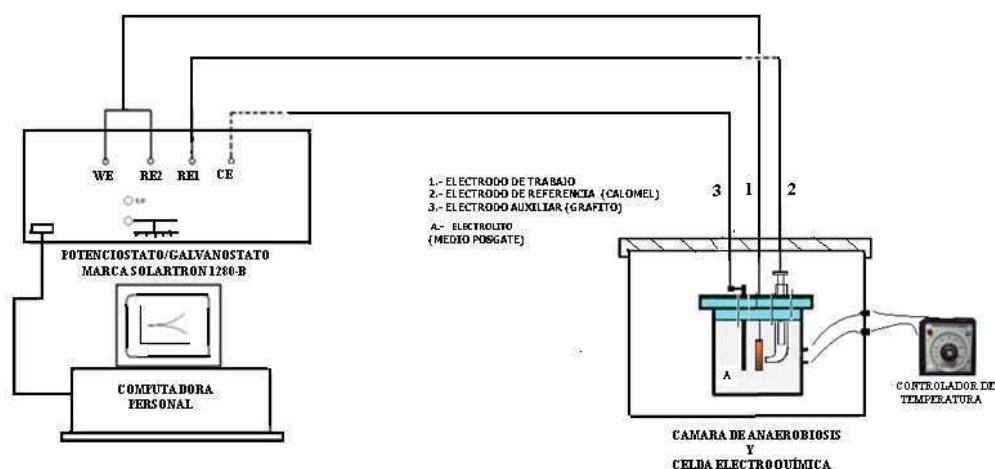


Figura. 2.26.- Conexión eléctrica para ensayos electroquímicas

Los parámetros fijados para los ensayos electroquímicos fueron los siguientes

Velocidad de Barrido de 1 mV/seg.

Inicia: Sobrepotencial catódico de - 0.05 V vs PCA.

Fin: Sobrepotencial anódico 0.75 V vs REF.

La fijación de éstos parámetros, fue con el fin de estudiar el efecto que tiene el tiempo de exposición del medio bacteriológico postgate sobre la resistencia a la corrosión de las probetas de prueba del acero API X-70.

2.7.3. Ruido electroquímico. (RE)

El estudio del RE tiene que ver con oscilaciones en el potencial y corriente electroquímicas. El RE en potencial se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo de trabajo con respecto a un electrodo de referencia, mientras que el RE en corriente es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica.

Las mediciones de RE de potencial y corriente puede hacerse de manera simultánea. El ruido en potencial se realiza a través de la medición de las oscilaciones del potencial de corriente respecto a un electrodo de referencia, o bien de un electrodo nominalmente “**idéntico**”. El ruido en corriente se obtiene midiendo las oscilaciones de la corriente entre dos electrodos *idénticos* o de un solo electrodo bajo control potencioestático.

En esta investigación se realizaron mediciones del potencial electroquímico del ruido contra un electrodo de calomel saturado (ESC), por medio un potencioestato/galvanostato de marca solartron 1280-B y la adquisición se realizó a través un Software Corrware. La adquisición de datos se realizó en bloques de 1,800 pts/seg para cada periodo experimental.

2.8. ANÁLISIS DE SUPERFICIE Y DETERMINACIÓN DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN.

2.8.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Los análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se realizó a todos electrodos de prueba del acero API X-70 al final de cada periodo experimental. El MEB utilizado es del tipo 6400 y de marca JEOL.

Con la intención de observar la formación del biofilm y la morfología del ataque sobre la superficie metálica de los electrodos de pruebas, expuestos al medio bacteriológico postgate a los diferentes períodos de experimentación, se procedió a fijar a las muestras biológicas, es decir deshidratarlas, preservando sus características estructurales y bioquímicas.

El procedimiento de fijación consistió en exponer la superficie de muestras de prueba (MB y ZAT), con presencia de bacterias, a una solución de glutaraldehído al 2.5 % durante 15 min, y posteriormente en disoluciones de alcohol absoluto (al 96 %), en agua destilada al 50% , 60%, 70%, 80%, 90%, y 100%, el tiempo de exposición de las muestras a estas diferentes grados de disolución fue de 10 min y finalmente 15 min de exposición al 100% de alcohol absoluto.

Finalmente, la superficie de las muestras de prueba con presencia de bacterias fueron cubiertas con una fina película de cobre de aproximadamente 7 Å.

2.8.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los precipitados del medio bacteriológico “postgate” previamente secados a 60 °C y molidos, fueron analizados mediante difracción de rayos -x (DRX) al final de cada periodo experimental, para lo que se empleo un difractorómetro SIEMENS D-5000. Los parámetros empleados en el análisis fueron; 2 seg/paso y en un rango de 20 ° a 90 °, usando radiación K_αCu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ a 30 Kv)

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.

La caracterización microestructural se realizó utilizando un Microscopio óptico metalográfico (MOM) marca Nikon Epiphot 300, modelo Leitz. La figura 3.27 muestra los aspectos microestructurales del acero API X-70 revelados a través de un ataque químico y observado en MOM.

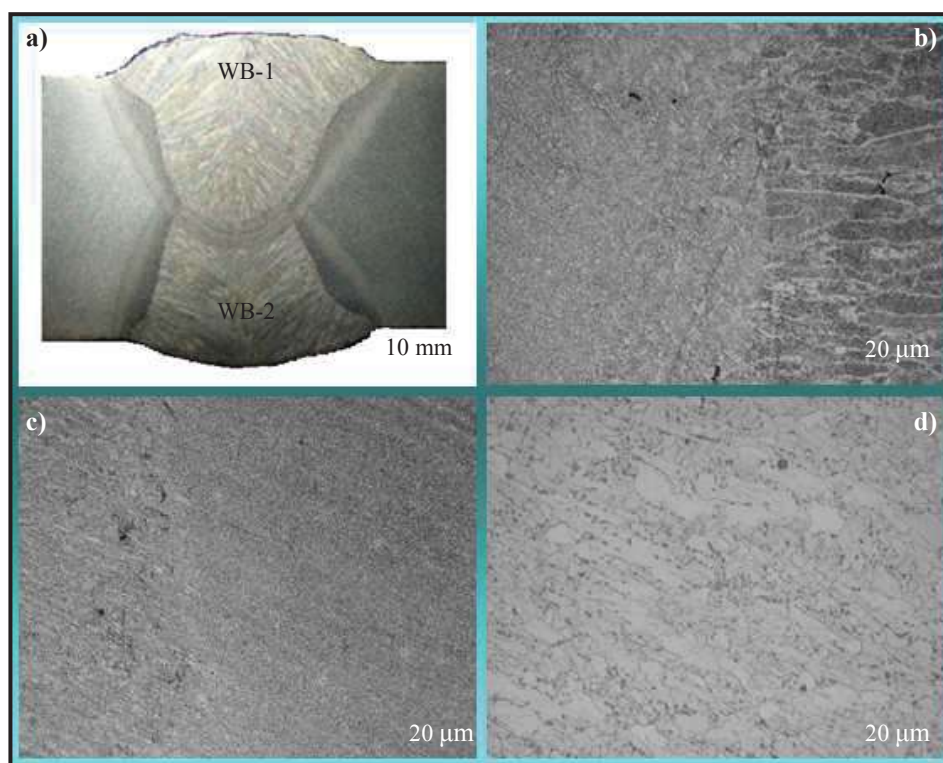


Figura 3.27. Acero API X-70; (a) macrografía de la unión soldada, (b) micrografía de la zona de fusión y recalentamiento, (c) zona afectada térmicamente y (d) material base. nital a 2%.

En la figura 3.27 (a) se muestra; la macrografía de la unión soldada en doble pasada. (b) se observa la micrografía de la zona de fusión formada por una estructura columnar, también se puede ver la zona de fusión de la unión soldada que se encuentra formada principalmente por ferrita acicular, dicha microestructura optimiza la resistencia y la dureza de la unión soldada.

Se puede observar la zona de recalentamiento. (c) se puede observar la zona afectada térmicamente (ZAT), que se encuentra compuesta de granos muy pequeños. (d) se aprecia la microestructura del material base (MB), en la cual se observa ferrita poligonal (áreas claras) y perlita (áreas oscuras)

3.2. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS.

El cambio de apariencia del medio de crecimiento postgate fue notorio al tercer día de ser inoculado con muestra de petróleo, este cambio de apariencia se debe a la producción de FeS^{99} (figura 3.28a).

Las colonias formadas sobre la superficie del medio sólido se encuentran completamente aisladas son de un solo tipo lo cual nos indica posiblemente la presencia de un solo género de BSR. (figura 3.28 b).

Las características del medio de crecimiento postgate y morfología de la colonia^{32,96} de la BSR se encuentran en las tablas 3.11 y 3.12.

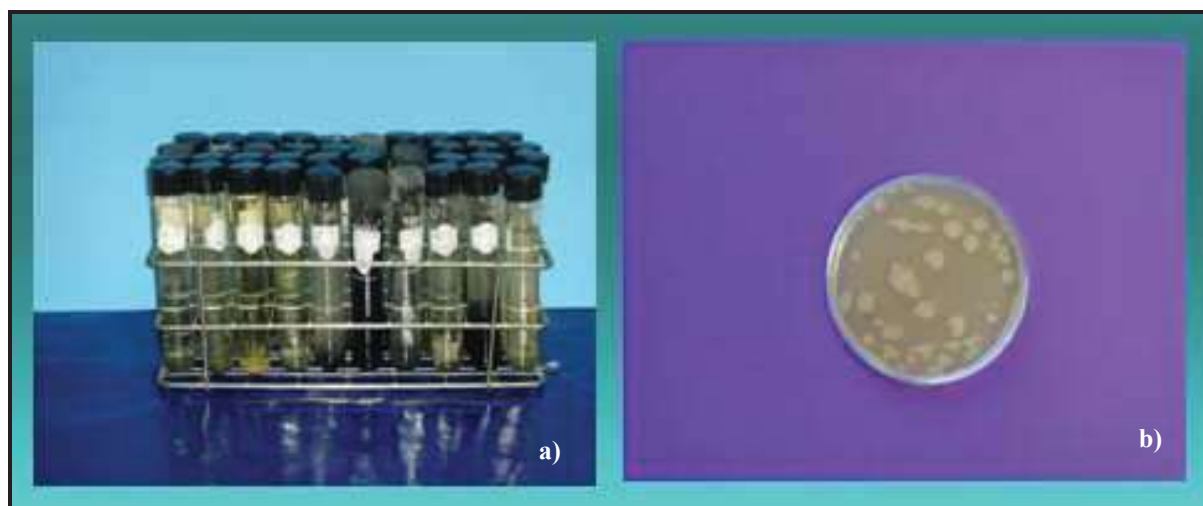


Figura 3.28. Se observa; a) medio bacteriológico postgate inoculado con muestra de petróleo b) colonias bacterianas formadas en medio sólido, al tercer día de ser incubados a 60 °C.

Tabla 3.11 Características del medio de crecimiento postgate al tercer día de ser incubado a 60 °C.

Características del medio de crecimiento postgate			
Película	Turbidez	Sedimento	Color
Negativa	Positiva	Positiva	Negativa

Tabla 3.12 Características bacteriológicas de las colonias formadas en medio sólido postgate, al tercer día de ser incubada a 60 °C.

Características de las colonias bacterianas				
Forma	Elevación	Margen	Pigmento	Consistencia
Irregular	Plana	Ondulado	Amarillo	Suave

Se observó que el medio microbiológico postgate fue cambiando de color (de claro a negro) y el pH fue disminuyendo y tendiendo a más ácida al transcurrir el tiempo. Todos estos cambios se deben a la falta de nutrientes en el medio, al ser consumidos por las BSR y a los desechos que dejan en el medio bacteriológico.

Toda especie bacteriana desarrollada en un medio sólido forma un tipo característico de agrupación. Las colonias se diferencian por su forma, bordes, elevación pigmentación, etc., denominando este conjunto de características como morfología colonial. Esta es una técnica ya establecida de identificación de aspecto macroscópico característico de un cierto tipo de bacteria⁹⁶.

La determinación de la morfología de la BSR, se realizó con un microscopio óptico Olimpos BMX50. Mediante la preparación de Gram a colonias puras (pruebas bioquímicas)³². En la figura 3.29 se observa el frotis y las BSR encontrado en el medio de crecimiento postgate. La tabla 3.14 nos presenta los resultados característicos de las BSR³².

Las BSR aisladas del medio de crecimiento postgate se desarrollaron utilizando lactato como fuente de carbono (fuente de energía), exhibieron una morfología bacilar y un pH inicial de 7.5 (tabla 3.13)

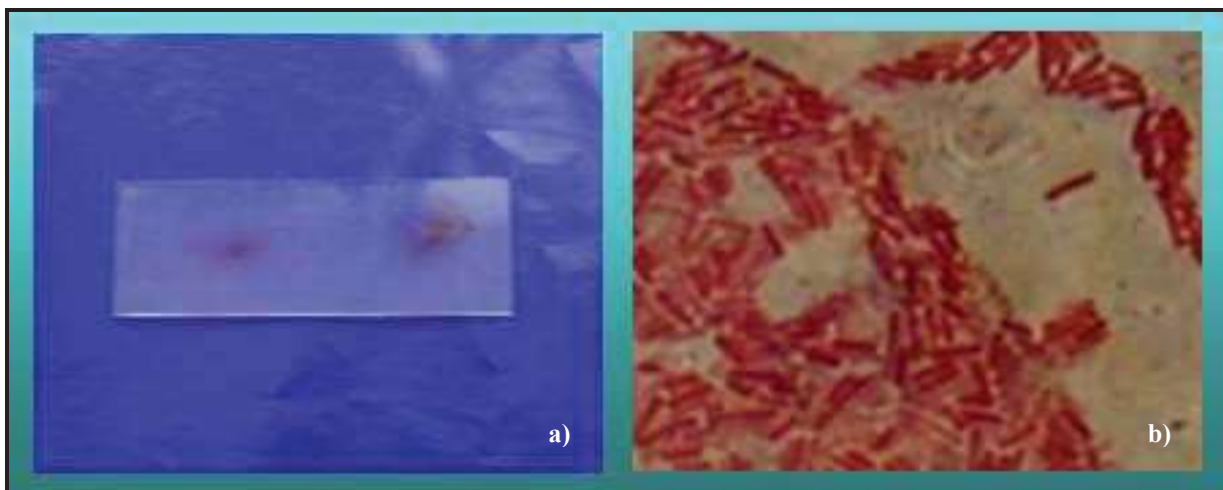


Figura 3.29 Se observan; a) dos frotis sobre un portaobjetos, b) BSR extendidas y fijadas sobre el portaobjetos. MO a 1000X.

Tabla 3.13 Características microbiológicas de las BSR aislada del medio de crecimiento postgate (+) reacciona, (-) no reacciona.

Características microbiológicas de las BSR										
Genero	Gram	Forma de célula	Dim. de Célula	Crec. en Anaer.	Red. en Sulf.	Crec. en med. Mineral	Lactato (Fuente de Energía)	pH de Crec.	Temp. de Crec.	Form. de Endosp.
<i>Desulfotomaculum</i>	-	Bacilo	4.2 µm	Estricto	+	Postgate	+	7.5	60 °C	+

Los resultados obtenidos indican que los cultivos de bacterias pertenecen al grupo de las Bacterias sulfato reductoras (BSR) y al género *Desulfotomaculum*.

El ennegrecimiento del medio bacteriológico contenidos en los tubos y el olor a H₂S son uno de los indicadores característicos de las BSR (figura 3.28a).

Las bacterias responsables de la reducción disimilatoria del sulfato son las del género *Desulfovibrio* y *Desulfotomaculum*, ambas bacterias de dichos generos requieren condiciones anaeróbicas estrictas para su proceso respiratorio, además de que utilizan el sulfato y otros compuestos oxidados del azufre.

3.3. PARÁMETROS FÍSICOS Y QUÍMICOS.

Las bacterias sulfato reductoras presentaron un mejor desarrollo a una temperatura de 60 °C, quedando clasificadas como termófilas de 60 °C. La temperatura determina la velocidad a la cual la célula realiza sus funciones vitales; un aumento de la temperatura acelera el funcionamiento celular y una reducción de la misma lo retarda. La temperatura del medio circundante no transmite energía a la célula; esta energía se debe producir dentro de ella.

Los valores promedios de las mediciones químicas obtenidas al final de cada periodo experimental se encuentran graficadas en las figuras 3.30 y 3.31. Se puede ver que el valor de pH y concentración de H₂S del medio bacteriológico postgate cambiaron en función del tiempo durante toda la etapa experimental.

En la figura 3.30 se observa que el valor del pH inició con un valor de 7.5 y disminuyó a un valor de 6.85 a los 20 días de incubación, posteriormente se incrementó hasta un valor de 7.19 al finalizar la experimentación. Estos cambios se encuentran relacionados con el crecimiento microbiano durante el tiempo de incubación. Todos los microorganismos tienen un intervalo de crecimiento específico fuera del cual su multiplicación se detiene y en ocasiones mueren.

La conducta pH del medio bacteriológico fue similar en presencia de muestra metálica, al parecer no influyeron significativamente en las variaciones del pH durante toda la etapa experimental, y es debido a que las causantes de modificar el medio son las BSR a través de su metabolismo y no la muestra metálica.

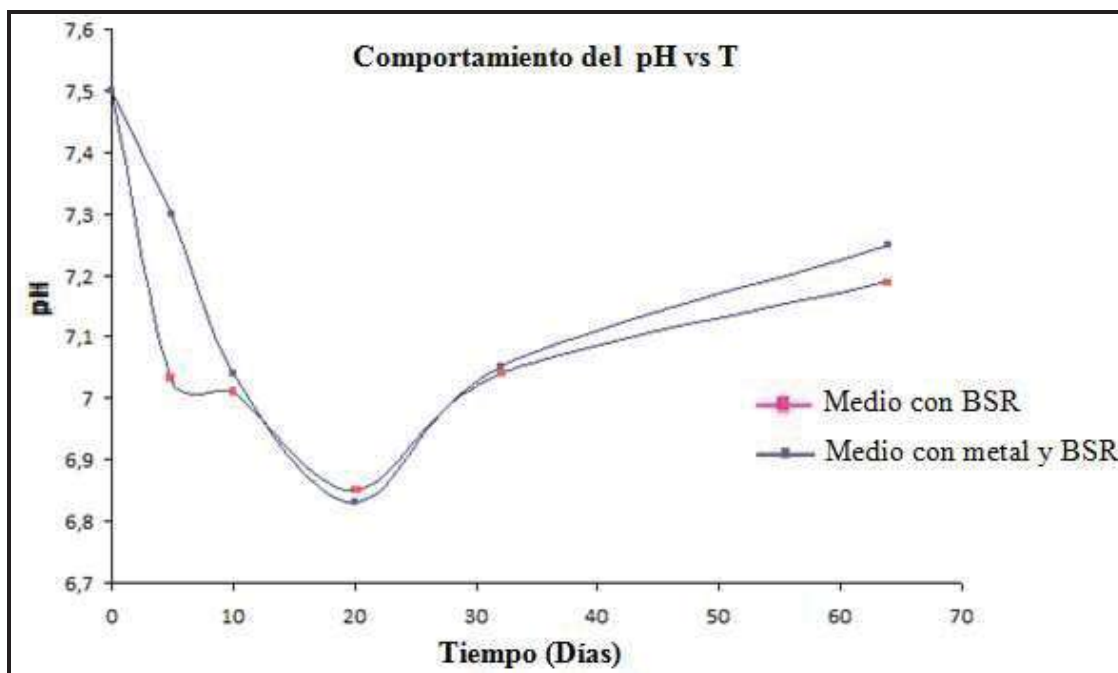


Figura 3.30.- Evolución del pH del medio postgate a 60 °C en función al tiempo de incubación con BSR y con metal.

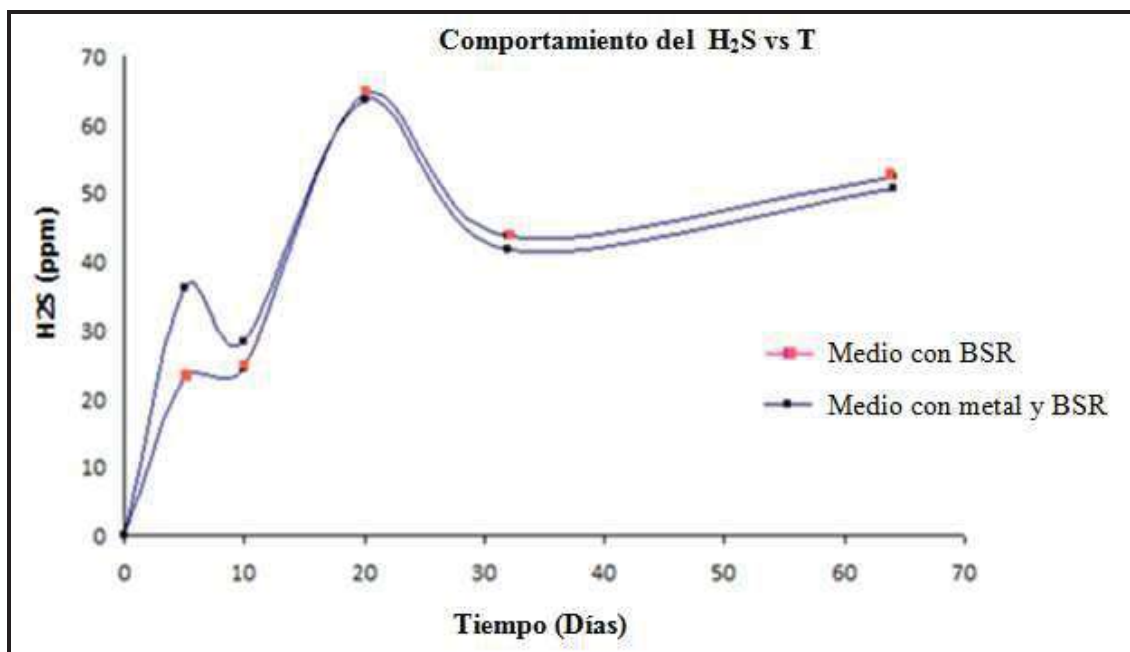


Figura 3.31.- Evolución del H₂S del medio postgate a 60 °C en función al tiempo de incubación con BSR y con metal.

En la figura 3.31 se observan las variaciones de la concentración de H_2S en el medio bacteriológico postaget al transcurrir el tiempo de incubación. La concentración de H_2S es nulo al inicio de la experimentación y después se incrementó a un valor de 23.10 ppm a los 5 días, posteriormente alcanzó una concentración máxima de 64.46 ppm a los 20 día. Finalmente la concentración de H_2S disminuyó a 43.7 y 52.28 ppm a los 32 y 64 días respectivamente. Estos cambios se deben principalmente al metabolismo bacteriano, al reducir las fuentes de sulfatos del medio (por ejemplo; sulfato de Magnesio, Sulfato de calcio, Sulfato ferroso amoniacal).

La concentración de H_2S del medio bacteriológico no cambió significativamente en presencia de una muestra metálica, ya que el H_2S se produce por el metabolismo de las bacterias al reducir las fuentes de sulfatos del medio y llevarlos a sulfuros. Esta reacción de sulfatos a sulfuros no depende de la presencia de una muestra de metal en el medio.

Las BSR producen ácido sulfhídrico (H_2S) a través de su respiración y disminuyen el pH del medio bacteriológico, acelerando la corrosión metálica. También se forman productos ácidos después de la reducción del azufre y tiosulfato. Por otra parte, los productos como el acetato, propionato, butirato ($H_2 CO_2$), pueden ser utilizados por las BSR como fuente de carbono en las biopelículas.

3.4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

3.4.1. Potenciales de corrosión en el MB y ZAT del acero API X-70.

La tabla 3.14 presenta los valores que se obtuvieron de las curvas de polarización potenciodinámicas, realizadas a las probetas de prueba del acero API X-70 expuestos al medio bacteriológico postgate a $60^{\circ}C$.

En la gráfica de la figura 3.32 se observa una activación de los potenciales de circuito abierto en ambas probetas de prueba (MB y ZAT), del acero API X-70 durante la primera semana de exposición.

Tabla 3.14. Resultados obtenidos de las curvas potenciodinámicas realizadas a las probetas de prueba del acero API X-70.

Parámetros	Acero API X-70									
	MB					ZAT				
Días	5	10	20	32	64	5	10	20	32	64
$E_{corr.}$ (mV)	-724.4	-663.4	-711.9	-798.3	-564.6	-743.8	-699.4	-780.8	-646.2	-671.7
I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	9.4×10^{-3}	1.0×10^{-3}	14.5	23.2	30.5	2.9×10^{-3}	0.1	25.9	46.0	50.1

El MB presentó una activación durante los primeros días de inmersión entre valores de potenciales de -683 y -568 mV. La ZAT del cordón de soldadura mostró una conducta similar, iniciando en un potencial de -740 mV y con tendencia de establecimiento en -691 mV durante la misma semana. Esta diferencia en los potenciales de circuito abierto durante las primeras horas de inmersión puede deberse a las diferencias en la microestructura que presenta el MB y ZAT del acero API X-70. El MB presentó fases de ferrita poligonal y perlita en su microestructura, mientras que la ZAT presenta una fase inestable en su microestructura.

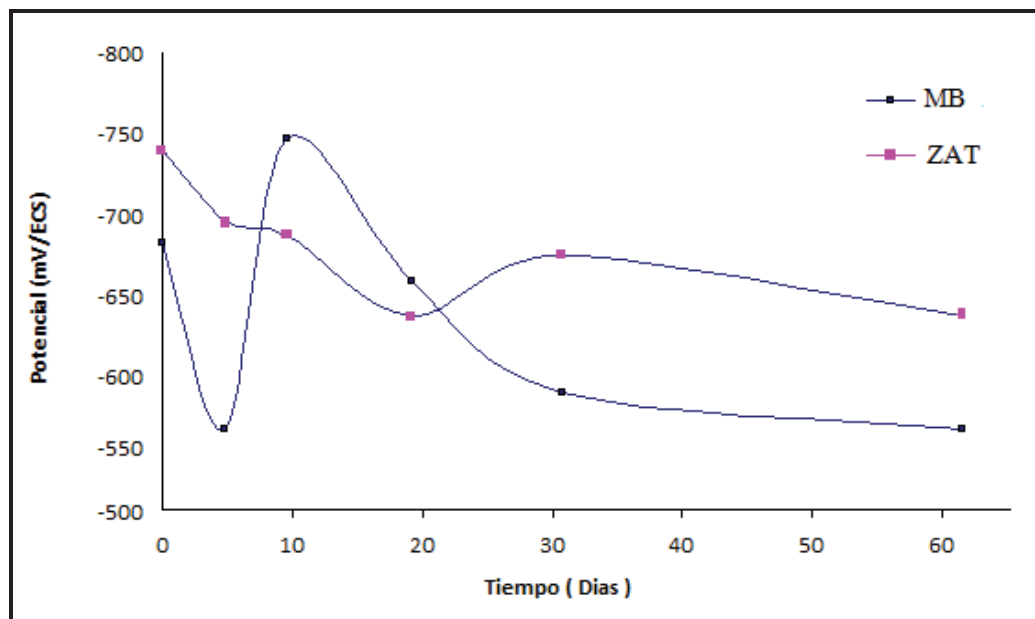


Figura 3.32. Evolución del potencial de circuito abierto del MB y ZAT del cordón de soldadura del el acero API X-70 expuesto en medio microbiológico postgate a 60 °C.

Las regiones descubiertas que se encontraron en contacto directo con el oxígeno del medio se comportaron como zonas nobles, mientras que las regiones cubiertas por el biofilm son zonas que contaron con menor concentración de oxígeno y actuaron como zonas activas, esto promovió una diferencia en el potencial que dio origen a una fuerza electromotriz. Por medio de esta fuerza electromotriz se desarrollaron reacciones electroquímicas de oxidación y reducción. La gran área catódica (descubierta) y las pequeñas zonas cubiertas por el biofilm favorecen a una fuerte polarización catódica que mueve el potencial de circuito abierto (PCA), a valores electronegativos, lo que pudo influir en la conducta del potencial en las probetas de prueba en la primera semana.

Desde el inicio de la segunda semana el PCA de la ZAT tendió a estabilizarse hasta el final del período experimental oscilando entre los valores de -687 y -638 mV.

En el caso del MB se observó un incremento en el potencial del quinto al décimo día, posteriormente presentó una caída entre -747 y 590 mV hasta los 32 días de exposición. A partir del día 32, la variación del potencial de corrosión de ambas probetas de prueba fueron similares hasta finalizar la experimentación.

La activación del PCA de la ZAT, desde la primera semana, es debido al desarrollo de los ataques localizados sobre la superficie metálica. Estos ataques localizados fueron favorecidos por la actividad bacteriológica.

El comportamiento de las probetas del acero API X-70 expuestos en medio bacteriológico se encontró en función a la variación del potencial de circuito abierto en el tiempo.

Varios autores^{100, 101} han establecido que el ennoblecimiento del PCA en los aceros al carbón, se debe a la formación de un biofilm sobre la superficie metálica.

3.4.2. Curvas de polarización del MB y ZAT del acero API X-70.

Por medio de las pendientes de Tafel, fueron encontrados los valores de los potenciales de corrosión (E_{corr}), y la corriente de corrosión (I_{corr}), a través de las curvas de polarización potenciodinámicas practicados a las probetas de prueba (MB y ZAT), del acero API X-70 (figuras 3.33, 3.34 y 3.35).

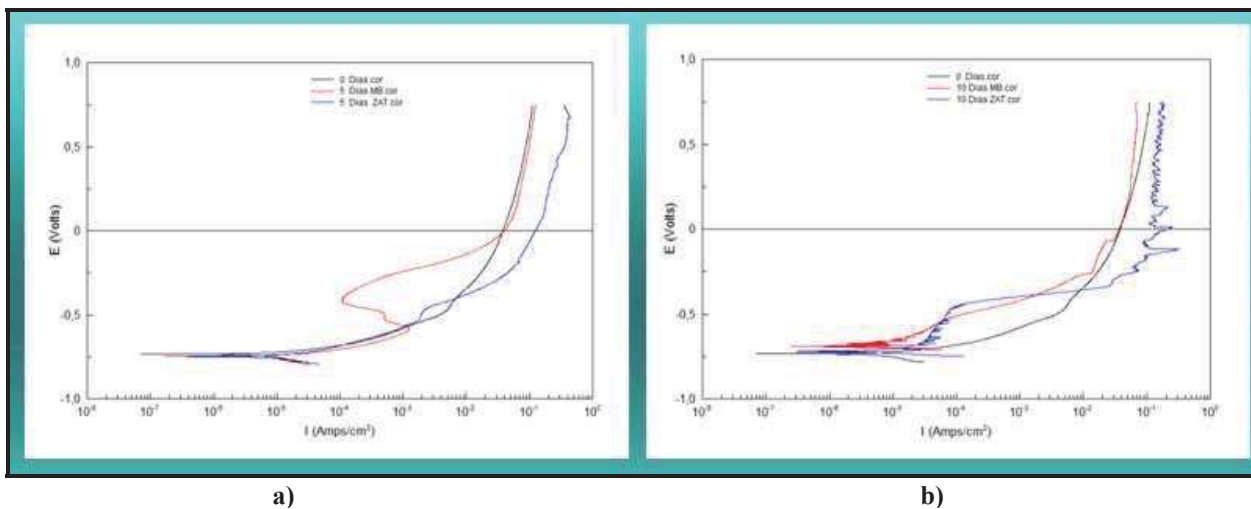


Figura 3.33. Curvas de polarización potenciodinámicas en el MB y ZAT del el acero API X-70; a) durante 5 y b) 10 días, inmersos en medio bacteriológico postgate a 60 °C.

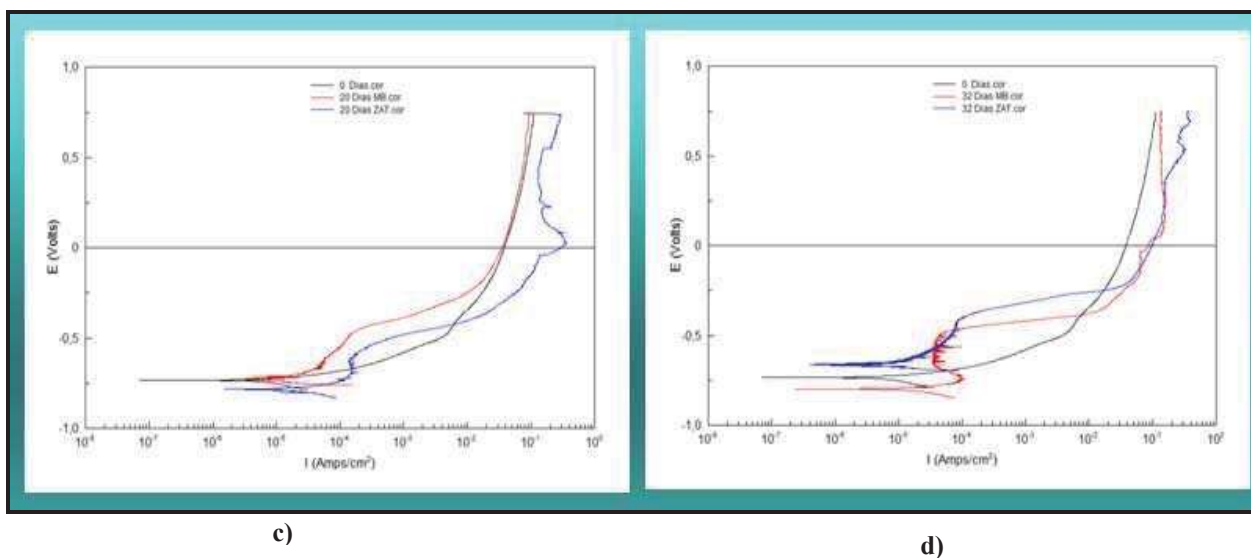
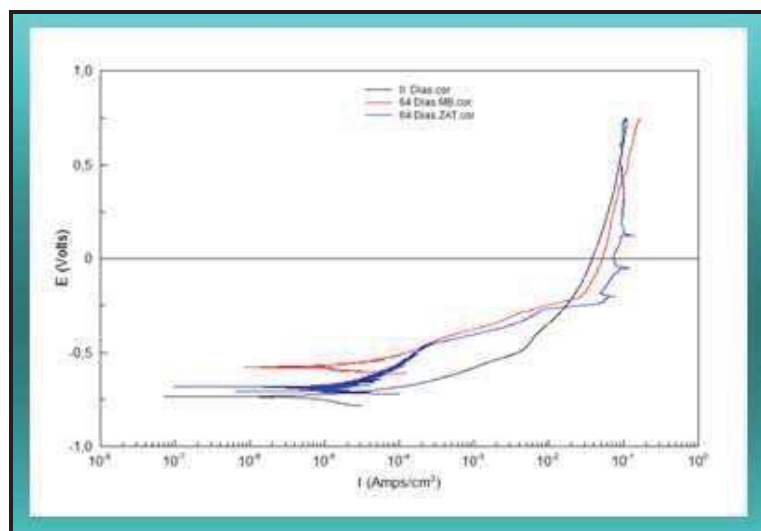


Figura 3.34.- Curvas de polarización potenciodinámicas en el MB y ZAT del el acero API X-70; c) durante 20 y d) 32 días de inmersos en medio bacteriológico postgate a 60 °C.



e)

Figura 3.35. Curvas de polarización potenciodinámicas en el MB y ZAT del el acero API X-70; e) durante 64 días de inmersos en medio bacteriológico postgate a 60 °C.

En las figuras 3.33, 3.34 y 3.35 se observa que el MB presentó una tendencia menos marcada a voltajes electronegativos y a intensidades de corriente menores, representadas en las curvas de polarización potenciodinámicas, en comparación a las curvas potenciodinámicas en la ZAT que tiende a valores de potenciales mas electronegativos y mayor densidad de corriente, estos comportamientos en los electrodos de prueba se atribuyen a la agresividad del medio bacteriológico postgate, y a las diferentes microestructuras que presentaron dichos electrodos de prueba.

La velocidad de corrosión en el MB del acero API X-70 expuesto en medio de bacteriológico postgate se incremento notoriamente entre los 20 y 32 días, en donde se aprecia en la grafica de la figura 3.34c un cambio notorio en la densidad de corriente de corrosión (14.5 y 23.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). A partir del día 32 y hasta finalizar los dos meses de exposición, la densidad de corriente aumento hasta 30.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Para la ZAT expuestos en medio de bacteriológico postgate se observa un incremento súbitamente del décimo y hasta finalizar los periodos experimentales, tomando valores de 25.9 hasta 50.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivamente. (figura 3.35 e)

El comportamiento de las curvas de polarización potenciodinámicas en el MB y ZAT (del cordón de soldadura), del acero API X-70 muestran una tendencia a desplazarse hacia la derecha y hacia valores de potenciales más negativos. Se pudo notar que el MB mostró una mayor resistencia a la corrosión que la ZAT del cordón de soldadura del acero API X-70.

3.4.3 Ruido electroquímico.

En la figura 3.36a se observa la variación del potencial en el MB es inicialmente de 0 a -706 mV al transcurrir 64 segundos. Se observa una caída (hasta de -705 mV), entre 44 y 67 segundos y también una recuperación rápida. Se trata muy evidentemente de una picadura inestable. El potencial continúa variando entre -706 y -711 mV entre 67 y 167 segundos. Se puede tratar igualmente de una picadura estable a 169 segundos. El potencial se recupera al transcurrir 1857 segundo, presentándose nuevamente una picadura inestable. Finalmente, y a partir de los 1880 y 3582 segundos el potencial oscila entre -703 y -630 mV al finalizar la experimentación, Cabe señalar que a los 2427, 3286 y 3371 segundos se presentaron picaduras inestables hasta de -697,-665 y -660 mV respectivamente.

En caso de la ZAT , el potencial y las densidades de corriente presentan variaciones importantes en los siguientes casos; en -771 mV entre 90 y 92 segundos observándose densidades de corriente de entre -5.77×10^{-3} y $1.11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivamente. Estas variaciones indican la presencia de una picadura inestable. Se observa una caída (hasta de -776 mV), entre 820 y 822 segundos y con una recuperación rápida. El potencial continúa variando entre -767 y 764 a los 1423 y 1733 segundos, presentándose picaduras inestables durante este intervalo de tiempo. (figura 3.36b)

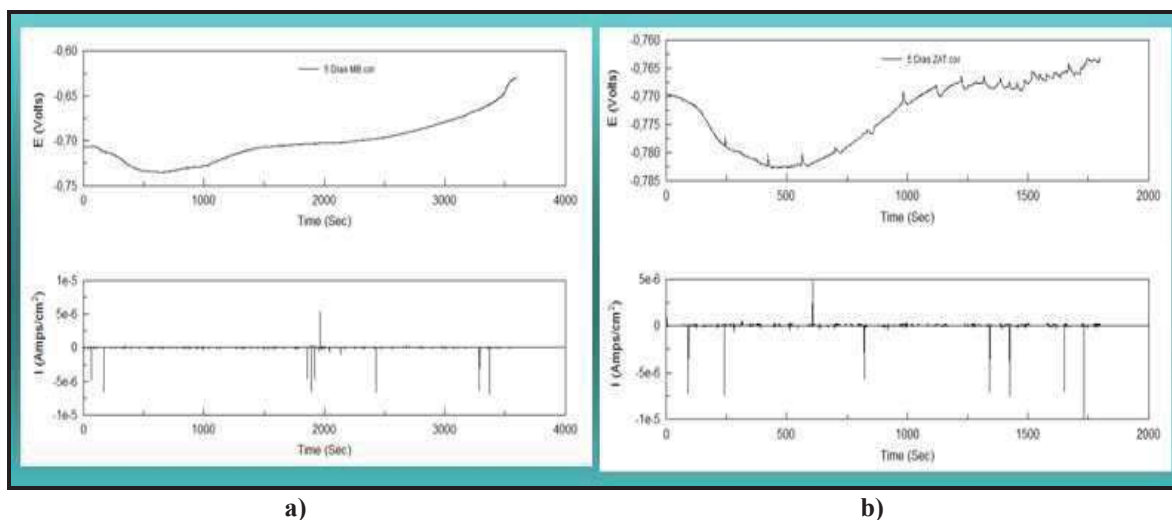


Figura 3.36.- Evolución de la densidad de corriente y potencial del ruido electroquímico, picaduras inestables detectadas; a) y b) a 5 días en el MB y ZAT del acero API X-70, expuestos en medio bacteriológico postgate a 60 °C

En la figura 3.37 se observa las variaciones del potencial y densidades de corriente del MB y ZAT a 20 días de exposición del medio bacteriológico.

El potencial en el MB varía entre un rango de -799 y -792 (caídas en las densidades de hasta -4.85 y -6.74 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) entre 161 y 691 segundos. Posteriormente, y a partir de los 3204 a 3474 segundos el potencial varió entre -674 y 671 mV, obteniéndose caídas de densidades de corriente de -3.37 y -6.47 (entre 2.34×10^{-2} y -3.25×10^{-2} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). (Figura 3.37a)

En el caso de la ZAT los potenciales oscilan entre -688 y -661 mV presentando caídas de densidades de -6.67, -5.92 y -7.12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (entre 6.19×10^{-3} y 4.06×10^{-2} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), al transcurrir 896 segundos. Finalmente, el potencial experimentó otro cambio entre -674 y -702 mV, mientras que las densidades de corriente caen a -6.88 y -5.37 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (entre 2.28×10^{-2} y 1.73×10^{-2} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), al pasar 428 segundos. (figura 3.37d)

En ambas probetas de prueba, se presentaron evidentemente la aparición de picaduras inestables.

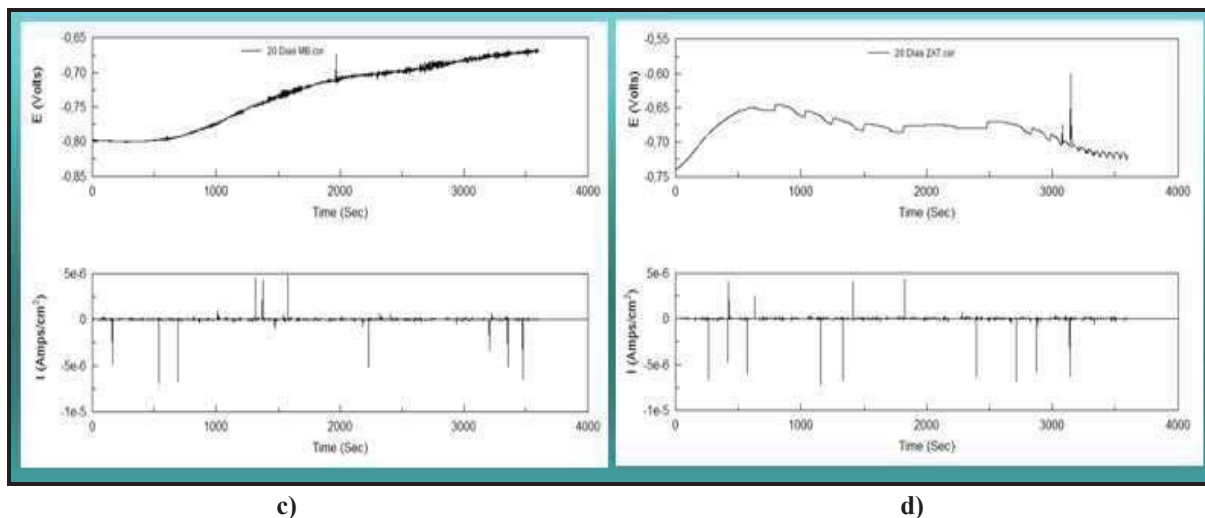
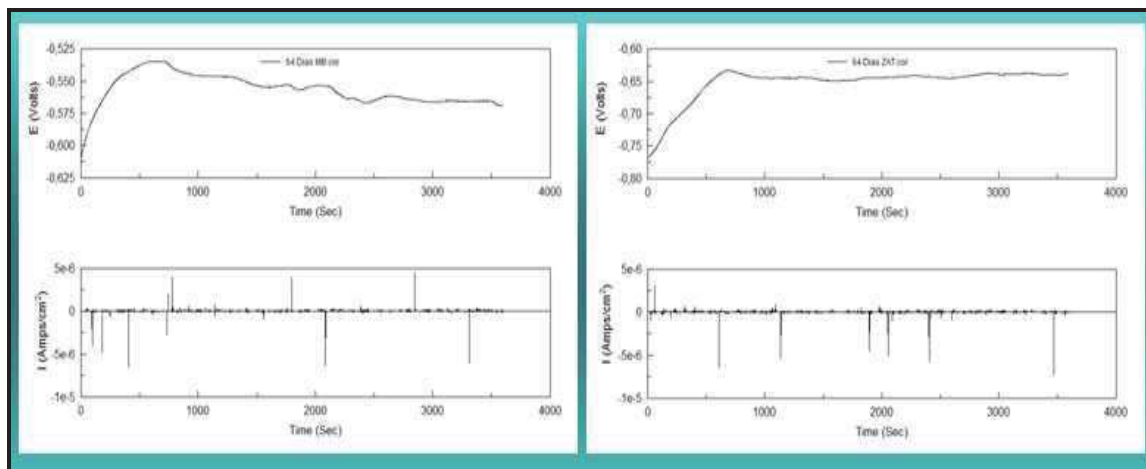


Figura 3.37.- Evolución de la densidad de corriente y potencial del ruido electroquímico, picaduras inestables detectadas; c) y d) a 20 días en el MB y ZAT del acero API X-70, expuestos en medio bacteriológico postgate a 60 °C

En la figura 3.38e se observa las variaciones del potencial y densidades de corriente del MB y ZAT a 64 días de exposición del medio bacteriológico. El potencial en el MB varía a partir de -580 y -542 mV, originando caídas en las densidades de corriente de -4.04 y $-6.55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (entre -1.53×10^{-2} y $2.03 \times 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$), al pasar 310 segundos, posteriormente el potencial experimenta una variación entre -553 y -565 mV y las densidades de corriente cambian de 1.58×10^{-1} a 1.27×10^{-1} al transcurrir 2 segundos.

Para la ZAT los potenciales cambiaron entre -639 y -644 mV obteniendo caídas en las densidades de -6.49 y -4.47) entre densidades de corriente de 1.73×10^{-1} y $6.54 \times 10^{-4} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ al transcurrir 1285 segundos. A partir de -644 mV el potencial experimenta nuevamente cambios hasta -640, siendo de interés en este último punto, debido a que la densidad de corriente experimento una caída de $-7.25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y recuperándose en 2 segundos. (Figura 3.38f)

Para los electrodos de prueba del acero API X-70 expuestos a 10, 32 días se presentaron comportamientos muy similares a las representadas en las figuras 3.36, 3.37 y 3.38



e)

f)

Figura 3.38.- Evolución de la densidad de corriente y potencial del ruido electroquímico, picaduras inestables detectadas; e) y f) a 64 días en el MB y ZAT del acero API X-70, expuestos en medio bacteriológico postgate a 60 °C

La técnica de ruido electroquímico permitió la observación de las fluctuaciones en el potencial y en la corriente en función del tiempo. Esta técnica asociada a la corrosión presentó una gran capacidad para detectar los ataques de corrosión localizada. En efecto, los ruidos son acompañados por pequeñas fluctuaciones en el potencial causados por los fenómenos de pasivación y repasivación, en el cual existió un cambio rápido en la susceptibilidad de las probetas de prueba del acero API X-70, al ataque por picadura. Cualquiera de los tipos de corrosión localizada, hicieron cambios en el potencial, principalmente las caídas lineales se debió a una recuperación exponencial¹⁰²

3.5. ANÁLISIS DE SUPERFICIE.

3.5.1 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

Las muestras observadas en el Microscopio electrónico de barrido (MEB), indicaron la presencia de BSR y productos de corrosión sobre la superficie de las probetas de prueba del acero API X-70, expuestas en medio de crecimiento postgate a 60 °C durante toda la etapa experimental.

La superficie de ambas probetas de prueba fue colonizada por BSR, incrementándose con el tiempo. En las figuras 3.39 y 3.40 se observa la superficie de dichas probetas después de 5 y 20 días de inmersión en medio crecimiento postgate a 60 °C, donde es posible apreciar a las BSR y materia orgánica.

Las imágenes de la superficie de las muestras del acero API X-70 expuestas a 10, 32 y 64 días de exposición en medio bacteriológico, presentaron incrementos de BSR y productos de corrosión similares a los encontrados en las imágenes 3.39 y 3.40.

La colonización de la superficie metálica por BSR y la biopelícula se reflejó con el tiempo de inmersión (figuras 3.39 y 3.40)

Una teoría sostiene que las biopelículas promueven la corrosión metálica cuando el metal se encuentra sumergido en un ambiente acuoso. La respiración celular dentro de la biopelícula establece regiones anódicas y catódicas sobre la superficie del metal, promoviendo el flujo de electrones. Las biopelículas causan biodeterioro en el metal al modificar la interfase solución-metal y afectan las interacciones de la superficie del metal y ambiente.

Las sustancias poliméricas extracelulares (SPE), generan una serie de cambios fisicoquímicos que alteran la interfase metal-solución, entre los más importantes son el tipo y concentración de los iones, los valores de pH, y los cambios en el potencial óxido-reducción alterando el comportamiento pasivo ó activo del sustrato metálico y sus productos corrosivos. También, los EPS impiden la difusión externa de los metabolitos y productos corrosivos generando la acumulación de éstos, y en consecuencia el desgaste del metal (Corrosión localizada).

Finalmente, la formación de la biopelícula puede ser un requerimiento universal en la corrosión, pero no necesariamente suficiente, se debe considerar la naturaleza de la biopelícula, así como el tipo de microorganismos y sus características de adherencia.

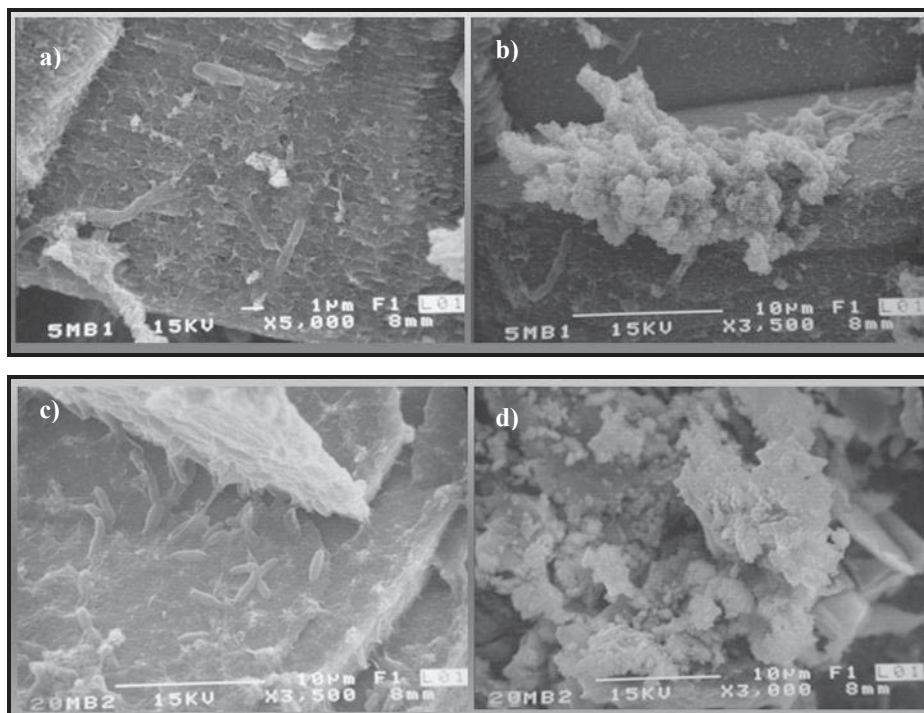


Figura 3.39. Superficie del MB; a y b) presencia de BSR y sustancias poliméricas extracelulares (SPE) a 5 días de exposición, c y d) Incremento de BSR y SPE a 20 días de exposición.

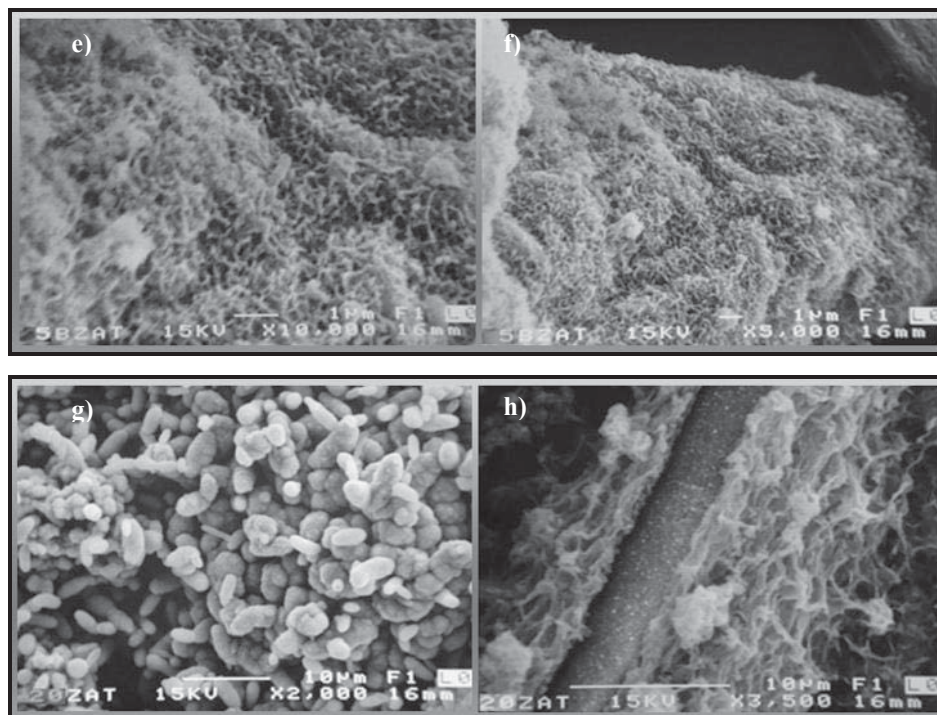


Figura 3.40.- Superficie de la ZAT; e y f) mayor presencia de BSR y SPE a 20 días de exposición, g y h) Incremento significativo de de BSR y SPE a 20 días de exposición.

A las muestras del acero API X-70 se les removió la biopelícula con el objetivo de observar las picaduras sobre la superficie de las muestras. El procedimiento consistió en limpiar con una goma la superficie de las muestras y después se utilizó un lápiz ultrasónico con la finalidad de remover los posibles residuos atrapados, en las picaduras formadas sobre la superficie de las muestras de prueba. Todo este procedimiento se realizó al final de cada periodo experimental de exposición en medio de crecimiento postgate.

La figura 3.41 muestra la superficie del MB expuesto en medio de crecimiento postgate a 60 °C durante 5 y 20 días después de remover el biofilm. Se puede observar la evolución de las picaduras.

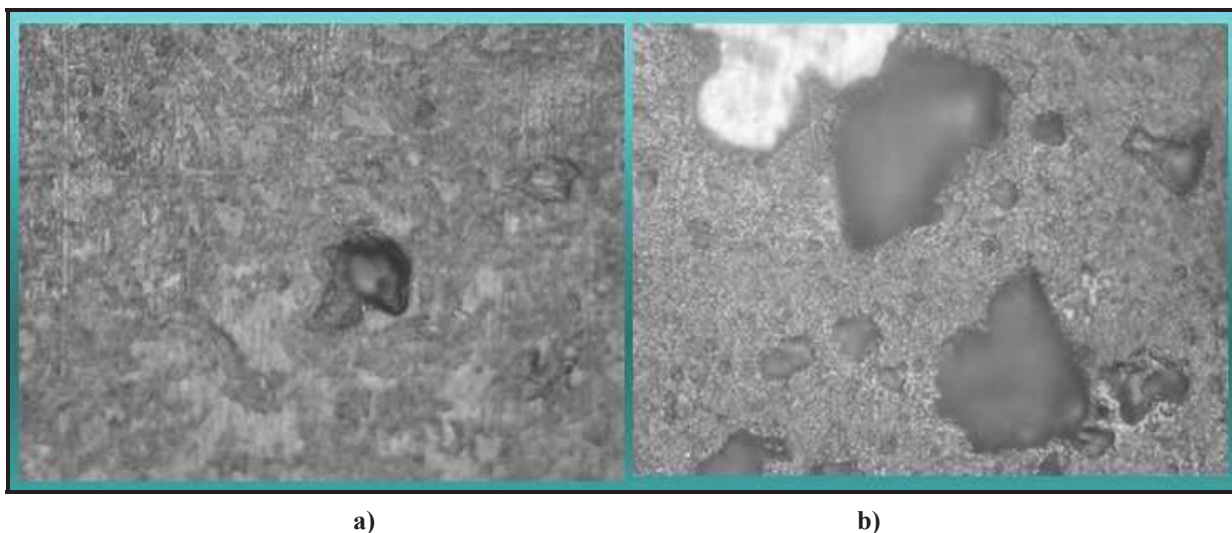


Figura 3.41.- Desarrollo de ataques localizados sobre la superficie del MB al ser removido la biopelícula después de; a) 5 y b) 20 días de exposición en medio de crecimiento postgate a 60 °C. 200X

La figura 3.42 presenta la superficie de la ZAT colonizado por el biofilm después de 5 y 20 días de inmersión en medio de crecimiento postgate a 60 °C después de remover el biofilm.

La superficie de las probetas de prueba del acero API X-70, después de haber removido la biopelícula a los 10, 32 y 64 días de exposición presentaron una cantidad de picaduras similar a las obtenidas en la Figuras 3.41 y 3.42

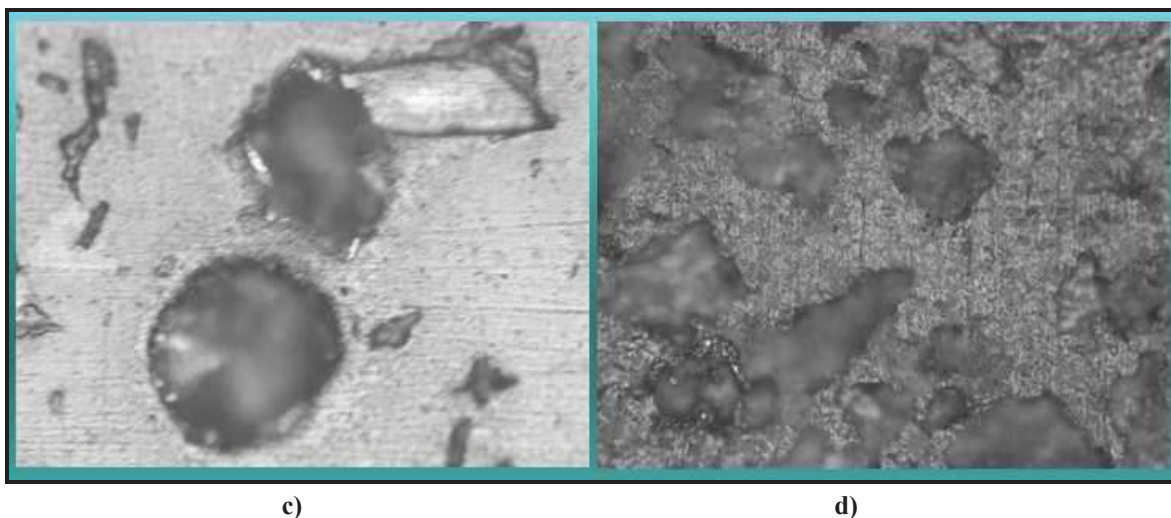


Figura 3.42.- Desarrollo de ataques localizados sobre la superficie del ZAT al ser removidos la biopelícula después de; c) 5 y d) 20 días de exposición en medio de crecimiento postgate a 60 °C. 200X

3.5.1.1 Profundidad y densidad de picadura.

La profundidad de picadura se determinó utilizando un microscopio óptico metalográfico (MOM) marca Nikon Epiphot 300, modelo leitz, se utilizó un objetivo de 200X, la unidad de medición del micrómetro se encuentra graduada en micras. Para esta medición se hizo un primer enfoque sobre la superficie de las probetas de prueba, y posteriormente, otro en el fondo de la picadura. Finalmente, se lee la diferencia de medidas tomadas del micrómetro. Todas las mediciones se realizaron por triplicado.

La densidad de picadura se midió contando el número de picaduras existentes en 1cm² sobre la superficie de las probetas de prueba.

Los valores promedios de la profundidad y densidad sobre la superficie de las probetas de prueba se reportan en la tabla 3.15.

Tabla 3.15. Valores promedios de profundidad y densidad de picadura.

Acero API X-70										
Parámetros	MB					ZAT				
Días	5	10	20	32	64	5	10	20	32	64
Profundidad (μ)	3	7	9	12	17	5	11	14	16	22
Densidad (cm²)	5	9	16	18	20	9	16	24	23	24

Los valores promedios de la profundidad y densidad de picadura sobre la superficie de las probetas de prueba presentaron una evolución durante toda la etapa experimental. El aumento de la profundidad y densidad de picadura indican que el metal se deteriora en función al tiempo de exposición en medio de crecimiento postgate a 60 °C. El MB presentó una menor profundidad y densidad de picadura que la ZAT.

3.5.2 Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización de los productos de corrosión se realizó por difracción de rayos X (DRX). Se emplearon los precipitados que se formaron en el fondo de los tubos que contenían probetas de prueba. Los precipitados fueron secados y preparados al final de cada período experimental y llevados al difractómetro de rayos x para su análisis.

En las figuras de la 3.43 a la 3.45 se muestran los difractogramas obtenidos de los precipitados en los tubos con muestras del acero API X-70 expuestos en medio bacteriológico postgate a 60 °C.

Los patrones de DRX producidos por los precipitados formados dentro de los tubos con BSR y con probetas de prueba expuestas a diferentes tiempos de exposición, constataron la formación de productos de corrosión.

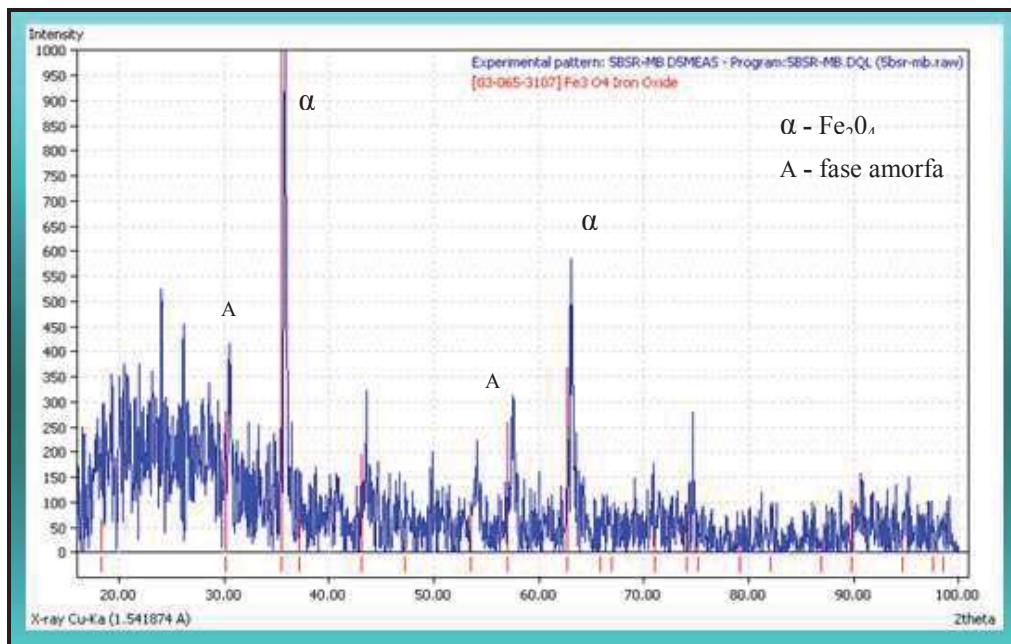


Figura. 3.43.- Difractograma de rayos X de las muestra de precipitados formados en tubos con BSR a 5 días de incubación. En la imagen se aprecia la formación de óxido de hierro; Fe₃O₄.(Hematita) y una fase amorfa.

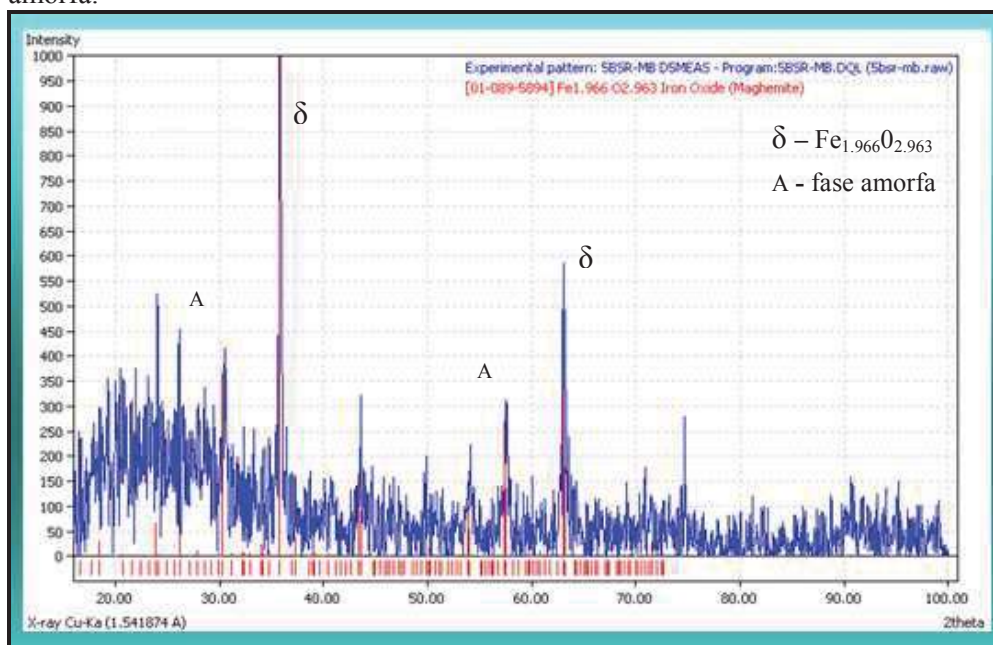


Figura. 3.44. Difractograma de rayos X de las muestras de precipitados formados en tubos con BSR a 10 días de incubación. En la imagen se aprecia la formación de óxido hierro; Fe_{1.966} O_{2.963}(Maghemite) y una fase amorfa.

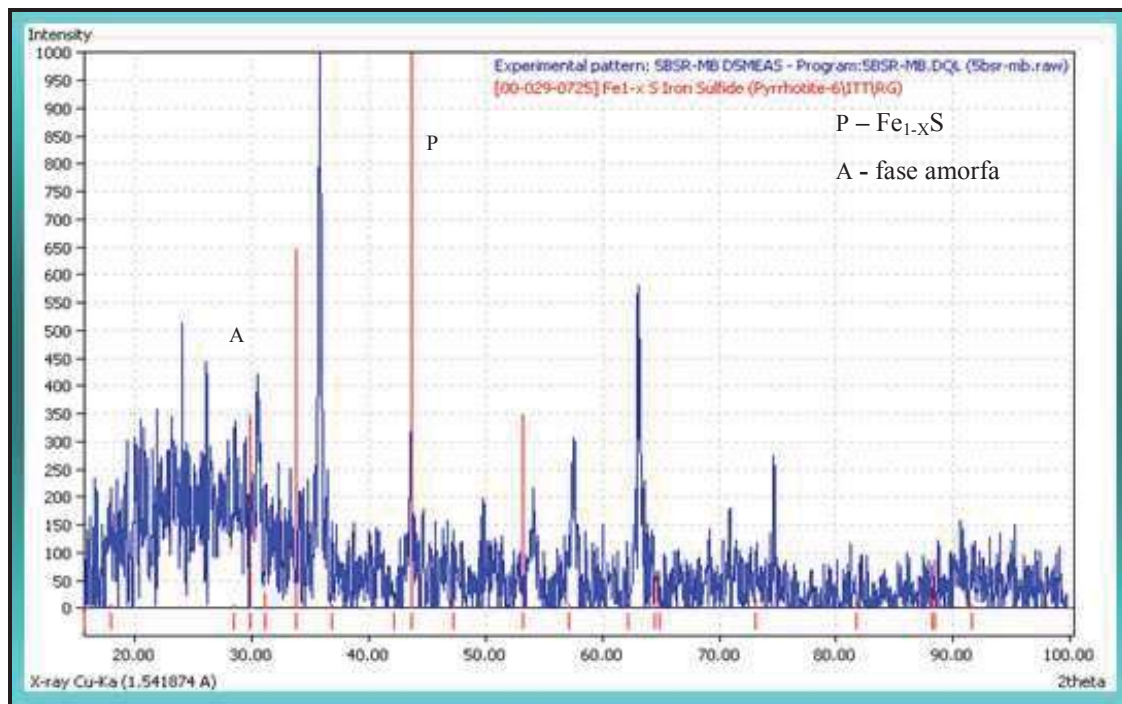


Figura 3.45. Difractograma de rayos X de las muestras de precipitados formados en tubos con BSR a 32 y 64 días de incubación. En la imagen se aprecia la formación de sulfuro de hierro; Fe_{1-x}S (Pyrrhotite) y una fase amorfa.

En la figura 3.43 se puede observar que el óxido de hierro (Fe₃O₄) se formó a los 5 días de haber expuesto el MB en medio bacteriológico a 60 °C, la cual sucedió lo mismo con la ZAT en el mismo periodo de exposición.

Las figura 3.44 muestra la formación de un óxidos de hierro (Fe_{1.966} O_{2.963}), llamado Maghemita, a los 10 días de ser expuesto el MB en medio microbiológico postgate a 60 °C. Se encontró un caso similar para la ZAT para los mismos periodos de exposición. en medio.

Finalmente a los 32 y 64 días de exposición de la ZAT en medio de crecimiento postgate a 60 °C, se encontró la formación de sulfuro de hierro (Fe_{1-x}S) conocido como Pyrrhotite (figura 3.45). En el caso del MB se formo un producto de corrosión muy similar al presentado en la ZAT.

El primer producto de corrosión que se formó sobre la superficie de las muestras del acero API X-70, expuesto al medio de crecimiento postgate a 60 °C, a diferentes periodos de exposición, fue el Fe_3O_4 (Hematita), $\text{Fe}_{1.966}\text{O}_{2.963}$ (Maghemite) y posteriormente la Fe_{1-x}S (Pyrrhotit).

La pyrrhotite (FeS , hexagonal), es termodinámicamente estable en relación a otros monosulfuros de Fe, su estructura es relativamente compleja sugiere que su formación es inhibida cinéticamente excepto bajo circunstancias poco usuales.

La corrosión de los acero API X-70 en soluciones que contiene H_2S ha sido estudiado por varios autores¹⁰³, dicho autores han encontrado sulfuro de hierro (FeS) como el primer producto de corrosión. La presencia de otras fases es solamente posible a los cambios de presión y temperatura. La estabilidad de los diferentes sulfuros de hierro dependen de las condiciones del pH, la estabilidad del oxígeno, la composición del electrolito, el medio ambiente.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados experimentales, es posible concluir lo siguiente.

- Las BSR aislada del petróleo crudo cultivadas en medio postgate a 60 °C fueron del genero *Desulfotomaculum*, gram negativa, estrictamente anaerobia, de tipo bacilar y con tamaño celular de 4.2µm. Característica de la colonia: forma irregular, elevación plana, margen ondulado, pigmentación amarillenta y consistencia suave. A los 20 días exposición las BSR mostraron ser más agresivas incrementando la producción de H₂S (63.55 ppm) y pH =6.83.
- La caracterización de la microestructura en las muestras de ensayo, mostró que el MB del acero en estudio está compuesta por ferrita poligonal y perlita. Se encontró que en el cordón de soldadura, en la zona de fusión, existe una estructura columnar y en la zona de fusión de la unión soldada se tiene ferrita acicular.
- En la primera semana, los potenciales y corrientes de corrosión experimentaron cambios, en el lado electronegativo y a corrientes cada vez mas altas respectivamente, siendo mayor en la probeta de la ZAT que en el MB. A la segunda y tercera semana el comportamiento del potencial fue de activación y de ennoblecimiento en ambas probetas de prueba. Finalmente, a los 64 días de haber exposición el MB y la ZAT la tendencia de los PCA es de estabilidad y la intensidad de corriente es de incrementarse durante toda la etapa experimental siendo más notorio para la ZAT en la unión de soldadura del acero API x-70.

- El análisis por DRX mostró la formación de tres tipos de óxidos de hierro en función del tiempo de exposición, en las muestras en estudio. Los productos de corrosión se formaron en el siguiente orden: Fe_3O_4 , y después se favoreció termodinámicamente otra fase como la $\text{Fe}_{1.966}\text{O}_{2.963}$ (Maghemite), y finalmente formarse Fe_{1-x}S (Pyrrhotite).
- La diferencia de los potenciales de circuito abierto y el aumento de las densidades de corrosión, durante los periodos experimentales (5, 10, 20, 32 y 64 días), se debió a las diferentes microestructuras reveladas en el MB y ZAT del acero API X-70. Con base a lo anterior se concluye, que la resistencia a la corrosión es mayor en el MB que en la ZAT expuestos en medio de crecimiento postgate a $60\text{ }^\circ\text{C}$.

RECOMENDACIONES

En base a los resultados logrados en el presente trabajo, se recomienda los siguientes puntos:

- Realizar otras técnicas electroquímicas como Resistencia a la Polarización lineal (R_p) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, (EIE), con la finalidad de comparar los resultados obtenidos por las técnicas utilizadas en esta investigación.
- Caracterizar los productos de corrosión utilizando Espectrometría por Infrarrojo (EI), y comparar los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X (DRX).
- Automatizar el sistema de adquisición de datos para obtener información más precisa.
- Aplicar la técnica de Epiflorencia a las muestras de acero API X-70 colonizadas por microorganismos para cada tiempo de exposición, con la finalidad de cuantificar e identificar el biofilm.

REFERENCIAS

- ¹ J. C. Scully, M.A., Ph. D., “The Fundamentals of Corrosion” Ed. Alhambra, 1984, pp. 173- 185.
- ² Akimov, G. F. “Theorie et Méhtods d’ Essai de la Corrosion des Métaux”, Dunod, París, vol., vii, 1957, pag. 607.
- ³ A. D., Jones, “Principles and Prevention of Corrosion”, Second Edition, Prentice-Hall Printed in the United States of America, 1996, p. 1-108, 146-150, 368-370.
- ⁴ U.M.S.N.H, I.I.M. Tesis “ 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.
- ⁵ Samuel Rosario Francia, Juan Carlos Yácono Llanos, “La Corrosión, su tradición y alcance”, 2001.p. 2.
- ⁶ Joan Genescá Llongueras , Javier Ávila Mendoza, “Más Allá de la Herrumbre”, fondo de cultura económica, México, D.F 1995. p. 25-32.
- ⁷ Brennenstuhl et. Corrosion engineering 5^a Ed., 1991.
- ⁸ Fontana, M.G. Corrosion Engineering, Ed. Mc Graw Hill, Singapore, 1987, p. 445-473, 502-503. p. 172.
- ⁹ John M. West, Corrosion y Oxidación, 1er Ed. Limusa., 1986.
- ¹⁰ G.S Upadhyaya, “Problems in Metallurgical Thermodynamic and Kinetics”, First Edition, Ed. Pergamon Press Ltd., Great Britain, 1977, p. 90-113.
- ¹¹ J.A. González- Fernández. “Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnica Electroquímica” Impreso por Grafipren, S.A. ISBN 84-00-6990-0, Madrid 1989, p. 1-17, 106.
- ¹² P. R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, Ed. Mc Graw –Hill, Printed U.S.A., 2000, p. 13-16, 923-927.

-
-
- ¹³ G. Wranglen, "An Introduction to Corrosion and Protection of Metals", Ed. Chapman and Hall Ltd., Printed in Great Britain, 1985, p. 52-56,174-182,247-249.
- ¹⁴ Jean Chantereau, R. Laugier y R. Leluc. "Corrosión Bacterian". Ed. Limusa. 1985.
- ¹⁵ Silva, A.J., N., Tanis, J.N. Silva, J.O. Silva, R. A. 1986. "Alcohol Industry Biofilm and their effect on Corrosion of 304 Stainless Steel in Biologically Induced Corrosion" (S.C. Dexter ed). NACE 8. Internacional corrosión conference series, NACE, Texas 76-82.
- ¹⁶ Paul R. Puckorius y J. Maxey Brooke Associates, Evergreen, Tratamiento de aguas para el control de la Corrosión Inducida por microbios Vol. 701, No 48 p. 1-2
- ¹⁷ Hector A. Videla y Roberto C. Salvarezza, "Introducción a la Corrosión Microbiológica", Ed. Biblioteca mosaico, 1984, p. 83-102.
- ¹⁸ J. G. Stoecker, II. Cd., "A Practical Manual on Microbiologically Influenced Corrosion", vol. 2 (Houston, TX: NACE International. 2001, pp. 1.1. 7.4.
- ¹⁹ J. Luo, I. Vance. "MIC of Mild Steel in Oilfield-Produced Water" Corrosion/94. paper no. 265 (Houston, TX: NACE. 1994) p. 2-4.
- ²⁰ M. de Romero Z. Duque, O. de Rincón, O. Pérez. I. Araujo, A. Martínez, Corrosion /56. 8(2000): p. 867-876.
- ²¹ R. Javaherdashti, "Anti-Corrosion Methods and Materials", 46,3(1999)173
- ²² S. W. Borenstein, "Microbiologically Influenced Corrosion Handbook", Industrial Press Inc., Woodhead Publishing Ltd. 1994, 1 – 40.
- ²³ S. W. Borenstein, G. J. Licina, Corrosion/94, paper no. 611. NACE, Houston 1994.

-
-
- ²⁴ G. J. Olson, W. P. Iverson, F. E. Brinckman, "Symposium on Biological Processes Related to Petroleum Recovery", American Chemical Society, Seattle 1983, 769-772.
- ²⁵ P. Marcus y J. Oudar, "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice" Ed. Marcel Dekker, 1995, p. 457-462
- ²⁶ A.G. Wikjord, T. E. Rummery, F. E. Doerm and D.G. Owen, Corros. Sci. 20 (1980): pp. 651-671.
- ²⁷ P.H. Tewari and A. Campbell, Can. J. Chem. 57 (1979); pp. 188-196.
- ²⁸ M. E. Hines, P.T. Visscher, R. Devereux, "Manual of Environmental Microbiology", Ed. C.J. Hurst, R.L. Crawford, G. R. Knudsen. M.J. Mcinerney, L.D. Stetzenbach (Washington D.C : ASM Press. 2002), p. 427 – 438.
- ²⁹ D. H. Pope, R.M. Pope. "Guide for the Monitoring and Treatment of Microbiologically Influenced Corrosion in the Natural Gas industry", Gas Research Institute (G. R. I.) report GRI-96/0488, 1998.
- ³⁰ W. Iverson, Int. Biodeterior. Biodegrad. 27(2001): p. 63-70.
- ³¹ H. Videla, "Manual of Biocorrosion" (Boca Raton, FL: CRC Lewis Publishers 1996), p. 93.
- ³² Bergey's, "Manual of Determinative Bacteriology", Ninth Edition, Pag. 335- 339
- ³³ Baier R.E. Proceeding of the Third internacional Congress on Marine Corrosion and Fouling National Bureau of Standard, Gaithersburg MD 1972, p. 633-639.
- ³⁴ W. G. Characklis, "Fouling Biofilm Development", a process analysis, Biotechnol. Bioeneg., XXIII, 1923, 1981.
- ³⁵ J. W. Geesey, G.G., and Jones, P.A., 1987, "Bacterial Biofilms in relation to internal corrosion monitoring and biocides" Corrosion /87, paper no 57, NACE, Houston, TX reproduced with permission.
- ³⁶ C. G. Murger, "Marine and Offshore Corrosion Control", Past, Present and Future Corrosion, Paper No

549, NACE, 1993.

³⁷ F.L. LAQUE, Marine Corrosion, "Causes and prevention", J. Wiley and Sons, 1975, p. 95-163.

³⁸ Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), "Hydrogen Sulfide", Chemical and physical Information, CAS No 7783-06-4, Atlanta U.S.A. Junio 1999. p. 105- 107.

³⁹ J.L. Crolet , M.R. Bonis, Corrosion 56, 3(1997) 227.

⁴⁰ M.S. Cayard, and R.D. Kane; Corrosión 53,3 (1997) 227

⁴¹ Kane R.D., "Efects of H₂O on The Behavior of Engineering Alloys", A. Review of Literature and Experience, Hot topics Intercorr. - CLI International, Inc. 1999.

⁴² N. Seki T. Kotera, T. Nakasawa, "The Evaluation of Environmental Condition and the Performance of Line pipe Steels under Wet Sour Gas", Corrosion/82, Paper 82131 (Houston. TX : NACE, 1982).

⁴³ Ma H, Cheng X, Li G, Chen S, Quan Z, Zhao S, Niu L (2000), Corrosion/42, 1669

⁴⁴ S. Arzola-Peralta, J. Genesca-Llongueras, J. Mendoza-Flores and R. Duran-Romero: Proc. Conf. Corrosion 03, Houston, TX, USA, March 2003, National Association of Corrosion Engineers, Paper 3401.

⁴⁵ B.G. Pound, G.A. Wright, R.M. Sharp, Corrosion 45, 5(1989), p. 386.

⁴⁶ R.D. Kane, R.J. Horvath, M.S. Cayard editors, "Wet H₂S Cracking of Carbon Steels and Weldments", (Houston. TX : NACE, 1996).

⁴⁷ H. Vedage, T.A. Ramanarayanan, J.D. Mumford, S.N. Smith, Corrosion/49, 2(1993)114.

⁴⁸ E.F. Fryt, V.S. Bhide, W.W. Smeltzer, J.S. Kirkaldy, J. Electrochem. Soc. 126, 4(1979)683.

⁴⁹ Param H. Tewari, Allan B. Campbell, Can. J. Chem. 57(1979) p. 188.

-
-
- ⁵⁰ D.W. Shoesmith, T.E. Rummery, M.G. Bailey, D.G. Owen, *J. Electrochem. Soc.* (1980)p. 27.
- ⁵¹ B.G. Pound, M.H. Abdurrahman, M.P. Glicina, G. A. Wright, R.M. Sharp, *Aust. J. Chem.* 38(1985)1133.
- ⁵² S. N. Smith and E. J. Wright, *Prediction of Minimum H₂S Levels Required for Slightly Sour Corrosion* (Ed.), Houston, Texas (1994).
- ⁵³ A.G. Wikjord, T.E. Rummery, F.E. Doer, Owen, *Corr. Sci.* 20(1980) p. 651.
- ⁵⁴ D. R. Morris, L.P. Sampaleanu, D.N. Veysey, *J. electrochem. Soc.* 127,6 (1980), 1228
- ⁵⁵ F.H. Meyer, O.L. Riggs, Mc Glasson, J.D. Sudbury, *Corrosion* 14(1958) p. 69.
- ⁵⁶ F.A. Prange, *Corrosion* 6, Jan. (1950) p. 26.
- ⁵⁷ C.Milton, *Corrosion*/22, 7(1966) 191.
- ⁵⁸ R.A. Berner, *Amer. J. Sci.* 265(1967) p. 773.
- ⁵⁹ R.A. Berner, *Geochim. Cosmochim. Acta* 27(1963) p. 565.
- ⁶⁰ R.A. Berner, *J. Geol.* 72(1964) p. 293.
- ⁶¹ S. Takeno, H. Zoka, T. Niihara, *The American Mineralogist* 55, (1970)1639.
- ⁶² R. De Medicis, *Science* 170(1970) 1191.
- ⁶³ P.H. Tewary, M.G. Bailey, A.B. Campbell, *Corros. Sci* 19(1979)579.
- ⁶⁴ P. Taylor, *American Mineralogist* 65 (1980) 1026-1030.

-
-
- ⁶⁵ M.B.Kermany and D. Harrop, BP International, SPE 29784, 1995
- ⁶⁶ U. S. Office of Pipeline, “Accident Summary Statistics by Year”, U.S. Department of Transportation - 2006.
- ⁶⁷ L.J. Carter, “Costos de la corrosión”, Issues Sci. Technol. Rev., Vol. 94 p.p. 74 jan. Feb 1986, Bus. Week, 28, Apr. 20,1987
- ⁶⁸ Gasta Wraglen, “An Introduction to Corrosión and Protection of Metals”, Chapman and Hall, N,Y. 1985.
- ⁶⁹ Mandke, J. S., “Corrosion causes most pipeline failure in Gula of México”, Oil and Gas Journal, Oct 29, 40-44, 1990.
- ⁷⁰ C.P. Dillon, “Process Industries Corrosion”, B.J. Moniz and W.I. Pollock, eds. NACE, Houston,p.p. 6,7, 1986.
- ⁷¹ Yamamoto, K., “Technical Proposals to Prevent Material Failures And Accidents in Chemical Process Industries”, Corrosion/2006, Paper No. 06211, NACE Interna.
- ⁷² Bibb, M. “Bacterial corrosion in the South African power industry”., In S.C. Dexter (ed.) *Biologically Induced Corrosion*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1986, pp. 96-101.
- ⁷³ Jack, R.F.; Ringelberg, D.B.; White, D.C. Differential corrosion rates of carbin steel by combinations of *Bacillus* sp., *Hafnia alvei*, and *Desulfovibrio gigas* established by phospholipid analysis of electrode biofilm. *Corr. Sci.*, 33: 1843-1853, 1992.
- ⁷⁴ Booth, G.H. “Sulphur bacteria in relation to corrosion”., *J. Appl. Bacteriol.*, 27: 174-181: 1964.
- ⁷⁵ Flemming, H.-C., “Biofouling and microbiologically influenced corrosion (MIC)”, an economical and technical overview. In: E. Heitz, W. Sand and H.-C. Flemming (eds.) *Microbial Deterioration of Materials*, Springer, Heidelberg, 1996, pp. 514.

-
-
- ⁷⁶ Corrosion Source, "Introduction to Corrosion Kinetics" Consulta <http://corrosion-source.com/technicalibrary/corrdoctors/Modules/Kinetics>
- ⁷⁷ Galvele, R. J. Corrosión, E.V. Chesneau (Editor) Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Washington, D.C., U.S.A., 1979, p. 21- 25, 27-29
- ⁷⁸ J. Genesca- Llongueras "Técnicas Electroquímicas para el Control y estudio de la Corrosión", Primera edición, ISBN: UNAM 970-32-0540-2, UNAM, México D.F. 2002 p. 47-51.
- ⁷⁹ G. Wranglen, An Introduction to Corrosion and Protection of Metals, Ed. Chapman and Hall Ltd., Printed in Great Britain, 1985, p. 52-56, 174-182, 247-249.
- ⁸⁰ J. Mendoza –Flores, Kinetic Studies of CO₂ Corrosion Processes Under Turbulent Flow, Ph D. Thesis, UMIST, Corrosion and Protection Centre, Manchester, 1997.
- ⁸¹ F. Mansfeld, Z. Sun, E. Speckert, C.H. Hsu, " Electrochemical Noise Analysis (ENA) for Active and Passive Systems", Corrosion /2000, Paper No 418 (Houston. TX: NACE, 2000)
- ⁸² P. R. Roberge, R. D. Klassen, M. Tullmin, "Electrochemical Noise Analysis for Corrosivity Assessment", Corrosion /2000, Paper No 00281 (Houston. TX: NACE, 2000)
- ⁸³ Montard, R.L., Joseph, B., Dai X.D., " Interpretation of Electrochemical Voltage Noise in Corrosion of Mild and Stainless Steel", Washington University, St Louis Missouri.
- ⁸⁴ A. Legat., C. Zevnick, Corros. Sci. 35(1993) 1661.
- ⁸⁵ K. Hladky, J.L. Dawson, "Corrosion Monitoring using Low Frequency Electrochemical Noise", KH Design and Development (Electrochemical Corrosion Measurement and Control Consultancy), <http://www.khdesign.co.uk/noise/paper3.htm>
- ⁸⁶ Aranda López, Domínguez Cuanalo Jesús, "Protección anticorrosiva de tuberías usadas en el transporte

de hidrocarburos”, seminario sobre materiales para tuberías en la industria petrolera, JICA IPN.

⁸⁷ Mendoza R., Huante, J. Lugo G., Alvarez – Fregozo O. y A. Juárez Islas, “Development of an API 5L X-70 Steel Grade for Sour Gas Resistance Pipeline” J. of Materials Science and Performance, 8(5), 1999 pp. 549-555.

⁸⁸ Mendoza R., Huante, J. Alanis M., González- Rivera C. y Juárez Islas J. A., “Processing of Ultra Low Carbon Steel with Mechanical Properties Adequate for Automotive Applications in the As- Annealed Condition”, J. of Materials Science and Performance, 276(1-2), 2000 pp. 203-209.

⁸⁹ Hashimoto T. y Komiso Y. “Development of Low Pcm X-70 Grade Line Pipe for Prevention of Cracking During Girth Welding” Welding, Institute of Canada, Toronto.

⁹⁰ UAEM, F.C.Q. e I, Tesis “Resistencia a la Corrosión bajo Esfuerzo del acero microaleado para Tubería API X-80, en un medio de Hidrocarburos amargos”, octubre, 1994.

⁹¹ M.O. Speidel, in theory of Stress Corrosion Cracking Alloys, editado por J.C. Scully (NATO, Brusseles, Belgium, 1971)

⁹² NACE Standard TM0177-90, Item No 53040

⁹³ Preparing, Clearing and Evaluating Corrosion Test Specimens, G- 90 Annual Book of ASTM Standards, vol 3, 02, Pag. 15- 22.

⁹⁴ Keyser, Grinberg, Apuntes de Ciencia de los Materiales y Tratamientos Térmicos de los aceros, Guia de trabajos prácticos, Pag. 1-8

⁹⁴ Handbook of Microbiological Media, By Ronald M. Atlas, Edited by Lawrence C. Parks.

⁹⁶ Cappuccino Sherman, Microbiology Laboratory Manual, Edition Fifth, Experiment 2 pag. 13-26. Experiment 7 pag. 49-53.

-
- ⁹⁷ B. Alonso-Urmeneta, V. Aragón, J. A. Bengoechea, R. Díaz, C. Gamazo, Manual Práctico de Microbiología. 2º Edición MASSON, Cap. 1 pag. 7-18, Cap. 2 Pag. 23-45.
- ⁹⁸ ASTM, Designation : D993-58 (Reapproved 1979), Standard Test Methods for Sulfate-Reducing Bacteria in Water- Formed Deposits, Pag. 1174-1176.
- ⁹⁹ F. Widdel Arch Microbiología, 1983.
- ¹⁰⁰ N. Acuña and G. Hernandez Corrosion Resistente of UNS S3160 Stainless Steel in Gulf of Mexico. Corrosion Reviews, 16(4), 375(1998).
- ¹⁰¹ P. JAFFRE, Estudio de las características Electroquímicas de un acero inoxidable en función del tiempo de inmersión en agua de mar circulante. Reporte de Stage de DEA, 1994.
- ¹⁰² ASTM, Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications, STP 1277, pag. 1-15.
- ¹⁰³ S. Arzola, J. Mendoza-Flores, R. Duran Romero and Genesca, Electrochemical Behavior of API X-70 Steel in Hidrogen Sulfide Containing Solutions, Vol. 62 , No 5, 2006, pag. 433-438