



Universidad Autónoma de Querétaro
 Facultad de Ingeniería
 Doctorado en Ingeniería

DESARROLLO Y CARACTERIZACION DE
 RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS
 EN UN REACTOR LOOP

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
 Doctor en Ingeniería

Presenta:

Fernando García Hernández

Dirigido por:

Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses

SINODALES

Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses
 Presidente

Dr. Luis Hernández Sandoval
 Secretario

Dr. Carlos Regalado González
 Vocal

Dr. Gilberto Herrera Ruiz
 Suplente

Dr. Carlos López Cajún
 Suplente

Dr. Gilberto Herrera Ruiz

Director de la Facultad

[Handwritten signature]
 Firma

Dr. Luis Gerardo
 Hernández Sandoval

Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
 Querétaro, Qro.
 Mayo 2009
 México

RESUMEN:

Con objeto de realizar diferentes pruebas de corrosión, se diseñó y construyó un reactor loop instrumentado, buscando simular un sistema de tubería industrial, comercial o doméstica. Se analizó la corrosión de tres metales: Acero al carbón, Cobre y Aluminio en el reactor loop usando la técnica de Ruido Electroquímico (RE). Los resultados de las series de potencial, de densidad espectral y micrografías por microscopía electrónica de barrido (MEB) muestran que el cobre tiene un tipo de corrosión generalizada, el aluminio muestra un tipo de corrosión localizada y el acero al carbón presenta una corrosión generalizada pero muy cercana a la región de corrosión localizada, ya que incluso muestra picaduras. El cobre muestra una resistencia a la corrosión (R_n) más grande y una velocidad de corrosión (mm/año) menor que el acero al carbón y el aluminio. Asimismo, se investigaron tres recubrimientos nanoestructurados, los cuales fueron desarrollados y aplicados a los metales previamente mencionados, probando su resistencia a la corrosión en un medio altamente corrosivo, $\text{pH}=1.5$, usando igualmente la técnica de ruido electroquímico. Los resultados muestran que el recubrimiento bicomponente híbrido, fabricado con resina alquídica y nanopartículas de SiO_2 presenta la mayor protección, mientras que, el recubrimiento formado de nanopartículas de SiO_2 con resina de poliuretano presenta una baja resistencia a la corrosión. La inclusión de nanopartículas de zinc, como ánodo de sacrificio, en la preparación de un tercer recubrimiento, muestra segregación de los componentes, dando como resultado una moderada resistencia a la corrosión. Todos estos resultados se confirman con las micrografías de MEB. Finalmente, en una investigación preliminar de corrosión microbiana se analiza la corrosión asociada a bacterias aisladas de superficies corroídas de cobre, provenientes de tuberías de agua potable y de una laguna de oxidación, mediante las técnicas de ruido electroquímico y microscopía electrónica de barrido. Las bacterias se identifican amplificando el gen ribosomal 16S por PCR y encontrando: Pantoea agglomerans, Alcaligenes faecalis, Bacillus cereus, Brucellaceae bacterium, Enterobacter cloacae, Delftia tsuruhatensis, Pseudochrobactrum asaccharolyticum, y BACCAF-01. La medición de la corrosión se realizó en un periodo de seis semanas usando electrodos de cobre sumergidos en medio de cultivo en matraces Erlen Meyer, con y sin consorcio bacteriano. El resultado de la resistencia a la corrosión (R_n) muestra valores muy altos, de hasta $70,000 \text{ Ohms.cm}^2$, lo que sugiere que se dió un fenómeno de inhibición de corrosión provocada por el establecimiento de una biopelícula sobre la superficie de cobre por parte de los microorganismos, este hecho podría estar siendo dado por la composición de los exopolisacáridos producto de los microorganismos principalmente el de Enterobacter cloacae. Los estudios de microscopía electrónica de barrido corroboraron el establecimiento de una biopelícula sobre los electrodos de cobre. Finalmente, como resumen de todas las actividades de desarrollo del proyecto y sus excelentes resultados, el dispositivo innovador que se derivó como un desarrollo tecnológico, esta siendo objeto de registro de “modelo de utilidad” ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Intelectual (IMPI).

Palabras clave: Corrosión, Corrosión Microbiana, Microscopía Electrónica de Barrido, Reactor Loop, Recubrimientos, Ruido Electroquímico

SUMMARY:

In order to simulate an industrial, commercial or domestic pipe system to run hydrodynamics trials of corrosion, an instrumented loop reactor was designed and built. The corrosion of three metals: Copper, Mild Steel and Aluminum, was analyzed in the especially-built Loop Reactor using the Electrochemical Noise technique. The results of the potential time series, Power Spectrum density, and micrographies (SEM) show that Copper suffered corrosion form of general attack, whereas aluminum has a corrosion form of localized attack, and Mild Steel has a corrosion of general attack but to close to the region of localized attack because inclusive it shows some pitting. Besides, Copper showed noise resistance (R_n) and corrosion rate (CR) values higher and lower, respectively, than MS and Aluminum. In addition, in this investigation three different nano-structured coatings, were developed and applied to the three metals, then tested for their corrosion resistance under a very aggressive medium (pH=1.5) by using an electrochemical noise resistance technique. The results show that a bicomponent coating, made up of alkyd resin and silica nanoparticles demonstrates the best performance, whereas a coating formed by SiO₂ nanoparticles and polyurethane resin showed relatively low corrosion resistance. The inclusion of zinc nanoparticles, a third coating, as sacrificial nano-anodes leads to segregation and results in a moderate corrosion resistance. This was confirmed by using SEM observations. Finally, in a preliminary investigation of Microbial Corrosion, the work focus on the identification and corrosion measurement of bacteria isolated from copper surfaces presenting corrosion, coming from drinking water copper pipes and from an effluent treatment system, using the 16S ribosomal gen by PCR technique, the electrochemical noise technique and the scanning electron microscopy (SEM). 8 strains were isolated: Pantoea agglomerans, Alcaligenes faecalis, Bacillus cereus, Brucellaceae bacterium, Enterobacter cloacae, Delftia tsuruhatensis, Pseudochrobactrum asaccharolyticum, y BACCAF-01. During a period of six weeks the corrosion was measured using copper electrodes submerged in a culture media in Erlen Meyer flasks with and without the bacterial consortium. The result of he resistance (R_n) gave a very high values up to 70,000 Ohms.cm², such results indicate that a phenomenon of corrosion inhibition was obtained mainly by the formation of a biofilm on the cooper surface formed by the microorganisms, most likely by the production of exopolysacharides mainly by Enterobacter cloacae. The formation of a corrosion protecting biofilm was verified by the SEM micrographies. Finally, after considering all the activities developed during the project and to its excellent results, the innovative device which is considered a technological breakthrough, is being object of an “industrial model” registry through the IMPI , which is the Mexican Institute of Intellectual Property.

Key words: Coatings, Corrosion, , Electrochemical Noise, Loop Reactor, Microbial Corrosion, Scanning Electron Microscopy

DEDICATORIA

A mi esposa por su amor, comprensión y apoyo

A mis hijos por ser una luz en mi vida por la cual luchar

A mis nietos por venir a darme alegría y fuerzas para mantenerme vigente

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses por guiarme en esta investigación, por apoyarme y por creer en mí

Al Dr. Luis Hernández Sandoval y al Dr. Carlos Regalado González por apoyarme en esta etapa de mi vida

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado para realizar estos estudios de posgrado

Al Dr. Gilberto Herrera Ruiz y a la Facultad de Ingeniería de la UAQ por su apoyo y por permitirme realizar mis estudios de posgrado en esta institución

A la dirección y administración del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM por el apoyo y facilidades otorgadas para la realización de los estudios aquí presentados tanto en el laboratorio de corrosión como en el de microscopía electrónica de dicho Centro.

INDICE

	Página
Resumen	II
Summary	III
Dedicatorias	IV
Agradecimientos	V
Indice	VI
Indice de Cuadros	VIII
Indice de Figuras	IX
I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. Hipótesis	3
I.2. Objetivo General	4
I.3. Objetivos Específicos	4
II. REVISION DE LA LITERATURA	5
II.1. Corrosión	6
II.1.1 Principios electroquímicos	7
II.1.2 Factores que influyen en la corrosión	11
II.1.3 Ambientes corrosivos	14
II.1.4 Tipos de corrosión	16
II.1.5 Cinética de corrosión	20
II.1.6 Técnicas para medir la corrosión	22
II.1.7 Técnica de Ruido Electroquímico	24
II.1.8 Microscopía Electrónica de Barrido	31
II.2. Recubrimientos	35
II.2.1 Introducción	35
II.2.2 Poliuretanos	39
II.2.3 Isocianatos orgánicos	40
II.2.4 Recubrimientos híbridos	41
II.3. Corrosión Microbiana	42

III.	METODOLOGIA	44
III.1	Diseño y construcción de un reactor loop	45
III.2	Respuesta térmica del sistema	49
III.3	Método experimental	50
III.4	Preparación de electrodos	52
III.5	Preparación de los recubrimientos	53
III.6	Caracterización	56
	III.6.1 Ruido electroquímico (Rn)	56
	III.6.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	58
	III.6.3 Prueba de abrasión	58
III.7	Técnicas utilizadas en corrosión microbiana	60
	III.7.1 Aislamiento de microorganismos del cobre	60
	III.7.2 Identificación de las cepas aisladas	60
	III.7.3 Caracterización bioquímica	61
	III.7.4 Medición de la corrosión de los aislados bacterianos	61
	III.7.5 Microscopía electrónica de barrido	62
IV.	RESULTADOS Y DISCUSION	63
IV.1	Resultados de la respuesta térmica del sistema	64
IV.2	Resultados de corrosión usando ruido electroquímico	68
	IV.2.1 Pruebas con acero al carbono	69
	IV.2.2 Pruebas con cobre	74
	IV.2.3 Pruebas con aluminio	78
IV.3	Resultados del tipo de corrosión. Densidad espectral (PSD)	83
IV.4	Resultados de pruebas de abrasión	88
IV.5	Resultados de microscopía electrónica de barrido	91
IV.6	Resultados de corrosión microbiana	95
IV.7	Diseño de un dispositivo innovador para pruebas de corrosión	110
V.	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	113

LITERATURA CITADA	115
ANEXO A.- Ejemplo del cálculo de Densidad Espectral de Potencia (PSD)	120
ANEXO B.- Composición de Medios de Cultivo	126

INDICE DE CUADROS

Cuadro	Página
2.1 Serie estándar de fuerza electromotriz.	11
2.2 Serie galvánica de metales y aleaciones en agua de mar	13
3.1 Diseño experimental para evaluar la respuesta térmica del sistema	49
3.2 Descripción de las pruebas a realizar	51
4.1 Valores de resistencia a la corrosión en acero al carbono sin y con tres tipos de recubrimientos híbridos	73
4.2 Valores de resistencia a la corrosión en cobre sin y con tres tipos de recubrimientos híbridos	78
4.3 Valores de resistencia a la corrosión en aluminio sin y con tres tipos de recubrimientos híbridos	83
4.4 Resultado de identificación de las bacterias aisladas	97
4.5 Resultados de las pruebas bioquímicas y resistencia a CuSO ₄	98

INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
2.1	Formación de iones en el ánodo y de hidrógeno en el cátodo en una celda de acción local.	9
2.2	Polarización del cátodo local mediante una película de hidrógeno.	10
2.3	Formación de hidróxido ferroso en la oxidación del hierro.	11
2.4	Corrosión uniforme	17
2.5	Corrosión por picadura	17
2.6	Corrosión galvánica	18
2.7	Corrosión por erosión	18
2.8	Corrosión intergranular	19
2.9	Corrosión por fisuración	19
2.10	Potencial de corrosión	21
2.11	Polarización por activación mostrando el comportamiento de Tafel	22
2.12	Arreglo de electrodos para pruebas de ruido electroquímico	26
2.13	Ecuaciones para calcular parámetros estadísticos de ruido electroquímico	30
2.14	Esquema de un defecto en un recubrimiento	36
3.1	Estructura de PTR	45
3.2	Bomba monofásica Alvill de 1 HP	46
3.3	Controlador de temperatura PID-fuzzy	47
3.4	Medidor de flujo GPI	47
3.5	Potenciostato Gill AC	48
3.6	Reactor Loop instrumentado	48
3.7	Sistema de enfriamiento del reactor loop	50
3.8	Varillas cortadas de los tres diferentes metales	52
3.9	Electrodos del mismo material en el portaelectrodos y en el reactor	52
3.10	Síntesis esquemática de los recubrimientos anticorrosivos	53
3.11	Incorporación de las partículas de SiO ₂	54
3.12	Recubrimiento bicomponente híbrido	55
3.13	Aplicación de los recubrimientos en los electrodos	55

3.14	Reactor loop	56
3.15	Potenciostato con el que se mide el ruido electroquímico	57
3.16	Microscopio electrónico de barrido	58
3.17	Equipo de pruebas de abrasión	59
4.1	Curvas de inercia del reactor loop a 60 °C diferentes volúmenes de agua	64
4.2	Curvas de inercia del reactor loop a 70 °C diferentes volúmenes de agua	65
4.3	Curvas de inercia del reactor loop a 80 °C diferentes volúmenes de agua	66
4.4	Curva de inercia intrínseca del reactor a diferentes volúmenes de agua	67
4.5	Serie de tiempo de corriente y potencial del acero al carbono	69
4.6	Serie de tiempo de corriente y potencial del acero al carbono con el recubrimiento bicomponente híbrido	70
4.7	Gráfica comparativo de la serie de tiempo de corriente y potencial del acero al carbono con y sin el recubrimiento bicomponente híbrido	70
4.8	Serie de tiempo de corriente y potencial del acero al carbono con el recubrimiento monocomponente híbrido	71
4.9	Gráfica comparativo de la serie de tiempo de corriente y potencial del acero al carbono con y sin el recubrimiento monocomponente híbrido	72
4.10	Serie de tiempo de corriente y potencial del acero al carbono con el recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio	72
4.11	Gráfica comparativo de la serie de tiempo de corriente y potencial del acero al carbono con y sin el recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio	73
4.12	Serie de tiempo de corriente y potencial del cobre	74
4.13	Serie de tiempo de corriente y potencial del cobre con el recubrimiento bicomponente híbrido	75
4.14	Gráfica comparativo de la serie de tiempo de corriente y potencial del cobre con y sin el recubrimiento bicomponente híbrido	75
4.15	Serie de tiempo de corriente y potencial del cobre con el recubrimiento monocomponente híbrido	76
4.16	Gráfica comparativo de la serie de tiempo de corriente y potencial del cobre con y sin el recubrimiento monocomponente híbrido	76

4.17	Serie de tiempo de corriente y potencial del cobre con el recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio	77
4.18	Gráfica comparativo de la serie de tiempo de corriente y potencial del cobre con y sin el recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio	77
4.19	Serie de tiempo de corriente y potencial del aluminio	79
4.20	Serie de tiempo de corriente y potencial del aluminio con el recubrimiento bicomponente híbrido	79
4.21	Gráfica comparativo de la serie de tiempo de corriente y potencial del aluminio con y sin el recubrimiento bicomponente híbrido	80
4.22	Serie de tiempo de corriente y potencial del aluminio con el Recubrimiento monocomponente híbrido	80
4.23	Gráfica comparativo de la serie de tiempo de corriente y potencial del aluminio con y sin el recubrimiento monocomponente híbrido	81
4.24	Serie de tiempo de corriente y potencial del aluminio con el recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio	82
4.25	Gráfica comparativo de la serie de tiempo de corriente y potencial del aluminio con y sin el recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio	82
4.26	Densidad espectral (PSD) para el acero al carbón	85
4.27	Densidad espectral (PSD) para el cobre	86
4.28	Densidad espectral (PSD) para el aluminio	87
4.29	Diferencia de pérdida de masa contra el tiempo para un recubrimiento de poliuretano sin nanopartículas de sílice	88
4.30	Comparación de la diferencia de pérdida de masa contra el tiempo para un recubrimiento de poliuretano sin nanopartículas de sílice y el recubrimiento bicomponente híbrido	89
4.31	Comparación de la diferencia de pérdida de masa contra el tiempo para un recubrimiento de poliuretano sin nanopartículas de sílice y el recubrimiento monocomponente híbrido	90

4.32	Comparación de diferencia de pérdida de masa contra el tiempo para un recubrimiento de poliuretano sin nanopartículas de sílice y el recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio	91
4.33	Micrografías por MEB de electrodos de acero al carbón	92
4.34	Micrografías por MEB de electrodos de cobre	92
4.35	Micrografías por MEB de electrodos de aluminio	93
4.36	Micrografías por MEB de electrodos de acero al carbón sin recubrimiento	93
4.37	Micrografías por MEB de electrodos de acero al carbón con recubrimiento bicomponente híbrido	94
4.38	Micrografías por MEB de electrodos de acero al carbón con recubrimiento monocomponente híbrido	94
4.39	Micrografías por MEB de electrodos de acero al carbón con recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio	95
4.40	Serie de tiempo de corriente para electrodos de cobre con y sin exposición al consorcio microbiano durante 6 semanas	102
4.41	Serie de tiempo de potencial para electrodos de cobre con y sin exposición al consorcio microbiano durante 6 semanas	104
4.42	Valores calculados de resistencia a la corrosión R_n y velocidad de corrosión para electrodos de cobre con y sin exposición al consorcio microbiano durante 6 semanas	105
4.43	Valores calculados de densidad espectral (PSD) para electrodos de cobre con y sin exposición al consorcio microbiano durante 6 semanas	107
4.44	Micrografías por MEB mostrando la adhesión de bacterias al electrodo de cobre	109
4.45	Dispositivo innovador para pruebas de corrosión	111

I. INTRODUCCION

La corrosión y su control son un muy importante pero a menudo despreciado elemento en la práctica de la ingeniería. Por necesidad es un tema práctico, ya que la solución correcta a un problema de corrosión es la que sea más económica, siempre y cuando se garantice la seguridad. Por supuesto todo los elementos de costo tienen que ser considerados, tanto directos como indirectos. La solución adecuada a un problema de corrosión frecuentemente contempla materiales de bajo costo y pobre comportamiento, tal como el acero al carbón, el cual tendrá que ser reemplazado de manera regular (Van Droffelaar y Atkinson, 1995).

La corrosión normalmente se define como “el deterioro de un material (generalmente un metal) o sus propiedades debido a la reacción con su medio ambiente”

Los costos directos debidos a la corrosión son más de \$276 billones de dólares solamente en EUA, lo que representa un 3.1% del PIB de ese país. Esas pérdidas incluyen pérdidas debidas a la corrosión de productos domésticos como automóviles, calentadores de agua y otros aparatos electrodomésticos. Estas pérdidas también incluyen el costo de corrosión en la industria y pérdidas debidas al deterioro de la infraestructura pública, incluyendo deterioro de puentes, edificios públicos, sistemas de alimentación de agua, sistemas de tratamientos de efluentes y otros sistemas utilitarios (Report FHWA-RD-01-156, 2001)

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

El problema detectado surge a partir de una necesidad en la cual interactúan tanto el ámbito social como el económico ya que en los últimos años se ha dado gran atención a los cada vez mayores problemas que presenta la corrosión en cualquier material. Este fenómeno se manifiesta de diferentes formas y en casi todos los sectores de la actividad humana; sin embargo, inconscientemente no se observan con atención los daños provocados por estos fenómenos, provocando un progresivo deterioro del medio

ambiente. Los estudios han incidido en la relación que la contaminación del medio ambiente ejerce sobre la corrosión. En cambio, se ha dedicado mucha menos atención a la relación inversa, el efecto que la corrosión tiene sobre el medio ambiente. Esto podría ser debido a que la acción de la corrosión sobre el medio ambiente suele presentarse de una manera menos general (Omega, 2007)

La corrosión en general es un tema de gran interés práctico ya que dependiendo de las características de las materias primas, de los insumos, subproductos, de la ingeniería de proceso usada y de su ubicación geográfica, las plantas de procesamiento e industrias con infraestructuras metálicas, como ya se mencionó anteriormente, están sometidas a una constante pérdida de materiales en sus instalaciones por efecto de la corrosión; y asimismo, de acuerdo con los informes investigados en los que se exponen los elevados costos que supone la corrosión, señalando cerca de un 20% a 25%, estos costos podrían evitarse si se utilizaran correctamente las distintas técnicas de prevención a dicho problema. Los costos directos que la corrosión provoca sobre cualquier material en un país, suponen de entre un 2% a un 4% de producto industrial bruto y si se considera que más del 80% de las superficies se encuentran expuestas al aire libre es de esperar que la corrosión atmosférica represente entre el 30% y 50% de dichos costos.

Es por ello que no es posible contar con una solución universal para resolver el problema de la corrosión, pero existe una variada gama de alternativas para cada situación. Como es lógico de todas las alternativas existentes se ha de considerar aquella que proporcione el menor costo, la mejor protección práctica en el mayor tiempo posible de vida de la estructura (Incorr-Spain, 2007).

En virtud de lo expuesto arriba, se propone la siguiente hipótesis para un mejor entendimiento y solución del problema establecido:

I.1. HIPÓTESIS

Es posible medir la corrosión de varios metales en un sistema dinámico (reactor loop) que simule un sistema industrial y corroborar como algunos recubrimientos híbridos anticorrosivos pueden proteger de la corrosión a dichos metales en por lo menos un orden de magnitud, medido como resistencia a la corrosión o velocidad de corrosión.

Además, probar que existen microorganismos capaces de formar biopelícula para adherirse al metal y que esta biopelícula determina el aumento o el retardo de la corrosión.

I.2 OBJETIVO GENERAL

“Caracterizar la corrosión de varios metales con y sin recubrimientos anticorrosivos utilizando un sistema dinámico simulando un proceso industrial y realizar un estudio preeliminar de corrosión microbiana”

I.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1.- Diseñar y construir un reactor loop
- 2.- Hacer pruebas de corrosión usando tres tipos de metales
- 3.- Probar 3 tipos de recubrimientos nanoestructurados
- 4.- Someter los metales a condiciones ambientales donde sufran corrosión en un reactor loop
- 5.- Determinar la resistencia a la corrosión, la velocidad de corrosión y que tipo de corrosión predomina
- 6.- Realizar un estudio preliminar sobre la corrosión influenciada por microorganismos (MIC)

II. REVISION DE LA LITERATURA

II.1. CORROSION

La corrosión se puede definir como el deterioro de un material como consecuencia de un ataque químico por su entorno. Puesto que la corrosión está originada por reacciones químicas, la velocidad a la que tienen lugar dependerá en alguna medida de la temperatura y de la concentración de los reactivos y los productos. Otros factores, como la tensión mecánica y la erosión, pueden también contribuir a la corrosión.

Cuando hablamos de corrosión, generalmente nos referimos a los procesos de ataque electroquímico sobre los metales. Los metales son susceptibles a este tipo de ataque debido a que tienen electrones libres y son capaces de establecer pilas electroquímicas dentro de su estructura. La mayoría de los metales se corroen en mayor o en menor grado por el agua y la atmósfera. Los metales se corroen por ataque químico directo de soluciones químicas o incluso por metales líquidos.

La corrosión de los metales puede ser considerada en cierto modo como el proceso inverso de la metalurgia extractiva. Muchos metales existen en la naturaleza en estado combinado, por ejemplo, como óxidos, sulfuros, carbonatos o silicatos. En estos estados combinados, las energías de los metales son más bajas.

En el estado metálico, las energías de los metales son más altas y por eso hay una tendencia espontánea a reaccionar químicamente para formar compuestos. Por ejemplo, los óxidos de hierro se encuentran muy difundidos en la naturaleza y se reducen por aplicación de energía térmica a hierro elemental, el cual está en un estado energético superior. Existe, por tanto, una tendencia del hierro metálico a volver espontáneamente a óxido de hierro por corrosión (herrumbre) y así permanecer en un estado energético inferior.

La corrosión, por tanto, es un proceso destructivo en lo que a ingeniería se refiere y representa una enorme pérdida económica. Por eso no es sorprendente que el ingeniero que trabaja en la industria esté interesado en el control y prevención de la corrosión (Smith, 2004).

II.1.1 PRINCIPIOS ELECTROQUÍMICOS

La corrosión es esencialmente un proceso electroquímico que origina parte o el total del metal que está transformándose del estado metálico al iónico. La corrosión requiere un flujo de electricidad entre ciertas áreas de la superficie de un metal a través de un electrolito, el cuál es cualquier solución que contenga iones. Los iones son átomos o grupo de átomos eléctricamente cargados; por ejemplo, el agua pura contiene iones hidrógeno positivamente cargados (H^+) y iones hidroxilo negativamente cargados (OH^-) en cantidades iguales. Por tanto, el electrolito puede ser agua pura, agua salada, o soluciones ácidas o alcalinas de cualquier concentración (Sydney, 1992).

Ya que la mayoría de las reacciones de corrosión son de naturaleza electroquímica, es importante entender los principios básicos de las reacciones electroquímicas. Consideremos un trozo de zinc metálico situado en un vaso de precipitado con HCl diluido.

El zinc se disuelve o se consume en el ácido y se produce cloruro de zinc e hidrógeno gaseoso, como nos indica la reacción química:



Esta reacción puede ser escrita en forma iónica simplificada, omitiendo los iones cloruros:



Esta ecuación consta de dos semirreacciones: una relativa a la oxidación del zinc y la otra a la reacción de los iones hidrógeno para formar hidrógeno gaseoso. Estas semirreacciones pueden ser escritas como:



Algunos puntos importantes sobre las reacciones de oxidación- reducción en la semipila son:

1.- *Reacción de oxidación.* La reacción de oxidación por la cual los metales forman iones que pasan a solución acuosa recibe el nombre de reacción anódica y las regiones locales en la superficie de los metales donde la reacción de oxidación tiene lugar reciben el nombre de ánodos locales. En la reacción anódica se producen electrones los cuales permanecen en el metal, y los átomos del metal forman cationes (p. ej.: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$).

2.- *Reacción de reducción.* La reacción de reducción en la cual un metal o un no metal ve reducida su carga de valencia recibe el nombre de reacción catódica. Las regiones locales en la superficie del metal donde los iones metálicos o no metálicos ven reducida su carga de valencia reciben el nombre de cátodos locales. En la reacción catódica hay un consumo de electrones.

3.- Las reacciones de corrosión electroquímica involucran reacciones de oxidación que producen electrones y reacciones de reducción que los consumen. Ambas reacciones de oxidación y reducción deben ocurrir al mismo tiempo y a la misma velocidad global para evitar una concentración de carga eléctrica en el metal.(Smith, 2004).

Para completar el circuito eléctrico, debe haber dos electrodos, un ánodo y un cátodo, mismos que deben conectarse. Los electrodos pueden ser de dos diferentes clases de metales o distintas áreas sobre la misma pieza de metal. La conexión entre el ánodo y el cátodo puede ser mediante un puente metálico, pero en la corrosión se lleva simplemente por contacto.

Para que fluya la electricidad, debe haber una diferencia de potencial entre los electrodos. Si una pieza de hierro común se coloca en una solución de ácido clorhídrico se observará un vigoroso burbujeo de gas hidrógeno. Sobre la superficie del metal hay numerosas y pequeñísimas áreas cátodo y ánodo producidas por las inclusiones en el metal, las imperfecciones superficiales, los esfuerzos localizados, la orientación de los granos o quizá las variaciones en el medio. Esta condición se muestra esquemáticamente en la figura 2.1 (Sydney, 1992).

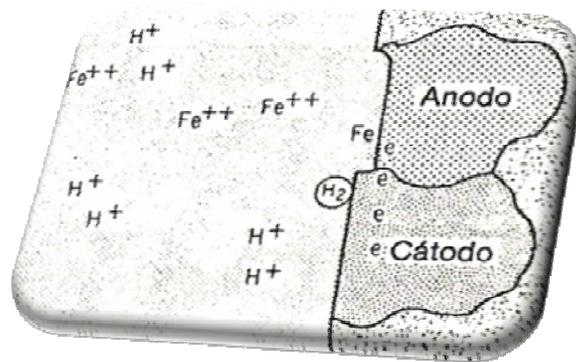


Figura 2.1 Formación de iones en el ánodo y de hidrógeno en el cátodo en una celda de acción local (Sydney, 1992).

En el ánodo, los átomos de hierro positivamente cargados se separan por sí mismos de la superficie sólida y entran a la solución como iones positivos, mientras que las cargas negativas, en la forma de electrones, se dejan atrás en el metal. En el cátodo los electrones chocan y neutralizan algunos iones hidrógeno positivamente cargados, los cuales han llegado a la superficie a través del electrolito. Al perder su carga, los iones positivos llegan a ser átomos neutrales nuevamente y se combinan para formar gas hidrógeno. Así conforme el proceso avanza, la oxidación y la corrosión del hierro se presentan en los ánodos, y el desvestimiento de hidrógeno ocurre en los cátodos.

La cantidad de metal que se disuelve es proporcional al número de electrones que fluyen, lo cual a su vez depende del potencial y de la resistencia del metal. Para que la corrosión prosiga, es necesario eliminar los productos de corrosión del ánodo y del cátodo. En algunos casos, la evolución del gas hidrógeno en el cátodo es muy lenta, y la acumulación de una capa de hidrógeno sobre el metal retarda la reacción, lo que se conoce como polarización catódica, figura 2.2 (Sydney, 1992).

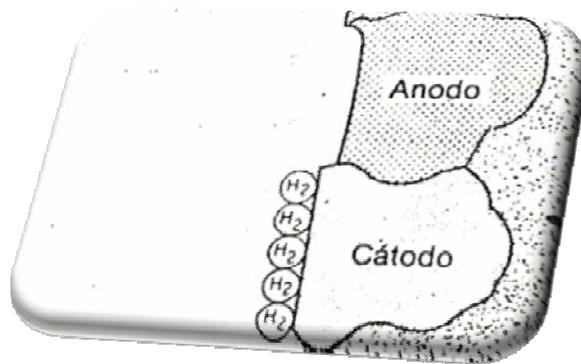


Figura 2.2 Polarización del cátodo local mediante una película de hidrógeno. (Sydney, 1992).

Sin embargo, el oxígeno disuelto en el electrolito puede reaccionar con hidrógeno acumulado para formar agua, permitiendo de esta forma que la corrosión avance. Para hierro y agua, la rapidez de eliminación de la película depende de la concentración efectiva de oxígeno disuelto en el agua adyacente al cátodo. Esta concentración efectiva depende, a su vez del grado de aireación, de la cantidad de movimiento, de la temperatura, de la presencia de sales disueltas y de otros factores.

Los productos de los procesos del ánodo y del cátodo frecuentemente chocan y entran en reacciones ulteriores que dan muchos de los comunes y visibles productos de corrosión; por ejemplo, con hierro en agua, los iones hidroxilo formados por la reacción catódica, en su migración a través del electrolito hacia el ánodo, encuentran iones ferrosos que se mueven en la dirección opuesta, y se combinan para formar hidróxido ferroso, figura 2.3

Este pronto se oxida por el oxígeno en solución para formar hidróxido férrico, el cual se precipita en forma de herrumbre de hierro. Dependiendo de la alcalinidad, del contenido de oxígeno y de la agitación de la solución, esta herrumbre se puede formar ya sea lejos de la superficie de hierro o muy próxima a ella, donde puede ejercer más influencia sobre el ulterior progreso de corrosión. (Sydney, 1992).

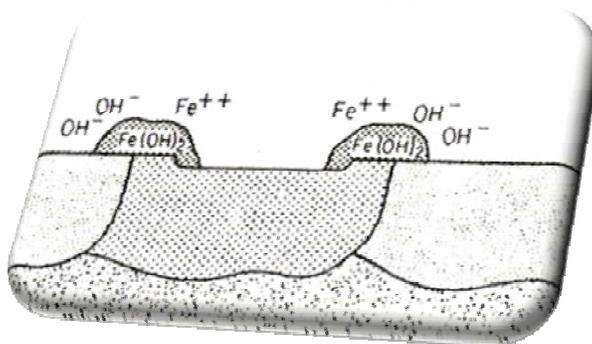


Figura 2.3 Formación de hidróxido ferroso en la oxidación del hierro. (Sydney, 1992)

II.1.2 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN

Uno de los factores más importantes que influyen en la corrosión es la diferencia en potencial eléctrico de metales no similares cuando están acoplados conjuntamente y sumergidos en un electrolito.

Este potencial se debe a las naturalezas químicas de las regiones anódica y catódica. Alguna indicación de cuales metales pueden ser anódicos en comparación con el hidrógeno está dada por la serie estándar de fuerza electromotriz como se muestra en el Cuadro 2.1

REACCIÓN DE ELECTRODO	POTENCIAL E° DEL ELECTRODO ESTÁNDAR, VOLTS, 25°C	REACCIÓN DE ELECTRODO	POTENCIAL E° DEL ELECTRODO ESTÁNDAR, VOLTS, 25°C
$K = K^+ + e^-$	-2.922	$Co = Co^{++} + 2e^-$	-0.277
$Ca = Ca^{++} + 2e^-$	-2.87	$Ni = Ni^{++} + 2e^-$	-0.250
$Na = Na^+ + e^-$	-2.712	$Sn = Sn^{++} + 2e^-$	-0.136
$Mg = Mg^{++} + 2e^-$	-2.34	$Pb = Pb^{++} + 2e^-$	-0.126
$Be = Be^{++} + 2e^-$	-1.70	$\frac{1}{2}H_2 = H^+ + e^-$	-0.000
$Al = Al^{3+} + 3e^-$	-1.67	$Cu = Cu^{++} + 2e^-$	0.345
$Mn = Mn^{++} + 2e^-$	-1.05	$Cu = Cu^+ + e^-$	0.522
$Zn = Zn^{++} + 2e^-$	-0.762	$Ag = Ag^+ + e^-$	0.800
$Cr = Cr^{3+} + 3e^-$	-0.71	$Pd = Pd^{++} + 2e^-$	0.83
$Ga = Ga^{3+} + 3e^-$	-0.52	$Hg = Hg^{++} + 2e^-$	0.854
$Fe = Fe^{++} + 2e^-$	-0.440	$Pt = Pt^{++} + 2e^-$	1.2
$Cd = Cd^{++} + 2e^-$	-0.402	$Au = Au^{3+} + 3e^-$	1.42
$In = In^{3+} + 3e^-$	-0.340	$Au = Au^+ + e^-$	1.68
$Tl = Tl^+ + e^-$	-0.336		

Cuadro 2.1 Serie estándar de fuerza electromotriz (Sydney, 1992).

La celda estándar de hidrógeno se asigna con un valor de cero y el potencial desarrollado por media celda del metal en cuestión acoplado a media celda estándar se compara con la de la celda de hidrógeno. La lista del Cuadro 2.1 aparece en orden decreciente de actividad. Los metales más activos de la parte superior de la lista exhiben una tendencia más fuerte a disolverse que aquellos que aparecen al final de la lista.

Un metal en una posición más alta en la serie desplazará fuera de solución a un metal más bajo en la serie. La serie electromotriz es válida sólo para metales en condiciones en las que se determinó la serie. Los electrolitos contenían concentraciones específicas de sales del mismo metal del que se estudió. En condiciones reales, en otros electrolitos, su comportamiento puede ser diferente. En vez de la serie electromotriz, se utiliza una serie galvánica algo parecida, que se basa en la experiencia con combinaciones de metales en gran variedad de ambientes. En el Cuadro 2.2 aparece tal serie para cierto número de metales y aleaciones en agua de mar que se mueven a alta velocidad.

En cualquier pareja, el metal cercano al tope de esta serie será anódico y sufrirá corrosión, mientras que el otro más próximo al final de la lista será catódico y recibirá alguna protección galvánica. La diferencia en potencial eléctrico entre dos metales está relacionada con la distancia entre ellos en la serie galvánica. Un metal acoplado con otro cercano a él sobre esta lista corroerá generalmente en forma más lenta que cuando se acopla con otro más alejado por debajo de él. La relativa concentración de ambos iones comprendidos en la reacción tiene una influencia determinante sobre el potencial eléctrico. Si la concentración iónica-metálica se incrementa con referencia a la concentración iónica reducible, habrá una reducción en potencial.

Si el ión metálico se elimina mediante la formación de un compuesto insoluble precipitado sobre el ánodo, y esta película es adherente e impermeable a la solución de corrosión, resulta un aislamiento completo y la corrosión se detiene. Las películas de óxido de este tipo se forman sobre aluminio y cromo, mismos que responden por su superior resistencia a la corrosión. Un óxido poroso o una cubierta metálica tienden a incrementar la corrosión, especialmente cuando la pieza está expuesta a periodos alternativos de inmersión y secado.

<i>Extremo anódico (corroído)</i>
Magnesio
Zinc
Aluminio
Cadmio
Aleaciones al aluminio
Acero al bajo carbono
Acero aleado
Hierro fundido
Acero inoxidable (activo)
Metal Muntz
Latón amarillo
Latón al aluminio
Latón rojo
Cobre
Bronce al aluminio
Aleaciones cobre-níquel
Monel
Níquel (pasivo)
Inconel
Plata
Acero inoxidable (pasivo)
Titanio
Oro
Platino
<i>Extremo catódico (protegido)</i>

Cuadro 2.2 Serie galvánica de metales y aleaciones en agua de mar. (Sydney, 1992).

El efecto del oxígeno disuelto sobre la rapidez de corrosión es doble: actúa en la formación de óxidos y como despolarizador catódico. Si la formación de óxido elimina los iones metálicos del metal, se incrementará la corrosión. El efecto de la película de óxido sobre el metal se mencionó previamente. Si el oxígeno actúa para eliminar hidrógeno de los alrededores del cátodo, se incrementará la corrosión.

La efectividad del oxígeno para eliminar el hidrógeno está influida por la cantidad de área de cátodo. Con un cátodo grande, el hidrógeno que lo alcanza se esparcirá y será más accesible a la eliminación mediante una reacción con el oxígeno. Por esta razón es práctica inefectiva acoplar un cátodo grande con un ánodo pequeño (Sydney, 1992).

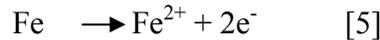
2.1.3 AMBIENTES CORROSIVOS

El agua pura no constituye un ambiente que se considere muy corrosivo para la mayoría de los metales y aleaciones, sin embargo la presencia de iones y gases disueltos pueden formar un ambiente reactivo, lo que da origen a fallas de estructuras por ataque químico.

El agua generalmente contiene elementos que aceptan electrones y permiten que proceda la reacción catódica, necesaria en el proceso de corrosión. Esos elementos son el oxígeno disuelto proveniente del aire y los iones H^+ . El contenido de oxígeno y el pH son entonces dos de los principales factores que tienen un efecto combinado (Mojica, 2005).

El efecto del oxígeno y del pH

La presencia de oxígeno disuelto es un factor muy importante en el proceso de corrosión. Este debe discutirse con el efecto combinado del pH. En el caso de la corrosión del hierro se puede describir por medio de la reacción anódica:



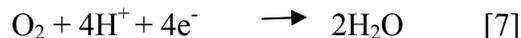
a) pH bajo (inferior a 4)

Este tipo de soluciones ácidas, los óxidos de hierro superficiales se disuelven y la corrosión procede sobre el metal desnudo. El hidrógeno tiende a jugar un papel dominante como promotor de la reacción catódica, la cual se representa por la reacción 6. Aunque el oxígeno también acepta electrones, la velocidad de corrosión depende del sobre potencial de hidrógeno.



Los aceros con alto contenido de carbono presentan mayores velocidades de corrosión en soluciones ácidas en comparación con los de bajo carbono.

La ausencia de depósitos superficiales también facilita el acceso de oxígeno disuelto, lo cual, en caso de estar presente, incrementa la velocidad de corrosión. El oxígeno disuelto se reduce catódicamente en medios ácidos de acuerdo en la reacción 7.



b) pH intermedio (entre 4 y 10)

En este rango de pH, la velocidad de corrosión depende principalmente del transporte difusional del oxígeno y muy poco depende del pH. Los factores que favorecen

la evolución de hidrógeno, tales como el trabajo en frío, no tienen un efecto significativo en este rango de pH. La corrosión de los metales no se afecta por el tratamiento térmico.

c) pH alto (superior a 10)

La velocidad de corrosión disminuye a esos valores de pH debido a que se forma una película pasiva de óxido férrico sobre el metal. El potencial se hace más noble (Mojica, 2005).

Efecto de los iones cloruro

Los iones cloruro constituyen un factor importante que afecta la corrosión en medios acuosos. Estos iones previenen la formación de películas de óxidos y consecuentemente favorecen la reducción de oxígeno sobre el metal desnudo. Cuando existe previamente una película de óxido, esta es atacada y puede ocurrir corrosión por picaduras.

Para el caso de los aceros inoxidable, los iones cloruro restringen la estabilidad de las películas de óxido de cromo, provocando igualmente corrosión localizada debido al rompimiento de la película.

También en las construcciones de concreto reforzado la corrosión por picaduras del acero de refuerzo se debe esencialmente a la presencia de cloruros, que pueden provenir del agua de mezclado, de ciertas impurezas de los distintos constituyentes del concreto, o de sustancias que se esparcen sobre la mezcla para modificar las propiedades finales.

La severidad del ataque, debido a los cloruros que penetran por difusión en el concreto, no solo depende de la cantidad de estos iones que alcanzan la superficie del acero de refuerzo, sino también de otros factores tales como la disponibilidad del oxígeno y el número y tamaño de huecos adyacentes al acero.

El HCl es un ácido fuerte altamente disociado mientras que el hidróxido ferroso o férrico es una base débil sin disociar. Entonces, la corrosión de la mayoría de metales se incrementa al producirse ácido (Mojica, 2005).

Movimiento del electrolito

La velocidad de corrosión puede ser influenciada por el hecho de que el

electrolito esté estancado, fluyendo o agitado. El suministro de oxígeno sobre la superficie del metal es particularmente sensible a los movimientos del fluido. Los electrolitos estancados pueden mostrar pequeñas diferencias de oxígeno lo que favorece los ataques localizados. Esto se puede prevenir con agitación además de que se evita la sedimentación de los sólidos en suspensión. Sin embargo, la agitación no siempre es uniforme debido a las configuraciones particulares de las estructuras, tales como huecos o barreras que obstruyen el flujo (Mojica, 2005).

II.1.4 TIPOS DE CORROSIÓN

Los tipos de corrosión pueden ser divididas en 3 grandes categorías (NACE International Course, 2003):

- Grupo I.- Aquellas que pueden ser fácilmente identificadas por inspección visual.
- Grupo II.- Aquellas que pueden requerir medios complementarios para la inspección visual
- Grupo III.- Aquellas que usualmente deberán ser verificadas por cualquier Tipo de Microscopía(óptica, electrónica de barrido, etc.)
Algunas veces pueden ser apreciadas a simple vista.

Grupo I.-

1.- Corrosión Uniforme. Este tipo de corrosión general se caracteriza por una pérdida pareja y regular de metal de la superficie que se está corrollendo. Todos los metales están sujetos a este tipo de ataque bajo ciertas condiciones. Pudiera decirse que es la forma más deseable de corrosión ya que permite mas fácilmente predecir la vida del equipo, figura 2.4.

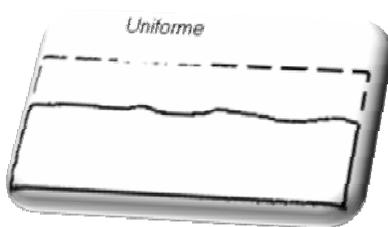


Figura 2.4 Corrosión uniforme (Mojica, 2005).

2.- Corrosión Localizada. En ataques localizados, todo o la mayoría de la pérdida ocurre en áreas discretas. Picaduras pueden ocurrir en una superficie expuesta de metal o de una aleación donde la superficie es no-homogénea [tiene celdas locales generadas por diferencias metalúrgicas (composición y estructura del metal)] bajo depósitos de material extraño o a imperfecciones de un película o recubrimiento.

La corrosión por fisuras es una forma particular de picadura, usualmente inducida entre superficies adyacentes (ej. tuercas y tornillos, juntas ribeteadas, conexiones roscadas, bridas, etc.), usualmente debidas a diferencias localizadas en el ambiente, por ejemplo, celdas de concentración de oxígeno o celdas con iones metálicos, figura 2.5.



Figura 2.5 Corrosión por picadura (Mojica, 2005).

3.- Corrosión Galvánica. Este tipo de ataque es ocasionado por contacto eléctrico entre dos conductores distintos en un electrolito (ej. cobre y acero en agua). La intensidad de la corrosión depende primariamente en la diferencia de potencial en solución entre los materiales- y secundariamente en los efectos de área relativa y geometría. Las películas conductoras pueden causar un efecto galvánico en los metales (ej., Fe_3O_4 , magnetita en acero; película de sulfato de plomo sobre plomo en ácido sulfúrico) y no-metales conductores como carbono pueden funcionar como cátodo de ánodos metálicos, fig. 2.6.

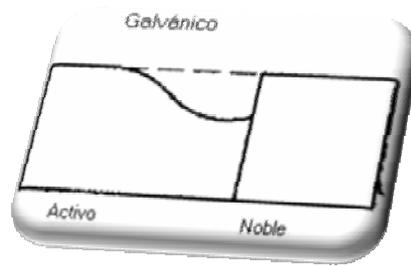


Figura 2.6 Corrosión galvánica (Mojica, 2005).

Grupo II.-

1.- Efectos de Velocidad. La corrosión por erosión es un ataque acelerado por flujos de alta velocidad, ya sea desvaneciendo los filmes protectores o mecánicamente lastimando el metal mismo, figura 2.7. La verdadera naturaleza del ataque, especialmente la diferenciación de los efectos de materia particulada en la corriente, puede requerir de análisis microscópico, a pesar de las características del patrón de flujo visible a simple vista. La cavitación es una forma especial de ataque y el daño es causado por el colapso de burbujas formadas en áreas de baja presión en una corriente fluyendo.

La corrosión por rozamiento (fretting) es causada por el movimiento relativo vibratorio de dos superficies en contacto cercano bajo una carga. La naturaleza del desgaste y la determinación de presencia de pequeños productos de oxidación pueden requerir de análisis microscópico.

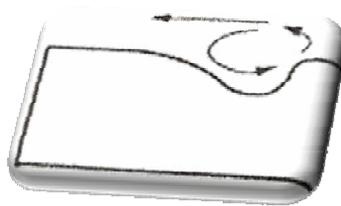


Figura 2.7 Corrosión por erosión (Mojica, 2005).

2.- Corrosión Intergranular. Ataques preferenciales de pequeñas áreas en el límite del grano en la estructura del metal puede permitir la remoción física de granos completos (“sugaring”), aunque sólo una pequeña porción del metal es realmente disuelta. Esto puede ser aparente a simple vista, pero muy a menudo se requiere por lo menos de microscopía óptica para confirmar la forma de ataque, figura 2.8

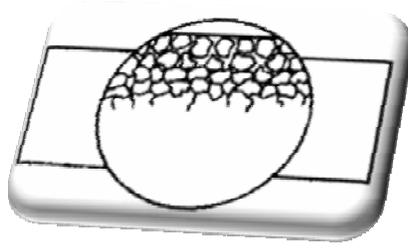


Figura 2.8 Corrosión intergranular (Mojica, 2005).

3.- Corrosión por Des-aleación. Este tipo de corrosión es la disolución selectiva de un componente de una aleación, por ejemplo, cinc del bronce, dejando un pseudomorfo del artefacto original. Debido a que las dimensiones no cambian, pruebas mecánicas o microscopía se requieren usualmente como suplemento a la inspección visual.

Grupo III.-

1.- Fenómeno de Agrietamiento. Incluye ambos corrosión y fatiga, un fenómeno mecánico intensificado por ambientes corrosivos no específicos y agrietamiento ambiental, en el cual una falla quebradiza es inducida en un material dúctil bajo un esfuerzo a la tensión en un ambiente específico para el sistema de la aleación. El agrietamiento ambiental es una categoría muy amplia que debería cubrir la verdadera corrosión de agrietamiento por esfuerzo, el agrietamiento de varios tipos inducido por hidrógeno y el agrietamiento en metal líquido. Cualquier tipo de falla por agrietamiento debería ser diagnosticada al menos por microscopio óptico. Un microscopio electrónico de barrido es una herramienta valiosa para diferenciar diversas formas de corrosión por agrietamiento, figura 2.9.

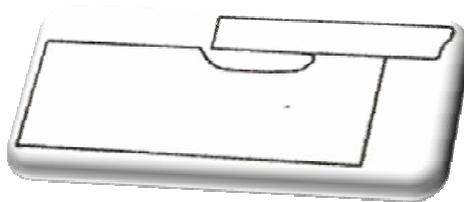


Figura 2.9 Corrosión por fisuración (Mojica, 2005).

2.- Corrosión por Alta Temperatura. Aunque esta puede algunas veces ser identificada por inspección visual, muy a menudo requiere ser examinada al microscopio. Esto se debe a los fenómenos de subsuperficie dentro de la matriz de la aleación, así como, a las relaciones oscuras en la interfase de aleación con las películas formadas por la exposición a altas temperaturas.

3.- Efectos Microbianos. Ciertos tipos de bacterias o microbios pueden influenciar la corrosión cuando dentro de su metabolismo producen especies corrosivas en un ambiente que por otro lado sería inocuo o cuando producen depósitos que pueden permitir un ataque electroquímico. Muy a menudo el último efecto es una forma de corrosión localizada, y un análisis microbiológico es requerido más que análisis microscópico para identificar al microorganismo.

II.1.5 CINÉTICA DE CORROSIÓN

La corrosión es termodinámicamente posible para la mayoría de las condiciones por lo que es de gran importancia saber que tan rápido procederá la reacción o a que velocidad se corroerá cierto material, se debe hacer uso de técnicas electroquímicas para medir la velocidad de corrosión.

Haciendo uso de la Ley de Faraday, la relación que existe entre la corriente, I , y la masa corroída, m , está dada por esta ley:

$$m = \frac{ItM}{nF} \quad [8]$$

En el que F es la constante de Faraday (96,500 coulombs/equivalente), n es el número de equivalentes intercambiados, M es el peso Molecular y t es el tiempo. Si se divide la ecuación anterior entre el tiempo t y el área superficial A se obtiene.

$$V_{\text{corr}} = m / tA = iM / nF \quad [9]$$

Donde i se define como la densidad de corriente (I/A), esta ecuación muestra un proporcionalidad entre la pérdida de masa por unidad de área por tiempo. La densidad de corriente puede medirse con herramientas de laboratorio desde valores tan bajos como

10^{-9} A/cm² hasta varios A/cm². Este desarrollo solo es válido para la corrosión generalizada. Los métodos experimentales para determinar la corriente de intercambio hacen necesario definir el término polarización (η), es decir un cambio en el potencial de equilibrio. Para la polarización catódica (η_c) cuando se favorece la reacción de reducción, se suministran electrones a la superficie. Para la polarización anódica (η_a) se extraen electrones del metal por lo que hay una deficiencia (Mojica, 2005).

Al sacar el metal del equilibrio se puede polarizar y el material responderá a este efecto, respuesta que es medible, se puede medir el potencial de corrosión, aunque propiamente ya que la corriente que se está generando, se está consumiendo $i_a = -i_c$ al ser de sentido contrario. Si se considera el caso del acero inmerso en una solución ácida, se tiene un potencial no reversible. Esta situación corresponde a dos reacciones de electrodo (reacciones 5 y 6). Las dos reacciones proceden simultáneamente. Están en corto circuito y tienen un potencial igual llamado potencial de corrosión E_{corr} diferente a los valores de $E^0_{Fe^{2+}/Fe}$ y $E^0_{H^+/H_2}$

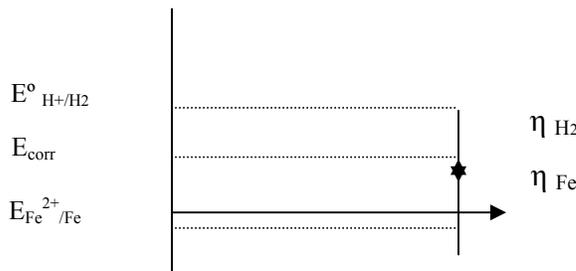


Figura 2.10 Potencial de Corrosión (Mojica, 2005)

Debido a que ambas reacciones electroquímicas ocurren, cada reacción tiene un sobre potencial η_{H_2} η_{Fe} . Al imprimir una corriente en el sistema y favorecer la reducción de alguna especie, se ha agregado un exceso de electrones, lo que conduce a un cambio en el potencial llamado polarización. La diferencia de electrones proviene de una fuerza externa (Mojica, 2005).

Los efectos de la polarización se clasifican en dos tipos: activación y concentración. Cuando alguna etapa de la reacción de media celda controla la velocidad de flujo de cargas se dice que la reacción está controlada por la activación. La relación entre polarización por activación y la velocidad de la reacción, representada por la densidad de corriente, i_a o i_o es

$$\eta_a = \beta_a \log i_a / i_o \quad \text{polarización anódica} \quad [10]$$

$$\eta_c = \beta_c \log i_c / i_o \quad \text{polarización catódica} \quad [11]$$

Donde β_a y β_c se conocen como las constantes de Tafel para la reacción de media celda. i_a e i_c son las densidades de corriente anódica y catódica. La relación de Tafel es descrita por las ecuaciones anteriores, que se han observado universalmente en experimentos de polarización por activación. Se puede graficar η contra \log de i para obtener una gráfica como se observa a continuación (Mojica, 2005).

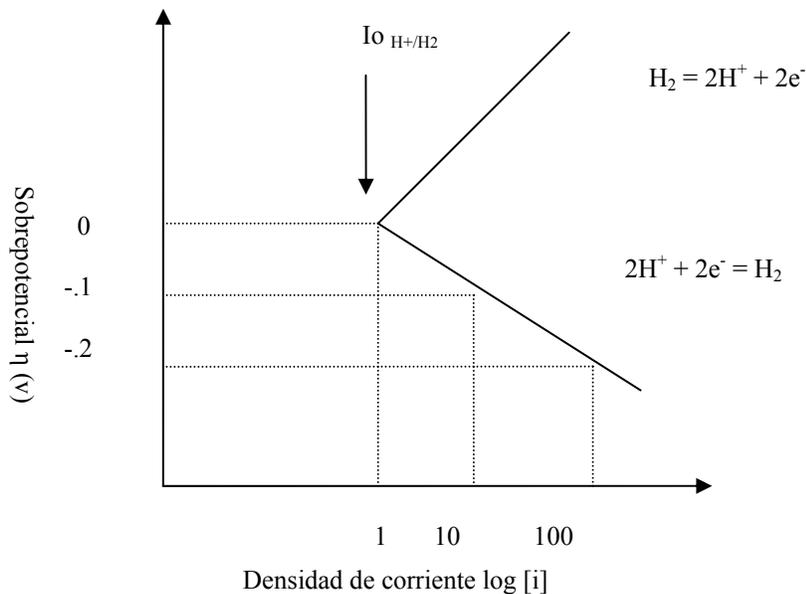


Figura 2.11 Polarización por activación mostrando el comportamiento de Tafel (Mojica, 2005)

Cuando se tienen velocidades de reacción elevadas, las reacciones de reducción crean zonas vacías de las especies disueltas en el electrolito adyacente al electrodo. Se considera el perfil de concentración de los iones H^+ . C_B es la concentración de H^+ en el seno de la solución (Mojica, 2005).

II.1.6 TECNICAS PARA MEDIR LA CORROSION

Muchas técnicas han sido usadas para estudiar la corrosión y monitorear la velocidad de corrosión, así como los mecanismos de inhibición de la misma. Entre las

más usadas se cuenta la Espectroscopia de Impedancia y la Resistencia a la Polarización (R_p) (Meas et al. 2002). Sin embargo, el electrodo de referencia que utilizan es de calomel que al ser fabricado en vidrio representa un problema, ya que para utilizarlo en un sistema dinámico como el reactor loop donde se tienen flujos de hasta 140 litros por minuto, podría fácilmente romperse el electrodo. Por otro lado, también se tiene la técnica de ruido electroquímico, RE (Electrochemical Noise, EN), que permite medir la corrosión usando tres electrodos del mismo metal y la cual se define como: “la fluctuación espontánea de corriente y potencial de electrodos sujetos a corrosión”, y la cual ha sido extensivamente estudiada en los últimos 25 años con el objetivo de tener un mejor entendimiento de los procesos de corrosión y de sus mecanismos de inhibición en varios ambientes como lo demuestran los trabajos de varios investigadores (Bertocci et al. [1997a, b]; Hladky and Dawson, 1982; Hongbin Wang, 2005; Mojica et al. 2004; Uruchurtu-Chavarin and Malo, 1997).

Para la medición de la resistencia a la corrosión, Eden et al. (1986), introdujeron un nuevo parámetro dependiente de la desviación estándar del voltaje y la corriente, lo cual ha permitido a muchos investigadores trabajar para correlacionar la resistencia por ruido electroquímico (R_n):

$$R_n = \sigma_v / \sigma_i \quad [12]$$

Donde: σ_v es la desviación estándar del potencial y σ_i es la desviación estándar de la corriente con una resistencia de polarización (R_p). En el caso de R_n siguiendo R_p , este primer parámetro puede sustituir R_p en la ecuación [13] de Stern and Geary (1957) y determinar la velocidad de corrosión *in situ*.

$$R_p = \frac{(\beta_a)(\beta_c)}{2.3(i_{corr})(\beta_a + \beta_c)} \quad [13]$$

Donde, R_p = resistencia a la polarización, β_a = constante de Tafel anódica, β_c = constante de Tafel catódica, i_{corr} = corriente de corrosión ($A\ cm^{-2}$).

Kelly et al. (1996) estudiaron RE en acero inoxidable y en acero al carbon en soluciones en un rango de pH de 1 a 7 y concluyeron que R_n generalmente sigue el camino de R_p . Reichert (1996) encontró buena correlación entre las velocidades de corrosión medidas con R_p (resistencia de polarización lineal [RPL]), R_n (RE) y pérdida de masa en diferentes ambientes. Mansfeld and Xiao (1993) también encontraron una muy buena concordancia entre R_n and R_p .

II.1.7. TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

Ruido es un término común que significa sonido no deseado, 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.

El estudio del ruido electroquímico no se trata con señales audibles sino con oscilaciones en potencial y corriente electroquímicas. El ruido electroquímico en potencial se define como las oscilaciones del potencial electroquímico de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, mientras que el ruido electroquímico en corriente es la oscilación de una corriente electroquímica. La medición de ruido electroquímico es relativamente simple, aunque lo importante es la obtención de la información relevante que puede ser en muchos casos más problemática. La medición del ruido electroquímico de potencial y corriente puede hacerse de manera simultánea (Meas et al. 2002).

El ruido en potencial se realiza a través de la medición de las oscilaciones del potencial de corrosión 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.

La medición simultánea permite obtener por analogía por la Ley de Ohm la resistencia de ruido electroquímico y mediante análisis espectral la impedancia de ruido electroquímico. Esta resistencia es equivalente a la resistencia de polarización, y en ella se incluyen oscilaciones debidas a la transferencia de carga (Meas et al. 2002).

II.1.7.1 Características del ruido electroquímico

Las características del ruido electroquímico 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 ruido electroquímico en potencial, y de nA a μA para el ruido electroquímico en corriente. El límite inferior de sensibilidad está determinado por el ruido del instrumento (Meas et al. 2002).

II.1.7.2 Serie de tiempo en potencial y corriente

Los parámetros a ser medidos son el potencial y corriente variando en el tiempo. No es posible retener toda la información cuando se está registrando, por lo tanto es usual muestrear la señal continua a través de todo el tiempo que dura la serie con el fin de obtener una señal discretizada con valores espaciados idénticamente en el tiempo.

Otra característica importante del análisis de las series de ruido son los transitorios. Se les denomina transitorio a los eventos que corresponden a un cambio de signo en la pendiente de las curvas que representan los datos del ruido.

La serie de tiempo de potencial y corriente consiste en dos partes:

Un valor de corriente directa

Un ruido o variación con el tiempo de potencial o corriente, del cual el valor promedio es cero (Rosas-Camacho, 2003).

II.1.7.3 Medición del ruido en potencial y corriente

Esencialmente existen dos métodos para medir el ruido en potencial

El potencial de un electrodo de trabajo es medido en relación a un electrodo de referencia de bajo ruido. Este método puede tener un impacto importante en los resultados de ruido obtenidos. Cuando se usa un electrodo de referencia la diferencia entre los electrodos de referencia y de trabajo es relativamente grande. La medición de pequeñas fluctuaciones a estos valores de voltaje suelen ser difíciles de detectar, el uso de dos electrodos nominalmente idénticos provoca la pérdida de información relacionada con transitorios iniciales debidos al desarrollo de productos de corrosión, ya que los dos electrodos tienden a sufrir la misma variación en potencial, figura 2.12 (Rosas-Camacho, 2003).

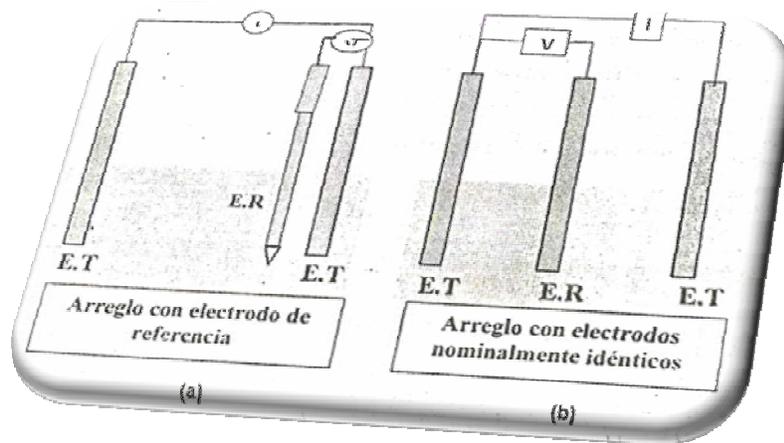


Figura 2.12 Arreglo de electrodos para pruebas de ruido electroquímico. E.T = electrodo de trabajo, E:R = electrodo de referencia (Rosas-Camacho, 2003).

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

La corriente que fluye a un electrodo de trabajo controlado potencioestáticamente puede ser registrada, esto presenta ventajas en la interpretación, especialmente, cuando un transitorio de corriente es analizado. Los cambios locales de potencial son causados por altas densidades de corriente en las picaduras y fenómenos semejantes.

Si se mide el flujo de corriente entre dos electrodos de trabajo. Este método tiene la ventaja de que el potencial de los dos electrodos alcanzará su propio nivel. Esto significa que el ruido en potencial de los electrodos de trabajo podrá ser medido al mismo tiempo que el ruido en corriente. Las desventajas de este método radican en que los cambios en potencial que son causados por el ruido en corriente, una parte de esa corriente será consumida en la carga y descarga de la capacitancia de la doble capa, por lo tanto no será posible identificar cual de los dos electrodos es el responsable de la generación de los eventos transitorios. Cuando se usa el primer método mencionado se intenta estudiar transitorios de corriente de forma individual, como estudios de iniciación de corrosión por picado (Rosas-Camacho, 2003).

II.1.7.4 Medición de resistencia de ruido electroquímico

Si se miden el ruido en potencial y en corriente, es posible dividir la desviación estándar de potencial entre la desviación de corriente, el valor que se obtiene tiene unidades de resistencia (ohms), dicho valor es conocido como la resistencia de ruido electroquímico R_n , por lo tanto, el R_n se puede determinar simplemente registrando el ruido en potencial y corriente al mismo tiempo, es importante señalar que las mediciones tienen que ser en relación a los mismos electrodos (Brusamarello et al, 2000; Rosas-Camacho, 2003).

II.1.7.5 Método de análisis

El potencial y la corriente pueden analizarse en el dominio del tiempo y en el de la frecuencia así como también en el dominio de Laplace; la metodología ideal es realizar el análisis en varios dominios. Todas son revisiones equivalentes de la misma información con diferentes enfoques de las cuales presentan diferentes ventajas en el análisis de datos.

En el dominio del tiempo se consideran las fluctuaciones instantáneas del potencial o corriente como función del tiempo, esta es la forma en la cual las señales son registradas por o que es la forma mas natural de analizar los datos.

En el dominio de la frecuencia se examinan las señales en términos de potencia presente a varias frecuencias. Un potencial en el dominio del tiempo varia como función del tiempo, la misma señal en el dominio de la frecuencia variará en función de esta y tendrá fase y amplitud a cada frecuencia (Meas et al. 2002).

II.1.7.6 Series de tiempo

El método más simple de análisis y el más directo, es el de examinar las series de tiempo para la identificación de detalles que son característicos de los tipos de corrosión.

La detección visual de transitorios de rompimiento y repasivación o de las oscilaciones asociadas a corrosión por picaduras.

El ruido electroquímico producido por algunos sistemas puede mostrar una estructura más definida en la serie de tiempo. Debido a la estructura definida de la serie

de tiempo y la relación establecida entre las características de la serie de tiempo y los procesos físicos subyacentes, es fácil obtener información que puede extraerse de la serie de tiempo.

Los métodos de análisis pueden ser por métodos estadísticos, en el dominio de la frecuencia o por análisis discriminante (Meas et al. 2002).

La corrosión por picado está asociada a transitorios en corriente que aparecen cuando un picadura nuclea, crece y desaparece. En el caso de los aceros, el transitorio de corriente muestra un rápido incremento seguido por un lento decaimiento conforme las picadura re-pasiva. El área incluida bajo un transitorio (tiempo por corriente) puede servir para determinar la carga implicada en la reacción y por lo tanto el volumen de material perdido en la picadura. Cambios lentos en el potencial pueden ser asociados con el inicio de corrosión localizada, por ejemplo el inicio de corrosión por resquicios causará que el potencial caiga a la par que el resquicio manda el potencial del cátodo a valores más bajos (Rosas-Camacho, 2003).

II.1.7.7 Métodos estadísticos para el análisis de las series de tiempo

Los métodos estadísticos más simples tratan la corriente como una colección de elementos de potencial o corriente e ignoran la relación entre un valor y el siguiente. En este caso la serie de tiempo se define por completo usando sus valores de distribución. Sin embargo, es poco común encontrar las gráficas de distribución para señales de ruido electroquímico y en vez de eso suelen usar parámetros estadísticos de distribución. Los más importantes se enuncian a continuación, (Rosas-Camacho, 2003), ver figura 2.13.

Promedio.- Es el potencial promedio y las fluctuaciones de este a través de diversas series de tiempo se relacionan con cambios en los procesos de corrosión que ocurren. Se espera que el promedio de corriente sea cero cuando se utiliza electrodos nominalmente idénticos.

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

con el aumento de la velocidad de corrosión y aumen te con la incidencia de corrosión localizada.

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

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

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

Kurtosis.- Es una medida de la forma de la distribución comparada con una distribución normal, una kurtosis de cero implica distribución normal. Cuando se tiene una kurtosis positiva indica una distribución más puntiaguda y una kurtosis negativa implica una distribución aplanada. Para el caso de la kurtosis y el sesgo es importante remover la tendencia de los datos para así tener valor con mayor validez (Rosas-Camacho, 2003).

Resistencia de ruido (Rn).- La resistencia de ruido electroquímico se obtiene del cociente entre la desviación de potencial y la desviación de corriente. Por años se ha discutido su validez y su equivalencia con la resistencia de polarización, dichos valores coinciden en comportamiento, por lo que al menos de forma cualitativa se puede utilizar la resistencia de ruido (Eden et al. 1986; Brusamarello et al. 2000). La Rn es quizá el parámetro obtenido del análisis en el dominio del tiempo mejor establecido, aunque solo da información útil respecto a procesos de corrosión uniforme. La Rn es más fácil de medir que la Rp cuando se trata de sistemas altamente resistivos, pero el resultado no es tan certero como el obtenido de la técnica de resistencia de polarización lineal (Rosas-Camacho, 2003).

Media:

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i$$

Desviación estándar:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{(N-1)} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}$$

Índice de localización:

$$L_I = \frac{\sigma_I}{rms_I}$$

Raíz cuadrada de la media:

$$rms = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i)^2}$$

Resistencia al ruido:

$$R_n = \frac{\sigma_V}{\sigma_I}$$

Sesgo:

$$S = \frac{1}{(N-1)\sigma^3} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^3$$

Kurtosis:

$$K = \frac{1}{(N-1)\sigma^4} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^4$$

Figura 2.13 Ecuaciones para calcular los parámetros estadísticos en la señal de ruido electroquímico (Rosas-Camacho, 2003).

II.1.7.8 Aplicaciones generales a la corrosión

El ruido electroquímico se proyecta como el mejor método para poder identificar y monitorear corrosión localizada, además de la facilidad de realizar pruebas en campo en comparación con otras técnicas, además de que no es indispensable el uso de electrodos de referencia en comparación con otras técnicas.

El parámetro o índice de localización(LI) ha sido propuesto en la literatura LI puede ser usado para determinar la naturaleza del mecanismo de corrosión que prevalece en un sistema, siendo los valores cercanos a uno característicos de corrosión localizada y los valores cercanos a cero propios de corrosión uniforme.

Una variedad de resultados presentados en la literatura soportan la idea de la utilidad de LI para determinar el tipo de corrosión predominante. El índice de localización da información acerca del mecanismo de corrosión, y puede indicar si el sistema de estudio sufre corrosión uniforme o localizada (Rosas-Camacho, 2003).

II.1.7.9 Densidad espectral de potencia

Una característica importante en las mediciones de ruido electroquímico en comparación con otros métodos electroquímicos para investigaciones de corrosión, es que la información es obtenida sin perturbaciones del sistema (flujo de electrones producido por una parte del sistema que no se requiere medir). La elevada sensibilidad de la técnica también permite la detección de corrosión localizada sobre superficies de metales (Goeliner et al. 1999).

Otro tipo de análisis se puede determinar por medio de señales de frecuencia. Este proceso es conocido como densidad espectral de potencia o espectros de potencia. Los espectros de potencia obtenidos son en función de la frecuencia. Hay formas para obtener los espectros de potencia y se pueden utilizar muchos métodos uno de los más importantes es el método de la transformada de Fourier.

Es el método más directo de estimación de espectros de potencia, usualmente se utiliza el método de la transformada rápida de Fourier de forma logarítmica. Los espectros de potencia se determinan con la amplitud cuadrada de las ondas dividida por la separación de la frecuencia. Dependiendo de la pendiente del espectro de potencia podemos observar si es corrosión uniforme o localizada y si hay perturbaciones del sistema (Cottis, 2001).

II.1.8 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En muchos campos de la química, de la ciencia de los materiales, de la geología y de la biología, es cada vez de más importancia el conocimiento detallado de la naturaleza física de la superficie de los sólidos. El método clásico para obtener tal información fue la microscopia óptica que todavía es una técnica importante para la caracterización de superficies. Sin embargo, la resolución de la microscopia óptica está limitada por los efectos de difracción de la longitud de onda de orden similar a la de la luz. Normalmente, la información se obtiene sobre las superficies con una resolución, considerablemente elevada con la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés).

En un microscopio electrónico de barrido se barre mediante un rastreo programado en la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales.

Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a: (1) electrones retrodispersados y secundarios, en los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones y (2) la emisión de rayos X, que se utiliza en el análisis con micosonda de electrones (Skoog et al. 2003).

II.1.8.1 Ópticas para electrones

Los sistemas de lentes de condensador magnético y objetivo sirven para reducir la imagen en la zona de paso a un tamaño final de un haz sobre la muestra de 5 a 200nm. El sistema de lentes condensadoras, que puede constar de una o más lentes, es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes objetivo y éstas determinan el tamaño del haz de electrones que incide sobre la superficie de la muestra. Una lente particular característica es cilíndrica y simétrica con una altura entre 10 y 15 cm. Con un SEM el barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección horizontal (x) a lo largo de la muestra y el otro la desvía en la dirección vertical (y).

El barrido se controla mediante aplicación de una señal eléctrica a uno de los pares de las bobinas de barrido, de manera que el haz de electrones alcanza la muestra a un lado del eje central del sistema de lentes. Variando en función del tiempo la señal eléctrica de este par de bobinas (esto es, las bobinas x), el haz de electrones se mueve describiendo una línea recta a lo largo de la muestra y entonces vuelve a su posición inicial. Después de realizar este barrido lineal, se utiliza otro par de bobinas (bobinas y en este caso) para desviar el haz ligeramente y de nuevo se repite el movimiento del haz utilizando las bobinas x. Así, mediante movimientos rápidos del haz, la superficie de la muestra puede ser irradiada completamente con el haz de electrones. Las señales que llegan a las bobinas de barrido pueden ser analógicas o digitales.

Los barridos digitales tienen la ventaja de que ofrecen un movimiento y una localización muy reproducible del haz de electrones. La señal de la muestra puede ser codificada y almacenada en forma digital junto con las representaciones digitales de las posiciones x e y del haz (Skoog et al. 2003).

II.1.8.2 Muestra y soportes de muestra.

En las cámaras de muestra se utilizan bombas de vacío de alta capacidad que permite disminuir la presión hasta 10^{-4} Torr o incluso menos. El soporte de la muestra puede moverse en las direcciones x, y o z para que se pueda observar en cualquier perspectiva. Las muestras que conducen la electricidad son las más fáciles de estudiar, ya que la libre circulación de los electrones a tierra permite minimizar los problemas asociados con la acumulación de carga. Las muestras que son conductoras de electricidad son también buenas conductoras de calor lo que probablemente minimiza su degradación térmica. Para las muestras no conductoras se han desarrollado una gran variedad de técnicas que permiten obtener imágenes SEM de muestras no conductoras; de entre ellas, las más comunes implican el recubrimiento de la superficie de la muestra con una película metálica delgada producida por evaporación por bombardeo o por evaporación al vacío (Skoog et al. 2003).

II.1.8.3 Interacciones de los haces de electrones con los sólidos.

Hay una amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interacciona con el sólido. A continuación se consideran tres de estas señales: los electrones retrodispersados, los electrones secundarios y la emisión de rayos X. Las interacciones de un sólido con un haz de electrones se pueden dividir en dos categorías: interacciones elásticas que afectan a las trayectorias de los electrones en el haz sin que se alteren significativamente sus energías e interacciones inelásticas, que resultan de la transferencia total o parcial de la energía de los electrones al sólido. El sólido excitado emite entonces electrones secundarios, electrones Auger, rayos X y a veces fotones de longitudes de onda más largas (Skoog et al. 2003).

II.1.8.4 Dispersión elástica.

Cuando un electrón colisiona elásticamente con un átomo se produce un cambio en la componente de dirección del electrón pero se mantiene virtualmente intacta a la velocidad del mismo; por tanto la energía cinética del electrón permanece prácticamente constante. El ángulo de desviación para una colisión dada es aleatorio y

puede variar desde 8 hasta 180°. Hay que señalar que los electrones penetran hasta una profundidad de 1.5 μ m o más. Algunos de los electrones pierden su energía por colisión inelástica y permanecen en el sólido; sin embargo, la mayoría experimenta numerosas colisiones y como resultado, acaban saliendo de la superficie como electrones retrodispersados.

Es importante señalar que el haz de electrones dispersado tiene un diámetro mucho mayor que el haz incidente; por ejemplo, para un haz incidente de 5nm, el haz retrodispersado puede tener un diámetro de varios micrómetros. El diámetro del haz retrodispersado es uno de los factores que limita la resolución de un microscopio electrónico (Skoog et al, 2003).

II.1.8.5 Producción de electrones secundarios.

Cuando la superficie de un sólido se bombardea con un haz de electrones cuya energía es del orden de varios keV, se observa que a lo largo de la superficie se emiten electrones con energías de 50 eV o menos junto con los electrones retrodispersados. El número de estos electrones secundarios es generalmente del orden de la mitad a la quinta parte de los electrones retrodispersados o incluso menos.

Los electrones secundarios se producen como resultado de interacciones entre los electrones altamente energéticos del haz y los electrones de conducción, débilmente enlazados del sólido, lo que da lugar a la explosión de estos electrones de la banda de conducción con energías de unos pocos electronvoltios. Los electrones secundarios se pueden producir a una profundidad de 50 a 500Å tan solo y forman un haz que tiene un diámetro algo superior al haz incidente. Puede evitarse que los electrones secundarios lleguen al detector desviando ligeramente la posición del mismo (Skoog et al. 2003).

II.1.8.6 Emisión de rayos X.

Un tercer efecto del bombardeo de electrones sobre un sólido es la obtención de fotones de rayos X. Tanto los espectros de líneas característicos como el espectro continuo de rayos X son producidos y emitidos desde la superficie de la muestra (Skoog et al. 2003).

II.1.8.7 Aplicaciones.

El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que normalmente es necesaria para entender el comportamiento de las superficies (Skoog et al. 2003).

II.2. RECUBRIMIENTOS

II.2.1 Introducción

Los recubrimientos protectores o anticorrosivos son los sistemas más empleados a nivel industrial como método de control de la corrosión. Estos se usan para dar protección a largo plazo bajo un amplio rango de condiciones corrosivas, abarcando desde exposiciones a la atmósfera hasta condiciones de inmersión en soluciones fuertemente corrosivas.

En el caso de los recubrimientos de protección su función es separar dos materiales altamente reactivos, en otras palabras, prevenir que vapores industriales, líquidos, sólidos o gases entren en contacto con las estructuras metálicas. Para prevenir y proteger esas estructuras, varias técnicas se han propuesto: el uso de aceites anticorrosivos, los cuales tienen aplicación limitada y no muy buenos resultados; pinturas las cuales ofrecen solamente una barrera física y presentan diferencias en los coeficientes de expansión, esfuerzos y deformaciones, falta de suficiente adhesión con el sustrato, etc., lo cual puede provocar rompimiento o daño del recubrimiento polimérico, permitiendo a los agentes corrosivos atacar la superficie metálica (Surgeman and Monte, 1989; Brzesowsky et al. 1998).

De acuerdo a Grainger (1989), los recubrimientos sirven para prevenir que se formen celdas de corrosión. De entre los recubrimientos, los sistemas de poliuretano sobresalen por su versatilidad y eso les permite usarse en un gran rango de aplicaciones.

Los recubrimientos deben ser completamente continuos para lograr la función de aislamiento entre el ambiente y los sustratos metálicos. Cualquier imperfección se convierte en un punto focal para que se dé la corrosión como se observa en la figura 2.14:

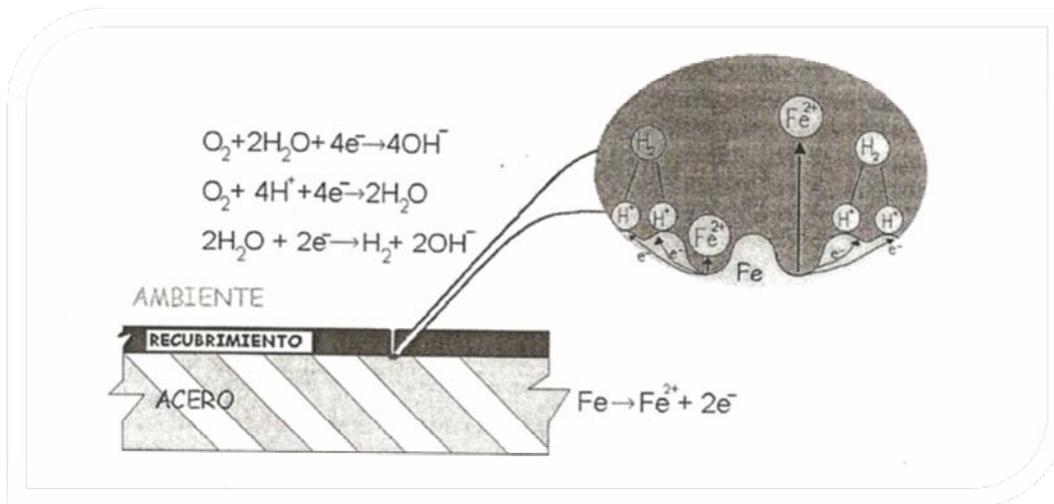


Figura 2.14 Esquema de un defecto en un recubrimiento (Mojica, 2005).

Además de cumplir con esta función los recubrimientos deben tener ciertas propiedades físicas y químicas, entre las más importantes se mencionan las siguientes:

- a) Resistencia al agua
- b) Adherencia
- c) Resistencia a la abrasión
- d) Habilidad para expandirse y contraerse
- e) Resistencia a las bacterias y hongos
- f) Facilidad de aplicación

La resistencia al agua es quizá la característica más importante, ya que todos los recubrimientos entran en contacto con la humedad de alguna u otra forma. Las moléculas del agua son extraordinariamente pequeñas lo que les confiere la habilidad de penetrar en la mayoría de los compuestos orgánicos. Algunas de las moléculas más pequeñas (amoníaco, dióxido de carbono y ácido clorhídrico) también son extremadamente penetrantes y además son auxiliadas por el vapor para penetrar en los compuestos orgánicos (Mojica, 2005).

Un recubrimiento de alto desempeño debe soportar la inmersión continua en agua dulce o en agua de mar sin sufrir de ampollamiento, fractura, ablandamiento,

hinchamiento o pérdida de adherencia. Además debe soportar ciclos repetidos de humedad y secado. Ya que en condiciones reales se tienen este tipo de características.

Un recubrimiento anticorrosivo debe también ser altamente adherente con el sustrato ya que muchas propiedades dependen directa o indirectamente de la adherencia. La adhesión se origina por las fuerzas físicas y químicas del recubrimiento en la interfase con el sustrato. Los primeros recubrimientos de vinil, que estaban fabricados con polímeros de cloruro de vinil con acetato de vinilo, tenían muy poca adherencia con los sustratos y se usaban solamente cuando las superficies eran extremadamente porosas. La adición de un tercer monómero creó un número limitado de radicales, lo cual se tradujo en un aumento de la adherencia. Los recubrimientos epóxicos también tienen radicales químicos lo cual les da la característica de tener afinidad por las superficies metálicas.

El tipo de unión que produce la adherencia depende del sustrato y del recubrimiento. Los tres tipos de uniones adhesivas son: 1) químicas; 2) polares; y 3) mecánicas. La unión química se crea por una reacción entre el recubrimiento y el sustrato y sin duda es la más efectiva. Un ejemplo de este tipo de unión es el galvanizado en caliente, donde el acero y el zinc forman una amalgama o se disuelven simultáneamente.

Desde el punto de vista de la ingeniería, la adherencia es más un problema físico al aplicar un recubrimiento sobre una cierta superficie. Esto se refiere a la aplicación de los recubrimientos con adecuada rugosidad o anclaje y asegurándose de que el recubrimiento humedece completamente el sustrato. La rugosidad física puede ser un factor importante en la adherencia de los recubrimientos (Mojica, 2005). Los recubrimientos que se aplican a barcos, plataformas marinas, barcasas y otras áreas similares son ejemplos excelentes porque se requieren recubrimientos resistentes a la corrosión, pero además que tengan resistencia a la abrasión. En esas áreas, los recubrimientos están sujetos al movimiento de equipo pesado, tráfico de personas, posible tráfico de vehículos y daños por herramienta y equipo. Para poder soportar este tipo de servicio y permanecer como una película protectora de la corrosión, los recubrimientos deben ser extremadamente adherentes, duros, tenaces y resistentes a los golpes.

Los recubrimientos orgánicos van desde suaves y plásticos hasta extraduros. La dureza sin embargo, no es una medida de la resistencia a la abrasión. Los recubrimientos

de poliuretano resistentes a la abrasión, particularmente las versiones de los elastoméricos tienen buena resistencia al impacto y a la abrasión.

Cada recubrimiento tiene diferentes coeficientes de expansión cualquier recubrimiento empleado como anticorrosivo también debe tener cierta habilidad para expandirse y contraerse una vez aplicado sobre el sustrato. Los recubrimientos termoplásticos en general tienen buenas propiedades de expansión y contracción. Los recubrimientos termofijos tales como los epóxicos o los alquidales, pueden hacerse frágiles y fallar al expandirse y contraerse el sustrato, puede provocar fracturas y desprendimiento. Esta falla se observa más comúnmente cuando un recubrimiento se aplica a espesores altos.

Existen dos formas en las que las bacterias y los hongos pueden afectar un recubrimiento. El primero es cuando éstas se establecen sobre suciedad que se ha acumulado en la superficie y crecen, esto afecta la apariencia de la superficie afectada. Las bacterias y hongos también pueden atacar el recubrimiento mismo y formar colonias o áreas que pretenden penetrar. La susceptibilidad de los recubrimientos a esta actividad biológica puede controlarse por medio de la adición de bactericidas y fungicidas durante la fabricación de los recubrimientos (Mojica, 2005). La aplicación de los recubrimientos es una de las características más importantes, especialmente cuando se trata con estructuras de geometría complicada como pueden ser las orillas, los huecos, y áreas similares. Si un recubrimiento tiene cierta dificultad para aplicarse estas áreas son susceptibles a fallar. La mayoría de las estructuras, equipos, tanque y plataformas marinas son difíciles de recubrir, incluso bajo las mejores condiciones. Estas tienen uniones soldadas y orillas que son puntos focales de corrosión, de tal forma que si la aplicación del recubrimiento no se realiza adecuadamente, la resistencia a la corrosión del sistema se ve disminuida.

Existe un gran número de métodos por los que se pueden aplicar los recubrimientos. Los métodos tradicionales son la aspersion con aire y la brocha. Los métodos más recientes consisten en aplicar recubrimientos por métodos electroforéticos, en inmersión y en camas fluidizadas (Mojica, 2005).

II.2.2 Poliuretanos

Las resinas que resultan de la reacción, entre un poliol y un poliisocianato se les da el nombre de poliuretano; reciben este nombre porque en su cadena principal contienen enlaces uretano, como se observa en la reacción.



Los poliuretanos son capaces de unirse perfectamente por enlaces de puentes de hidrógeno y así pueden ser muy cristalinos. Por esta razón se utilizan a menudo para hacer copolímeros en bloque con polímeros de estructura similar al caucho. Estos copolímeros en bloque tienen características de elastómeros termoplásticos (Rodríguez, 1984). Una de sus aplicaciones principales es en la industria de los recubrimientos, como por ejemplo: mantenimiento industrial, fabricación de pisos, adhesivos, barnices para todo tipo, etc.

Existen dos tipos de poliuretanos:

1. Aromáticos

Los poliuretanos aromáticos son sensibles a la radiación ultravioleta, dado que cuando son expuestos a la acción de la intemperie sufren un rápido amarillamiento y pérdida de brillo por la acción del sol. Estos poliuretanos aromáticos son recomendados para el pintado de superficies que no serán expuestas a la acción de la intemperie.

2. Alifáticos

Los poliuretanos alifáticos se caracterizan por la excelente resistencia a la intemperie bajo las condiciones atmosféricas más diversas, tales como: áreas marítimas, áreas con gran incidencia de la radiación solar, áreas industriales altamente pulidas y húmedas, áreas donde la disposición de residuos en suspensión sobre la superficie pintada es de forma agresiva para el revestimiento. Estos factores adversos no producen cambios en la protección anticorrosiva, ni el deterioro visual en cuanto a brillo o retención de color, excepto a muy largo plazo (Rodríguez, 1984).

Propiedades del poliuretano alifático:

- Totalmente inalterable a la Intemperie
- Resistente a la radiación ultravioleta

- Recomendado en ambientes ácidos y corrosivos
- Excelente retención de color y brillo, no amarillea
- Tiempo de vida de la mezcla elevado
- Buena adherencia sobre numerosos sustratos

La resina tipo poliéster pertenece a las resinas alifáticas y con ésta se obtienen los acabados de mejor calidad. Sus principales características son: gran resistencia a la abrasión, álcalis, y los rayos UV. Se pueden pigmentar o aplicar en transparente y reaccionan con isocianato alifáticos o aromáticos, lo cual les da una mayor variedad de usos, por ejemplo sobre madera, plástico, metal, o muros, etc prácticamente sobre cualquier sustrato.

Los sistemas de poliuretano son muy versátiles y permiten una gama amplísima de aplicaciones. Curiosamente, proceden básicamente de dos productos: el petróleo y el azúcar, para obtener, después de un proceso químico de transformación, dos componentes básicos, llamados genéricamente polioli e isocianato. La mezcla en las condiciones adecuadas de estos dos componentes nos proporcionará, según el tipo de cada uno de ellos, una espuma para aislamiento rígida, o bien una espuma flexible, elastómero, espuma semi rígida, etc., según sea el caso.

II.2.3 Isocianatos orgánicos

Son compuestos en los que el grupo isocianato se une a un grupo orgánico. Se clasifican con frecuencia como ésteres del ácido isocianico. Los isocianatos polifuncionales casi siempre, con dos o tres grupos isocianatos en la molécula, son útiles para la construcción sistemática de moléculas de polímeros con propiedades previstas, éstos llegan a ser la piedra angular de una gran división reciente de la industria de los plásticos.

Los isocianatos reaccionan fácilmente con gran variedad de compuestos orgánicos, incluso son capaces de reaccionar con ellos mismos. Para formar dímeros, trímeros y polímeros, con ureas para formar biurets y con uretanos para formar alofanatos (Rodríguez, 1984). En la mayoría de las reacciones, especialmente en compuestos de hidrógeno activo, los isocianatos aromáticos son más reactivos que los isocianatos

alifáticos. La sustitución de grupos electronegativos en el anillo aromático favorece la reactividad, mientras que los grupos electropositivos reducen la reactividad de los isocianatos. Las reacciones son catalizadas por ácidos, y por lo general, las bases son catalizadores más fuertes.

Las reacciones más importantes de los isocianatos son con alcoholes. La reacción habitual de un alcohol y un isocianato produce un uretano. Cuando esta reacción ocurre entre un diisocianato de cadena recta se emplean en espumas, elastómeros y recubrimientos.

Otras alternativas en los recubrimientos poliméricos para proteger contra la corrosión son el adicionarles ánodos de sacrificio y antiadherentes. En el caso de los ánodos de sacrificio que reduce el ataque galvánico al proporcionar un metal (zinc, aluminio o magnesio) que se encuentra más arriba en la serie galvánica, que cualquiera de los dos metales que están acoplados en un sistema. El ánodo de sacrificio se vuelve anódico respecto a ambos metales y suministra electrones a estas superficies catódicas.

El antiadherente es una sustancia que evita o reduce la adherencia de un material sobre sí mismo o sobre otro material. Estos son conocidos también como agentes desmoldantes y separadores que impiden la obstrucción, auxiliares para el deslizamiento y lubricantes externos. Funcionan también como antítesis de los adhesivos. Pero en este caso no permite que se adhiera nada a la superficie que fue perfectamente pintada con el recubrimiento anticorrosivo (Rodríguez, 1984).

II.2.4 Recubrimientos híbridos

Unos sistemas muy interesantes y novedosos de recubrimientos son los sistemas híbridos desarrollados con nano-partículas de cerámica y poliuretano. Esos materiales son completamente hidrofóbicos no formando solamente una barrera física sino también una barrera química que produce fuerzas moleculares repulsivas contra los agentes corrosivos, evitando que el flujo de esos agentes pase a través del recubrimiento protector. Esta clase de protección es significativamente más efectiva que los métodos tradicionales de evitar corrosión (Yoshinaga and Katayama,1996). Adicionalmente, el carácter híbrido de estos recubrimientos los hace altamente resistentes al desgaste.

II.3. CORROSION MICROBIANA

También llamada biocorrosión y en inglés comúnmente se le denomina Microbiological Influenced Corrosion (MIC) y que se puede definir como (Videla, 1986):

“Proceso electroquímico en donde los microorganismos son capaces de iniciar, facilitar y/o acelerar la reacción de corrosión”

Los microorganismos se añaden al proceso de corrosión, junto con todos los efectos derivados de las interacciones microbianas con el medio ambiente alrededor de la superficie del metal. Como esta relación es muy fuerte, se puede esperar que la participación microbiana en el proceso de corrosión del metal aumente marcadamente (Videla, 1990).

La biocorrosión es un proceso electroquímico debido a la colonización de la superficie del metal por medio de biopelículas adherentes. En la reacción de corrosión la participación microbiológica puede alterar drásticamente su comportamiento provocando cambios localizados en el pH, en los niveles de oxígeno y la concentración de iones en la vecindad de la interfase solución/metal. Estos cambios pueden afectar los parámetros electroquímicos. El bioensuciamiento y la biocorrosión son el mayor problema en las industrias y ocurren en la mayoría de los materiales para construcción (Videla, 1996).

En una corrosión abiótica el sistema es de dos componentes (solución-metal), en biocorrosión cambia a un sistema de tres componentes (metal-solución-microorganismos) además el subsecuente comportamiento de la interfase de la solución-metal será condicionado por la interacción en esos tres componentes (Videla, 1996).

Un hecho muy importante relacionado a la interacción activa entre microorganismos y las superficie del metal, es el papel que juegan las sustancias poliméricas extracelulares (EPS) en la adhesión y corrosión. Este proceso lleva a una importante modificación de la interfase solución-metal que es parcialmente o totalmente cubierta por biopelículas fuertemente adheridas, causando serias pérdidas de energía en diferentes tipos de sistemas industriales (Characklis, 1981; Characklis and Cooksey, 1983). Las dimensiones promedio de la bacteria en el proceso de corrosión esta en un rango de escalas de micrómetros. Estas características permiten a los microorganismos colonizar áreas inaccesibles como el interior de tuberías o cavidades resistiendo el fluido

de compresión de un líquido circulante en la superficie del metal. Las pequeñas dimensiones también facilitan la rápida y fácil dispersión de las células microbianas por factores medio ambientales. Sin embargo el factor clave a las alteraciones de condiciones en las superficies del metal, es la biopelícula ya que determina el aumento o el retardo de la corrosión (Edyvean and Videla, 1991).

Una biopelícula puede ser definida como: la acumulación microbiológica sobre la superficie que no es necesariamente uniforme en el tiempo y en el espacio. La biopelícula está formada por células microbianas y su EPS (Wilderer and Characklis, 1989). Una biopelícula puede estar compuesta por una fracción importante de sustancias inorgánicas o no biológicas creando la matriz de la biopelícula. El sistema de biopelículas está modelado por tres componentes principales, esto permite entender el papel relevante de la colonización microbiológica, de las superficies metálicas en la alteración del comportamiento en la interfase solución-metal (Wilderer and Characklis, 1989).

Hay que considerar algunos hechos cuando tratamos con biocorrosión; las superficies metálicas no están limpias ni libres de depósitos de diferente naturaleza (productos de corrosión, placas o incluso biopelículas). En muchos casos, un mecanismo de biocorrosión puede ser elaborado para explicar la ruptura de la pasividad por los metabolitos corrosivos que pueden ser ayudados por iones agresivos también presentes en el medio por ejemplo cloritos, permitiendo la corrosión (Wagner and Ray, 1994).

Los microorganismos son el elemento diferencial entre la corrosión biológica y la corrosión abiótica. El microorganismo juega un papel en el sistema solución-metal-biota y es el responsable del proceso de inicio para la formación de la biopelícula. Esta biopelícula, es ayudada por el bioensuciamiento de depósitos, que modifican drásticamente la característica de la interfase metal-solución donde la reacción de corrosión toma lugar (Videla, 1988).

Los microorganismos se encuentran distribuidos en muchas áreas que pueden ser naturales o industriales, que tengan ciertas características. Todos los microorganismos son caracterizados por una estructura singular: la célula. Una célula microbiana es una unidad dinámica que experimenta continuos cambios y renovación de partes elementales, tomando materiales del medio. Además las células microbianas vierten diferentes materiales celulares que contribuyen a los EPS (Schlegel, 1993).

III. METODOLOGIA

III.1 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR LOOP

Se diseñó y construyó un reactor loop con el objeto de simular una tubería industrial y de esta manera medir la corrosión de varios metales con y sin recubrimientos anticorrosivos y realizar un estudio preliminar de corrosión microbiana en un sistema dinámico parecido a lo que ocurre diariamente en muchas industrias.

El reactor se construyó en PVC industrial cédula 80, combinando tubería de 50.8 mm (2") y 25.4 mm (1") de diámetro, teniendo una longitud total de 7.5 m y siendo montada sobre una estructura de PTR (tubular cuadrado de fierro) de 50.8 mm (2") por lado, la cual se muestra en la figura 3.1. El equipo se construyó en su gran mayoría en



Figura 3.1 Estructura de PTR

PVC para evitar en lo posible cualquier parte metálica que pudiera generar interferencia o ruido cuando se estuvieren llevando a cabo las pruebas de corrosión. Además, de la tubería se utilizaron también en PVC, válvulas, codos, tuercas unión, reducciones bushing y 2 tanques de polietileno de alta densidad con una capacidad de 100 litros cada uno. Los tanques están interconectados para trabajarse juntos o independientemente. El líquido es recirculado a través del reactor loop y el flujo se obtiene mediante una bomba centrífuga monofásica, marca "Alvill", modelo 100-01 de 1 HP, siendo sus partes en contacto con el líquido de polipropileno, figura 3.2.



Figura 3.2 Bomba monofásica Alvill de 1 HP

El reactor se instrumentó con un controlador de temperatura tipo PID-fuzzy (Proporcional Integral Derivativo-difuso), marca “Desin”, modelo LS-3100 el cual es capaz de dar una precisión de control de $\pm 0.2^{\circ}$ C. Así mismo, se instaló una resistencia de 1000 W para calentar el sistema con las partes en contacto con el líquido de acero inoxidable 316 y un sensor RTD (Resistance Temperatura Device), modelo PT-100, capaz de dar la precisión requerida. La resistencia está acoplada con una unidad de potencia la cual es manejada por el controlador. El sistema también cuenta con una interfase y software para almacenar archivos históricos basados en muestreos variables y periódicos programados de temperatura, Figura 3.3.

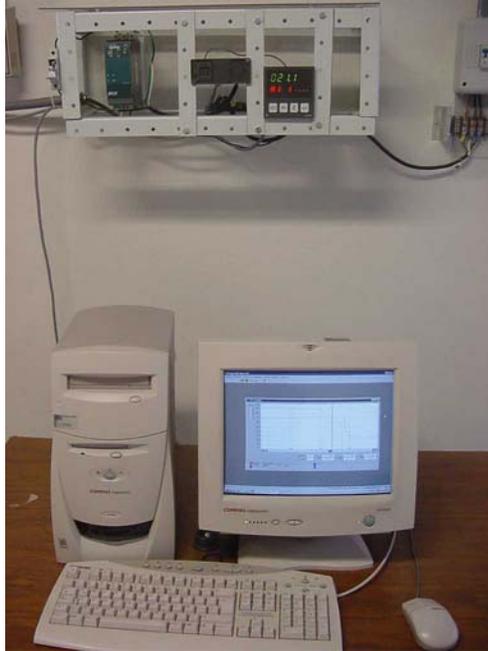


Figura 3.3 Controlador de temperatura PID-fuzzy

Adicionalmente, también se instaló un medidor de flujo, tipo: turbina, marca: “GPI”, modelo: PVC-150, indicación digital local, pantalla: LCD, 6 dígitos, tamaño: 38.1 mm (1 ½”) NPT, material del cuerpo: nylon, material de partes húmedas: fluoruro de polivinilideno (PVDF), rango de medición lineal: 38 a 380 LPM (10 a 100 GPM), flujo máximo: 568 LPM (150 GPM), Figura 3.4.



Figura 3.4 Medidor de flujo GPI

Por último, como la finalidad de este trabajo fue medir la corrosión, el sistema se equipó con un potenciostato de un solo canal, marca “ACM Instruments”, modelo Gill AC, el cual incluye el software para utilizar diferentes técnicas electroquímicas, figura 3.5



Figura 3.5 Potenciostato Gill AC

En la figura 3.6 muestra una vista del reactor loop instrumentado de manera integral y operando funcionalmente.



Figura 3.6 Reactor Loop Instrumentado

III.2 RESPUESTA TERMICA DEL SISTEMA

Se llevaron a cabo pruebas en el sistema para identificar los parámetros físicos de este sistema de modo experimental con diferentes volúmenes de agua y a diferentes temperaturas de acuerdo a la matriz que se presenta en el cuadro 3.1

<i>VOLUMEN</i> <i>Litros</i>	<i>TEMPERATURA °C</i>		
	60	70	80
60	X	X	X
70	X	X	X
80	X	X	X

Cuadro 3.1 Diseño experimental para evaluar la respuesta térmica del sistema

Con la finalidad de poder realizar experimentos con microorganismos se realizó una modificación al reactor loop, sustituyendo un tramo de PVC por un intercambiador de calor de acero inoxidable para instalar un sistema de enfriamiento que consiste en: un tubo de acero inoxidable de 50.8 mm (2”) de diámetro y 119.4 mm (47”) de largo al cual le fue enrollada en toda su superficie externa una tubería flexible de cobre de 6.35 mm (1/4”) de diámetro, se aisló con fibra de vidrio y una lámina de acero inoxidable, dicha tubería se conectó a un compresor de enfriamiento marca “Bohn”, modelo CH051M4A, de 1 HP de potencia, como se observa en la figura 3.7. Se realizó esto en virtud de como se observará más adelante, el equipo tiene una inercia por la bomba, la cual calienta el fluido hasta una temperatura alrededor de 57 °C y para realizar experimentos con microorganismos esto representa un problema ya que los microorganismos en estudio crecen en el rango de los 30 a los 40 °C y a mayor temperatura se morirían.

Asimismo, para analizar la respuesta del sistema de enfriamiento, se realizaron pruebas con un volumen en el tanque de 70 litros y con tres diferentes temperaturas 45, 40 y 35 °C, dejando cada vez que bajara el sistema hasta 31 °C.



Figura 3.7 Sistema de enfriamiento del Reactor Loop

III.3 METODO EXPERIMENTAL

Para comenzar se describirá de manera general el procedimiento experimental que se utilizó para llevar a cabo el efecto comparativo de los distintos recubrimientos híbridos con los distintos metales con que se probaron.

Se utilizaron varillas de 6.35 mm ($\frac{1}{4}$ de pulgada) y 150 mm de largo de 3 metales de uso común en la industria, las cuales fueron adquiridas en metales La Paloma:

- 1.- Acero al carbono
- 2.- Cobre.
- 3.- Aluminio.

De cada varilla de metal se realizaron pruebas sin recubrimiento para usarlos como control y observar la diferencia entre el metal con y sin recubrimiento. A cada una de las varillas de los metales antes mencionados se les llamará electrodos o probetas. Se utilizaron tres tipos de recubrimientos híbridos (polímero- cerámico) que a continuación se mencionan:

- 1.- Bicomponente híbrido.
- 2.- Bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio.
- 3.- Monocomponente híbrido.

Todos los recubrimientos son híbridos lo que quiere decir que están formados por un componente orgánico y otro inorgánico, en este caso como componente orgánico se utilizó poliuretano y como componente inorgánico se utilizaron nanopartículas de sílice (SiO₂).

Las técnicas que se utilizaron para comparar el efecto de los recubrimientos anticorrosivos son:

- 1.- Ruido electroquímico (RE)
- 2.- Microscopía electrónica de barrido (MEB)
- 3.- Pruebas de abrasión

Se sometieron por triplicado cada una de las probetas con los tres recubrimientos, y se analizaron con las técnicas anteriormente mencionadas. A continuación en el cuadro 3.2 se muestra de manera esquematizada las pruebas realizadas con los tres recubrimientos y los tres metales utilizados, donde se tiene un control sin recubrimiento.

<i>ELECTRODOS</i>	<i>CONTROL</i>	<i>RECUBRIMIENTOS</i>		
		I	II	III
Acero al carbón	X	X	X	X
Cobre	X	X	X	X
Aluminio	X	X	X	X

Cuadro 3.2 Descripción de las pruebas a realizar.

III.4 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS

- ❖ Dependiendo el metal que se vaya a utilizar (acero al carbono, cobre o aluminio), para cada prueba de la varilla se cortan 3 piezas de 15cm, como electrodos (figura 3.8).
- ❖ Con un esmeril se lijan las superficies.
- ❖ Con el torno se lijan las superficies con lijas del no. 180, 360, 600, 1000, 1200 y 1500 de manera que con la lijada queden casi a brillo espejo.
- ❖ Los electrodos de 15cm, se agujeran con el torno para meter los cables que van conectados al potencióstato.
- ❖ Para dejar conectados los electrodos con los cables se comprimen con una prensa hidráulica marca Mikel's, modelo PHB-15.
- ❖ Los electrodos se meten al portaelectrodos de silicón, se pulen con un paño y como abrasivo alúmina para que queden a brillo espejo (figura 3.9).
- ❖ Se les adiciona grasa de silicón lateralmente para sellar el electrodo y portaelectrodos para que no penetre el líquido.

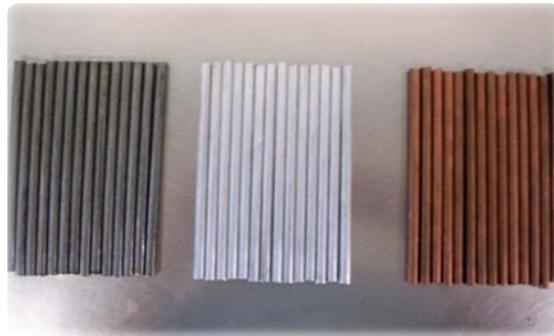
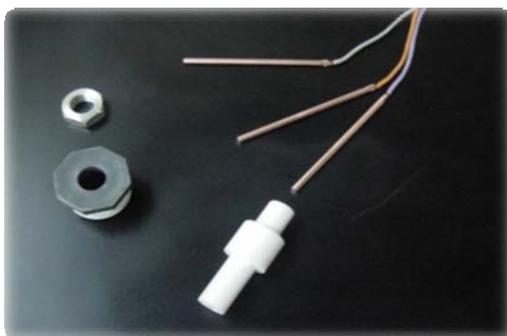


Figura 3.8 Varillas cortadas de los tres diferentes metales.



(a)



(b)

Figura 3.9 (a) y (b) Electrodos del mismo material en el portaelectrodos y en el reactor.

III.5 PREPARACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

A continuación se describirá el procedimiento de preparación de los recubrimientos híbridos de los cuales se comparó su efecto contra la corrosión, como ya se mencionó anteriormente los recubrimientos son:

- 1.- Bicomponente híbrido.
- 2.- Bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio.
- 3.- Monocomponente híbrido.

En la figura 3.10 se describen gráficamente la síntesis de los tres recubrimientos híbridos:

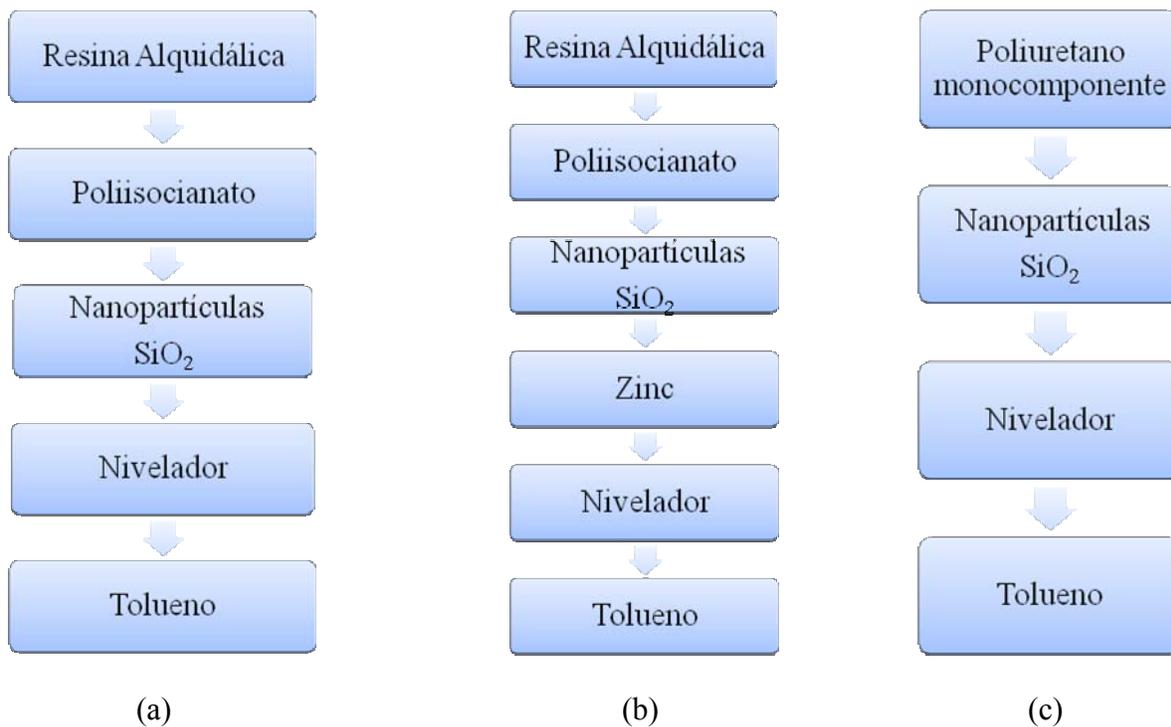


Figura 3.10 Síntesis esquemática de los recubrimientos anticorrosivos: (a) Bicomponente híbrido, (b) Bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio y (c) Monocomponente híbrido.

El recubrimiento bicomponente híbrido se dice que es bicomponente porque como vemos en la figura 3.10 (a), el poliuretano se forma por dos componentes, la resina alquidámica (Reichhold) que es un poliéster hidroxilado al cual se incorporan las

nanopartículas de SiO_2 (Degussa) y posteriormente el poliisocianato (Bayer) para formar el poliuretano teniendo una apariencia como la mostrada en la figura 3.11. El nivelador es para retirar la burbujas y el tolueno (Baker) se utiliza como solvente.

El recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio es similar al anterior sólo que se le agregan partículas de zinc como se observa en la figura 3.10 (b).

En el recubrimiento monocomponente híbrido, el poliisocianato y la resina hidroxilada ya vienen juntos (Bayer), pero a diferencia de los bicomponentes estos son sensibles a la luz por las razones mencionadas en la revisión de la literatura, figura 3.10 (c).



Figura 3.11 Incorporación de las nanopartículas de SiO_2 .

La apariencia de los tres recubrimientos es muy similar, ya que una vez terminado el proceso de síntesis, quedan casi completamente transparentes como se observa en la figura 3.12

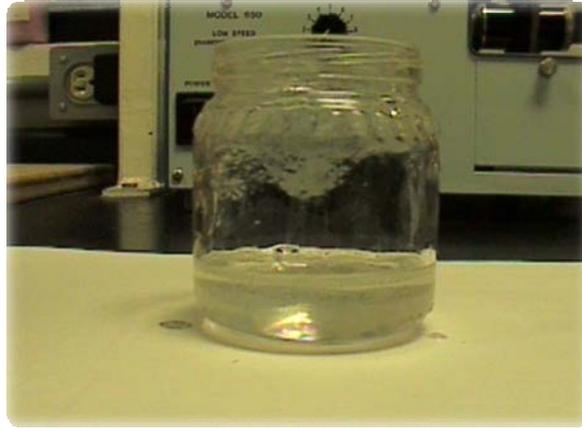


Figura 3.12 Recubrimiento bicomponente híbrido.

Una vez sintetizados los recubrimientos, se aplicaron a los electrodos, como se observa en la figura 3.13, para así poder realizar las pruebas de caracterización, siendo el espesor del recubrimiento ya aplicado al metal en el rango de 40 a 50 μm .

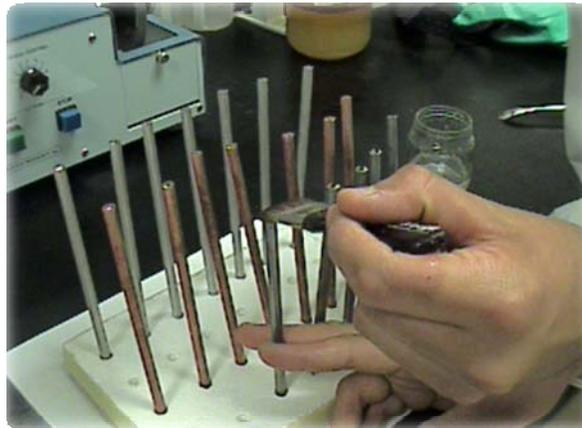


Figura 3.13 Aplicación de los recubrimientos en los electrodos de acero al carbono, cobre y aluminio.

III.6 CARACTERIZACIÓN

III.6.1 RUIDO ELECTROQUÍMICO

III.6.1.1 Preparación de la muestra y ejecución de la prueba:

El sistema en el que se realizaron las pruebas de corrosión y se midió con la técnica de ruido electroquímico fue el reactor loop, figura 3.14, donde se manejó recirculación de agua con flujo en el rango de los 140 litros por minuto, simulando condiciones severas de ambientes corrosivos con la adición de HCl, dando un $\text{pH} = 1.5$



Figura 3.14 Reactor loop.

Para la ejecución de la prueba:

- 1) Antes de utilizar el equipo, es necesario tener los electrodos acoplados en un porta electrodos que sea ajustable con la tubería del reactor, como se mostró en la figura 3.9
- 2) Percatarse de que los contenedores de agua están vacíos, de no serlo así hay que abrir las llaves respectivas y vaciarlos.
- 3) Asegurarse de que todas las llaves por donde va a pasar agua estén abiertas y las llaves de salida estén cerradas.

- 4) Para trabajar con un contenedor: verificar que está cerrada la llave que conecta a los dos contenedores, abrir la llave del agua y nivelar a un volumen de 70 litros, encender la bomba, dejar que fluya el agua por un minuto, apagarla y volver a abrir la llave para nivelarla a 70 litros. Se adicionan 300 ml de HCl obteniéndose un $\text{pH} = 1.5$
- 5) Colocar el fusible en el controlador, accionar el interruptor, ajustar a la temperatura deseada y esperar a que se acerque a la temperatura.
- 6) Conectar los electrodos al potencióstato GillAC, hay que observar el color del cable al que vamos a conectar los electrodos (WE1, WE2, RE y AE), Figura 3.15.
- 7) Encender el equipo de cómputo y correr el programa para la medición de la corrosión, la cual se realiza durante 2048 s de conformidad a la técnica de ruido electroquímico.
- 8) Ya que finalizó la corrida, antes de desconectar se apaga todo, se vacía el contenedor de agua, y se retira el fusible del controlador. Las corridas se realizan a tiempo 0, 24 horas y 48 horas.



Figura 3.15 Potenciostato con el que se mide el ruido electroquímico en el sistema de pruebas (reactor loop).

III.6.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

III.6.2.1 Preparación de la muestra para microscopía electrónica de barrido

1.- Se utilizó un microscopio electrónico de barrido “Jeol JSM-6060 LV” (figura 3.16), la preparación de la muestra se realiza sobre un portamuestras cilíndrico metálico perforado para poder meter la muestra.



Figura 3.16 Microscopio Electrónico de Barrido.

2.- De cada probeta que se desea analizar se corta 1 cm de longitud para insertar dentro el portamuestras.

3.- Se recubren con oro para que la muestra sea conductora, como es metal sólo se recubre cuando tiene recubrimiento o cuando tiene óxido en la superficie ya que éstos no son conductores de electricidad.

III.6.3 PRUEBA DE ABRASIÓN

La prueba de abrasión tiene el fin de determinar cuanta pérdida de material se tiene al estar sometido a varios ciclos por segundo y constatar que tan resistente es al desgaste. El método empleado para hacer este tipo de experimento se llama Método de

Taber, y esta basado en la norma ASTM-D-1242-95^a, la cual necesita ciertas especificaciones:

- Equipo de abrasión.
- Lijas grado 400.
- Peso conocido de 20 g
- Una velocidad de 76 rpm.
- Lapsos de tiempo de 20 seg.

El equipo de pruebas abrasión (Figura 3.17) consiste en un disco giratorio con una lija pegada en la superficie y un soporte suspendido que sirva como tope a las muestras para que puedan ser montadas ahí. Este disco está conectado a una fuente de poder que regula la dirección y las revoluciones por minuto del aparato las cuales están calibradas, (norma ASTM-D-1242-95^a).



Figura 3.17 Equipo de pruebas de abrasión

III.6.3.1 Preparación de las probetas

1.- Se cortaron 12 pedazos de madera delgada de los cuales se utilizaran como probetas.

2.- Se probaron los tres recubrimientos y cada uno de éstos se aplica sobre tres probetas.

3.- Una vez que las probetas están listas se pesan para determinar el peso inicial. Encima de las probetas se coloca un peso de 20 gramos.

4.- Cada probeta se coloca en el disco giratorio y se hace la abrasión por 20 segundos; después de este tiempo se detiene el disco, se limpian los restos del material que fue desgastado, y se pesan en la balanza analítica. Este proceso se repite hasta completar 800 s.

5.- Se grafica diferencia de pérdida de peso (gramos) contra tiempo (segundos).

III.7 TECNICAS UTILIZADAS EN CORROSION MICROBIANA

III.7.1 Aislamiento de microorganismos del cobre

Se tomaron muestras de superficies de cobre de tuberías de agua potable y de una laguna de oxidación que presentaba una coloración verde azulosa. Se raspó la superficie del metal con una aguja de disección y la capa porosa aislada se colocó en tubos Eppendorf. En el laboratorio las muestras fueron hidratadas en un buffer de NaCl al 8% y homogeneizadas durante 24 h en un agitador. Pasado el tiempo de homogeneizado, se sembró 100 µl de la mezcla homogeneizada en medio R2A (ver anexo B) y se incubaron a 25°C durante 24 h. Se hicieron tres replicados por muestra (Greicy et al, 2005). Las colonias obtenidas se pasaron a medio nuevo para lograr tener cepas axénicas (cultivo puro).

III.7.2 Identificación de las cepas aisladas

Posteriormente se hizo la identificación de las cepas por medio de la técnica de secuenciación del gen 16S. Para la amplificación del gen 16s rDNA, se usaron oligos específicos para bacterias, diseñados a partir de secuencias conservadas. Los genes se amplificaron por una PCR utilizando los siguientes oligos:
fD1:CCGAATTCGTCGACAACAGAGTTTGATCCTGGCTCAG
rD1:CCCGGGATCCAAGCTTAAGGAGGTGATCCAGCC

Se usó el siguiente programa: 94⁰C, 2 min, 1 ciclo; (94⁰C, 30 seg, 50⁰C, 40 s, 72⁰C, 2 min) 30 ciclos; 72⁰C, 5 min, 1 ciclo. Se verificó el fragmento esperado en un gel de agarosa al 1%, teñido con Bromuro de etidio. El producto de PCR fue purificado y se ligó a un vector de clonación pGEM-Teasy, para después transformar células competentes (Top10F'). Las clonas positivas fueron seleccionadas en un medio con ampicilina. Posteriormente, se comprobó la presencia del gen por digestión, PCR y por secuenciación. Las secuencias obtenidas se analizaron mediante un BLAST.

III.7.3 Caracterización bioquímica

La caracterización bioquímica se hizo con el objetivo de ofrecer un cuadro de resultados de pruebas bioquímicas para cada una de las cepas, basándonos en la justificación de que los microorganismos al adaptarse a un medio modifican su metabolismo para poder sobrevivir a las nuevas condiciones. El cobre posee una propiedad biocida la cual no todas las bacterias son capaces de manejar, al vivir en un ambiente en presencia de cobre se ejerce sobre ellas una presión de sobrevivencia al nuevo ambiente, de modo que el microorganismo tiene que modificar su metabolismo para poder sobrevivir a las nuevas condiciones. Primero se hizo la caracterización bioquímica utilizando el kit comercial "API'S 20-E", se usaron cepas de 24 h de crecimiento, se tocó la superficie de una colonia de bacteria y se inoculó en la placa del kit siguiendo el protocolo que indica el producto, se incubaron durante 24 hrs a una temperatura de 35⁰C, posterior a este tiempo se hizo la lectura de los resultados, cada cepa se hizo por duplicado. Además se hizo una prueba para ver resistencia a concentraciones de cobre por parte de las cepas, ésta prueba fue seleccionada por su habilidad para crecer en agar con un medio Luria Bertani (LB) (ver anexo B) conteniendo 50, 100, 150, 200, 250 y 300 µg/L CuSO₄, se incubaron durante 48 horas a 40⁰C, posterior a este tiempo se hizo la lectura de los resultados.

III.7.4 Medición de la corrosión provocada por los aislados bacterianos

La medición de la corrosión provocada por los microorganismos se realizó en matraces Erlen Meyer. Para esta parte primero se fabricaron los electrodos que fueron usado en la prueba, éstos fueron hechos de varilla de cobre de 6.35 mm de diámetro (¼")

y 150 mm de largo (6") y se prepararon de acuerdo a como se describe arriba en III.4 Preparación de los electrodos. Posteriormente se desengrasaron con etanol y se esterilizaron a 15 libras/in² de presión durante 3 h, posteriormente se colocaron en el matraz Erlen Meyer con medio LB, y se esterilizó nuevamente durante 2 h. Para la preparación del inóculo, las bacterias aisladas fueron crecidas en medio R2A y fueron incubadas a 40° C durante 24 h. Se inocularon en los matraces tomando una colonia de cada cultivo axénico y se incubaron durante mes y medio a 40° C. Se hicieron tres repeticiones para el control y el inóculo. Cada semana se obtuvieron mediciones de la corrosión, por medio de la técnica de ruido electroquímico, los valores obtenidos se graficaron en series de tiempo, para representar la actividad de corrosión en el tiempo medido y se calcularon tanto los valores de resistencia de la corrosión (R_n) de acuerdo a Brusamarello et al. (2000) y las velocidades de corrosión mediante la ecuación de Stern and Geary (1957).

La forma o tipo de corrosión se determina mediante la densidad espectral (PSD), que se obtiene al pasar los datos de las series de tiempo del potencial a series de frecuencia y se aplican logaritmos de los valores absolutos usando un valor de referencia arbitrario que por practicidad se escoge como 1, para obtener una gráfica de db vs. log de la frecuencia. De las pendientes de la curva podemos apreciar que tipo de corrosión se tiene, ya que por ejemplo, de acuerdo a Legat (1995), si los valores de las pendientes son cercanos a cero (de -2 a 7 db/década), la corrosión es uniforme y según otros valores puede ser localizada, etc.

III.7.5 Microscopia electrónica de barrido

La caracterización óptica se hizo cada mes, las muestras fueron examinadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), como ya se mencionó arriba en III.6.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB), en un equipo Jeol JSM-6060 LV. Las muestras de electrodo de 1cm fueron fijados en una solución de glutaraldehído al 25% durante una hora, la remoción del agua se hizo con series de alcohol de (80%, 90% y alcohol absoluto), seguido de un tren de xileno, la remoción del xileno se hizo con secado al aire libre, la muestra fue procesada de acuerdo al protocolo de la unidad de SEM de Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada -UNAM.

IV RESULTADOS Y DISCUSION

IV.1 RESPUESTA TERMICA DEL SISTEMA

Se llevaron a cabo pruebas en el sistema para identificar los parámetros físicos de este sistema de modo experimental con diferentes volúmenes de agua y a diferentes temperaturas. Primero se llevó el sistema a una temperatura de 60 °C, con 60, 70 y 80 litros de agua respectivamente, como se muestra en la figura 4.1

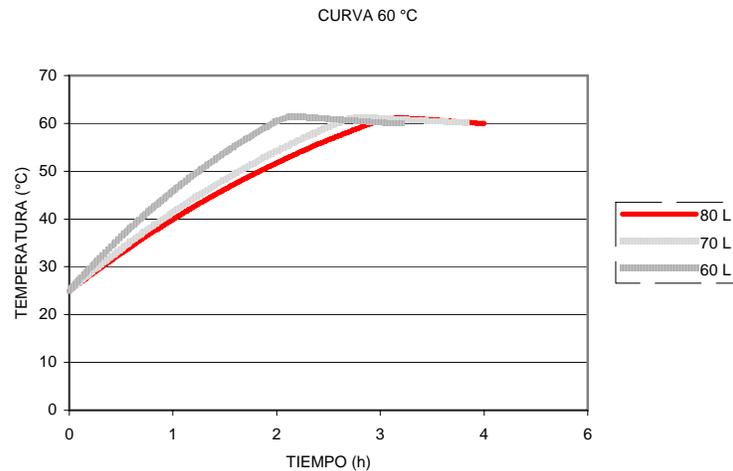


Figura 4.1 Curvas de inercia del reactor loop a 60°C, con diferentes volúmenes de agua

Esta primera corrida muestra tres curvas siguiendo incrementos constantes en su etapa inicial, y se van haciendo curvas a medida que se acerca a la temperatura programada. Esto nos indica que hay un cierto grado de no linealidad para todo el intervalo de subida y que alcanza su valor en estado estable entre 2.5 y 3.5 horas respectivamente, además hay un pequeño sobrepaso; lo cual no da una idea de la constante de tiempo del sistema. Si hacemos una analogía a los circuitos eléctricos, en donde si tenemos un circuito RC (resistivo-capacitivo) con respuesta a un escalón unitario, tenemos una respuesta similar a este sistema hidráulico. Notamos también que este tipo de respuesta podría parecer a un sistema de segundo orden con una respuesta sobre amortiguada a escalón unitario, sin embargo es difícil establecer cual sería el elemento almacenador de energía en este caso. Suponemos que el agua almacena una

parte de la energía cinética al estar circulando y friccionando con la pared de PVC, en todo el trayecto de la tubería y la transforma en energía calórica.

En la figura 4.2, observamos cuando el sistema es llevado a una temperatura de 70°C, que existe un comportamiento similar al del caso anterior, sólo que en este caso la constante de tiempo del sistema estuvo entre 3.5 y 5.00 horas, ya que la temperatura fue superior a la prueba anterior, es decir, en nuestra hipótesis, la temperatura equivale a la diferencia de potencial a la cual se está cargando el capacitor hidráulico.

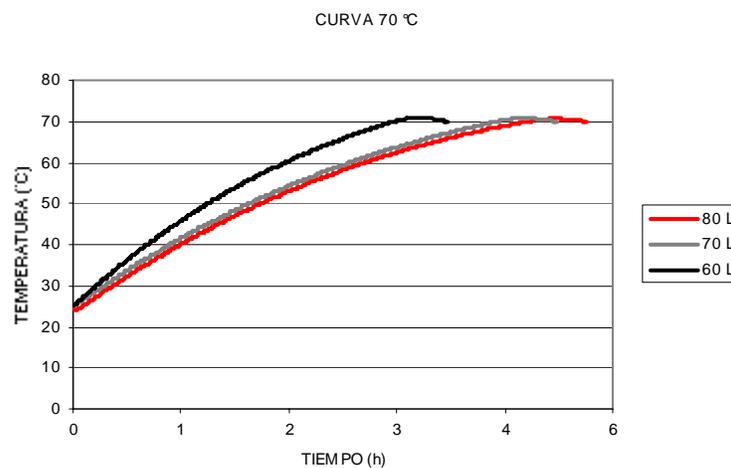


Figura 4.2 Curvas de inercia del reactor loop a 70°C, con diferentes volúmenes de agua

Se observa que aumenta la constante de tiempo del sistema, que es de alrededor de 2 horas (ecuación 14), debido al flujo de calor del elemento calefactor que contribuye a aumentar la velocidad con la que el sistema alcanza la temperatura programada. Así mismo vemos que para los casos de 70 y 80 litros, las curvas de calentamiento del agua casi se sobreponen.

Estas curvas cada vez van teniendo una no-linealidad más pronunciada y observamos que contribuye el efecto de la capacitancia hidráulica junto con la interfaz térmica que se tiene entre la resistencia calefactora y el agua, que cada vez tiene un

mayor volumen; lo que hace que cada vez más aumente la constante de tiempo del sistema. El tiempo que se llevó el sistema en alcanzar el estado estable fue de 5 horas.

La tercera prueba que se realizó fue el llevar el sistema hasta 80°C a diferentes volúmenes de agua. Con este aumento de temperatura requerida, el tiempo que se llevó el sistema para llegar a esa temperatura fue más grande; así mismo, el escalón de excitación del sistema que proviene de un *driver* (*manejador*) de potencia, en por ciento de la salida total, entregado a una resistencia calefactora, también se incrementó en el tiempo en que éste proporciona el 100% del VAC (voltaje de corriente alterna), durante un buen intervalo de la curva de subida.

Los datos que se obtuvieron de la tercera corrida son los que se muestran en la figura 4.3 Donde observamos que la no linealidad en la curva de subida es muy pronunciada. Semeja en este caso a un circuito eléctrico RC de primer orden, con una constante de tiempo τ de 3 horas (ecuación 14) y el sistema tardó en alcanzar la temperatura programada entre 6 y 8 horas para los volúmenes de 60 y 80 litros respectivamente.

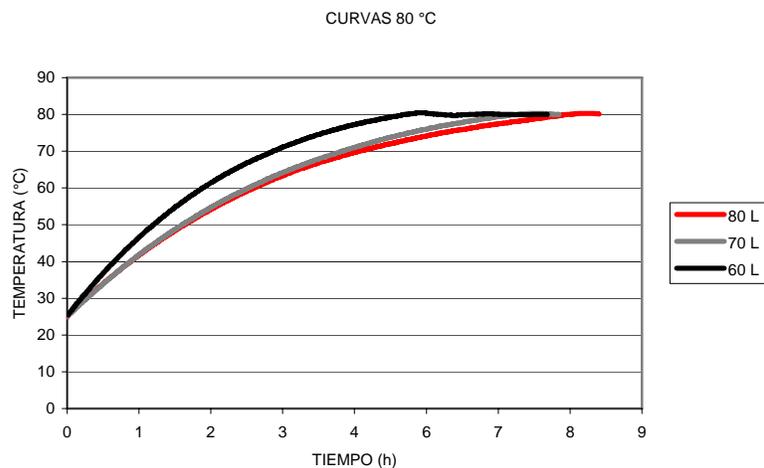


Figura 4.3 Curvas de inercia del reactor loop a 80°C, con diferentes volúmenes de agua

Estas curvas sí se asemejan a la respuesta obtenida en un sistema de primer orden excitado con una entrada escalón (suponiendo el voltaje V_{RMS} (raíz de la media cuadrática) de onda

sinusoidal entregado a la resistencia calefactora) y reconociendo al volumen de agua como una capacitancia hidráulica inherente al sistema. El papel que juega la energía entregada por la bomba impulsora a este sistema más la energía entregada por el calefactor, puede estudiarse bajo el principio de superposición como se verá en los resultados cuando se llevó al sistema a alcanzar una temperatura con la inercia propia del sistema y la energía entregada por la bomba impulsora.

Por último se llevó a cabo la corrida para alcanzar la temperatura del sistema sin ningún tipo de calentamiento externo. Esto se observa en la figura 4.4

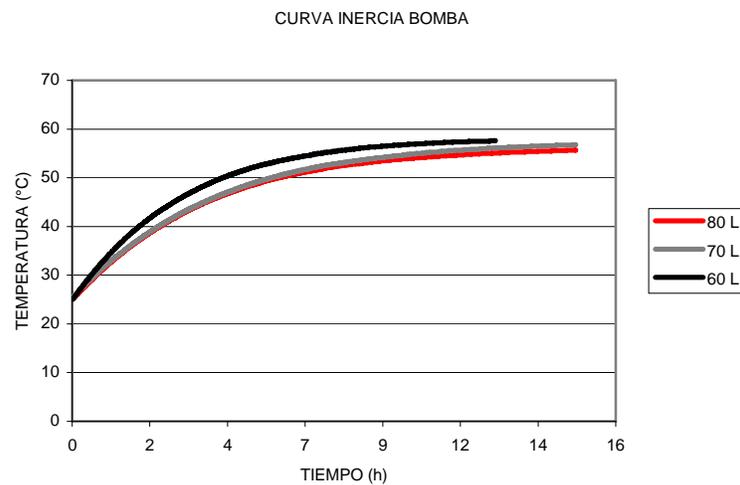


Figura 4.4 Curva presentada por el reactor loop siguiendo su inercia intrínseca, con diferentes volúmenes de agua

Las curvas que se obtuvieron de este sistema nos llevan a sugerir que el sistema presenta una inercia intrínseca debida principalmente a la elevación de temperatura debida a la energía entregada al sistema por la bomba impulsora y tomando en cuenta el volumen de agua. Sin ningún tipo de energía externa el sistema tiene como ecuación descriptiva para la inercia intrínseca, la ecuación 14

$$T(t) = T_0 + (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})\Delta T \quad (14)$$

Siendo ΔT , el cambio de la temperatura inicial (T_0) del volumen de agua hasta la temperatura final (T_t) que alcanzó el fluido y τ , la constante de tiempo del sistema (Rangel et al. 2005)

IV.2 RESULTADOS DE CORROSION USANDO RUIDO ELECTROQUÍMICO

Los resultados que a continuación se presentan se obtuvieron con la técnica de ruido electroquímico obteniendo respuestas del sistema en series de corriente y de potencial en función del tiempo. Con estas señales se obtuvo la resistencia de ruido (R_n).

Las pruebas se realizaron en acero al carbono, cobre y aluminio con tres tipos de recubrimientos; recubrimiento bicomponente híbrido, monocomponente híbrido y bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio, cuyas características se mencionaron en el capítulo anterior.

En cada una de las siguientes gráficas analizaremos el comportamiento de las fluctuaciones (transitorios) tanto de la corriente contra tiempo, como la de potencial contra tiempo, además obtendremos la resistencia al ruido electroquímico con la ley de Ohm ya que la resistencia es igual al potencial entre corriente pero en este caso se utilizará la desviación estándar del potencial y la corriente, usando la ecuación [12], basados en los reportes de Brussamarelo et al, (2000) como ya se explicó previamente:

$$R_n = \sigma V / \sigma I \quad [12]$$

Donde: R_n = Ruido electroquímico

σV = Desviación estándar del potencial

σI = Desviación estándar de la corriente

Todas las corridas fueron en las siguientes condiciones: Un flujo de agua acidificada con ácido clorhídrico a 140 L/min, pH = 1.5, 48 horas y 32°C.

IV.2.1 Pruebas con Acero al Carbono

La figura 4.5 muestra las series de tiempo de corriente y potencial para acero al carbón durante la prueba de corrosión y podemos observar que tenemos un transitorio que coincide en las dos gráficas y es aproximadamente en el segundo 1050.

En el momento en que caen las fluctuaciones lo que el sistema está experimentando es el rompimiento de una película pasiva, después podemos observar que las fluctuaciones se comienzan a elevar tanto en valores de corriente como de potencial y esto lo hace lentamente lo que quiere decir que el sistema está reformando la película pasiva, a partir de ese momento pasa a un estado de corrosión general y esto es característico de acero al carbón en agua con cloruros (García-Hernández et al. 2007).

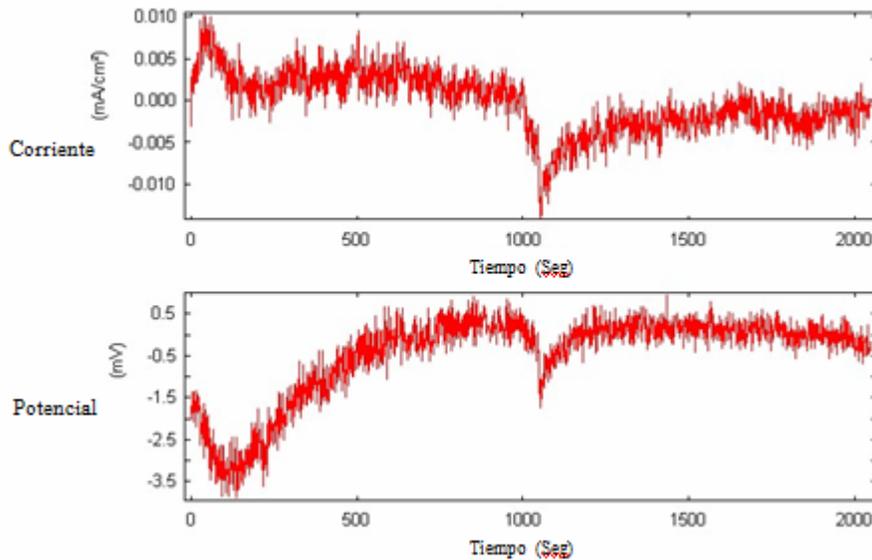


Figura 4.5 Gráficas de corriente y potencial contra tiempo, que corresponden a acero al carbono sometido a corrosión en el reactor loop por 2048 segundos.

En la figura 4.6 se muestra el acero al carbono con el recubrimiento bicomponente híbrido sometido a corrosión en el reactor loop y podemos observar que hay tres transitorios muy pronunciados a 50, 1700 y a 2000 segundos, que nos indican los rompimientos de películas pasivadoras y su reformación. Lo que nos dice que probablemente la corrosión es generalizada, lo cual se puede corroborar por Densidad Espectral de Potencia (PSD).

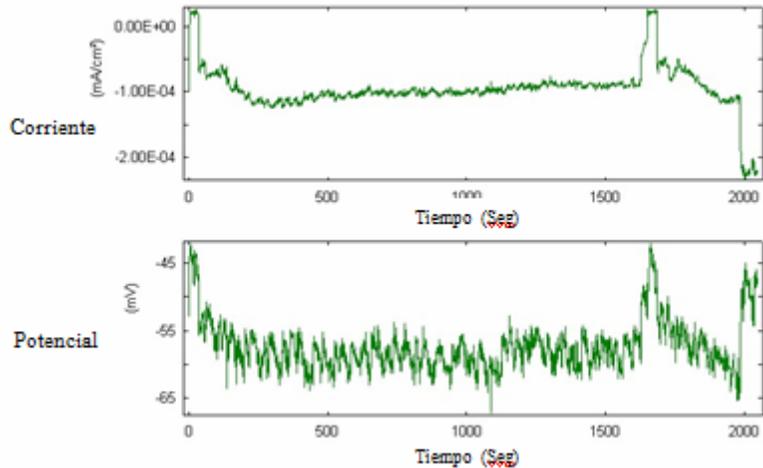


Figura 4.6 Gráfica corriente y potencial contra tiempo que corresponde a acero al carbono con el recubrimiento bicomponente híbrido y sometido a corrosión en el reactor loop por 48 horas.

En la figura comparativa 4.7 vamos a realizar nuestro análisis sobre la gráfica de corriente contra tiempo, ya que la corriente se mide entre dos electrodos que están recubiertos y vemos que la diferencia cuando no tiene recubrimiento y cuando si tiene recubrimiento es enorme, ya que la que corresponde al recubrimiento bicomponente híbrido comparadas en la misma escala, se ve casi como una línea recta lo que quiere decir que cuando tiene el recubrimiento las fluctuaciones que generan el flujo de electrones son demasiado pequeñas en comparación de cuando no tiene recubrimiento.

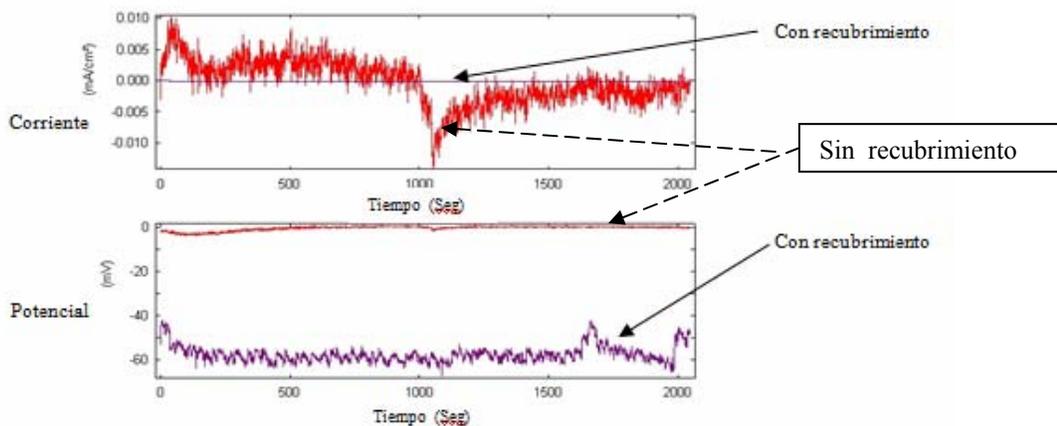


Figura 4.7 Gráfica comparativa de corriente y potencial contra tiempo que corresponde a acero al carbono con el recubrimiento bicomponente híbrido y sometido a corrosión en el reactor loop por 48 horas.

En la figura 4.8 podemos observar la magnitud de las fluctuaciones de corriente y voltaje contra tiempo para acero al carbono con el recubrimiento monocomponente híbrido pero a pesar de que se observa que las fluctuaciones son más grandes que cuando no hay recubrimiento, hay que visualizar la escala del potencial y la corriente, es por eso que se comparan para ajustarlas a la misma escala.

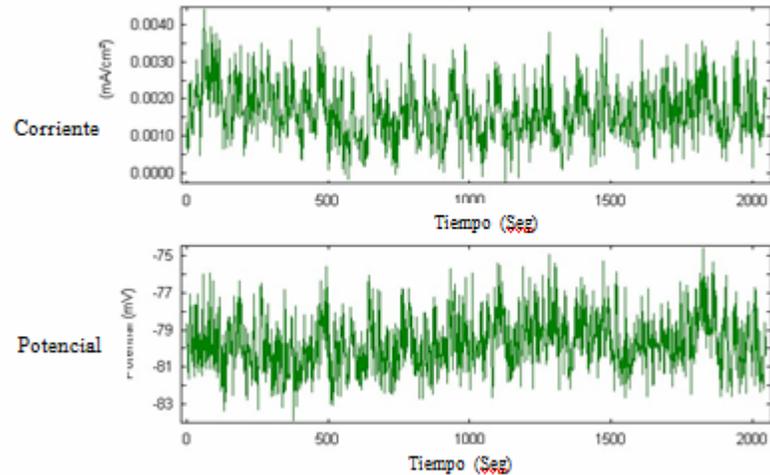


Figura 4.8 Gráfica corriente- potencial contra tiempo que corresponde a acero al carbono con el recubrimiento monocomponente híbrido y sometido a corrosión en el reactor loop por 48 horas.

En la figura 4.9 analizando la gráfica comparativa de corriente contra tiempo observamos que la del recubrimiento tiene valores menores de corriente que la que no tiene recubrimiento pero en comparación con la figura 4.7, los valores de las fluctuaciones de corriente son mayores por lo que hasta el momento se presenta como mejor recubrimiento el anterior (bicomponente híbrido).

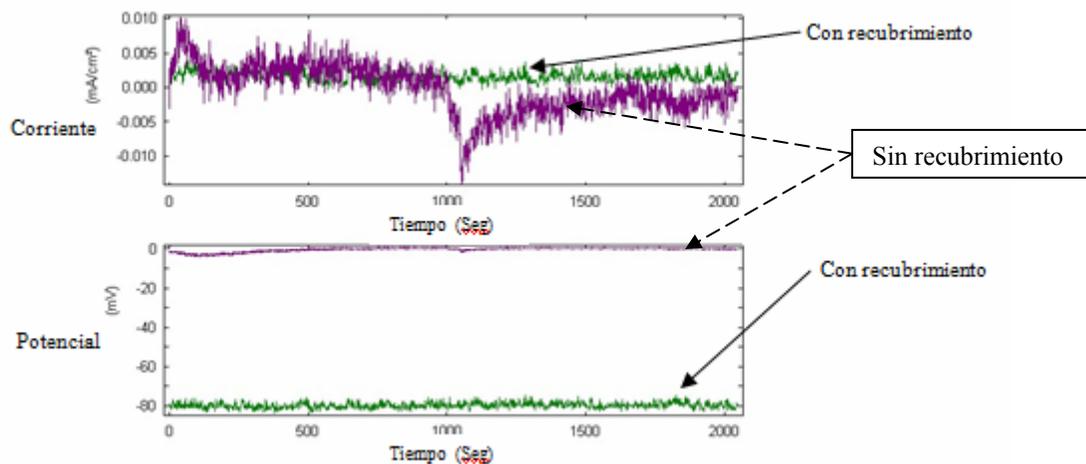


Figura 4.9 Gráfica comparativa de corriente- potencial entre el acero al carbono con y sin recubrimiento monocomponente híbrido.

A continuación se muestra en la figura 4.10 las gráficas con acero al carbono con el recubrimiento híbrido con ánodo de sacrificio en la cual los transitorios no son tan definidos y probablemente sea una corrosión generalizada.

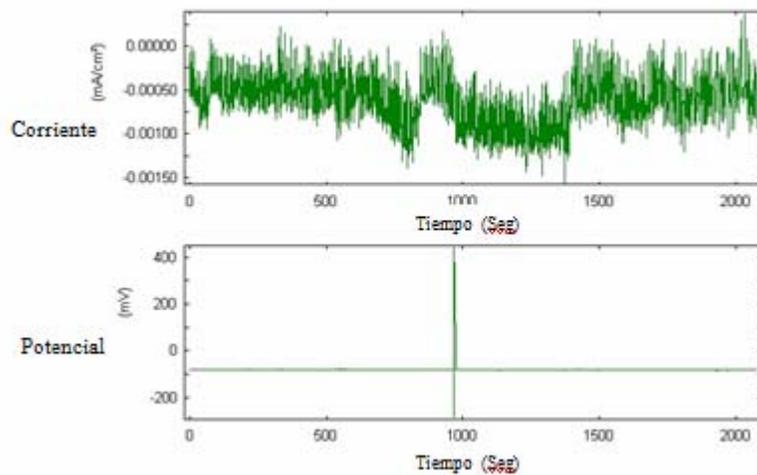


Figura 4.10 Gráfica de corriente y potencial contra tiempo que corresponde a acero al carbono con el recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio y sometido a corrosión en un reactor loop por 48 horas.

En la gráfica comparativa, figura 4.11, podemos observar que el recubrimiento híbrido nos da menores valores de corriente en comparación con el acero al carbono sin recubrimiento con lo que se puede observar la eficiencia del recubrimiento.

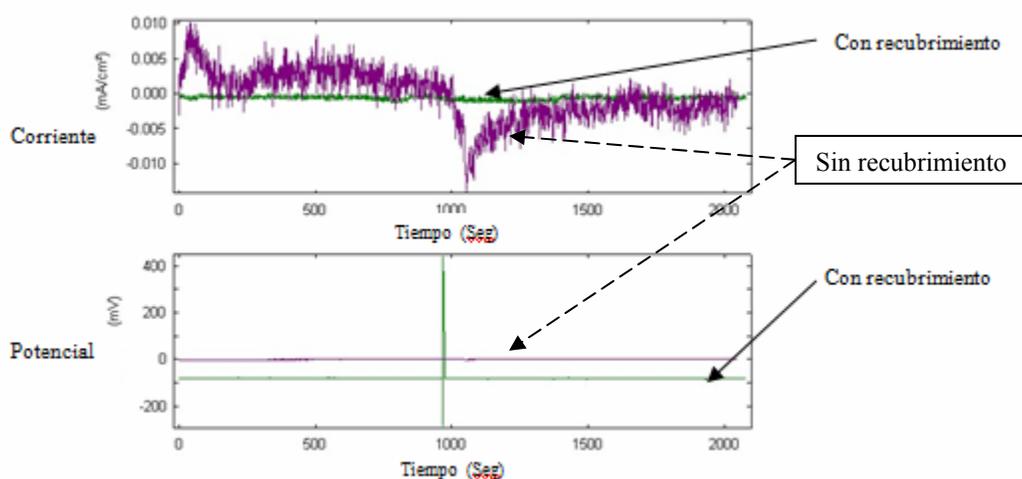


Figura 4.11 Gráfica comparativa de corriente- potencial entre el acero al carbono con y sin recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio.

Como en cada una de las gráficas, tenemos valores de corriente y voltaje, utilizando la ecuación [12] podemos determinar la resistencia a la corrosión para el acero al carbono sin y con cada uno de los recubrimientos, como se observa en el cuadro 4.1

Recubrimientos utilizados en el acero al carbono.	Resistencia a la corrosión Ohms.cm²
Acero al carbono sin recubrimiento	287
Bicomponente híbrido	108740
Monocomponente híbrido	1981
Bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio	56015

Cuadro 4.1 Valores de resistencia a la corrosión en acero al carbono sin y con tres tipos de recubrimientos híbridos

Podemos observar los valores de resistencia a la corrosión para cada uno de los recubrimientos que fueron probados en acero al carbono y el acero al carbono sin recubrimiento, en un reactor loop por 48 horas, donde podemos observar el recubrimiento bicomponente híbrido es el mejor ya que se obtiene un valor mas alto de resistencia de corrosión, implicando que dará una protección al acero al carbono por un periodo mayor (García-Hernández et al, 2008).

IV.2.2 Pruebas con Cobre

En la figura 4.12 podemos observar un incremento mayor en transitorios lo que nos muestra que el cobre inmerso en un medio con iones cloruro produce que la capa protectora del cobre se destruya y después se vuelva a pasivar, pero al final este tipo de fluctuaciones nos dicen que el cobre está sufriendo un ataque muy severo.

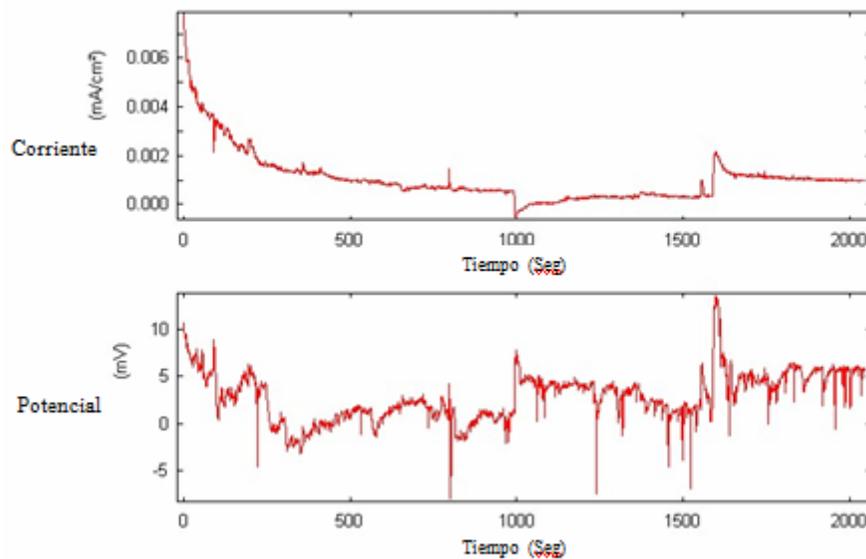


Figura 4.12 Gráficas de corriente y potencial contra tiempo, que corresponden al cobre sometido a corrosión en el reactor loop por 2048 segundos.

En la figura 4.13 se muestra una corrida con cobre recubierto con el bicomponente híbrido donde la corrosión es generalizada.

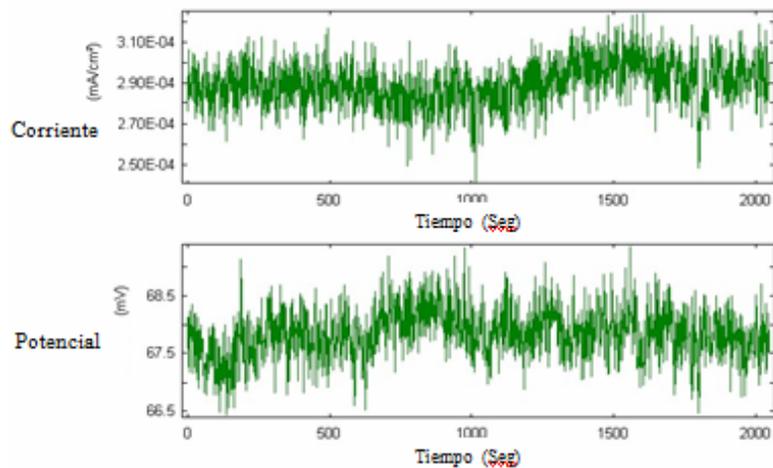


Figura 4.13 Gráfica de corriente y potencial contra tiempo que corresponde al cobre con el recubrimiento bicomponente híbrido y sometido a corrosión en el reactor loop por 48 horas.

En la figura 4.14 se observa que el efecto protector anticorrosivo del bicomponente híbrido es grande, ya que a simple vista se ve la diferencia de la corriente cuando tiene y cuando no tiene recubrimiento. Con el recubrimiento los valores de la corriente están muy cercanos a cero.

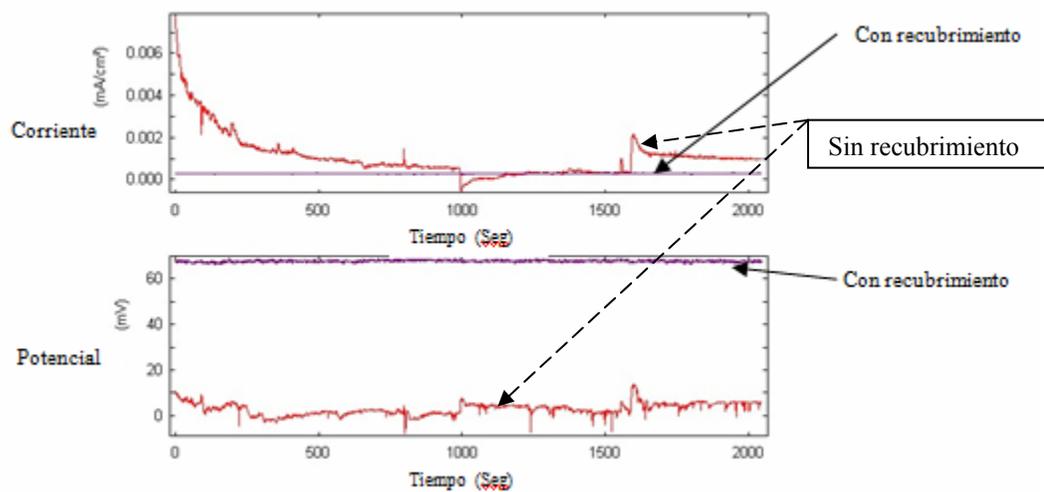


Figura 4.14 Gráfica comparativa entre el cobre con y sin recubrimiento bicomponente híbrido.

En la figura 4.15 se grafica el cobre con el monocomponente híbrido y solo se observa un transitorio muy definido en 550 segundos donde se rompe y pasiva el cobre.

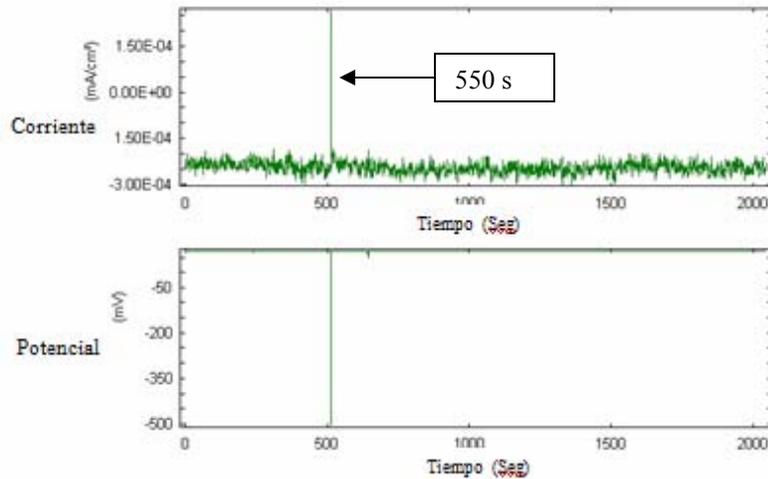


Figura 4.15 Esta gráfica de corriente y potencial contra tiempo, corresponde al cobre con el recubrimiento monocomponente híbrido y sometido a corrosión en el reactor loop por 48 horas.

Al igual que la figura 4.13, en la figura 4.16 los valores de corriente son grandes cuando no se tiene ninguna protección contra la corrosión, pero con el recubrimiento monocomponente híbrido se observan muy bajos valores de corriente.

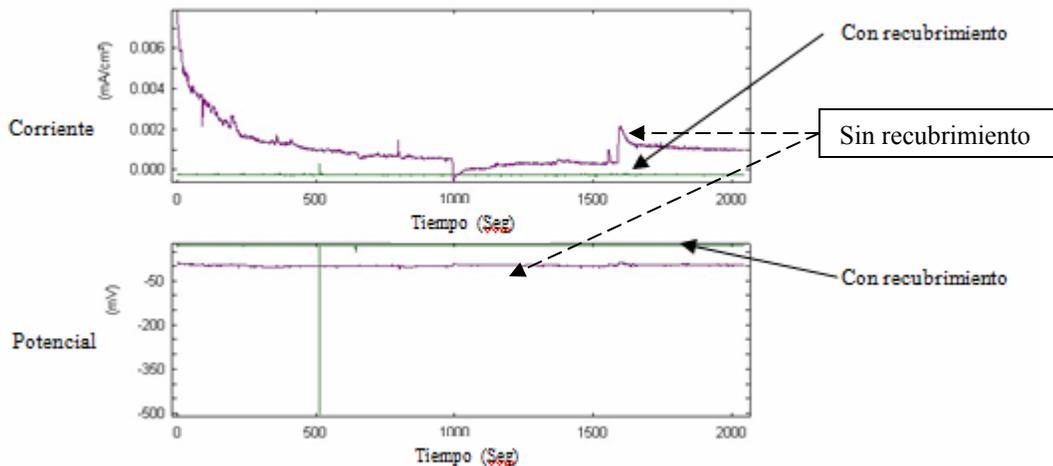


Figura 4.16 Esta figura es el comparativo entre el cobre con y sin recubrimiento monocomponente híbrido.

En la figura 4.17, se puede observar que ocurren transitorios muy definidos (aproximadamente en 70, 600 y 1070) por lo que se ve que el cobre se pasiva y se rompe la capa rápidamente.

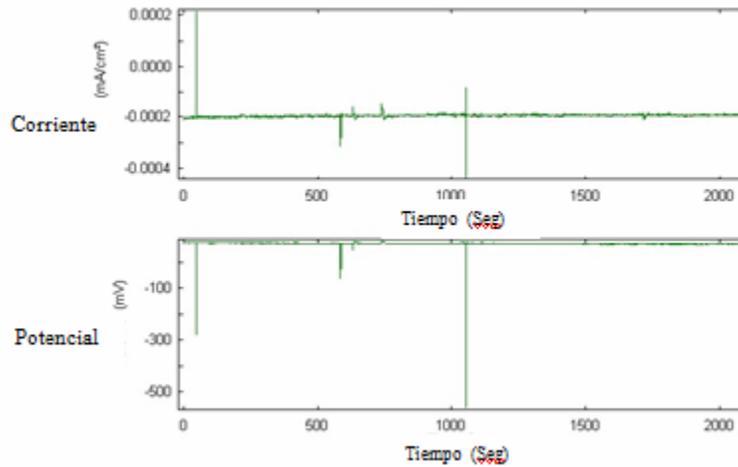


Figura 4.17 Gráfica de corriente y potencial contra tiempo que corresponde al cobre con el recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio y sometido a corrosión en un reactor loop por 48 horas.

Similar al caso de las dos comparativas anteriores con cobre, el efecto del recubrimiento híbrido con ánodo de sacrificio también nos proporciona valores de fluctuaciones de corriente muy cercanas a cero como se observa en la figura 4.18

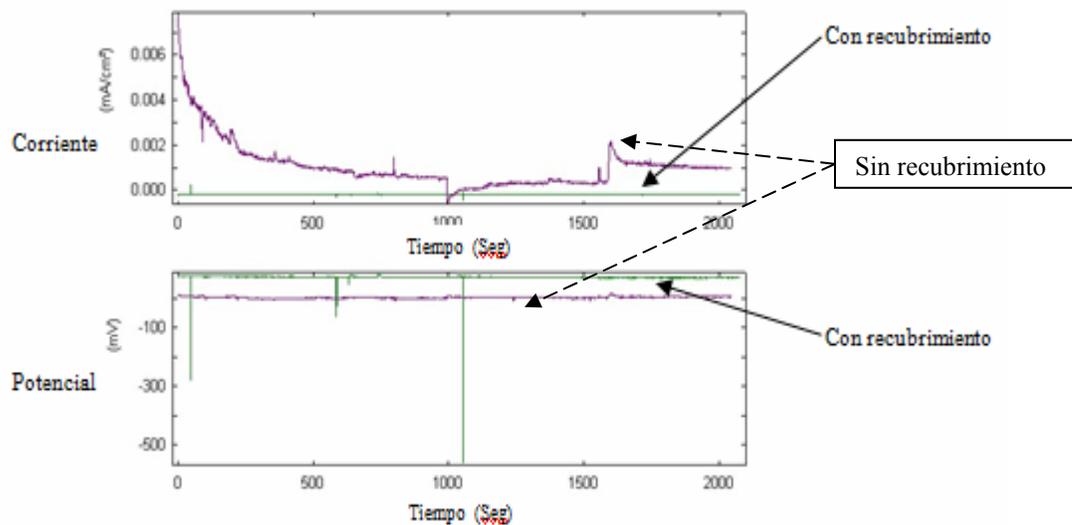


Figura 4.18 Gráfica comparativa de corriente y potencial contra tiempo entre el cobre con y sin recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio.

Ahora en cada una de las gráficas, tenemos valores de corriente y voltaje, utilizando la ecuación [12], podemos determinar la resistencia a la corrosión para el cobre con los tres recubrimientos como se observa en el cuadro 4.2.

Recubrimientos utilizados en el cobre	Resistencia a la corrosión Ohms.cm²
Cobre sin recubrimiento	2537
Bicomponente híbrido	790600
Monocomponente híbrido	605000
Bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio	152680

Cuadro 4.2 Valores de resistencia a la corrosión en cobre sin y con tres tipos de recubrimientos híbridos

Podemos observar los valores de resistencia a la corrosión para cada uno de los recubrimientos que fueron probados en cobre y cobre sin recubrimiento, en un reactor loop por 48 horas, donde podemos observar que el recubrimiento bicomponente híbrido es el mejor.

IV.2.3 Pruebas con Aluminio

En la figura 4.19 podemos ver la gráfica que corresponde al aluminio solo, donde se observa que cuando el aluminio es sometido a agua con ácido clorhídrico, se rompe su capa de óxido protectora y se corroe.

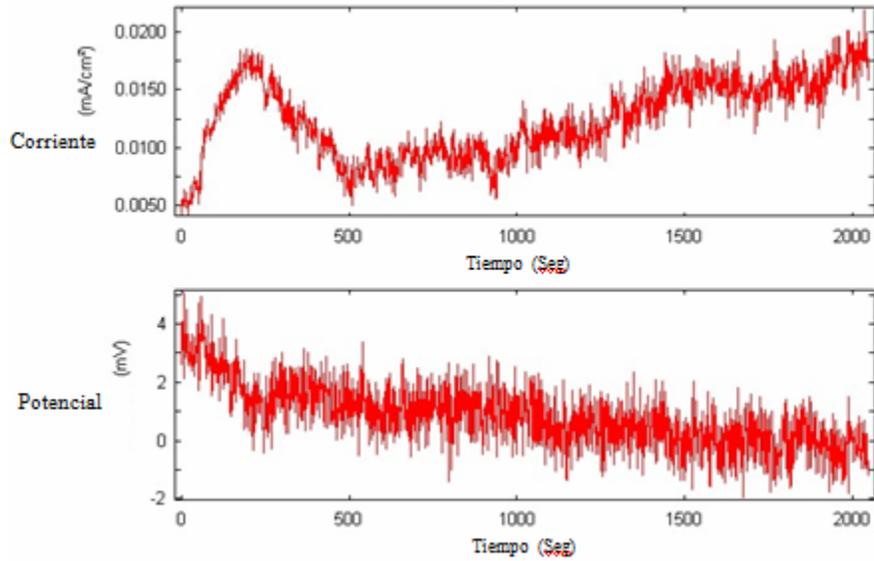


Figura 4.19 Gráficas de corriente y potencial contra tiempo, que corresponden a aluminio sometido a corrosión en el reactor loop por 2048 segundos.

En la figura 4.20 el aluminio se somete a corrosión con el recubrimiento bicomponente híbrido y se observan una gran cantidad de transitorios tanto en corriente contra tiempo como en potencial contra tiempo, lo que quiere decir es que el aluminio está sometido a un ambiente muy severo de corrosión, el cual rompe su capa protectora de óxido y después la vuelve a formar (repasivación).

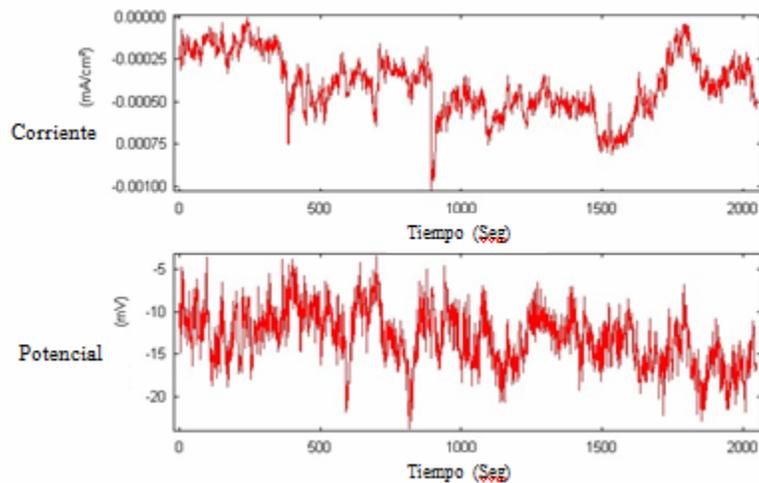


Figura 4.20 Gráfica de corriente y potencial contra tiempo que corresponde al aluminio con el recubrimiento bicomponente híbrido y sometido a corrosión en el reactor loop por 48 horas.

En la figura 4.21 podemos ver la gráfica comparativa con y sin recubrimiento bicomponente híbrido, aunque se observan fluctuaciones en el que tiene recubrimiento son muy pequeñas y los valores de corriente están muy cercanos al cero.

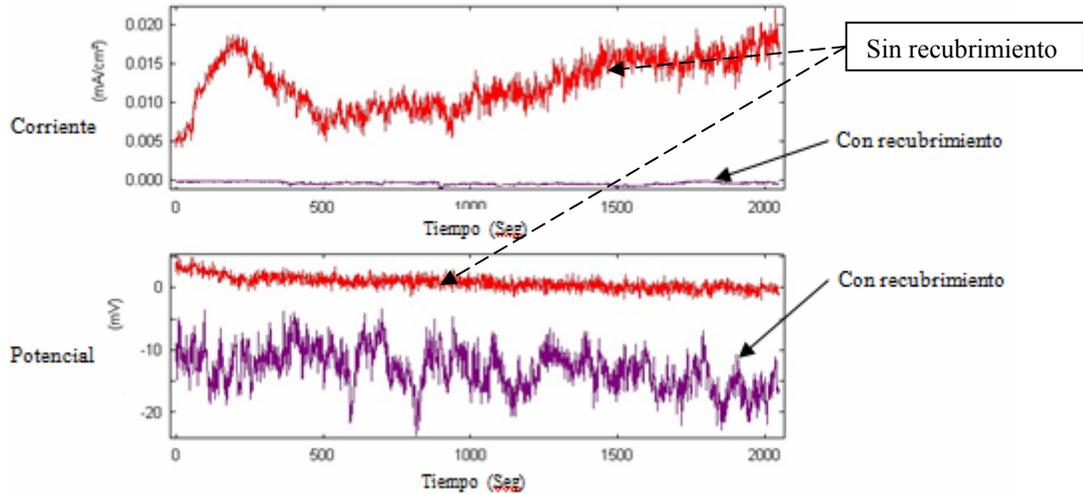


Figura 4.21 Gráfica comparativa de corriente y potencial contra tiempo, entre el aluminio con y sin recubrimiento bicomponente híbrido.

Ahora en la figura 4.22 podemos visualizar la gráfica correspondiente al aluminio con el recubrimiento monocomponente híbrido y sometido a corrosión en el reactor loop por 48 horas.

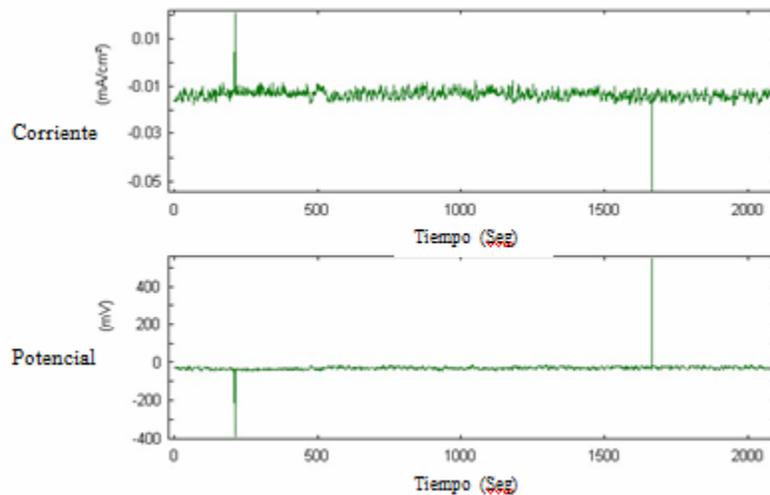


Figura 4.22 Gráfica de corriente y potencial contra tiempo que corresponde al aluminio con el recubrimiento monocomponente híbrido y sometido a corrosión en el reactor loop por 48 horas.

Ahora se muestra el comparativo del aluminio sin y con recubrimiento monocomponente híbrido en la figura 4.23 donde podemos ver que aquí si se presentaron valores altos de corriente, lo que se puede deber a muchos factores, como la aplicación del recubrimiento para que no se desprenda.

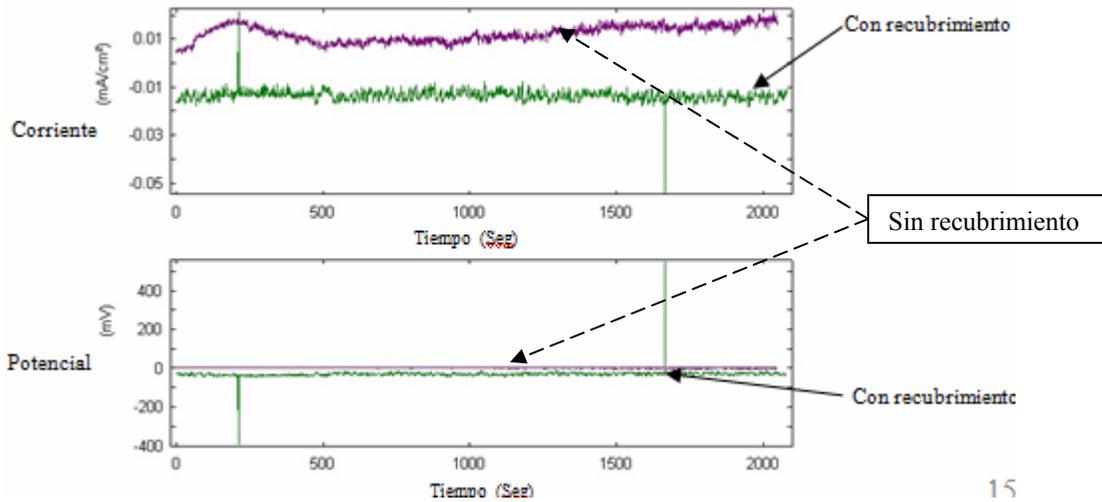


Figura 4.23 Gráfica comparativa de corriente y potencial contra tiempo, entre el aluminio con y sin recubrimiento monocomponente híbrido.

En la figura 4.24 se hizo la prueba con aluminio y el recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio que como se mencionó anteriormente este ánodo es de zinc. Podemos observar como en casos anteriores que hay muchas fluctuaciones, lo que nos dice que el medio es muy agresivo para el aluminio aunque tenga recubrimiento.

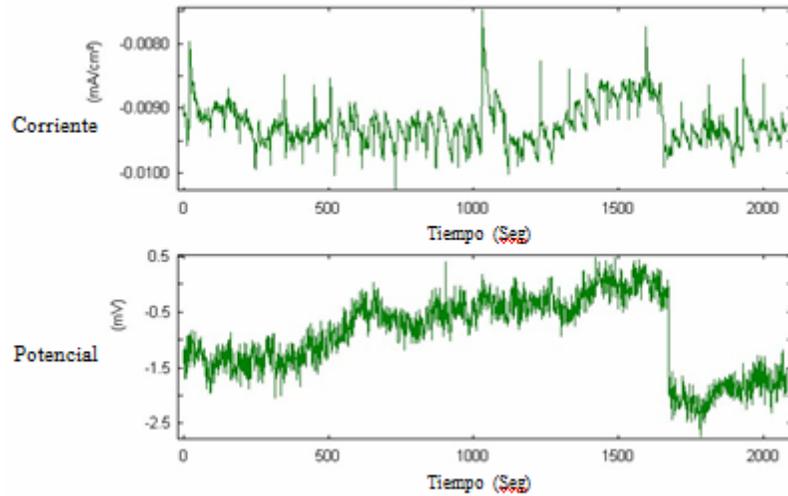


Figura 4.24 Gráfica de corriente y potencial contra tiempo que corresponde al aluminio con el recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio y sometido a corrosión en un reactor loop por 48 horas.

Por ultimo en la figura 4.25 se puede ver el comparativo cuando el aluminio se prueba con y sin recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio, se registran valores pequeños de corriente cuando tiene recubrimiento, pero se pueden apreciar las fluctuaciones a pesar de que con y sin recubrimiento se encuentran a la misma escala.

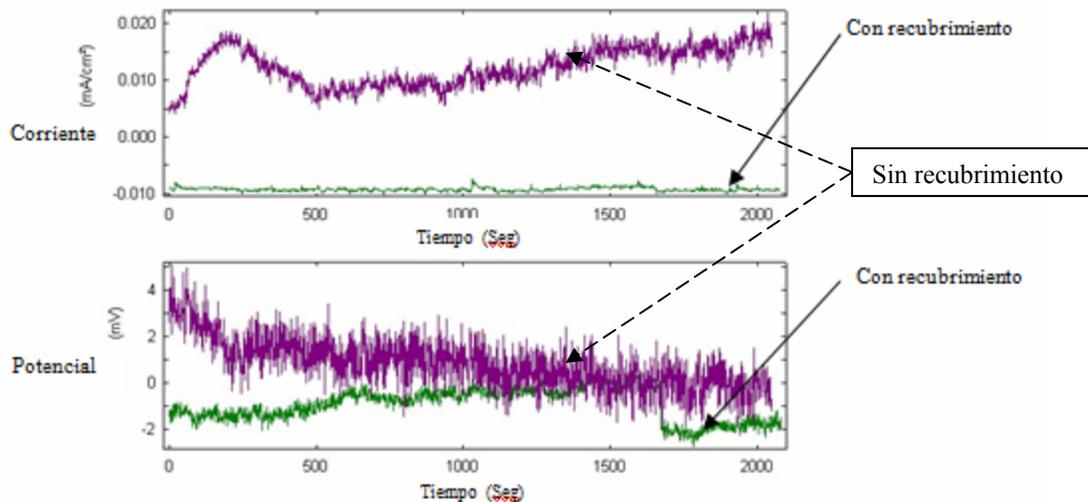


Figura 4.25 Gráfica comparativa de corriente y potencial contra tiempo, entre el aluminio con y sin recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio.

Como en cada una de las gráficas, tenemos valores de corriente y voltaje, utilizando la ecuación [12], podemos determinar la resistencia a la corrosión para el aluminio solo y con cada uno de los recubrimientos, como se muestra en el cuadro 4.3

Recubrimientos utilizados en aluminio	Resistencia a la corrosión Ohms.cm²
Aluminio sin recubrimiento	317.52
Bicomponente híbrido	19048
Monocomponente híbrido	7790
Bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio	2104

Cuadro 4.3 Valores de resistencia a la corrosión en aluminio sin y con tres tipos de recubrimientos híbridos

En esta tabla se puede observar los valores de resistencia a la corrosión para cada uno de los recubrimientos que fueron probados en aluminio y aluminio sin recubrimiento, en un reactor loop por 48 horas, donde podemos observar que el recubrimiento bicomponente híbrido es el mejor.

Consideraciones importantes:

Para cada uno de los metales que se utilizaron en este trabajo, probados con los tres tipos de recubrimientos se obtuvo la resistencia a la corrosión, sabemos que cuando la resistencia a la corrosión es grande la velocidad de corrosión es pequeña, por lo tanto el mejor recubrimiento es el que me ofrece mayor resistencia a la corrosión ya que va a ser el que tenga menor velocidad de corrosión. De acuerdo a los resultados el recubrimiento que obtuvo mayor resistencia a la corrosión es el: **RECUBRIMIENTO BICOMPONENTE HÍBRIDO.**

IV.3 RESULTADOS DEL TIPO DE CORROSIÓN. DENSIDAD ESPECTRAL DE POTENCIA (PSD)

Otra forma de caracterizar el ruido electroquímico es evaluar la densidad espectral de potencia (PSD) en el dominio de la frecuencia [Xiao, 1994]. Para ello se calcula a partir de la serie de tiempo de los datos de potencia, la transformada de Fourier rápida, FFT, (en nuestro caso el equipo nos da esta información directamente). A partir de ella evaluamos el PSD en decibeles como $20 \cdot \text{LOG}(\text{ABS}(V/1000))$, ver anexo A. El PSD del ruido de voltaje puede interpolarse por una función $f^{-\alpha}$ (una línea recta con una pendiente $-\alpha$ en una escala log-log). El parámetro α se utiliza para distinguir los distintos tipos de corrosión [Legat, 1995]. En corrosión uniforme la pendiente de la densidad espectral de potencia del potencial es cercana a cero (α de -2 a 7 dB V/década), mientras que para corrosión localizada los valores son muy altos (α de 20-30 dB V/década). En corrosión mezclada el valor de α es intermedio (de 10-15 dB V/década).

Así, la gráfica de la densidad espectral mostrada en la figura 4.26 correspondiente al acero al carbono tiene una pendiente de -13.96 dB/década indicando que el tipo de corrosión es mezclada (uniforme pero presenta picaduras). Para el caso del cobre en la gráfica de la densidad espectral figura 4.27 se puede observar una pendiente de -23 dB/década indicando que el tipo de corrosión es localizada. Por último, para el caso del aluminio tenemos la gráfica de la densidad espectral en la figura 4.28 que da una pendiente de -13.78 dB/década correspondiendo a un tipo de corrosión mezclada (uniforme pero presenta picaduras).

Acero al carbón

Corrosión mezclada ($\alpha = 14$)

sigma_V	0.615717
sigma_I	0.002019
Rn	304.9367
Kurtosis positiva	1.14
Distribution de sesgo	1.75

corrosión uniforme

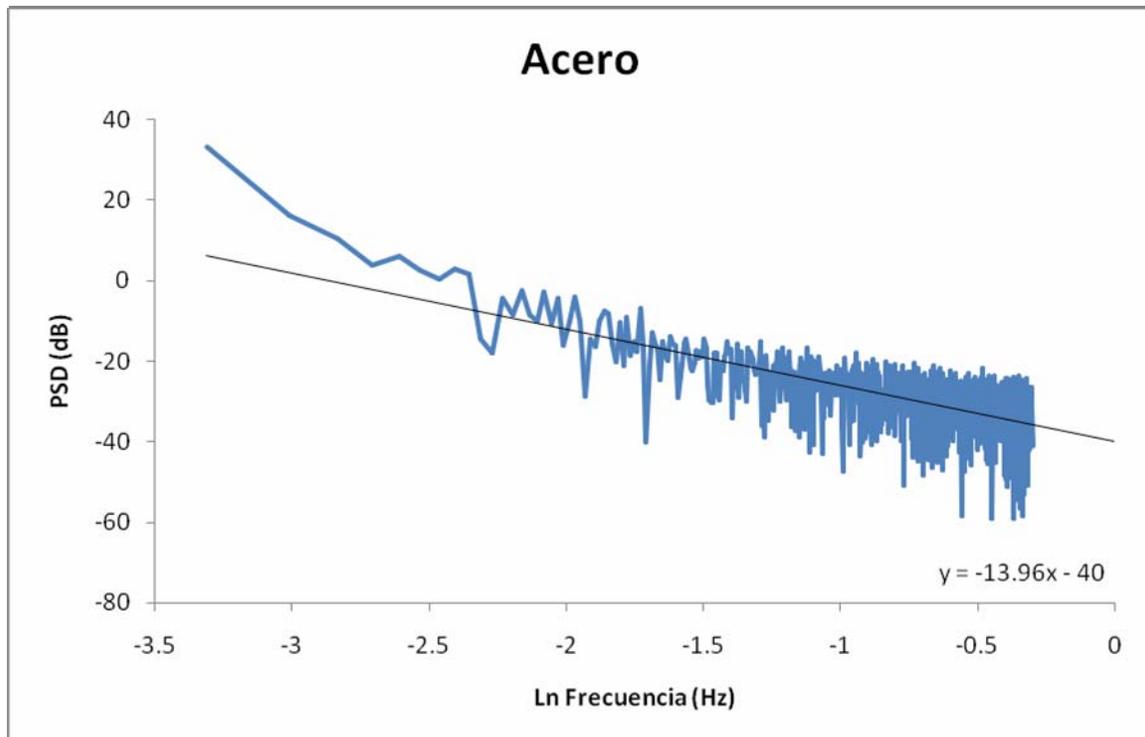


Figura 4.26 Densidad espectral de potencia (PSD) para acero al carbón

Cobre:

Corrosión localizada ($\alpha = 23.27$)

sigma_V	0.0025219
sigma_I	0.0012282
Rn	2,053.32
Kurtosis positiva	4.11
Distribution de sesgo	1.76

corrosión localizada

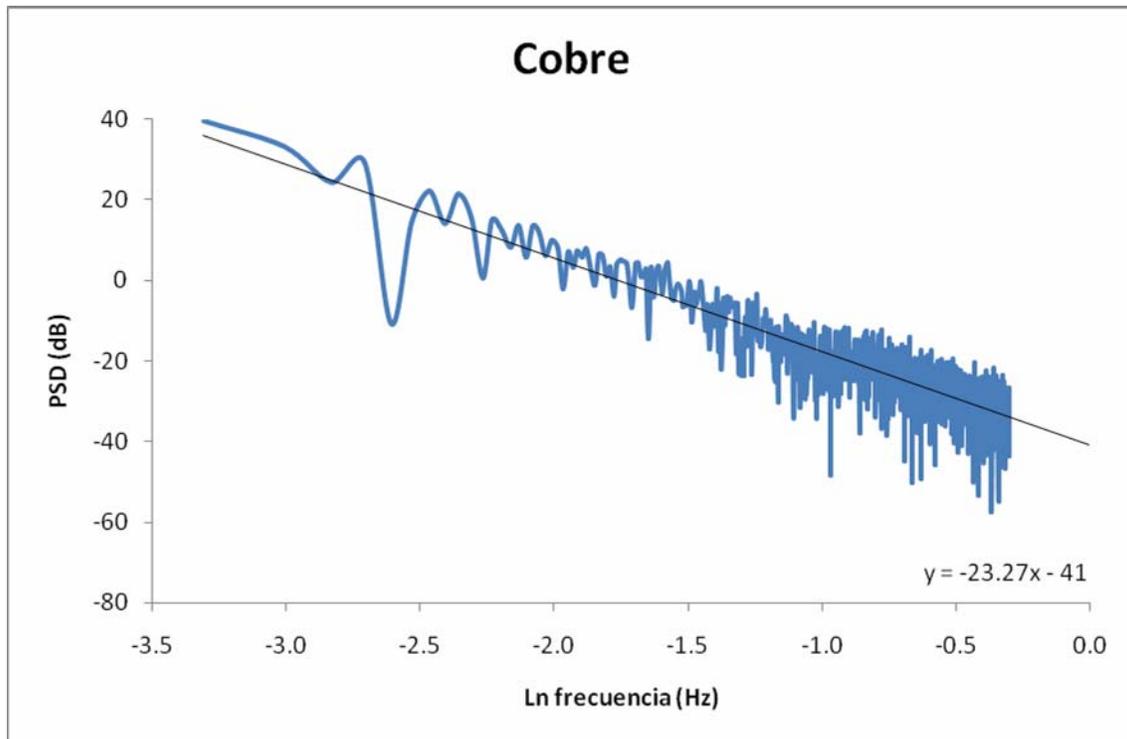


Figura 4.27 Densidad espectral de potencia (PSD) para cobre

Aluminio:

Corrosión mezclada ($\alpha = 14$)

sigma_V 0.93744765
sigma_I 0.00309687

Rn 302.708433

Kurtosis positiva 2.26677874

Distribution de sesgo 1.76

Corrosión uniforme

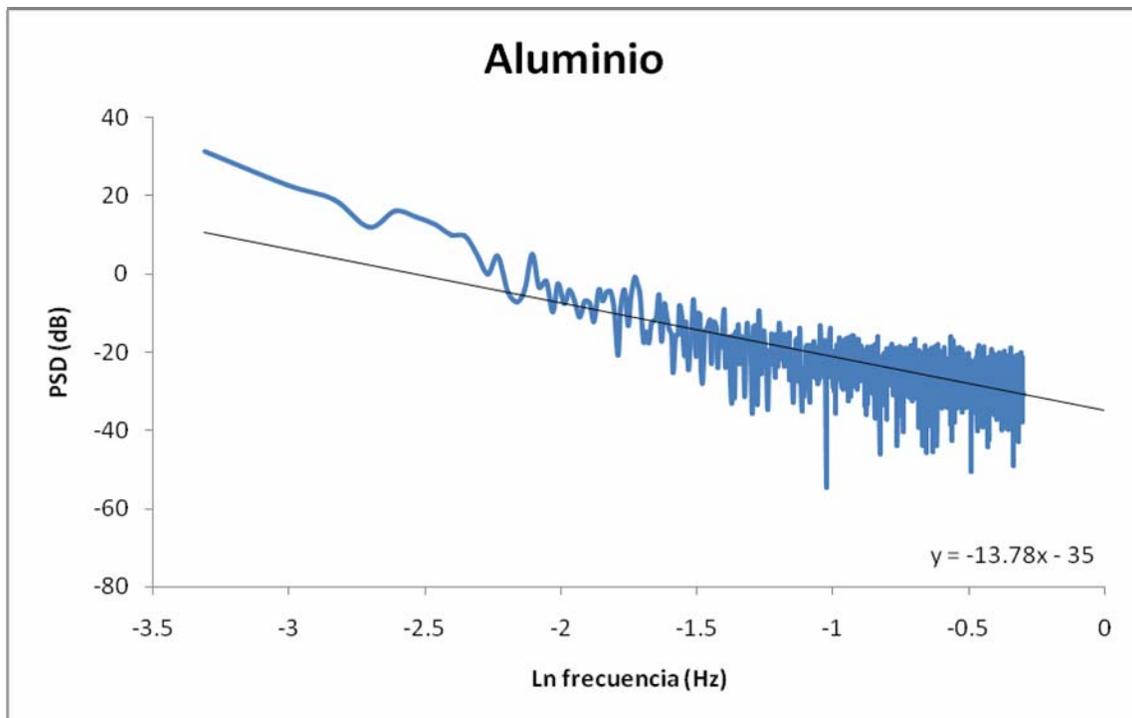


Figura 4.28 Densidad espectral de potencia (PSD) para aluminio

IV.4 RESULTADOS DE PRUEBAS DE ABRASIÓN

En las siguientes figuras las variables que se grafican es la diferencia de pérdida de masa (en gramos) contra tiempo (en segundos) obtenidas como se explicó en III.6.3.1

En la figura 4.29 la prueba se realizó con un recubrimiento de control hecho de poliuretano pero sin nanopartículas de sílice, para después poder comparar la diferencia de resistencia a la abrasión con los que si tienen nanopartículas de sílice.

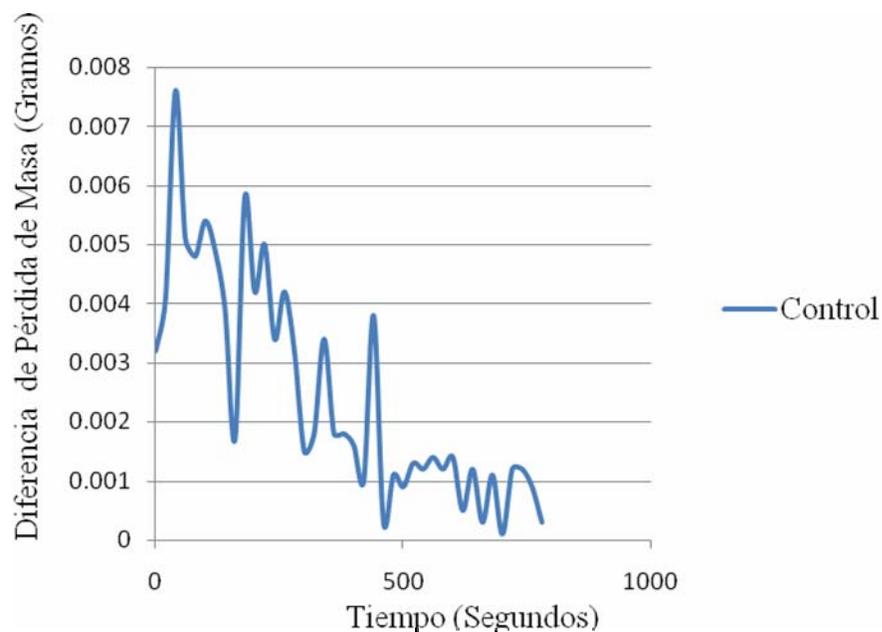


Figura 4.29 Gráfica de diferencia de pérdida de masa contra el tiempo para un recubrimiento de poliuretano sin nanopartículas de sílice.

En la figura 4.30 se comparan las diferencias de pérdida de masa contra el tiempo entre el recubrimiento de poliuretano y el recubrimiento bicomponente híbrido y como se puede observar hay menor pérdida en el recubrimiento bicomponente híbrido y es por la adición de nanopartículas de sílice.

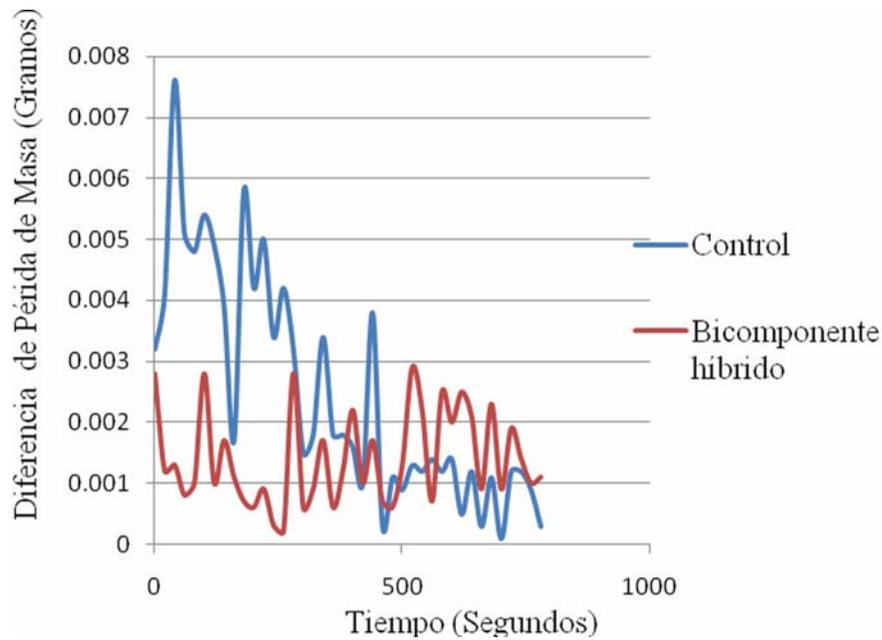


Figura 4.30 Gráfica comparativa de diferencia de pérdida de masa contra el tiempo, entre un recubrimiento de poliuretano sin nanopartículas de sílice y el recubrimiento bicomponente híbrido.

En la figura 4.31 se comparan las diferencias de pérdida de masa contra el tiempo, entre el recubrimiento de poliuretano y el recubrimiento monocomponente híbrido y se puede ver que hay menores pérdidas de masa en el monocomponente híbrido.

La gráfica de la figura 4.31 está a la misma escala que la de la figura 4.30 y también podemos observar que hay menores pérdidas de masa en el monocomponente híbrido que con el bicomponente híbrido, por lo que podemos decir que cuando el poliuretano es monocomponente hay mayor resistencia a la abrasión por que reticula mejor que el poliuretano bicomponente.

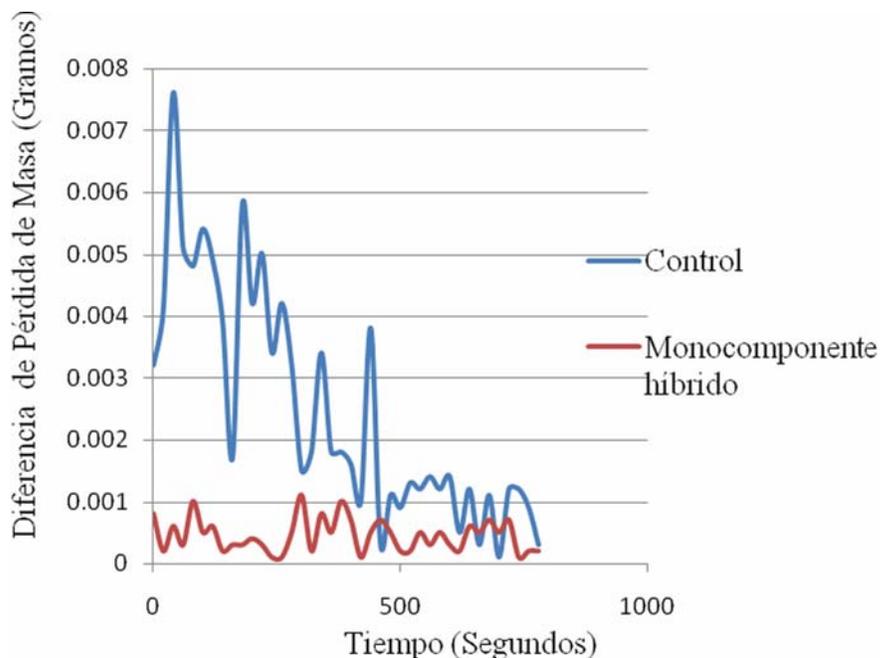


Figura 4.31 Gráfica comparativa de diferencia de pérdida de masa contra el tiempo, entre un recubrimiento de poliuretano sin nanopartículas de sílice y el recubrimiento monocomponente híbrido.

En la figura 4.32 se comparan las diferencias de pérdida de masa contra tiempo, entre el recubrimiento de poliuretano y el recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio, como se puede observar el recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio tiene menores pérdidas de masa en comparación con el recubrimiento de poliuretano.

Sin embargo el recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio comparado con los otros dos recubrimientos híbridos presenta una mayor pérdida de masa, indicando una menor resistencia a la abrasión que los otros recubrimientos.

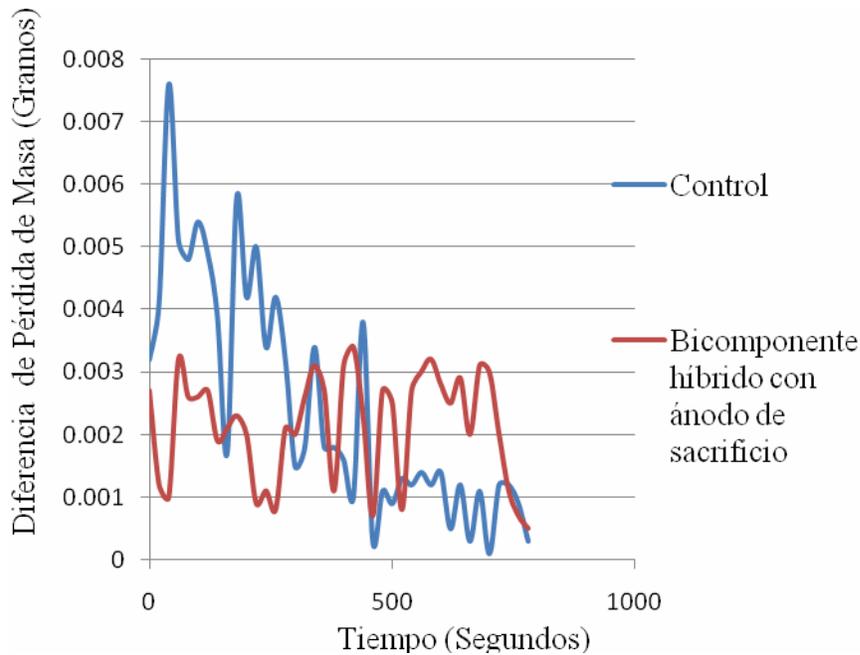


Figura 4.32 Gráfica comparativa de diferencia de pérdida de masa contra el tiempo, entre un recubrimiento de poliuretano sin nanopartículas de sílice y el recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio.

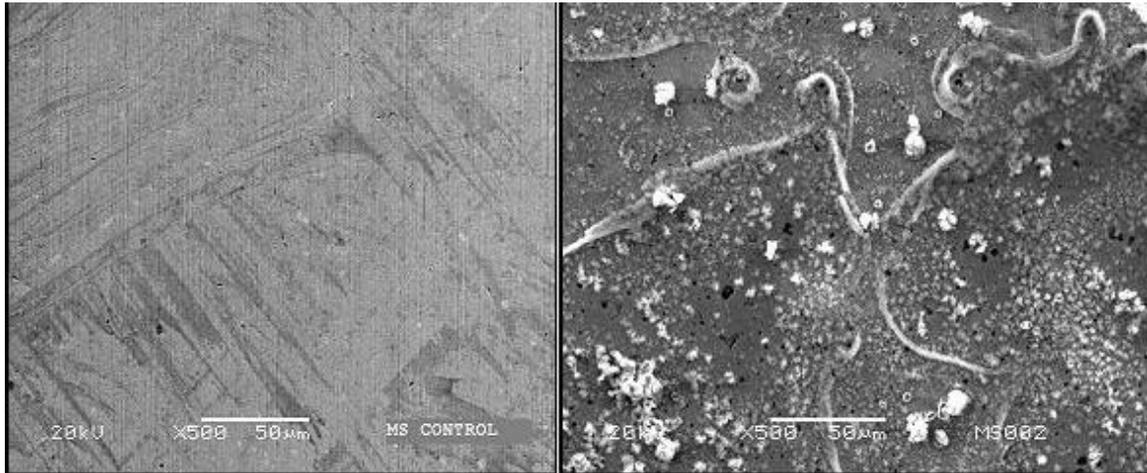
Como conclusión el recubrimiento que tiene mejor resistencia a la abrasión es el **recubrimiento monocomponente híbrido**, ya que como se mencionó anteriormente reticula mejor que los recubrimientos bicomponentes y por lo tanto eso le da mejores propiedades de dureza.

IV.5 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

IV.5.1 Pruebas con acero al carbón, cobre y aluminio sin recubrimiento

Los tres metales mostraron diferentes velocidades de corrosión. Las figuras 4.33, 4.34 y 4.35 muestran las superficies de los electrodos de acero al carbón, cobre y aluminio: a) antes (control) y b) al final de la prueba de corrosión la cual se midió durante 2048 s después de la adición de ácido clorhídrico al sistema. Como puede ser observado

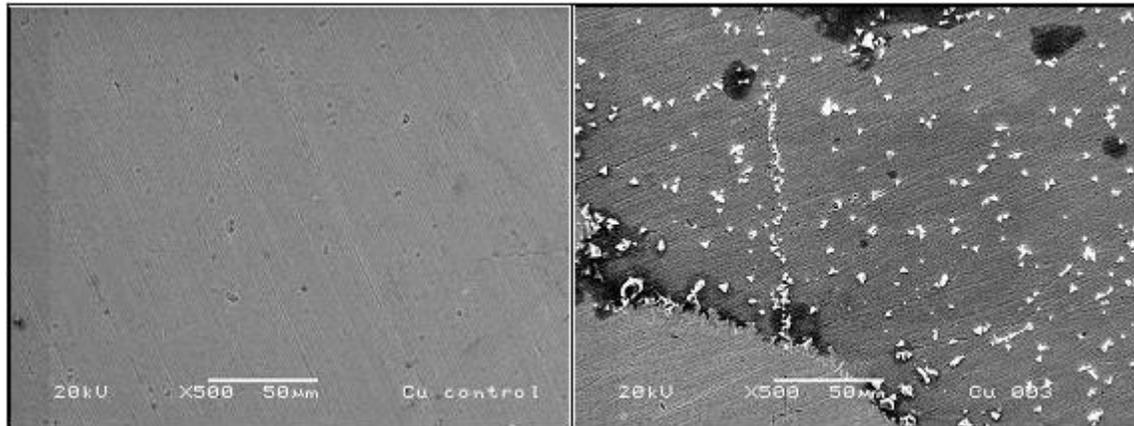
en las figuras 4.33 b), 4-34 b) y 4.35 b), los tres metales en la solución de HCl sufrieron un ataque severo y así mismo, se observó una intensa actividad electroquímica con una baja resistencia medida por ruido electroquímico (R_n) para los tres sistemas.



a)

b)

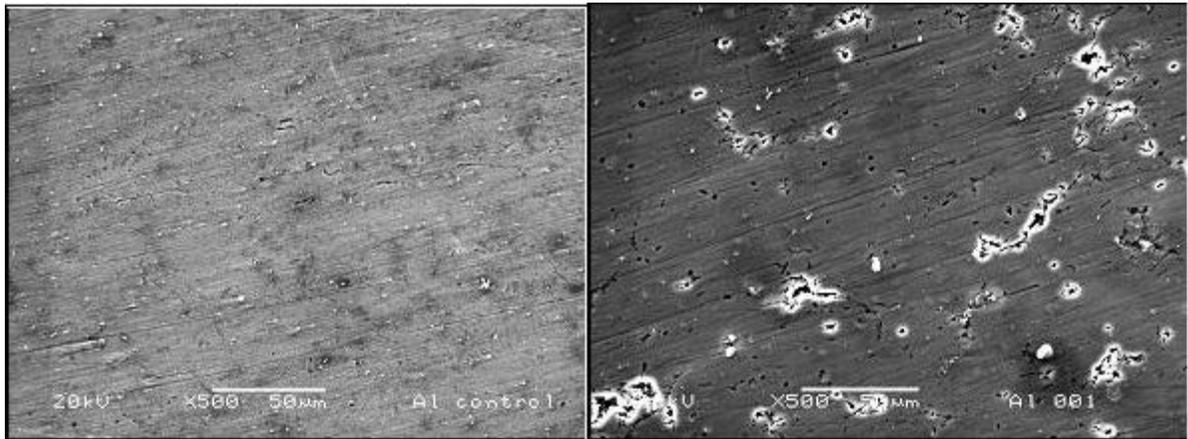
Figura 4.33 Micrografías por MEB de electrodos de acero al carbón: a) control; b) prueba de corrosión durante 2048 s después de la adición de HCl



a)

b)

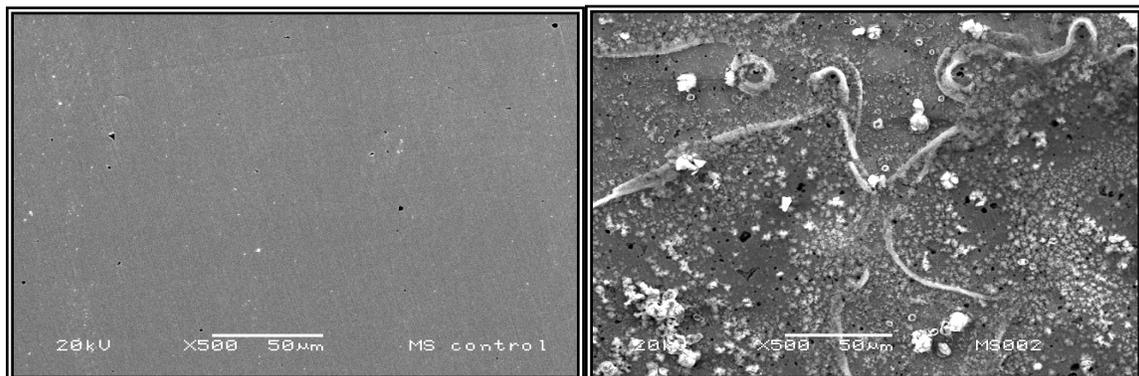
Figura 4.34 Micrografías por MEB de electrodos de cobre: a) control; b) prueba de corrosión durante 2048 s después de la adición de HCl



a) b)
 Figura 4.35 Micrografías por MEB de electrodos de aluminio: a) control;
 b) prueba de corrosión durante 2048 s después de la adición de HCl

IV.5.2 Pruebas en acero al carbón con recubrimiento

La figure 4.36 a) muestra la micrografía de MEB correspondiente al electrodo de acero al carbón sin recubrimiento y antes de someterse a la prueba de corrosión. En la figura 4.36 b) se muestra la micrografía de MEB de los mismos electrodos de acero al carbón después de la corrida de corrosión durante 2048 s bajo las condiciones de la prueba establecidas. En esta figura se puede observar claramente el daño infligido por la corrosión observándose tanto corrosión generalizada como corrosión por picadura, al igual que deposición de sales en la superficie.



a) b)
 Figura 4.36 Micrografías por MEB de electrodos de acero al carbón *sin recubrimiento*:
 a) control; b) prueba de corrosión durante 2048 s después de la adición de HCl

Para el recubrimiento bicomponente híbrido, el daño después de 48 horas de estar sometido a la prueba de corrosión es muy escaso, como puede observarse en la figura 4.37, demostrando que este recubrimiento está protegiendo al metal de una manera altamente efectiva.

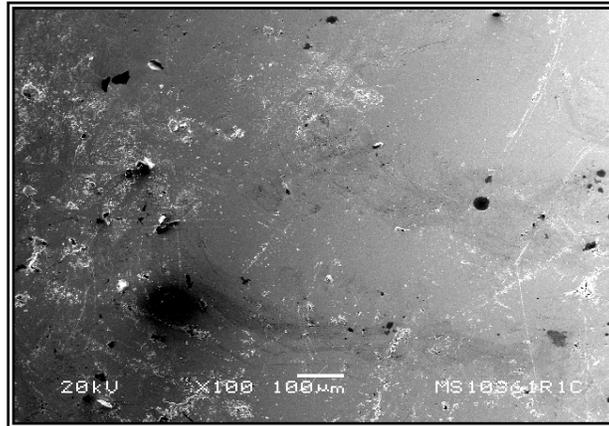


Figure 4.37 Micrografía por MEB de electrodos de acero al carbón con el *recubrimiento bicomponente híbrido* sometido a corrosión en el reactor loop por 48 horas.

En la figura 4.38 podemos observar que los electrodos con el recubrimiento monocomponente híbrido sufrieron un fuerte ataque corrosivo en su superficie, lo cual se muestra con la gran cantidad de orificios presentes indicando que el recubrimiento cedió, rompiéndose rápidamente. Lo que confirma que este fue el recubrimiento con el peor compartimiento de las pruebas realizadas.

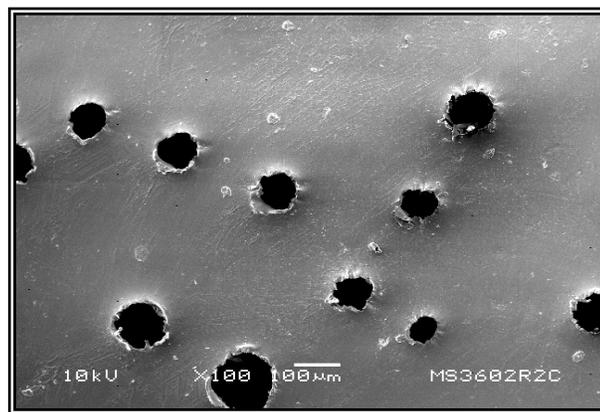


Figure 4.38 Micrografía por MEB de electrodos de acero al carbón con el *recubrimiento monocomponente híbrido* sometido a corrosión en el reactor loop por 48 horas.

En la figura 4.39 se puede observar una segregación de fases en el recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio. La aglomeración entre la fase polimérica y el zinc, el cual es el más externo de los dos, quedó expuesta a la superficie, resultando como consecuencia en una velocidad de corrosión mayor que la del recubrimiento bicomponente híbrido solo. Esto es debido a que el zinc, de acuerdo a la serie estándar de fuerza electromotriz, tiene un mayor potencial electronegativo que el sustrato (Fe). En otras palabras, la corrosión medida mediante la técnica de ruido electroquímico se debió más al zinc segregado y aglomerado que al propio sustrato (Fe), a diferencia de lo sucedido con los recubrimientos bi y mono componente híbridos.

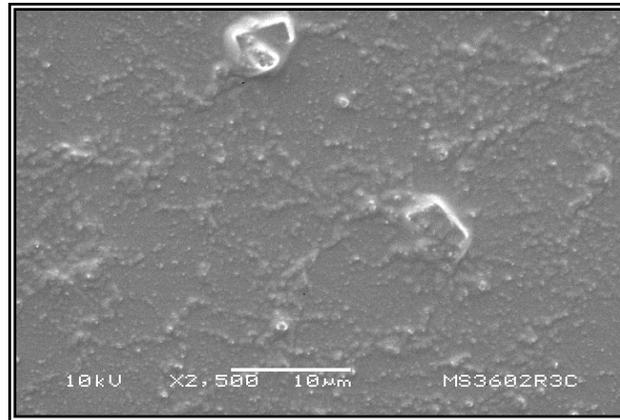


Figure 4.39 Micrografía por MEB de electrodos de acero al carbono con el *recubrimiento bicomponente híbrido con ánodo de sacrificio* sometido a corrosión en el reactor loop por 48 horas.

IV.6 RESULTADOS DE CORROSION MICROBIANA

IV.6.1 Aislamiento de microorganismos de cobre

Se ubicaron 5 sitios de muestreo de los cuales 4 de ellos estuvieron localizados en tuberías de agua potable, las zonas muestreadas presentaban una superficie de color azul verdosa, fácilmente se podía desprender costras que se formaban sobre la superficie de los tubos. Por el contrario en la laguna de oxidación se presentaba sobre la superficie mucílago de color café amarillento.

IV.6.2 Identificación de las cepas aisladas

Se obtuvieron 8 cepas bacterianas correspondientes a *Pantoea agglomerans*, *Alcaligenes faecalis*, *Bacillus cereus*, *Brucellaceae bacterium*, *Enterobacter cloacae*, *Delftia tsuruhatensis*, *Pseudochrobactrum asaccharolyticum*, y *BACCAF-01* (este nombre fue designado a una cepa que no pudo ser secuenciada por su lento crecimiento en medio de cultivo). El Blast obtenido de la identificación de las cepas se muestra en la cuadro 4.4. Además se muestra el porcentaje al pariente más cercano que tiene la cepa aislada, así como el origen proveniente. Se determinaron las secuencias genéticas para cada una de las cepas. Como podemos observar en la cuadro 1 *Pantoea agglomerans*, *Bacillus cereus*, *Pseudochrobactrum asaccharolyticum* y *BACCAF-01* se aislaron de tuberías de agua potable. Mientras que *Alcaligenes faecalis*, *Brucellaceae bacterium*, *Enterobacter cloacae*, *Delftia tsuruhatensis* se aislaron del la laguna de oxidación.

IV.6.3 Caracterización bioquímica

En el cuadro 4.5 se muestran los resultados para la caracterización bioquímica y las pruebas de resistencia a diferentes concentraciones de sulfato cúprico. Lo más importante que hay que destacar en este cuadro es la capacidad de todas las cepas para crecer en presencia de concentraciones de sulfato cúprico.

Cuadro 4.4 Resultados de identificación de las bacterias aisladas por medio de la técnica de secuenciación del gen 16 s RNA. En la cuadro se aprecia el origen de las cepas.

FUENTE	BLAST	MAX SCOR E	MAX ACCESION
TUBO DE AGUA POTABLE	<i>Pantoea agglomerans</i> strain GIST-CPs11 16S ribosomal RNA gene, partial sequence	1552	EF428997
LAGUNA DE OXIDACION	<i>Alcaligenes faecalis</i> strain WM2072 16S ribosomal RNA gene, complete sequence	2019	AY548384
AGUA DE LLAVE POTABLE	<i>Bacillus cereus</i> partial 16S rRNA gene and ITS1, strain INRA C43	1777	AM747221
LAGUNA DE OXIDACIÓN	Brucellaceae bacterium 47211606 16S ribosomal RNA gene, partial sequence	1932	AY353698
LAGUNA DE OXIDACIÓN	<i>Enterobacter cloacae</i> strain XJU-PA-7 16S ribosomal RNA gene, partial sequence	850	EU733519
LAGUNA DE OXIDACION	<i>Delftia tsuruhatensis</i> strain BM90 16S ribosomal RNA gene, partial sequence	1716	EU779949.1
LLAVE DE AGUA POTABLE	<i>Pseudochrobactrum asaccharolyticum</i> partial 16S rRNA gene, type strain CCUG 46016	1814	AM180485.1
TUBO DE AGUA POTABLE	<i>BACCAF-01</i>		

Cuadro 4.5 Resultados de las pruebas bioquímicas y resistencia concentraciones de sulfato cúprico.

PRUEBA	<i>Pantoea agglomerans</i>	<i>Alcaligenes faecalis</i>	<i>Bacillus cereus</i>	<i>Brucellaceae bacterium</i>	<i>Enterobacter cloacae</i>	<i>Delftia tsuruhatensis</i>	<i>Pseudochrobactrum asaccharolyticum</i>	BAC CAF-01
ONPG	+	-	-	+	+	-		+
ADH	+	-	-	-	+	-		-
LDC	+	-	-	-	-	-		-
ODC	+	-	-	-	+	+		-
CIT	+	-	+	+	+	+		-
H ₂ S	-	-	-	-	-	-		-
URE	-	-	-	-	-	-		-
TDA	-	-	-	-	-	-		-
GEL	-	-	+	-	-	-		+
GLU	+	-	-	-	+	+		-
MAN		-	-	+	+	-		-
INO	+	-	-	-	+	-		-
SoR	+	-	-	-	+	-		-
RHA	+	-	-	-	+	+		-
SAL	+	-	-	-	+	+		-
MEL	+	-	-	-	+	+		-

AMI	+	-	-	-	+	-		-
ARA	+	-	-	-		+		
0.05 *	+	+	+	+	+	+	+	+
0.10*	+	+	+	+	+	+	+	+
0.15*	+	+	+	+	+	+	+	+
0.20*	+	+	+-	+	+	+	+	+
0.25*	+-	+	+-	+	+	+	+	+

* mg/L CuSo₄

IV.6.4 Resultados de la corrosión provocada por los aislados bacterianos

La figura 4.40 muestra las series de tiempo de la corriente durante la medición de la corrosión de los electrodos de cobre con y sin consorcio microbiano (control). Como puede observarse los valores iniciales de la corriente (1^a semana) en ambos casos son bajos, cercanos a cero, siendo ligeramente mayores los del control. Al pasar las semanas de incubación de los dos sistemas, el valor de corriente a las 6 semanas da valores más pequeños e incluso negativos en el caso de las pruebas inoculadas con microorganismos en cambio en control presenta valores mayores con el paso del tiempo, lo que indicaría que los electrodos del control están sufriendo una mayor corrosión que los electrodos sujetos al consorcio microbiano.

Caso contrarios podemos observar en la figura 4.41 donde se muestran las series de tiempo del potencial donde inicialmente a la 1^a semana, los valores son relativamente bajos e inclusive el control presenta valores negativos, sin embargo, a las 6 semanas, ambas pruebas presentan valores muy altos, inclusive de ordenes de magnitud, y muy similares entre sí, lo que indicaría que el proceso de corrosión es muy bajo., ya que de acuerdo a Brusamarello (2000) la resistencia a la corrosión R_n, medida por la técnica de ruido electroquímico, está dada por:

$$R_n = \sigma_V / \sigma_I \dots\dots\dots \text{Ec. (12)}$$

Donde:

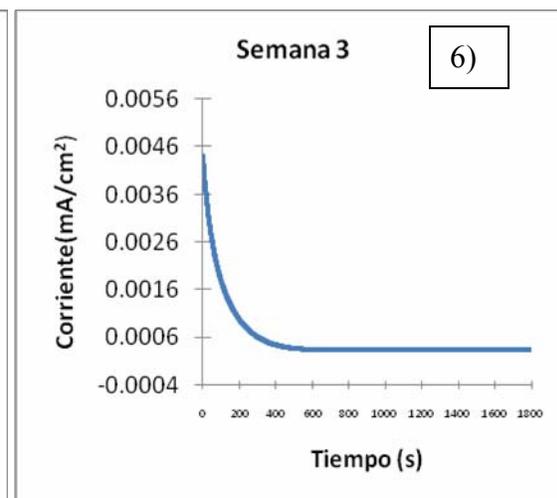
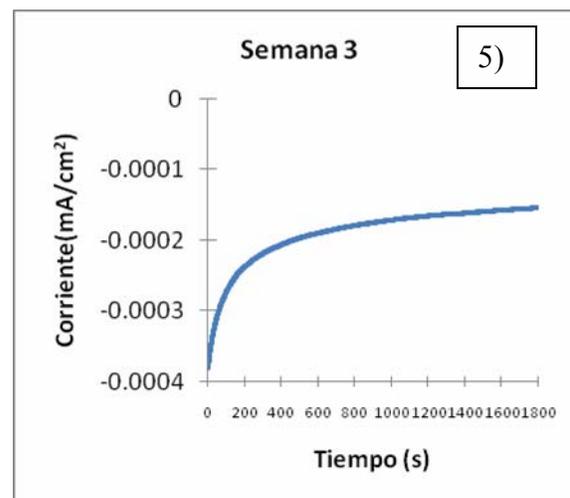
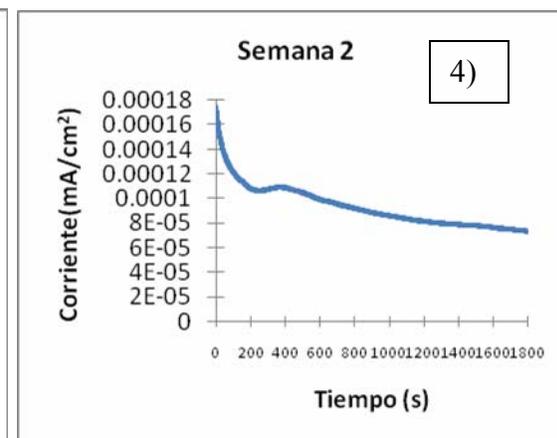
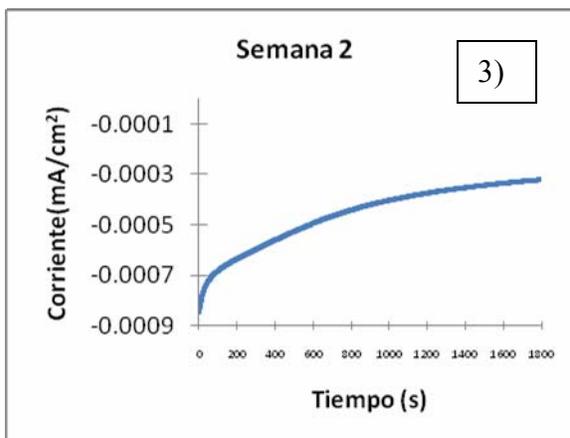
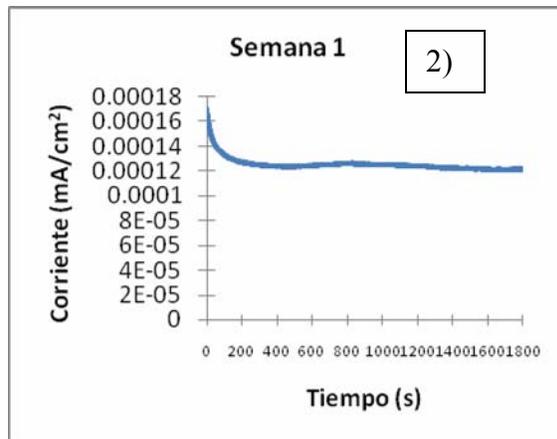
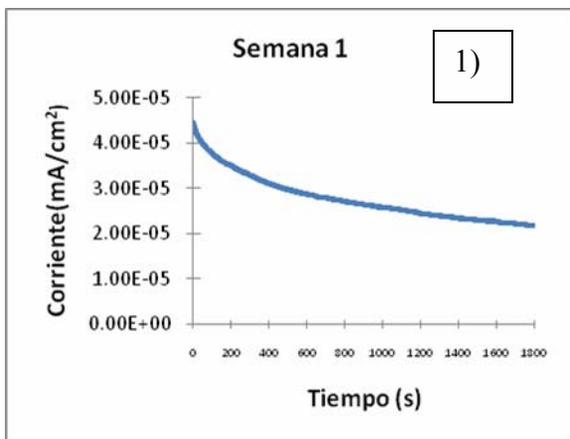
R_n = Resistencia a la corrosión

σ_V = Desviación estándar del potencial

σ_I = Desviación estándar de la corriente

Y calculando de esta manera la resistencia a la corrosión obtenemos los resultados mostrados en la figura 4.42 donde podemos observar que los valores de la resistencia a la corrosión son muy altos, en el orden cercano a 70,000 Ohms.cm² y por consiguiente los valores de la velocidad de corrosión calculados de acuerdo a la ecuación de Stern and Geary (1957), fueron relativamente bajos. Además, aplicando una análisis estadístico de ANOVA con un grado de confianza de 99.5 % se encontró que no hubo diferencias significativas entre las pruebas de corrosión inoculadas con el consorcio microbiano y el control (sin consorcio microbiano). Todo esto implica que prácticamente no hubo proceso de corrosión o expresado de otra manera, el consorcio microbiano protegió a los electrodos de la corrosión.

Esto indica que los microorganismos o algunos de los microorganismos del consorcio microbiano son capaces de producir exopolisacáridos y formar una biocapa bacteriana capaz de proteger a los electrodos de la corrosión. De hecho esto ha sido ya reportado como un mecanismo de inhibición de la corrosión (Little, 2002, Mansfeld 2002, Zuo, 2007).



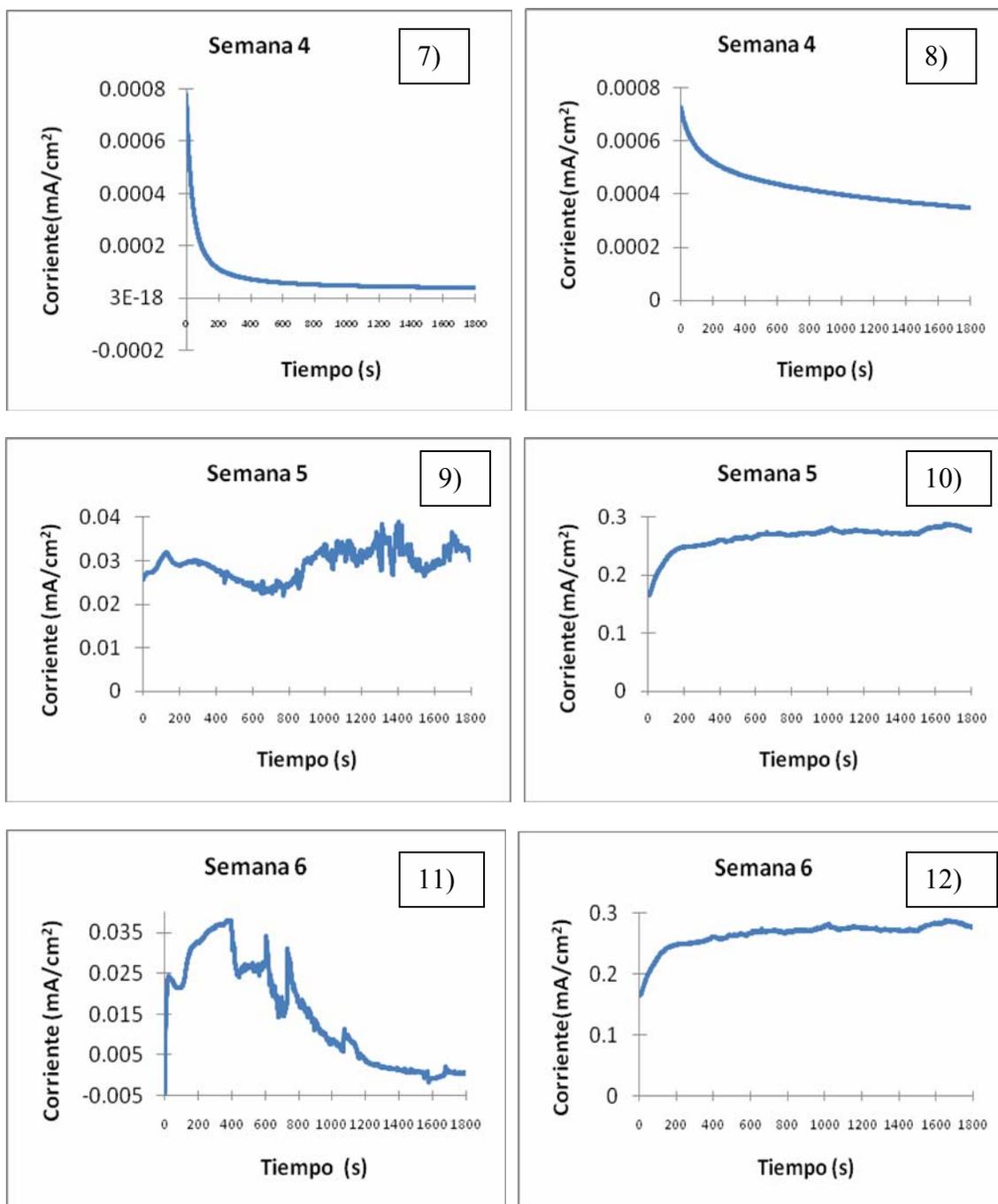
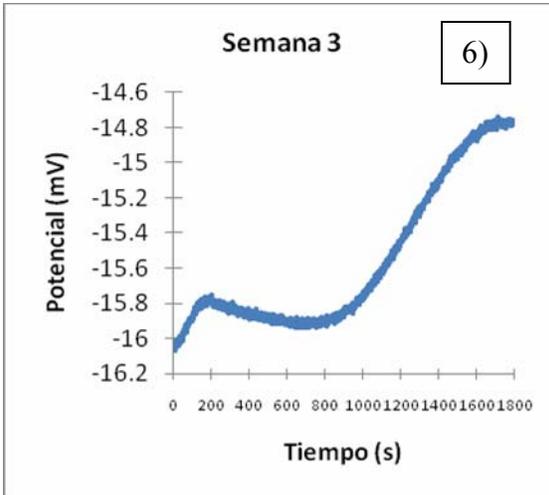
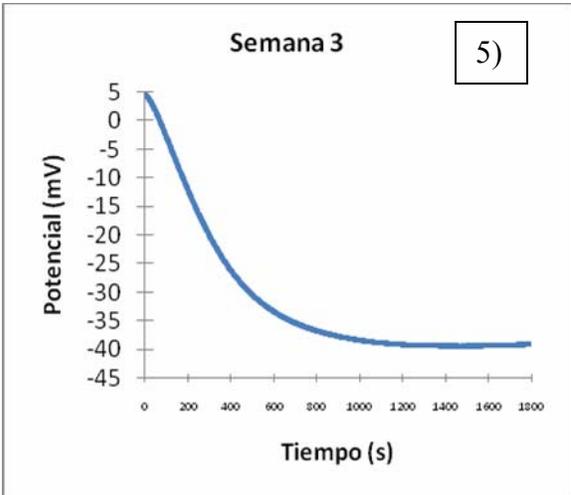
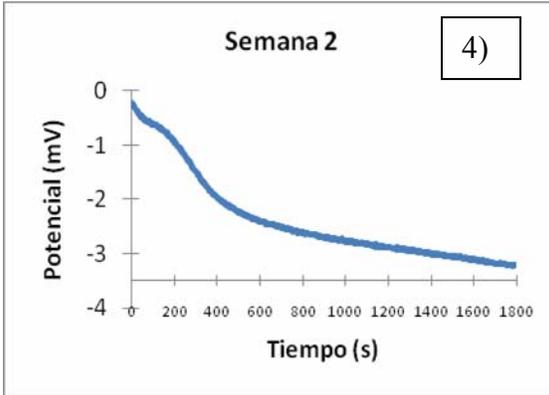
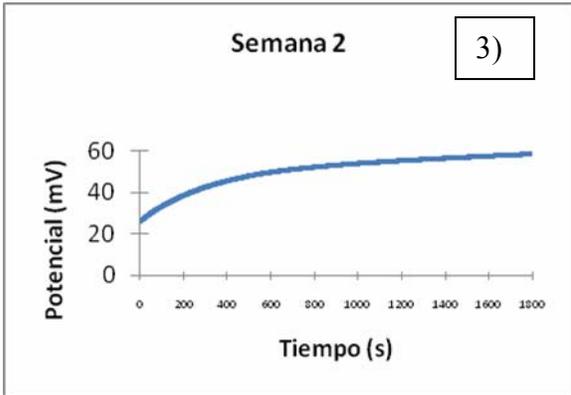
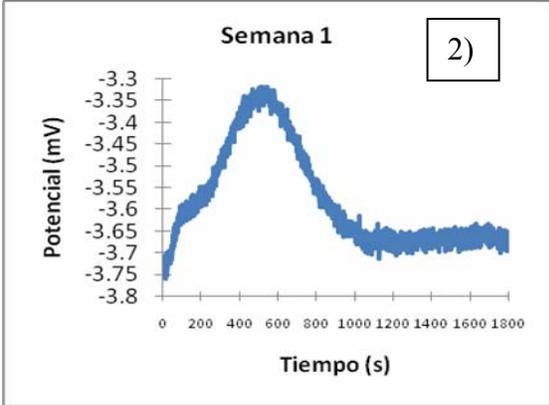
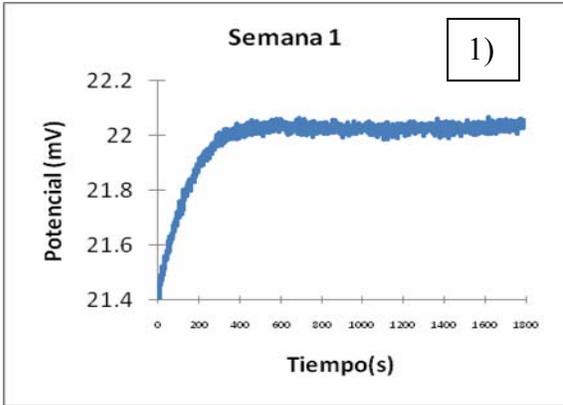


Figura 4.40 Las gráficas nones 1), 3), 5), 7), 9) y 11) muestran los valores de la 1era a la 6ta semana de la series de tiempo de *corriente* medidos con la técnica de ruido electroquímico sobre electrodos de cobre expuestos al consorcio microbiano aislado, mientras que las gráficas pares 2), 4), 6), 8), 10) y 12) muestran los valores en el mismo periodo pero de los electrodos control (sin consorcio microbiano).



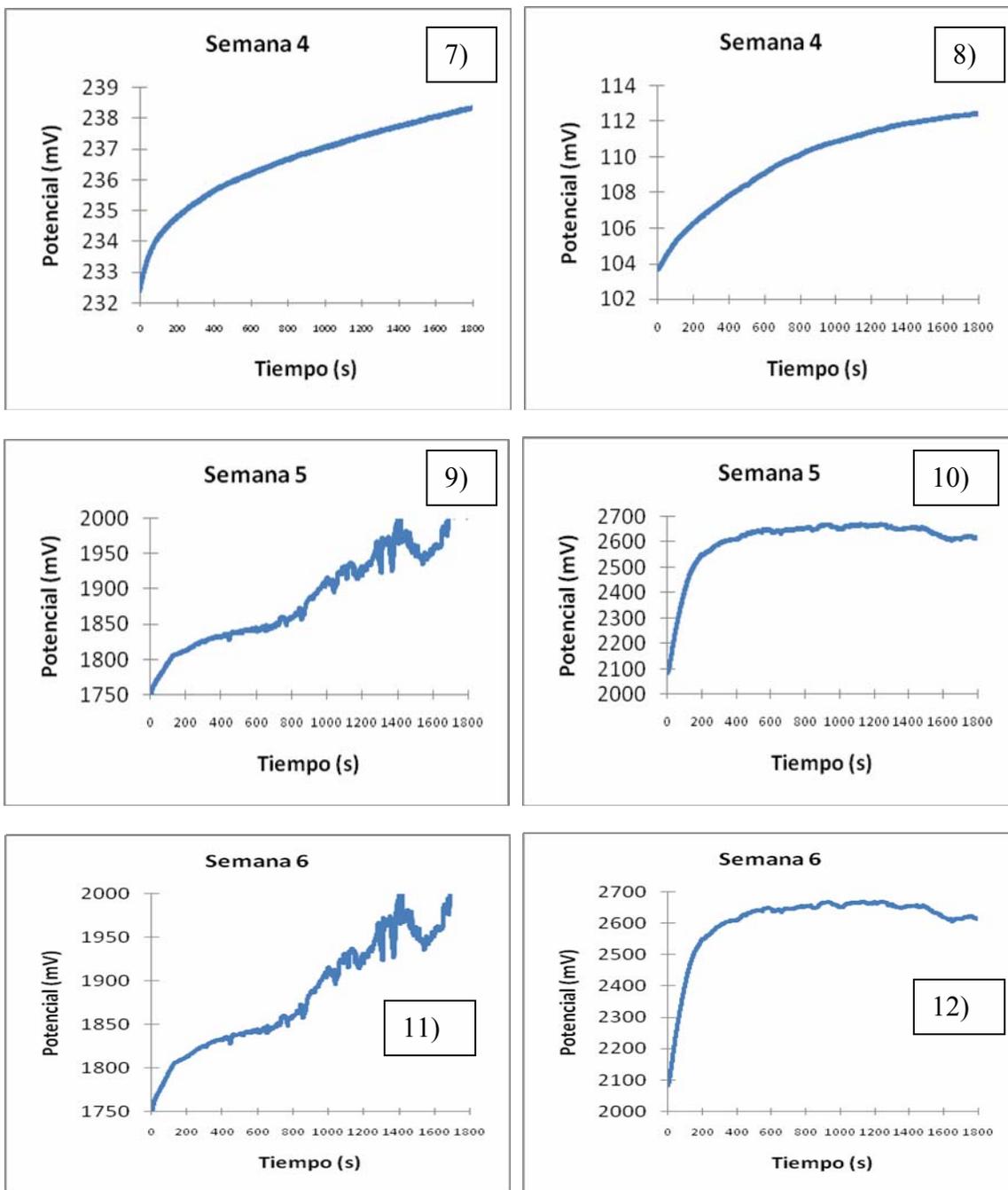


Figura 4.41 Las gráficas nones 1), 3), 5), 7), 9) y 11) muestran los valores de la 1era a la 6ta semana de la series de tiempo de *potencial* medidos con la técnica de ruido electroquímico sobre electrodos de cobre expuestos al consorcio microbiano aislado, mientras que las gráficas pares 2), 4), 6), 8), 10) y 12) muestran los valores en el mismo periodo pero de los electrodos control (sin consorcio microbiano).

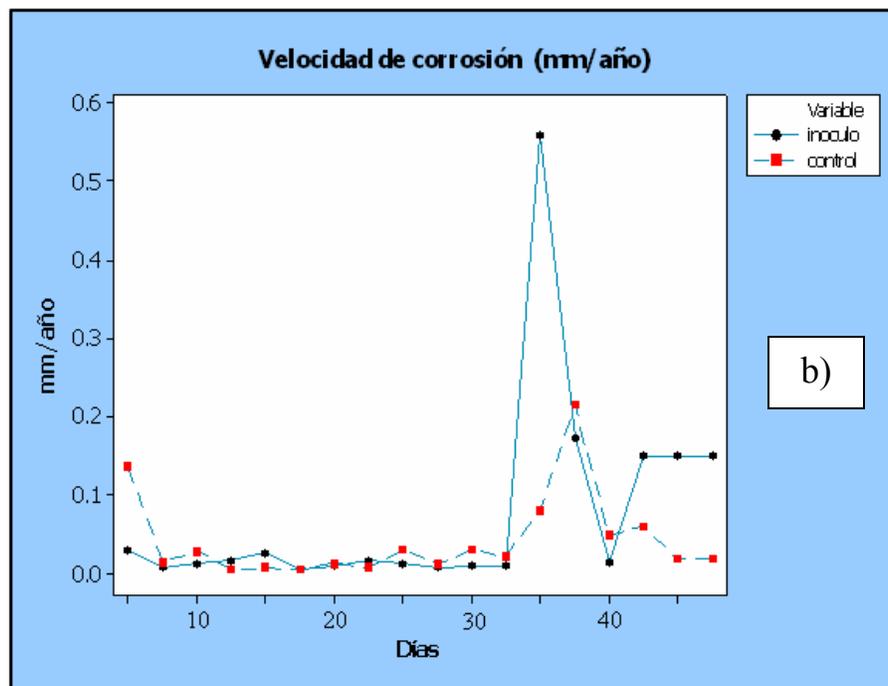
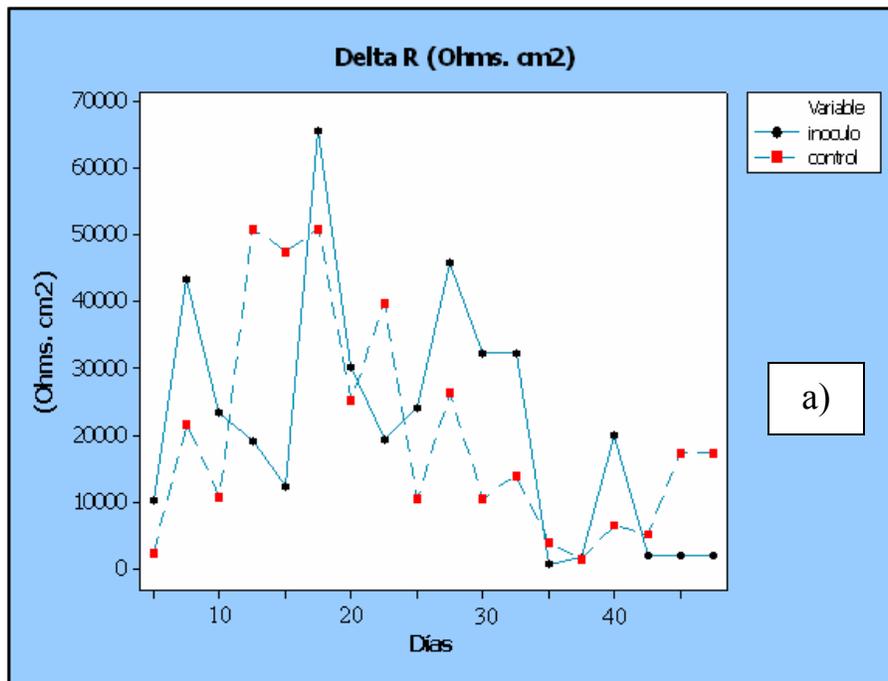
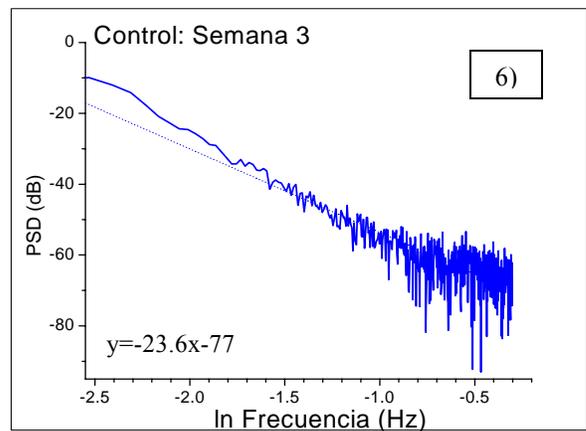
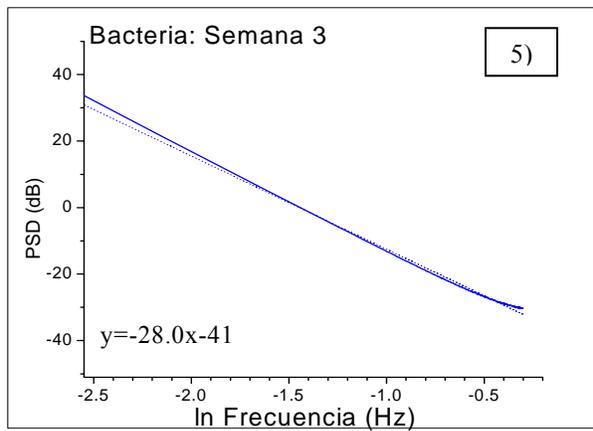
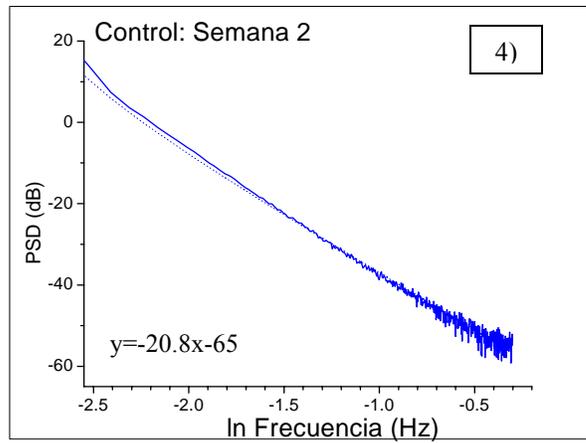
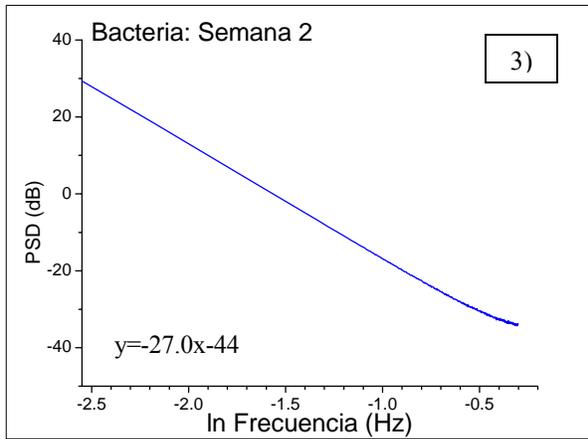
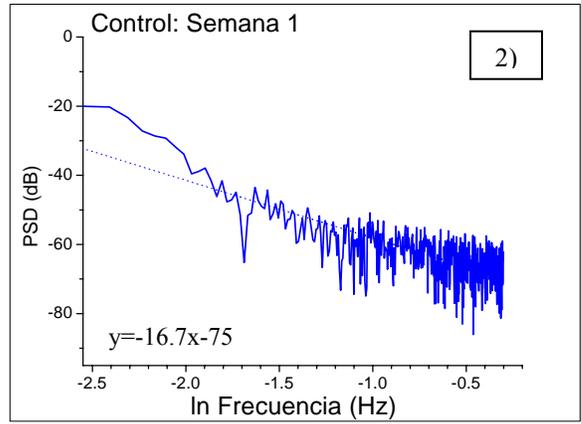
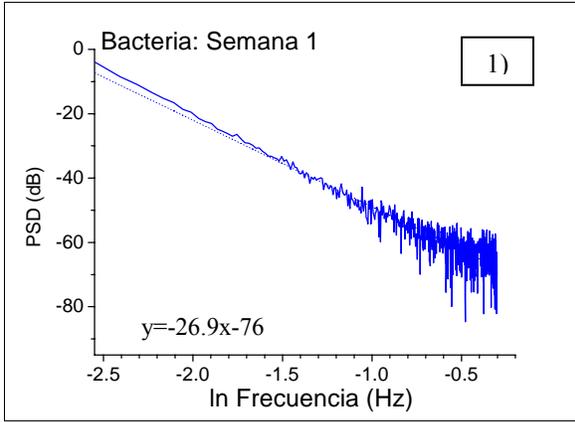


Figura 4.42 Muestra las gráficas con los valores calculados de: a) Resistencia a la corrosión R_n (Ohms.cm²) a partir de los valores de las series de tiempo de potencial y corriente, así como, b) los valores calculados de la velocidad de corrosión (mm/año) tanto para los electrodos de cobre expuestos al consorcio microbiano como para el control (sin consorcio microbiano).



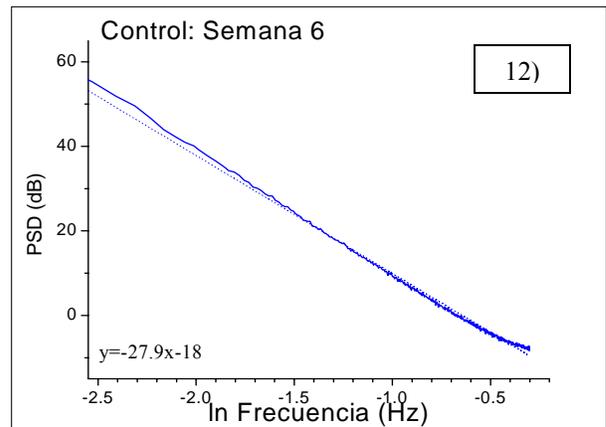
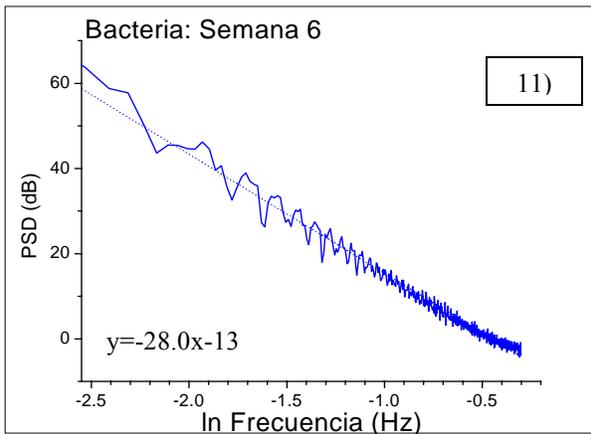
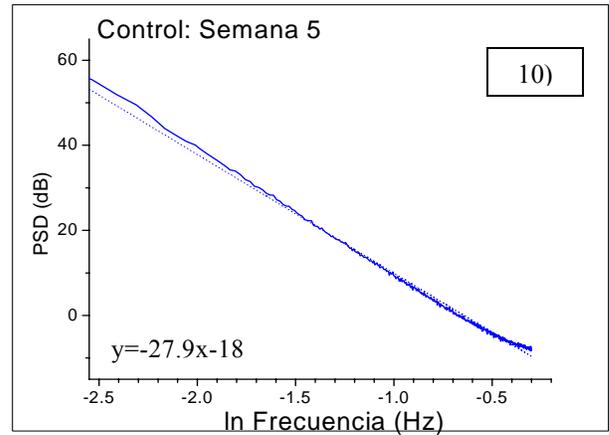
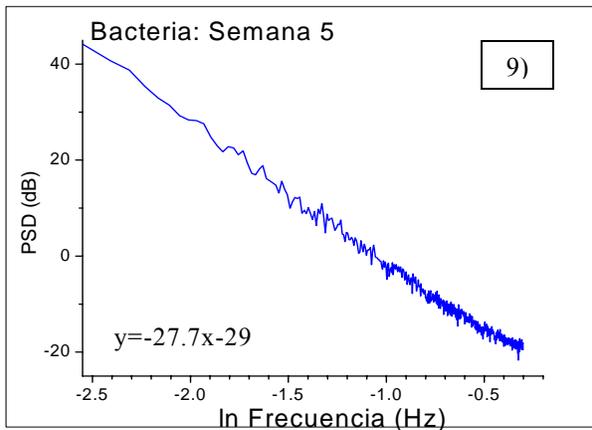
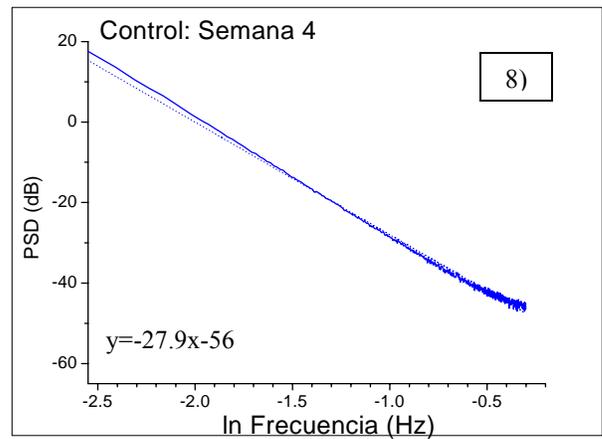
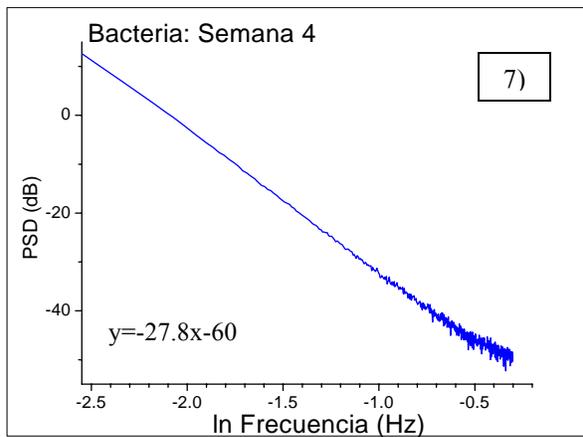


Figura 4.43 Las gráficas nones 1), 3), 5), 7), 9) y 11) muestran los valores de la 1era a la 6ta semana de las pendientes de acuerdo a los datos calculados de la densidad espectral de los electrodos de cobre expuestos al consorcio microbiano aislado, mientras que las gráficas pares 2), 4), 6), 8), 10) y 12) muestran los valores en el mismo periodo pero de los electrodos control (sin consorcio microbiano).

La densidad espectral de potencia (PSD) del voltaje y corriente de ruido puede ser interpolada por una función $f^{-\alpha}$ (un línea recta con pendiente $-\alpha$ en una escala log vs. log). El parámetro α puede ser usado para distinguir entre diferentes tipos de corrosión. En corrosión uniforme la pendiente de la densidad espectral de potencia del voltaje es cercana a cero (α de -2 a 7 dB V/decade), mientras en corrosión localizada los valores del parámetro α son generalmente más altos (de 20-30 dB V/decade). En corrosión mezclada el valor de α es intermedio (de 10-15 dB V/decade) (Legat, 1995).

Del análisis PSD de las muestras podemos observar en la figura 4.43 que se tiene una corrosión mezclada en la muestra control durante la primera semana ($\alpha=16.7$) y entonces cambia a corrosión localizada en las muestras control en las subsecuentes semanas (α entre 20 y 30) de acuerdo a la clasificación de (Legat, 1995), mientras que en todas las semanas de las muestras inoculadas con el consorcio bacteriano siempre se observó corrosión localizada (α entre 27 y 28). Este resultado indica que el consorcio bacteriano previene la difusión de la corrosión a una situación generalizada ya que los valores de PSD implican una corrosión localizada durante todo el periodo de experimentación.

IV.6.5 Microscopia electrónica de barrido

La figura 4.44 muestra las bacterias adheridas al electrodo de cobre, lo cual confirma la formación de una biopelícula al haberse fijado y proliferado en el sustrato. Se puede observar que existe una población homogénea de bacterias las cuales seguramente se fijaron con los exopolisacáridos que ellas mismas produjeron.

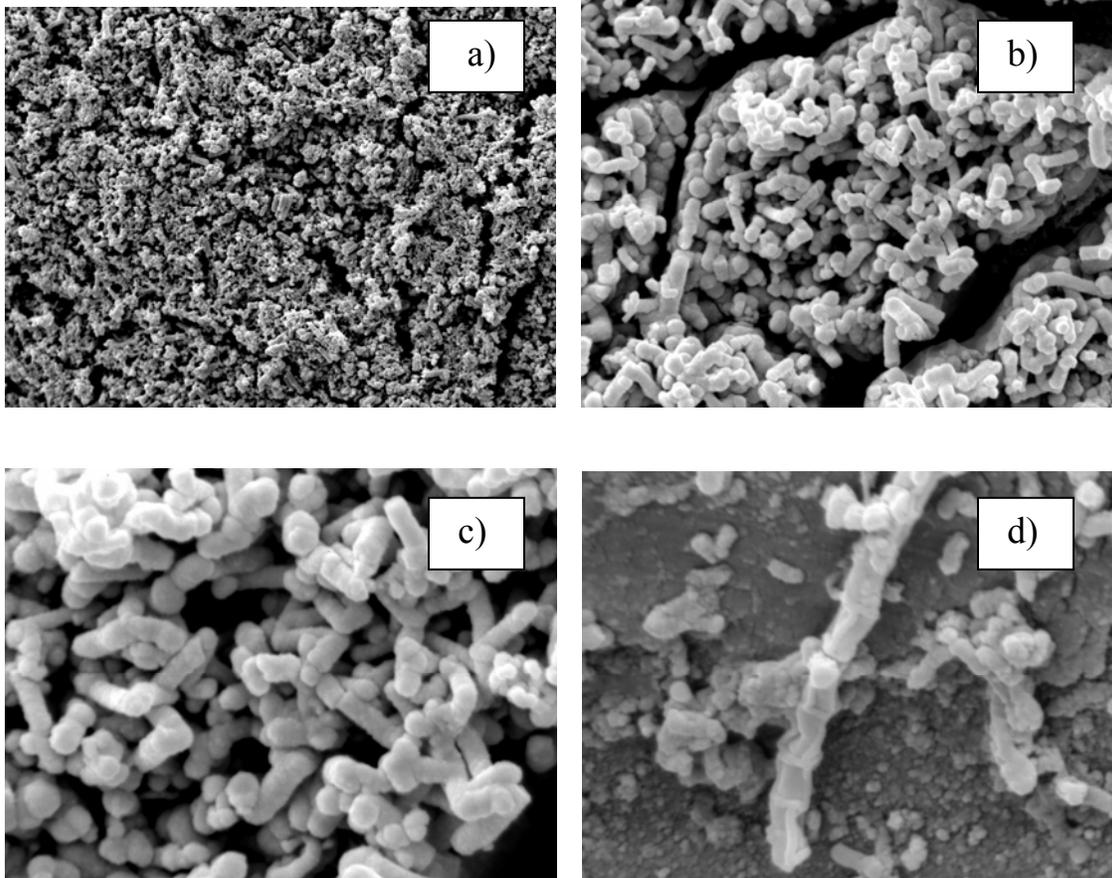


Figura 4.44 Las micrografías muestran la adhesión del consorcio microbiano al electrodo de cobre a) 1, 000 X, b) 5,000 X, c) 10,000 X y d) 30,000 X

IV.6.6 Conclusión de la corrosión microbiana

Las expectativas que se tenían en el sentido que los microorganismos aislados iban a corroer a los electrodos de cobre de una manera sustancial no se dió, ya que como hemos visto en lugar de darse un fenómeno de corrosión profundo, se estableció una biopelícula provocada seguramente por la producción de exopolisacáridos por el consorcio microbiano, lo cual no permitió que se diera una corrosión fuerte, por el contrario más bien se dió un efecto inhibitorio de la corrosión. Las biopelículas afectan la interacción de la superficie del metal y el medio ambiente, pero no solamente, en el proceso de biodeterioración como una corrosión, sino también en varios procesos biológicos aplicados al recubrimiento de materiales y en este caso inclusive la biopelícula formada actuó como un recubrimiento del metal disminuyendo el fenómeno de corrosión.

IV.7 DISEÑO DE UN DISPOSITIVO INNOVADOR PARA PRUEBAS DE CORROSIÓN

El porta electrodo o dispositivo de prueba, se construye de manera artesanal, y los 3 electrodos de pruebas se insertan en la base de teflón, posteriormente a haber sido pulidos a espejo y dejar las superficies preparadas para las pruebas de corrosión. Se examinan en el microscopio electrónico de barrido MEB, se les toman fotografías para atestiguar de manera fehaciente el proceso de corrosión de las muestras. (Antes/después). Una vez terminadas las pruebas se procede a empujar la muestra del electrodo de su base, cortar la punta mecánicamente y colocar la muestra en el MEB y realizar su estudio y caracterización. El corte deja marcas en el electrodo, haciendo necesario el volver a desarmar el dispositivo, volver a pulir las puntas de los electrodos y realizar nuevamente el protocolo antes descrito y volver a empezar.

Este sistema es muy lento, muy costoso en cuanto a materiales y mano de obra y en virtud de que la repetibilidad de las muestras es relativa, no se puede confiar totalmente en la calidad de las mismas. De aquí se desprende la necesidad de plantear un dispositivo innovador que ponga de lado todos los contras del dispositivo anterior, por supuesto tomando en cuenta las premisas de los costos de las muestras, tiempos de realización de las pruebas, la compatibilidad con los porta muestras del MEB y el mas importante, la repetibilidad y confianza en la calidad de las pruebas.

Considerando las premisas antes mencionadas, se buscó una manera mas simple y económica de llevar a cabo pruebas de corrosión en materiales metálicos. Probablemente la manufactura del dispositivo básico resulte tener un costo poco más elevado que el anterior así como grado de dificultad mayor, sin embargo hace innecesario el tirar a la basura tanto material después de las rutinas de pruebas. El principio innovador del dispositivo radica en que las muestras de pruebas son tan pequeñas como un tornillo con apenas un área efectiva de prueba de 31 mm^2 por muestra. Si bien cada muestra se debe fabricar del mismo material a ser probado, aun así el costo es muy inferior que el disponer de altas cantidades de material, además de que se hacen muchas mas pruebas en menor tiempo, y con la garantía de la repetibilidad de los protocolos de pruebas.

La innovación consiste básicamente en un sistema de probetas de mínima superficie, que son fácilmente colocados y removidos del dispositivo base. Estas pequeñas probetas tienen la forma de un tornillo de cabeza de plana, con vástagos roscados que le permite ser fijados tanto al soporte básico, como el porta muestras del MEB, donde serán analizadas las muestras. Son tres probetas idénticas que hacen el trabajo de electrodos, donde uno es el de prueba, el segundo es el de referencia y el tercero es el segundo de prueba o el auxiliar. El dispositivo principal tiene los receptáculos que recibe las tres probetas y están fabricados del mismo material del cual se harán las pruebas, figura 4.44. Como ejemplo, un dispositivo es para pruebas de acero al carbón, otro para pruebas en aluminio y por ultimo uno para realizar pruebas en cobre. Esta premisa se debe realizar de esta manera para evitar los pares galvánicos entre materiales distintos.



Figura 4.45 Probetas fabricadas con un tornillo de cabeza plana y dispositivo principal mostrando los receptáculos que reciben las probetas.

De las aportaciones e innovación del dispositivo se pueden concluir tres aspectos importantes; en primer lugar el hecho de simplificar el dispositivo para su utilización, conlleva otras dos aportaciones. Una es la fabricación y preparación de las muestras, que ahora se realizan de manera sistemática y en “serie”. Las operaciones de taller en este aspecto es el de tomar las muestras previamente fabricadas, preparar su superficie en torno, realizar un proceso de rectificado y finalmente un pulido de la superficie a un grado especular. La segunda es que una vez preparada la muestra se coloca en el porta muestra del MEB y se realiza una revisión de la misma y se toman las fotografías correspondientes para tener la referencia contra la muestra después de realizadas las pruebas de corrosión. Se manejan tres aspectos; Fabricación de muestra, uso de la muestra en el reactor y colocación de las muestras en el MEB.

También se certifica que estas muestras de mínima superficie (31 mm^2) son más que suficientes para observar los fenómenos de corrosión. No son necesarias grandes superficies ya que el MEB tiene la suficiente resolución para verlo en superficies pequeñas.

Se certificó que la utilización del dispositivo innovador de porta muestras, así como los electrodos de superficie muy pequeña, simplifican sustancialmente el trabajo y bajan notablemente los costos de muestras, y al reducir los tiempos de realización de pruebas en el reactor loop y de mediciones y evaluaciones en el MEB, dan como resultado el que haya mayor tiempo/máquina para hacer este tipo de corridas experimentales, tanto en el reactor como en el MEB (Oskam-V. et al. 2007)

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Como consecuencia del trabajo experimental desarrollado se comprobó que fue factible y confiable realizar estudios de corrosión en el reactor loop instrumentado que se diseñó y construyó. Así mismo, el método de ruido electroquímico probó ser una técnica apropiada para medir la corrosión en un sistema dinámico. Bajo las condiciones estudiadas los resultados indicaron que de los metales sin recubrimiento, el cobre presentó un valor más alto de resistencia a la corrosión comparado con el acero al carbón y el aluminio. Del análisis y cálculo del tipo de corrosión, se determinó que la del cobre fue generalizada, del aluminio localizada (picadura) y la del acero al carbón generalizada pero muy cercana a la localizada por lo que también se observaron un poco de picaduras. De los recubrimientos probados el Bi-componente híbrido fue el que mejor protección brindó a los metales estudiados. En los estudios de corrosión microbiana no se obtuvo el resultado esperado inicialmente, que era que los microorganismos aceleraran o influyeran en la corrosión, debido a que se formó una bio-película que protegió al cobre de la corrosión.

En virtud de los resultados obtenidos en este proyecto doctoral, sería muy conveniente estudiar y caracterizar una bio-película protectora de la corrosión producida por un microorganismo no patogénico. Así como, sería muy interesante estudiar la combinación de dicha biopelícula inhibidora de la corrosión con el bicomponente híbrido para ver si hay un efecto sinérgico en la protección del metal. Por último sería altamente motivante investigar y estudiar la aplicación de estas biopelículas inhibidoras de la corrosión como un sistema de protección del medio ambiente.

LITERATURA CITADA

Bertocci, U., Gabrielli, C., and Huet, F., "Noise resistance applied to corrosion measurements I. Theoretical analysis," J. Electrochemical Soc., 144, 1: 31-37, 1997a

Bertocci, U., Gabrielli, C., and Huet, F., "Noise resistance applied to corrosion measurements II. Experimental tests," J. Electrochemical Soc., 144, 1: 37-43, 1997b

Brusamarello, V., Lago, A., and Franco, C.V., 'Analysis of different methods to calculate electrochemical noise resistance using three-electrode cell', Corrosion, 56, 3: 273-282, 2000

Brzesowsky, R.H., De With, G., Van den Cruijsem, S., Snijkers Hendrickx, I. J. M. Wolter, W.A. M., Van Lierop, J.G., Glass Strengthening by silica particles reinforced organic-inorganic coatings, J. Non-Cryst. Solids, 241: 27-37, 1998

Characklis, W.G., Fouling biofilm development: A process analysis, Biotechnology and Bioengineering, 23: 1923,1981

Characklis, W.G. and Cooksey, K.E., Biofilms and microbial fouling, Advances in Applied Microbiology, 29: 93, 1983

Costello, J.A., The corrosion of metals by microorganism a literature survey. Int. Biodeter. Bull., 5: 101-118, 1969

Cottis, R.A., Interpretation of electrochemical noise data, Corrosion, Critical review of corrosion science and engineering. 57: 265- 285, 2001

Eden, D.A., Hladky, K., John, D.G., Dawson, J.L, Electrochemical Noise–Simultaneous Monitoring of Potential and Current Noise Signals from Corroding Electrodes, Corrosion/86, paper no. 274, NACE, Houston, TX: 1986

Edyvean, R.G.J., Videla, H.A., Biological corrosion, Interdisciplinary Science Reviews, 16 (3): 267, 1991

García-Hernández, F. y Castaño-Meneses, V.M., Medición Dinámica de la Corrosión en un Reactor Loop, Memorias del 3er. Congreso Internacional de Ingeniería, Facultad de Ingeniería, UAQ, 25 al 27 de Abril 2007, Querétaro, Querétaro, México. 2007

García-Hernández, F., Espinosa-Acosta G., Estévez, M., Castaño, V.M., Estudio comparativo de recubrimientos anticorrosivos medidos con la técnica de ruido electroquímico, Memorias del 4to Congreso Internacional de Ingeniería, Facultad de Ingeniería, UAQ, 23 al 25 de Abril 2008, Querétaro, Querétaro, México. 2008

Goeliner, J, Burkert J, Heyn A. y Hickling, Using electrochemical noise to detect corrosion evaluation of a Round- Robin experiment. Corrosion, Corrosion Science section, 55: 476- 492, 1999

Grainger, S., Engineering Coatings-design and applications, Abington Publishing, Cambridge, England, pp 175-188, 1989

Greicy K., and Gaylarde, C.C., Bacterial diversity in biofilms on external surfaces of historic buildings in Porto Alegre, World Journal of Microbiology & Biotechnology 22: 293–297, 2005

Hladky, K., and J.L. Dawson, “The measurement of corrosion using electrochemical $1/f$ noise,” Corrosion Sci., 22: 231-237, 1982

Hongbin Wang, “Application of electrochemical noise technique in multiphase flow,” Corrosion/2005, Paper No. 05368, NACE Internacional, 1-14, 2005

Incorr-Spain., 2007, [http://www. Incorr-spain.com/intro.htm](http://www.Incorr-spain.com/intro.htm), Revisado en 2007

Kelly, R.G., Inman, M.E., and Hudson, J.L., Analysis of Electrochemical Noise for Type 410 Stainless Steel in Chloride Solutions Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications, ASTM STP 1277, 1, (West Conshohocken, PA: ASTM), 101-113, 1996

Kelly, R. G. Scully, J. R. Shoesmith, D. W. and Buchheit, R. G. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering (Taylor & Francis, London, 2007).

Legat, A. and Dolecek, V. “Chaotic analysis of electrochemical noise measured on stainless steel”, J. Electrochem. Soc. 142, 6: 1851-1858, 1995

Little B., Ray R., A perspective on corrosion inhibition by biofilms, Corrosion 58: 424-428, 2002

Mansfeld, F., and Xiao, H., Electrochemical Noise Analysis of Iron Exposed to NaCl Solutions of Different Corrosivity, J. Electrochem. Soc., 140, 8, 2,205-2,209, 1993

Mansfeld F., Hsu H., Ornek D., Wood T.K., and Syrett BC., Corrosion control using regenerative biofilms on aluminum 2024 and brass in different media, J. Electrochem Soc 149: B130-B138, 2002

Mars, G.F., Corrosion Engineering. 3^a Edición, , Mc Graw Hill, New York, 1985

Meas Y. et al, Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión, XVI Congreso Sociedad Mexicana Electroquímica, Querétaro, México, 23 Mayo 2001, Editor: Juan Genesca, Facultad de Química UNAM, México, 2002.

Mojica, J., Rodriguez, F.J., Garcia-Ochoa, E., and Genesca, J., “Evaluation of thick industrial coating films by EIS and EN,” Corrosion Engineering, Science and Technology, 39, 2: 131-136, 2004

- Mojica, J., Fundamentos, Medición y Control de la corrosión. Curso impartido en CIDETEQ S.C., San Fándila, Querétaro, México, Octubre 2005
- NACE International, Basic Corrosion Course, México D.F., Mexico, August 2003
- Norma ASTM D1242-95^a, Método de abrasión para materiales híbridos.
- Omega, 2007, <http://www.Omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/121/htm/sec4.htm>, Revisado en 2007
- Oskam-V., A.H., García-Hernández, F., y Víctor Manuel Castaño-Meneses. Diseño de un Dispositivo Innovador para Simplificar la Medición Dinámica de la Corrosión en un Reactor loop. Memorias del XIII Congreso Internacional Anual de la SOMIM, 19 al 21 de Septiembre 2007, Durango, Durango, México. 2007
- Rangel-Miranda D. García-Hernández F. y Castaño-Meneses V.M., Diseño y Construcción de un Reactor Loop Instrumentado, Memorias del Congreso de Instrumentación SOMI XX, 24 al 28 Octubre. 2005, León, Guanajuato, México. 2005
- Reichert, D.L., Electrochemical Noise Measurements for Determining Corrosion Rates Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications, ASTM STP 1277, (West Conshohocken, PA: ASTM), 79-89, 1996
- Reid, S. Bell, G. E. D. and Edgemon, G. L. “The use of skewness, kurtosis and neuronal networks for determining corrosion mechanism from Electrochemical Noise data”, CORROSION/98, paper no. 176 NACE, Houston, 1998
- Report FHWA-RD-01-156, Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States, Washington, USA., September 2001
- Rodríguez. F., Principios de sistemas de polímeros. 2da. Edición, Editorial El manual moderno, España, Págs. 365- 367, 1984
- Rosas-Camacho, O. Influencia de la bacteria *Ferrimonas sp.* en la corrosión de un acero bajo carbono mediante la técnica de ruido electroquímico. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM., México, 2003
- Schlegel,H.G., General Microbiology, 7th Ed., Cambridge University Preess, U.K.,1993
- Smith, W.F. Ciencia e Ingeniería de Materiales. 3ª edición, Mc. Graw Hill, Capítulo 12, 2004
- Skoog, D., Holler, J., and Nieman, T., Análisis de Superficies, En: Principios de Análisis Instrumental, 5a edición, Mc Graw Hill, Capítulo 21: 592-596, 2003
- Stern, M., and Geary, A.L, Electrochemical Polarization, J. Electrochem. Soc. 104, 1, 56-63, 1957

- Surgeman, G. Monte, S.J., Very High solids and waterborne anticorrosive coatings, Western Coating Societies 19th Biennial Symposium and Show, Anaheim, C.A. March 14-16, 1989
- Sydney H.A., Introducción a la Metalurgia Física, Mc. Graw Hill, Capítulo 15, 1992.
- Uruchurtu-Chavarin, J., and J.M. Malo, "Electrochemical noise as a powerful electrochemical technique for corrosion studies," Trends in Corrosion Research, 2: 49-58, 1997.
- Van Droffelaar, H., and Atkinson, J.T.N., Corrosion and its Control. An introduction to the subject, 2nd Ed., NACE international, Houston, Tx, USA. 1995.
- Videla, H.A., Mechanisms of MIC, in proc. of the Argentine-USA Workshop on Biodeterioration (CONICET-NSF), Videla, H. A., Ed., Aquatec Quimica S.A., Sao Paulo, Brazil, 43, 1986.
- Videla, H.A., Electrochemical interpretation of the role of microorganisms in corrosion, In: Biodeterioration 7, Houghton, D.R., Smith,R.N., Eggins, H.O.W., Eds., Elsevier Applied Science, London, 359, 1988.
- Videla, H.A., Biological corrosion research in Latin America. Past, present and future, Biodeterioration Abstracts, 4(1): 1, 1990.
- Videla, H.A., Manual de Biocorrosion. Lewis Publishers. United state of America.1996.
- Wagner, P.A, and Ray, R.I., Surface analytical techniques for microbiologically influenced corrosion. A review, In: Microbiologically Influenced Corrosion Testing, Kearns,J.R., Little,B.J., Eds., ASTM Publications STP 1232,American Society for Testing and Materials, Philadelphia,PA, 153, 1994.
- Wilderer, P.A., Characklis,W.G., Structure and Function of Biofilms, In: Structure and Function of Biofilms, Characklis,W.G. and Wilderer,P.A., Eds., John wiley & Sons, Chichester,UK, ,5, 1989
- Xiao, H. and Mansfeld, F. "Evaluation of coating degradation with electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise analysis", *J. Electrochem. Soc.* 141: 2332-2337, 1994
- Yoshinaga, I., and Katayama, S., Synthesis of inorganic-organic hybrids by incorporation of inorganic components into organic polymer using metal alkoxides, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 6: 151-154, 1996
- Zuo, R., Biofilms: strategies for metal corrosion inhibition employing microorganisms, *Appl Microbiol Biotechnol*, 76:1245-1253, 2007

A N E X O A

Ejemplo del cálculo de la
densidad espectral de potencia (PSD)

Una de las principales cantidades utilizadas para el monitoreo de la corrosión es su tasa la cual está dada en términos de la profundidad promedio de penetración de la corrosión por unidad de tiempo. Para medirla se usan las fluctuaciones espontaneas en el potencial (ruido electroquímico de potencial, EPN) y en la corriente (ruido electroquímico de corriente, ECN) que se observan en un par de especímenes corroídos acoplados eléctricamente [Mansfeld, 1993], llamados globalmente ruido electroquímico (EN). El ruido electroquímico también permite distinguir distintos tipos de corrosión [Legat, 1995].

El ruido electroquímico es de naturaleza aleatoria y de frecuencia relativamente baja (menos de 10 Hz). Las amplitudes típicas de EPN son de μV a mV , mientras que para ECN son de nA a μA . Si el ruido de corriente se monitorea como la corriente entre dos electrodos nominalmente idénticos, entonces el ruido de potencial del par de electrodos de trabajo puede medirse respecto a un electrodo de referencia usando un potenciostato en una celda electroquímica. Este es el método que utilizamos para medir ruidos de corriente y potencial simultáneamente, con ambas mediciones relativas al mismo par de electrodos de trabajo. La verificación del equipo y el algoritmo para mediciones electroquímicas se basa en el estándar ASTM G-106. La señal se obtuvo a través de un potenciostato modelo Gill AC. En la figura 1 se muestra el encabezado típico del archivo que registra los datos de ruido electroquímico con nuestro equipo de medición. Como vemos los parámetros grabados son los datos en espacio real (el tiempo, la corriente, el potencial, la resistencia), y el análisis espectral de los datos (las transformadas de Fourier de la corriente y del potencial como función de la frecuencia).

Cualitativamente la inspección visual de las series de tiempo de la corriente y el potencia del ruido electroquímico en el espacio real nos permite distinguir entre diferentes tipos de corrosión [Kelly, 2007]. El ruido electroquímico caracterizado por corrosión localizada consiste de fluctuaciones con una tasa de repetición media producida por la iniciación de picaduras. El tiempo de incremento de los picos de voltaje es menor que el de descenso; a diferencia de los transitorios de corriente en que la situación es la opuesta. Las fluctuaciones de voltaje y corriente frecuentemente ocurren simultáneamente (como se muestra en la figura 2). En el caso de corrosión uniforme, el

ACM Instruments v4 analysis (08/Mar/2007 18:00)

File name C:\MS10361
 Test type Current & voltage / time
 Instrument serial number 1144
 Physical channel 1
 Sequence number 1
 ZRA Number n/a
 Time and Date 12:49:35 05/Mar/2007
 Data points 2048
 Read rate (sec) 1
 Area (cm^Å²) 1
 Rest Potential (mV) Not recorded
 Metal Mild Steel
 Metal factor 1159
 Ba (mV) 120
 Bc (mV) 120
 Delta V (mV) 1.0162
 Delta I (mA/cm^Å²) 0.003538
 Average V (mV) -0.4728
 Average I (mA/cm^Å²) -0.0002554
 Delta R (Ohms.cm^Å²) 287.17
 Icorr (mA/cm^Å²) 0.09084
 Corrosion Rate (mm/year) 1.0528
 Corrosion rate (mils/yr) 41.45
 Time Between Readings 1 Seconds
 Record Potential Yes
 Record Current Yes
 Readings Per Test 2048
 Cell Settle Time 1 seconds
 Count Resistor At Start Auto
 Count Resistor During Test Auto

Time (Sec)	Current (mA/cm ^Å ²)	Potential (mV)	Resistance (ohm.cm ^Å ²)	Potential FFT (mV Hz ^{-1/2})	Current FFT (mA/cm ^Å ² Hz ^{-1/2})	Frequency (Hz)
0	-0.002586	-1.696	655.75	44178	167.17	0.0004882
1	-0.003041	-2.0229	665.03	25428	32.648	0.0009765
2	0.0007996	-1.742	-2178.4	9913	38.113	0.001464
3	0.002809	-1.8374	-654.02	8554.2	3.1912	0.001953
4	0.00287	-1.6185	-563.79	3885	27.692	0.002441
5	0.001195	-1.3604	-1138.2	4050.3	5.05	0.002929
6	0.003673	-1.8473	-502.88	2130.7	17.339	0.003417
7	0.000893	-1.4586	-1633.3	1845.7	2.225	0.003906
8	0.004362	-1.739	-398.63	288.46	12.113	0.004394
9	0.001177	-2.0559	-1746.4	1476.5	2.8256	0.004882

Figura 1: Encabezado de un archivo de ruido electroquímico.

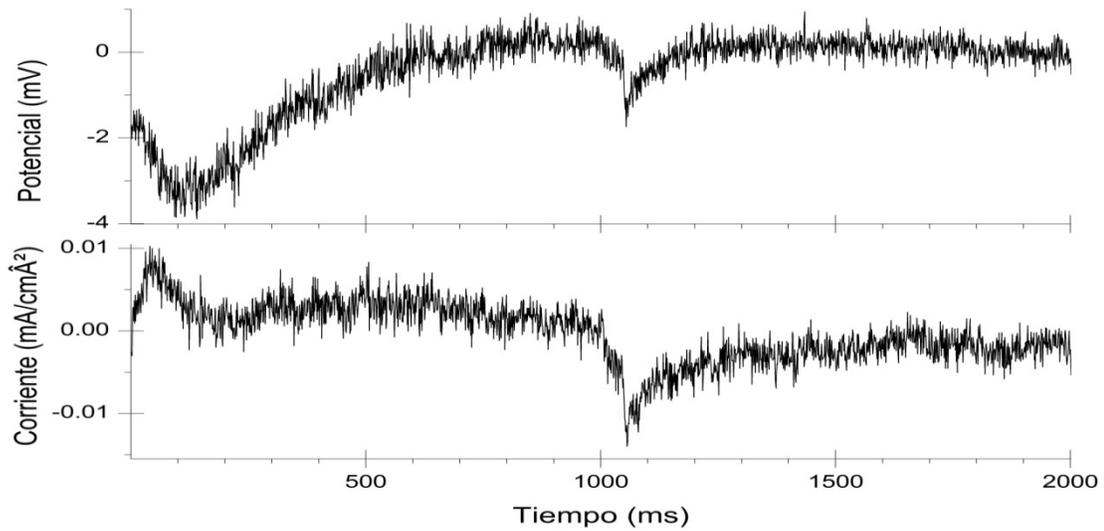


Figura 2. Ruido electroquímico de potencial (arriba) y de corriente (abajo) para acero al carbón que presenta una corrosión localizada.

ruido electroquímico consiste de transitorios de voltaje y corriente poco frecuentes, con amplitudes en las fluctuaciones de voltaje mucho menores que en el caso de corrosión localizada.

En el espacio real, la relación estadística entre las señales de ruido electroquímico de potencial (EPN) y de corriente (ECN) se pueden utilizar para inferir información de impedancia definiendo la resistencia de ruido electroquímico, R_n , como la razón entre las desviaciones estándar de los datos de EPN (σ_v^2) y ECN (σ_i^2) [Eden, 1986]:

$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} .$$

Para nuestro ejemplo de acero al carbón, tenemos $\sigma_v^2=1.03888$ y $\sigma_i^2=0.0000126$, por lo que $R_n=287 \text{ Ohms/cm}^2$.

El sesgo y la kurtosis de los registros temporales de corriente y potencial también se pueden utilizar para identificar el tipo de corrosión [Reid, 1998]. Transitorios unidireccionales producen una distribución sesgada con una kurtosis positiva. Si los transitorios son bidireccionales el sesgo será nulo con kurtosis positiva. Para el ruido

electroquímico de potencial del acero tenemos una distribución sesgada a la izquierda (-1.53) con kurtosis positiva (1.39). Lo mismo ocurre con el ruido electroquímico de corriente del acero, la distribución esta sesgada a la izquierda (-0.26) con kurtosis positiva (0.37), estando más aplanada que la distribución de EPN, lo cual nos lleva a concluir que la corrosión de acero produce transitorios unidireccionales (picaduras).

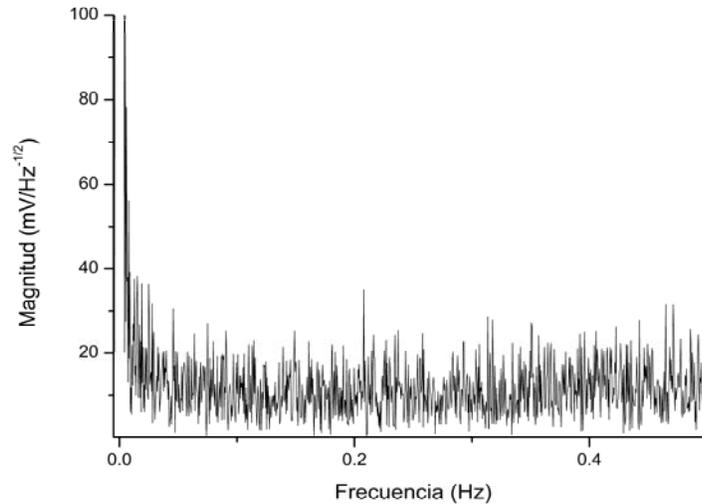


Figura 3: Transformada de Fourier del potencial de ruido electroquímico.

Otra forma de caracterizar el ruido electroquímico es evaluar la densidad espectral de potencia (PSD) en el dominio de la frecuencia [Xiao, 1994]. Para ello se calcula a partir de la serie de tiempo de los datos de potencia, la transformada de Fourier rápida (en nuestro caso el equipo nos da esta información directamente), ver figura 3. A partir de ella evaluamos el PSD en decibeles como $20 \cdot \text{LOG}(\text{ABS}(V/1000))$. Para el acero al carbón la gráfica de PSD se muestra en la figura 4. El PSD del ruido de voltaje puede interpolarse por una función $f^{-\alpha}$ (una línea recta con una pendiente $-\alpha$ en una escala log-log). El parámetro α se utiliza para distinguir los distintos tipos de corrosión [Legat, 1995]. En corrosión uniforme la pendiente de la densidad espectral de potencia del potencial es cercana a cero (α de -2 a 7 dB V/década), mientras que para corrosión localizada los valores son muy altos (α de 20-30 dB V/década). En corrosión mezclada el

valor de α es intermedio (de 10-15 dB V/década). Para nuestro ejemplo del acero, después de un ajuste por mínimos cuadrados a los valores de PSD en dB, α fue 13.96 dB V/década, lo cual confirma una corrosión mezclada (uniforme pero también presenta picaduras).

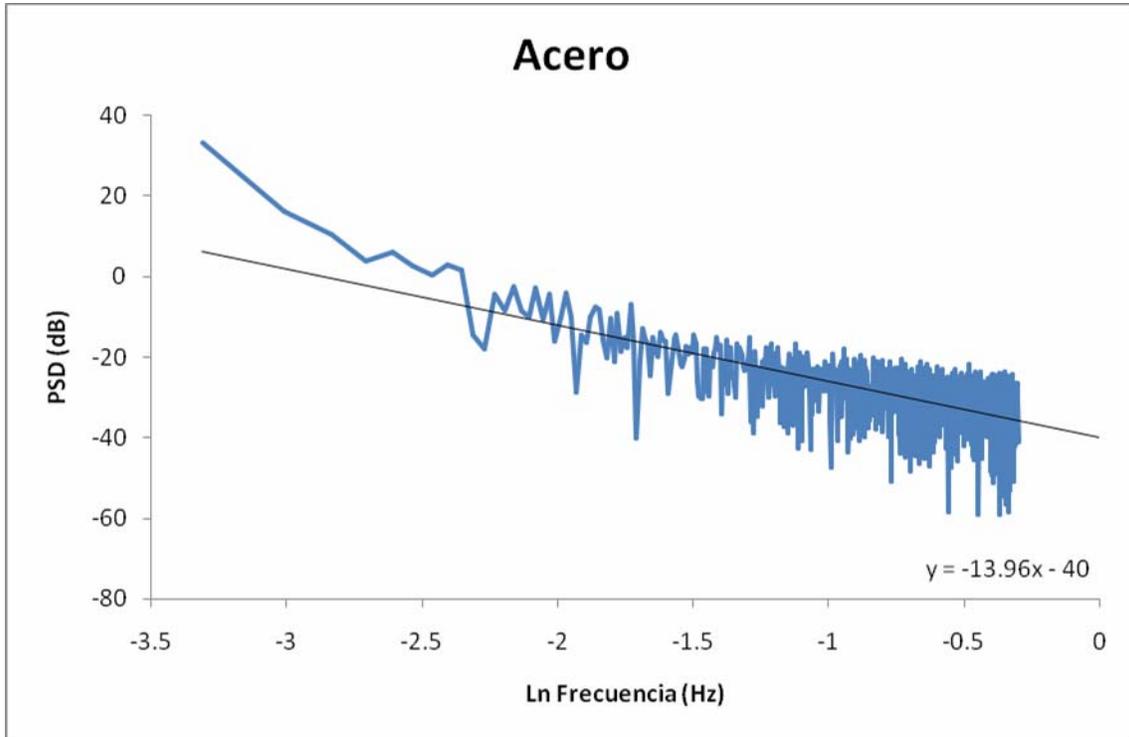


Figura 4: PSD en dB para acero al carbón.

ANEXO B

Composición de Medios de Cultivo

MEDIO R2A

Extracto de Levadura	0.5 g / l
Peptona	0.5 g / l
Caseína hidrolizada	0.5 g / l
Glucosa	0.5 g / l
Almidón	0.5 g / l
K ₂ HPO ₄	0.3 g / l
Piruvato de sodio	0.3 g / l
MgSO ₄	0.05 g / l

MEDIO LB (Luria-Bertani)

Extracto de levadura	5 g / l
Triptona	10 g / l
NaCl	5 g / l