



SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales

Tesis para obtener el grado Maestría en Ingeniería Metalúrgica

**“Estudio de la corrosión bacteriológica en ductos que
transportan hidrocarburos”**

Presenta:

Ing. Ana Lilia Pérez Flores

Director del Proyecto:

Dr. Jesús Gilberto Godínez Salcedo

MÉXICO, D.F.

DICIEMBRE 2012



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 06 del mes de Diciembre del 2012 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:
"Estudio de la corrosión bacteriológica en ductos que transportan hidrocarburos."

Presentada por la alumno:

PÉREZ

Apellido paterno

FLORES

Apellido materno

ANA LILIA

Nombre(s)

Con registro:

B	1	0	1	8	6	4
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director(a) de tesis

DR. JESÚS GILBERTO GODÍNEZ SALCEDO

DR. JORGE LUIS GONZÁLEZ VELÁZQUEZ

DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES

DRA. MANUELA DÍAZ CRUZ

DR. ÁNGEL DE JESÚS MORALES RAMÍREZ



ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DR. JOSÉ FEDERICO CHÁVEZ ALCALÁ

SECCIÓN DE ESTUDIOS
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE
DE PROFESORES
INVESTIGACIÓN

DR. ROGELIO SOTELO BOYÁS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 06 del mes de Diciembre del año 2012, el (la) que suscribe ING. ANA LILIA PÉREZ FLORES alumno(a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica, con número de registro B101864, adscrito(a) al SECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dr. Jesús Gilberto Godínez Salcedo y cede los derechos del trabajo titulado “ESTUDIO DE LA CORROSIÓN BACTERIOLÓGICA EN DUCTOS QUE TRANSPORTAN HIDROCARBUROS” al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones: dirl.metalurgia@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Nombre y firma del alumno(a)

Resumen

La corrosión es el deterioro o desgaste superficial de un metal al interactuar con su medio ambiente. Existen diferentes mecanismos por los cuales puede llevarse a cabo este deterioro, entre los que destaca el mecanismo electroquímico y dentro de éste, se encuentra la corrosión microbiológica; el cual es un deterioro del metal que ocurre como resultado de la actividad metabólica de organismos vivos, en este caso, bacterias.

En esta tesis se estudió el efecto de la corrosión microbiológica por bacterias sulfato-reductoras en ductos que transportan hidrocarburos bajo condiciones anaeróbicas mediante la caracterización de los productos de corrosión, por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB), así como el uso de técnicas electroquímicas como resistencia a la polarización y gravimétricas para la determinación de la velocidad de corrosión.

Se llevó a cabo comparando un acero API 5L grado X52 y X46, variando su tamaño de grano, de acuerdo a la clasificación ASTM, tamaño de grano fino y tamaño de grano grueso.

De acuerdo a investigaciones realizadas por el Grupo de Análisis de Integridad de Ductos (GAID) del Instituto Politécnico Nacional, en base a un estudio estadístico realizado 52 análisis de falla se detectó que la incidencia de corrosión microbiana se encuentra relacionada con el tamaño de grano, por lo que, se estudió un acero con diferente tamaño de grano y se analizó el efecto de la corrosión microbiológica y la velocidad de corrosión.

Los resultados de los experimentos llevados a cabo demostraron que existe una mayor tendencia a la corrosión microbiana en las muestras metálicas con un tamaño de grano fino.

La velocidad de corrosión se determinó por técnicas gravimétricas y se observó mayor corrosión en las muestras metálicas de grano fino.

A la muestra metálica inoculada se le realizó la fijación de materia orgánica para su observación al Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

Abstract

Corrosion is the deterioration or wear of a metal surface by interacting with their environment. There are different mechanisms by which this can be accomplished deterioration, among which the electrochemical mechanism within it, is microbiological corrosion, which is a deterioration of the metal that occurs as a result of the metabolic activity of living organisms, in this case, bacteria.

In this work we studied the effect of microbiological corrosion by sulfate-reducing bacteria in pipelines carrying oil under anaerobic conditions by characterizing corrosion products, by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM) as well as the use of as electrochemical techniques and polarization resistance for the gravimetric determination of the corrosion rate

Research by the Analysis Group Pipeline Integrity (GAID) of the National Polytechnic Institute, based on a statistical study 52 failure analysis revealed that the incidence of microbial corrosion is related to the grain size, so was studied steel with different grain size and analyzed for microbiological effect of corrosion and the corrosion rate

The results of the experiments carried out showed that there is a greater tendency to microbial corrosion in metallic samples with a fine grain size.

The corrosion rate was determined by gravimetric techniques and greater corrosion was observed in the fine-grained metallic samples.

CONTENIDO

0. Resumen. -----	4
0. Abstract. -----	5
Listado de Figuras. -----	7
Listado de Tablas.-----	8
Introducción -----	9
Objetivo. -----	8
Objetivos Particulares. -----	8
1 Marco Teórico. -----	11
1.1 Costo de la corrosión. -----	11
2. Antecedentes. -----	12
2.1 La Corrosión. -----	14
2.2 Mecanismo de Corrosión en el Hierro. -----	15
2.3 Como se detecta la corrosión. -----	16
2.4 Tipos de Corrosión. -----	18
2.5 Corrosión Inducida Microbiológicamente. -----	19
2.6 Mecanismo de Corrosión Microbiológica -----	21
2.6.1 Despolarización catódica por hidrogenasa. -----	22
2.6.2 Mecanismo King. -----	24
2.6.3 Despolarización Anódica. -----	24
2.6.4 Mecanismo en tres etapas. -----	25
2.7 Microorganismos relacionados con el proceso de corrosión. -----	27
2.8 Bacterias Sulfato Reductoras (BSR). -----	32
2.9 Método CordWisch. -----	32
3. Métodos y materiales. -----	34
3.1 Descripción del diseño y experimentación. -----	34
3.2 Preparación del medio de cultivo para BSR. -----	34
3.3 Procedimiento para la reducción del medio. -----	36
3.4 Preparación de los viales para inoculación. -----	36
3.5 Procedimiento para la esterilización de los viales para cultivo -----	37
3.6 Inoculación de viales para crecimiento microbiano. -----	37
4. Diagrama de Flujo. -----	38
5. Resultados y Análisis de Resultados. -----	39
6. Conclusiones. -----	56
7. Bibliografía. -----	58

Listado de Figuras

Fig. 1. El Impacto de la corrosión sobre la economía de EE.UU. -----	11
Fig. 2. Infraestructura de Almacenamiento y Transportación. -----	13
Fig. 3. Mecanismo de corrosión del Hierro (Fe). -----	16
Fig. 4. Esquema de la Corrosión del hierro por BSR. -----	23
Fig. 5. Mecanismo propuesto por King para BSR. -----	24
Fig. 6. Mecanismo de Corrosión microbiana propuesto por Romero. -----	26
Figura 7. Ciclo del azufre en la naturaleza. -----	29
Figura 8. Representación del ciclo del azufre con las transformaciones Biogeoquímicas. -----	29
Fig. 9. Carbón Orgánico como un donador de electrones para la reducción Microbiológica del sulfato. -----	32
Figura 10. Imágenes de las muestras estudiadas. -----	39
Figura 11. Metalografía del acero vista en microscopio óptico. -----	41
Figura 12. Microestructura del acero 1. -----	42
Figura 13. Tipo y forma de inclusiones del acero 2. -----	43
Figura 14. Microestructura Acero 2. -----	43
Figura 15. Curva de calibración de Sulfatos. -----	44
Figura 16. Determinación de la concentración de sulfatos.-----	45
Figura 17 Curva de calibración de sulfuros. -----	46
Figura 18. Cinética de crecimiento, determinación de sulfuros.-----	46
Figura 19. Cinética de crecimiento en acero 1, grano fino -----	47
Figura 20. Cinética de crecimiento en aceros y crecimiento microbiano.-----	48
Figura 21. Efecto de la corrosión en muestras de grano fino.-----	49
Figura 22. Efecto de la corrosión en muestra de grano grueso. -----	49
Figura 23 y 24. Presencia de bacterias sobre el acero.-----	51
Figura 25. Resultados de la velocidad de corrosión, por Rp.-----	52
Figura 26. Velocidad de corrosión en presencia de sulfato de sodio.-----	53
Figura 27. Pruebas aceleradas utilizando Agua de formación.-----	54
Figura 28. Imágenes en estereoscopio de las muestras metálicas Expuestas a corrosión microbiana. -----	55

Listado de Tablas

Tabla 1. Serie Galvánica para materiales en suelos neutros y Agua. -----	18
Tabla 2. Mecanismo de Despolarización catódica de corrosión metálica por BSR. -----	22
Tabla 3. Mecanismo de despolarización anódica por BSR. -----	25
Tabla 4. Reacciones de la primera etapa propuesto por Romero. -----	26
Tabla 5. Reacciones de la segunda etapa (9-15h). -----	26
Tabla 6. Reacciones de la tercera etapa (> 15h). -----	27
Tabla 7. Grupos de bacterias relacionados con el proceso de biocorrosión. -----	28
Tabla 8. Medio de cultivo para crecimiento microbiano de BSR. -----	35
Tabla 9. Reactivos para el ajuste de pH. -----	35
Tabla 10. Análisis químico Acero 1. -----	40
Tabla 11. Análisis químico Acero 2.-----	40
Tabla 12. Resultados Metalografía Acero 1. -----	42
Tabla 13. Resultados de la corrosión microbiana.-----	45
Tabla 14. Velocidad de corrosión por técnica gravimétrica. -----	50
Tabla 15. Velocidad de corrosión antes de la exposición microbiana.-----	52
Tabla 16. Velocidad de corrosión con sulfato de sodio.-----	53
Tabla 17. Pruebas aceleradas de Vcorr utilizando agua de formación.-----	54

Introducción

La corrosión microbiológica es el deterioro de un metal por un proceso de corrosión que ocurre directa o indirectamente como resultado de la actividad de organismos vivos. Estos organismos incluyen micro formas de vida como las bacterias, las cuales viven y se reproducen en medio con pH entre 0 y 11, y a temperaturas entre 30 y 180°F. Así, de esta manera, esta actividad biológica puede ser influenciada en una gran variedad de medios, incluyendo los suelos, el agua natural, el agua de mar, productos del petróleo como hidrocarburos.

Las instalaciones y tuberías de la industria petrolera pueden ser afectados por la actividad de bacterias, principalmente sulfato-reductoras. En investigaciones recientes, se ha aislado este tipo de microorganismos del interior de líneas que transportan hidrocarburos en la región marina. Estos microorganismos producen altas velocidades de corrosión sobre el acero y especialmente un proceso de corrosión localizada ^[1].

Las instalaciones y tuberías usadas en la industria petrolera son afectadas por la actividad de las bacterias reductoras del sulfato, ya que los hidrocarburos transportados y almacenados pueden contener agua libre de oxígeno proveniente de yacimientos subterráneos, la cual proporciona las condiciones y nutrientes apropiados para su desarrollo.

Dada la problemática los ductos que transportan hidrocarburos en Pemex, el objetivo de este trabajo fue el estudio y efecto de la corrosión microbiológica sobre un acero API 5L grado X52 con diferentes tamaño de grano a nivel laboratorio con bacterias sulfato-reductoras que son las responsables en su gran mayoría de los procesos de corrosión.

El agua de formación fue proporcionada por el Grupo de Análisis de Integridad de Ductos del Instituto Politécnico nacional proveniente de Veracruz; así como también las condiciones para llevar a cabo dicha investigación.

Objetivo

Caracterizar electroquímicamente y morfológicamente la superficie del acero tipo API 5L grado X52 debido al ataque microbiano del grupo de bacterias sulfato-reductoras en un medio de corrosión Salmuera tipo NACE 1D196 contaminada por hidrocarburos enriquecidos con nutrientes y biomasa.

2.1 Objetivos Particulares:

Caracterización del acero API 5L grado X52

- Análisis Químico
- Metalografía
- Determinación de la velocidad de corrosión antes de la exposición al medio contaminado con microorganismos.

Crecimiento Microbiano en salmuera tipo NACE 196 enriqueciendo con nutrientes.

Determinación de la velocidad de corrosión durante el crecimiento microbiano sobre la superficie metálica, 5 días de exposición.

Caracterización de los efectos de la actividad microbiana sobre la superficie del acero API 5L grado X52

- Microscopía óptica
- MEB

Calculo de la velocidad de corrosión por resistencia a la polarización del medio proporcionado para la inoculación y crecimiento de las bacterias sulfato-reductoras.

1. Marco Teórico

1.1 Costo de la Corrosión

La corrosión es un fenómeno natural que ocurre comúnmente y se define como el deterioro de un material (usualmente metal) o sus propiedades debido a la reacción con su medio ambiente. Al igual que otros fenómenos naturales como terremotos o graves alteraciones climáticas, la corrosión puede ocasionar peligrosos y costosos daños desde automóviles, aparatos eléctricos y sistema de tubería de agua potable, puentes, edificios, hasta ductos que transportan hidrocarburos.

Durante los últimos 22 años, EE.UU. ha sufrido 52 desastres incluyendo huracanes, tornados, tormentas tropicales, inundaciones, incendios, sequías y heladas, las pérdidas por éstos asciende a un poco más de 380 billones de dólares (un promedio de 17 billones de dólares al año. De acuerdo con el estudio actual en EE.UU. el costo directo de la corrosión metálica es de 276 mil millones de dólares sobre una base anual. Esto representa el 3.1% del producto interno bruto en EE.UU. (Fig.1). A diferencia de los desastres naturales, la corrosión puede ser controlada, pero a un costo. ⁽⁹⁾

Costo directo de la Corrosión: 276 mil millones de dólares (3.1% PIB USA)

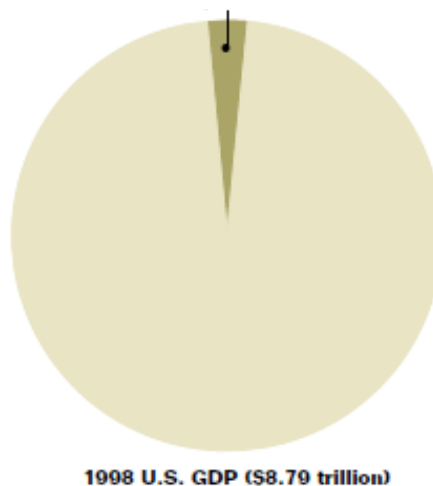


Fig. 1 El impacto de la corrosión sobre la economía de EE.UU.

En México, aún no se ha realizado hasta ahora un estudio que estime los gastos que representa las pérdidas por corrosión, sin embargo se calcula que el 20% del acero que se consume en México, es utilizado en reponer el material que se pierde por corrosión, es decir, 14 millones de toneladas que

consumimos durante el año de 2005, 2.8 millones de toneladas fueron utilizadas únicamente en reponer el material perdido por corrosión ⁽¹⁰⁾.

Se estima que los costos anuales de corrosión en México son de 25.2 millones de dólares, es decir, 3.0% del PIB (2006) ⁽¹⁰⁾

Los problemas derivados de la corrosión en diferentes sectores repercuten seriamente en el aspecto económico, su existencia en diversos procesos ha tomado tal importancia que ha originando estudios referentes a los costos económicos derivados de su presencia, como antecedente tenemos la pagina electrónica <http://www.corrosioncost.com> donde es posible encontrar reportes elaborados para el año 1998 acerca del costo que involucro el proceso de la corrosión en Estados Unidos de América, mismo que se evaluó en 26 sectores, significando un costo de 275.7 billones de dólares por año de los cuales el 12.8%, fueron localizados en el sector de producción y manufactura dentro del cual se involucran los procesos de: refinación del petróleo y la exploración-producción de petróleo y gas⁵.

Estos datos nos aportan información de otro punto de vista de la corrosión, en el cual no solo se concentra el impacto ambiental si no el impacto económico, mismo que puede dar un enfoque diferente y al mismo tiempo atribuirle mayor importancia al estudio de la biocorrosión, pues éste se encuentra íntimamente ligado al proceso de corrosión, ya que la corrosión existe no solo por reacciones químicas y electroquímicas si no que también se puede originar por productos del metabolismo microbiano.

Interpolando estos datos con la situación en México, específicamente en el sector petrolero a pesar de tener el estudio una antigüedad de 9 años, porque hay que recordar que en Estados Unidos existe una mayor inversión de capital enfocado a la protección y mantenimiento de infraestructura para el sector petrolero, situación en la que nos encontramos atrasados, por parte de PEMEX, además de que es de suponer que éste fenómeno es más frecuente en el país y por lo tanto representa un mayor costo, debido a que el país cuenta con condiciones climáticas que pueden influenciar en la incidencia de la biocorrosión en la enorme extensión de ductos que transportan hidrocarburos.

Para poder ligar el proceso de corrosión con el fenómeno de biocorrosión y poder utilizar estas cifras como una base en la importancia del estudio de éste proceso, se tiene reportado que, de 12 fugas en PEMEX debidas a corrosión mínimo una es por biocorrosión y en un caso extremo alrededor del 70% de fugas reportadas pueden estar íntimamente ligadas a la biocorrosión.

PEMEX cuenta con una red de 5,197 km de oleoductos, 8,835 km de poliductos y 77 terminales de almacenamiento y reparto y 15 terminales marítimas, los cuales transportan gas amargo, crudo, petróleo, etc.

La corrosión microbiológica, actualmente, está adquiriendo gran importancia. Se ha demostrado que los microorganismos han causado grandes problemas de corrosión, es una de las causas del deterioro de los ductos; una de las bacterias más importantes son las bacterias sulfato reductoras.



Fig. 2 Infraestructura de Almacenamiento y Transportación (Fuente: Pemex.com)

2. Antecedentes

2.1 La Corrosión

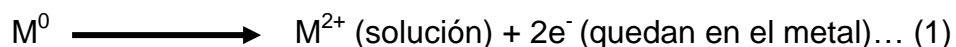
La corrosión es una disciplina que estudia el comportamiento de aleaciones de gran interés práctico, como pueden ser los aceros inoxidable, aceros comerciales, bronce, aluminio, latones, aleaciones de titanio, etc.

Es el proceso en el cual un metal se disuelve (o en términos más generales, se transforma en compuestos más solubles). Para que exista corrosión deben coincidir en el sistema:

- Un dador de electrones, en el caso de los materiales de ingeniería, un metal.
- Un aceptor de electrones, generalmente el oxígeno y menos frecuentes los protones disueltos (Hidrógeno disuelto).
- Un medio líquido conductor de corriente eléctrica. En caso práctico y de mayor interés (corrosión atmosférica) ese líquido, llamado electrolito, es el agua.

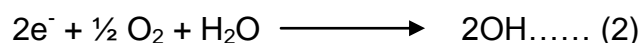
En el fenómeno de la corrosión los potenciales eléctricos de dos áreas continuas de una superficie metálica con un medio conductor interno, son las encargadas de otorgar el comportamiento a éstas áreas, siendo así que una actuará como anódica y otra como catódica, comportamiento que se asemeja a una celda electroquímica.

Las disoluciones metálicas toman lugar en el ánodo y en él se produce una oxidación (ganancia de cargas positivas, o, pérdida de electrones). Si M es un metal divalente:

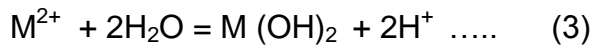


En un proceso posterior, el metal disuelto descompone al agua fijando oxhidrilos con formación de óxidos hidratados (hidróxidos poco solubles) y liberando protones, esto es, creando un medio ácido (el pH del electrolito puede llegar a ser tan bajo como 4) que favorece la posterior disolución del metal ya que esos protones son eficazmente aceptor de electrones.

La media reacción anterior necesita estar balanceada por un equivalente catódico, reacción que involucra la reducción de un electrón receptor, el oxígeno es el clásico cátodo como electrón receptor



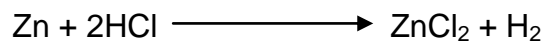
En general la media reacción puede describirse como:



$M^{2+} + 4H_2O = M(OH)_2 + 2H_3O^+$ ya que los electrones no pueden estar “libres”.

La combinación de los productos de la reacción anódica y catódica dan lugar a la presencia de hidróxidos y óxidos éstos últimos son característica de la oxidación metálica. La acumulación en la interfase metal-electrolito de los productos de esta reacción tienden a disminuir la velocidad del deterioro de la corrosión del metal.

La naturaleza electroquímica de la corrosión puede ser ejemplificada por el ataque del zinc por ácido clorhídrico. Cuando el zinc es colocado en una disolución ácida de HCl ocurre una fuerte reacción: El gas hidrógeno evoluciona y el zinc se disuelve formando una solución de cloruro de Zinc. La reacción es:



El ión cloro no está involucrado en la reacción

Existen diferentes reacciones catódicas que se encuentran comúnmente en el proceso de corrosión, dentro de las más comunes se encuentran:

La evolución del hidrógeno	$2H^+ + 2e \text{ ---- } H_2$
La reducción del oxígeno (soluciones ácidas)	$O_2 + 4H^+ + 4e \text{ ---- } 2H_2O$
La reducción del oxígeno (soluciones básicas o neutras)	$O_2 + 2H_2O + 4e \text{ ---- } 4OH^-$
La reducción de un ión metálico	$M^{3+} + e \text{ ---- } M^{2+}$

La evolución del hidrógeno es una reacción catódica común, ya que el medio ácido es frecuente. La reducción del oxígeno es muy común ya que cualquier solución acuosa en contacto con el aire es capaz de producir esta reacción.

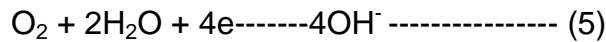
Las reacciones anteriores pueden ser usadas para interpretar virtualmente todos los problemas de corrosión

2.2 Mecanismo de corrosión en el hierro.

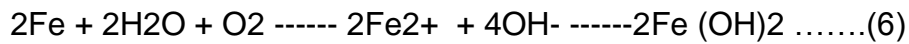
Consideremos que sucede cuando el hierro se encuentra inmerso en agua o agua de mar el cual es expuesto a la atmosfera. La reacción anódica es:



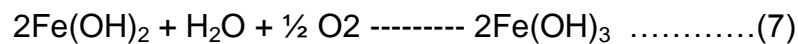
Ya que el medio es expuesto a la atmósfera, ésta contiene oxígeno disuelto. El agua y el agua de mar son cercanamente neutras, y así de esta manera la reacción catódica es:



Recuerde que los iones sodio y cloro no participan en la reacción, la reacción total puede ser obtenida por la suma de las reacciones 3.3 y 3.4:



El hidróxido ferroso precipita de la solución. Sin embargo, este compuesto es inestable en soluciones oxigenadas y es oxidado a una sal férrica:



Conocido como la Herrumbre (ver Fig. 2)

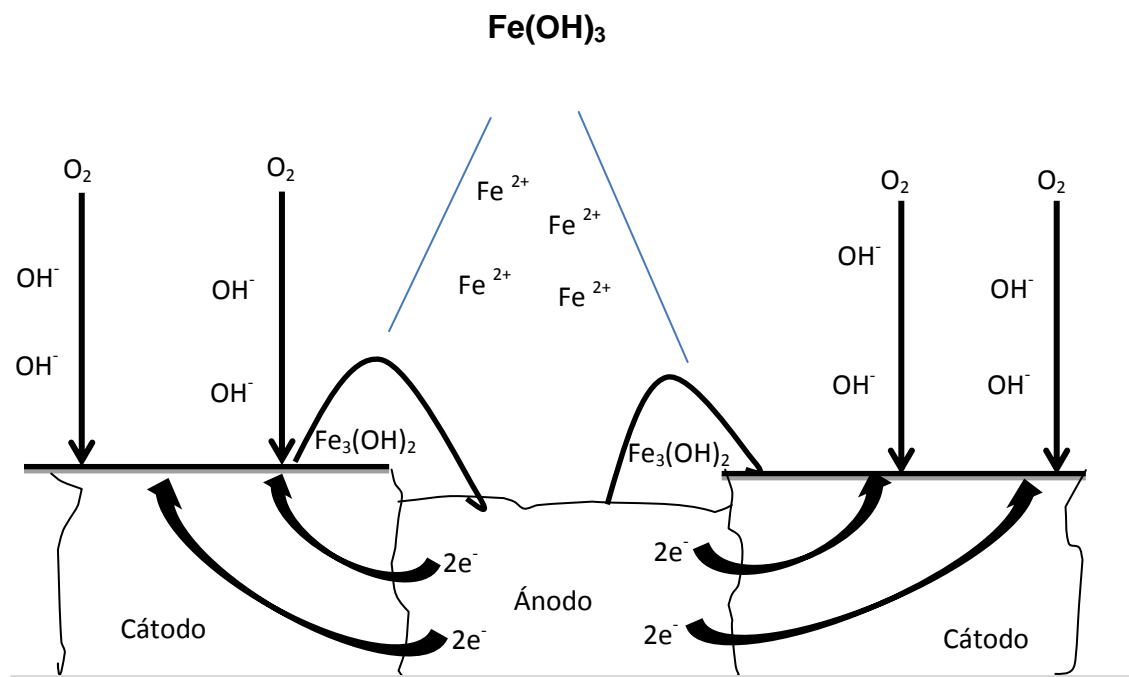


Fig. 3 Mecanismo de corrosión del Hierro (Fe)

2.3 Cómo se detecta la corrosión.

La naturaleza electroquímica proporciona oportunidades para detectar y mitigar la corrosión. Se pueden monitorear los voltajes y las corrientes asociadas con los procesos de corrosión.

Cuando una pieza metálica es colocada en un electrolito como la tierra, se desarrolla un voltaje a través de la interfase metal -electrolito debido a la naturaleza de los procesos de corrosión. Este voltaje no puede ser medido directamente, sin embargo puede ser medido con un multímetro para medir el voltaje entre los dos diferentes metales en la tierra. Además se puede medir la diferencia de potencial entre un metal y un electrodo de referencia, comúnmente llamada media celda. Este voltaje se refiere a un potencial de corrosión, potencial a circuito abierto o potencial natural para este metal en el medio en el cual es medido inicialmente.

Las medidas de potencial pueden ser utilizadas para estimar la resistencia relativa de diferentes metales en un medio de corrosión dado. Metales nobles como el oro (Au), y platino tienen potenciales más positivos y son más resistentes a la corrosión que los materiales ingenieriles como el acero y el Aluminio. Una serie galvánica es una lista de metales y aleaciones arreglada de acuerdo a su potencia de corrosión en un medio dado. La tabla 1 muestra una serie galvánica para metales y otros materiales en tierra y agua, indicando que el carbono tiene el potencial más positivo de los metales listados y el magnesio y Aluminio los potenciales más negativos.

Los potenciales medidos para los diferentes metales en una serie galvánica varían, dependiendo de la naturaleza del medio, pero la posición de los metales es similar para medios como la tierra y agua de mar.

Otro uso para las mediciones del potencial de corrosión es para establecer si la corrosión galvánica es probable que pueda ocurrir. Cuando dos metales son unidos en un medio dado, el metal más negativo (activo) de la unión metálica se convertirá en el ánodo en la celda de corrosión diferencial, y el más positivo (noble) se convertirá en el cátodo en la celda. En general, la severidad de la unión galvánica, incrementa tanto como la diferencia de potencial entre la unión metálica incrementa, a pesar de que este no siempre es el caso. La serie galvánica mostrada en la tabla 1 indica que, cuando el cobre es eléctricamente unido a un acero bajo carbono en tierra, el cobre se convertirá en el cátodo y el acero en el ánodo, acelerando así, la corrosión del acero.

La tabla 1 además muestra que el potencial del acero al bajo carbono puede diferir dependiendo de su superficie, si es una superficie limpia, o se encuentra recubierta. El potencial está en función de las propiedades del suelo, incluidas el pH, concentración de iones, oxígeno, etc.

Tabla 1 Serie galvánica para materiales en suelos neutros y Agua

Material	Potencial Volts (CSE) ^a
Carbono, grafito, coque	+3
Platino	0 a -0.1
Hierro fundido	-0.2
Cobre, latón, bronce	-0.2
Acero al carbono en concreto	-0.2
Plomo	-0.5
Hierro fundido (no grafitizado)	-0.5
Acero al bajo carbono (oxidado)	-0.2 a -0.5
Acero al bajo carbono (acabado espejo)	-0.5 a -0.8
Aluminio comercialmente puro	-0.8
Aleación de aluminio (5% Zn)	-0.8
Zinc	-1.1
Aleación de Magnesio (6% Al, 3% Zn, 0.15 Mn)	-1.6
Magnesio comercialmente puro	-1.75

La corriente medida, puede ser usada para detectar celdas de corrosión diferencial si el ánodo y cátodo son muy grandes. Estas grandes celdas creadas crean grandes líneas de corriente que pueden ser detectadas sobre el tubo o alguna otra estructura, a través de la Ley de Ohm ($V = IR$, donde V es el voltaje, I es la corriente y R es la resistencia) sabemos que el flujo de corriente en la tierra creará un gradiente de voltaje. Este gradiente puede ser detectado colocando un electrodo de referencia sobre el tubo y midiendo esta diferencia de potencial. El voltaje medido puede ser usado para indicar la dirección de la pila diferencial.

2.4. Tipos de Corrosión

Se puede clasificar a la corrosión por la forma en la cual es manifestada, la base para esta clasificación inicia con la apariencia del metal corroído. Cada forma de corrosión puede ser identificada por simple observación visual, sin embargo, algunas veces puede requerirse de microscopía óptica para un mejor análisis. Es recomendable realizar una inspección visual antes de someter a limpieza.

Se pueden distinguir dos tipos básicos de corrosión de acuerdo a su mecanismo de corrosión: Corrosión uniforme o ataque generalizado, corrosión galvánica, corrosión por fisuras, picaduras, intergranular, corrosión selectiva, corrosión erosión, corrosión por esfuerzos y corrosión inducida microbiológicamente (MIC) por sus siglas en inglés. El daño por hidrógeno, a pesar de que no es una forma de corrosión, frecuentemente ocurre como el

resultado de un ataque por corrosión. La corrosión microbiológica tiende a formar picaduras en el metal lo que da como resultado grandes problemas en los ductos. Un grupo de bacterias llamadas sulfato reductoras son siempre las responsables de estos problemas¹².

2.5 Corrosión Inducida Microbiológicamente

La corrosión microbiológica es el resultado de la presencia y actividad de microorganismos, incluidos hongos y bacterias. Jack y Col. (1996) reportaron que la corrosión microbiológica fue responsable del 27% de los depósitos de corrosión sobre el exterior de una tubería en One Survey de Nova Gas Transmission Ltd. Las siguientes declaraciones generales fueron tomadas directamente del Pope (1986):

1. Los microorganismos son pequeños (desde 0.2 hasta varios cientos de micrómetros en longitud y de 2 a 3 micrómetros de ancho), tienen la cualidad que les permite penetrar en fisuras y otras áreas fácilmente. Las bacterias y hongos pueden crecer en proporciones macroscópicas.
2. Las bacterias pueden ser movibles, capaces de migrar a condiciones más favorables o lejos de las condiciones menos favorables, esto es, hacia fuentes de alimentación o lejos de materiales tóxicos.
3. Las bacterias tienen receptores específicos para ciertos químicos los cuales les permiten buscar altas concentraciones de aquellas sustancias que puedan representar fuente de alimentación. Los nutrientes especialmente nutrientes orgánicos, son generalmente escasos en la mayoría de los ambientes acuáticos, pero las superficies incluidos los metales, adsorben estos materiales, creando áreas de relativa abundancia. Los organismos son capaces de encontrar y establecer ellos mismos estos sitios y encontrarán una ventaja distinta en tales medios.
4. Los microorganismos pueden soportar un amplio rango de temperatura (-10 a 99°C), pH (aproximadamente de 0-10.5) y concentraciones de oxígeno (0 a 100% atm).
5. Crecen en colonias lo que les ayuda a alimentarse entre sí y sobrevivir bajo las condiciones más adversas.
6. Se reproducen de forma muy rápida (se han reportado crecimientos hasta en 18 minutos).
7. Las células pueden ser ampliamente y rápidamente dispersadas por el viento, el agua, animales y otros medios, de esta forma el potencial para algunas células en la población alcanza los medios más favorables.
8. Muchas pueden adaptarse rápidamente para usar una amplia variedad de fuentes de nutrientes. Por ejemplo, las *Pseudomonas fluorescens*

pueden utilizar más de 100 diferentes componentes como única fuente de carbono y energía incluyendo azúcares, lípidos, alcoholes, fenoles, ácidos orgánicos y otros componentes.

9. Los microorganismos son resistentes a muchos químicos (antibióticos, desinfectantes, etc.) por la virtud de su habilidad a degradar esos químicos o por ser impenetrables debido a las características de su membrana, a la pared celular.
10. Muchos materiales forman polisacáridos extracelulares (capsulas o películas de lodo). El resultado de estos lodos es pegajoso y atrapa organismos y escombros (comida), resiste la penetración de algunos agentes tóxicos (como biocidas) u otros materiales (inhibidores de corrosión) y fija las células entre la fuente de los nutrientes (el fluido) y la superficie hacia para que estos materiales sean difundidos.
11. Muchas bacterias y hongos producen esporas las cuales son muy resistentes a la temperatura (algunas incluso resisten temperaturas de ebullición por más de una hora), ácidos, alcoholes, desinfectantes, aerosoles y muchas otras condiciones adversas. Las esporas pueden permanecer viables durante cientos de años y crecen cuando encuentran condiciones favorables. En el ambiente natural los microorganismos pueden permanecer largos periodos de conservación y disecación. Si las condiciones se alternan entre condiciones húmedas y secas, los microbios pueden sobrevivir en periodos secos, sin embargo crecerán sólo en ambientes húmedos.

Aunque la naturaleza electroquímica de la corrosión es válida para la corrosión microbiológica, la participación de los microorganismos en los procesos, sin embargo, introduce características únicas, siendo la más significativa la modificación de la interfase metal-disolución por la formación de biopelícula (*biofilm*).

La biopelícula afecta las interacciones entre la superficie metálica y el medio ambiente, no sólo en el biodeterioro de procesos como la biocorrosión, también en procesos aplicados al recubrimiento de materiales. De esta manera, la clave para la alteración de las condiciones en una superficie y conocer o inhibir la corrosión es la formación de la biopelícula. Puede ser considerada como un gel que contiene 95% o incluso una matriz de agua y exopolisacáridos (EPS) en los cuales las células orgánicas son detritos (materia muerta).

La formación de biopelículas sobre el metal es el resultado de una acumulación de procesos –no necesariamente uniforme en tiempo o espacio- que comienza inmediatamente después de la exposición metálica en la solución acuosa. Una película delgada (aproximadamente de 20-80 nm de espesor), debido al

depósito de iones orgánicos e inorgánicos o masa molecular relativa alta se forma como una primera etapa. La película inicial puede alterar las cargas electrostáticas y humectabilidad de la superficie metálica, facilitando de esta manera la colonización de bacterias. En corto tiempo (minutos u horas dependiendo del medio acuoso), se produce el crecimiento microbiano resultado del desarrollo de la biopelícula.

La colonización microbiana de la superficie del metal cambia drásticamente el concepto clásico de la interfase eléctrica comúnmente usada en corrosión inorgánica: Importantes cambios en el tipo y concentración de iones, valor de pH, potencial de oxido-reducción son inducidos por la biopelícula, alterando la conducta activa o pasiva de sustrato metálico y sus productos de corrosión, también como las variables electroquímicas para determinar la velocidad de corrosión. Los microorganismos influyen en la corrosión cambiando las condiciones electroquímicas en la interfase metal-solución. Estos cambios pueden tener diferentes efectos, que van desde la inducción de la corrosión localizada a través de un cambio en la velocidad de corrosión hasta una inhibición de la misma. Cualquier cambio biológico que facilite o impida una de las reacciones anódicas o catódicas del proceso de corrosión o que permanentemente separe sitios anódicos o catódicos, incrementará la corrosión¹³.

El papel de los microorganismos en los procesos de corrosión metálica ha sido conocido desde 1900's¹¹. La corrosión microbiológica es un gran problema en la industria del gas y del petróleo. En la corrosión microbiológica, el ataque por picaduras tiende a formar depósitos amargos y ocasionar fallas en los equipos y tuberías ocasionando grandes problemas en la industria del petróleo. Un grupo de bacterias llamadas sulfatoreductoras (BSR) son siempre las responsables de estos problemas¹².

2.6 Mecanismo de Corrosión Microbiológica

La corrosión microbiológica es un gran problema en la industria del gas y del petróleo. Un grupo de bacterias llamadas sulfatoreductoras (BSR) son siempre las responsables de estos problemas.

Las BSR son bacterias no patógenas y anaerobias, pero pueden actuar como un catalizador en la reacción de reducción de sulfato a sulfuro. Significa que ellas son capaces de hacer más severa la corrosión de los metales en un sistema acuoso produciendo enzimas, las cuales pueden acelerar la reducción del sulfato a H₂S. Sin embargo, para que pueda ocurrir esta reducción, tienen que estar presentes tres componentes:

- Sulfatos
- Electrones libres como una fuente de energía externa, y
- La temperatura del agua debe ser inferior a 65°C.

El acero al carbono y el acero inoxidable son los materiales mayormente explotados en la industria del petróleo y que se sabe, experimentan este tipo de corrosión.

Para conocer la corrosión inducida por las BSR, es necesario comprender los diferentes mecanismos propuestos desde 1934.

2.6.1 Despolarización Catódica por Hidrogenasa (1934)

Von Wolzogen Kuehr and Van der Vlugt, propusieron un mecanismo de corrosión inducido por BSR la cual es una despolarización a través de la oxidación del hidrogeno catódico como se establece en la teoría de despolarización catódica. Cuando un metal es expuesto al agua, este se polariza por la pérdida de iones positivos del metal (reacción anódica) los electrones libres reducen los protones derivados del agua (reacción catódica) en ausencia de oxígeno, para producir hidrógeno que habita sobre la superficie metálica y establecerá un equilibrio dinámico. Las bacterias reductoras del sulfato se espera consuman el hidrógeno formado (de acuerdo a la reacción 4 de la tabla (2)). De esta forma, la oxidación ocurre la oxidación del hierro. Este mecanismo incrementa las reacciones anódicas, por lo tanto la disolución del metal y como consecuencia FeS y Fe(OH)₂ como producto de corrosión formado.

Tabla 2. Mecanismo de despolarización catódica de corrosión metálica por BSR

Reacción anódica (1)	$4\text{Fe} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{e}^{-}$
Disociación de agua (2)	$8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{H}^{+} + 8\text{OH}^{-}$
Reacción catódica (3)	$8\text{H}^{+} + 8\text{e}^{-} \rightarrow 8\text{H} + 4\text{H}_2$
Oxidación del Hidrógeno (4)	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^{-}$
Precipitación (5)	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + 2\text{H}^{+}$
Precipitación (6)	$3\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_2$
Reacción Total:	$4\text{Fe} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeS} + 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^{-}$

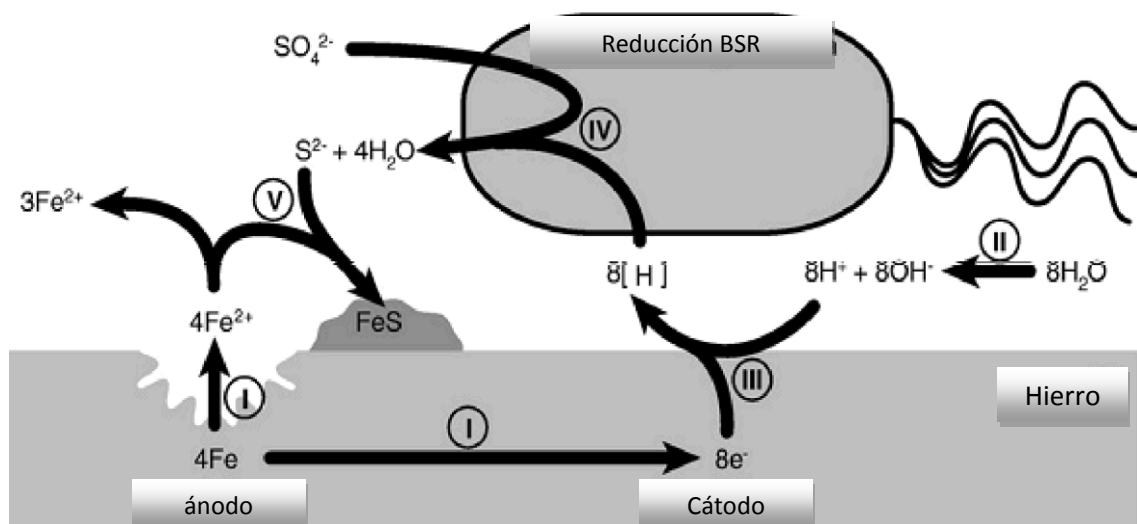


Fig. 4. esquema1 de la corrosión del hierro por BSR basada en reacciones sugeridas por la teoría de la despolarización catódica. I, Disolución del Hierro; II, Disociación del Agua; III, Reducción de protones; IV, reducción de la bacteria BSR y V, precipitación del sulfuro¹².

Iverson mostró que esta teoría es válida para corrosión por BSR de otros metales como el aluminio y sus aleaciones.

Los resultados experimentales con *Desulfovibrio* soportaron la teoría de la despolarización catódica.

El FeS formado por las BSR es factible en los aspectos termodinámicos. Estos productos de corrosión pueden acelerar la corrosión considerando las condiciones fisicoquímicas del FeS formado. La formación del FeS sobre la superficie metálica puede inducir a disminuir localmente el pH y romper así la película pasiva, lo que puede llevar a la activación de celdas de corrosión entre la superficie del acero como ánodo y el FeS como cátodo. Diversos factores no fueron considerados en la teoría clásica de la despolarización catódica clásica:

- a) El efecto del sulfuro, bisulfuro y H₂S producido a partir de la reducción del sulfato sobre la reacción anódica.
- b) El efecto del FeS sobre la reacción catódica.
- c) El efecto del sulfuro elemental a partir de la oxidación biótica o abiótica de sulfuro.

- d) Las variaciones en las condiciones ambientales entre las condiciones aeróbicas y anaeróbicas.
- e) La producción de otros metabolitos corrosivos.

Sulfuros de Hierro (Mecanismo King) (1971).

King y Miller propusieron que el FeS formado sobre la superficie metálica le tocaba el papel de absorber las moléculas de hidrógeno, por lo que el sulfuro podía ser producido. En esta situación donde el área cubierta por FeS se convierte en cátodo, mientras que la biopelícula se comporta como un ánodo por tanto, la velocidad de corrosión, será mayor. Una concentración de iones Fe^{2+} en la disolución llevará a un rompimiento de la película protectora formada, cuando la película se rompe la velocidad de corrosión se acelera en términos de la concentración del Fe^{2+} .

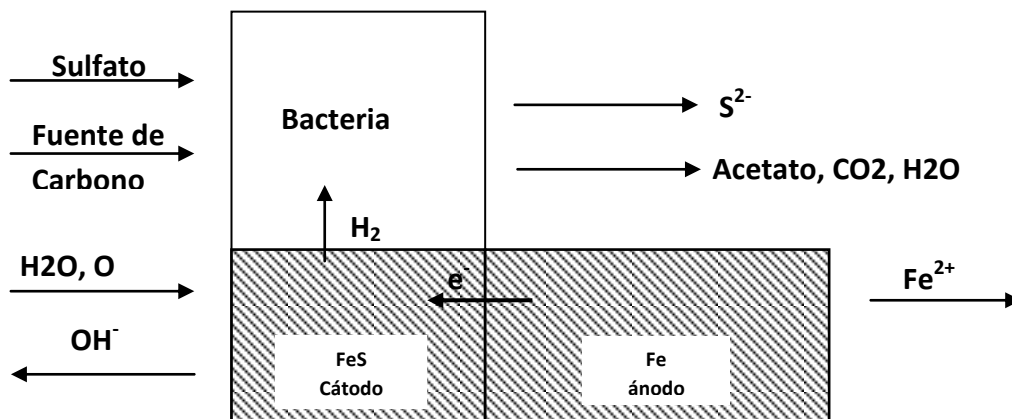


Fig. 5. Mecanismo propuesto por King para BSR

2.6.3 Despolarización anódica (1984)

Una despolarización anódica por la bacteria reductora del hierro ha sido objeto de una extensa investigación. De acuerdo con la tabla 3, la corrosión del hierro en un ambiente acuoso y anaerobio, los electrones generados a través de la reacción anódica del metal (reacción 1) y el H⁺ generado durante la disociación del agua (Reacción 2) con la combinación de estas dos reacciones se forma H₂ molecular (reacción 3). Este proceso es llamado despolarización catódica formando una capa protectora de H₂. El principal producto de

corrosión $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Cuando llega una BSR y reduce el sulfato a sulfuro por el consumo del H_2 la reacción (reacción 5) toma lugar. Esta disociación de H_2S (reacción 6) incrementa la concentración de H^+ cambiando la cinética de la reacción 3. Con la despolarización anódica en la reacción 7 se forma un nuevo producto de corrosión de FeS^{12} .

Tabla 3. Mecanismo de despolarización anódica por BSR

Reacción anódica (1)	$4\text{Fe} \longrightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{e}^-$
Disociación de Agua (2)	$8\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 8\text{H}^+ + 8\text{OH}^-$
Reacción catódica (3)	$8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \longrightarrow 8\text{H} + 4\text{H}_2$
Despolarización anódica (4)	$3\text{Fe}^{2+} + 6\text{OH}^- \longrightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_2$
Oxidación de Hidrógeno (5)	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$
Disociación de H_2S (6)	$\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{S}^{2-} + 2\text{H}^+$
Despolarización anódica (7)	$\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \longrightarrow \text{FeS}$
Reacción total	$4\text{Fe} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{FeS} + 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$

2.6.4 Mecanismo en 3 etapas (Mecanismo Romero) (2005)

Recientemente, Romero propuso un mecanismo para la corrosión inducida por Bacterias sulfatoredutoras en hierro, como se observa en la figura 3, este mecanismo se define por tres etapas. En la primera etapa (fig. 6) la adsorción de células de bacteria y productos de sulfuro de hierro toman lugar (tabla 4).

Una micro celda galvánica se forma a través del sulfuro de hierro y la superficie metálica lo que genera una permeación de hidrógeno.

Hay un equilibrio entre bacterias e inorgánicos en la segunda etapa (tabla 5). El metal se comporta ligeramente noble en esta etapa por el desarrollo de una película más densa de sulfuro de hierro y materia orgánica (biopelícula). La corrosión microbiana y la estabilización de esta película son las dos mayores ocurrencias en esta etapa.

En la tercera etapa (tabla 6) es controlada por un descenso en el pH ocasionado por las BSR sobre el acero en la presencia de HS^- . La bacteria sulfatoredutora reduce localmente a los productos de corrosión formados en la etapa 1 (Pirita y Mackinawita), los cuales producen una severa corrosión localizada caracterizada por conformaciones en grupo de picaduras y hoyos rodeando la picadura, por lo consiguiente, la separación toma lugar. Se supone que se genera corrosión galvánica entre el metal anódico y el metal catódico en

los productos de sulfuro de hierro, compuestos de pirita, mackinawita, esmitita, marcasita. En esta etapa las bacterias crecen exponencialmente 10^8 UFC/cm² que genera suficiente H₂S. De esta manera la corrosión se acelera sin la absorción de hidrógeno atómico. Podría ocurrir como se observa en la figura 6.

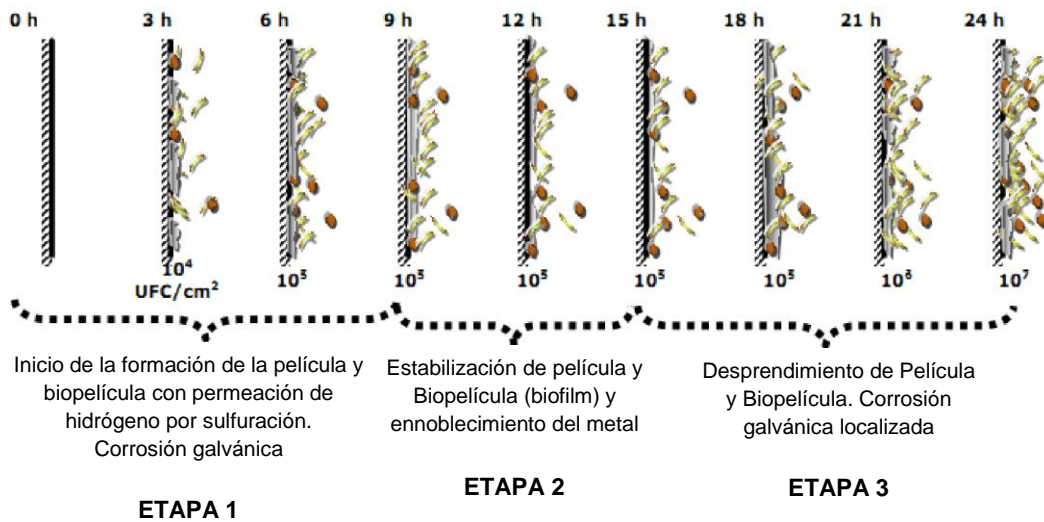


Fig. 6 Mecanismo de Corrosión microbiana propuesto por Romero.

Tabla 4. Reacciones de la primera etapa propuesto por Romero (3-9h)

$H_2S \longrightarrow HS + H^+$	
$Fe^{++} + HS \longrightarrow FeS_2 + H^+ + 2e^-$	
$FeS + HS \longrightarrow FeS_2 + H^+ + 2e^-$	
$3FeS + HS \longrightarrow Fe_3S_4 + H^+ + 2e^-$	
$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	
$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	(galvánico)
$Fe + HS \longrightarrow FeS + H^+ + 2e^-$	(microbiana)

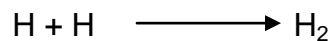
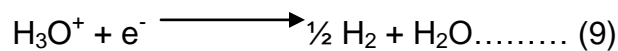
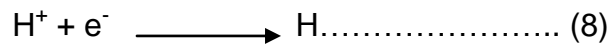
Tabla 5. Reacciones de la segunda etapa (9-15h)

$FeS_2 (C) \longrightarrow FeS_2 (O)$	
$Fe_3S_4 (R) \longrightarrow Fe_3S_4 (C)$	
$Fe^+ HS^- \longrightarrow FeS + H^+ + 2e^-$	(microbiano)
$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	

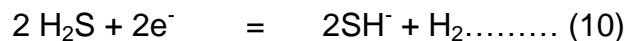
Tabla 6. Reacciones de la tercera etapa (> 15h)

$\text{FeS}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{FeS} + \text{HS}$
$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{e}^-$ (galvánico)
$\text{Fe} + \text{HS} \longrightarrow \text{FeS} + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (microbiana)
$\text{H}_2\text{S} + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$
$7\text{FeS} + \text{HS} \longrightarrow \text{Fe}_7\text{S}_8 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (microbiana)

Cuando el proceso ocurre bajo condiciones anaerobias la ecuación 5, puede ocurrir al reducirse el hidrogeno (Videla, 1996), como muestra la reacción 8 y 9:



La ecuación 4, puede transformarse en una ruta para consumo de electrones, estos electrones pueden ser utilizados por las BSR, produciendo reactantes catódicos a través de su actividad metabólica, como el H_2S , que a su vez puede reaccionar catódicamente como explica la ecuación 3.5.



Ésta reacción, determina las áreas catódicas y anódicas sobre la superficie del metal, premisa que sirve para entender de la importancia de las BSR en el fenómeno de la biocorrosión.

2.7 Microorganismos relacionados con el proceso de corrosión

De forma general se mencionan grupos bacterianos que participan en el proceso de la biocorrosión así como sus productos que afectan a las estructuras, ya que participan una gran diversidad de microorganismos de forma directa e indirecta.

Chanterau (1985), identificó y describió las bacterias que participan en la corrosión siendo éstas:

- Ferrobacterias
 - Familia Caulobacteriaceae

- Familia Siderocapsaceae
- Familia Chamydovacteriaceae
- Familia Crenothricaceae
- Sulfobacterias
 - Thiorhodaceae
 - Familia Chlorobacteriaceae
 - Familia Begiatoaceae
 - Familia Thiobacteriaceae
- Bacterias que oxidan el hidrogeno
- Bacterias carbonatorreductoras
 - Familia methanobacteriaceae
- Las bacterias sulfatoreductoras
 - Familia Spirillaceae

En la tabla 7 se citan algunos grupos de bacterias con su respectiva acción o reacción participantes en el proceso.

Tabla 7. Grupos de bacterias relacionados con el proceso de biocorrosión

Género o especie	Reacción química y/o efecto
Bacterias reductoras del sulfuro y del azufre	
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$
<i>Desulfovibrio</i> sp.	Corrosión de tubería de acero inoxidable
Bacterias oxidantes del sulfuro y del azufre	
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	$2\text{S}^0 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$
<i>Thiocapsa</i> sp.	Corrosión de tubería de acero inoxidable
Bacterias oxidantes o reductoras de hierro	
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	$4\text{Fe} + 2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ \longrightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
<i>Thiobacillus intermedius</i>	Corrosión de la superficie de hierro
<i>Sphaerotilus</i> sp.	Corrosión de acero al carbono
<i>Gallionella</i> sp.	Corrosión de tubería de acero inoxidable
<i>Siderocapsa</i> sp.	Corrosión de tubería de acero inoxidable
Bacterias oxidantes del manganeso	
<i>Leptothrix</i> sp.	$2\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$
Bacterias formadoras de hidrogeno	
<i>Clostridium</i> sp.	Ampollamiento por formación de hidrogeno

Videla (1996) menciona que varias de las bacterias relacionadas con el proceso de corrosión tienen una función en común: *forman parte del ciclo del azufre en la naturaleza* (figura 7).



Figura 7. Ciclo del azufre en la naturaleza. Fuente Videla (1996)

El ciclo del azufre está formado por dos tipos de reducciones (figura 7), que son llevadas a cabo por microorganismos capaces de reducir el sulfato de diferente forma:

- 1) **reducción asimilatoria.**- cuando el sulfato es usado como fuente de sulfuro para su reducción a ácido sulfhídrico (orgánico). En la reducción asimilatoria de sulfato, el H_2S formado se convierte inmediatamente en azufre orgánico bajo la forma de aminoácidos.
- 2) **reducción desasimilatoria.**- cuando el sulfato es usado como aceptor final de electrones en la respiración anaerobia produciendo ácido sulfhídrico que es eliminado al ambiente.

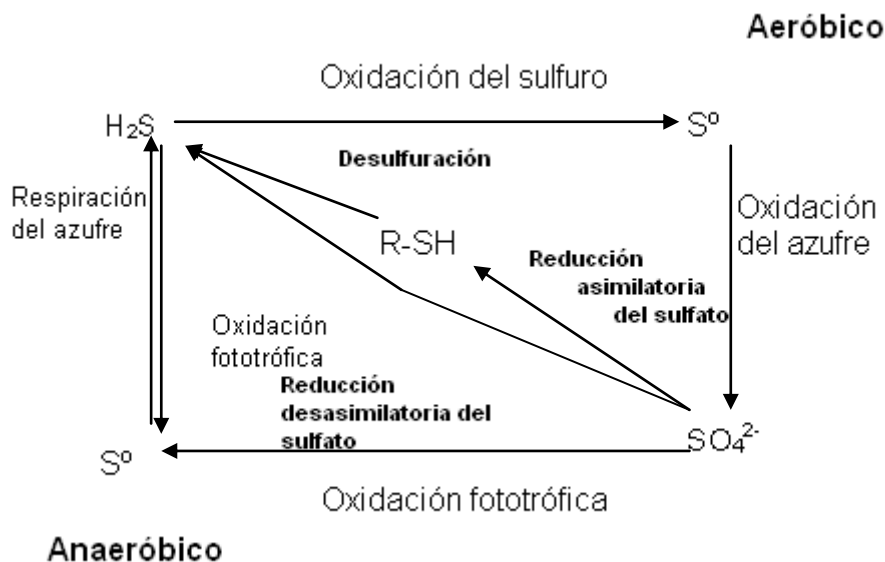


Figura 8 . Representación del ciclo del azufre con las transformaciones biogeoquímicas entre las formas oxidadas y reducidas del azufre. Fuente Atlas & col. 2002

Atlas (2002) explica que la reducción asimilatoria del sulfato (Fig. 8) puede ser llevada por muchos organismos, produciendo pequeñas concentraciones de ácido sulfhídrico, que se incorpora inmediatamente a los compuestos orgánicos, muchos organismos pueden utilizar los iones de sulfato como fuente del azufre que necesitan para sus proteínas y demás compuestos bioquímicos sulfurados y para el caso de la reducción desasimilatoria del sulfato y del azufre menciona que es llevada a cabo un grupo heterogéneo de bacterias y de arqueas encontradas también en ambientes termales con temperaturas de hasta 105° C, los cuales pueden metabolizar una variedad de compuestos que van desde el hidrógeno por la vía de fermentación orgánica, hasta el hexadecano, el tolueno y varios tipos de compuestos aromáticos, en general son grupos especializados.

Uno de los miembros del grupo de microorganismos que pueden llevar a cabo la reducción desasimilatoria del sulfato y muy conocidos como causantes de la biocorrosión son las Bacterias Sulfato Reductoras (BSR). Olliver (2005), dice que ellas pueden generar por arriba del 50% del total del proceso de la mineralización del carbón.

Esta reducción desasimilatoria es hecha principalmente por BSR que presentan una fosforilación anaeróbica oxidativa con el azufre elemental, sulfito o sulfato como aceptor terminal de electrones (Barton, 1995).

2.8 Bacterias Sulfato Reductoras

Las bacterias reductoras de sulfato comprenden varios grupos de bacterias que utilizan el sulfato como agente oxidante, reduciéndolo a sulfuro. La mayoría también pueden utilizar compuestos de azufre oxidados tales como sulfito y tiosulfato o azufre elemental. Es un metabolismo disimilativo de azufre puesto que no asimila ningún compuesto orgánico.

Las bacterias se tratan como un grupo fenotípico junto con bacterias reductoras de azufre. Se encuentran en varias líneas filogenéticas, tres de las cuales se incluyen en proteobacteria, todas en el subgrupo del delta:

Desulfobacterales

Desulfovibrionales

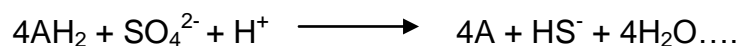
Syntrophobacterales

Un cuarto grupo incluye termófilos.

Las bacterias sulfato-reductoras desempeñan un papel importante en la corrosión inducida microbiológicamente (MIC), ya que acelera y/o promueve el proceso electroquímico en cualquier ambiente donde se presenten las condiciones favorables para el desarrollo de las mismas.

El mecanismo más conocido es la despolarización catódica propuesta por Von Wolzogen K. y Van Der Vlugt. Esta teoría establece que las bacterias sulfato-reductoras (BSR) utilizan el H^o de una superficie metálica polarizada catódicamente para su respiración anaeróbica a través del proceso desasimilatorio del sulfato (reducción del sulfato a sulfuro como vía energética).

Las bacterias sulfato reductoras (BSR), son un conjunto heterogéneo de bacterias y arquea, que en condiciones anóxicas, utilizan el sulfato como aceptor final de electrones, utilizando ácidos orgánicos, ácidos grasos, alcoholes e hidrogeno molecular como donadores de electrones. (Chantereau, 1985) y compuestos orgánicos o el hidrogeno como donador de electrones (AH₂), de acuerdo a la siguiente reacción.



La capacidad de utilizar sulfato como aceptor de electrones para procesos que generan energía implica una reducción de SO₄²⁻ a gran escala y está limitada a las BSR. (Chantereau, 1985)

Videla (1996), considera a las BSR como un grupo taxonómico de bacterias diverso, relacionado por su aspecto fisiológico.

Taxonómicamente las BSR son clasificadas en dos géneros debido a su fisiología:

- *Desulfovibriu.*- bacterias no esporuladas, integrada por siete especies, son estrictamente anaerobios, su fuente de carbón esta limitada a lactato, piruvato y malato, tienen forma de bastones redondos, sigmoideal o formas de espiral. crecen entre los 25 y 44^o C y un rango de pH de 5.5 - 9.0 con un optimo de 7.2
- *Desulfotamaculum.*- bacterias esporuladas, integrada por cinco especies, son estrictamente anaerobios, pueden existir como células solas ó en forma de cadenas cortas, algunas especies como *Desulfotamaculum nitrificans* es termofílico con un optimo de temperatura de 55^o , aunque los límites máximos de temperatura se encuentran entre 65-70^a C, la existencia de estas BSR tienen un particular relación con la inyección de agua para la recuperación secundaria, estos microorganismos causan graves problemas de biofouling y corrosión en las líneas de inyección de agua.

Las BSR, son bacterias heterotróficas, que por lo tanto requieren de una fuente externa de energía para su metabolismo, de la Fig.9 observamos que esa energía es provista por la reducción del sulfato a sulfuro, en donde el sulfato remplace al oxígeno como aceptor final de electrones.

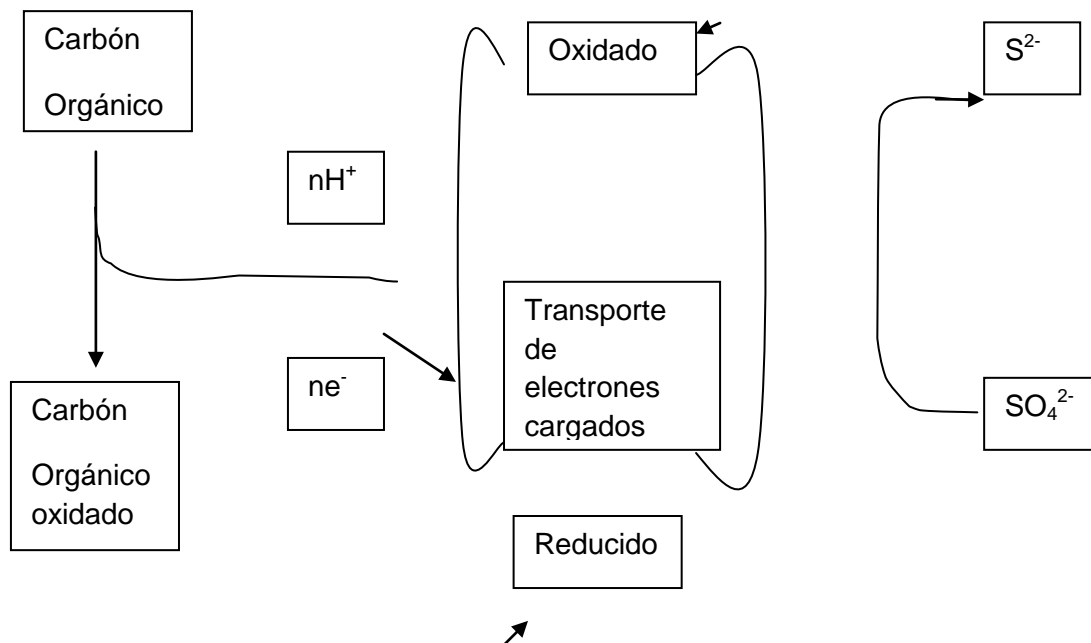


Fig. 9. Carbono Orgánico como un donador de electrones para la reducción microbiana del sulfato. Fuente en Videla (1996)

Las bacterias sulfato-reductoras son difíciles de cultivar y enumerar por lo que se requieren medios de cultivo complejos.

Estos microorganismos crecen bajo condiciones anóxicas (ausencia de oxígeno) con potenciales redox entre -100 y -250 mV. Existen diferentes medios selectivos para su cultivo, aunque generalmente se prefiere el medio API RP-38. El crecimiento de las BRS en este medio se detecta por la producción de H₂S, que junto con el hierro presente en solución se forma un precipitado de sulfuro de hierro, confiriéndole un color negro a los cultivos positivos.

2.9 Método Cordwisch.

Este método permite un análisis cuantitativo de las trazas de sulfuro disuelto a bajas concentraciones de microlitros por litro. Ya que esta reacción se desarrolla en un tiempo alrededor de 20 minutos, la presencia de sulfuro disuelto en cultivos de bacterias sulfatoreductoras (BSR) se demuestra rápidamente por su precipitación coloidal como CuS en presencia de sulfato de cobre reactivo¹⁶.

2.10 Velocidad de Corrosión por Técnica de Inmersión

El método más convencional para medir la velocidad de corrosión en este tipo de microorganismos es el gravimétrico. En este medio se exponen cupones metálicos de peso y área conocidos, previamente pulidos y desengrasados, en

un medio selectivo a las temperaturas y condiciones adecuadas (p. ej. No oxígeno para microorganismos anaerobios). La tabla 4 presenta la composición base del medio API- RP 38.

Al finalizar el tiempo de exposición se eliminan de los cupones metálicos las biopelículas formadas durante la incubación y los productos de corrosión, a fin de determinar la pérdida de peso y calcular la velocidad de corrosión que normalmente se expresa en milésimas de pulgada por año (mpy), suponiendo una corrosión uniforme. Para esto se puede utilizar la siguiente ecuación:

$$\text{mpy} = 534 W / D A t$$

Donde:

mpy = velocidad de corrosión en milésimas de pulgada por año

W = pérdida de peso (mg)

D = densidad del material (7.87 g/cm³ para el Fe)

A = área del cupón de corrosión (pulgadas cuadradas)

t = tiempo de exposición (h)

3. Métodos y Materiales

Para la experimentación que se llevaron a cabo las siguientes etapas:

3.1 Descripción del diseño y experimentación.

- *Selección del acero.* Dada la problemática que presentan los ductos que transportan hidrocarburos, el acero sujeto a estudio en este trabajo es un acero API 5L grado X52 por ser el más utilizado.
- *Caracterización del acero API 5L grado X52.* Parte del desarrollo experimental consiste en caracterizar el acero, tal caracterización incluye el análisis químico y microscopía óptica antes de que el metal sea expuesto a las condiciones seleccionadas para inducir la corrosión bacteriana, ya sea mediante la preparación de los medios de cultivos o los medios que proporcione el grupo de análisis de integridad de ductos del instituto politécnico nacional.
- *Selección de los medios de cultivo (BRS).* Este procedimiento puede ser de acuerdo a lo investigado en estudios anteriores o el proporcionado por el grupo de análisis de integridad de ductos del instituto politécnico nacional, que puede proporcionar el cultivo, así como las condiciones de pH, temperatura, medio y tiempo de exposición.
- *Pruebas de exposición.* Estas estarán en función de la información proporcionada por el grupo de análisis de integridad de ductos o de investigaciones anteriores.
- *Caracterización de los productos de corrosión y de las muestras expuestas.* Esto será en función de las pruebas determinadas tales como: Microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, pruebas electroquímicas para determinar la velocidad de corrosión.

3.2 Preparación del Medio de cultivo para el crecimiento microbiano de bacterias sulfato-reductoras

Material:

- Matraz Erlenmeyer 1000 mL
- Vasos de precipitados 100 mL, 250 mL
- Probeta graduada 10 y 100 mL
- Parrilla de calentamiento
- Línea de gases Especiales (Nitrógeno)
- Medidor de pH

- Electrodo de Vidrio
- Disoluciones buffer de referencia pH 4 y pH7
- Termómetro de líquido en vidrio
- Pipetas volumétricas
- Jeringas 1mL
- Tubos de Ensaye
- Alcohol, acetona y agua destilada
- Viales de 60 mL
- Pinzas de sujeción
- Guantes de látex
- Autoclave
- Mechero Bunsen

Tabla 8. Medio de cultivo para crecimiento microbiano de BSR

Cloruro de Magnesio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Marca y Pureza
Cloruro de Magnesio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	
Cloruro de Sodio (NaCl)	
Cloruro de Amonio (NH_4Cl)	
Fosfato de potasio monobásico (KH_2PO_4)	
Fosfato de potasio dibásico (K_2HPO_4)	
Sulfato de Sodio (NaSO_4)	
Ácido Láctico	
Keroseno, relación 9:1	

Tabla 9. Reactivos para el ajuste de pH

Hidróxido de Sodio (NaOH), 0.1 N
Ácido clorhídrico (HCl), 0.1 N

3.3 Procedimiento para la reducción del medio

- Se preparó la disolución de acuerdo al medio de cultivo antes descrito, se inició con el ácido láctico y se ajustó el valor de pH a 7.8
- Se esperó un par de horas para permitir la disociación del ácido Láctico en la disolución y se volvió a ajustar el valor de pH a 7.8.
- En un matraz Erlenmeyer se vació la disolución antes preparada y se marcó la línea de aforo. En otro matraz se vertió agua destilada y se marcó el aforo.
- Se Cubrió ambos matraces con papel aluminio y se hervió en parrillas de calentamiento cada matraz por separado hasta reducir la mitad del volumen marcado inicialmente.
- Una vez reducida la mitad del volumen, se apagaron ambas parrillas, se retiraron de las mismas y se comenzó a enfriar ambos matraces con Nitrógeno.
- Una vez que se enfriaron ambos matraces con nitrógeno el matraz que contiene el medio de cultivo se aforó con el agua destilada antes enfriada.
- Una vez transferida el agua destilada, el burbujeo de nitrógeno se apagó.

Nota Importante: En todo momento se mantuvo el burbujeo de nitrógeno en ambos matraces. Cuando el agua destilada se utilizó para el aforo del medio de cultivo, se dejó de burbujear el nitrógeno.

3.4 Preparación de los viales para inoculación

- Una vez reducido el medio (eliminación del oxígeno), se transfirieron cuidadosamente 30 mL a cada vial utilizado; en todo momento el burbujeo del nitrógeno fue constante
- Se agregaron 3 mL de keroseno a cada vial, el burbujeo de nitrógeno se mantuvo constante durante esta operación.
- Se colocó el tapón de plástico
- Se colocó el anillo metálico con pinzas, en todo momento se evitó el paso del oxígeno a los viales utilizando el burbujeo continuo de nitrógeno durante cada etapa.
- Se prepararon viales con soluciones de Hidróxido de sodio y ácido clorhídrico para llevarlos a esterilización para su posterior utilización.

3.5 Procedimiento para la esterilización de los viales preparados para el crecimiento microbiano.

- Una vez que fueron sellados los viales se colocaron en autoclave para esterilizar los mismos.
- Se agregó agua suficiente en autoclave y se colocó la base de la misma para colocar los viales preparados dentro de la misma.
- Fue sellada perfectamente y se colocó bajo un mechero Bunsen hasta alcanzar las siguientes condiciones: 120°C y 15 lb de presión.
- Se mantuvieron estas condiciones de operación durante 20 minutos.
- Pasado este tiempo, se apagó el mechero Bunsen, se espero hasta enfriar.
- Se retiró la tapa de autoclave y se retiraron los viales para su inoculación.

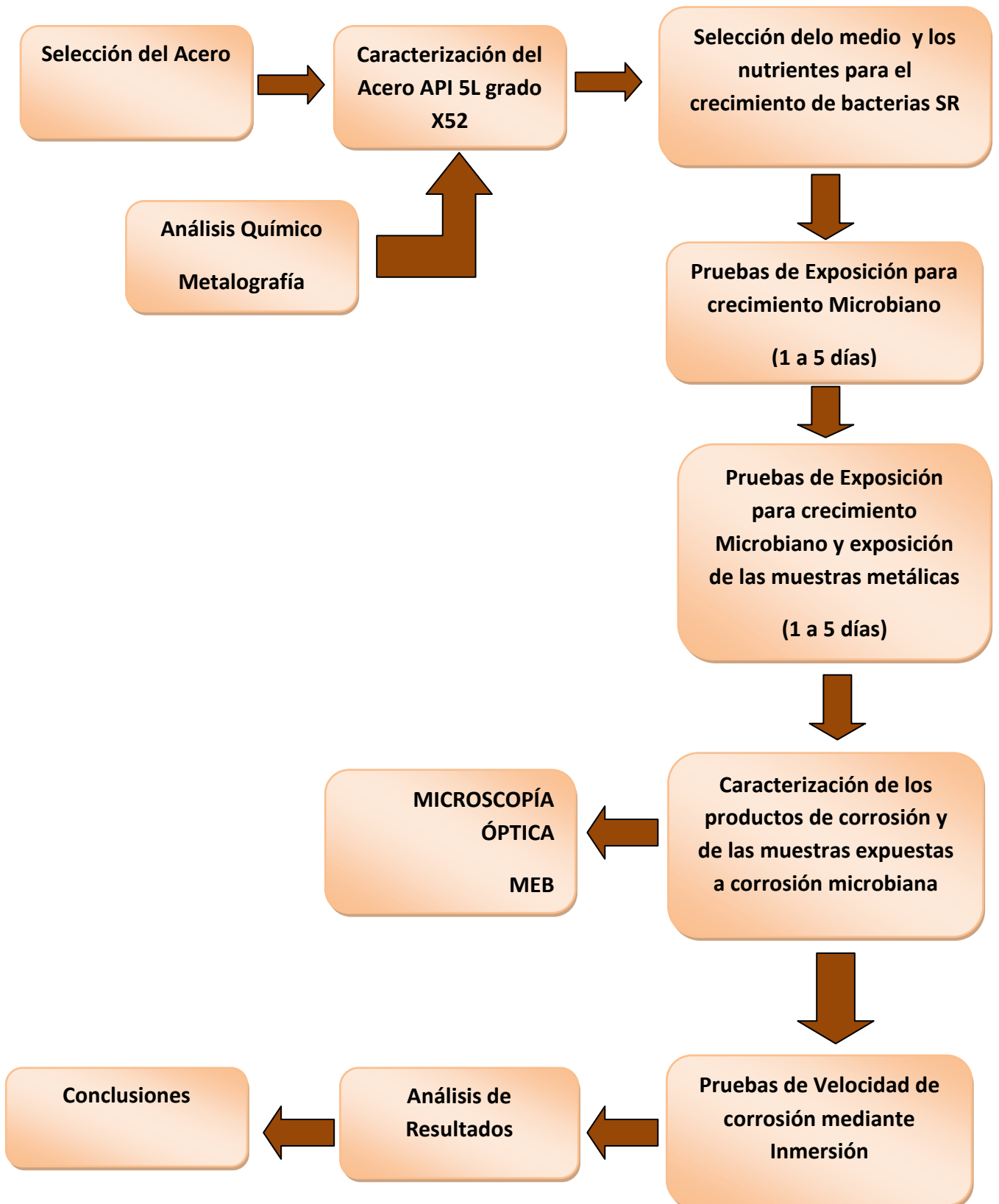
3.6 Inoculación de viales para crecimiento microbiano

- Se limpió perfectamente el lugar de trabajo, empezando por limpiar con jabón y agua destilada, posteriormente con alcohol pasando ligeramente fuego sobre el área de trabajo. Esta operación fue de extremo cuidado debido a la peligrosidad y riesgo.
- Se prendió un mechero Bunsen, el cual se mantuvo durante todo el proceso de inoculación.
- Se sacrificó un vial para determinar y, en su caso ajustar el pH utilizando los viales preparados y estériles de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico.
- Se contaron con mucho cuidado y precisión utilizando una aguja de 1mL el número de gotas, utilizadas.
- Una vez determinadas el número de gotas y/o mL utilizados, se inyectaron en cada vial preparado para realizar el ajuste de pH en todos los viales preparados para su inoculación.
- Una vez que se realizó el ajuste de pH, se tomó 1mL del Agua de pozo proporcionada por el Grupo de Análisis de Integridad de Ductos con una jeringa estéril y se inyectó con esta cantidad a cada uno de los viales preparados para el crecimiento microbiano.
- Una vez inoculados los viales con los microorganismos, fueron colocados en la incubadora durante 15 días.

Pasado el tiempo de incubación, se realizó la prueba de Cord-Ruwisch para la determinación de sulfuros. El cual consiste en leer estequiométricamente el sulfuro de cobre formado por la precipitación del sulfuro disuelto producto de las BSR.

Se transfirieron 4 mL de disolución de Sulfato de cobre-HCl y se agregó 0.1 mL de cada muestra del vial, posteriormente se leyó en un espectrofotómetro a una longitud de Onda de 480 nm.

4. Diagrama de Flujo



5. Resultados y Análisis de Resultados

5.1 Características de las muestras

Acero 1

Es un tramo de tubo, que fue retirado de la línea LDD Papan 13 de 4" D.N. por presentar fuga a través de un orificio que atraviesa todo el tubo. Se encuentra soldado a un codo de 45, que a su vez esta soldado a la línea de conducción. Las medidas significativas del tramo son las siguientes: 10.16 cm (4") de diámetro, espesor de pared de 6 mm (0.236") y largo de 51 cm. Se observa una pérdida de metal desarrollada en la pared interna, caracterizada por la formación de picaduras.



Acero 2

La muestra proporcionada para este estudio es una sección de tubo de acero al carbono de 4" D.N. la cual forma parte de la línea Gasoducto ERG Zacate 1-A planta de compresión Sierrita Cuervito.



Figura 10. Imágenes de las muestras estudiadas (Cortesía GAID 2012)

5.2 Resultados Análisis químico y Metalográfico

Para el análisis químico, las muestras del acero fueron cortadas de las piezas proporcionadas de la figura 10, para cada acero sujeto al estudio.

Mediante corte con segueta en un banco mecánico, se obtuvo rebaba de cada acero.

Se pesó aproximadamente 1.5g, y se realizó la identificación para cada material una vez obtenida la rebaba.

Se proporcionaron las muestras al laboratorio de Análisis Metalúrgicos para la determinación y cuantificación de los elementos por espectrometría y métodos gravimétricos.

Fueron proporcionados los resultados del Análisis para cada acero que denominaremos Acero 1 y Acero 2

Tabla 10. Análisis químico Acero 1

Elemento	C	Mn	S	P	Si
Acero 1	0.25	0.96	0.020	0.014	0.21
API 5L	0.28	1.40	0.030	0.030	---
Grado X52	máximo	máximo	máximo	máximo	

Tabla 11. Análisis químico Acero 2

Muestra	C	Mn	S	P	Si
Acero 2	0.0302	0.597	0.005	0.012	0.194
API 5L grado X52	0.28 Máx.	1.30 Máx.	0.030 Máx.	0.030 Máx.	-

Los resultados obtenidos mediante el Análisis químico realizado a cada muestra de acero se encuentran dentro de la especificación. Estos resultados fueron comparados con lo especificado en el documento API 5L 2000.

Resultados de la metalografía

Para la realización de la metalografía se obtuvieron muestras de los aceros observados en la figura 10.

Se cortaron muestras de aproximadamente 1 cm en un tornillo de banco mediante corte manual con segueta.

Las muestras fueron montadas en baquelita la manipulación durante el desbaste empleando lijas de Carburo de Silicio (SiC) en grados de 100, 220, 300, 400, 600, 1200 2000.

Fueron pulidas hasta lograr el acabado a espejo necesario para la revelación de la estructura mediante ataque electroquímico y su posterior observación microscópica.

Acero 1

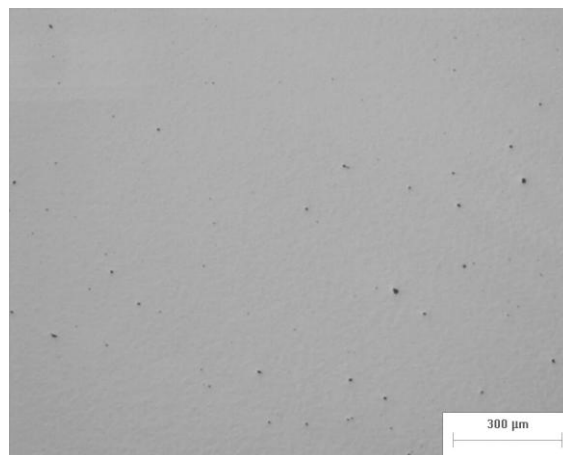


Figura 11. Metalografía del acero 1 vista en microscopio óptico, 10x

Para revelar la microestructura, se atacó químicamente utilizando el reactivo Nital 3 y se observaron en el microscopio metalográfico con la técnica de campo claro

La microestructura de la muestra, se encuentra constituida por una matriz ferrítica principalmente con colonias escasas de perlita laminar y tipo de grano dúplex.

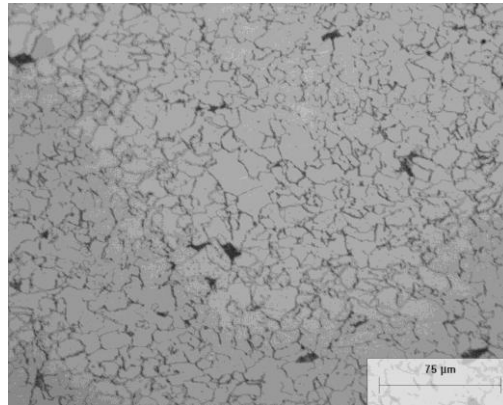


Figura 12. Microestructura del acero 1, matriz ferrítica con pocas colonias de perlita laminar. Vista a 50X

Tabla 12. Resultados de la metalografía Acero 1

	Dirección	Fracción Volumen de inclusiones	Tipo de inclusión	Ferrita (%)	Perlita (%)	Tamaño de grano ASTM
ACERO 1	LS	0.11	D	97.03	2.97	9.5
ACERO 2	LS	0.67	A	77.67	22.32	8

El tamaño de grano es la relación existente entre la velocidad de crecimiento G y la nucleación N .

Cuando se forman muchos núcleos, el metal que se obtiene poseerá una estructura de grano fino¹⁷.

Los resultados del grano se denominan *grano fino*, como podemos observar en la figura 12 y de acuerdo a la clasificación ASTM.

Resultados de la metalografía Acero 2

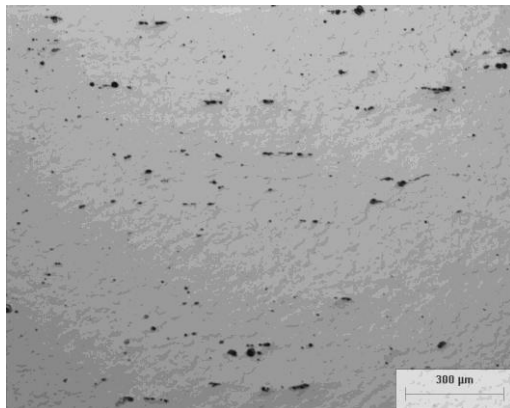


Figura 13 Tipo y forma de las inclusiones no metálicas del acero.100X.

Para revelar la microestructura, la muestra se atacó químicamente con el reactivo Nital 3 (10% vol. de ácido nítrico aforado en metanol) y se observó con microscopio metalográfico utilizando la técnica de campo claro.

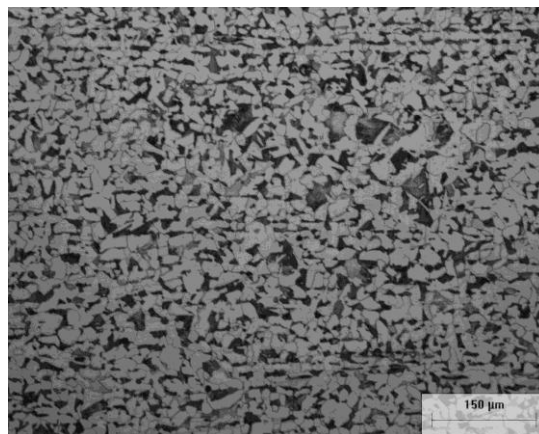


Fig. 14. Microestructura de Acero 2 con Nital 3%, 200X

En la figura 14 se observa la microestructura en la sección transversal de la sección de tubo fallado; se encuentra constituido por una matriz ferrítica con colonias de perlita laminar bandeada. La microestructura es típica de un acero bajo carbono con tratamiento térmico de normalizado.

Cuando el número de núcleos formados es pequeño, el metal tiene una estructura de grano grueso, como podemos observar en la figura 14 y de y la tabla 12 para acero 2.

5.3 Resultados para cinética de crecimiento Microbiano

Para el crecimiento microbiano, se realizaron cinéticas de crecimiento, donde se puede observar la reducción del sulfato presente en la salmuera (tabla 8) como se describió en el mecanismo de la corrosión microbiana

Obtención de las curvas de Calibración

Para la determinación de la cinética microbiana se realizaron determinaciones de sulfatos y de sulfuros, para observar la cinética de crecimiento.

Para la curva de sulfatos (SO_4), se realizaron determinaciones con una disolución patrón de a diferentes concentraciones: 2,5 10, 25, 50 y 100 ppm a una longitud de onda de 380 nm.

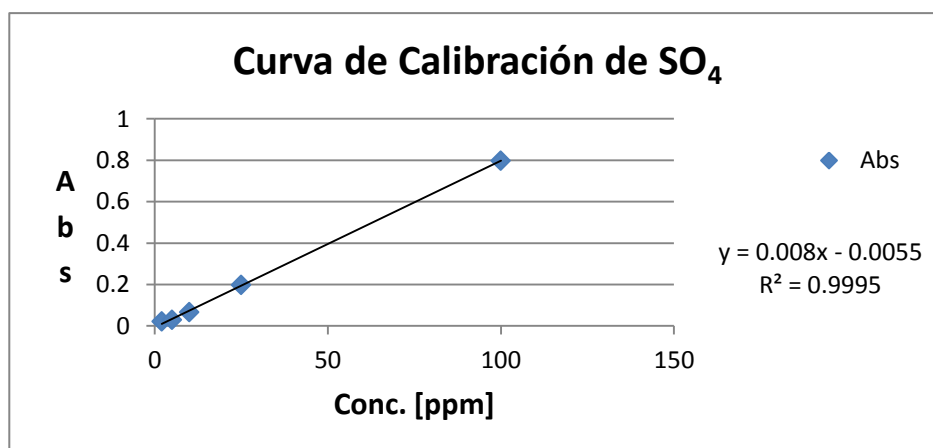


Fig. 15 Curva de calibración para determinación de sulfatos.

Los resultados se observan en la figura 15. La correlación obtenida por el ajuste de la curva de calibración con los datos obtenidos es suficientemente adecuada para obtener resultados confiables para los resultados obtenidos del crecimiento microbiano.

$$(R^2 = 0.9995)$$

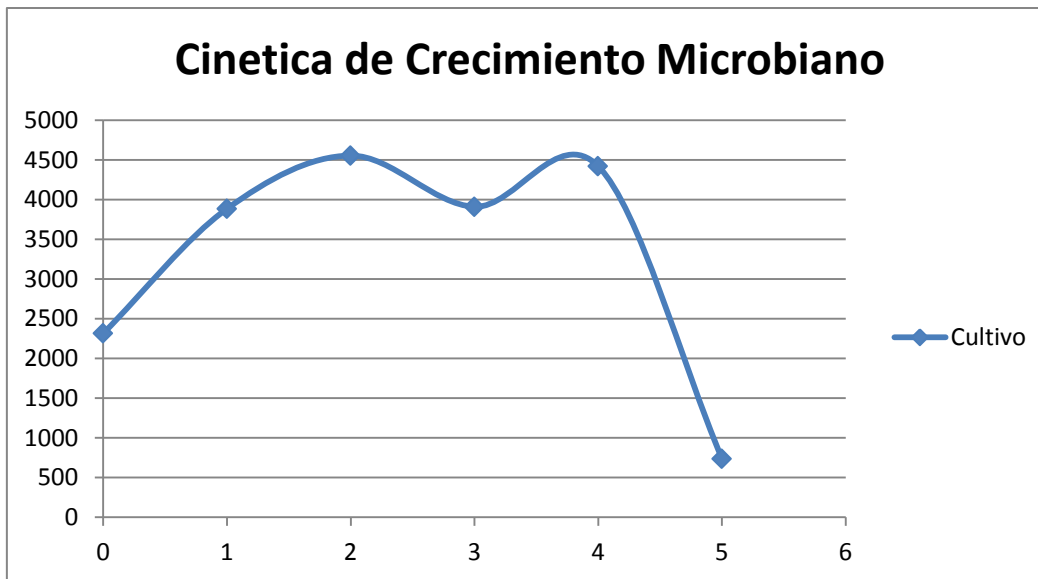


Fig. 16. Determinación de la concentración de Sulfatos.

De los resultados de la Figura 16 y la tabla 13, podemos observar una concentración de sulfatos alta, al paso del tiempo esta concentración disminuye debido a las reacciones electroquímicas resultado del proceso de corrosión microbiana, consumiendo los sulfatos como se observa en el día 5 una disminución significativa lo que comprueba las reacciones descritas y establecida en el capítulo 4 (4.6.4).

Tabla 13 Resultados de la cinética Microbiana

Día	Cultivo (ppm)
0	2315.625
1	3884.375
2	4553.125
3	3909.375
4	4418.750
5	737.5

Curvas de calibración para la determinación de Sulfuros

Para la determinación de los sulfuros presentes durante el proceso de corrosión microbiana, se realizó curva de calibración con una disolución estándar de Sulfuro de Sodio a distintas concentraciones en microlitros: 20, 20, 60, 80 y 100 microlitros, obteniéndose los resultados mostrados en la fig.

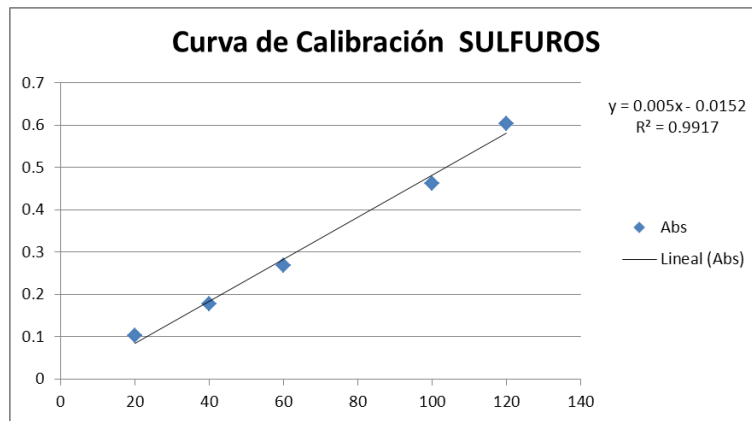


Figura 17. Curva de calibración de Sulfuros

Los resultados se observan en la figura 15. La correlación obtenida por el ajuste de la curva de calibración con los datos obtenidos es suficientemente adecuada para obtener resultados confiables para los resultados obtenidos del crecimiento microbiano.

$$(R^2 = 0.9917)$$

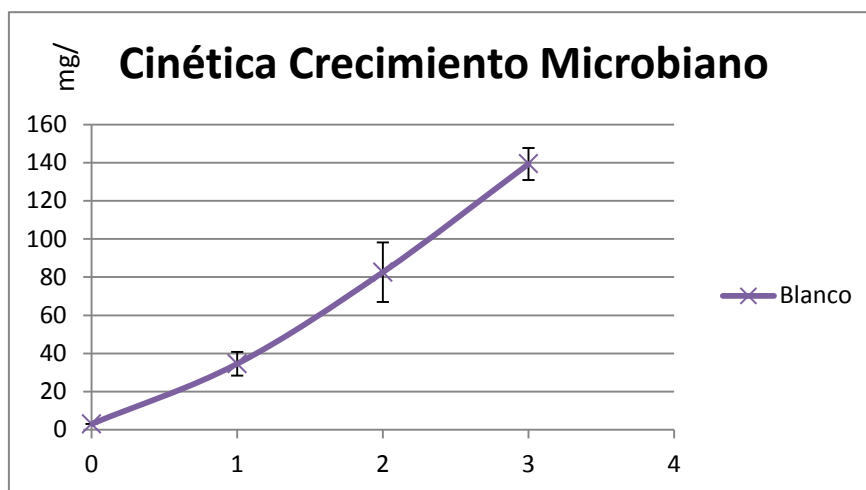


Fig. 18. Cinética de crecimiento, determinación de sulfuros

Con los resultados obtenidos de las determinaciones y cuantificación del sulfuro disuelto y generado por el proceso de corrosión microbiana, observamos que existe un incremento conforme al paso del tiempo, la concentración de sulfuros crece debido a las reacciones electroquímicas y microbianas, reduciendo el sulfato a sulfuro, como podemos observar en las figuras 16 y 17, a medida que la concentración de sulfatos disminuye debido a la reducción del sulfato, la concentración de sulfuros aumenta debido a las reacciones que suceden durante el crecimiento de las bacterias, la formación del sulfuro ferroso, el desprendimiento del mismo como se establece en el mecanismo de corrosión microbiana (capítulo 4).

5.4 Efecto de la Corrosión bacteriológica sobre las muestras metálicas.

Una vez logrado el crecimiento microbiano se realizaron pruebas de exposición metálica para ver el efecto de la corrosión microbiana sobre los diferentes materiales metálicos.

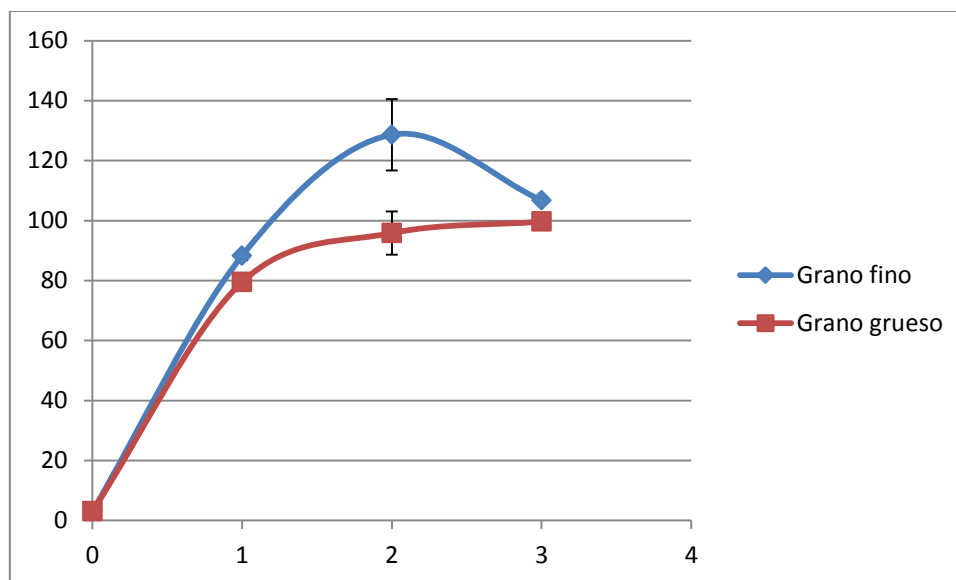


Fig. 19. Cinética de crecimiento en acero 1, grano fino

Durante la exposición del metal en presencia de bacterias, se observó un incremento en la cinética de crecimiento mayor que la observada en la cinética de crecimientos sin presencia metálica, lo cual confirma que, en presencia del metal, se promueve aún más la corrosión por bacterias, debido a la disociación del metal promoviendo el incremento de micro celdas galvánicas, acelerando así el consumo del metal y las reacciones catódicas en presencia de sulfatos y metal, transformando en reacciones electroquímicas descritas en el mecanismo de la corrosión.

El consumo de sulfatos presentes en el medio con presencia microbiana es mayor en el día dos, donde las reacciones catódicas y anódicas se llevan a cabo, debido al desprendimiento de la película protectora de sulfuro de hierro, acelerando así la cinética en presencia metálica.

Como se puede observar en la gráfica, existe una diferencia significativa durante la exposición metálica bajo las mismas condiciones de experimentación entre ambos materiales

Comparación de la cinética de crecimiento y las muestras metálicas

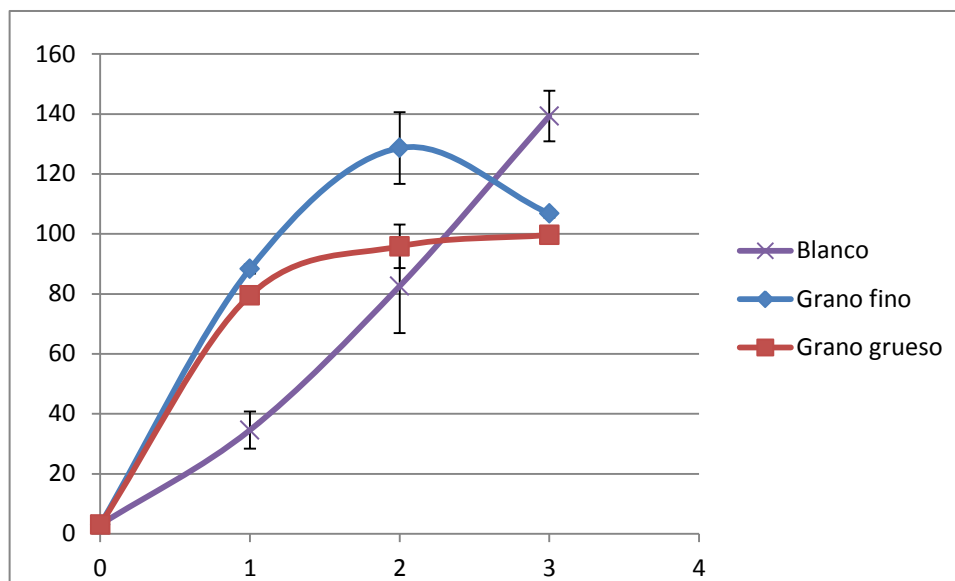


Fig. 20. Cinética de crecimiento en aceros y cinética de crecimiento microbiano

Comparando la cinética de crecimiento entre los dos aceros y la cinética sin presencia metálica, se puede observar que la presencia metálica acelera la corrosión por bacterias, debido a la formación de sulfuros de hierro sobre la superficie metálica, lo que acelera más la corrosión debido a la formación de sitios anódicos y catódicos sobre la superficie metálica.

Se observa también un mayor incremento en la producción de sulfuros en la muestra metálica de grano fino que en la muestra metálica de grano grueso, lo que tiene como consecuencia una mayor corrosión y formación de pilas galvánicas en la muestra metálica de grano fino.

5.5 Efecto de la corrosión sobre las muestras metálicas

Al final de la exposición a la corrosión bacteriana, se observaron las muestras mediante el estereoscopio y al microscopio óptico, para ver los efectos de la corrosión sobre las muestras de la superficie metálica y observar la corrosión.

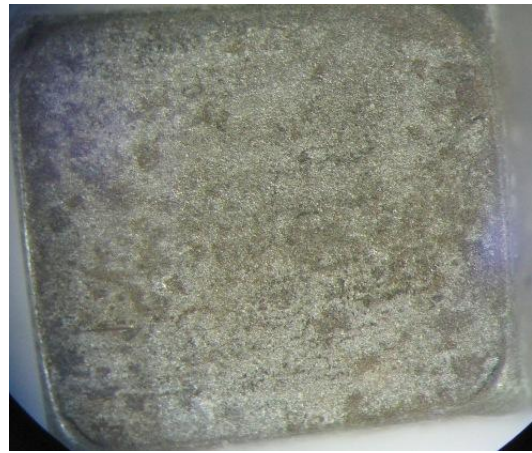


Fig. 21. Efecto de la corrosión en muestra de grano fino

En la figura 19 se observa que, al final de la exposición a la corrosión por bacterias, el ataque sobre la superficie metálica es localizado, formando picaduras en sobre la superficie, característica principal de la corrosión microbiana, debido a la formación de micro celdas galvánicas, lo que acelera la corrosión, se observa la picadura y a su alrededor la formación de hoyos debido a la rápida reacción anódica (disolución del metal).



Fig. 22. Efecto de la corrosión en muestra de grano grueso

Cálculo de la velocidad de Corrosión

Para la determinación de la velocidad de corrosión se sometieron a inmersión tres muestras metálicas de cada acero; fueron expuestas durante dos semanas a corrosión por bacterias y a corrosión por el medio propuesto para crecimiento microbiano. Los resultados se observan en la tabla

Tabla 14. Velocidad de Corrosión por técnica Gravimétrica

	Grano Fino (mpy)	Grano Grueso (mpy)
Velocidad de Corrosión Sin bacterias	0.55035753	0.080945902
	0.127131145	0.0884344436
PROMEDIO	0.338744338	0.088466245
Velocidad de Corrosión Con bacterias	6.8256	3.186644911
PROMEDIO	5.9134	3.57722275

De acuerdo a los resultados observados en el cálculo de la velocidad de corrosión por técnica gravimétrica (técnica de Inmersión), la velocidad de corrosión es mayor en la muestra metálica de grano fino, lo que confirma lo observado en los resultados de la cinética microbiana.

La velocidad de corrosión se ve incrementada y por lo tanto, favorecida por la presencia de bacterias cuando se ve expuesto el acero; los resultados pueden respaldarse por las figuras 19 y 20 donde se observa una mayor presencia de picaduras en las muestras metálicas de grano fino.

Esta determinación de la velocidad de corrosión nos da una idea de como la velocidad de corrosión se ve influenciada por las bacterias y en presencia del acero, debido a la formación inicial de una biopelícula de sulfuro de hierro, y, en presencia de bacterias, esta biopelícula formada es desprendida acelerando así la velocidad de corrosión, y el ataque final se caracteriza por la formación de picaduras.

Al final de la exposición microbiana, las muestras fueron observadas al microscopio electrónico de barrido para observar las bacterias presentes en las muestras metálicas

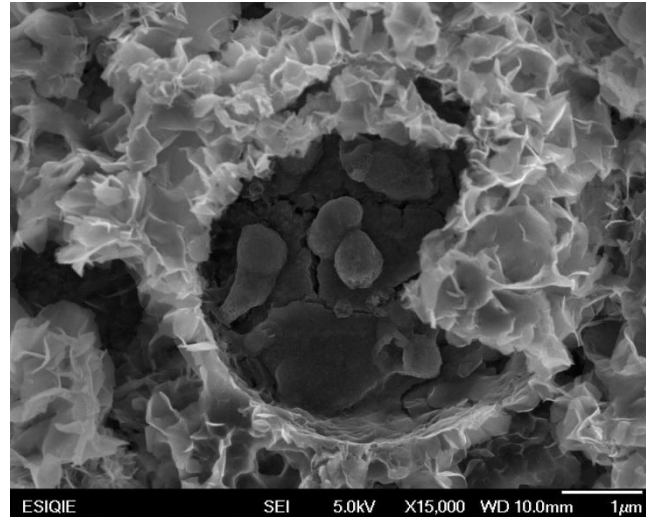


Fig. 23. Presencia de Bacterias sobre el acero

En esta imagen se puede observar la presencia de bacterias en una picadura del acero, pueden observarse los productos de corrosión.

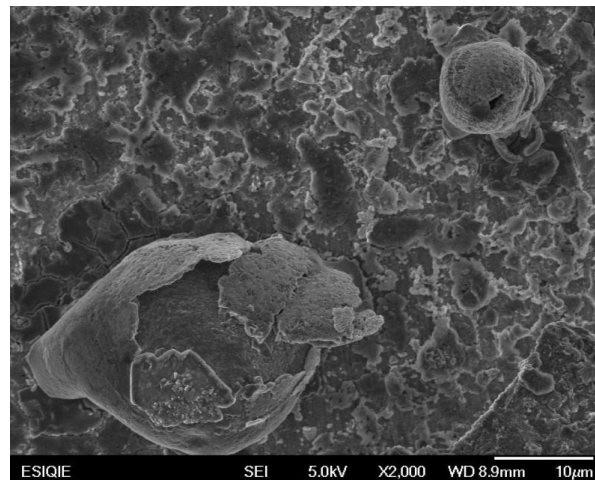


Fig. 24. Presencia de Bacterias sobre el acero

En la figura 24, pueden observarse la formación de tuberculos sobre la muestra metálica.

Velocidad de corrosión en salmuera tipo NACE 1D196

Tabla 15. Velocidad de corrosión antes de la exposición microbiana

	Ecorr (mV)	Vcorr (mpy)	Icorr (μA)	Rp (Ω)
Acero 1 (Grano Fino)	-700,112	4,883	20,64	1053,70
Acero 2 (Grano Grueso)	-702,709	4,638	19,59	1109,40

Los resultados de la velocidad de corrosión por técnica de resistencia a la polarización, en salmuera tipo NACE 1D196 sin nutrientes y bacterias, presenta una ligera diferencia en la velocidad de corrosión, sin embargo los resultados son poco significativos debido a la falta de nutrientes y condiciones necesarias para el análisis de las muestras metálicas, este resultado dio un marco de referencia para encontrar las condiciones para la experimentación.

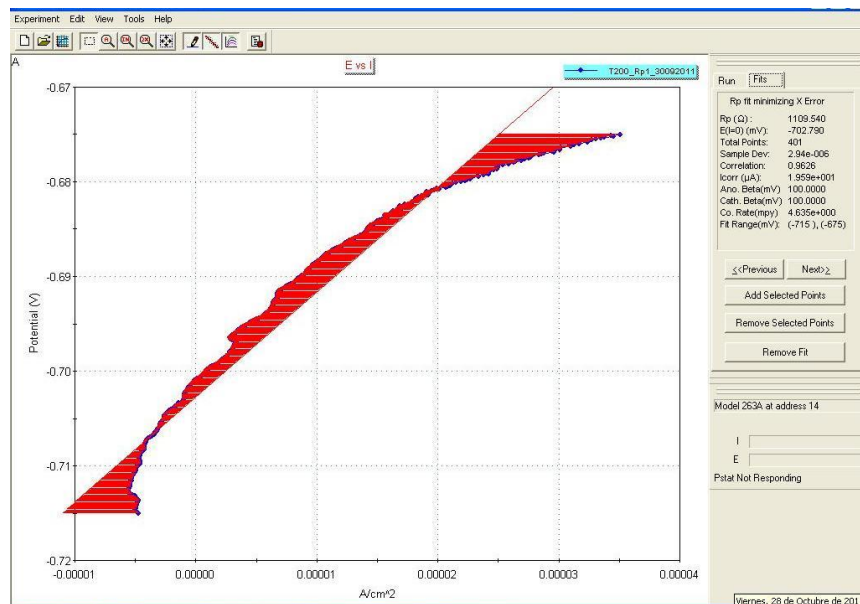


Fig. 25. Resultados de la velocidad de corrosión por técnica de resistencia a la polarización.

Tabla 16. Velocidad de corrosión antes de la exposición microbiana

PRUEBAS CON SULFATO	E_{corr} mV	V_{corr} mpy	I_{corr}	R_p
	-718.645	6.569	27.77	782.913
ACERO API 5L X52	-727.163	7.23	30.56	711.401
	-738.262	6.12	28.87	840.327
	-741.178	6.693	28.29	768.410
	-744.454	5.92	25.02	868.738

En presencia de sulfatos se observó un incremento en la velocidad de corrosión; estos resultados fueron parte del diseño experimental para la preparación del diseño experimental

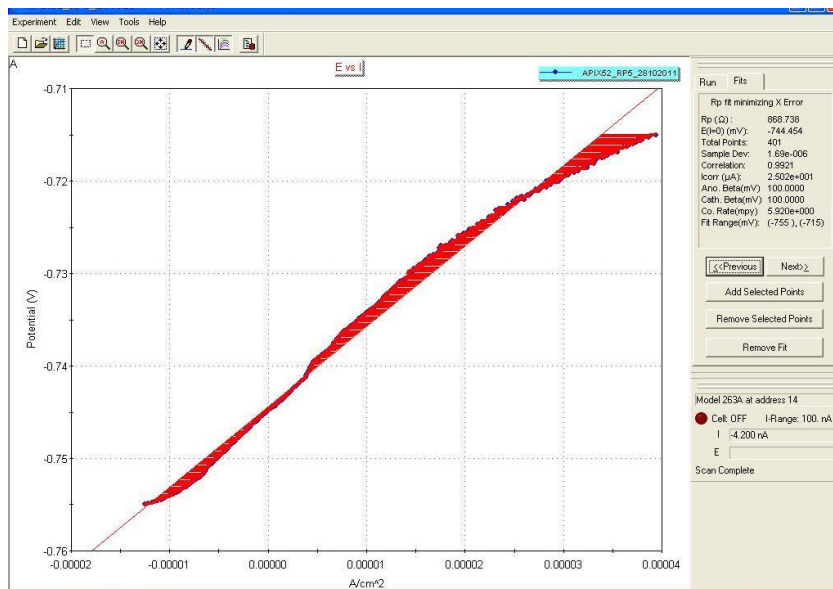


Figura 26. Velocidad de corrosión en salmuera más sulfato de sodio por técnica de Resistencia a la polarización

Velocidad de corrosión en medio proporcionado con bacterias sulfato reductoras.

Tabla 8. Pruebas aceleradas de la velocidad de corrosión utilizando el agua de Pozo proporcionada.

	Rp	E	Icorr	Vcorr (mpy)
Acero 1 (Grano Fino)	881,863	-676,010	24,65	6,044
	778,611	-677,850	27,92	6,845
	1044,423	-680,671	20,81	5,103
Acero 2 (Grano Grueso)	1452.517	-665,320	14,97	3,669
	1108,976	-671,812	19,60	4,806

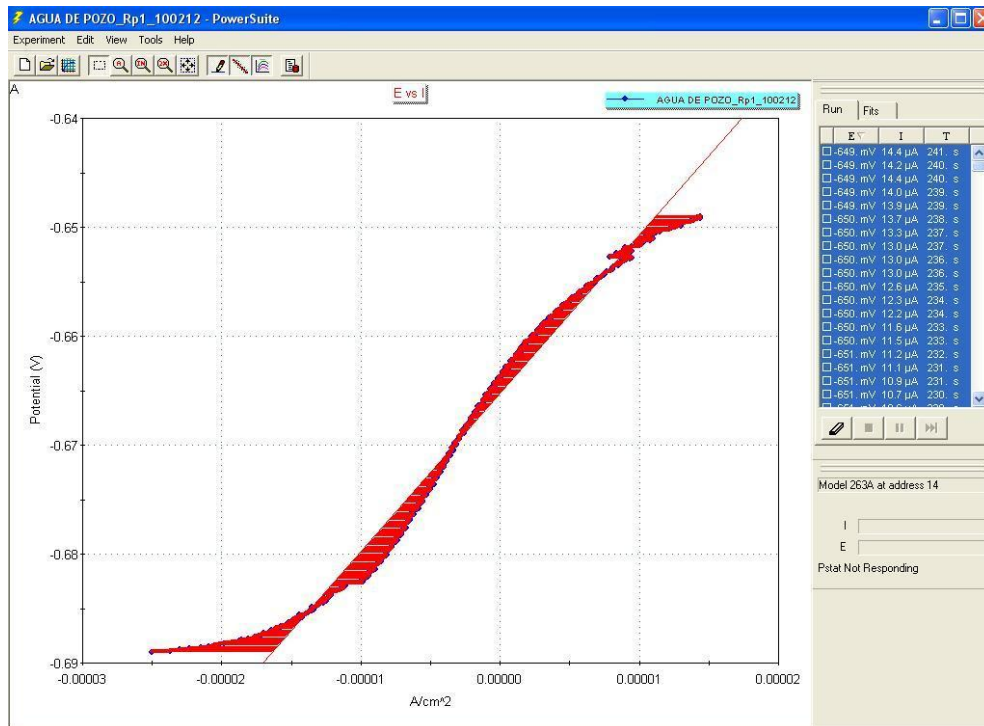
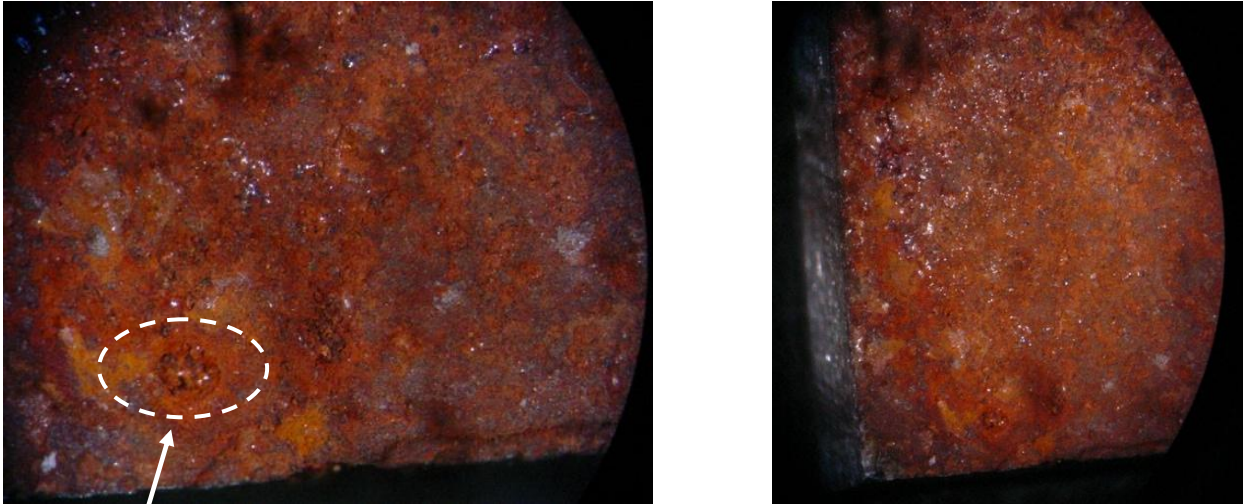


Figura 24. Pruebas aceleradas utilizando agua de pozo

Al final de las pruebas aceleradas del cálculo de la velocidad de corrosión, la muestra fue observada al estereoscopio



Picadura sobre el acero

Figura 27. Imágenes tomadas con estereoscopio de la muestra expuesta al agua de pozo la cual contiene microorganismos, responsables de la corrosión

En la figura 27 se observa el tipo de corrosión característico del ataque por bacterias; se observan picaduras sobre la superficie metálica y el inicio y nucleación de las mismas, debido al crecimiento microbiano lo que lleva como consecuencia la formación de sulfuro de hierro que, en presencia de reacciones anódicas y catódica forma micro celdas galvánicas, la formación del H_2S como reacción final de las bacterias provoca esta forma de corrosión localizada, lo que ocasiona que, como consecuencia del ataque microbiano y el tipo de corrosión localiza, se observen picaduras y hoyos alrededor de cada picadura, debido a que se llevan reacciones de óxido-reducción en cada una de las picaduras debido a la presencia microbiana que consumen el metal provocando la disolución y H_2S

6. Conclusiones.

Al final de este trabajo y durante toda la experimentación, y análisis de resultados podemos concluir que:

- Los resultados del análisis químico y metalográfico cumplen con las características de un acero al carbono grado API 5L X52 de acuerdo con lo establecido en la especificación API 5L para la composición química; para el análisis metalográfico, de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM existe una diferencia en grano para cada hacer, determinando así, Grano fino y grano grueso que depende de la relación existente entre la velocidad de crecimiento G y la nucleación N.
- Se logró reproducir bacterias en el medio establecido (Salmuera tipo NACE 1D 196), enriquecida con nutrientes para favorecer el crecimiento de bacterias sulfato reductoras mediante la inoculación y crecimiento de las mismas, manteniendo las condiciones anaerobias. Llegar a las condiciones anaerobias son difíciles de llevar a cabo, por lo que se utilizó una línea de gases especiales para eliminar el oxígeno presente.
- La exposición microbiana en presencia metálica variando el tamaño de grano, se ve favorecida notablemente en presencia de grano fino, debido la formación de una gran cantidad de micro celdas galvánicas que lleva como consecuencia el , al contrario de lo que ocurre en un material de grano grueso donde existen menos sitios de nucleación preferencial disminuyendo así la formación de picaduras
- Se confirmó por microscopía el tipo de ataque característico de la corrosión en presencia de bacterias, observando corrosión localizada en forma de picaduras y alrededor de ellas hoyos como consecuencia del ataque microbiano, en imágenes observadas en el microscopio electrónico de barrido se pudo observar la presencia de bacteria en el interior de una picadura lo que confirma el mecanismo llevado a cabo por las mismas.

- La velocidad de corrosión se incrementó en presencia de bacterias, acelerando así la velocidad de corrosión y como consecuencia de este tipo de corrosión, la formación de picaduras.
- La cinética de crecimiento microbiano se vió favorecida durante los primeros 3 días acelerándose por lo tanto la cinética de crecimiento de picaduras en este periodo de tiempo.
- Se demostró que en un medio real, simulando las condiciones de hidrocarburos existe corrosión microbiana si el sistema se mantiene anaerobio.

Perspectivas

Analizar y determinar la velocidad de corrosión mediante el uso otras técnicas, ya que la técnica de inmersión de acuerdo a la norma ASTM G31 dice que no puede ser evaluada solo por pérdida de masa, ya que ocurre una corrosión no uniforme. Se estima que las picaduras es un fenómeno estadístico y que la incidencia de las picaduras puede ser directamente relacionada al área del metal expuesta¹⁴, y, en este caso particular al fenómeno de la corrosión Inducida por microorganismos.

7. Bibliografía

1. M. J. Hernández Gayosso, J.L. Mora-Mendoza y col. "Control de la corrosión inducida por microorganismos anaerobios en ductos e instalaciones que manejan hidrocarburos". 2001.
2. Mars G. Fontana, Nordbert D. Greene, Corrosion Engineering, second Ed. , McGraw-Hill, 1983.
3. Herbert H. Uhlig, R. Winston Revie, " Corrosion and Control an introduction to corrosion science an engineering", third Ed. John Wiley & Sons, 1985.
4. John G. Stecker II " A practical Manual on Microbiologically Influenced Corrosion" , Vol. 2, Second Ed., NACE International The corrosion Society, 2001.
5. www.Corrosioncost.com.
6. W. Kent Muhlbauer, Pipelines Risk Management Manual "Ideas, Techniques and Resources", Third ed. Ed. Elsevier.
7. Celestino Odín Rodríguez Nava. "Biocorrosión en ductos de acero al carbono SAE-1018 para la extracción secundaria del petróleo. 2007
8. C. Patiño Carachure y col. "Caracterización por MEB de la corrosión en ductos de acero por bacterias termófilas sulfato reductoras". 2010.
9. Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States, NACE, publication No. FHWA-RD-01-156
10. AMEGAC (Asociación Mexicana de Galvanizadores A.C)
11. Videla, H.A. and L.K. Herrera, 2005, "Microbiologically Influenced Corrosion; Looking to the Future".
12. Saeid Kakooei and Col. 2012, "Mechanism Influenced Corrosion: A Review", World Applied Sciences Journal, pp. 524-531.
13. Videla A. Héctor, Herrera K. Liz, 2005 "Microbiologically Influenced Corrosion: Looking to the future", pp 169-180
14. ASTM G31-72 Reaprobada en 2004, "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals",
15. Specification API 5L

16. Cordwisch, " A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides en cultures of sulfate-reducing bacteria", 1985, Elsevier Science Publisher B.V. (Biomedical Division).
17. Sidney H. Avner, Introducción a la metalurgia física, 1996, Ed. Castilla.
18. pemex.com