

DETECCIÓN DE BIOCORROSIÓN, EN EL
SECTOR HIDROCARBUROS, BASADA EN
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA
ELÉCTRICA

SAMUEL ALBERTO JAIMES MORALES



UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOMECÁNICAS
ESCUELA DE INGENIERÍAS ELÉCTRICA, ELECTRÓNICA Y
TELECOMUNICACIONES

BUCARAMANGA

2011

DETECCIÓN DE BIOCORROSIÓN, EN EL
SECTOR HIDROCARBUROS, BASADA EN
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA
ELÉCTRICA

ING. SAMUEL ALBERTO JAIMES MORALES

TÉSIS DE MAESTRÍA

DIRECTOR: MSc. DAVID ALEJANDRO MIRANDA MERCADO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOMECÁNICAS
ESCUELA DE INGENIERÍAS ELÉCTRICA, ELECTRÓNICA Y
TELECOMUNICACIONES

BUCARAMANGA

2011

Dedicatoria

Le dedico este trabajo a Dios y a mi familia que me han apoyado durante todos estos años y me han permitido ser cada vez mejor. A mis abuelos que me han entregado todo su amor. A mis padres por su cariño y comprensión.

Agradecimientos

Al Creador, por brindarme salud, bienestar y amor, acompañandome en el transitar de la vida.

A mi director de investigación David Alejandro Miranda, por todo su apoyo en la investigación, por la cofianza que deposito en mi y por su amistad incondicional.

A la Corporación para la Investigación de la Corrosión por su apoyo en la investigación, financiero, científico y tecnológico. Al grupo de Biocorrosión quien llevó a cabo la selección y preparación de los consorcios bacterianos utilizados y las estimaciones de población. Al grupo de electroquímica por su apoyo durante las mediciones realizadas.

A la Escuela de Ingenirías Eléctrica, Electrónica y Comunicaciones, por su valioso apoyo durante todo el proceso de formación como investigador.

Tabla de Contenido

1. Introducción	15
1.1. Mecanismo de corrosión del acero	15
1.2. Corrosión debida a agentes biológicos: Biocorrosión	17
1.2.1. Mecanismos de la biocorrosión	17
1.2.2. Microorganismos relacionados con la biocorrosión	19
1.2.3. Biopelículas	21
1.3. Monitoreo de la corrosión influenciada por microorganismos	22
1.4. Espectroscopia de impedancia eléctrica	24
2. Materiales y métodos	27
2.1. Sonda de medición para la detección de biocorrosión	27
2.1.1. Criterios de diseño	27
2.1.2. Diseño e implementación	33
2.2. Montaje con Bacterias productoras de ácido	35
2.2.1. Montaje A	35
2.2.2. Montaje B	37
2.3. Montaje con bacterias sulfato reductoras BSR	40
2.3.1. Montaje A	40
2.3.2. Montaje B	41
2.4. Montaje con medio estéril	43
3. Análisis de resultados	45
3.1. Espectros de impedancia eléctrica y el modelo de Cole-Cole	45
3.1.1. Espectros del medio de cultivo estéril para bacterias productoras de ácido DRF	45
3.1.2. Espectros de medios inoculados con bacterias productoras de ácido BPA	46
3.1.3. Espectros del medio de cultivo estéril para bacterias sulfato-reductoras (Lactato de sodio)	47

3.1.4.	Espectros de medios inoculados con bacterias sulfato-reductoras BSR	49
3.1.5.	Modelo de Cole-Cole	50
3.2.	Ajustes al modelo de Cole-Cole	52
3.2.1.	Bacterias productoras de ácido	52
3.2.2.	Bacterias Sulfato Reductoras	56
3.3.	Análisis de la capacidad discriminatoria del parámetro W_m	59
3.3.1.	Curvas ROC para BPA	61
3.3.2.	Curvas ROC para BSR	61
4.	Conclusiones	66
4.1.	Conclusiones	66
	Bibliografía	68
	Glosario	71

Lista de Figuras

1.1. Celda electroquímica	16
1.2. Tangente de pérdidas en función de la frecuencia	25
1.3. Celda tipo Johnson	26
2.1. Configuraciones para medición bipolar	28
2.2. Biocupón para monitoreo de biopelículas	28
2.3. Probetas tipo finger y tipo flush	29
2.4. Geometría para la simulación	29
2.5. Potencial Eléctrico	30
2.6. Densidad de corriente	30
2.7. Geometria para la simulación de las sonda flush de tres electrodos	32
2.8. Potencial Eléctrico a 20mHz	33
2.9. Densidad de corriente a 20mHz	34
2.10. Celda Anaeróbica BPA	36
2.11. Estimación de microorganismos planctónicos	37
2.12. Viales para el conteo de BPA a través de MPN	38
2.13. Evidencia de daño, observado a través de microscopía confocal 3D	38
2.14. Estimación de microorganismos sésiles	39
2.15. Sonda después de 19 días de exposición	39
2.16. Detalle del daño causado por los microorganismos sobre los electrodos, la foto fue tomada inmediatamente la sonda fue extraída de la celda	40
2.17. Estimación de microorganismos sésiles	41
2.18. Viales para la estimación de microorganismos BSR por MPN	42
2.19. Evidencia de daño, observado a través de microscopía confocal 3D	42
2.20. Estimación de microorganismos sésiles	43
2.21. Sonda después de 35 días de esposición	44
2.22. Detalle del daño cuasado sobre los electrodos	44
3.1. Espectros de impedancia medio estéril	45

3.2. Espectros de impedancia medio inoculado BPA, montaje A	46
3.3. Espectros de impedancia medio inoculado BPA, montaje B	47
3.4. Espectros de impedancia medio inoculado BPA, montaje B	48
3.5. Espectros de impedancia medio inoculado BPA, montaje B	48
3.6. Espectros de impedancia medio estéril BSR, montaje A	49
3.7. Espectros de impedancia medio inoculado BSR, montaje A	50
3.8. Espectros de impedancia medio inoculado BSR, montaje B	51
3.9. Espectros de impedancia medio inoculado BSR, montaje B	51
3.10. Wm 1, Izq: medio estéril, Der: medio Inoculado	55
3.11. Wm1 , Montaje B	56
3.12. Wm 1, Izq: medio estéril, Der: medio Inoculado	58
3.13. Wm 1, Izq: medio estéril, Der: medio Inoculado	59
3.14. Relación entre los parámetros Wm1 el conteo por MPN, BPA	59
3.15. Relación entre los parámetros Wm1 el conteo por MPN, BSR	60
3.16. Curva ROC BPA, asumiendo respuesta instantánea	61
3.17. Curva ROC BPA	62
3.18. Curva ROC BSR, asumiendo respuesta instantánea	63
3.19. Curva ROC BSR	64

Lista de Tablas

2.1. Propiedades eléctricas de los materiales para la simulación	32
2.2. Constante c	32
2.3. Dimensiones de los electrodos	35
2.4. Propiedades AISI SAE 1020	35
2.5. Propiedades UHMW-PE	35
2.6. Medio de cultivo DRF	36
2.7. SRB broth composition	41
3.1. Parámetros montaje BPA medio estéril	53
3.2. Parámetros Montaje A: BPA Inoculado	53
3.3. Parámetros Montaje: B BPA Inoculado	55
3.4. Parámetros montaje BSR Estéril	56
3.5. Parámetros Montaje: A BSR Inoculado	56
3.6. Parámetros Montaje: B BSR Inoculado	58
3.7. Parámetros Negativos para curva ROC, BPA	62
3.8. Parámetros Positivos para curva ROC, BPA	63
3.9. Parámetros Negativos para curva ROC, BSR	64
3.10. Parámetros Positivos para curva ROC, BSR	65

Lista de Apéndices

Apéndice A: Ajuste a la Tangente de pérdidas	73
Apéndice B: Registros Software	78
Apéndice C: Sisitema para la medición de espectro de impedancia	108
Apéndice D: Sistema para la medición de ruido electroquímico	113

Resumen

TÍTULO: Detección de Biocorrosión, en el Sector Hidrocarburos, Basada en Espectroscopia de Impedancia Eléctrica*

AUTOR: Samuel Alberto Jaimes Morales

PALABRAS CLAVES: Biocorrosión MIC, Espectroscopia de Impedancia Eléctrica, Bacterias Sulfato Reductoras BSR, Bacterias Productoras de Ácido BPA, Cole-Cole, curvas ROC

La biocorrosión o corrosión influenciada microbiológicamente (MIC) es un fenómeno con fuertes impactos económicos en muchas industrias, entre ellas la de hidrocarburos. Alrededor de un 30 % de las pérdidas económicas por corrosión se deben a la MIC (THOMPSON, 2001). El control de la biocorrosión se lleva a cabo a través de planes de inyección de biocidas con base en los monitoreos microbiológicos por técnicas tradicionales. Estas técnicas en muchos casos pueden arrojar datos inoportunos, dado que requieren un tiempo de respuesta prolongado. A partir de esta problemática surge la necesidad de desarrollar nuevos métodos de monitoreo, que permitan una detección temprana del fenómeno optimizando el uso de los biocidas.

En esta investigación se estudió la Espectroscopia de Impedancia Eléctrica y se realizó un análisis a través del modelo de Cole-Cole, para la detección de la formación de biopelículas. Para ello se diseñó e implementó una sonda de medición de dos electrodos en acero AISI SAE 1020, concéntricos, tipo rasante. La sonda fue expuesta a medios de cultivo con Bacterias Productoras de Ácido BPA y Bacterias Sulfato Reductoras BSR, realizando mediciones de espectro de impedancia. En paralelo una estimación de la población de microorganismos sésiles fue realizada. Para el análisis de los datos se aplicó una metodología basada en el ajuste de la tangente de pérdidas, a través del modelo de Cole-Cole con el uso de algoritmos genéticos. El parámetro $W = 1/T$, relacionado con la frecuencia del pico máximo de la tangente de pérdidas mostró una marcada correlación con la estimación de la población para los dos tipos de microorganismos utilizados. Para evaluar la capacidad discriminatoria de este parámetro, un análisis por curvas ROC fue realizado, mostrando que W tiene una probabilidad mayor a 0.7143 de acertar en la predicción de presencia o ausencia de microorganismos sésiles.

*Tesis de Maestría

**Facultad de Ingeniería Fisicomecánicas, Escuela de Ingenierías Eléctrica, Electrónica y Telecomunicaciones. Director: David Alejandro Miranda Mercado

Abstract

TÍTULO: Detección de Biocorrosión, en el Sector Hidrocarburos, Basada en Espectroscopia de Impedancia Eléctrica*

AUTOR: Samuel Alberto Jaimes Morales

PALABRAS CLAVES: Biocorrosion MIC, Electrical Impedance Spectroscopy EIS, Sulfate Reducing Bacteria SRB, Acid Producing Bacteria APB, Cole-Cole, ROC curves

Microbiologically influenced corrosion (MIC) is the process of corrosion stimulated by biological agents. MIC causes negative financial impact upon industrial sector. In oil sector about 30% of economic loss by corrosion are caused for MIC (THOMPSON, 2001). The traditional procedure to mitigate the effects of MIC is the injection of a biocide, based on monitoring biofilm activity and planctonic microorganism evolution, through coupons and hydrogenasa test. This techniques need long time of exposure, and results maybe inopportune. This create an uncertained in the knowledge to use the biocide. Then, an better technique to monitoring the biocorrosion can minimized the financial impact of MIC. In this research, MIC on AISI SAE 1020, was studied by electrical impedance spectroscopy. A concentric ring flush mounted probe and glass reactors were implemented to assess carbon steel exposure to sterile and inoculated conditions. Acid Producing Bacteria APB and Sulfate Reducing Bacteria consortium were used. Electrical impedance measurements were fitted to Cole-Cole model, following a methodology based on loss tangent analysis and genetic algorithms. Also a microbial count was carried out to know population trend of sessile microorganism. Cole-Cole parameters show process and their evolution on the probe - medium system. Parameter T and $W=1/T$ related with frequency for maximum value of loss tangent show correlation with population trend, which maybe a tool for early biofilm detection. To assess sorter capability of W parameter an ROC analysis was carried out. The results showed a probability greater than 0.7143 to hit predictions.

*Tesis de Maestría

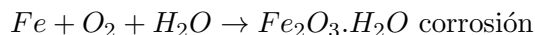
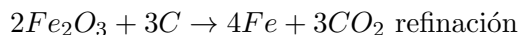
**Facultad de Ingeniería Fisicomecánicas, Escuela de Ingenierías Eléctrica, Electronica y Telecomunicaciones. Director: David Alejandro Miranda Mercado

Capítulo 1

Introducción

1.1. Mecanismo de corrosión del acero

El acero se obtiene a partir de minerales que contienen hierro, a través de un proceso de reducción. Dicho proceso se lleva a cabo a muy alta temperatura y en presencia de carbono en forma de coque. Los productos finales son termodinámicamente inestables, de modo que en presencia de oxígeno y un ambiente húmedo, el metal tiende a revertir el proceso, dando lugar a la corrosión (Bayliss y Deacon, 2002). En términos de reacciones químicas, los procesos de refinamiento y corrosión en un ambiente neutral y alcalino se pueden expresar como (Bayliss y Deacon, 2002; Landolt, 2007):



En general la reacción básica durante el proceso de corrosión consiste en una interacción entre un metal y un agente oxidante, dando como resultado un metal oxidado y un agente reductor. Esto se puede describir como :



La corrosión es un fenómeno de naturaleza electroquímica cuyo comportamiento básico puede modelarse a través de una celda electroquímica de dos electrodos, un ánodo y un cátodo, sumergidos en una solución electrolítica, unidos por un conductor externo (Figura 1.1), (Landolt, 2007), en la cual se presentan fenómenos de oxido-reducción que pueden ser o no espontáneos (Bayliss y Deacon, 2002; Briceño y Rodríguez, 1999; Landolt, 2007).

Microscópicamente un metal presenta imperfecciones cristalinas que al entrar en contacto con un medio electrolítico, generan diferencias de potencial entre los granos, las

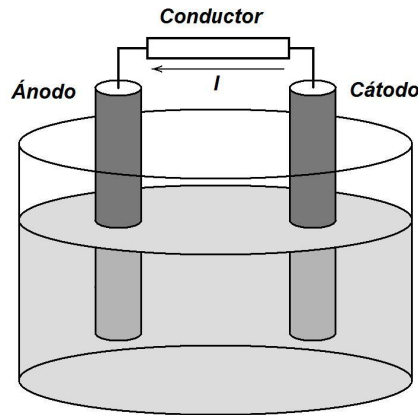
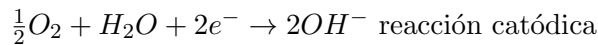
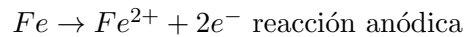


Figura 1.1: Celda electroquímica

cuales conducen a la formación de zonas anódicas y catódicas dando lugar a micro celdas electroquímicas. En dichas micro celdas se llevan a cabo procesos de oxido-reducción, que generan la corrosión del material. El comportamiento en estas zonas se describe a través de las siguientes reacciones (Bayliss y Deacon, 2002):



Los compuestos generados corresponden a los productos de corrosión. Típicamente en aire, agua natural o suelos se genera $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ y en ambientes ácidos hay formación de magnetita Fe_3O_4 .

Las reacciones que tienen lugar durante el proceso de corrosión están regidas por la ley de Faraday. Esta ley establece que la cantidad de cambio químico debido a la electrólisis, es proporcional a la corriente que circula por la celda, y que la cantidad de sustancia liberada o depositada sobre los electrodos por el paso de una corriente es proporcional al peso equivalente gramo de las sustancias. Esta ley se puede resumir a través de la expresión: $Q = nF$, donde Q es la carga, n el número de moles y F la constante de Faraday. Dado que $Q = \int I dt$, siendo I la corriente de la celda, la ecuación se puede escribir como (Briceño y Rodríguez, 1999; Slabaugh y Parsons, 1969):

$$\int I dt = nF$$

Esto quiere decir que la velocidad de la reacción en el electrodo está relacionada con la magnitud de la corriente eléctrica en la celda. Estas relaciones entre corriente eléctrica y

cantidad de sustancia liberada o depositada durante la reacción, permiten la determinación de las velocidades de corrosión del metal a través de las técnicas electroquímicas.

La velocidad de corrosión puede calcularse a partir de la medición de curvas de polarización. Para el caso de un sistema controlado por transferencia de carga, la relación potencial-corriente se modela a través de la ecuación de Butler-Vomer. Partiendo de esta ecuación, se pueden obtener las ecuaciones de Tafel y de Stern Geary, las cuales permiten el cálculo de las pendientes Tafel y de la densidad de corriente de corrosión del sistema, cuya expresión es (Baboian, 1995):

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c) R_p}$$

De acuerdo a la ley de Faraday, se establece una relación con la masa involucrada en la reacción, de la siguiente manera:

$$M = \frac{W_{eq} I t}{F}$$

donde M es la masa del material, W_{eq} el peso equivalente, I la corriente de la celda y t el tiempo.

Para establecer una relación entre la masa y la pérdida de espesor, se define la masa en función de la densidad del material como: $M = \rho / Ad$, donde ρ es la densidad del material, A el área y d el espesor. De modo que la velocidad de corrosión se puede expresar como:

$$CR = \frac{d}{t} = \frac{W_{eq} I}{F \rho A} = \frac{W_{eq} i_{corr}}{\rho F}$$

La velocidad de corrosión (CR) está dada en unidades de distancia sobre tiempo.

1.2. Corrosión debida a agentes biológicos: Biocorrosión

En determinados ambientes, la presencia de microorganismos puede influir en el proceso de corrosión, estimulando las reacciones y mecanismos electroquímicos. Esto ocurre cuando los microorganismos se adhieren a la superficie del metal formando una capa que altera las propiedades de la interfaz metal – medio. Esta influencia de los microorganismos en el proceso de corrosión, se denomina biocorrosión (Videla, 1996).

1.2.1. Mecanismos de la biocorrosión

La presencia de microorganismos en un ambiente, puede dar lugar al establecimiento de las condiciones fisicoquímicas apropiadas para que se produzcan las reacciones involucradas en la corrosión, tanto en ambiente aeróbico como anaeróbico (Beech y Gaylarde, 1999). Los mecanismos clásicos de la corrosión influenciada por microorganismos son (Videla, 1996):

- Cambios en la corrosividad del medio, debido a la producción de compuestos, como resultado de la actividad metabólica:

Dado que los productos de la actividad metabólica de los diferentes microorganismos involucrados en la biocorrosión son distintos, puede ocurrir la producción de sustancias con propiedades surfactantes, la producción de ácidos inorgánicos por las thiobacillus, la producción de ácidos carboxílicos o la producción de iones de sulfuro en la presencia de bacterias sulfato reductoras (BSR). Algunos de los metabolitos que pueden ser producidos son el ácido sulfúrico, sulfuros, bisulfuros, sulfuro de hidrógeno y ácidos orgánicos, los cuales tienen alto efecto corrosivo en materiales como: hierro, aceros y el aluminio y sus aleaciones.

- La formación de celdas diferenciales de aireación, debido a la alteración de los niveles de oxígeno:

La distribución de los microorganismos sobre la superficie del metal no ocurre de manera uniforme, de modo que en las áreas en donde se da la formación de la biopelícula, la concentración de oxígeno sobre el metal tiende a cero. Esto se debe al proceso de respiración de los microorganismos, lo cual mantiene la superficie bajo la colonia con muy bajo nivel de oxígeno. Por su parte las áreas libres de biopelículas permanecerán con la concentración inicial. Esto genera una celda electroquímica entre estas dos regiones, en donde el sitio colonizado se comporta como ánodo y el resto de la superficie como cátodo. En la zona superficial bajo la biopelícula, se dan condiciones anaeróbicas, lo cual puede ser susceptible a la colonización por microorganismos anaerobios los cuales estimularán aún más el fenómeno de corrosión a través de su actividad metabólica.

- Alteración de capas pasivantes.

Las capas pasivantes formadas por productos de corrosión o por la aplicación recubrimientos sobre la superficie del metal, permiten la disminución de la tasa de deterioro o velocidad de corrosión, ya que actúan como una barrera protectora entre la superficie del metal y el electrolito. La alteración de estas capas pasivantes se debe a los efectos causados por celdas de aireación, así como por las sustancias generadas a partir de los procesos metabólicos. Los microorganismos favorecen la interacción entre el metal y el electrolito a través de la ruptura de las capas pasivantes, lo cual lleva a un fenómeno de corrosión localizada.

- Consumo de inhibidores de corrosión, debido al metabolismo de los microorganismos. Algunos microorganismos dentro de su metabolismo utilizan el nitrato como fuente de alimento. Los aniones de nitrato son el inhibidor de picado más eficiente para el

aluminio y sus aleaciones en cloruros. De modo que el metabolismo de los microorganismos reduce la relación nitrato-cloruro, disminuyendo la efectividad del inhibidor de corrosión.

- Aceleración de las reacciones del proceso de corrosión debido a la despolarización.

La despolarización consiste en una aceleración de una de las reacciones (anódica o catódica) durante la corrosión, debida a la remoción de reactantes (Beech y Gaylarde, 1999; Videla, 1996). Esto se debe a las reacciones entre los productos metabólicos y las sustancias presentes en el electrolito.

En las zonas anódicas se presenta la producción de metabolitos corrosivos, la producción de metabolitos que aumentan la acción de aniones presentes en el electrolito y la remoción de aniones utilizados en los inhibidores de corrosión.

En las zonas catódicas se presenta la producción de reactantes catódicos, la remoción de reactantes catódicos o la formación de compuestos químicos que aceleran la reacción catódica.

Uno de los principales grupos asociado con la biocorrosión es el de las bacterias sulfato-reductoras BSR. El mecanismo clásico para este grupo es la despolarización catódica por hidrogenasa, propuesta por Von Wolzogen Kuhr y Van der Vlugt (Beech y Gaylarde, 1999). Este se basa en el equilibrio entre la oxidación del hierro y la reducción del agua: $Fe + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2 + H_2$. Las BSR consumen hidrógeno para reducir sulfatos a sulfuros, aumentando la disolución del hierro. Esta teoría asume que la remoción de hidrógeno en las zonas catódicas, es el paso limitante de la velocidad en el proceso de corrosión (Axelsen y Rogne, 2002; Silva et al., 2002). De esta manera las enzimas hidrogenasas de las BSR, consumen el hidrógeno, despolarizando las zonas catódicas, acelerando el deterioro del metal (Axelsen y Rogne, 2002). Este mecanismo ha sido la base para nuevos estudios, en busca de nuevas alternativas que describan de una mejor manera el fenómeno. (Silva et al., 2002) en 2002 propusieron una nueva definición de la depolarización catódica, en la cual sugieren que la teoría clásica debe ser considerada como la catálisis de un proceso de reducción y no como el consumo de un producto resultante de un proceso de reducción.

1.2.2. Microorganismos relacionados con la biocorrosión

Entre los microorganismos que se encuentran relacionados con los procesos de corrosión se encuentran organismos procariotas y eucariotas. Los primeros afectan principalmente la superficie de los materiales y los segundos presentan además, problemas como: obstrucción en tuberías, disminución de la capacidad de conducción térmica en intercambiadores de calor, entre otros, debido a la formación de suciedades macroscópicas (Videla, 1996).

Microorganismos procariota

- Bacterias sulfato reductoras (BSR) y sulfuro-bacterias

Las bacterias pueden desarrollarse en presencia de agua y nutrientes, y en su gran mayoría forman parte del ciclo del azufre en la naturaleza. Este ciclo está relacionado con los procesos de corrosión y las bacterias que intervienen en dicho proceso son denominadas sulfuro-bacterias.

Uno de los géneros de las sulfuro-bacterias son las Thiobacillus, las cuales se alimentan de carbono y producen condiciones de alta acidez en su entorno. Estas resultan muy agresivas para metales, concretos y rocas. El desarrollo de este tipo de bacterias ocurre a diferentes temperaturas y producen cambios en el nivel de pH, el cual es utilizado en muchas ocasiones para el monitoreo de su crecimiento.

El efecto corrosivo de las Thiobacillus se incrementa con la formación de consorcios junto a las bacterias anaeróbicas sulfato-reductoras BSR. Las BSR se dividen en dos géneros: las desulfovibrium y las desulfotomaculum. Estas bacterias pueden encontrarse en sistemas de inyección de aguas para recuperación secundaria del petróleo a temperaturas de 70°C o superiores. Su presencia puede causar serios problemas de corrosión y suciedades.

Las condiciones ambientales en áreas restringidas a interfaces sólido líquido pueden ser apropiadas para el crecimiento de BSR debido a las condiciones de reducción creadas por el sulfuro de hidrógeno o la presencia de bacterias aeróbicas que consumen el oxígeno del medio tal como ocurre en los consorcios de una biopelícula.

- Bacterias productoras de ácido (BPA): las bacterias pueden producir grandes cantidades de ácidos orgánicos e inorgánicos. Normalmente las BPA producen ácido láctico, ácido fórmico y ácido acético. Las bacterias productoras de ácidos orgánicos han sido reportadas como la causa principal de la corrosión del acero al carbono en plantas de generación de energía eléctrica. Además, se ha demostrado que la producción de ácido acético, acelera la corrosión del acero inoxidable en sistemas con protección catódica (Beech y Gaylarde, 1999).

Algunos microorganismos como las pseudomonas, producen ácidos que se concentran en la interfaz entre el metal y la biopelícula, lo cual puede influir drásticamente en la corrosión del metal, cuando el pH de la biopelícula es muy bajo (Beech y Gaylarde, 1999).

- Otros microorganismos relacionados: Existen otros microorganismos procariotas involucrados con la corrosión tales como las bacterias oxidantes del hierro entre las que se encuentran las familias caulobacteriaceae, gallionella, siderophacus, clamidobacterias

y las crenothriaceae. Este tipo de bacterias con su acción corrosiva producen bloqueo de tuberías en acueductos y daños en líneas de inyección y en centrales hidroeléctricas.

Algunas bacterias pueden presentar el efecto contrario, disminuyendo la severidad de los ataques corrosivos. Un caso particular es la bacteria *Serratia marcescens* que protege al aluminio y sus aleaciones.

Microorganismos Eucariotas

Los principales grupos de microorganismos eucariotas son los fungi, las algas y los protozoos, de las cuales se destacan las dos primeras por su efecto a nivel corrosivo (Videla, 1996).

Las fungi *hormoconis resiniae*, son la especie con mayor influencia a nivel de corrosión. Su acción es muy frecuente en tanques y depósitos de combustible tipo kerosén. Su crecimiento puede ocurrir en compuestos orgánicos como resinas, aceites y benceno. Entre sus fuentes de nitrógeno se encuentra la peptona, el sulfato de amonio, y el nitrato. Su temperatura de desarrollo se encuentra entre los 15°C y 37°C pero tienen la capacidad de sobrevivir por muchas horas a bajas temperaturas.

El proceso corrosivo influenciado por las *H.resiniae* se desarrolla principalmente a través de la adherencia de micelios a las superficies, la producción de ácidos orgánicos, el consumo de nitrato como fuente de nitrógeno para su crecimiento y la creación de condiciones adecuadas de oxido-reducción.

Las microalgas tienen la capacidad de desarrollarse en distintas condiciones ambientales y en distintos medios como agua, tierra, rocas, hielo y plantas. Estas microalgas son autotróficas, fotosintéticas y sintetizan su protoplasma a partir de dióxido de carbono y agua, usando la energía solar. Su relación con la biocorrosión se debe a la producción de bio-suciedades principalmente en ambientes marinos que tienen un gran impacto para las plataformas petroleras. Los principales problemas causados por estas biosuciedades son la obstrucción de tuberías, el depósito de limo en tanques de almacenamiento, la formación de algas filamentosas y el deterioro de las tomas de aire en torres de ventilación que evitan un buen flujo de aire.

1.2.3. Biopelículas

La presencia de bacterias en forma planctónica en un sistema, no es suficiente para que influyan en el proceso de corrosión. Para ello es necesaria la adhesión de los organismos a la superficie del metal formando las denominadas biopelículas (Beech y Gaylarde, 1999; Shachman, 2005; Silva et al., 2002; Videla, 1996).

Una biopelícula es una matriz orgánica gelatinosa formada por la acumulación de exopolímeros que son producidos por las bacterias para adherirse a las superficies y crear

un medio que les pueda brindar protección. Las biopelículas pueden estar conformadas por colonias de distintos tipos de bacterias, que al presentar fuertes interacciones metabólicas dan lugar a la formación de un consorcio microbiano (Allison, 2003; Videla, 1996).

Las características que presenta un consorcio y que beneficia a sus colonias son las interacciones enzimáticas, el intercambio de nutrientes, la protección contra ambientes tensos y tóxicos, la resistencia a ser removidos por medio de limpieza con agua y fundamentalmente la formación de un ambiente con condiciones estables. Las biopelículas se comportan como una estructura de múltiples microorganismos embebidos en exopolímeros que consisten de colonias, consorcios, células, productos extracelulares, polímeros y materiales inorgánicos. Entre distintos consorcios, ocurren interacciones muy complejas que pueden incluir el consumo y/o producción de sustancias tales como: hidrógenos, sulfuro de hidrógeno o ácidos, produciendo una alteración fisicoquímica en la interfaz metal-medio (Allison, 2003; Shachman, 2005; Videla, 1996) influyendo directamente en el proceso de corrosión.

1.3. Monitoreo de la corrosión influenciada por microorganismos

El monitoreo de la biocorrosión se ha llevado a cabo a través del análisis de los fluidos y de la exposición de cupones para el muestreo de la actividad de las biopelículas, con el uso de probetas que facilitan la acumulación de los microorganismos, tal como los "studs" para recolección de(Caproco).

El análisis de los fluidos consiste en el recuento de los microorganismos planctónicos, a través de medios de cultivo selectivos (NACE, 2004a). Sin embargo, no permiten evaluar la formación de las biopelículas, que son finalmente las responsables del fenómeno de la biocorrosión. Por su parte, los cupones de muestreo de biopelículas deben ser expuestos por lo menos por un periodo de 60 días, para garantizar la adhesión de los microorganismos. Además el cupón es utilizado con kits de análisis químico, los cuales permiten al final de la exposición detectar las especies bacterianas allí presentes (NACE, 2004b). Este tipo de monitoreo es puntual tanto en tiempo como en espacio, lo cual en la mayoría de los casos puede ser inoportuno. Por este motivo se han adelantado gran cantidad de investigaciones en la búsqueda de una técnica de monitoreo que permita el seguimiento adecuado y oportuno de la corrosión influenciada por microorganismos.

Las técnicas exploradas y desarrolladas para el análisis, el estudio y el monitoreo de la biocorrosión han buscado abordar características de tipo cualitativo y cuantitativo del fenómeno. A través de técnicas ópticas se ha podido obtener información morfológica de las colonias, determinar la naturaleza de los productos de corrosión y el tipo de ataque (Beech y Gaylarde, 1999). Por otra parte, las técnicas eléctricas y electroquímicas han permitido

calcular velocidades de corrosión y analizar químicamente las superficies (Beech y Gaylarde, 1999). Estas últimas han sido ampliamente usadas para el estudio y análisis de procesos de corrosión, debido a la naturaleza electroquímica de este fenómeno (Stansbury y Buchanan, 2000; Videla, 1996). Entre estas técnicas se encuentran la resistencia de polarización lineal LPR, el potencial de circuito abierto OCP, el análisis de ruido electroquímico ENA y la espectroscopia de impedancia electroquímica EIS. Gracias a sus características particulares, cada una de ellas presenta mejor respuesta en distintos sistemas. En general, las técnicas de corriente continua como la LPR y la Polarización Tafel, pueden inducir la formación de biopelículas, alterar las reacciones electroquímicas o presentar comportamientos no lineales, provocando cambios drásticos en el sistema. Por otra parte, las mediciones de potencial de circuito abierto y potencial de oxido-reducción son técnicas de fácil implementación y de bajo costo pero entregan muy poca información del proceso corrosivo. El análisis de ruido electroquímico ENA, presenta una gran ventaja debido a que no utiliza señales externas para realizar la medición evitando alterar los procesos que se estén desarrollando. Su desventaja radica en el costo de la instrumentación y la complejidad del análisis. En cuanto a la espectroscopia de impedancia, se destacan sus bondades y robustez para el estudio de los mecanismos de corrosión y la formación de películas. Sus limitantes para el monitoreo radican en el costo de la instrumentación y la interpretación y procesamiento de los datos, que en ocasiones puede presentar alto grado de complejidad (Videla, 1996).

Recientemente dos sistemas han sido desarrollados y utilizados para evaluar el crecimiento de biopelículas en plantas de tratamiento de aguas (Brujis et al., 2001). Dichos sistemas son el Biox y el Biogeo. El primero de ellos está conformado por un transductor que consiste de dos electrodos de materiales diferentes y un resistor, en el cual se produce una caída de tensión debida a la corriente que circula en la probeta. Los cambios en la tensión del resistor son asociados a la formación de las biopelículas. Por otra parte el BioGeo está conformado por una probeta de anillos de acero inoxidable. A través de ellos se aplica un voltaje durante una hora cada día, con el fin de estimular el crecimiento de la película. Una vez se suprime la excitación, se mide la evolución de la corriente a partir de la cual se determinará la formación de la biopelícula. Como se puede observar los dos sistemas inducen de alguna manera el proceso de biocorrosión, lo cual en alguna medida puede llevar a la medición estimulada por el equipo y no al monitoreo del fenómeno real que se está presentando sobre los ductos.

Tanto el ENA como la EIS, son las técnicas más prometedoras para el monitoreo de la biocorrosión dadas sus grandes bondades. Gran cantidad de investigaciones han utilizado la espectroscopia de impedancia electroquímica a nivel de laboratorio, para la evaluación de distintos materiales expuestos a microorganismos, mostrando su aplicabilidad para el monitoreo de este fenómeno (Duan et al., 2008; Dumas et al., 2008; Mansfeld, 2007; Mansfeld et al., 1994). En este sentido se puede destacar el monitoreo de la formación de

biopelículas sobre micro electrodos de oro y platino y la detección de bacteriofagos (Muñoz et al., 2008). Estas investigaciones dejan en claro la necesidad de desarrollar sistemas que permitan la implementación de la EIS para el monitoreo en línea y en tiempo real del fenómeno de la biocorrosión.

1.4. Espectroscopia de impedancia eléctrica

El espectro de impedancia eléctrica hace referencia a la determinación de la resistividad o permitividad eléctrica compleja en función de la frecuencia. Esta técnica permite la caracterización eléctrica de diversos materiales, así como el estudio de fenómenos de interfaz electrodo – medio (Barsoukov y MacDonald, 2005).

Las propiedades eléctricas de un material se pueden asociar con el comportamiento de un dieléctrico con pérdidas ya que presenta conducción de corriente y almacenamiento de energía. La densidad de corriente \vec{J} en un material excitado por un campo eléctrico \vec{E} está dada por la suma de la corriente de conducción y la corriente de desplazamiento (Edminister, 1992):

$$\vec{J} = \vec{J}_c + \vec{J}_d = -j\omega\epsilon^* \vec{E} = \sigma^* \vec{E} = (\sigma + j\omega\epsilon) \vec{E}$$

De modo que la conductividad eléctrica compleja puede ser expresada como:

$$\sigma^* = \sigma + j\omega\epsilon$$

Experimentalmente el espectro de impedancia (figura 1.2) es medido a través de la excitación con señales sinusoidales de amplitud constante y frecuencia variable, en el rango de interés del experimento. De esta manera se obtienen N puntos de impedancia tal que $Z_n^* = Re\{Z_n\} + jIm\{Z_n\}$, para la frecuencia n.

El espectro medido puede ser ajustado a diversos modelos, tales como el modelo de Debye, Cole-Davidson, Havriliak-Nagamy o Cole-Cole (Raju, 2003). A partir de este último se puede obtener la impedancia en función de la frecuencia de la forma (Barsoukov y MacDonald, 2005; Grimnes y Martinsen, 2000):

$$Z^* = Z_\infty + \frac{Z_0 - Z_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$$

Adicionalmente, a partir de la impedancia se puede obtener la tangente de pérdidas, la cual se define como la relación entre la energía perdida por ciclo y la energía almacenada por ciclo (Grimnes y Martinsen, 2000):

$$Tan(\delta) = \frac{Im\{Z^*\}}{Re\{Z^*\}}$$

En la figura 1.2 se muestra la tangente de pérdidas en función de la frecuencia para un modelo con dos dispersiones centrales.

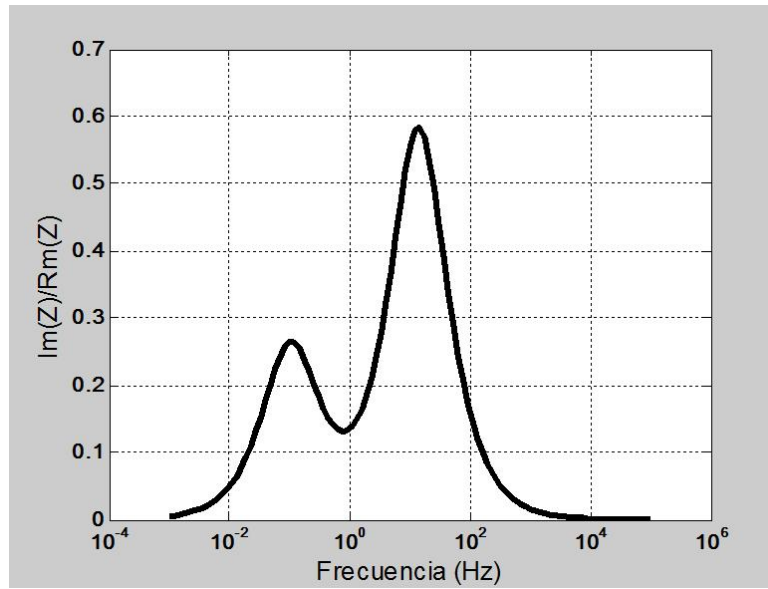


Figura 1.2: Tangente de pérdidas en función de la frecuencia

Dado que la resistividad y la impedancia están relacionados por un factor geométrico, denominado factor de forma (k) de la celda de medición, se tiene que:

$$\rho^* = \frac{Z^*}{k} = \rho_\infty + \frac{\rho_0 - \rho_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$$

Donde $k = \frac{L}{A}$, siendo L la distancia longitudinal que debe recorrer la corriente y A el área transversal a la corriente. Esto es válido para una celda tipo Johnson de dos electrodos, como la mostrada en la figura 1.3, en donde los electrodos son planos, paralelos entre sí y con una área transversal constante. Para este caso $k = \frac{L}{dh}$ (Moron, 2003).

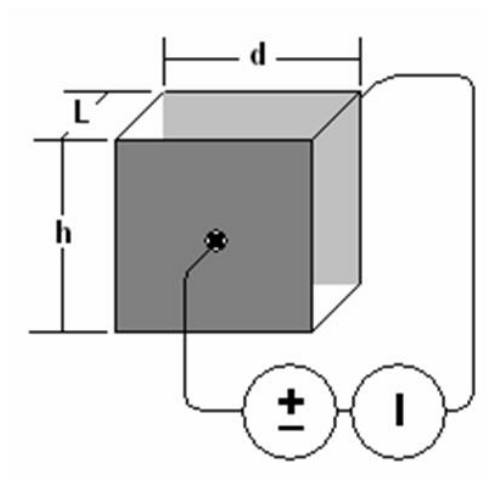


Figura 1.3: Celda tipo Johnson

Capítulo 2

Materiales y métodos

2.1. Sonda de medición para la detección de biocorrosión

Se diseñó e implementó una sonda de medición de dos electrodos de acero al carbono AISI SAE 1020, la cual actúa como transductor para la aplicación y medición de las señales eléctricas, en la medición del espectro de impedancia. Adicionalmente los electrodos actúan como sustrato base para la adhesión de los microorganismos y la formación de biopelículas.

2.1.1. Criterios de diseño

- Método de medición: La sonda fue diseñada para la toma de mediciones usando el método de dos puntos o medición bipolar. Este método se seleccionó debido a que permite la medición de la interfaz electrodo-electrolito de los dos electrodos utilizados en la medida. Esto se traduce en una mayor área de medición con respecto a la técnica de tres electrodos convencional que solo entrega la información del electrodo de trabajo. Adicionalmente, este método evita los efectos del uso de un electrodo de referencia inadecuado, como suele ocurrir en probetas de monitoreo de tres electrodos iguales (tipo flush o tipo finger), debido a la inestabilidad del potencial y resistencia diferente de cero (Bott, 1995).

Para obtener la información de los dos electrodos se realiza la medición bipolar tal como se muestra en la figura 2.1. De esta manera se obtendrá la impedancia:

$$Z(f) = Z_{CE}(f) + Z_{WE}(f) + Z_{SOL1}(f)$$

- Tipo de montaje y geometría: Se seleccionó una geometría de anillos concéntricos tipo rasante, figura 2.1. Probetas de este tipo son utilizadas para el monitoreo de corrosión

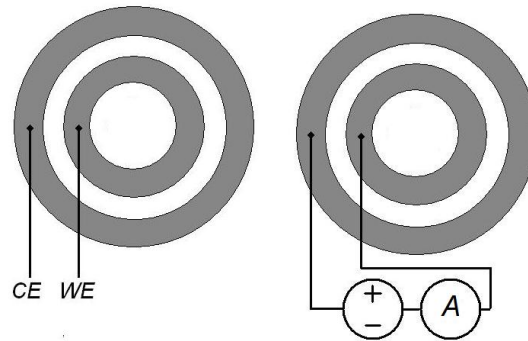


Figura 2.1: Configuraciones para medición bipolar

en plantas de tratamiento de agua con base en la técnica de resistencia de polarización lineal LPR (Jones, 1988). Esta geometría se seleccionó teniendo en cuenta la forma de los biocupones para el muestreo de biopelículas, figura 2.2, así como los efectos en la distribución del campo eléctrico.



Figura 2.2: Biocupón para monitoreo de biopelículas

En la disposición tipo rasante se suprimen los efectos de distorsión del campo que se presentan en probetas con electrodos salientes (tipo finger) debido a la posición del electrodo de referencia (Samples), figura 2.3.

Para analizar la distorsión provocada en dicha configuración, se realizó una simulación por elementos finitos para dos y tres electrodos, con el uso de la herramienta “pdetool” de MATLAB. La simulación fue realizada con base en un modelo de conducción AC, teniendo en cuenta las propiedades de una salmuera al 3% como medio electrolítico y un acero como material de los electrodos. La geometría utilizada para cada simulación y los resultados obtenidos se muestran en las figuras 2.4, 2.5, 2.6.

Se puede observar como el tercer electrodo distorsiona la distribución del potencial eléctrico y la densidad de corriente, con respecto a la configuración de dos electrodos,

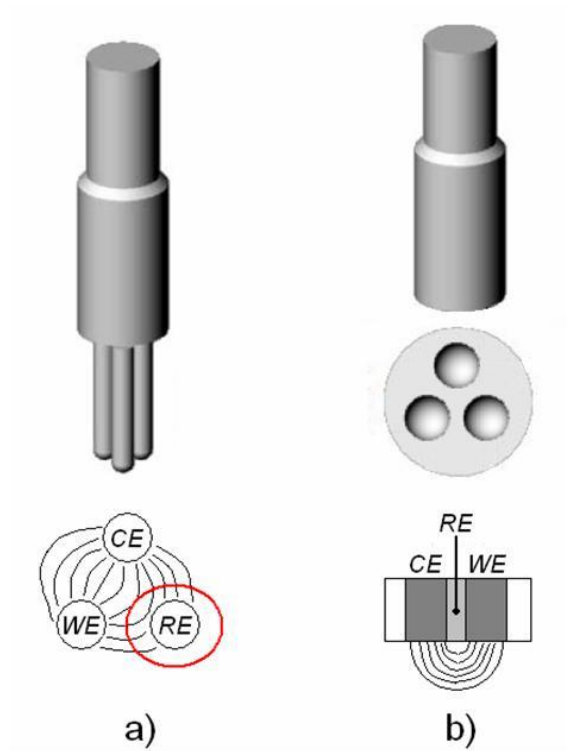


Figura 2.3: Probetas tipo finger y tipo flush

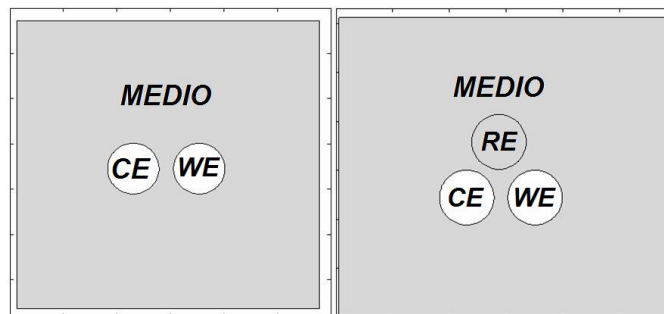


Figura 2.4: Geometría para la simulación

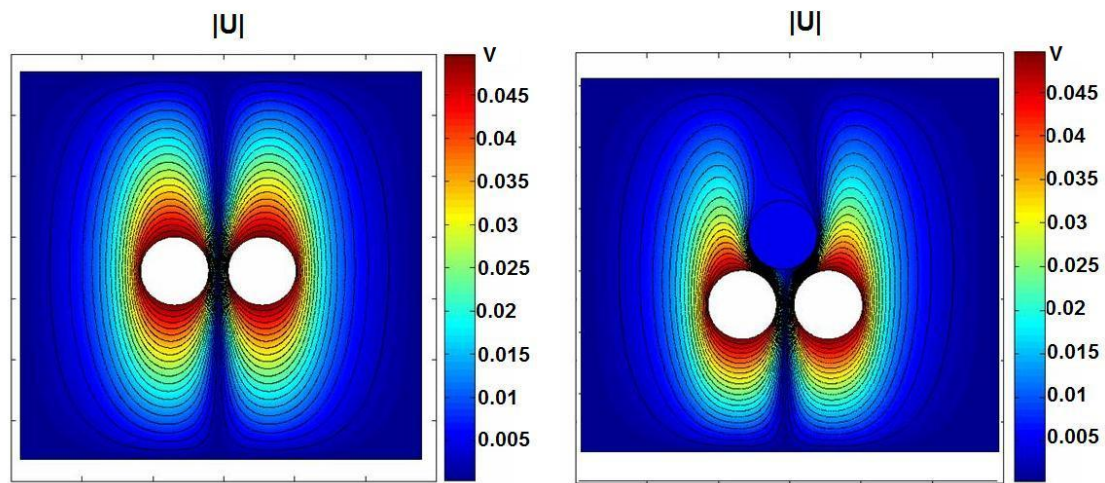


Figura 2.5: Potencial Eléctrico

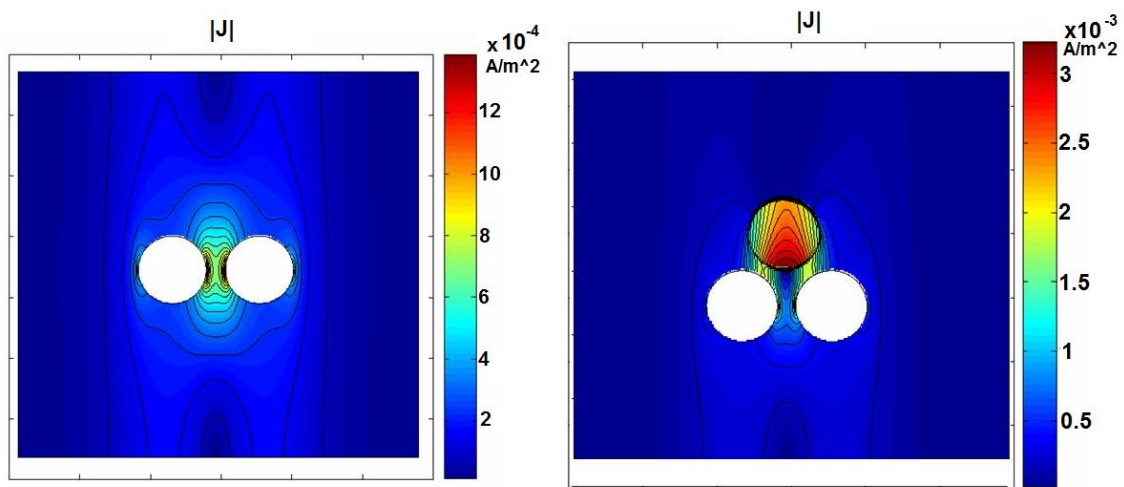


Figura 2.6: Densidad de corriente

figuras 2.5 y 2.6. Dicho efecto depende de la conductividad eléctrica del electrolito, siendo más crítico en conductividades bajas. Cuando la conductividad es baja, la impedancia del electrolito puede ser similar o superior a la del electrodo, aumentando la densidad de corriente en esta zona, figura 2.6. Este fenómeno hará que la impedancia medida sea alterada por la impedancia del tercer electrodo, el cual, solo debería actuar como electrodo para el control de potencial. Por este motivo resulta más adecuado el uso de una disposición tipo rasante.

Con el fin de evaluar la zona de influencia de la sonda y analizar la distribución del potencial y la densidad de corriente, se llevó a cabo una simulación por elementos finitos.

Para ello se utilizó un modelo de conducción AC en medios heterogéneos. Este modelo está basado en las ecuaciones de Maxwell, partiendo de la ley de Gauss $\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon}$, la ley de la continuidad de la carga $\nabla \cdot \vec{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}$ y la ley de Ohm $\vec{J} = \sigma \vec{E}$. En (Miranda et al., 2007), se describe el planteamiento del problema de conducción en medios heterogéneos, el cual se puede resumir a través del siguiente modelo de tipo elíptico:

$$\nabla \cdot [(\sigma + j\omega\epsilon) \nabla \phi] = 0$$

La solución de este problema puede llevarse a cabo a través del modo Generic Scalar Elliptic de la "pde-tool" de MATLAB, cuya modelo es de la forma:

$$-\nabla \cdot (c \nabla u) + au = f$$

en donde $c = \sigma + j\omega\epsilon$, $a = 0$ y $f = 0$.

En la figura 2.7, se presenta la geometría usada para la simulación, en la cual se muestra cada uno de los componentes. El medio corresponde a una salmuera al 3%, los electrodos son de acero AISI SAE 1020 y la base es de polietileno de alta densidad UHMWPE. Las condiciones de frontera utilizadas para el modelado, corresponden a condiciones de Dirichlet, en la cual se definen los potenciales en cada frontera. Para los electrodos estas condiciones corresponden a los potenciales de excitación (20mV). Sobre los demás contornos el potencial fue definido como 0mV. En la figura 2.7, se muestran además los potenciales de frontera utilizados. Las propiedades eléctricas de cada material se presentan en la tabla 2.1. Las propiedades de los materiales fueron obtenidos a partir de fichas técnicas (<http://substech.com>), (<http://www.jjorly.com>) para el acero y el polietileno de alta densidad y tablas de referencia para la salmuera (OAKTON Tech Tips, 1997).

Para observar el efecto de la frecuencia, se simuló cada sistema para 20mHz, 20Hz y

Cuadro 2.1: Propiedades eléctricas de los materiales para la simulación

Material	Conductividad	Permitividad relativa
Medio (Salmuera 3%)	$48600\mu S/cm$	80
Acero AISI SAE 1020	$5.55 \times 10^9 \mu S/cm$	
UHMW-PE	$10^{-9} \mu S/cm$	2.3

Cuadro 2.2: Constante c

Frecuencia	20mHz	20Hz	20kHz
Medio (Salmuera 3%)	$4.86 \times 10^{-3} + j1.417 \times 10^{-14}$	$4.86 \times 10^{-3} + j1.417 \times 10^{-11}$	$4.86 \times 10^{-3} + j1.417 \times 10^{-8}$
Acero AISI SAE 1020	5555.5	5555.5	5555.5
UHMW-PE	$10^{-15} + j4.073 \times 10^{-16}$	$10^{-15} + j4.073 \times 10^{-13}$	$10^{-15} + j4.073 \times 10^{-10}$

20kHz. En la tabla 2.2 se encuentran los valores de la constante c, los cuales fueron calculados a partir de las propiedades de los materiales y para cada frecuencia. Dicha constante está dada en S/m

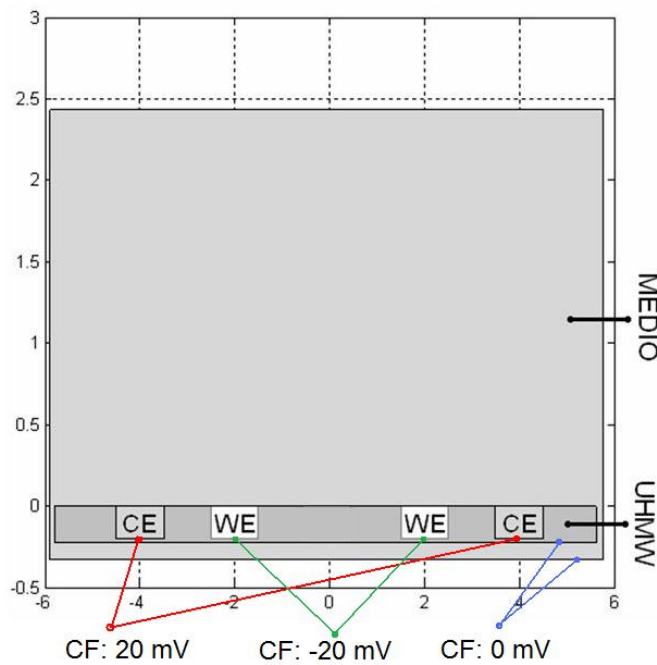


Figura 2.7: Geometría para la simulación de las sonda flush de tres electrodos

Para las tres frecuencias el resultado obtenido fue similar. Esto indica que dentro

este rango, ni la distribución del potencial ni la densidad de la corriente, tienen una fuerte dependencia de la frecuencia de la señal. En las figuras 2.8 y 2.9, se muestran los resultados de las simulaciones para 20 mHz. A 2 mm de la superficie el potencial se encuentra alrededor de los 20mV para las tres frecuencias. En cuanto a la zona de influencia de la corriente, se observa que la mayor densidad se presenta sobre la superficie de la sonda. Para las tres frecuencias hay una atenuación del 90 % a una distancia de 0.5 mm de la superficie aproximadamente. Esto quiere decir que la mayor densidad de corriente se presentaría sobre la interfaz metal - biopelícula y biopelícula-medio. En estados tempranos una biopelícula puede presentar un espesor de 0.15mm, de modo que la sonda presenta mayor influencia en este espesor.

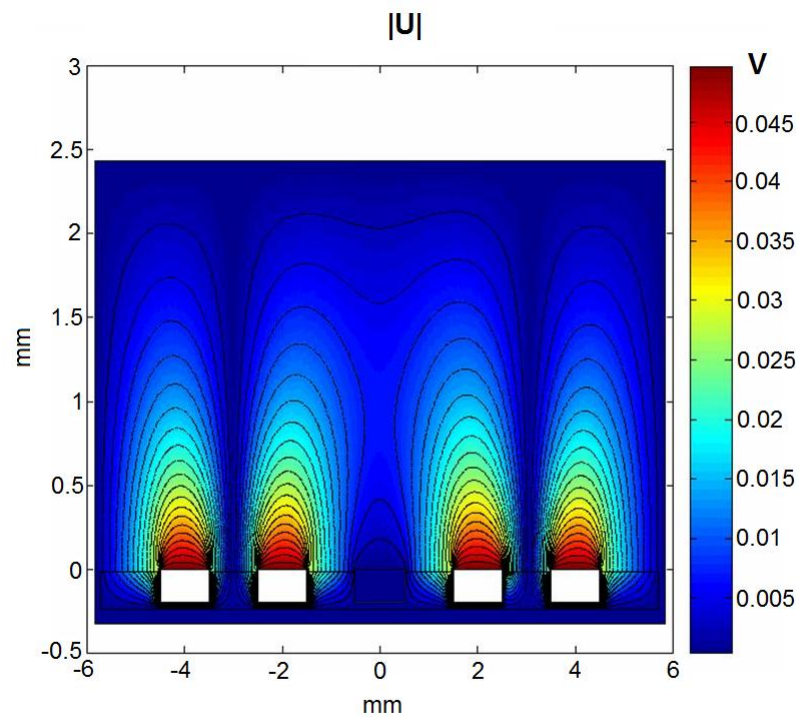


Figura 2.8: Potencial Eléctrico a 20mHz

2.1.2. Diseño e implementación

Los electrodos fueron implementados en acero al carbono AISI SAE 1020 y fueron embebidos en una resina epóxica, sobre una base de polietileno UHMWPE. En las tablas 2.3 y 2.4 se muestran las dimensiones de la sonda y las características del acero.

En la tabla 2.5 se presentan las propiedades eléctricas del polietileno de alta densidad,

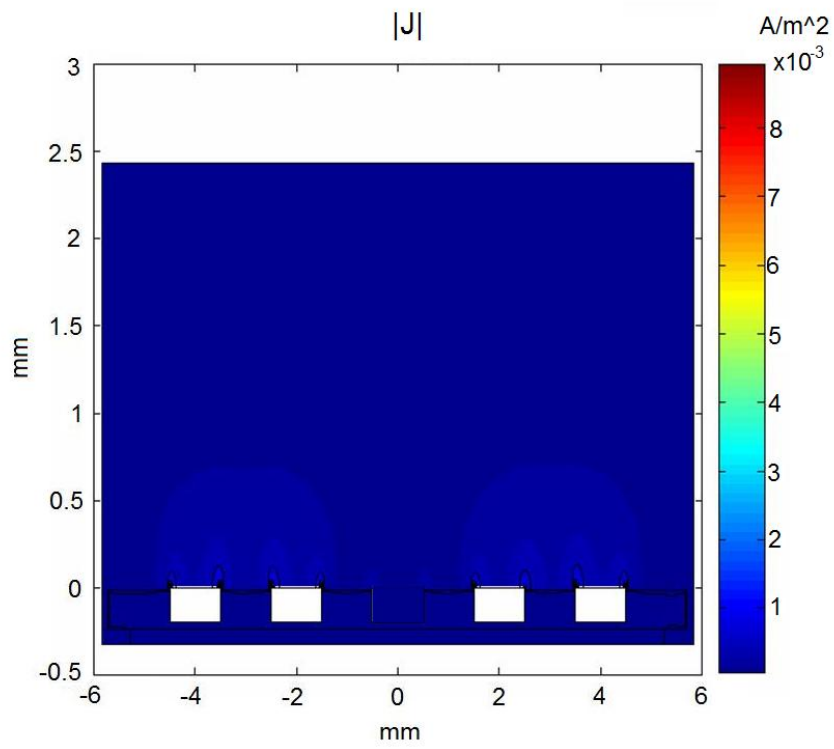


Figura 2.9: Densidad de corriente a 20mHz

Cuadro 2.3: Dimensiones de los electrodos

Electrodo	Diámetro externo	Diámetro interno
WE	5mm	3mm
CE	10mm	8mm

Cuadro 2.4: Propiedades AISI SAE 1020

Composición química	$C = 0.20\%$, $Mn = 0.45\%$, $P = 0.04\%max$, $S = 0.05\%max$	
Resistividad Eléctrica	1.59x10 ⁻⁷ Ohm-m	
Conductividad térmica	51.9 W/(mK)	
Resistencia a la tracción	380 MPA	
Límite elástico	165MPA	
Elongación	15 %	

Cuadro 2.5: Propiedades UHMW-PE

Propiedad	Valor	Condición
Constante dieléctrica	2.3	@ 50kHz
Rigidez dieléctrica	900 V/mil	
Factor de disipación	0.0002	@ 50kHz
Resistividad volumétrica	$5 \times 10^{16} \Omega.cm$	50 % HR

sobre el cual se colocan los electrodos. Como se puede observar este material es altamente resistivo, por lo cual no afectará la medición de la impedancia.

2.2. Montaje con Bacterias productoras de ácido

Se llevaron a cabo 2 experimentos para evaluar el comportamiento de la sonda bajo la exposición de bacterias productoras de ácido BPA a través de la espectroscopía de impedancia eléctrica. A continuación se describe cada uno de los experimentos.

2.2.1. Montaje A

Se preparó una celda anaeróbica y hermética con 100 ml de medio de cultivo rojo fenol, de acuerdo al estándar NACE TM0194-2004 sección 3.2.1.1 (NACE, 2004c). En el fondo de la celda se instaló la sonda de tres electrodos de acuerdo al esquema de la figura 2.10.

Todos los elementos fueron debidamente esterilizados por medio de autoclave a 120°C y 15 psi, durante 10 minutos. Una vez preparados todos los elementos y el medio de cultivo,

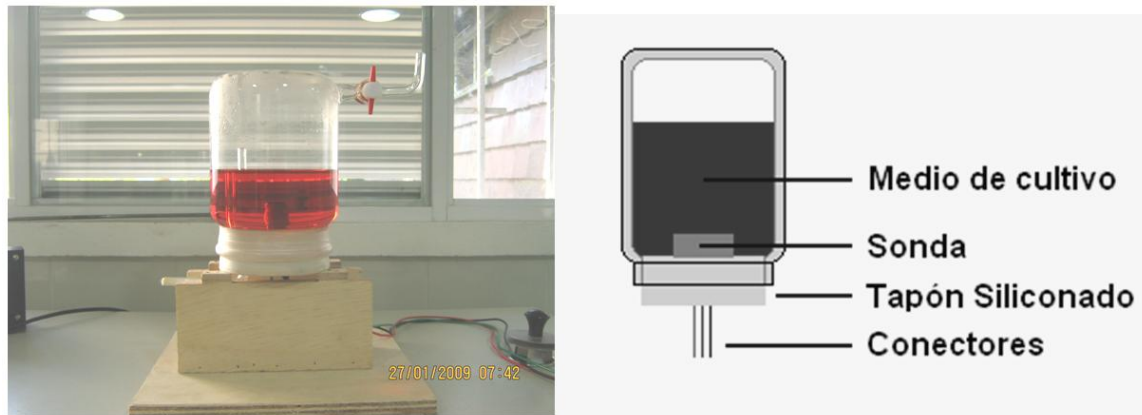


Figura 2.10: Celda Anaeróbica BPA

Cuadro 2.6: Medio de cultivo DRF

Componente	Concentración/Lt
Peptona (Proteína)	10g
Extracto de carne	1g
Glucosa (Azúcar)	5g
NaCl	5g
Rojo fenol (Indicador)	0.018g

se removió el oxígeno disuelto a través de la inyección de nitrógeno, para garantizar la condición de celda anaeróbica. En la tabla 2.6 se muestra la composición del medio de cultivo.

La celda fue inoculada con un consorcio de bacterias productoras de ácido BPA. El inóculo se preparó a partir de la mezcla de cuatro cepas aisladas: *Citrobacter* sp, *Erwinia* sp, *Escherichia coli* y *Enterobacter* sp. Este inóculo fue utilizado 18 horas después de su preparación para garantizar que el pool haya superado la fase de estabilización. La celda fue mantenida por 6 días a 28°C de temperatura a presión atmosférica. Durante este tiempo se llevaron a cabo mediciones de espectro de impedancia con el uso de un potencióstato Zahner IM6, a una amplitud de señal de 20 mV, en un rango de frecuencia de 20 mHz a 20 kHz. La amplitud del voltaje aplicado fue seleccionado para operar cerca a la linealidad del sistema en estudio así como evitar el daño sobre los microorganismos a causa de la estimulación eléctrica. El rango de frecuencia utilizado permite el estudio de la interfaz electrodo electrolito, en donde ocurre la formación de la biopelícula.

Para establecer una relación entre las medidas eléctricas y la formación de las biopelículas, se realizó una estimación del número de bacterias sésiles. Para ello se llevó a cabo el montaje

de 8 biocupones en celdas separadas, con el mismo inóculo utilizado para la sonda y bajo las mismas condiciones ambientales. Cada biocupon fue extraído en tiempos diferentes y fue sometido a ultrasonido, durante 2 minutos, para remover los microorganismos adheridos a la superficie del metal. Los microorganismos removidos fueron depositados en un tubo de ensayo con 10mL de medio DRF. Una vez terminado el proceso de remoción, se tomó 1mL del tubo de ensayo para llevar a cabo la técnica del número más probable MPN, con base en el estándar NACE TM0194-2004 sección 3.2.4.2.1. siguiendo el método tradicional. En la figura 2.11, se muestra la población de bacterias sésiles estimada a través del procedimiento mencionado.

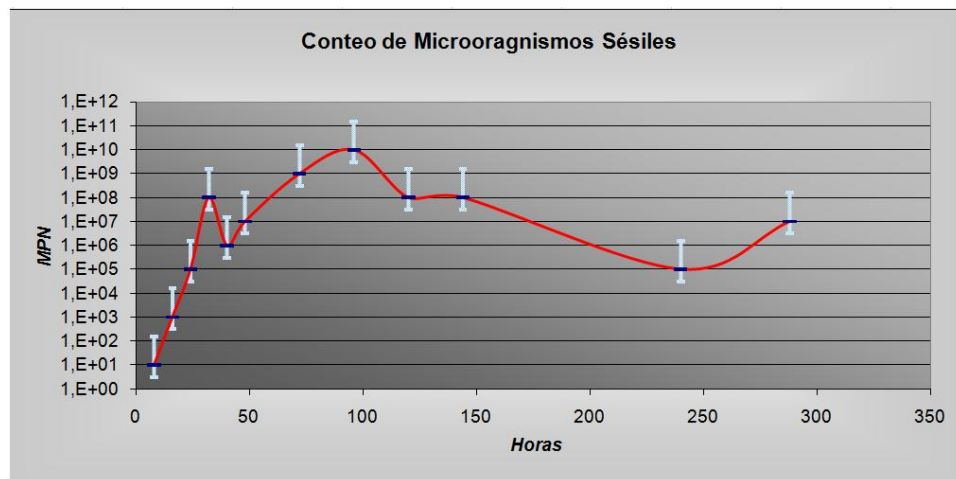


Figura 2.11: Estimación de microorganismos planctónicos

En la figura 2.12 se pueden observar viales utilizados para el conteo por MPN. El cambio de coloración indica el crecimiento de los microorganismos productores de ácido. En paralelo con las celdas de trabajo, se mantuvieron 2 celdas de control con medio DRF, para tener un indicio de que los medios de cultivo no fueron contaminados durante la preparación.

Al final del experimento los cupones fueron observados a través de microscopía confocal 3D, para observar la morfología del daño. En la figura 2.13 se muestra la evidencia de picado generado por los microorganismos.

2.2.2. Montaje B

Se realizó un montaje similar al del punto A. Sin embargo, el inóculo corresponde a un pool de bacterias sin identificar recolectado en campo, durante un monitoreo realizado por personal de la CIC. Durante 19 días la sonda fue expuesta al medio de cultivo inoculado y se llevaron a cabo mediciones de espectro de impedancia. Las condiciones de medición fueron las mismas del montaje A, así como todo el procedimiento de preparación de la celda. Para llevar a cabo un control de la presencia de microorganismos, se realizó un conteo de

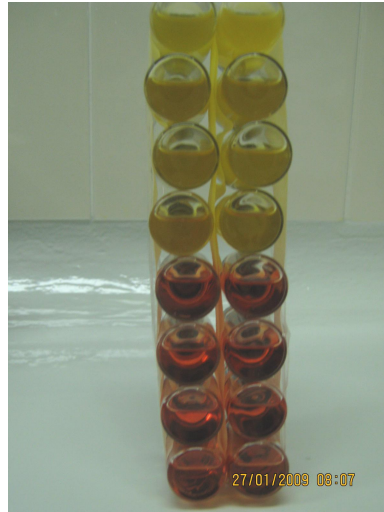


Figura 2.12: Viales para el conteo de BPA a través de MPN

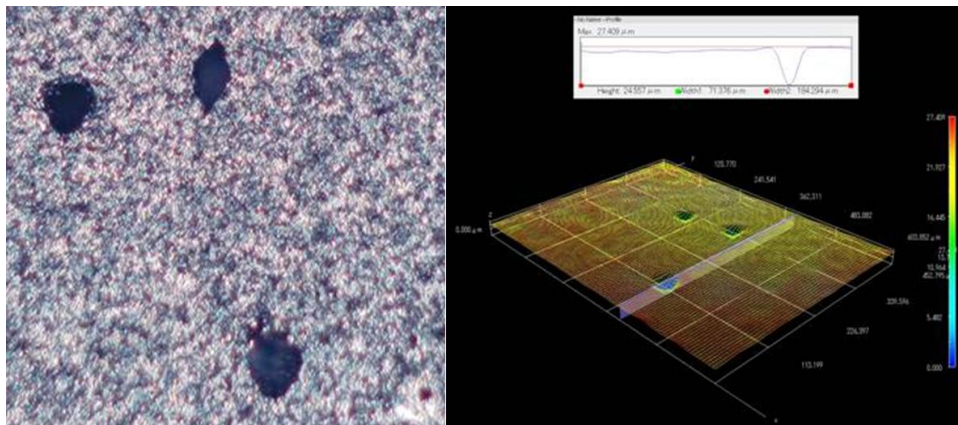


Figura 2.13: Evidencia de daño, observado a través de microscopía confocal 3D

bacterias planctónicas a través de la técnica MPN. En la figura 2.14 se muestra la cinética de los microorganismos.

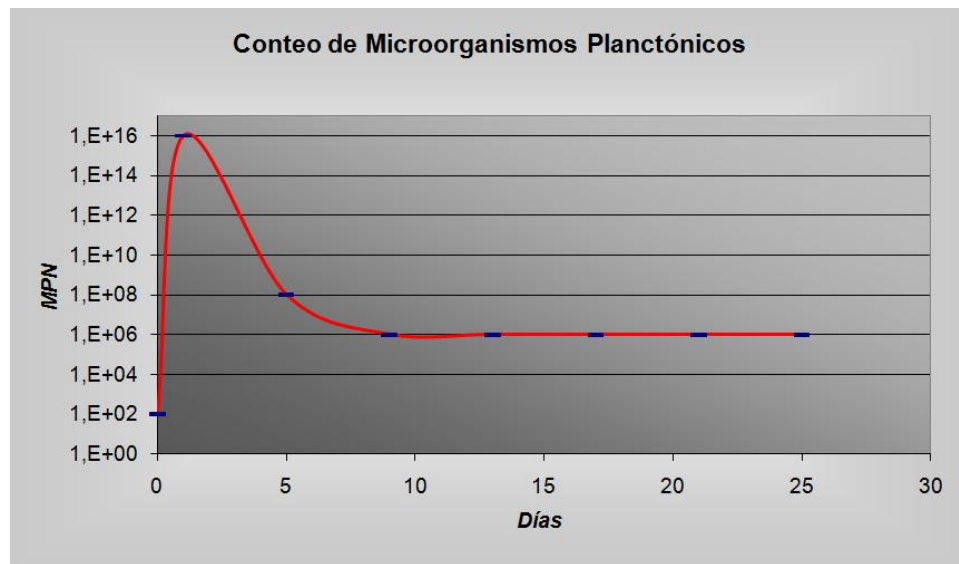


Figura 2.14: Estimación de microorganismos sésiles

Al final del experimento la sonda fue observada a través de un microscopio óptico para determinar la morfología del daño causado por los microorganismos. La figura 2.15 muestra la sonda después de los 19 días de exposición. Una vez terminada la prueba la sonda fue extraída de la celda y se secó con un paño limpio. Una vez seca, se llevó directamente a un microscopio óptico para observar el daño cualitativamente.

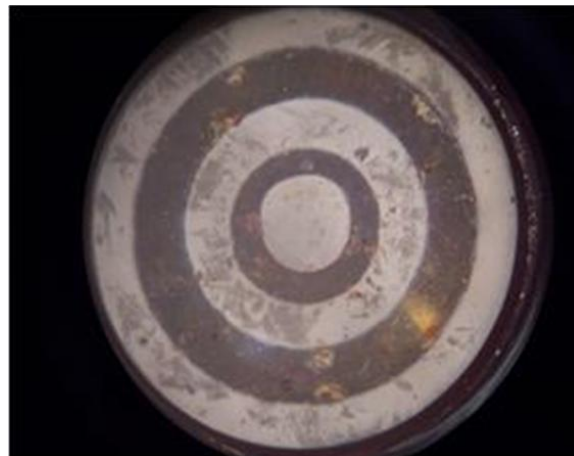


Figura 2.15: Sonda después de 19 días de exposición

En la figura 2.16 se muestra en detalle el daño ocurrido sobre uno de los electrodos. Allí se puede observar un deterioro en forma de porosidades, el cual es similar al reportado

por (Muñoz et al., 2008), durante la evaluación de la efectividad de bacteriofagos en la mitigación de la corrosión influenciada por microorganismos.



Figura 2.16: Detalle del daño causado por los microorganismos sobre los electrodos, la foto fue tomada inmediatamente la sonda fue extraída de la celda

2.3. Montaje con bacterias sulfato reductoras BSR

2.3.1. Montaje A

Se realizó el montaje de una celda anaeróbica con un cultivo selectivo para bacterias sulfato-reductoras de acuerdo al estándar NACE 0194-2004, sección (NACE, 2004c), Tabla 2.7. El montaje de la sonda fue el mismo utilizado para los experimentos con bacterias BPA, así como el procedimiento de esterilización y remoción de oxígeno. La celda fue inoculada con un pool de bacterias formado por *Desulfovibrio orizae* y *Desulfovibrio termitides*. El pool fue utilizado después de 36 horas de su preparación, para garantizar un inóculo que haya superado la fase de estabilización.

El tiempo de exposición fue planteado para 12 días debido a que teóricamente se espera una rata de crecimiento menor que el presentado por las BPA. Sin embargo, la alta producción de sulfuro de hierro y su precipitación restringió la prueba a 6 días ya que se formó un camino conductor entre los electrodos de medición. Durante los 6 días se tomaron espectros de impedancia eléctrica. El potencial aplicado fue de 20 mV, en un rango de frecuencia de 20mHz a 20kHz. De la misma manera que para el caso de la bacterias BPA, se llevó a cabo un conteo de microorganismos sésiles a través de la instalación de biocupones en celdas separadas. En la figura 2.17 se presenta el resultado del conteo realizado.

La figura 2.18 ilustra el cambio de coloración en los viales de conteo. El color negro indica la formación de sulfuro de hierro debido al metabolismo de los microorganismos

Cuadro 2.7: SRB broth composition

Compound	Quantity/L
Sodium lactate solution (60% -70%)	4mL
Yeast extract	1.0g
Ascorbic acid	0.1g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.2g
K ₂ HPO ₄	0.01g
Fe(SO ₄) ₂ (NH ₄) ₂ 6H ₂ O	0.2g
NaCl	10g

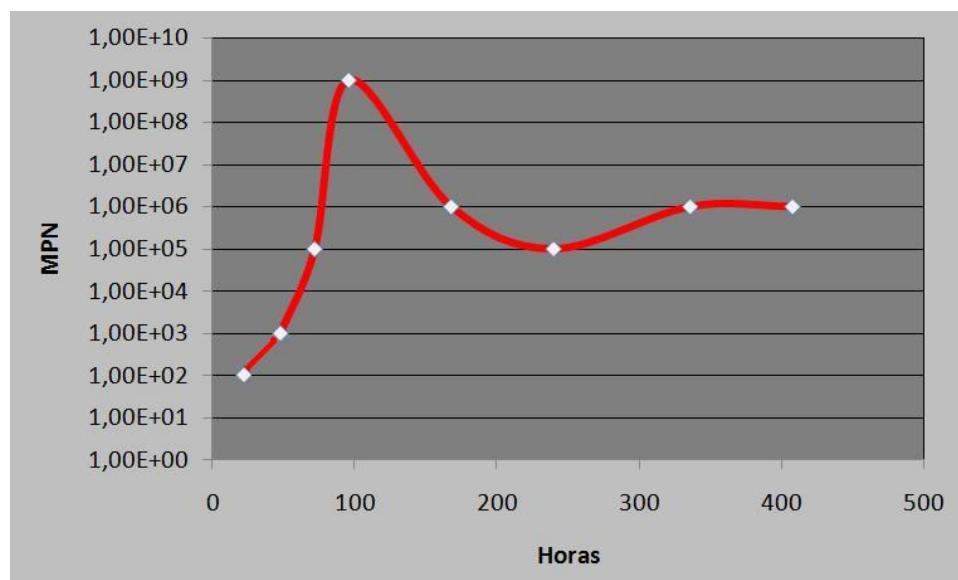


Figura 2.17: Estimación de microorganismos sésiles

sulfato-reductores. De igual manera que para los experimentos con BPA, se utilizaron celdas de control para tener un indicio de la esterilidad durante la preparación de los cultivos.

Al final del experimento, los biocupones fueron observados en el microscopio confocal 3D. En la figura 2.19, se presenta uno de los daños en forma de picado, debido a la influencia de los microorganismos.

2.3.2. Montaje B

Se realizó un montaje con un pool de bacterias BSR sin identificar recolectado en campo. La celda fue preparada con medio de cultivo de lactato de sodio tal como en el experimento A. Se planeó un tiempo de exposición alrededor de 6 días el cual fue prolongado, debido a que las bacterias no produjeron una cantidad significativa de sulfuro de hierro durante la

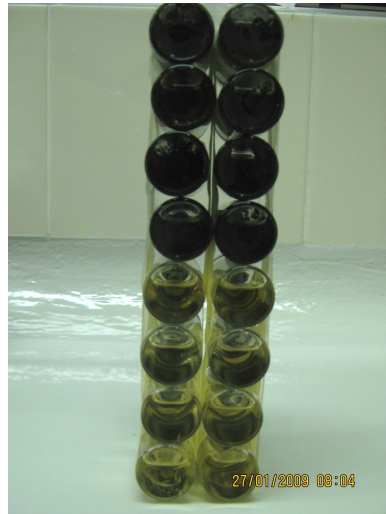


Figura 2.18: Viales para la estimación de microorganismos BSR por MPN

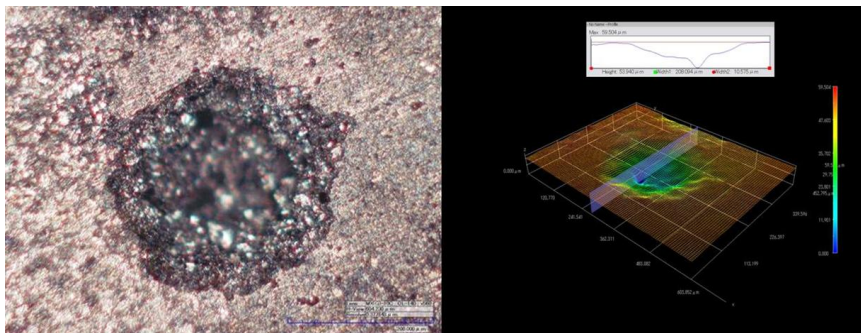


Figura 2.19: Evidencia de daño, observado a través de microscopía confocal 3D

exposición.

Los parámetros del barrido fueron los mismos que para los casos anteriores y un conteo de microorganismos planctónicos fue realizado a través de la técnica MPN. En la figura 2.20 se puede observar la estimación de la población de los microorganismos.

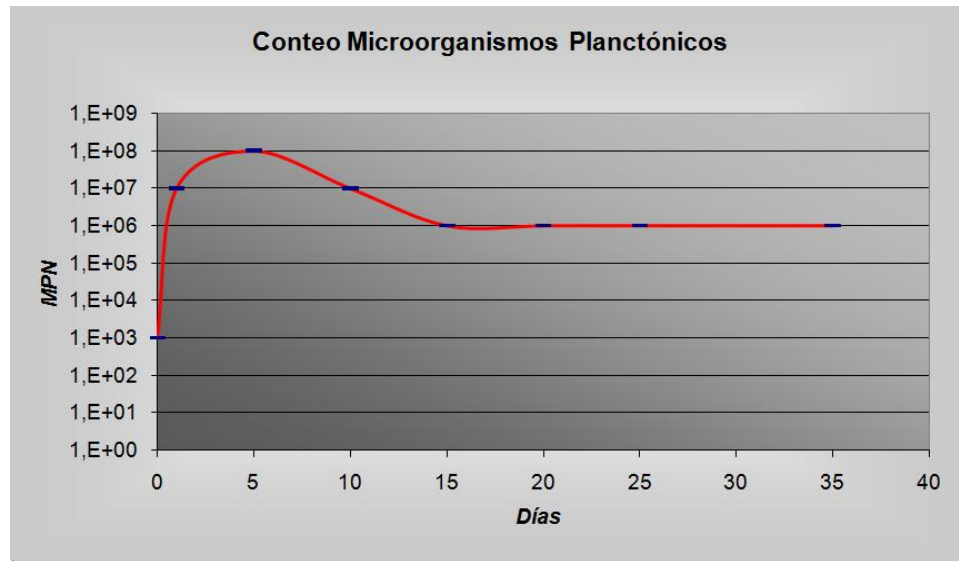


Figura 2.20: Estimación de microorganismos sésiles

Una vez finalizado el experimento la sonda fue observada con un microscopio óptico (siguiendo el mismo procedimiento que para la sonda para BPA), para estimar de manera cualitativa la morfología de daño. Como se puede observar en las figuras 2.21 y 2.22, el daño presentado tuvo una morfología de tipo generalizada, y no fue posible determinar un patron similar al obtenido en el experimento con BPA. Esta observación, así como el aspecto de la celda (turbio pero no oscuro), sugieren un comportamiento poco agresivo de los microorganismos ya que no fue evidente la formación de sulfuro de hierro, esto pudo llevar a una biopelícula incipiente o a la no formación de la misma.

2.4. Montaje con medio estéril

Se realizó el montaje de dos celdas con medio de cultivo estéril DRF y Lactato de Sodio siguiendo los procedimientos mencionados en las secciones anteriores. Durante 6 días se llevaron a cabo mediciones de espectro de impedancia eléctrica bajo las mismas condiciones de las celdas inoculadas. Estas mediciones fueron realizadas para evaluar el efecto de los componentes del medio sobre el proceso corrosivo del acero AISI SAE 1020.

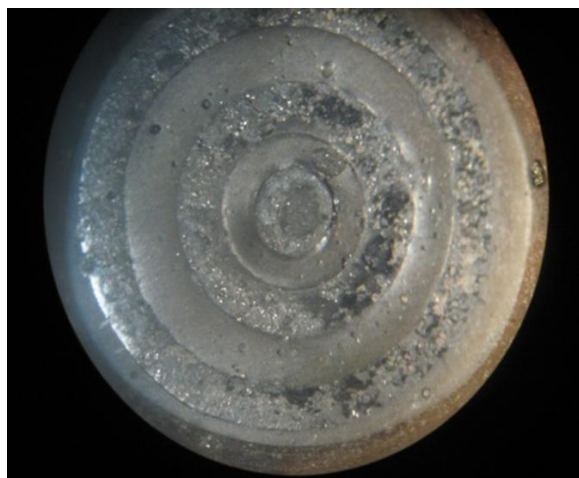


Figura 2.21: Sonda después de 35 días de exposición

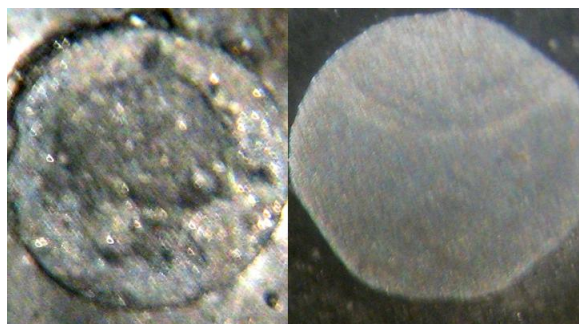


Figura 2.22: Detalle del daño cuasado sobre los electrodos

Capítulo 3

Análisis de resultados

3.1. Espectros de impedancia eléctrica y el modelo de Cole-Cole

El análisis de los espectros de impedancia, en esta investigación, se realizaron a través de la tangente de pérdidas, la cual fue definida en la sección 2 como la relación entre la energía disipada y la energía almacenada.

3.1.1. Espectros del medio de cultivo estéril para bacterias productoras de ácido DRF

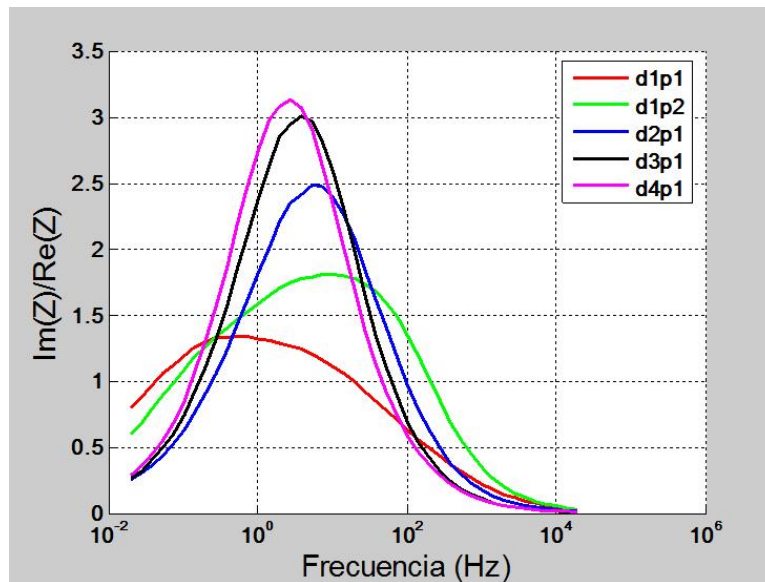


Figura 3.1: Espectros de impedancia medio estéril

Inicialmente el diagrama de tangente de pérdidas, indica la presencia de un tiempo de relajación predominante, pero altamente disperso en todo el rango de frecuencia (esto se puede observar a través del cambio en el ancho de la campana que se presenta. Un ancho más grande indica un medio más dispersivo, figura 3.1). Posteriormente, a medida que el tiempo de exposición aumenta, el sistema tiende a reducir este efecto, de modo que el sistema es menos dispersivo (McDonald, 1992).

Este comportamiento probablemente se debe al proceso de formación de una capa de óxido sobre el acero (Girault, 2004). Durante el primer día la capa no es compacta por lo cual se presenta una dispersión mayor. Una vez la capa se va haciendo más compacta, la dispersión disminuye y adicionalmente el tiempo de relajación tiende a desplazarse hacia baja frecuencia. En algunos casos la capa de óxido que se forma sobre los electrodos puede actuar como una capa pasivante disminuyendo su velocidad de corrosión (Kelly et al., 2002).

3.1.2. Espectros de medios inoculados con bacterias productoras de ácido BPA

- Montaje A: En la figura 3.2, se muestran algunos de los espectros adquiridos para el medio inoculado. La tangente de pérdidas, inicialmente se comporta de manera similar al medio estéril. A partir del segundo día, el pico tiende a ubicarse alrededor de 30Hz, permaneciendo en esta zona hasta el final del experimento. Por otra parte, se puede observar la presencia de más de un tiempo de relajación. Lo cual sería un indicativo de la presencia de la biopelícula en la superficie de los electrodos y probablemente el efecto de los microorganismos planctónicos cercanos a la superficie.

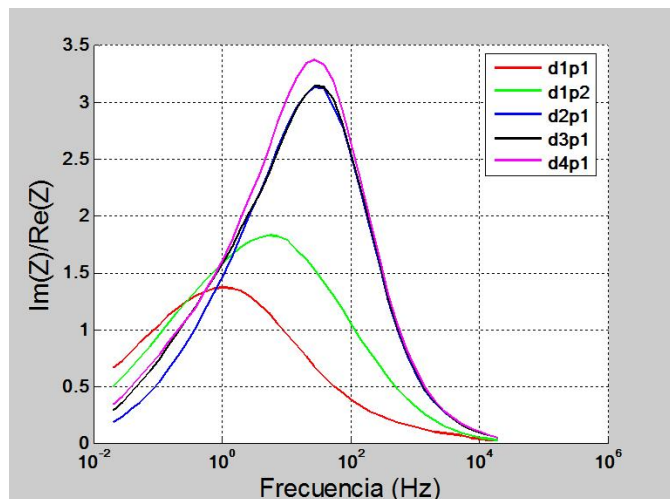


Figura 3.2: Espectros de impedancia medio inoculado BPA, montaje A

- Montaje B: En este montaje la impedancia presenta un comportamiento similar al

del montaje A. En primer lugar se presenta un tiempo de relajación predominante altamente dispersivo. Posteriormente, hacia el día 3 (figura 3.3), se empieza a notar un segundo tiempo de relajación, el cual va en aumento en el espectro del día 8 (figura 3.4). Este comportamiento se mantiene hasta el día 15 (figura 3.5), a partir del cual el pico de la tangente de pérdidas a baja frecuencia empieza a disminuir nuevamente. Estos cambios indicarían la interacción y la dinámica de la biopelícula, de los microorganismos planctónicos cercanos a la superficie, así como la presencia de productos de corrosión (González et al., 1998).

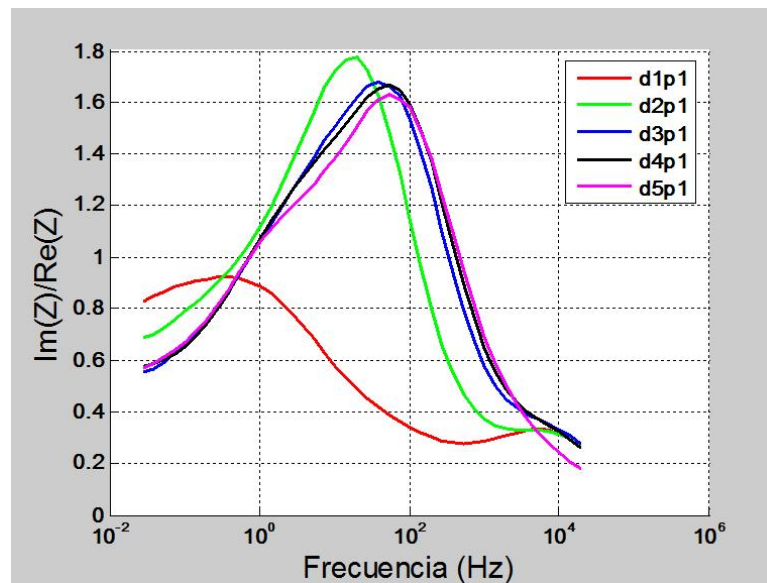


Figura 3.3: Espectros de impedancia medio inoculado BPA, montaje B

3.1.3. Espectros del medio de cultivo estéril para bacterias sulfato-reductoras (Lactato de sodio)

Se presenta un comportamiento similar al del medio de cultivo estéril para BPA. En las primeras pruebas los espectros presentan un tiempo de relajación con mayor dispersión. A medida que transcurre el tiempo, el sistema se hace menos dispersivo. Es decir que se forma una capa de óxido que se va compactando cada vez más. Los niveles de la magnitud de la impedancia varían levemente y los picos de la tangente de pérdidas, permanecen en frecuencias menores de 1Hz, figura 3.6.

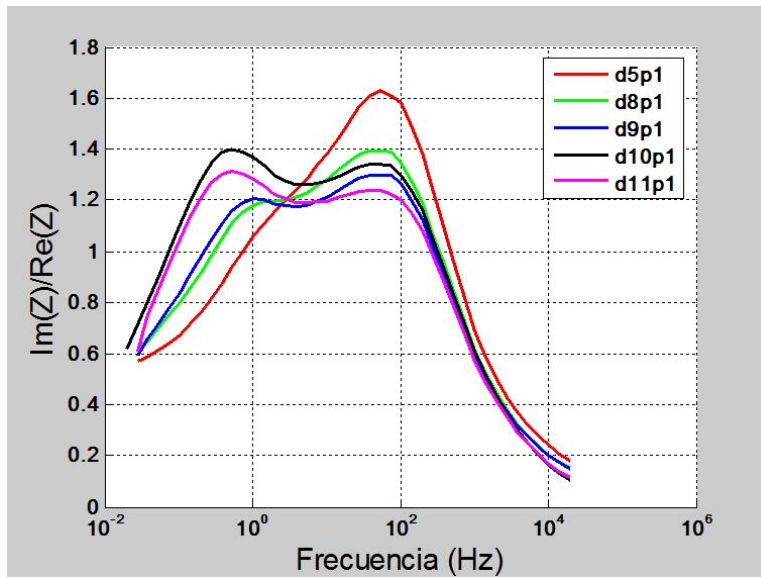


Figura 3.4: Espectros de impedancia medio inoculado BPA, montaje B

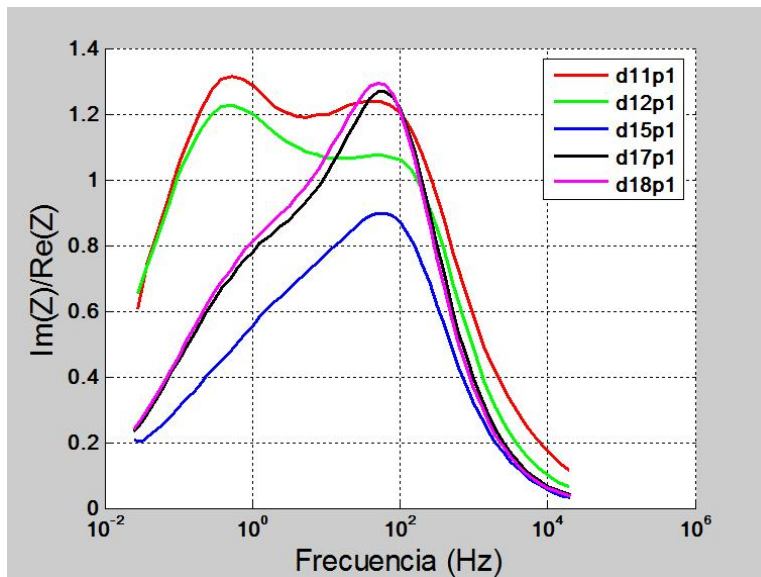


Figura 3.5: Espectros de impedancia medio inoculado BPA, montaje B

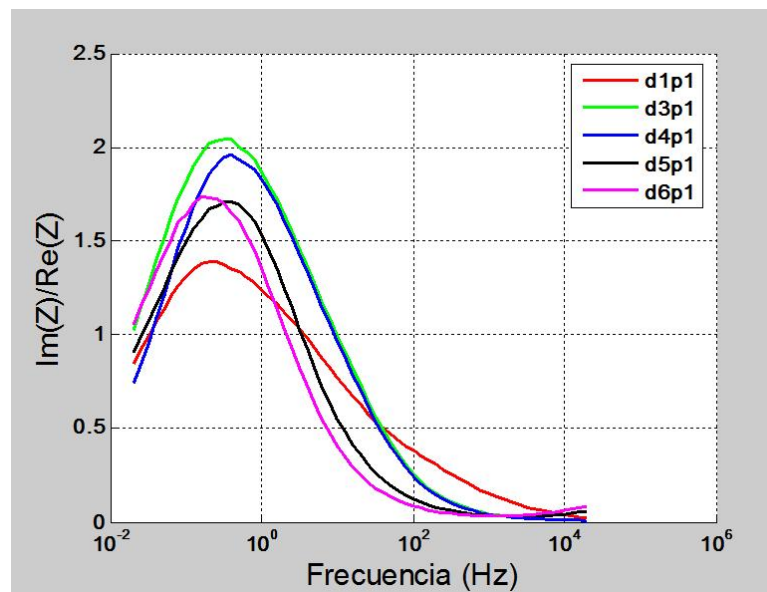


Figura 3.6: Espectros de impedancia medio esteril BSR, montaje A

3.1.4. Espectros de medios inoculados con bacterias sulfato-reductoras BSR

- Montaje A: En este montaje se presenta un comportamiento similar al de los medios inoculados por bacterias productoras de ácido BPA, figura 3.7. Para este caso los picos de la tangente de pérdidas comienzan alrededor de 10Hz y con una mayor dispersión de la distribución del tiempo de relajación. Al tercer día se presenta un segundo tiempo de relajación a muy baja frecuencia. Esto puede estar relacionado nuevamente con las interfaces entre el metal, la capa formada por productos de corrosión y la biopelícula, tal como se presentó con las bacterias BPA. Hacia el día 5, el comportamiento de baja frecuencia desaparece, lo que indicaría una influencia mayor de los microorganismos, alterando la capa de óxidos de la superficie del metal. Al sexto día el comportamiento de la sonda cambia drásticamente debido a la formación de sulfuro de hierro. Esto pudo constatararse con el cambio de coloración de la celda, la cual tomó un tono completamente negro. El sulfuro de hierro se precipitó sobre la sonda formando un camino conductor entre los electrodos. Por ello la tendencia de la impedancia pasó a ser similar al de una resistencia con magnitud constante.
- Montaje B: Este experimento presentó un comportamiento en el cual se observan entre uno y dos tiempos de relajación predominantes. En los días 1 al 6 se presenta la influencia leve de un tiempo de relajación en alta frecuencia, el cual desaparece con el tiempo, figuras 3.8 y 3.9. A diferencia de los otros montajes, no hubo una tendencia en los picos de la tangente de pérdidas, en función del tiempo de exposición. Inicialmente

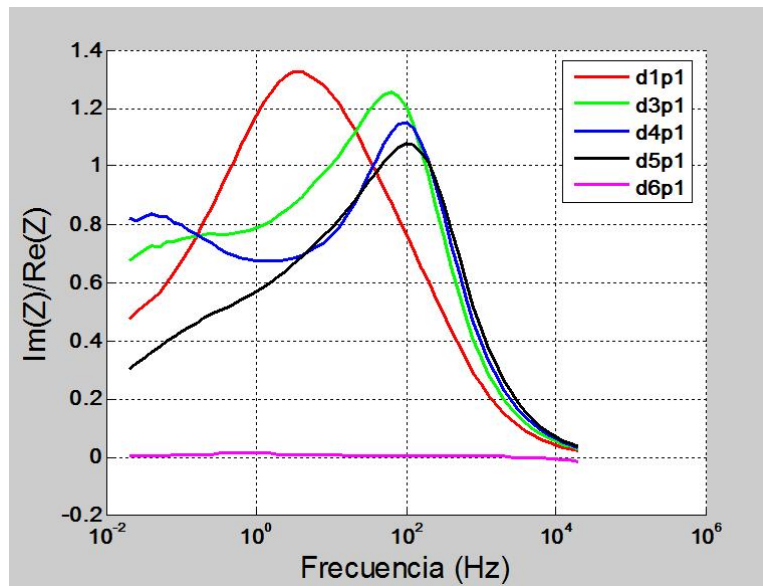


Figura 3.7: Espectros de impedancia medio inoculado BSR, montaje A

se presenta un aumento en la frecuencia del pico, posteriormente disminuye y se mantiene alrededor de 1Hz al día 7. De allí en adelante comienza a disminuir la frecuencia y sigue dicha tendencia hasta el final. En cuanto a la distribución del tiempo de relajación, se observa que el ancho disminuye entre los días 2 al 7 y a partir de este punto comienza a expandirse superando el ancho presentado en la primera prueba, entre los días 25 al 35. En este montaje se pudo comprobar el crecimiento de BSR a través de la técnica MPN, sin embargo, las concentraciones no fueron altas y no hubo formación evidente de sulfuro de hierro (no hubo coloración negra en el medio de cultivo) lo que hace suponer que el consorcio contenía otras especies que probablemente disminuyeron su agresividad.

3.1.5. Modelo de Cole-Cole

Los espectros medidos tanto para medio estéril como para medio inoculado sugieren la presencia de dos tiempos de relajación predominantes.

Para el medio estéril se tiene la formación de una capa de oxido, lo que lleva a la formación de una interfaz electrodo-capa de oxido y una interfaz capa de oxido medio electrolítico. Para el medio inoculado se presenta la formación de la biopelícula, presentando de esta manera una interfaz entre el electrodo y la biopelícula y una interfaz entre la biopelícula y el medio inoculado.

Este fenómeno puede describirse a través del modelo de Cole-Cole para dos dispersiones a través de la siguiente expresión:

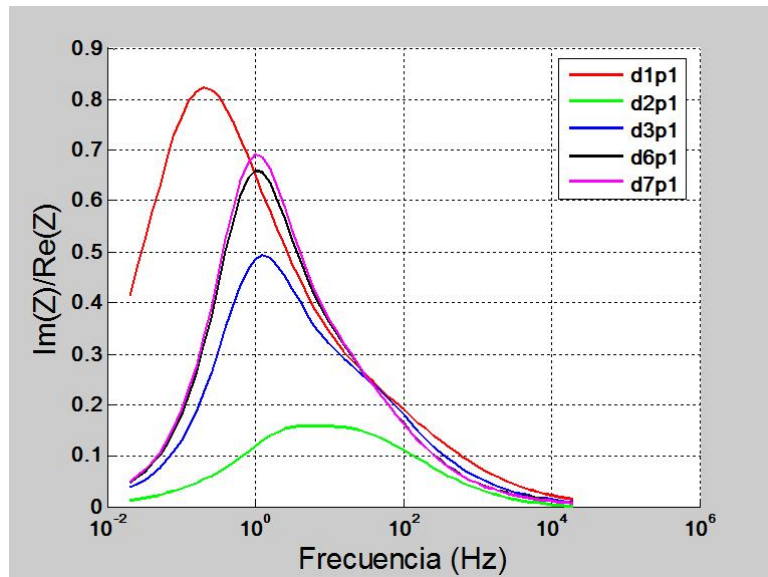


Figura 3.8: Espectros de impedancia medio inoculado BSR, montaje B

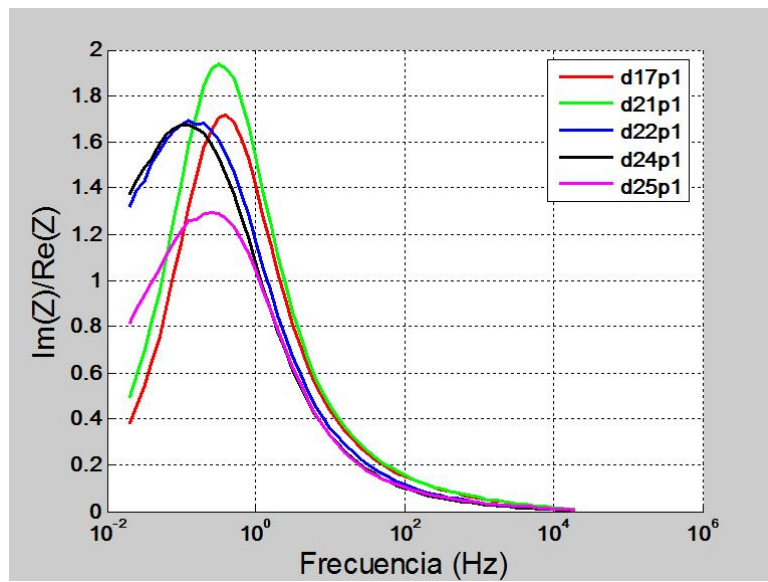


Figura 3.9: Espectros de impedancia medio inoculado BSR, montaje B

$$Z^*(j\omega) = Z_\infty + \frac{\Delta Z_1}{1 + (j\omega\tau_1)^{(1-\alpha_1)}} + \frac{\Delta Z_2}{1 + (j\omega\tau_2)^{(1-\alpha_2)}}$$

- Interpretación física del modelo para el medio estéril: Z_∞ corresponde a la resistencia del medio electrolítico, en este caso el medio de cultivo estéril. Los parámetros ΔZ_1 , τ_1 y α_1 se encuentran relacionados con la transferencia de carga entre la película de óxido y el medio, el tiempo de relajación (debido al comportamiento capacitivo de la interfaz entre la capa de óxido y el medio) y la dispersión del tiempo de relajación relacionado con la heterogeneidad en la interfaz, respectivamente. Los parámetros ΔZ_2 , τ_2 y α_2 representan el fenómeno en la interfaz metal-capla de óxido. ΔZ_2 está relacionado con la transferencia de carga del metal hacia la capa de óxido, τ_2 con el comportamiento capacitivo de la interfaz y α_2 con la heterogeneidad en esta interfaz.
- Interpretación física del modelo para el medio inoculado: nuevamente Z_∞ corresponde a la resistencia del medio, en este caso medio de cultivo inoculado. Los parámetros ΔZ_1 , τ_1 y α_1 corresponden a la interfaz entre el medio con bacterias planctónicas y la biopelícula. ΔZ_1 corresponde a la transferencia de carga de la biopelícula en contacto con el medio, τ_1 corresponde al comportamiento capacitivo de la interfaz y el parámetro α_1 está relacionado con la heterogeneidad de la interfaz de la biopelícula. ΔZ_2 , τ_2 y α_2 , modelan la interfaz entre el metal y la biopelícula. ΔZ representa la resistencia de transferencia de carga en la superficie del metal, el parámetro τ el tiempo de relajación debido al comportamiento capacitivo de la interfaz biopelícula-medio y α la heterogeneidad de la interfaz.

3.2. Ajustes al modelo de Cole-Cole

Los ajustes de los espectros se realizaron a través de una metodología que consiste en el uso algoritmos genéticos para el ajuste de los datos al modelo de Cole-Cole multi-dispersión a partir de la tangente de pérdidas y la parte real de los espectros. Adicionalmente a partir de los parámetros del modelo se calcula el parámetro T relacionado con el corrimiento de los máximos locales de la tangente de pérdidas. El error medio cuadrático RMSE es el parámetro de optimización utilizado por el algoritmo.

3.2.1. Bacterias productoras de ácido

Montaje A BPA

En la tabla 3.1 se presentan los parámetros obtenidos para el medio esteril con su respectivo error medio cuadrático RMSE.

Cuadro 3.1: Parámetros montaje BPA medio estéril

Tiempo	P. Size	Generations	$Z_{\infty}[\Omega]$	$\tau_1[s]$	$\Delta Z_1[\Omega]$	α_1	$\tau_2[s]$	$\Delta Z_2[\Omega]$	α_2	RMSE	E. time [s]
0	150	5000	78,6009	0,099094	328,4078	0,43875	17,0626	39884,3178	0,32177	0,0079251	33,7569
1	150	5000	70,0623	0,16297	2260,0961	0,24634	5,9175	71228,6607	0,24585	0,04196	33,6659
2	150	5000	79,3703	0,33881	3635,5105	0,13937	1,6051	22005,9714	0,17935	0,016724	33,9228
3	150	5000	83,4463	0,7976	12228,0157	0,13435	2,729	13505,9743	0,088398	0,012711	33,2008
4	150	5000	85,4343	0,2469	4,20E-06	0,23398	1,5846	24145,2704	0,12535	0,028179	34,2487
5	150	5000	83,0344	0,57753	974,3383	0,050127	2,2709	22530,5668	0,1344	0,015584	32,5661
6	150	5000	80,8172	0,19745	1,64E-06	0,26659	5,2206	34702,1856	0,14662	0,053827	33,1498

Cuadro 3.2: Parámetros Montaje A: BPA Inoculado

Tiempo	P. Size	Generations	$Z_{\infty}[\Omega]$	$\tau_1[s]$	$\Delta Z_1[\Omega]$	α_1	$\tau_2[s]$	$\Delta Z_2[\Omega]$	α_2	RMSE	E. time [s]
0	150	5000	307,3679	0,31139	306,0228	7,74E-05	10,5021	61070,5644	0,33217	3,211406917	0,095219051
1	150	5000	204,5808	0,21159	2759,5124	0,11134	4,9387	133474,6182	0,28546	4,726121272	0,202482435
2	150	5000	184,3727	0,092207	16837,4388	0,12681	1,0409	159013,249	0,14215	10,8451636	0,96070708
3	150	5000	187,2347	0,086443	17074,8894	0,11761	1,6481	238164,733	0,15135	11,56831669	0,606759299
4	150	5000	181,3289	0,14489	32797,3134	0,12504	2,2076	262275,1997	0,14091	6,901787563	0,452980612
5	150	5000	246,3143	0,25442	62255,0146	0,12775	3,3487	345226,4374	0,12784	3,930508608	0,298623346
6	150	5000	219,195	0,39731	87679,5975	0,12664	3,6223	340100,983	0,11957	2,51692633	0,276067692

En la tabla 3.2 se presentan los parámetros obtenidos para el medio inoculado con el consorcio de bacterias productoras de ácido.

A continuación se describen algunas relaciones entre los parámetros del medio estéril e inoculado.

- El parámetro Z_{∞} presenta un comportamiento similar para los dos casos, con un nivel de impedancia que varía entre los 200Ω y 300Ω aproximadamente. Las variaciones en este parámetro pueden ocurrir por cambios en el electrolito, por efectos inductivos y capacitivos en los conductores utilizados e interferencia electromagnética del entorno.
- El parámetro τ_1 presenta rangos similares para los dos casos. Sin embargo, la variación es levemente mayor para el medio inoculado, mostrando un máximo en 0.4 s y un mínimo alrededor de 0.075 s.
- ΔZ_1 presenta un comportamiento muy distinto para el caso estéril e inoculado. En el medio estéril se presenta un incremento en el primer día, para luego estabilizarse alrededor de los $10k\Omega$. Por su parte en el medio inoculado, este parámetro se mantuvo en aumento durante todo el experimento, superando los $85k\Omega$. El incremento en este parámetro indicaría una mayor oposición a la transferencia de carga debido a la formación de la biopelícula, probablemente provocada por las sustancias poliméricas extracelulares, los microorganismos y los productos de corrosión.
- α_1 presenta un comportamiento muy similar para los dos casos. En los dos medios este parámetro tiende a estabilizarse y su valor indica un medio muy heterogeneo, es

decir que tanto la interfaz de la capa de óxido - medio como biopelícula - medio son altamente heterogéneas.

- El tiempo de relajación de menor frecuencia τ_2 presenta un comportamiento muy similar para los dos medios, presentando una caída hasta el segundo día y estabilizándose durante el tiempo restante.
- ΔZ_2 presenta una tendencia muy similar a la de ΔZ_1 . La formación de la biopelícula produce un incremento en la oposición a la transferencia de carga. Este parámetro se puede asociar con la resistencia de polarización, la cual se puede asociar con la velocidad de corrosión del sistema. De acuerdo a los datos obtenidos, durante la formación temprana de la biopelícula, esta actúa como una capa protectora, alcanzando inclusive valores de impedancia mayores a los presentados por el medio estéril. El efecto protector de las biopelículas ha sido reportado por algunos investigadores (Mansfeld, 2007).
- El parámetro α_2 revela una alta heterogeneidad en la interfaz película - medio tanto para la formación de óxido como para la formación de biopelícula. El parámetro tiende a estabilizarse a partir del segundo día.
- Adicionalmente se calcularon los parámetros $Wm_\lambda = 1/T_\lambda$, de acuerdo a la metodología propuesta por MIRANDA-JAIMES-LOPEZ, figura 3.10. El parámetro Wm_λ es una aproximación a la frecuencia del pico máximo presentada por la tangente de pérdidas. El parámetro Wm_1 presenta comportamientos diferentes para los dos medios. En el medio estéril la frecuencia presenta un incremento hasta los 10 Hz hacia el día 2, de allí en adelante la frecuencia disminuye, permaneciendo por debajo de los 4 Hz. En cuanto al medio inoculado se presenta un incremento en la frecuencia superando los 20 Hz hasta el día 4 y manteniéndose por encima de los 10 Hz para los días 5 y 6. Este incremento en la frecuencia puede asociarse a los cambios en la disipación y el almacenamiento de energía del sistema causado por la adhesión y evolución de la biopelícula. El parámetro Wm_1 muestra una tendencia similar a la obtenida para el crecimiento de los microorganismos, presentando fases de crecimiento, estabilización y caída. Adicionalmente este parámetro responde de una manera muy distinta para los medios estéril e inoculado, lo cual indica que podría ser una herramienta para la clasificación y detección temprana de la formación de biopelículas, tal como se sugiere en MIRANDA-JAIMES-LOPEZ en cuanto al parámetro T.

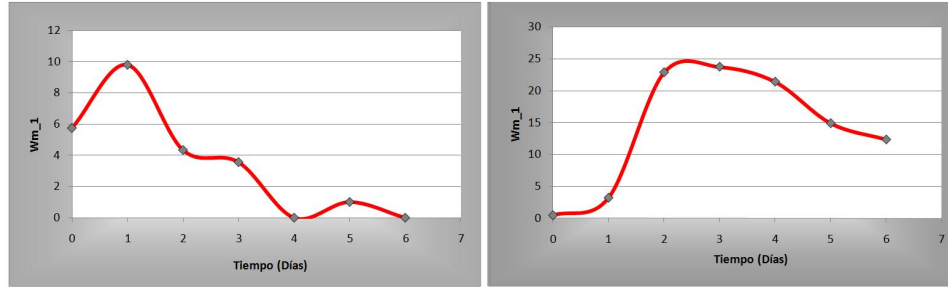


Figura 3.10: Wm 1, Izq: medio estéril, Der: medio Inoculado

Cuadro 3.3: Parámetros Montaje: B BPA Inoculado

Tiempo	P. Size	Generations	$Z_{\infty}[\Omega]$	$\tau_1[s]$	$\Delta Z_1[\Omega]$	α_1	$\tau_2[s]$	$\Delta Z_2[\Omega]$	α_2	RMSE	E. time [s]
1	150	5000	0,36943	0,0003735	195,8746	0,74719	19,3751	10557,8414	0,39645	0,011361	34,303
2	150	5000	112,0706	0,094244	3447,8529	0,086906	7,5474	69171,871	0,33748	0,010817	32,7002
3	150	5000	91,8129	0,12751	7219,4592	0,23999	4,4486	63790,2639	0,32207	0,022717	32,6317
4	150	5000	89,4709	0,20968	14037,4016	0,28924	6,0919	68732,3731	0,28883	0,025053	39,1458
5	150	5000	85,2642	0,050558	3599,9245	0,2275	2,9412	61395,7045	0,311	0,028966	39,2071
8	150	5000	85,455	0,014895	699,0744	0,12388	4,5247	70923,0983	0,34694	0,029403	41,535
9	150	5000	91,8557	0,01022	520,8716	0,12176	5,698	77284,1037	0,35543	0,052149	38,7548
10	150	5000	91,4031	0,016466	1158,3838	0,26233	7,7193	114312,1583	0,2906	0,031802	30,7704
11	150	5000	106,0144	0,019342	1534,1486	0,30565	6,39	98062,9623	0,28557	0,10065	32,9702
12	150	5000	169,3585	0,0089962	1131,9382	0,23883	7,6914	108948,7291	0,32105	0,07887	34,3807
15	150	5000	279,2474	0,011182	1660,488	0,22133	0,61255	12749,935	0,3697	0,075398	32,2117
17	150	5000	155,1435	0,013997	1574,0581	0,16051	0,98888	20192,6526	0,31173	0,059134	32,0256
18	150	5000	157,1359	0,016952	1682,0247	0,16633	1,0603	21306,2559	0,3034	0,031232	33,6978
19	150	5000	137,4111	0,045408	3277,0743	0,27236	1,199	9995,7801	0,33128	0,019042	33,7607

Montaje B BPA

Este montaje tuvo una duración mayor, tal como se describió en la sección 2. Los parámetros obtenidos a través del ajuste se presentan en la tabla 3.3 .

- Los comportamientos presentados por los parámetros son similares a los obtenidos en el montaje A. Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de exposición se observan otro tipo de tendencias. Para este experimento no se llevó a cabo un conteo de bacterias sésiles sino una estimación de la población planctónica, tal como se describió en la sección 2, por lo cual se desconoce la evolución real de estos microorganismos.
- El parámetro Wm_1 muestra un incremento, tal como ocurrió para el montaje A, hasta el quinto día. A partir de allí alcanza una fase estable y posteriormente vuelve a aumentar. Finalmente a partir de día 12 presenta una caída hasta el último día del experimento, figura 3.11. Este podría ser un indicio de una primera etapa de formación de la biopelícula, seguida de un nuevo incremento y luego una fase de caída probablemente debida a la muerte de los microorganismos dado que las fuentes de alimento fueron limitadas.

Cuadro 3.4: Parámetros montaje BSR Estéril

Tiempo	P. Size	Generations	$Z_{\infty}[\Omega]$	$\tau_1[s]$	$\Delta Z_1[\Omega]$	α_1	$\tau_2[s]$	$\Delta Z_2[\Omega]$	α_2	RMSE	E. time [s]
0	150	5000	80,4718	0,19156	361,2071	0,56582	15,573	20718,2514	0,27172	0,01009	43,647
0.5	150	5000	60,3087	0,14376	360,2756	0,50834	22,0114	28071,8323	0,25315	0,022158	41,6653
1	150	5000	85,55	0,21291	611,9052	0,49953	17,8792	36523,2215	0,23909	0,014934	41,5349
2	150	5000	88,1412	0,19249	642,0447	0,47858	12,4078	28581,4129	0,22369	0,020209	40,6409
3	150	5000	117,4618	0,18335	1,73E-06	0,055481	20,2492	46957,1494	0,2354	0,031968	40,5289
4	150	5000	118,4316	0,095754	183,2321	0,32391	8,0932	25848,8689	0,18733	0,0075693	41,437
5	150	5000	133,5922	0,158	9,73E-06	0,33762	12,6777	17479,6007	0,23611	0,023208	42,037
6	150	5000	172,6874	0,29534	12,4952	0,00080623	18,0454	20954,5149	0,22574	0,025891	44,7581

Cuadro 3.5: Parámetros Montaje: A BSR Inoculado

Tiempo	P. Size	Generations	$Z_{\infty}[\Omega]$	$\tau_1[s]$	$\Delta Z_1[\Omega]$	α_1	$\tau_2[s]$	$\Delta Z_2[\Omega]$	α_2	RMSE	E. time [s]
0	150	5000	145,0729	0,64746	7434,9191	0,26075	13,7692	35516,3082	0,39766	0,016707	39,5201
0.3	150	5000	150,663	0,50752	8607,3114	0,30809	14,6203	41553,5664	0,32043	0,013089	40,6664
0.6	150	5000	154,22	0,28485	5549,2916	0,29432	6,8803	27543,8759	0,30039	0,015633	40,6985
1	150	5000	158,361	0,27662	5063,0925	0,28545	9,2033	36051,7616	0,29379	0,018717	41,4399
3	150	5000	136,188	0,029504	2480,7246	0,21449	12,2662	50339,4156	0,35872	0,061903	41,2988
4	150	5000	137,5954	0,011706	1655,7996	0,17513	36,1246	63682,1067	0,40207	0,057428	42,0314
5	150	5000	134,6291	0,013234	1764,9872	0,22316	1,9108	13067,3911	0,38057	0,04917	43,3816
6	150	5000	8,9955	5,04E-08	1,9737	0,9508	0,19344	0,17954	0,062438	0,0030336	41,7883

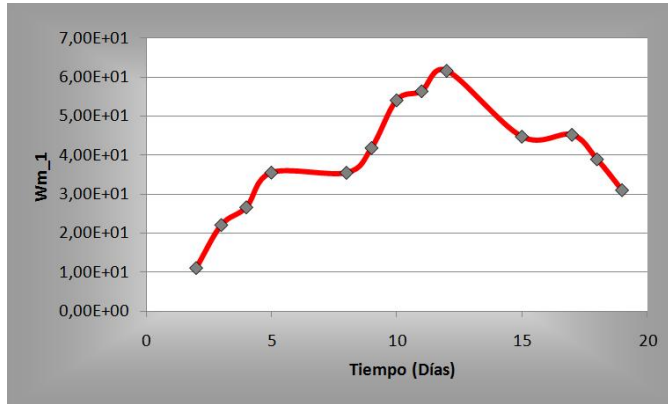


Figura 3.11: Wm1 , Montaje B

3.2.2. Bacterias Sulfato Reductoras

Montaje A BSR

En la tabla 3.4 se muestran los parámetros obtenidos para el medio estéril para BSR, Lactato de Sodio.

En la tabla 3.5 se presentan los parámetros del modelo de Cole-Cole, obtenidos para el medio inoculado con el pool de bacterias sulfato reductoras.

- En el medio estéril Z_{∞} aumenta progresivamente en función del tiempo de exposición.

Por el contrario en el medio inoculado la resistencia comienza en un nivel mayor pero va cayendo hasta finalmente llegar a 8.99Ω . Este comportamiento es el resultado de la formación de sulfuro de hierro, debido al metabolismo de los microorganismos.

- El tiempo de relajación de alta frecuencia τ_1 presenta un aumento para el medio estéril, mientras en el medio inoculado disminuye notablemente.
- El parámetro ΔZ_1 presenta una disminución en los dos casos. Sin embargo, el punto de partida es muy distinto. Esto podría ser ocasionado por los microorganismos planctónicos que comienzan a depositarse desde el comienzo del experimento. Posteriormente, a diferencia del efecto de las bacterias productoras de ácido, la biopelícula presenta una oposición a la transferencia de carga cada vez menor, lo cual puede ser propiciado por el metabolismo de las bacterias sulfato reductoras, dado que el sulfuro de hierro producido tiene una alta conductividad eléctrica.
- El parámetro α_1 presenta valores muy bajos para el medio estéril, indicando una interfaz heterogénea entre el óxido sobre el metal y el medio. Por su parte el medio inoculado presenta un comportamiento cada vez más heterogéneo.
- τ_2 no presenta una tendencia definida para ninguno de los dos medios. En la mayoría de las pruebas el tiempo se encuentra entre los 10 y 15 Hz.
- ΔZ_2 presenta un comportamiento oscilante para el medio estéril con un máximo de 46957 para el día 3 y un mínimo de 17479 para el día 5. En el medio inoculado la impedancia presenta un aumento hasta el cuarto día, a partir del cual disminuye notablemente, nuevamente por el efecto metabólico de las BSR.
- El comportamiento del parámetro α_2 es muy similar al de α_1 , reflejando la heterogeneidad en la interfaz metal-biopelícula y metal-capa de óxido. Nuevamente el sulfuro de hierro cambia completamente el comportamiento para el día 6 del medio inoculado, sin embargo, en este caso presenta un comportamiento aún más heterogéneo.
- Wm_1 para el medio estéril permanece por debajo de los 10 Hz, mientras que en el medio inoculado hay un aumento durante la formación de la biopelícula, figura 3.12. Esto indicaría que hay un cambio en la relación entre la energía almacenada y disipada en el sistema estimulado por la biopelícula, por lo cual el pico de la tangente de pérdidas se presenta a una mayor frecuencia. Al sexto día este comportamiento desaparece debido a la gran cantidad de sulfuro de hierro producido. Estas observaciones permiten determinar una marcada relación entre el parámetro Wm_1 y el crecimiento de los microorganismos.

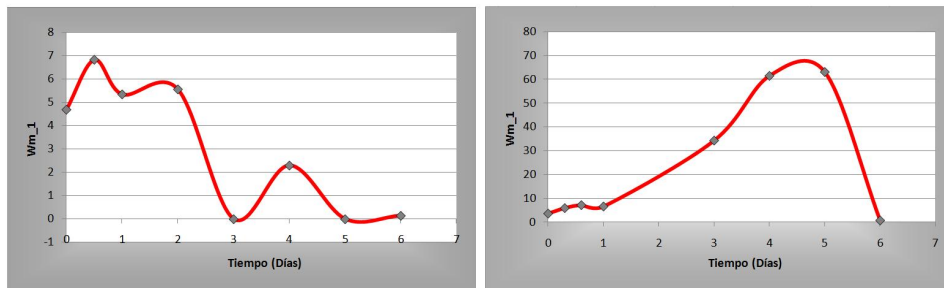


Figura 3.12: Wm_1 , Izq: medio estéril, Der: medio Inoculado

Cuadro 3.6: Parámetros Montaje: B BSR Inoculado

Tiempo	P. Size	Generations	$Z_{\infty}[\Omega]$	$\tau_1[s]$	$\Delta Z_1[\Omega]$	α_1	$\tau_2[s]$	$\Delta Z_2[\Omega]$	α_2	RMSE	E. time [s]
0	150	5000	149.3523	0.02312	203.2618	0.51471	4.6448	3539.4439	0.27587	0.0014877	40.4608
0.3	150	5000	145.0313	0.010781	128.5892	0.49982	3.287	3010.7351	0.28969	0.0061062	41.3873
0.6	500	5000	138.3157	2.1387	1668.0453	0.19203	27.3199	1861.7828	0.62629	0.011379	40.8871
1	150	5000	132.8264	0.12382	247.2815	0.61885	2.2255	2247.61	0.2539	0.023614	42.8264
2	500	5000	88.7714	0.011663	72.4698	0.3412	0.36893	313.6606	0.17559	0.0062771	40.2211
3	500	5000	97.9174	0.010124	95.8831	0.37327	0.27484	344.3466	0.12106	0.0038666	40.5037
6	150	5000	111.1362	0.017827	119.1914	0.38492	0.36486	578.9528	0.081451	0.0023392	42.0314
7	500	5000	114.2868	0.019462	124.5694	0.39599	0.37867	638.7166	0.080507	0.003687	41.4243
8	150	5000	116.2299	0.016811	116.7706	0.3815	0.39262	704.0155	0.086995	0.0088234	42.3774
9	150	5000	133.302	0.43768	954.8135	0.26378	33.8441	1.27E-10	0.066031	0.014459	42.8255
10	150	5000	134.2861	0.014579	123.9208	0.37423	0.42196	958.1061	0.096185	0.020794	42.9173
13	500	5000	119.5374	0.016103	71.9074	0.39709	0.72165	878.8451	0.17992	0.02286	42.898
14	150	5000	122.026	0.012763	80.6432	0.2901	2.6036	4056.5656	0.11917	0.021714	44.1007
15	150	5000	127.4491	0.1043	185.2763	0.52785	5.1472	7047.2247	0.10764	0.026919	43.3859
16	150	5000	151.901	0.0073505	57.0199	0.38422	15.3425	17874.8125	0.17948	0.111103	43.254
17	150	5000	146.8458	0.29159	276.2399	0.62546	3.0412	7413.9126	0.10824	0.004388	41.8029
21	150	5000	159.99	0.0060092	75.3377	0.24001	4.3347	11210.5453	0.13089	0.0057581	42.7468
22	150	5000	162.932	0.14134	85.0267	0.79598	32.6981	28062.9732	0.23752	0.053267	41.8746
24	500	5000	171.3473	3.0886	116.2846	0.80282	39.4434	28533.5545	0.2392	0.11025	41.4789
25	150	5000	218.56	0.15226	3.88E-07	0.25885	13.1635	12991.9792	0.2769	0.0016375	41.8661
28	150	5000	181.1744	0.17736	0.00011188	0.33236	21.6601	17724.0983	0.24785	0.00094895	42.6859
29	500	5000	190.8083	5.6968	5003.4039	0.25959	36.557	65414.8232	8.13E-07	0.0029067	41.4138
31	500	5000	198.7861	6.2824	5814.2342	0.26552	38.1409	76911.1974	3.51E-06	0.0010923	42.4615
35	500	5000	188.4846	4.7283	4235.7563	0.27503	35.3841	74959.1801	5.74E-08	0.043265	41.4523

Montaje B BSR

En la tabla 3.6 se presentan los parámetros obtenidos para este experimento.

El comportamiento presentado por estos parámetros difiere de los obtenidos para los demás experimentos. De acuerdo a la evolución de ΔZ_2 la tasa de deterioro del material disminuye al final del experimento. En cuanto a Wm_1 se observan oscilaciones durante todo el tiempo de exposición, 3.13. Esto puede ser provocado por una baja agresividad del consorcio utilizado, del cual se desconocía su composición. La técnica MPN presentó resultados positivos para presencia de microorganismos, sin embargo, el medio contenido en la celda únicamente se tornó levemente turbio. Adicionalmente el daño ocasionado sobre los

electrodos tuvo una tendencia a ser generalizada. Probablemente el contenido del consorcio tenía otros microorganismos o sustancias que no permitieron la acción de su metabolismo y el desarrollo de una biopelícula.

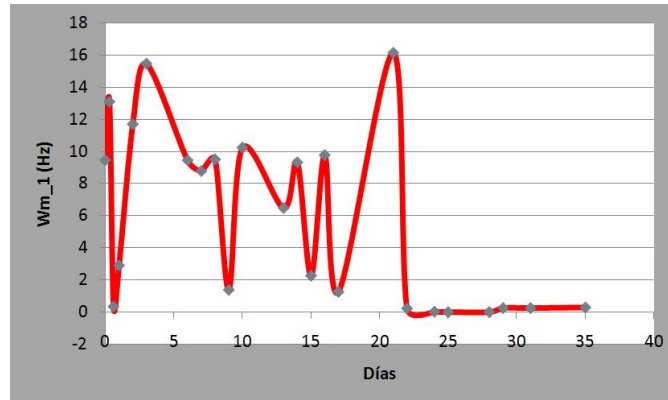


Figura 3.13: Wm_1 , Izq: medio estéril, Der: medio Inoculado

3.3. Análisis de la capacidad discriminadora del parámetro Wm

De acuerdo a las observaciones realizadas, el parámetro Wm_1 presenta una marcada correlación con el crecimiento bacteriano, tal como se puede apreciar en las figuras 3.14 y 3.15.

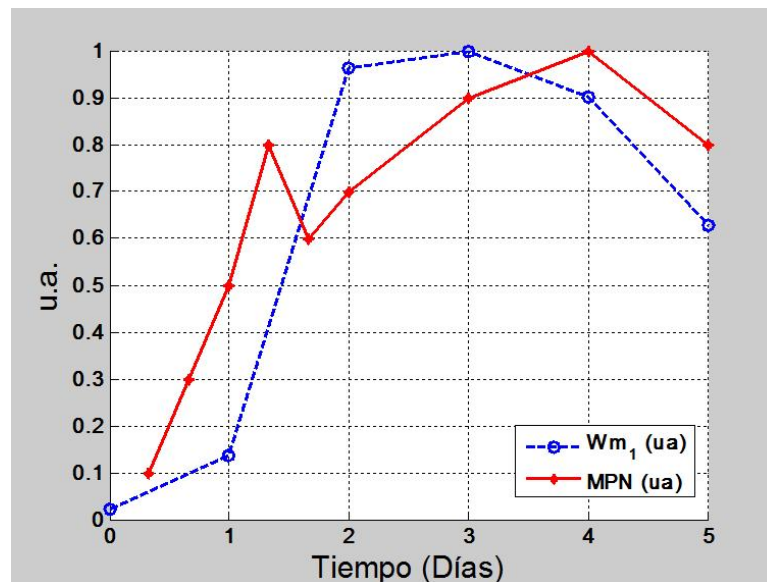


Figura 3.14: Relación entre los parámetros Wm_1 el conteo por MPN, BPA

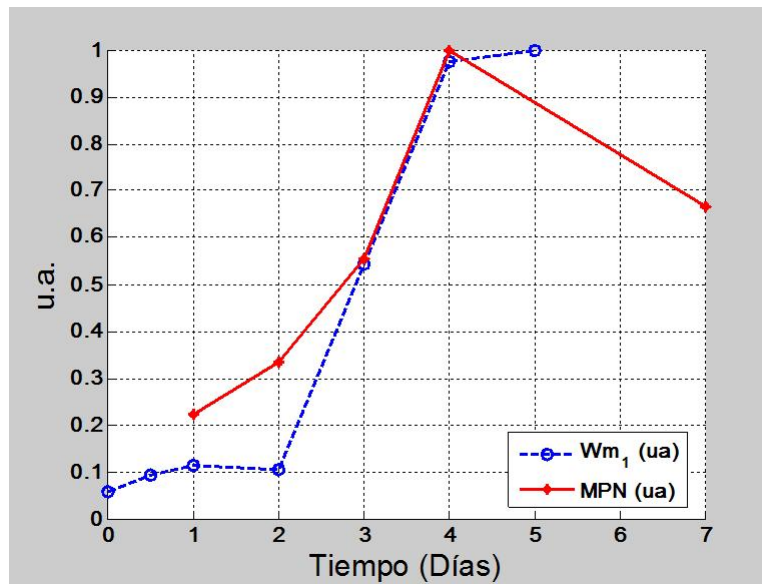


Figura 3.15: Relación entre los parámetros Wm_1 el conteo por MPN, BSR

Con el fin de determinar en que grado el parámetro Wm_1 puede ser una herramienta confiable para la detección temprana de la formación de una biopelícula sobre el acero al carbono, se realizó un análisis a través de curvas ROC (Receiver Operating Characteristic). Las curvas ROC son una herramienta estadística que permite la evaluación de la exactitud de las predicciones de un sistema o un modelo (Gönen, 2007). Una curva ROC presenta una relación entre la sensibilidad y la especificidad de la técnica o del modelo (Lasko et al., 2005). La sensibilidad se refiere a la probabilidad que presenta la prueba para dar un resultado positivo cuando realmente lo es, y se define como:

$$SN = \frac{TP}{TP + FN}$$

donde SN es la sensibilidad, TP los verdaderos positivos y FN los falsos negativos. La sensibilidad solo depende de la población positiva.

Por su parte, la especificidad es la probabilidad de obtener un resultado negativo, cuando realmente lo es, y se define como:

$$SP = \frac{TN}{TN + FP}$$

donde SP es la especificidad, TN los verdaderos negativos y FP los falsos positivos. La especificidad solo depende de la población negativa.

3.3.1. Curvas ROC para BPA

Para llevar a cabo el análisis, se tomaron los valores de Wm_1 del medio estéril como resultados negativos y los del medio inoculado como resultados positivos. En la figura 3.16, se puede observar la curva obtenida la cual presentó un área de 0.7143 con una varianza de 0.0119.

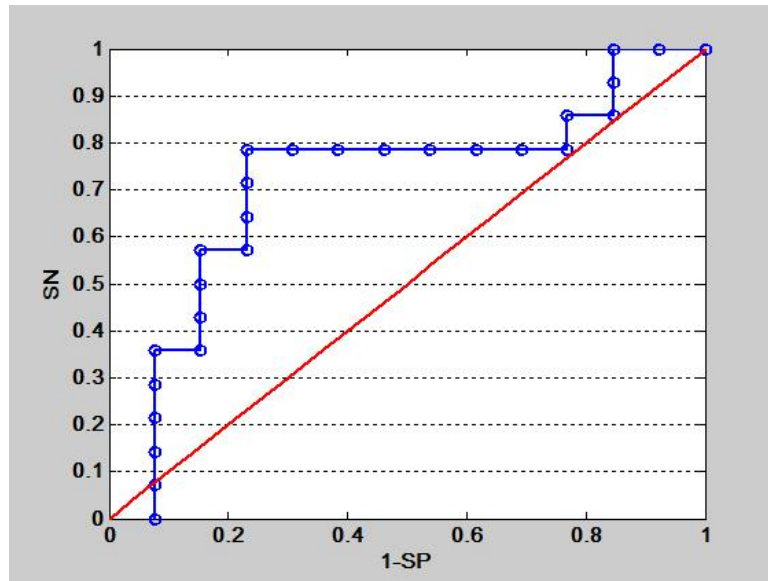


Figura 3.16: Curva ROC BPA, asumiendo respuesta instantánea

Esta curva se encuentra por encima de la diagonal (curva en color rojo), la cual representa un comportamiento aleatorio. El área obtenida indica que existe una probabilidad de 0.7143 de que un valor positivo escogido al azar sea clasificado como positivo. Además indicaría una sensibilidad promedio de 0.7143 para todas las especificidades y una especificidad promedio para todas las sensibilidades (Lasko et al., 2005).

La estimación de la población que se llevo a cabo indica una fase de crecimiento hasta las 96 horas. Para las 48 horas la población ha alcanzado el 60% del valor máximo de todo el experimento. Ahora bien, si tomamos los resultados de las primeras 48 horas como negativos la curva ROC obtenida, figura 3.17, presenta un área de 0.8765 con una varianza de 0.005, lo cual indica un incremento en la capacidad discriminatoria del modelo aumentando un 22% sobre el caso anterior.

En las tablas 3.7 y 3.8 se presentan los datos utilizados para el cálculo de la curva ROC.

3.3.2. Curvas ROC para BSR

Siguiendo el mismo análisis realizado para las bacterias BPA, se obtuvo una primera curva ROC, figura 3.18, tomando todos los valores obtenidos de Wm_1 para el medio

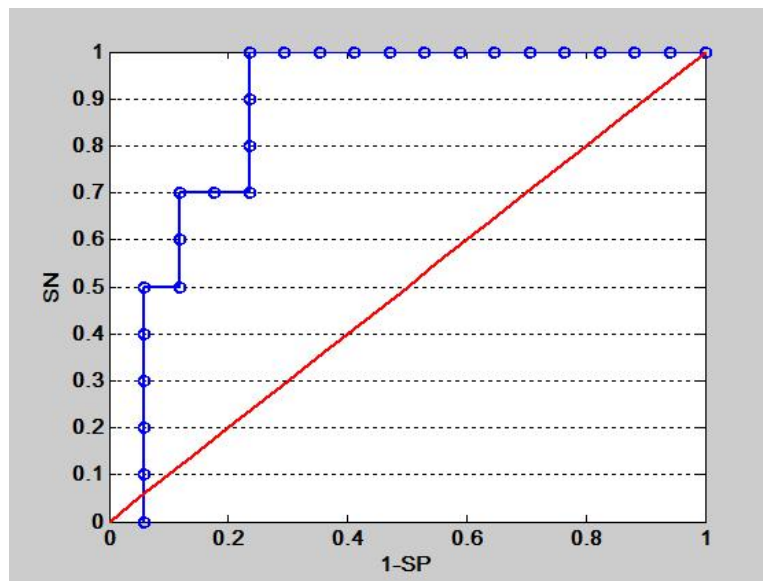


Figura 3.17: Curva ROC BPA

Cuadro 3.7: Parámetros Negativos para curva ROC, BPA

Wm_1 Negativos
5.74
9.79
4.33
3.56
1.09E-05
1.01
4.59E-06
4.86
30.04
6.79
4.39
4.61
4.17

Cuadro 3.8: Parámetros Positivos para curva ROC, BPA

Wm_1 Positivos
0.51
3.25
22.89
23.75
21.42
14.91
12.37
0.56
9.01
9.76
9.05
6.71
2.51
5.83

inoculado como positivos.

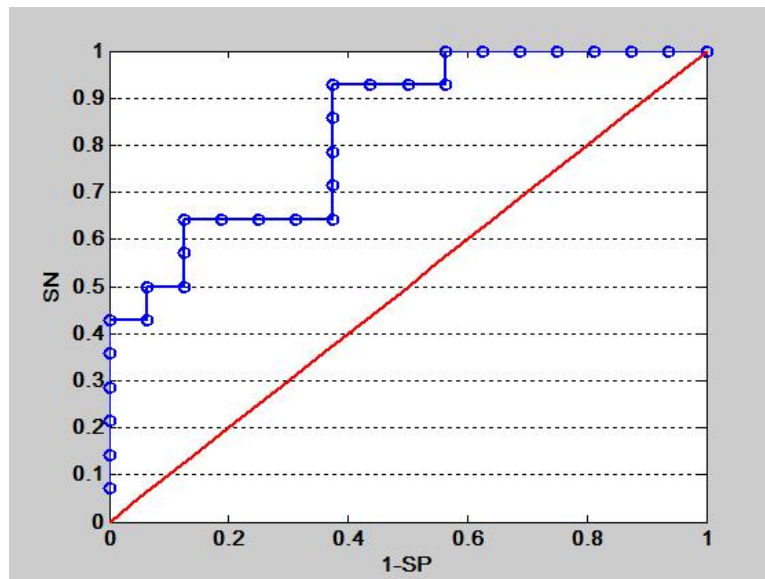


Figura 3.18: Curva ROC BSR, asumiendo respuesta instantánea

El área bajo la curva para este caso es de 0.8304 con una varianza de 0.0055. Esto revela una capacidad discriminatoria mayor a la obtenida para el primer caso de BPA y muy cercana al segundo.

Al observar nuevamente la estimación de la población bacteriana se puede encontrar que alcanza un 60 % del máximo valor hacia las 72 horas. Si asumimos los valores obtenidos antes de las 72 horas como resultados negativos, el modelo presenta un mejor comportamiento

aumentando la probabilidad de dar un diagnóstico correcto. En la figura 3.19, se presenta la curva obtenida, la cual tiene un área de 0.9261 con una varianza de 0.0036.

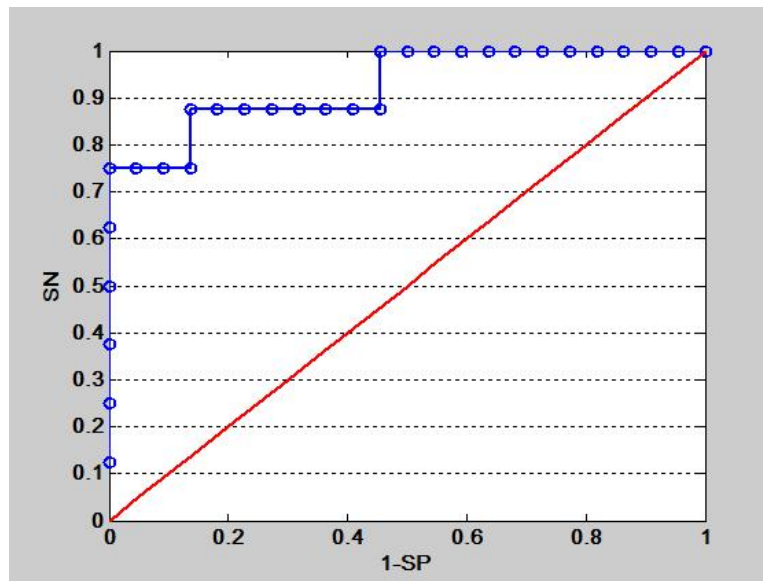


Figura 3.19: Curva ROC BSR

En las tablas 3.9 y 3.10 se presentan los datos utilizados para el cálculo de la curva ROC.

Cuadro 3.9: Parámetros Negativos para curva ROC, BSR

Wm_1 Negativos
4.68
6.82
5.34
5.554
6.20E-05
2.29
4.125E-06
0.14
5.01
3.34
2.20
10.12
1.99
1.10
0.69
0.69

Cuadro 3.10: Parámetros Positivos para curva ROC, BSR

Wm_1 Positivos
3.52
5.83
7.07
6.49
34.22
61.42
63.02
2.04
3.84
3.99
3.59
15.64
20.46
23.46

Capítulo 4

Conclusiones

4.1. Conclusiones

- Se diseñó e implementó una sonda de medición de dos electrodos para la detección temprana de biocorrosión basada en la forma de un cupón para muestreo de biopelículas. Dicha sonda evita los efectos de distorsión del campo eléctrico a través de un sistema tipo rasante. El método de medición de impedancia de la sonda fue el bipolar, el cual permite obtener la información de los dos electrodos y por ende maximizar el área de sensado.
- El modelo de Cole-Cole permite la representación del comportamiento del sistema metal-biopelícula-medio, el cual presentó una mejor descripción con dos dispersiones. El error medio cuadrático obtenido para todos los espectros reflejó un alto grado de ajuste. En el apéndice A se presentan algunos de los espectros ajustados.
- A partir de los parámetros obtenidos es posible describir el fenómeno, desde los cambios en el medio, la formación de capas y sus interacciones. Con base en el parámetro ΔZ_2 del modelo de Cole-Cole se puede determinar la tendencia del sistema a la corrosión. Incluso el modelo permite fácilmente la selección adecuada de un circuito equivalente a través del cual se pueda encontrar la resistencia de transferencia de carga y de esta manera conociendo las pendientes Tafel calcular la velocidad de corrosión.
- Con base en el comportamiento del parámetro ΔZ_2 , se puede concluir que la formación de la biopelícula no implica directamente un aumento en la velocidad de corrosión de manera instantánea. En los experimentos con BPA se pudo observar un aumento de este parámetro para el montaje A. En el montaje B se presentó un aumento y posteriormente una caída, lo cual indicaría una protección inicial del

material durante la adaptación del consorcio a la superficie. Una vez los microorganismos se estabilizan, comienzan a corroer el material. Para el caso de las BSR este parámetro permaneció constante en el momento inicial para disminuir con el tiempo. La disminución para este tipo de microorganismos ocurrió en menor tiempo, lo cual indicó un efecto más agresivo al presentado por la productoras de ácido.

- El parámetro Wm_1 representa una aproximación al pico máximo de la tangente de pérdidas, el cual da un índice del comportamiento capacitivo del sistema. Este se ve afectado por la formación de la biopelícula dado que genera una nueva interfaz sobre la superficie del metal. Esto trae como consecuencia un efecto capacitivo que varía con el tiempo. Las tendencias presentadas por este parámetro tuvieron una marcada correlación en su comportamiento con la estimación del crecimiento bacteriano sobre el metal. Por tanto Wm_1 permitiría el seguimiento de la formación de la biopelícula y la detección temprana de la biocorrosión.
- El análisis por curvas ROC para determinar la capacidad discriminatoria del parámetro Wm_1 arrojó unos resultados que sugieren una alta probabilidad de acierto (probabilidad > 0.7143). Al considerar los datos de las horas iniciales (fase de adaptación del consorcio a nuevo medio) el área bajo la curva aumentó, mostrando la probabilidad de acierto por encima de 0.8.
- Para determinar el valor límite del parámetro Wm_1 , a partir del cual se pueda efectuar la selección con la mayor sensibilidad y especificidad, se requieren un mayor número de experimentos. Adicionalmente, un estudio con otras especies y medios de cultivo, así como evaluaciones a nivel de campo, pueden llevar a una mejor determinación de la capacidad discriminatoria de este parámetro.
- El desarrollo de esta investigación llevó a la implementación de herramientas, orientadas a la aplicación de técnicas eléctricas y electroquímicas en campo. Dentro de estas herramientas se encuentran un sistema electrónico para la medición de impedancia, un sistema para la medición de ruido electroquímico y software para la adquisición y procesamiento de las señales. En los apéndices B, C y D se presentan estos desarrollos.

Bibliografía

- D. G. Allison. The Biofilm Matrix. *Biofouling*, 19:139–150, 2003.
- S. Axelsen y T. Rogne. Do Microorganism ‘eat’ metal? *SINTEF Materials Technology, Microbiologically Influenced corrosion in industrial materials*, Contract No BBRT-CT98-5084, 2002.
- Robert Baboian. *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*. ASTM International, 1995.
- E. Barsoukov y J.R. MacDonald. *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications*. Wiley Interscience, 2005.
- D. A. Bayliss y D. H. Deacon. *Steelwork Corrosion Control*. Spon Press, 2002.
- I. Beech y C. Gaylarde. Recent Advances in the Study of Biocorrosion, an Overview. *Revista de Microbiología*, 30:177–190, 1999.
- Adrian W. Bott. Practical Problems in Voltammetry 3: Reference Electrodes for Voltammetry. *Current Separations*, 14, 1995.
- C.O. Briceño y L. Rodríguez. *Química Orgánica-Inorgánica*. Fondo Educativo Panamericano, 1999.
- M.C. Brujis, L.P. Venhuis, H.A. Jenner, D.G. Daniels, y G.J. Licina. Biocide Optimization using an Online Biofilm Monitor. *Journal of Power Plant Chemistry*, 2001.
- Caproco. *Biofilm Probe Retrievable*. Internal Corrosion Monitoring Specialists, <http://www.caproco.com>.
- J. Duan, X. Zhang S. Wu, G. Huang, M. Du, y B Hou. Corrosion of Carbon Steel Influenced By Anaerobic Biofilm in Natural Sea Water. *Electrochimica Acta*, 54:22–28, 2008.
- C. Dumas, R. Basseguy, y A. Bergel. Electrochemical Activity of Geobacter Sulfurreducens Biofilms on Stainless Steel Anodes. *Electrochimica Acta*, 53:5235–5241, 2008.

- J.A. Edminister. *Electromagnetismo*. McGraw Hill, 1992.
- H. Girault. *Analytical and Physical Electrochemistry, Chap 9*. EFPL Press, 2004.
- Mithat Gönen. *Analyzing Receiver Operating Characteristic Curves with SAS*. SAS Press Series, 2007.
- J.E. González, F.J. Santana, y J.C. Mirza-Rosca. Effect of Bacterial Biofilm On 316 SS Corrosion In Natural Seawater By EIS. *Corrosion Science*, 40:2141–2154, 1998.
- S. Grimnes y O. Martinsen. *Bioimpedance and Bioelectricity Basics*. Academic Press, 2000.
- <http://substech.com>. *SubsTech, Substances & Technologies, Carbon Steel SAE 1020*.
- <http://www.jjorly.com>. *JJ Orly, UHMW Technical Data Specifications*.
- L.W. Jones. *Corrosion and water technology for petroleum producers, chap 10*. OGCI, 1988.
- R.G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, y R.G. Buchheit. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. Marcel Dekker Inc, 2002.
- Dieter Landolt. *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*. ELFP press, 2007.
- T.A. Lasko, J.G. Bhagwat, K.H. Zou, y L. Ohno-Machado. The use of receiver operating characteristic curves in biomedical informatics. *Journal of Biomedical Informatics*, 38:404–415, 2005.
- F. Mansfeld. The Interaction of Bacteria and Metal Surfaces. *Electrochimica Acta*, 52:7670–7680, 2007.
- F. Mansfeld, H Xiao, y Y. Wang. The Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Electrochemical Noise Analysis (ENA) for Monitoring of Biocorrosion. *Tri-Service Conference of Corrosion*, 1994.
- J.R. McDonald. Impedance Spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering*, 20:289–305, 1992.
- D. Miranda, J. Barrero, y J. Echeverri. *Estudio para la Detección Temprana del Cáncer de Cuello Uterino*. SIC, 2007.
- Z. Moron. Investigations of van der Pauw method applied for measuring electrical conductivity of electrolyte solutions, Measurement of electrolytic conductivity. *Measurement*, 33:281–290, 2003.

- X. Muñoz, C. García, y F. Muñoz. Impedimetric Approach for Monitoring the Formation of biofilms on Metallic surfaces and Subsequent Application to the detection of Bacteriophages. *Electrochimica Acta*, 53:5739–5744, 2008.
- NACE. *NACE International, Standard Test Method: Field Monitoring of Bacterial Growth in Oil and Gas Systems*. NACE TM0194-2004 Item No. 21224, 2004a.
- NACE. *NACE International, Standard Test Method: Field Monitoring of Bacterial Growth in Oil and Gas Systems, Appendix B*. NACE TM0194-2004 Item No. 21224, 2004b.
- NACE. *NACE International, Standard Test Method: Field Monitoring of Bacterial Growth in Oil and Gas Systems, Section 2*. NACE TM0194-2004 Item No. 21224, 2004c.
- <http://www.4oakton.com/TechTip.asp> OAKTON Tech Tips. *Practical Considerations for Conductivity and Total Dissolved Solids Measurement*. Tech Tip 8, 1997.
- Gorur G. Raju. *Dielectric in Electric Fields*. Marcel Dekker, INC, 2003.
- Metal Samples. *Monitoreo por Resistencia de Polarización Lineal*. www.supliequip.com.
- Maurice Shachman. *The Soft Drinks Companion, A Technical Handbook for the Beverage Industry, Chap 16*. CRC Press, 2005.
- S. Da Silva, R. Basséguy, y A. Bergel. A New Definition of Cathodic Depolarization in Anaerobic Microbially Influenced corrosion. *Corrosion*, Paper 2462, 2002.
- Slabaugh y Parsons. *Química General*. Limusa Wiley, 1969.
- E. E. Stansbury y R.A. Buchanan. *Fundamentals Electrochemical Corrosion*. ASM International, 2000.
- N. THOMPSON. *Apendix E Gas and Liquids Transmissions Pipelines, Cost of Corrosion: Infrastructure*. <http://www.corrosioncost.com/infrastructure/gasliquid/index.htm>, 2001.
- Héctor Videla. *Manual of Biocorrosion*. CRC Press, 1996.

Glosario

- **Ánodo:** Electrodo de una celda en el cual se lleva a cabo la reacción de oxidación. Los electrones pasan del electrolito al electrodo.
- **Anaeróbico:** Ambiente libre de oxígeno disuelto
- **Bacterias planctónicas:** Bacterias que se encuentran flotando ya sea en aguas saladas o dulces
- **Bacterias sésiles:** Bacterias que se adhieren a una superficie sólida. La adhesión inicial se produce por fuerzas de Van der Waals, posteriormente ocurre una fuerte adhesión a través de sustancias poliméricas extracelulares.
- **Biocida:** Sustancia química destinada a disminuir o detener el crecimiento de microorganismos indeseados o a destruirlos.
- **Biosuciedad o suciedad inducida por microorganismos:** Acumulación indeseable de microorganismos, plantas y animales sobre una estructura.
- **Cátodo:** Electrodo de una celda electroquímica en el cual ocurre reducción. Es decir, que los electrones pasan del electrodo al electrolito.
- **Corrosión generalizada:** Corrosión del metal de manera uniforme sobre toda su superficie
- **Corrosión localizada:** Corrosión de un metal que se presenta de manera discreta sobre su superficie.
- **Corrosividad:** Capacidad que tiene un ambiente para generar corrosión sobre un metal determinado.
- **Despolarización:** Disminución de una reacción química, debida a la remoción de reactantes.
- **Electrolito:** Sustancia en la cual se encuentran iones libres. Estas sustancias tienen la capacidad de conducir la corriente a través del movimiento de sus iones.

- Medio de cultivo: Es una sustancia que permite el crecimiento de un determinado grupo de microorganismos, bajo condiciones controladas.
- Pasivación: Es el proceso a través del cual un material incrementa su resistencia a la corrosión, el cual puede ocurrir por la formación de capas de óxido o por cambios del potencial del sistema.
- Polarización: Imposición de un voltaje en un electrodo diferente a su potencial natural.
- Polarización Tafel: Técnica electroquímica de corriente directa para la medición de las pendientes Tafel de un sistema electroquímico.
- Resistencia a la corrosión: Capacidad de un metal para resistir a la corrosión en un ambiente determinado
- Resistencia de polarización: Resistencia a la transferencia de carga en un sistema electroquímico, obtenida a través de la técnica de resistencia de polarización lineal LPR.
- Resistencia de Polarización Lineal LPR: Técnica electroquímica de corriente directa para la medición de la resistencia de transferencia de carga.

Apéndice A: Ajuste a la Tangente de pérdidas

BPA: En las figuras 1 a 4 se presentan algunos de los ajustes a la parte real e imaginaria de los datos obtenidos

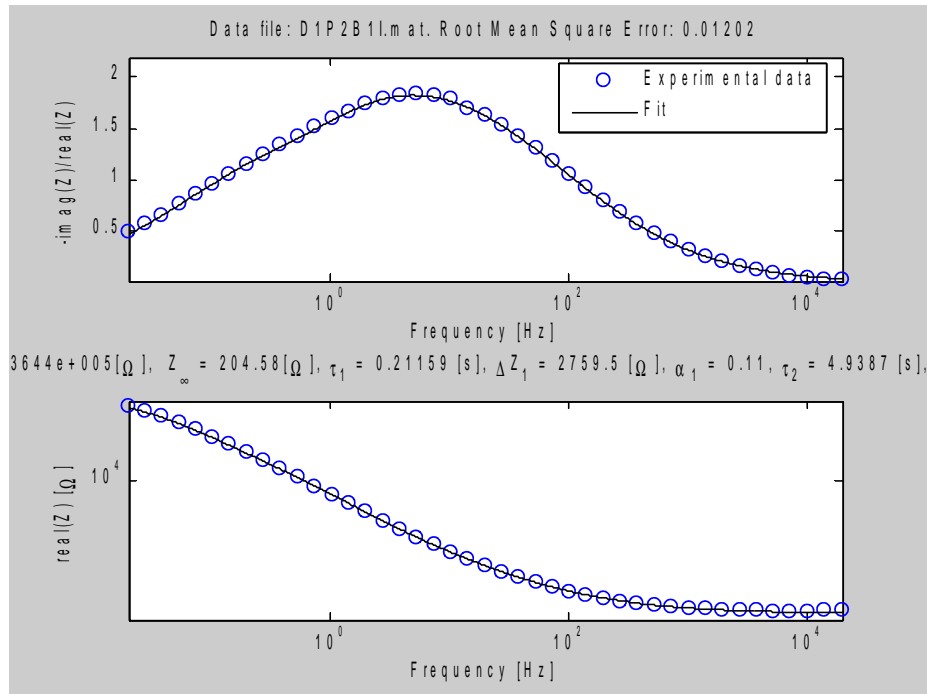


Figura 1. Ajustes a la parte real e imaginaria, Montaje A BPA

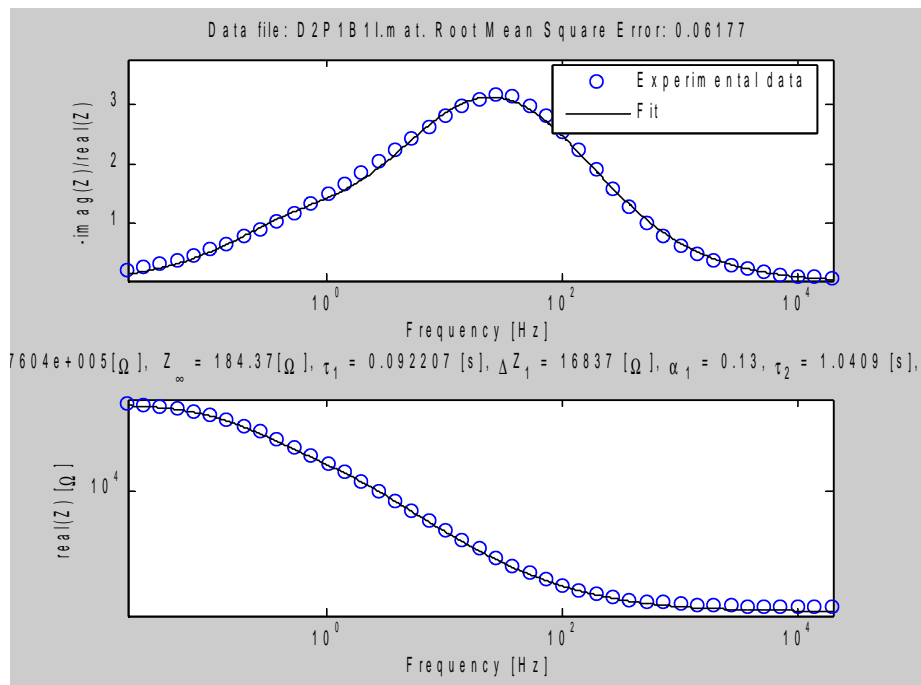


Figura 2. Ajustes a la parte real e imaginaria, Montaje A BPA

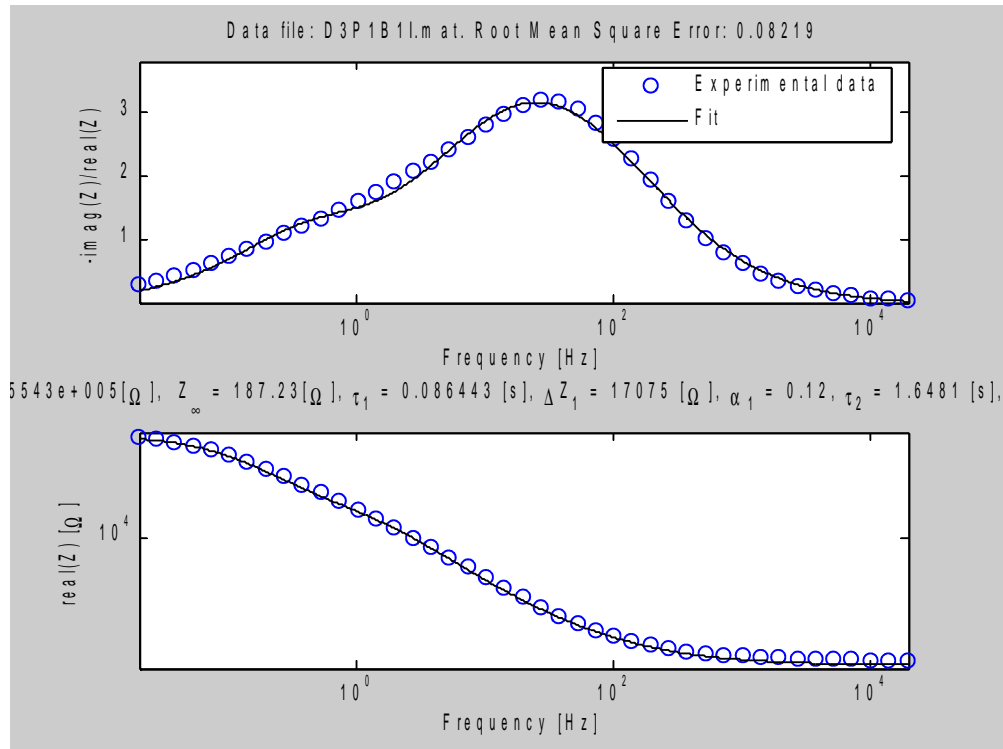


Figura 3. Ajustes a la parte real e imaginaria, Montaje A BPA

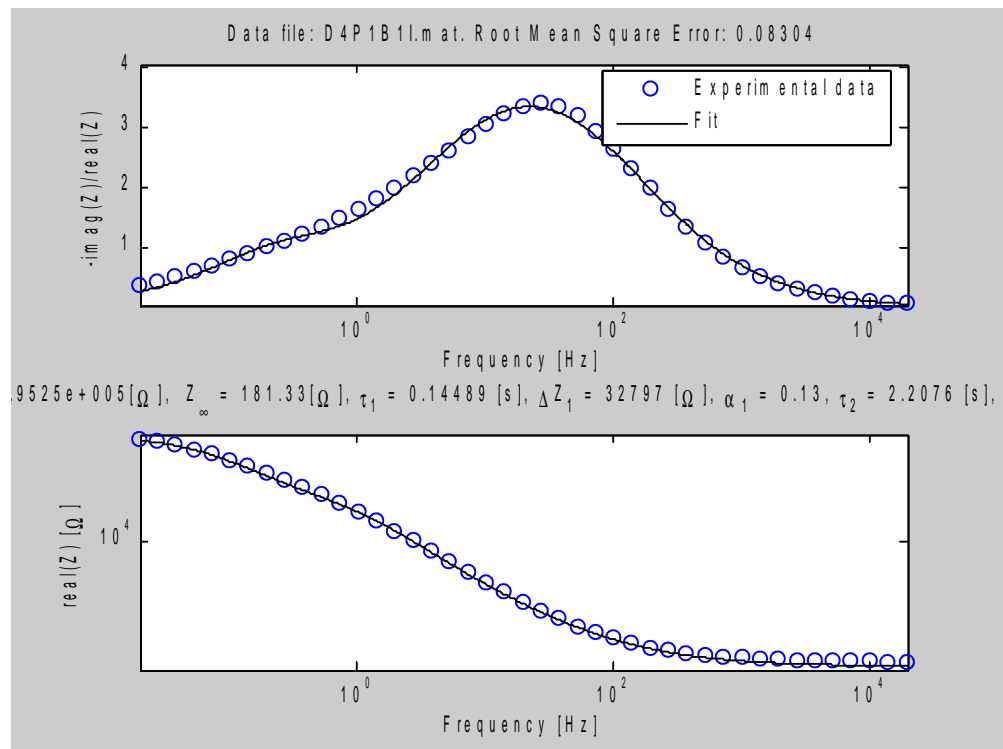


Figura 4. Ajustes a la parte real e imaginaria, Montaje A BPA

BPA: En las figuras 1 a 4 se presentan algunos de los ajustes a la parte real e imaginaria de los datos obtenidos

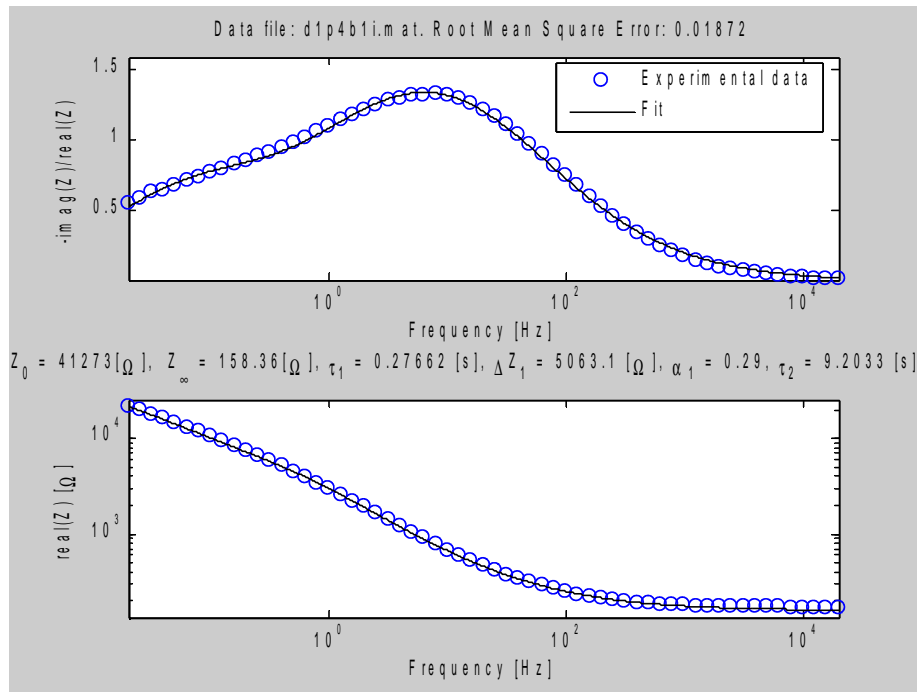


Figura 5. Ajustes a la parte real e imaginaria, Montaje A BSR

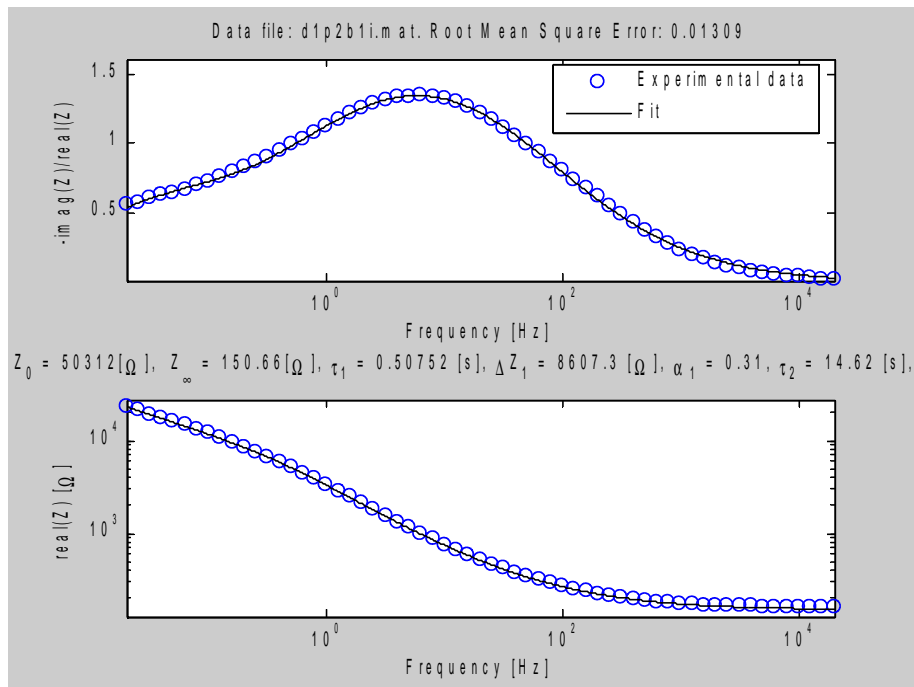


Figura 6. Ajustes a la parte real e imaginaria, Montaje A BSR

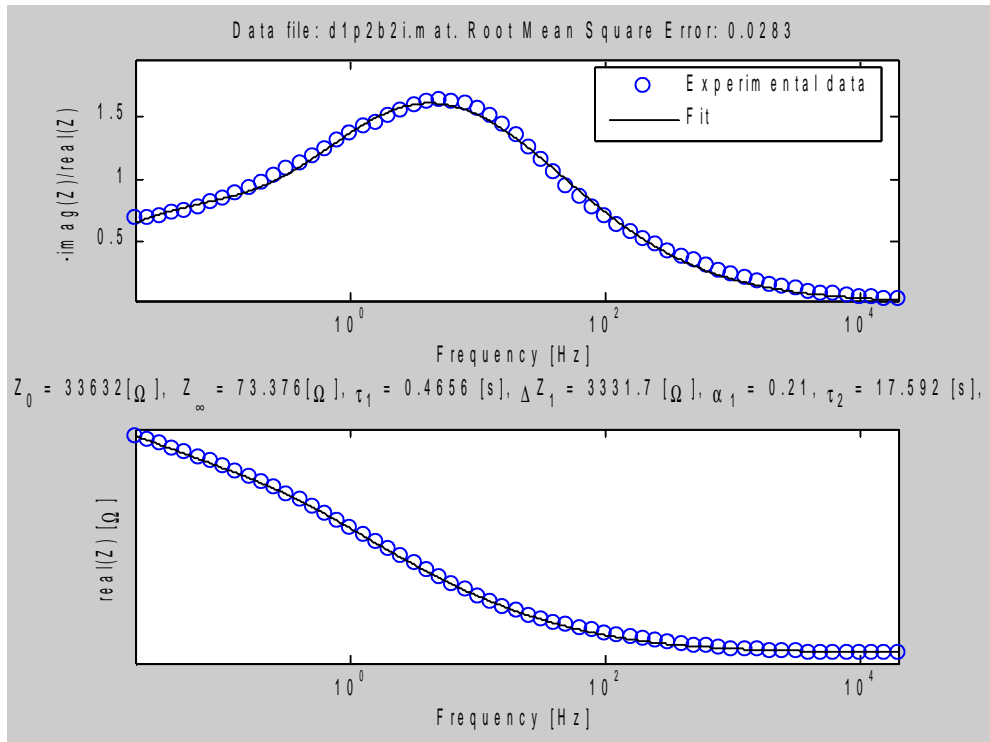


Figura 7. Ajustes a la parte real e imaginaria, Montaje A BSR

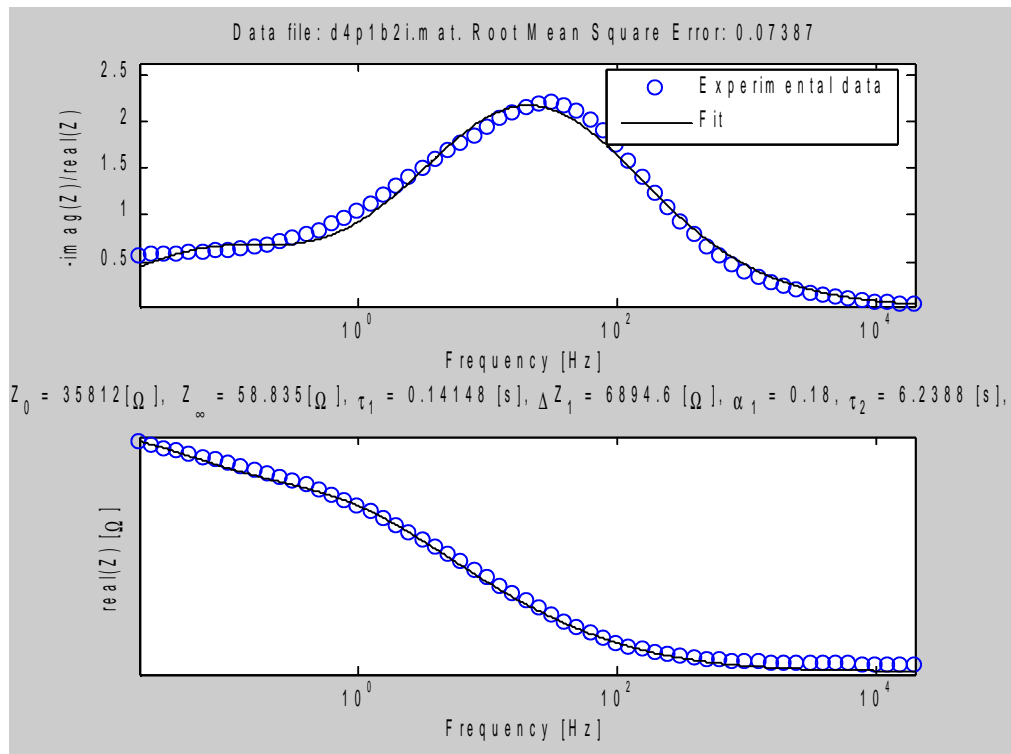


Figura 8. Ajustes a la parte real e imaginaria, Montaje A BSR

Apéndice B: Registros Software

Información General

Nombre: DATACIM 1100 EIS V1.0

Plataforma: Scilab 4.1.2

Autores: Ing. Samuel Alberto Jaimes Morales

Físico & Ing. David Alejandro Miranda Mercado

Requerimientos:

- Windows XP, VISTA,7
- Scilab 4.1.2 instalado
- RAM: 256 MB, Procesador 1 GHz

Descripción: DATACIM 1100 EIS V1.0 permite el control de un sistema electrónico para la medición de espectro de impedancia electroquímica EIS. Dicho control se realiza de manera digital, a través de un puerto USB configurado como puerto serial virtual.

Esta aplicación está diseñada para configurar la amplitud de las señales para la prueba electroquímica, adquirir, guardar y visualizar los espectros obtenidos y controlar la ejecución o parada del experimento.

Manual de usuario

Instalación:

En el CD de instalación encontrará una carpeta llamada “Instalación DATACIM 1100 EIS”, dentro de ella observará la carpeta “DATACIM 1100 EIS”

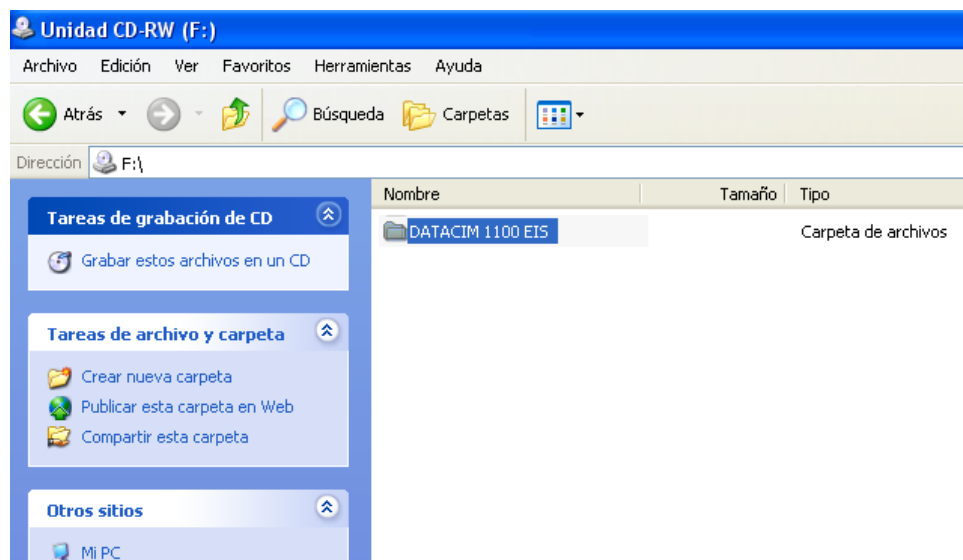


Figura 1. Carpeta de instalación

Copie dicha carpeta C:/ y posteriormente abra la carpeta. Una vez allí debe crear un acceso directo del archivo DATA CIM_EIS.SCE, como se indica en la figura 2.

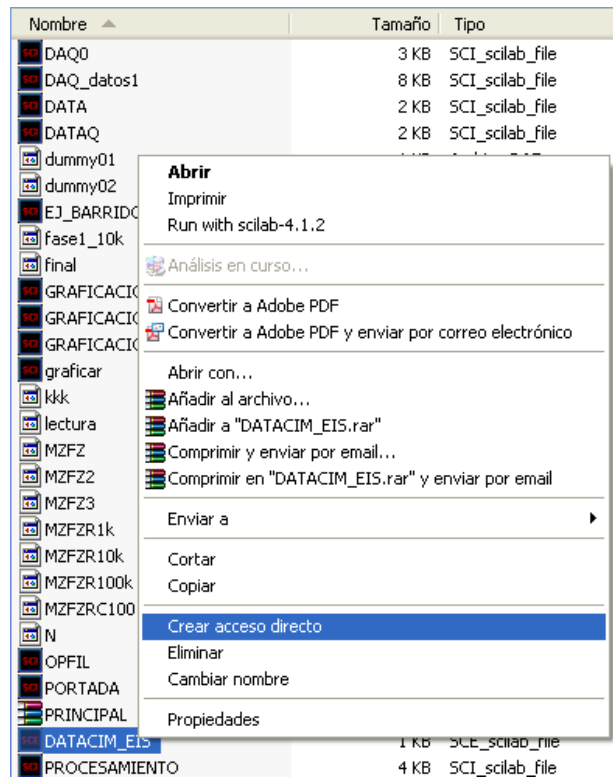


Figura 2. Creación de acceso directo

Ahora copie el acceso directo en el escritorio



Figura 3. Acceso Directo

Para ejecutar el programa debe dar click derecho sobre el icono creado y dar click en “Run with scilab-4.1.2” como lo muestra la figura 4.

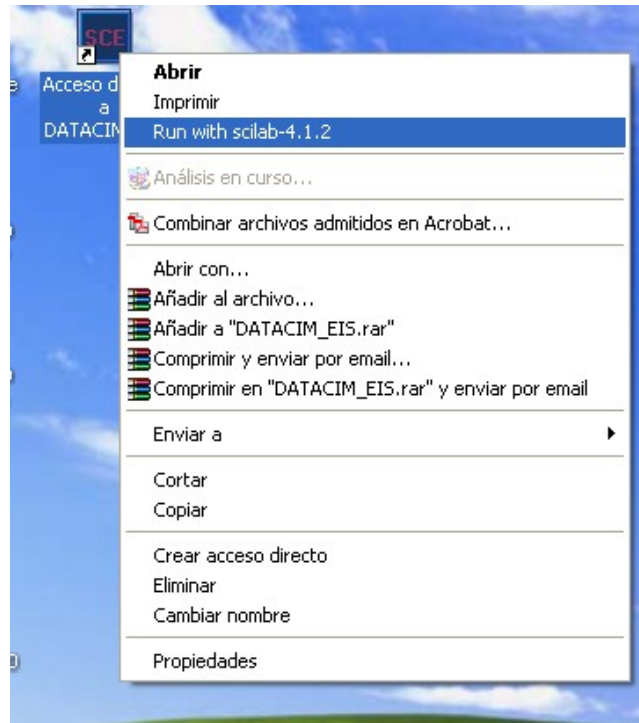


Figura 4. Ejecución de la aplicación

Operación de DATACIM 1100 EIS V1.0

Ventana principal: En la ventana principal se encuentran todas las funciones de la aplicación, las cuales se describirán a continuación.

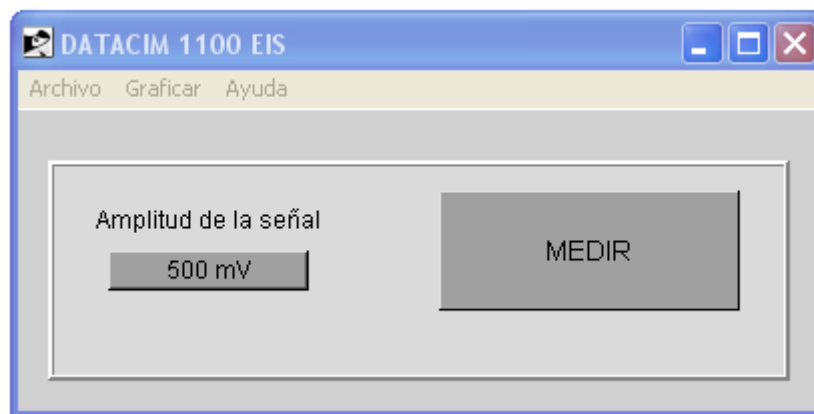


Figura 5. Ventana Principal

Menú Archivo: El menú archivo contiene 5 opciones

- Iniciar Comunicación

- Finalizar Comunicación
- Adquirir Datos
- Guardar Datos
- Salir

Iniciar Comunicación: A través de la opción “Iniciar Comunicación”, se abre el puerto serial virtual, el cual es detectado automáticamente e inicia la comunicación entre el medidor de impedancia electroquímica y el computador.

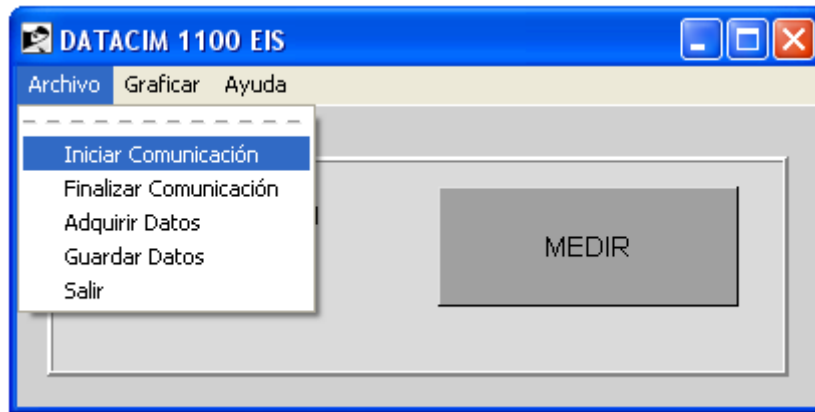


Figura 6. Opción “Conectar Equipo”

Quando el equipo inicia correctamente, se despliega una barra confirmando en establecimiento de la comunicación (Figura 7)

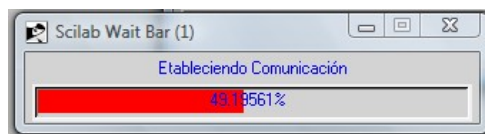


Figura 7. Barra establecimiento de comunicación

En caso de que la conexión no pueda establecerse, se muestra un mensaje de error que sugiere la revisión de conexiones y reinicio del equipo electrónico (Figura 8)



Figura 8. Mensaje de error al inicio de la comunicación

Finalizar Comunicación: Permite cerrar la sesión desconectando la comunicación entre el sistema medidor de impedancia electroquímica y el computador.

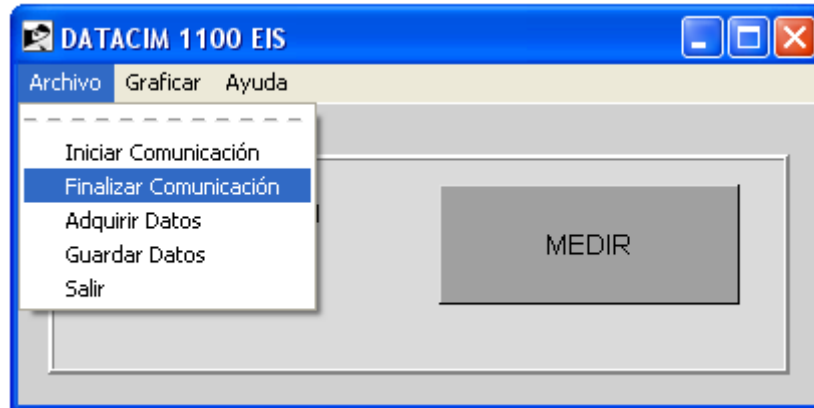


Figura 9. Opción “Desconectar Equipo”

Adquirir Datos: Esta opción permite la adquisición de los datos medidos por el sistema medidor de impedancia electroquímica. Estos datos son guardados en un archivo *.txt que puede ser visto desde un procesador de texto.

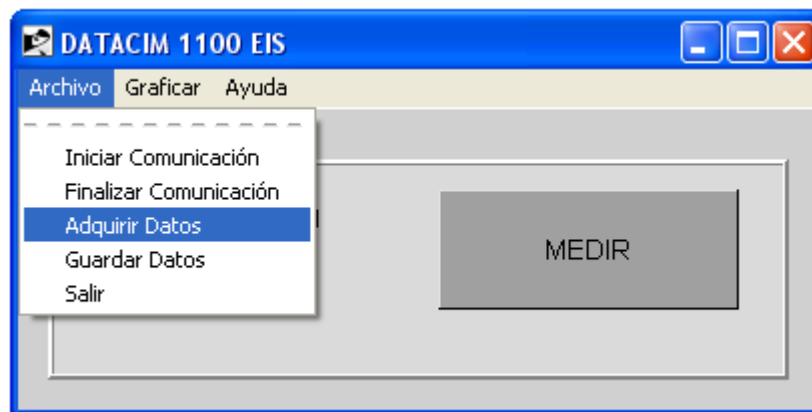


Figura 10. Opción “Adquirir Datos”

El progreso de la adquisición se observa en una barra de espera.

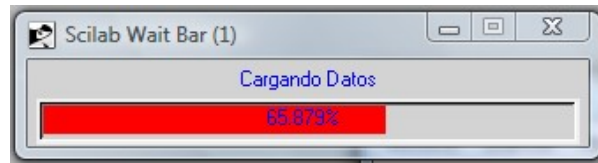


Figura 11. Barra de estado de adquisición de datos

Guardar Datos: El sistema permite almacenar en disco duro los datos que se están visualizando en formato *.txt, *.mat o *.dat.

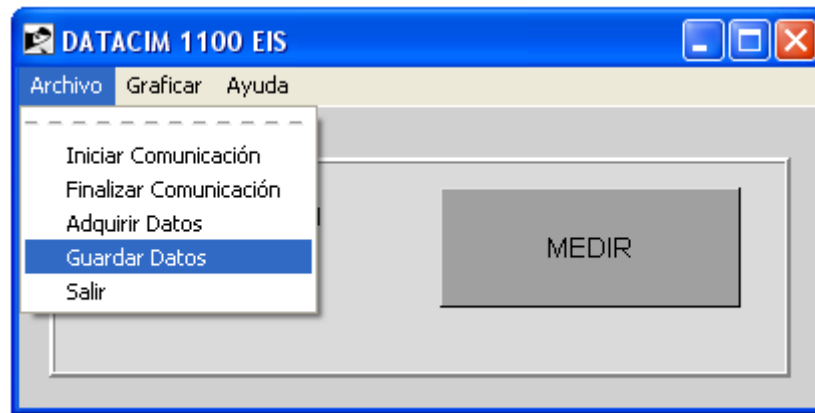


Figura 12. Opción "Guardar Datos"

Salir: Esta opción permite salir de la aplicación cerrando la comunicación antes de cerrar el programa.

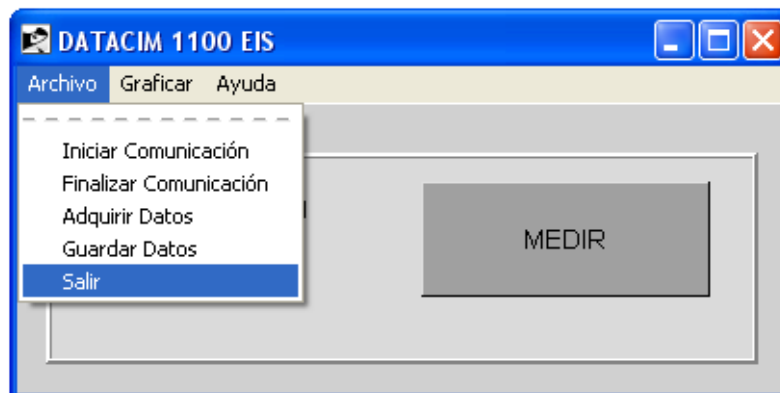


Figura 13. Opción "Salir"

Menú Graficar: Este menú está conformado por tres opciones:

- Bode
- Nyquist

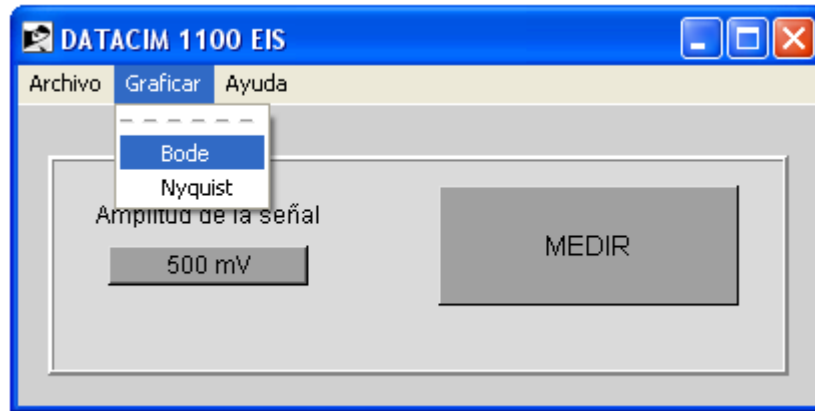


Figura 14. Menú "Graficar"

Bode: Permite graficar funciones de transferencia o espectros de impedancia en función de la frecuencia, ya sea leyendo directamente del equipo o a través de archivos almacenados en disco.

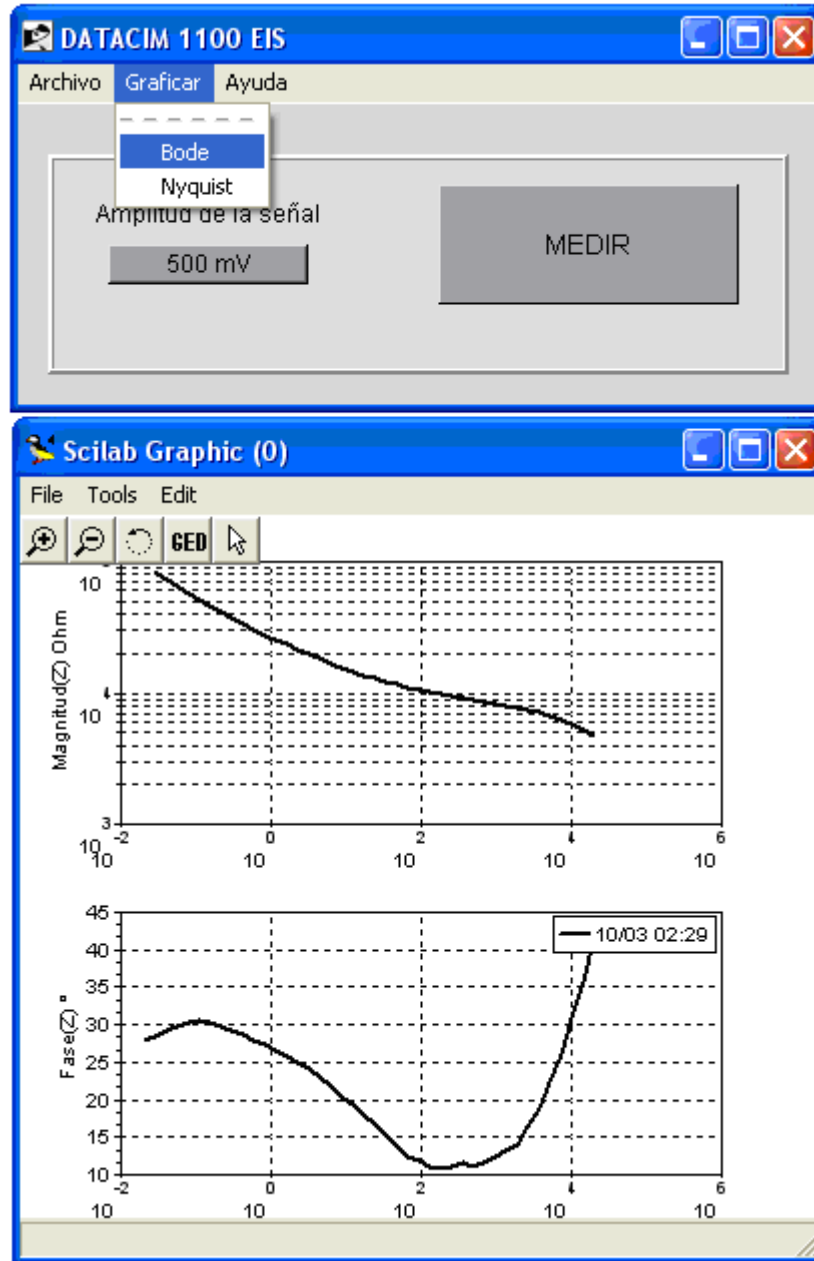


Figura 15. Diagrama de "Bode"

Nyquist: Grafica las funciones de transferencia o espectros de impedancia a través de un diagrama de nyquist (parte imaginaria en función de parte real de la función de transferencia)

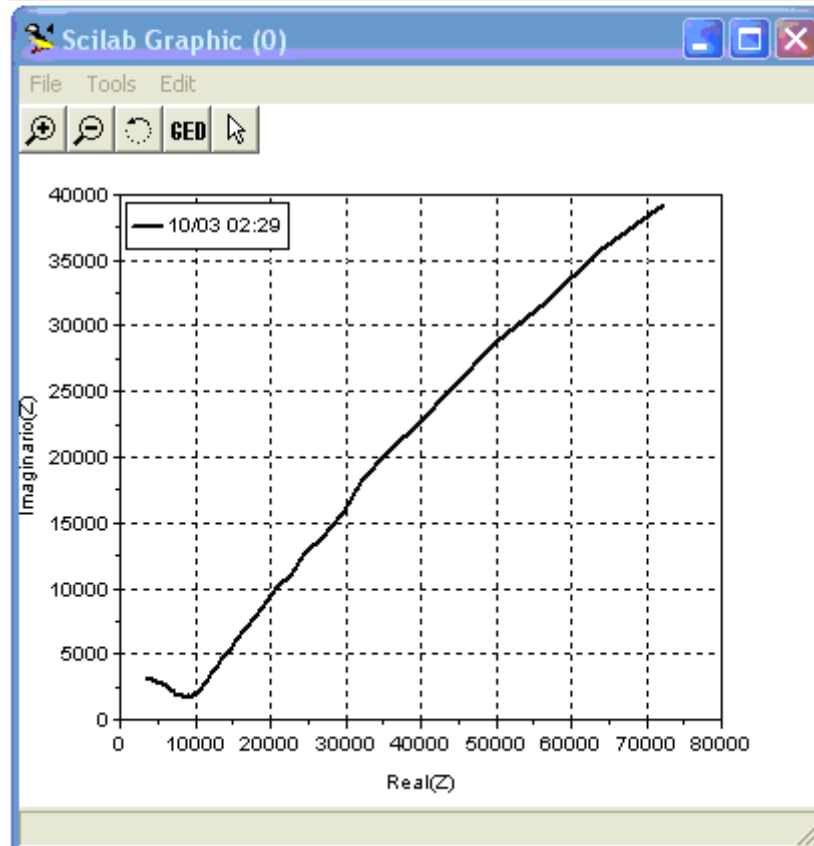
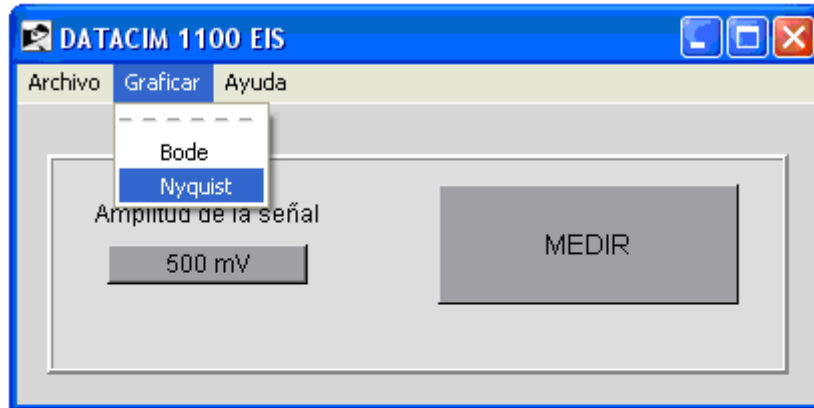


Figura 16. Diagrama de "Nyquist"

Opción "Amplitud de la señal"

Esta opción permite seleccionar la amplitud de la señal de excitación entre 500mV y 50mV

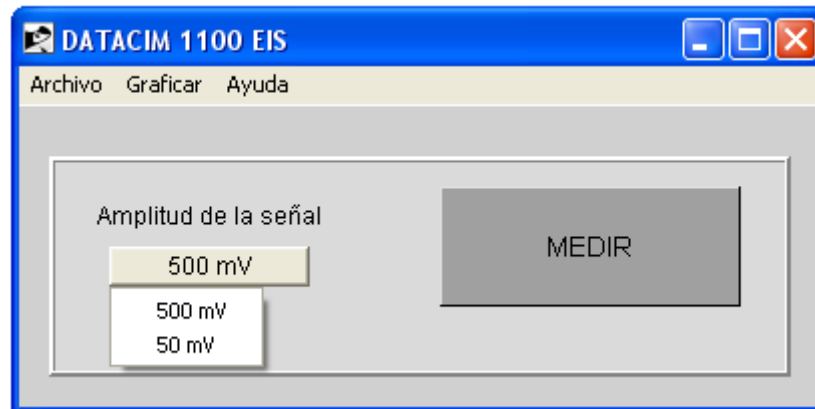


Figura 17. Opción de selección de amplitud de señal.

Botón Medir:

El botón medir permite iniciar la ejecución del experimento.

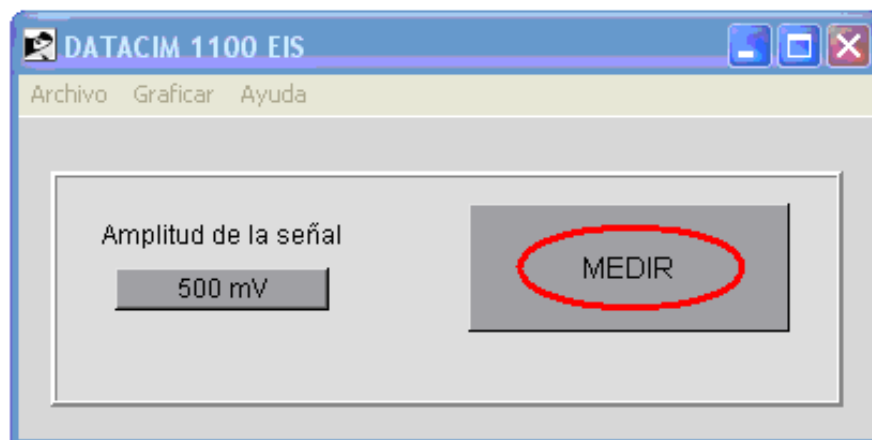


Figura 18. Botón MEDIR.



MINISTERIO DEL INTERIOR Y DE JUSTICIA
DIRECCION NACIONAL DE DERECHO DE AUTOR
UNIDAD ADMINISTRATIVA ESPECIAL
OFICINA DE REGISTRO
CERTIFICADO DE REGISTRO DE SOPORTE LOGICO - SOFTWARE

Libro - Tomo - Partida
13-25-425
Fecha Registro
27-May-2010

Página 1 de 2

1. DATOS DE LAS PERSONAS

AUTOR

Nombres y Apellidos SAMUEL ABERTO JAIMES MORALES **No de identificación CC** 71271932

Nacional de COLOMBIA
Dirección CRA 27 CALLE 9. UIS. EDIF CAMILO T **Ciudad:** BUCARAMANGA

AUTOR

Nombres y Apellidos DAVID ALEJANDRO MIRANDA MERCADO **No de identificación CC** 92259470

Nacional de COLOMBIA
Dirección CALLE 15 NO 35-17 APTO 101, LOS PI **Ciudad:** BUCARAMANGA

TITULAR DERECHO PATRIMONIAL

Razón Social UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER **Nit** 890201213

Nacional de -
Dirección CL 10 KR 27 **Ciudad:** BUCARAMANGA

PRODUCTOR

Razón Social UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER **Nit** 890201213

Nacional de -
Dirección CL 10 KR 27 **Ciudad:** BUCARAMANGA

2. DATOS DE LA OBRA

Título Original DATACIM 1100 EIS V1.0

Año de Creación 2009 **País de Origen** COLOMBIA **Año Edición**

CLASE DE OBRA INEDITA

CARACTER DE LA OBRA OBRA ORIGINARIA

CARACTER DE LA OBRA OBRA EN COLABORACION

ELEMENTOS APORTADOS DE SOPORTE LOGICO MATERIAL AUXILIAR

3. DESCRIPCIÓN DE LA OBRA

PERMITE EL CONTROL DE UN SISTEMA ELECTRÓNICO PARA LA MEDICIÓN DE ESPECTRO DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EIS.

DICHO CONTROL SE REALIZA DE MANERA DIGITAL, A TRAVÉS DE UN PUERTO USB CONFIGURADO COMO PUERTO SERIAL VIRTUAL.

ESTA APLICACIÓN ESTÁ DISEÑADA PARA CONFIGURAR LA AMPLITUD DE LAS SEÑALES PARA LA PRUEBA ELECTROQUÍMICA, ADQUIRIR, GUARDAR Y VISUALIZAR LOS ESPECTROS OBTENIDOS Y CONTROLAR LA EJECUCIÓN O PARADA DEL EXPERIMENTO.

4. OBSERVACIONES GENERALES DE LA OBRA

5. DATOS DEL SOLICITANTE

Nombres y Apellidos JAIME ALBERTO CAMACHO PICO **No de Identificación** 91230254
Nacional de COLOMBIA **Medio Radicación** REGISTRO EN LINEA
Dirección CARRERA 27 CALLE 9, CIUDAD UNIVERSITARIA **Ciudad** BUCARAMANGA
Teléfono 6451467
Correo electrónico CPI@UIS.EDU.CO **Radicación de entrada** 1-2010-19405
En representación de UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER



MINISTERIO DEL INTERIOR Y DE JUSTICIA
DIRECCION NACIONAL DE DERECHO DE AUTOR
UNIDAD ADMINISTRATIVA ESPECIAL
OFICINA DE REGISTRO
CERTIFICADO DE REGISTRO DE SOPORTE LOGICO - SOFTWARE

Libro - Tomo - Partida
13-25-425
Fecha Registro
27-May-2010

Página 2 de 2

CARLOS ANDRES CORREDOR BLANCO

JEFE OFICINA DE REGISTRO (E)

OAGC

Nota: El derecho de autor protege exclusivamente la forma mediante la cual las ideas del autor son descritas, explicadas, ilustradas o incorporadas a las obras. No son objeto de protección las ideas contenidas en las obras literarias y artísticas, o el contenido ideológico o técnico de las obras científicas, ni su aprovechamiento industrial o comercial (artículo 7o. de la Decisión 351 de 1993).

Información General

Nombre: EQEIS V1.0

Plataforma: Scilab 4.1.2

Autores: Ing. Samuel Alberto Jaimes Morales

Físico & Ing. David Alejandro Miranda Mercado

Requerimientos:

- Windows XP, VISTA,7
- Scilab 4.1.2 instalado
- RAM: 256 MB, Procesador 1 GHz

Descripción: EQEIS V1.0 permite controlar sistemas electrónicos para la caracterización eléctrica de materiales a través de un puerto USB (Universal Serial BUS) configurado como puerto serial virtual.

Con esta aplicación es posible cambiar la configuración del equipo a través del envío de comandos, así como descargar, adquirir, guardar y visualizar datos.

Manual de usuario

Instalación:

En el CD de instalación encontrará una carpeta llamada “Instalación EQEIS”, dentro de ella observará la carpeta “EQEIS”

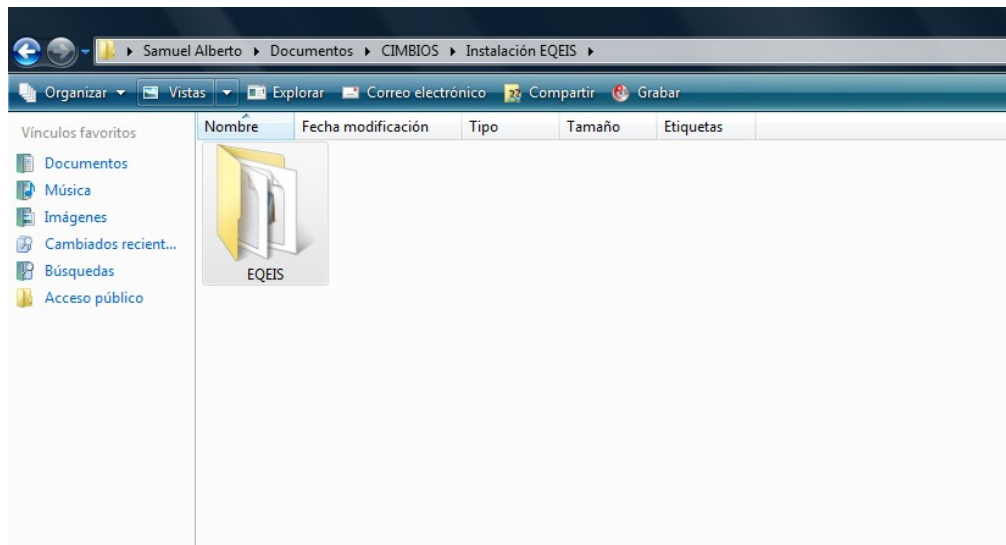


Figura 1. Carpeta de instalación

Copie dicha carpeta C:/ y posteriormente abra la carpeta. Una vez allí debe crear un acceso directo del archivo PRINCIPAL.SCE, como se indica en la figura 2.

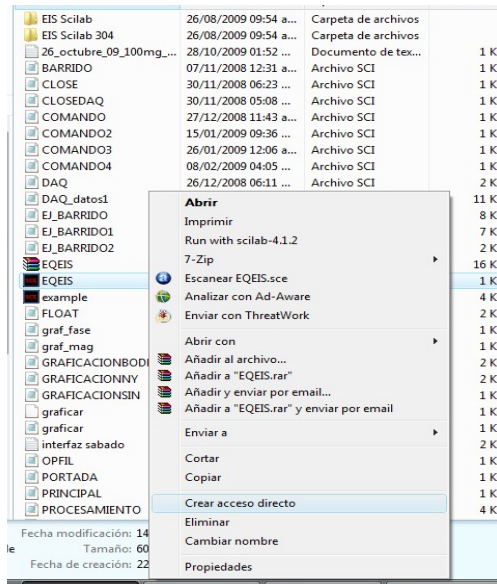


Figura 2. Creación de acceso directo

Ahora copie el acceso directo en el escritorio



Figura 3. Acceso Directo

Para ejecutar el programa debe dar click derecho sobre el icono creado y dar click en “Run with scilab-4.1.2” como lo muestra la figura 4.

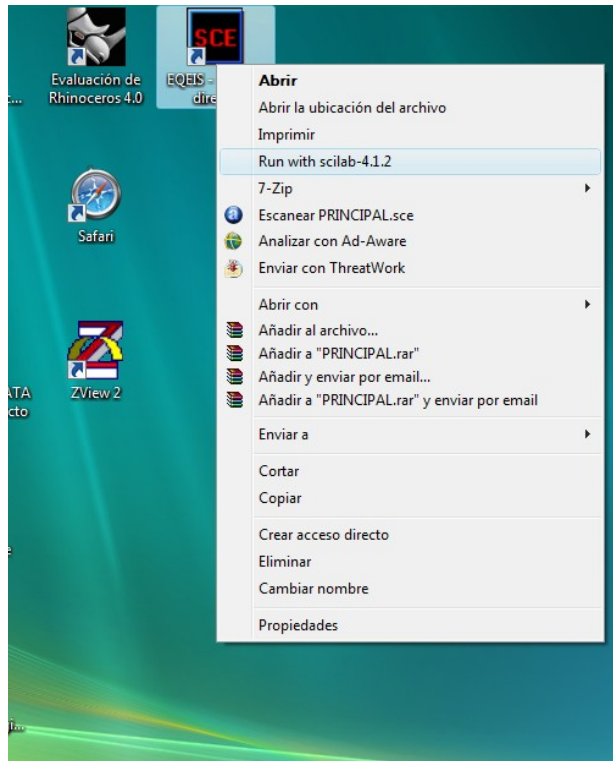


Figura 4. Ejecución de la aplicación

Operación de EQEIS V1.0

Ventana principal: En la ventana principal se encuentran todas las funciones de la aplicación, las cuales se describirán a continuación.

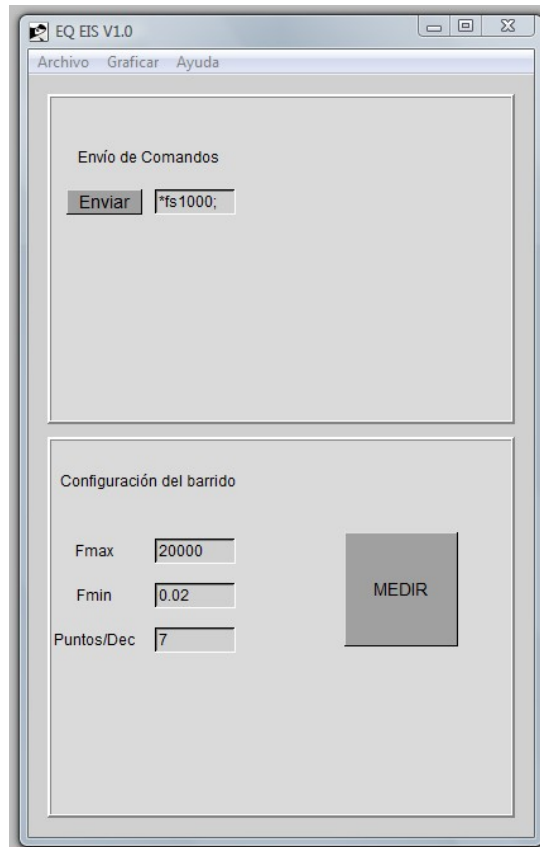


Figura 5. Ventana Principal

Menú Archivo: El menú archivo contiene 5 opciones

- Conectar Equipo
- Desconectar Equipo
- Adquirir Datos
- Guardar Datos
- Salir

Conectar Equipo: A través de la opción “Conectar Equipo”, se abre el puerto serial virtual, el cual es detectado automáticamente y establece la comunicación entre el sistema electrónico y el computador.

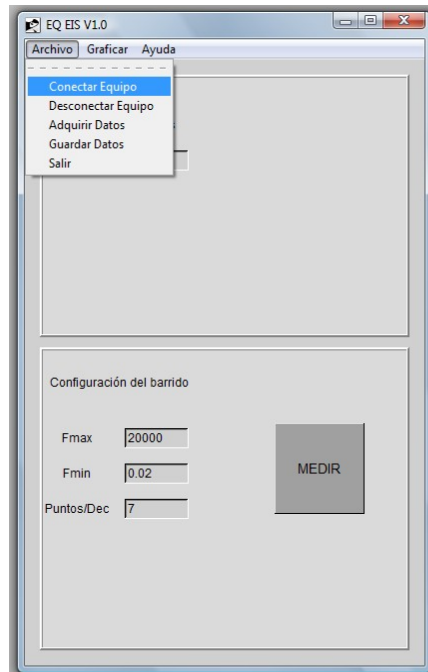


Figura 6. Opción “Conectar Equipo”

Cuando el equipo está conectado correctamente se despliega una barra confirmando en establecimiento de la comunicación (Figura 7)

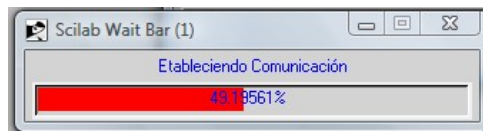


Figura 7. Barra establecimiento de comunicación

En caso de que la conexión no pueda establecerse, se muestra un mensaje de error que sugiere la revisión de conexiones y reinicio del equipo electrónico (Figura 8)



Figura 8. Mensaje de error al inicio de la comunicación

Desconectar Equipo: Permite cerrar la sesión desconectando la comunicación entre el sistema electrónico y el computador.

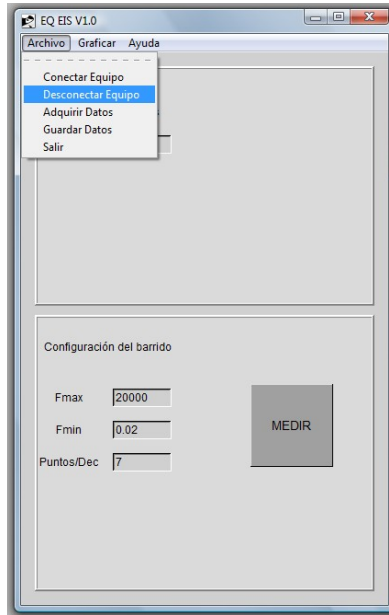


Figura 9. Opción “Desconectar Equipo”

Adquirir Datos: Esta opción permite la recepción de los datos medidos por el sistema electrónico. Estos datos son guardados en un archivo *.txt que puede ser visto desde un procesador de texto.

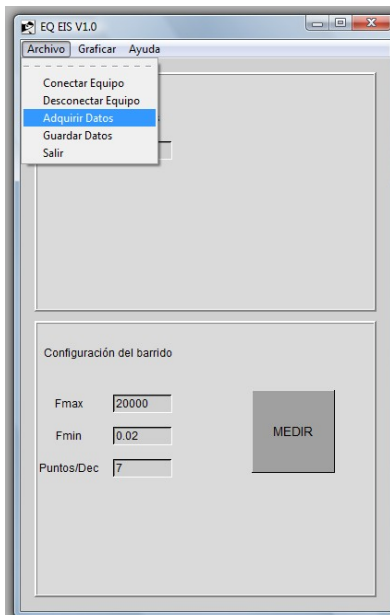


Figura 10. Opción “Adquirir Datos”

El progreso de la adquisición se observa en una barra de espera.

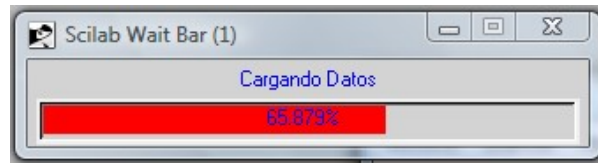


Figura 11. Barra de estado de adquisición de datos

Guardar Datos: El sistema permite la adquisición de una serie de datos a través del envío de comandos, para visualización a través del menú graficar, estos datos no quedan guardados. Para ello se establece la opción guardar, la cual permite almacenar en disco duro los datos que se están visualizando en formato *.txt o *.mat o *.dat.

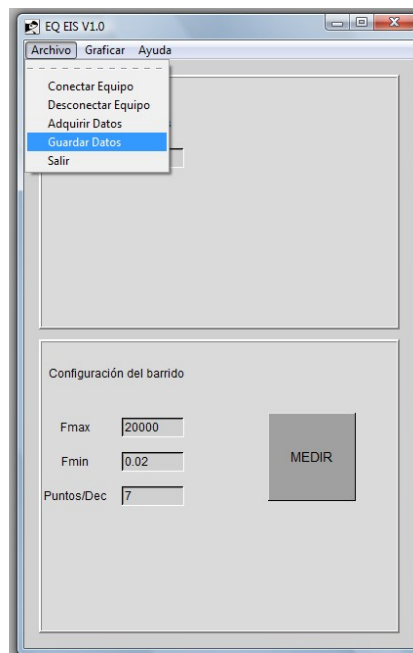


Figura 12. Opción "Guardar Datos"

Salir: Esta opción permite salir de la aplicación cerrando la comunicación antes de cerrar las ventanas.

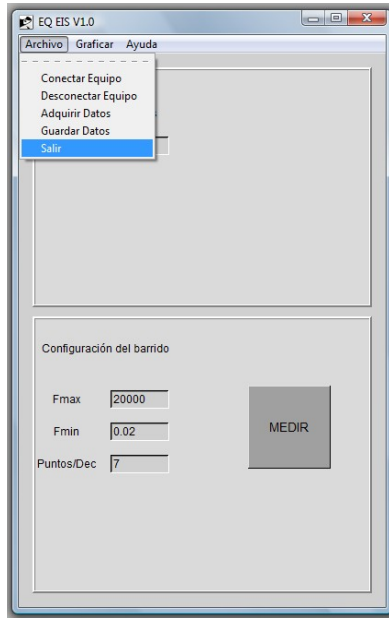


Figura 13. Opción “Salir”

Menú Graficar: Este menú está conformado por tres opciones:

- Bode
- Nyquist
- Señal ADC

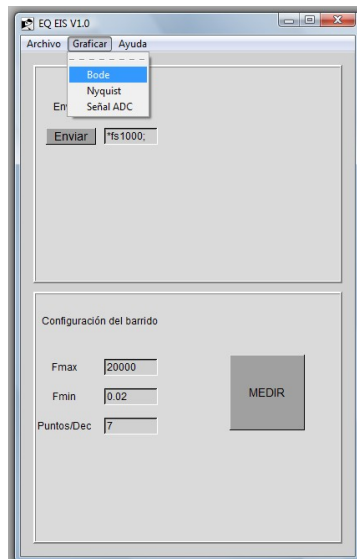


Figura 14. Menú “Graficar”

Bode: Permite graficar funciones de transferencia o espectros de impedancia en función de la frecuencia, ya sea leyendo directamente del equipo o a través de archivos almacenados en disco.

Nyquist: Grafica las funciones de transferencia o espectros de impedancia a través de un diagrama de nyquist (parte imaginaria en función de parte real de la función de transferencia)

Señal ADC: Esta opción solo permite graficar señales de tensión adquiridas por el sistema electrónico.

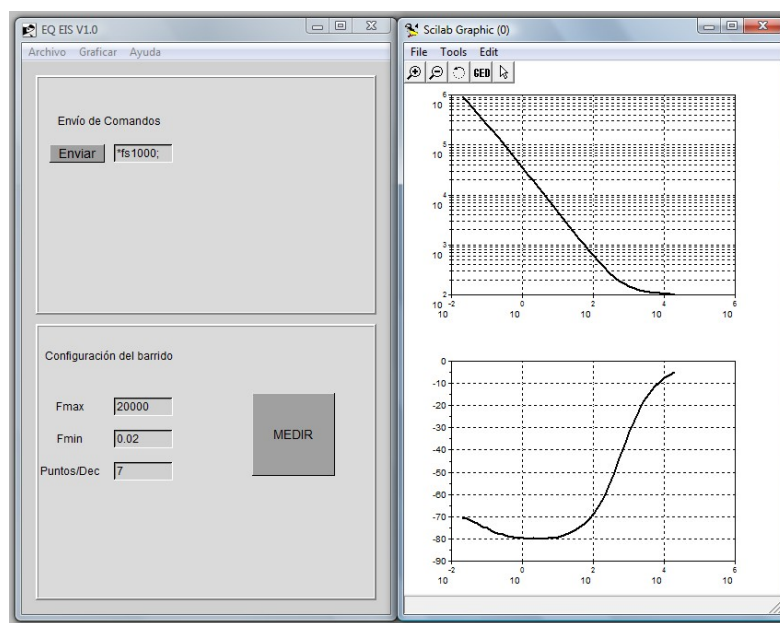


Figura 15. Ventana de graficas (Bode)

Envío de Comandos: El botón enviar, junto a su casilla de texto, permite el envío de comandos para el control del sistema electrónico. Allí enviando la palabra adecuada se pueden habilitar o deshabilitar opciones, establecer el inicio de procesos así como descargar datos.

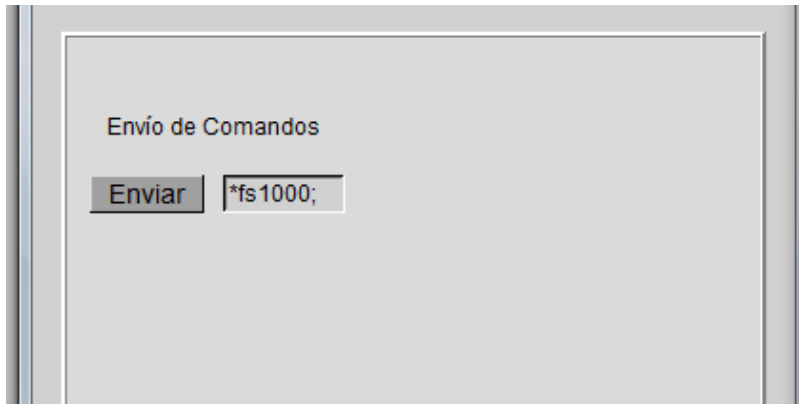


Figura 16. Envío de Comandos.

Configuración del barrido: Esta sección está dedicada exclusivamente para la medición de funciones de transferencia o espectros de impedancia en función de la frecuencia. Allí se puede establecer los límites de frecuencia del barrido y el número de puntos por década de frecuencia. Una vez establecidos los parámetros, un click en el botón MEDIR comienza el proceso de medición.

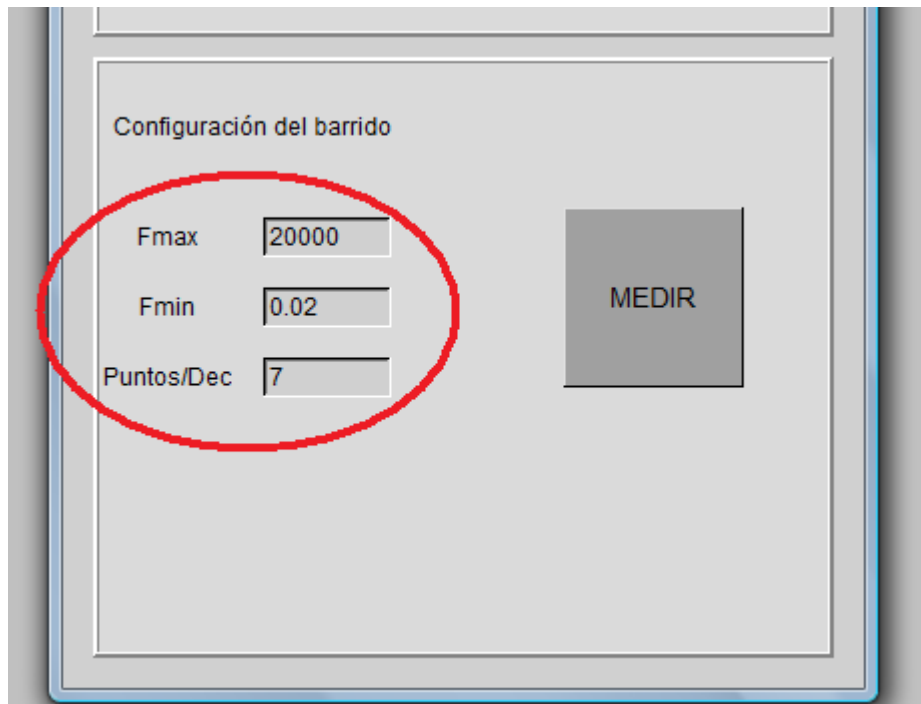


Figura 17. Parámetros para el barrido en frecuencia

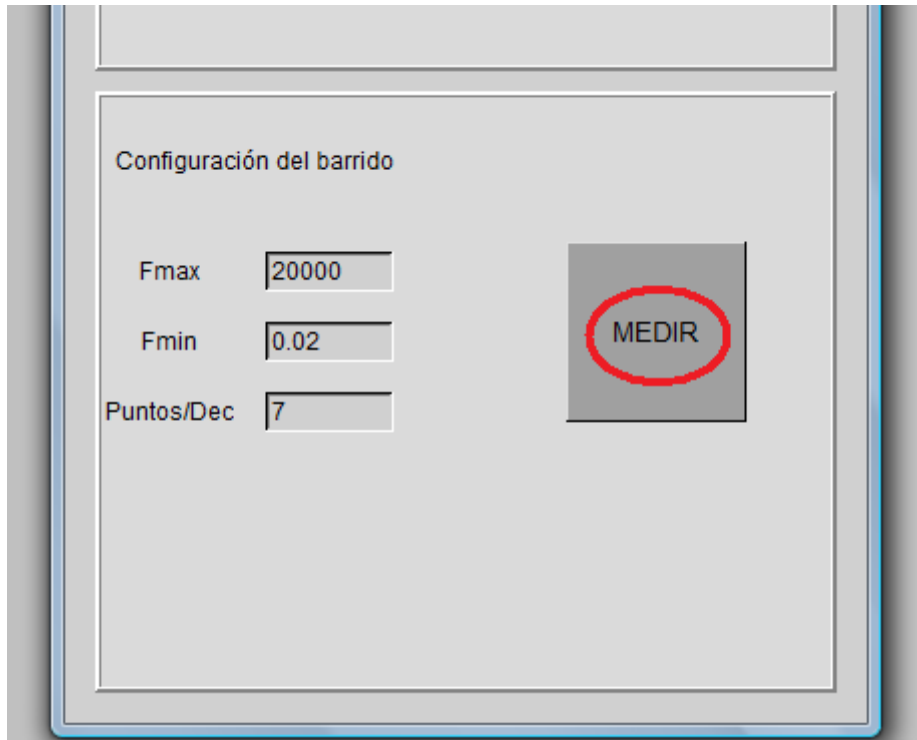


Figura 18. Botón MEDIR, para ejecutar la medición configurada



1. DATOS DE LAS PERSONAS

AUTOR

Nombres y Apellidos SAMUEL ABERTO JAIMES MORALES **No de identificación CC** 71271932

Nacional de COLOMBIA
Dirección CRA 27 CALLE 9. UIS. EDIF CAMILO T **Ciudad:** BUCARAMANGA

AUTOR

Nombres y Apellidos DAVID ALEJANDRO MIRANDA MERCADO **No de identificación CC** 92259470

Nacional de COLOMBIA
Dirección CALLE 15 NO 35-17 APTO 101, LOS PI **Ciudad:** BUCARAMANGA

TITULAR DERECHO PATRIMONIAL

Razón Social UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER **Nit** 890201213

Nacional de --
Dirección CL 10 KR 27 **Ciudad:** BUCARAMANGA

PRODUCTOR

Razón Social UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER **Nit** 890201213

Nacional de --
Dirección CL 10 KR 27 **Ciudad:** BUCARAMANGA

2. DATOS DE LA OBRA

Título Original EQ EIS V1.0

Año de Creación 2009 **País de Origen** COLOMBIA **Año Edición**

CLASE DE OBRA INEDITA

CARACTER DE LA OBRA OBRA ORIGINARIA

CARACTER DE LA OBRA OBRA EN COLABORACION

ELEMENTOS APORTADOS DE SOPORTE LOGICO MATERIAL AUXILIAR

3. DESCRIPCIÓN DE LA OBRA

PERMITE EL CONTROL DE UN SISTEMA ELECTRÓNICO PARA LA CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DEL FENÓMENO DE CORROSIÓN INFLUENCIADA POR MICROORGANISMOS MIC, A TRAVÉS DE LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELÉCTRICA.

ESTA APLICACIÓN HA SIDO DISEÑADA PARA LA CARACTERIZACIÓN EN EL DOMINIO DE LA FRECUENCIA Y PERMITE CONTROLAR LOS PARÁMETROS DEL EXPERIMENTO TALES COMO: AMPLITUD DE LA SEÑAL, INTERVALO DE FRECUENCIA Y NÚMERO DE PRUEBAS POR DÉCADA DE FRECUENCIA.

4. OBSERVACIONES GENERALES DE LA OBRA

5. DATOS DEL SOLICITANTE

Nombres y Apellidos JAIME ALBERTO CAMACHO PICO **No de Identificación** 91230254
Nacional de COLOMBIA **Medio Radicación** REGISTRO EN LINEA
Dirección CARRERA 27 CALLE 9, CIUDAD UNIVERSITARIA **Ciudad** BUCARAMANGA
Correo electrónico CPI@UIS.EDU.CO **Teléfono** 6451467
En representación de UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER **Radicación de entrada** 1-2010-19406



MINISTERIO DEL INTERIOR Y DE JUSTICIA
DIRECCION NACIONAL DE DERECHO DE AUTOR
UNIDAD ADMINISTRATIVA ESPECIAL
OFICINA DE REGISTRO
CERTIFICADO DE REGISTRO DE SOPORTE LOGICO - SOFTWARE

Libro - Tomo - Partida
13-25-420
Fecha Registro
27-May-2010

Página 2 de 2

CARLOS ANDRES CORREDOR BLANCO

JEFE OFICINA DE REGISTRO (E)

OAGC

Nota: El derecho de autor protege exclusivamente la forma mediante la cual las ideas del autor son descritas, explicadas, ilustradas o incorporadas a las obras. No son objeto de protección las ideas contenidas en las obras literarias y artísticas, o el contenido ideológico o técnico de las obras científicas, ni su aprovechamiento industrial o comercial (artículo 7o. de la Decisión 351 de 1993).



MINISTERIO DEL INTERIOR Y DE JUSTICIA
DIRECCION NACIONAL DE DERECHO DE AUTOR
UNIDAD ADMINISTRATIVA ESPECIAL
OFICINA DE REGISTRO
CERTIFICADO DE REGISTRO DE SOPORTE LOGICO - SOFTWARE

Libro - Tomo - Partida
13-25-421
Fecha Registro
27-May-2010

Página 1 de 2

1. DATOS DE LAS PERSONAS

AUTOR

Nombres y Apellidos DAVID ALEJANDRO MIRANDA MERCADO No de identificación CC 92259470

Nacional de COLOMBIA
Dirección CALLE 15 NO 35-17 APTO 101, LOS PI Ciudad: BUCARAMANGA

AUTOR

Nombres y Apellidos SAMUEL ABERTO JAIMES MORALES No de identificación CC 71271932

Nacional de COLOMBIA
Dirección CRA 27 CALLE 9. UIS. EDIF CAMILO T Ciudad: BUCARAMANGA

TITULAR DERECHO PATRIMONIAL

Razón Social UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER Nit 890201213

Nacional de -
Dirección CL 10 KR 27 Ciudad: BUCARAMANGA

PRODUCTOR

Razón Social UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER Nit 890201213

Nacional de -
Dirección CL 10 KR 27 Ciudad: BUCARAMANGA

PRODUCTOR

Razón Social UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER Nit 890201213

Nacional de -
Dirección CL 10 KR 27 Ciudad: BUCARAMANGA

2. DATOS DE LA OBRA

Título Original MCMFIT V1.0

Año de Creación 2010 País de Origen COLOMBIA Año Edición

CLASE DE OBRA INEDITA

CARACTER DE LA OBRA OBRA ORIGINARIA

CARACTER DE LA OBRA OBRA EN COLABORACION

ELEMENTOS APORTADOS DE SOPORTE LOGICO MATERIAL AUXILIAR

3. DESCRIPCIÓN DE LA OBRA

ES UN PROGRAMA DE COMPUTACIÓN BASADO EN INTELIGENCIA ARTIFICIAL Y DESARROLLADO BAJO EL AMBIENTE MATLAB MODO CONSOLA, QUE PERMITE AJUSTAR ESPECTROS DE IMPEDANCIA, IMPEDITIVIDAD Y PERMEABILIDAD ELÉCTRICA COMPLEJA A UN MODELO MULTIDISPERSIÓN DE COLE-COLE

4. OBSERVACIONES GENERALES DE LA OBRA

5. DATOS DEL SOLICITANTE

Nombres y Apellidos JAIME ALBERTO CAMACHO PICO No de Identificación 91230254
Nacional de COLOMBIA Medio Radicación REGISTRO EN LINEA
Dirección CARRERA 27 CALLE 9, CIUDAD UNIVERSITARIA Ciudad BUCARAMANGA
Teléfono 6451467
Correo electrónico CPI@UIS.EDU.CO Radicación de entrada 1-2010-19407
En representación de UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER



MINISTERIO DEL INTERIOR Y DE JUSTICIA
DIRECCION NACIONAL DE DERECHO DE AUTOR
UNIDAD ADMINISTRATIVA ESPECIAL
OFICINA DE REGISTRO
CERTIFICADO DE REGISTRO DE SOPORTE LOGICO - SOFTWARE

Libro - Tomo - Partida
13-25-421
Fecha Registro
27-May-2010

Página 2 de 2

CARLOS ANDRES CORREDOR BLANCO

JEFE OFICINA DE REGISTRO (E)

OAGC

Nota: El derecho de autor protege exclusivamente la forma mediante la cual las ideas del autor son descritas, explicadas, ilustradas o incorporadas a las obras. No son objeto de protección las ideas contenidas en las obras literarias y artísticas, o el contenido ideológico o técnico de las obras científicas, ni su aprovechamiento industrial o comercial (artículo 7o. de la Decisión 351 de 1993).

Apéndice C: Sisistema para la medición de espectro de impedancia

SISTEMA PARA LA MEDICIÓN DE ESPECTRO DE IMPEDANCIA EIS

Samuel Alberto Jaimes Morales

Corporación para la Investigación de la Corrosión CIC

Ciencia de Materiales Biológicos y Semiconductores CIMBIOS

Este sistema de medición de espectro de impedancia hace parte del desarrollo del equipo DATACIM 1100, en el cual participaron la Corporación para la Investigación de la Corrosión y el grupo CIMBIOS de la Escuela de Física de Universidad Industrial de Santander.

Características generales tarjeta EIS

La tarjeta EIS, es un sistema electrónico, diseñado para la medición de espectro de impedancia eléctrica. Este sistema está conformado por un generador de señal sinusoidal de frecuencia variable, un sistema de adquisición de señal de voltaje, un sistema de adquisición de señal de corriente y un procesador de señales digitales.

En la tabla 1 se muestran las principales características del sistema.

Rango de Impedancia	2 Ω - 100 k Ω
Rango de frecuencia	20 mHz – 20 kHz
Puntos por década de frecuencia	7
Nivel de excitación	50 mVp
Alimentación	Mínimo 3.6 V, Máximo 5.5 V
Consumo de corriente máxima	200 mA
Velocidad comunicación serial	9600 baudios

Tabla 1.

El nivel de excitación se fijó en 50 mVp dados los requerimientos para la medición del espectro de impedancia. El rango de frecuencia y el número de puntos por década, es el utilizado en una prueba básica de impedancia electroquímica para medición de velocidad de corrosión.

El consumo de corriente de la tarjeta máximo de 200 mA para 2 Ω de impedancia.

Una vez se comienza el proceso de medición, la tarjeta requiere un tiempo de arranque de 3 minutos para garantizar la excitación con una señal sinusoidal sin componente de continua y la estabilización del potencial de circuito abierto del sistema.

El barrido comienza desde alta a baja frecuencia, y en caso de que la impedancia de alta frecuencia se encuentre por fuera de rango, el sistema intentará medir a partir de 7,272 kHz.

El sistema realiza la medición de la magnitud y la fase de la impedancia a partir de las señales sinusoidales adquiridas. La parte real e imaginaria son calculadas con base en las dos medidas anteriores. Estos datos pueden ser enviados a un computador personal PC o un datalogger a través de un puerto serial asíncrono.

1. Generador de señal

El generador de señal del sistema EIS está conformado por un generador de onda programable AD9833 de Analog Devices, una etapa de acondicionamiento y una etapa de salida. La señal de salida sobre el contra-electrodo CE, es una señal sinusoidal de frecuencia variable y amplitud de 50 mVpp. El barrido de frecuencia se encuentra programado, por defecto, para la toma de 42 puntos espaciados logarítmicamente entre 20 mHz y 20 kHz.

La corriente de salida varía desde 0.5 μ Ap, para una impedancia de 100 k Ω , hasta 25 mAp, para una impedancia de 2 Ω .

2. Medición de tensión

Esta etapa permite medir el potencial AC entre los electrodos de referencia RE y trabajo WE, de la sonda de medición. Está conformado por filtros pasa altas, amplificadores, filtros pasa-bajas, y acondicionamiento de la señal para la conversión ADC. Los circuitos integrados utilizados son el amplificador de instrumentación AD620, el amplificador operacional “quad” AD8609 y el multiplexor ADG604.

3. Medición de corriente

El medidor de corriente está conformado por un amplificador de trans-impedancia. Este cuenta con un sistema automático para el ajuste de la mejor resistencia de realimentación para realizar la medición (auto-rango). Posteriormente se encuentran filtros pasa-alta y un sistema de acondicionamiento de señal que está conformado por etapas idénticas a las del medidor de tensión. El rango de corriente que puede ser medido con este sistema varía de 0.1uA a 25mA, lo cual fue establecido de acuerdo al rango de medición.

4. Sección de alimentación

Esta sección recibe una tensión máxima de entrada de 5.5 V y mínima de 3.6 V, para obtener tres niveles de tensión: 3V, 3.3V y -3V. Las tensiones de 3V y -3V alimentan la sección analógica del circuito: amplificadores operacionales, amplificadores de instrumentación, generador de señal y multiplexores. La tensión de 3.3V es utilizada para alimentar el procesador de señales digitales MC56F8323.

5. Procesador de señales digitales

El procesador de señales permite la adquisición de las señales sinusoidales de tensión y de corriente. Estas son procesadas para calcular la magnitud y la fase de la impedancia. La señal procesada es enviada a un PC o un datalogger a través de su puerto serial SCI.

En la figura 1, se presenta el diagrama de bloques del sistema.

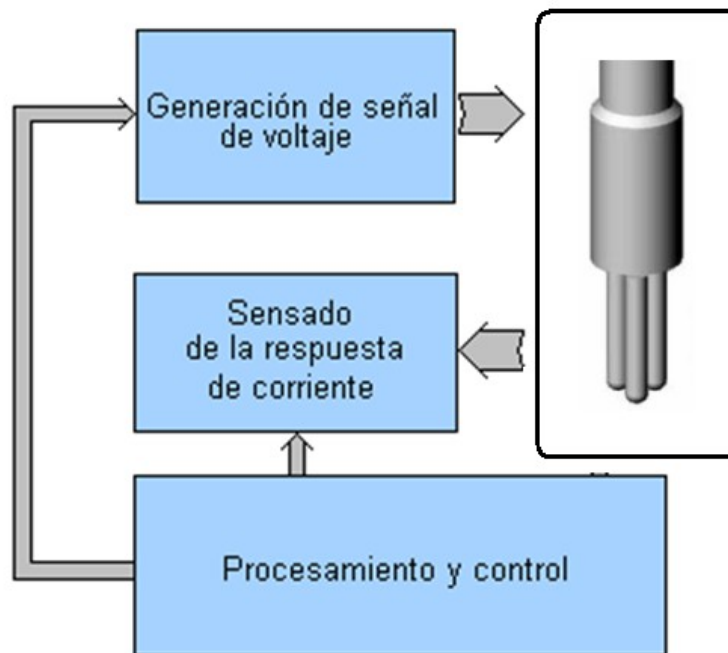


Figura 1. Diagrama de bloques general.

Apendice D: Sistema para la medición de ruido electroquímico

SISTEMA PARA LA MEDICIÓN DE SEÑALES DE RUIDO ELECTROQUÍMICO, EQN_v0

Samuel Alberto Jaimes Morales

Corporación para la Investigación de la Corrosión CIC

Ciencia de Materiales Biológicos y Semiconductores CIMBIOS

Se diseñó e implementó un sistema para la adquisición de señales de ruido electroquímico. Esta técnica es bastante prometedora para el monitoreo de la corrosión influenciada por microorganismos debido a su gran potencial para la detección y monitoreo de corrosión localizada. Este diseño fue realizado con el apoyo de la CIC y del grupo CIMBIOS.

A continuación se presenta una breve descripción del sistema y algunos resultados obtenidos con una sonda de medición expuesta a bacterias productoras de ácido.

Características generales:

Configuración de electrodos: El sistema para la adquisición de señales de ruido electroquímico está basado en la configuración estándar de tres electrodos no correlacionada, Figura 1.

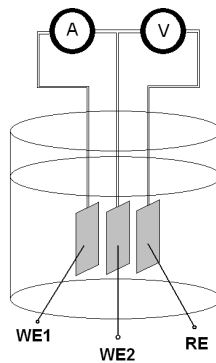


Figura 1. Configuración estándar para medición de ruido electroquímico.

Rangos de medición:

El sistema permite la medición de señales de corriente entre los 10 nA y 1 mA, con un error de digitalización máximo de $\pm 0.5\%$. Para señales entre 1 nA y 10 nA el error de digitalización se incrementa al $\pm 5\%$.

La medición de señales de voltaje se encuentra entre $150\ \mu\text{V}$ y $1.5\ \text{V}$, con un error de digitalización máximo de $\pm 0.5\%$. Para señales entre $15\ \mu\text{V}$ y $150\ \mu\text{V}$, el error de digitalización se incrementa al $\pm 5\%$.

El rango de frecuencia se encuentra entre $0.02\ \text{Hz}$ y $1\ \text{Hz}$

Control y comunicación: El control es realizado a través de un controlador de señales digitales. Este permite la adquisición, digitalización y procesamiento de las señales de ruido electroquímico y maneja la comunicación para el envío de datos a un computador personal, a través de un puerto USB.

Alimentación: El sistema se alimenta con un adaptador de corriente de 5V_{DC} , con un consumo de corriente máximo de $200\ \text{mA}$.

Módulos del sistema:

En la figura 2 se muestra el diagrama general del sistema, el cual está conformado 6 módulos, los cuales son descritos a continuación.

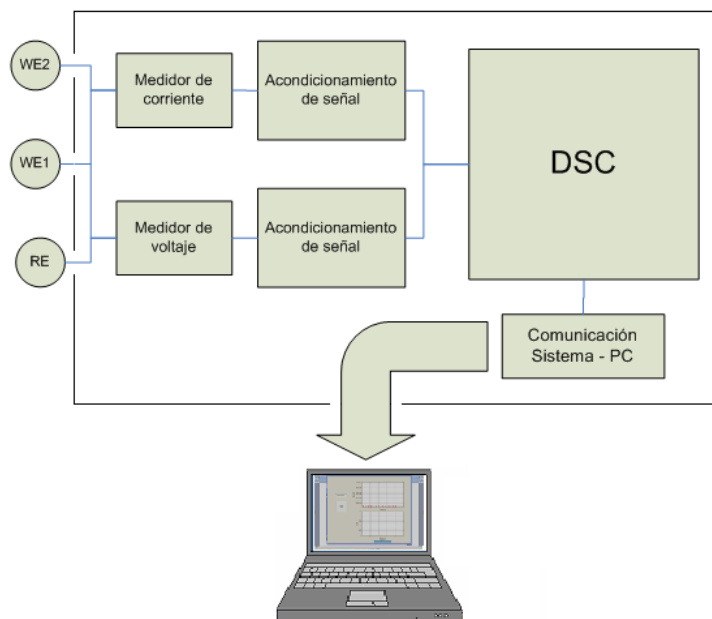


Figura 2. Diagrama general del sistema de medición de ruido electroquímico.

Medidor de corriente: El medidor de corriente consiste básicamente de un amperímetro de resistencia cero con ganancia variable, la cual es ajustada automáticamente por el controlador de señales digitales DSC. Este modulo permite manejar ganancias desde 100 hasta 10^6 .

Acondicionamiento de señal: La señal adquirida por el medidor de corriente es filtrada y ajustada a las condiciones de la entrada del conversor análogo -digital del DSC. El filtro presenta una frecuencia de corte de 1 kHz.

Medidor de voltaje: El medidor de voltaje está conformado por un amplificador de instrumentación que cuenta con una alta impedancia de entrada, alto rechazo de modo común, bajo nivel de ruido. La ganancia de esta etapa es fija.

Acondicionamiento de señal: En esta etapa la señal es filtrada, amplificada y ajustada a las condiciones de entrada del conversor análogo - digital del DSC. La amplificación es manejada de manera automática por el controlador, con base en los niveles de señal adquiridos. El sistema maneja ganancias de 100, y 1000. La frecuencia de corte del filtro es de 1kHz.

Controlador de señales digitales: El controlador de señales permite la adquisición de la corriente y el voltaje de ruido de manera simultánea a través de dos convertidores análogo – digital ADC. El sistema cuenta con un proceso de filtrado a través de la técnica de Burst average.

En la figura 3 se presenta la tarjeta de adquisición de señales de ruido electroquímico.

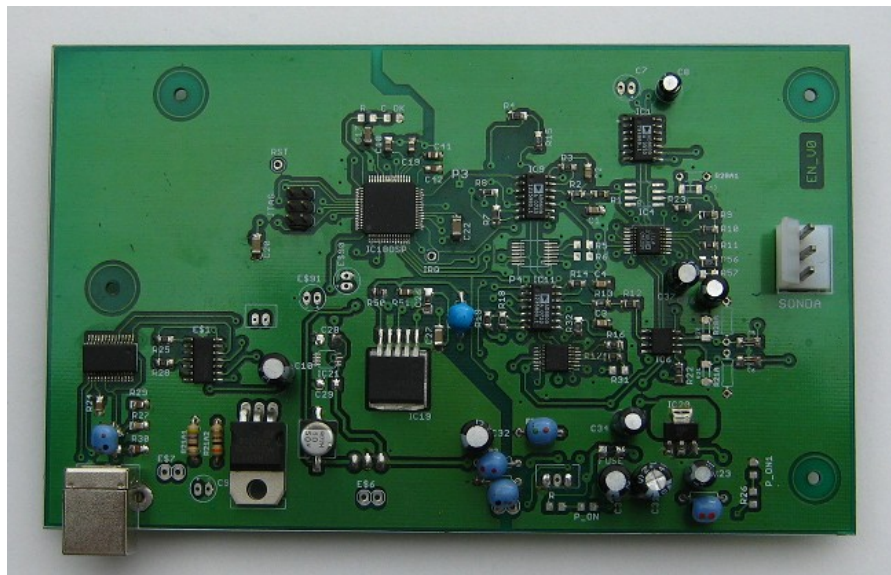


Figura 3. Sistema para la adquisición de señales de ruido electroquímico.

Comunicación con un computador personal: Las señales medidas por el sistema son enviadas a un computador personal a través de un puerto serial virtual el cual es conectado por medio de un puerto USB.

Resultados obtenidos en pruebas con bacterias BPA:

A continuación se presentan algunos resultados preliminares obtenidos en pruebas de laboratorio con una sonda de tres electrodos de acero inoxidable expuesta a un pool de bacterias productoras de ácido BPA.

En la figura 5 se muestran los potenciales y corrientes de ruido electroquímico para un sistema estéril y para el sistema inoculado con el pool de bacterias. La prueba fue realizada durante siete días a través de los cuales se realizó una medición diaria por 14 minutos a una frecuencia de muestreo de 0.8 segundos. En el medio inoculado se observan transitorios de gran amplitud y con una duración temporal alta.

En la figura 6, se presenta la evolución que presentaron las desviaciones estándar en función del tiempo (en días). Se puede observar un comportamiento estable de las desviaciones estándar de las señales de potencial y corriente, en el medio estéril. Por el contrario, para el medio inoculado se observa claramente una disminución de las desviaciones a medida que transcurre el tiempo de experimentación. Las desviaciones estándar al comienzo de la prueba son mayores en el medio inoculado, pero con el transcurrir de los días la desviación del potencial va disminuyendo hasta llegar a ser inferior a la desviación del medio estéril. En cuanto a la corriente también se presenta disminución de la desviación hasta llegar a un nivel similar al del medio estéril.

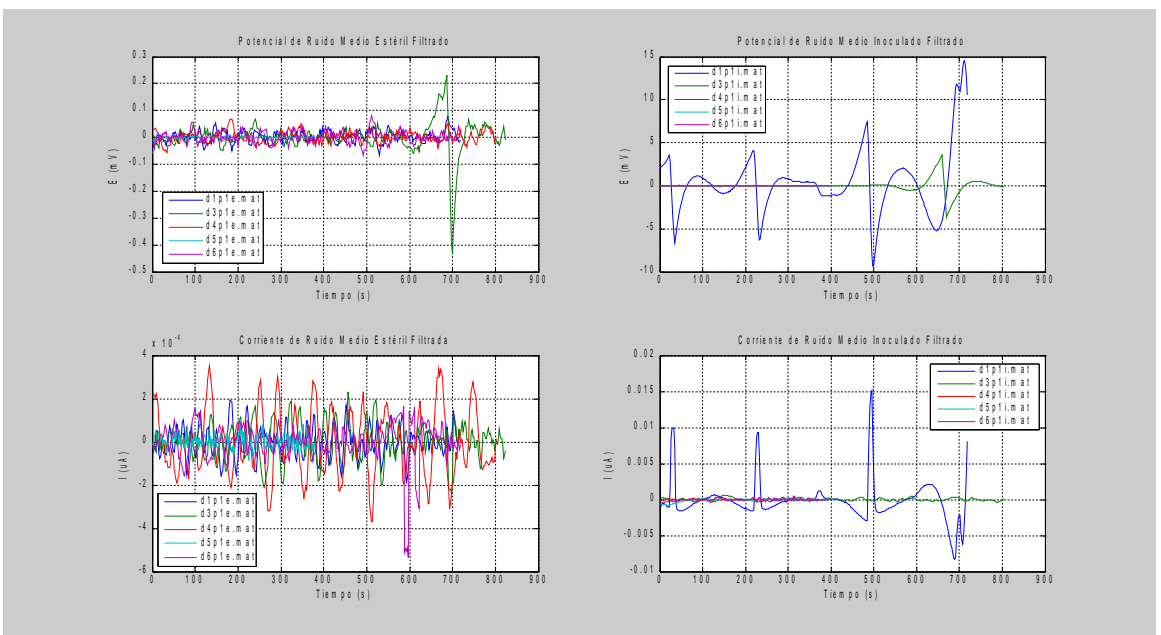


Figura 5. Potenciales y corrientes de ruido para un sistema estéril y uno inoculado con bacterias productoras de ácido BPA

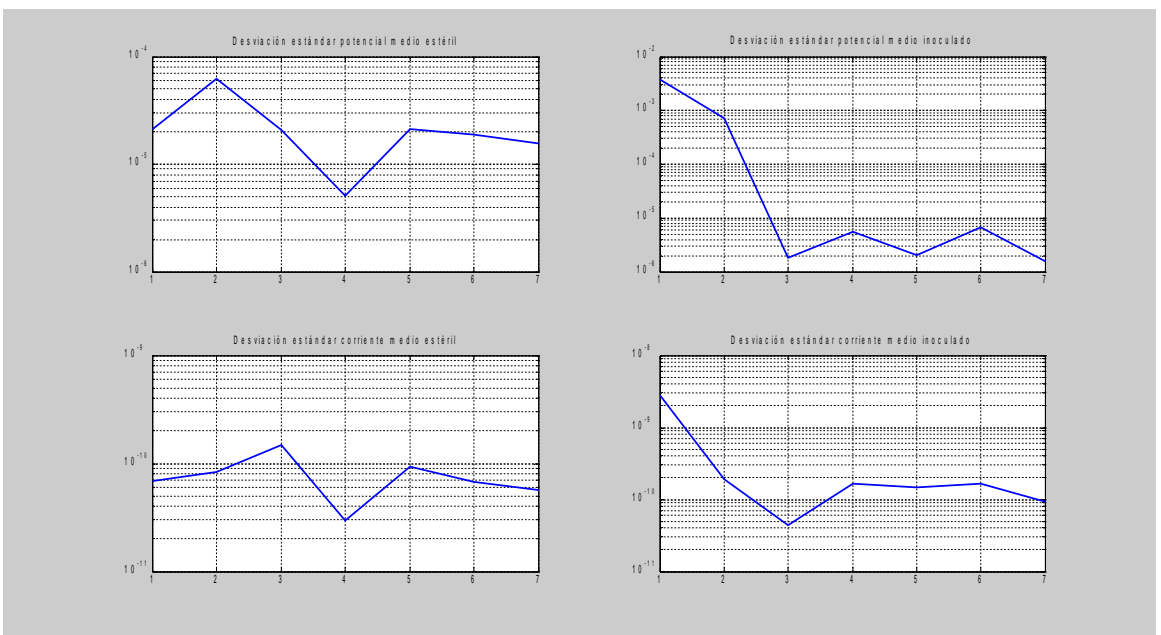


Figura 6. Desviaciones estándar de las señales de tensión y corriente de ruido para un medio estéril e inoculado calculados a partir de los datos mostrados en la figura 5.