

## IMPORTANCIA DE LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO EN EL MECANISMO DE ACCIÓN DE LAS BACTERIAS SULFATO-REDUCTORAS

Matilde F. de Romero <sup>a\*</sup>, Orlando Pérez <sup>a</sup> y William Campos <sup>a</sup>

Centro de Estudios de Corrosión/ Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

\* Autor de Correspondencia, E-mail: Mati1956@cantv.net

Recibido: Octubre 2009. Aprobado: Enero 2010.

Publicado: Enero 2010.

### RESUMEN

La microscopía electrónica de barrido (MEB) comúnmente se utiliza en las áreas de corrosión y materiales para analizar fallas por corrosión y caracterizar materiales. En el caso específico de la corrosión inducida microbiológicamente (MIC) por la acción de las bacterias sulfato-reductoras (BSR), se utiliza con bastante regularidad para caracterizar las biopelículas formadas sobre diferentes sustratos metálicos e identificar la morfología de los microorganismos causantes del problema; no obstante, muy poco se ha reportado correlacionando el potencial en circuito abierto del metal o potencial de corrosión, el crecimiento bacteriano sésil de la bacteria, la morfología de biopelícula y ataque analizados por MEB y los productos de corrosión analizados con MEB-EDX y DRX. Es por ello que en esta investigación, se estructuró un diseño experimental que permitiera realizar estas correlaciones; utilizando una celda electroquímica de permeación de hidrógeno, inoculada en la celda de carga con la cepa bacteriana *Desulfovibrio desulfuricans sub-especie desulfuricans* ATCC 7775 para hacerle seguimiento a las reacciones de oxido-reducción, mientras que la celda de descarga se mantuvo con NaOH 0.1 N para oxidar los átomos de hidrógeno, permeados desde la celda de carga, con una corriente aplicada de 200 mV; lo cual hizo posible el seguimiento de la reacción catódica de reducción de hidrógeno mediante la corriente de permeación. La correlación obtenida permitió establecer un mecanismo de acción de estas bacterias sobre el acero al carbono en medios cargados con iones ferrosos.

**Palabras Claves:** Corrosión inducida microbiológicamente, permeación de hidrógeno, MEB, EDS, DRX.

### SCANNING ELECTRON MICROSCOPY IMPORTANCE IN SULPHATE-REDUCING BACTERIA ACTION MECHANISM

#### ABSTRACT

The scanning electron microscopy (SEM) is commonly used in the areas of corrosion and materials for corrosion failure analysis and materials characterization. In the specific case of microbiologically induced corrosion (MIC) by the action of sulfate-reducing bacteria (SRB), is used quite regularly to characterize biofilms formed on different metal substrates and to identify the morphology of the microorganisms causing the problem; however, very little has been reported correlating the open circuit potential of the metal, sessile bacterial growth of bacteria, biofilm morphology and attack analyzed by SEM and the corrosion products analyzed by SEM-EDX and XRD. That is why in this research, experimental design was structured to allow for these correlations, using a cell electrochemical hydrogen permeation, inoculated in the load cell with the bacterial strain *Desulfovibrio desulfuricans* subspecies *desulfuricans* ATCC 7775, for tracking the oxidation-reduction reactions, while the discharge cell was maintained with 0.1 N NaOH to oxidize hydrogen atoms permeated from the load cell with an applied current of 200 mV, which made possible the monitoring of the cathodic reaction of hydrogen reduction by permeation current. The correlation allowed establishing a mechanism of action of these bacteria on carbon steel in media loaded with ferrous ions.

**Keywords:** Corrosion induced microbiologically, hydrogen permeation, sessile growth, open circuit potential, SEM, EDS, XRD.

#### INTRODUCCIÓN

Las BSR son una clase de microbios que conducen a la reducción desasimilativa del sulfato. En este proceso el ión sulfato actúa como un agente de oxidación para la desasimilación de la materia orgánica, como lo hace el oxígeno en la respiración convencional. Una cantidad pequeña de azufre reducido es asimilado por el

microorganismo, pero virtualmente todo se libera al medio ambiente como ión sulfuro, el cual es hidrolizado como H<sub>2</sub>S. Son anaeróbicas estrictas; sin embargo, ellas pueden existir de una forma inactiva en la mayoría de los ambientes acuosos aeróbicos y se vuelven activas cuando las condiciones son favorables [1].

El género *Desulfovibrio* es uno de los encontrados con mayor frecuencia en los casos de Corrosión Inducida Microbiológicamente (MIC) y por ende, uno de los más estudiados. Presenta una morfología de bastoncillos ligeramente curvos de 0.5 a 1.5  $\mu\text{m}$  de espesor y de 3 a 5  $\mu\text{m}$  de longitud, pueden encontrarse aislados o en pequeñas cadenas. Son móviles gracias a un flagelo polar. Existe un amplio rango de temperaturas donde se pueden desarrollar (0 – 44 °C), encontrándose su temperatura óptima de crecimiento entre los 25 y 37 °C, y un pH óptimo de 7.5<sup>24</sup>. Son Gramnegativas y no forman esporas [2]. Este género se ha vuelto particularmente importantes en la industria del crudo, sobre todo donde se utilizan cantidades grandes de agua de mar o agua salobre; como es el agua del Lago de Maracaibo utilizada para la recuperación secundaria del crudo, donde se han reportado una gran cantidad de fallas asociadas a este fenómeno de corrosión. Se puede citar el caso específico de la unidad de explotación (U.E.) LAGOMAR (PDVSA Occidente), la cual cuenta con una planta de tratamiento (Punta de Palma), 7 plantas de inyección de agua (PIA's) y 42 pozos inyectoros de agua con una capacidad de inyección total de agua de unos 103 MB/día. Estas instalaciones han sido objeto de evaluación de la calidad del agua inyectada, dando como resultado velocidades de corrosión superiores a 10 mpy, presumiblemente por la acción de BSR; lo cual ha traído como consecuencia un número de fallas importantes en estas instalaciones que han originado costos directos en el orden de 1300 MMBs/año, sin tomar en cuenta los costos generados por producción diferida o limitada por taponamiento de tuberías [3]. Actualmente, esta cifra puede estar en 30% adicional por efectos de inflación y modificación cambiaria; no obstante, se requeriría de un estudio de costos que permitiera disgregar estos costos de mantenimiento.

Motivados a este alto impacto de la corrosión

microbiana, no solamente en el país si no a nivel mundial [4, 5, 6], se han intensificado las evaluaciones de este fenómeno, inclusive a nivel de mecanismos donde todavía existen diferencias importantes en cuanto a cual es la reacción catódica que controla el proceso, el efecto de los iones ferrosos, la influencia de las celdas galvánicas establecida entre los productos de corrosión de sulfuros de hierro y el acero, entre otros.

Lo anteriormente planteado y las continuas fallas que se reportan debido a este problema, se consideró relevante realizar una investigación utilizando como herramienta electroquímica principal la técnica de permeación de hidrógeno de Devanathan y Stachurski [7], una lámina de acero al carbono, paladizada por una de sus caras, y un medio de cultivo rico en bacterias con iones ferrosos, correlacionando por primera vez de manera simultánea el crecimiento sésil de la bacteria, el potencial en circuito abierto, la permeación de hidrógeno, morfología de ataque revelada por MEB y productos de corrosión analizados a nivel de interfase mediante MEB-EDX y la técnica de Difracción de Rayos X.

## MATERIALES Y MÉTODOS

La muestra bacteriana de esta investigación correspondió a una cepa *Desulfovibrio* ATCC 7757 adquirida en la “American Type Culture Collection” caracterizada como *Desulfovibrio desulfuricans* Subsp. *Desulfuricans*, y como material metálico se utilizó una lámina de hierro puro 99.99% de 0.5 mm de espesor para evaluar el efecto corrosivo del H<sub>2</sub>S generado por la bacteria y para mejorar las respuestas de permeación de hidrógeno.

Se utilizó el medio de cultivo ATCC 1249 modificado para el cultivo de la bacteria a una concentración superior a 10<sup>6</sup> cel/mL, para lo cual se inyectó la bacteria a un 10% del volumen de la celda electrolítica (300 mL); con la finalidad de acelerar el desarrollo bacteriano y por ende

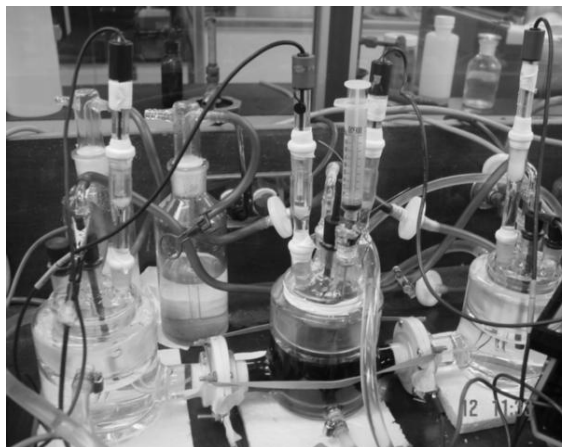
la formación de biopelícula en la lámina durante el tiempo de evaluación (24 h).

Se utilizó la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para evaluar la morfología de la biopelícula desarrollada sobre las láminas y analizar la morfología de ataque generada por estas bacterias sobre el substrato de hierro. Mientras que el MEB-EDX y la difracción de rayos X, realizada cada tres horas durante 24 horas, se utilizó para la caracterización de los productos de corrosión generados por la reacción química del  $H_2S$  producido por la bacteria y el hierro; con la finalidad de hacerle seguimiento al proceso corrosivo y establecer junto con los otros ensayos el posible mecanismo de acción de estas bacterias.

La técnica de permeación de hidrógeno utilizada siguió el prototipo desarrollado por Devanathan y Starchuski [5]; utilizando una triple celda (Figura 1) y una lámina de hierro paladizada del lado de descarga para detectar el hidrógeno atómico absorbido a través de ésta y producido por las reacciones que se estuviesen dando del lado de carga, mediante la aplicación de un potencial de oxidación fijo de 200 mV que mantiene al Pd en el intervalo de pasivación y oxida el hidrógeno. Este potencial fijo se indujo sobre el Pd expuesto al NaOH 0,1 N desaireado con  $N_2(g)$ . Por el otro lado, la lámina de hierro se expuso a medio de cultivo estéril y luego de obtener una línea base de corriente de permeación y condiciones de anaerobiosis en el medio estéril, se procedió a inocular el 10% de la bacteria *Desulfovibrio desulfuricans sub. desulfuricans* activada.

Se realizaron ensayos durante 3, 6, 9, 15, 18, 21 y 24 horas de exposición, evaluando simultáneamente el comportamiento del crecimiento bacteriano a nivel sésil y planctónico con el tiempo; así como también, el daño producido a la lámina, la permeación de hidrógeno y los productos de corrosión generados durante el proceso para

cada intervalo de tiempo, con la finalidad de establecer la correlación existente entre cada una de estas variables y precisar el mecanismo de acción de las BSR.



**Fig.1.** Fotografía de la triple celda electroquímica utilizada con medio estéril y medio inoculado durante uno de los ensayos realizados.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### **Correlación del crecimiento bacteriano sésil, permeación de hidrógeno, potencial en circuito abierto, morfología de ataque y productos de corrosión con el tiempo en una lámina de hierro [8].**

A partir de la evaluación de cada una de las variables en estudio cada 3 horas durante 24 horas, se pudieron correlacionar los procesos que ocurren a nivel de interfase metal/biopelícula, correspondientes al crecimiento sésil de la bacteria, potencial en circuito abierto, productos de corrosión y la morfología de ataque del hierro expuesto a la bacteria en los diferentes tiempos de exposición. Comparar todas estas variables con la densidad de corriente de permeación durante el tiempo fue fundamental para el estudio del mecanismo de corrosión, ya que permite ver la cinética del proceso con el tiempo de un sistema que está simulando una condición de particular importancia en la industria, en tiempos muy cortos de 24 horas como es el caso.

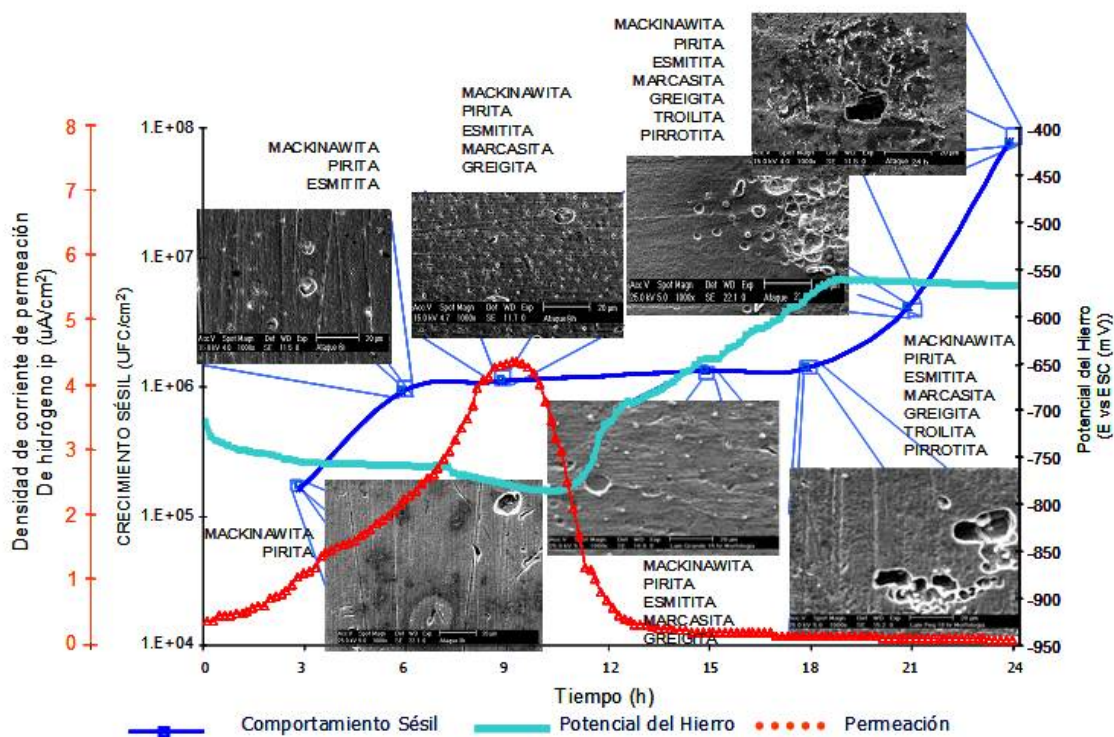
La Figura 2 muestra que durante las primeras 9 horas, el incremento de la densidad de corriente de permeación coincide con una disminución del potencial a valores más reductores. Este comportamiento refleja que el material

se hizo más activo; debido a que la superficie del metal fue acondicionada bajo un proceso de adsorción de compuestos de sulfuro de hierro provenientes del medio con la subsiguiente sulfidación bacteriana de la Mackinawita a pirita, proceso electroquímico con reducción de hidrógeno, siendo esta la razón principal del pico de permeación de hidrógeno. La literatura reporta que la Mackinawita y la Pirita inducen a la activación del acero con potenciales más negativos por la formación de ánodos localizados y la Mackinawita por ser poco adherente, inestable y heterogénea deja al metal desnudo continuamente, promoviendo la adherencia de más bacterias y aumentando el ataque progresivo sobre el hierro [9,10]. Esta es la razón por la cual de manera aislada, en estas primeras horas, se observan hoyuelos producto del ataque bacteriano.

A partir de las 9 horas se observó un descenso brusco en

la densidad de corriente de permeación hasta alcanzar su línea base, lo cual coincidió con un aumento del potencial hasta valores más positivos cercanos al valor umbral inferior de la línea de evolución de H<sub>2</sub> (-574 mV vs ESH); debido a la formación de una película de sulfuro de hierro que ennoblecó ligeramente el metal en 200 mV, constituida muy probablemente por Mackinawita, Pirita, Marcasita y Greigita, los cuales se ha determinado aparecen por vía bacteriana [11].

Es importante resaltar que entre las 9 y 15 horas, el comportamiento bacteriano fue casi constante manteniéndose dentro del mismo orden de 10<sup>6</sup> UFC/cm<sup>2</sup> y el ataque corrosivo bacteriano se manifestó como hoyuelos dispersos poco profundos, lo que concuerda con lo reportado por otros investigadores que han demostrado que cuando el crecimiento sésil presenta densidades poblacionales constantes, la película formada para ese momento sobre la superficie se encuentra estable [12].



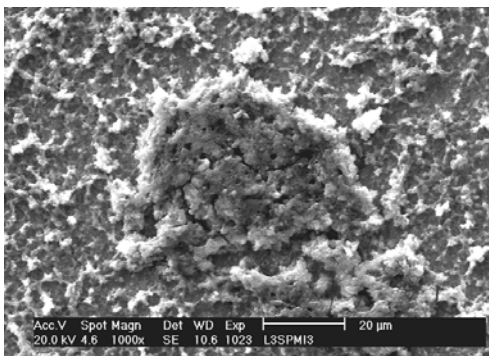
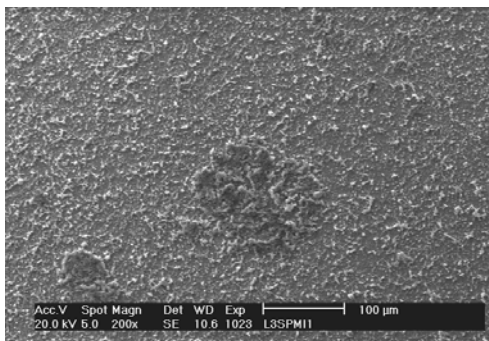
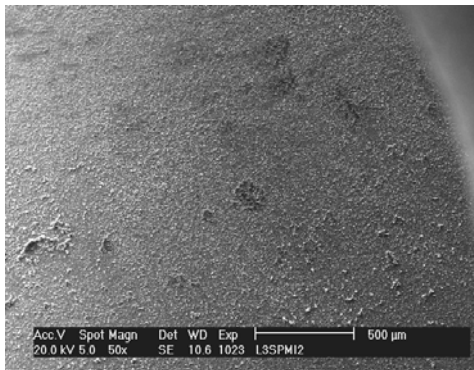
**Fig. 2.** Correlación entre el Crecimiento sésil de la *D. desulfuricans*, Potencial en Circuito Abierto, Permeación de Hidrógeno, Morfología de Ataque observadas con fotomicrografías tomadas a 1000X y Producto de Corrosión de Sulfuro de Hierro.

Después de las 18 horas se produce un cambio brusco en la curva de crecimiento de manera exponencial casi en dos ordenes de magnitud, el potencial comienza a disminuir muy lentamente y se observa una morfología de ataque localizada muy severa, con una coalescencia de hoyuelos. Los análisis de Rayos X indicaron que los nuevos compuestos asociados a estos cambios fueron la Troilita y la Pirrotita, los cuales no tienen características protectoras. Según la literatura [12, 13] la película formada por los productos de corrosión en la superficie del metal, puede ser destruida por las mismas bacterias, y una vez que esa película no exista o se desprenda la

velocidad de corrosión se incrementa drásticamente por la formación de celdas galvánicas.

La observación a través del MEB de los productos generados en los ensayos de 24 horas, permitió diferenciar diferentes morfologías. Se observó sobre toda la superficie compuestos adheridos como cúmulos uniformemente distribuidos; adicionalmente, productos de corrosión aislados o en grupos de forma esférica o formando conglomerados. La Figura 3 muestra en detalle la descripción de estos productos, tanto desde el punto de vista de morfología como de caracterización elemental.

### FOTOMICROGRAFÍA

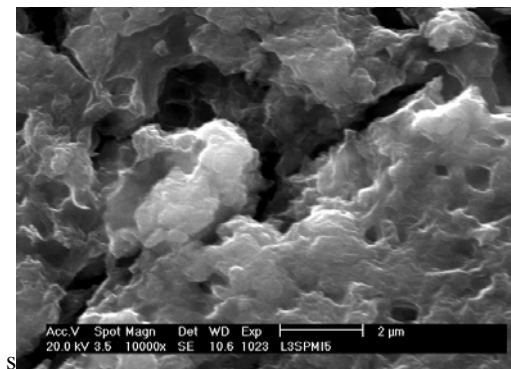


### DESCRIPCIÓN

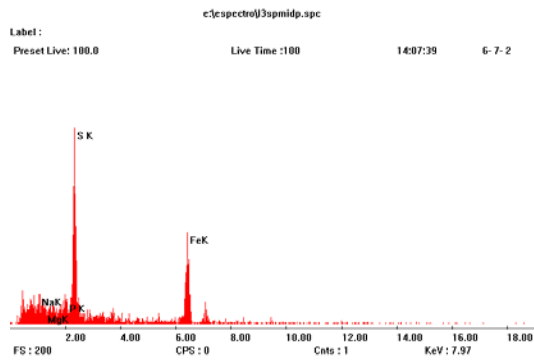
Se aprecian varias zonas aisladas de forma circular y oscuras asociadas a productos de corrosión por acción local de la bacteria, las cuales se adhieren al sustrato aleatoriamente durante las primeras horas y luego crecen exponencialmente a las 18 horas.

A 200X se observa claramente dos zonas. Una definitivamente constituida por productos de corrosión en forma circular debido a los cúmulos bacterianos y la otra por la adsorción de compuestos de sulfuros de hierro distribuidos uniformemente en toda la superficie expuesta.

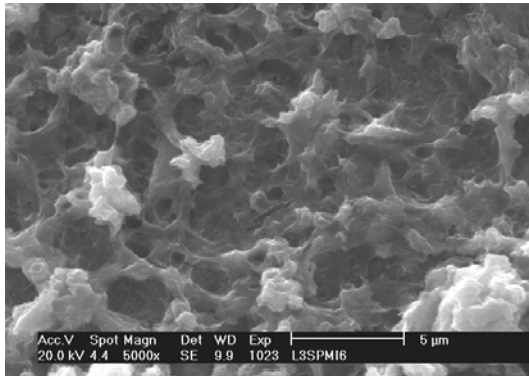
A 1000X se observa la diferencia volumétrica entre los productos de corrosión y los compuestos adheridos de sulfuros, y la forma circular del ataque.



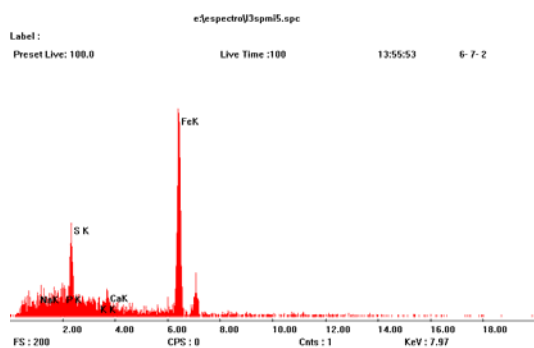
A 10000X se puede observar la característica quebradiza de estos productos de corrosión generados localmente en forma circular. Un análisis químico elemental por EDX permitió caracterizar el depósito.



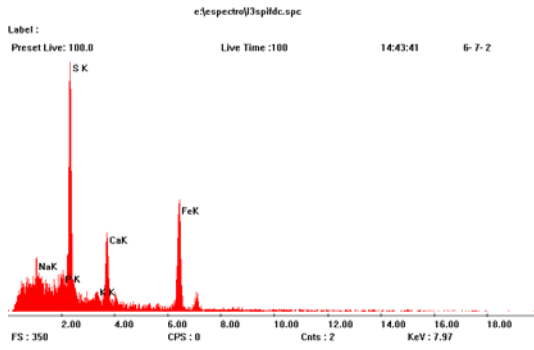
El análisis químico elemental del depósito anterior refleja una mayor proporción de azufre, indicativo de la transformación de la Mackinawita a compuestos con mayor contenido de este elemento, debido al efecto bacteriano. Este producto podría ser cualquiera de los elementos previamente mencionados con mayor contenido de sulfuros (Pirita, Greigita, etc)



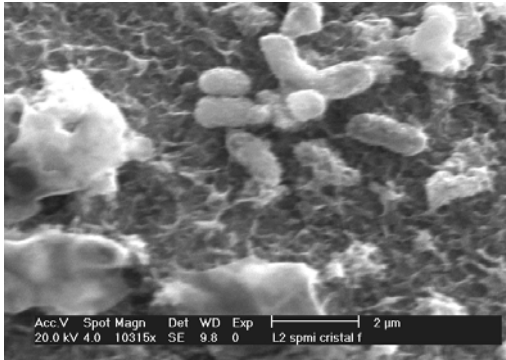
Zona fuera del depósito donde se observa la estructura de la película formada por los productos de sulfuro de hierro adheridos al metal entrelazada aparentemente con una estructura polimérica. Un análisis químico general de esta zona muestra mayor contenido de hierro que de sulfuro, como se muestra a continuación.



El Análisis químico general fuera del depósito indica menor proporción de azufre en comparación con el análisis realizado sobre el depósito, confirmando esto junto con los análisis de EDX la adsorción de FeS, mientras que el análisis de uno de los cúmulos sobresaliente de la película anterior indicó una mayor proporción de azufre, tal y como se muestra a continuación.



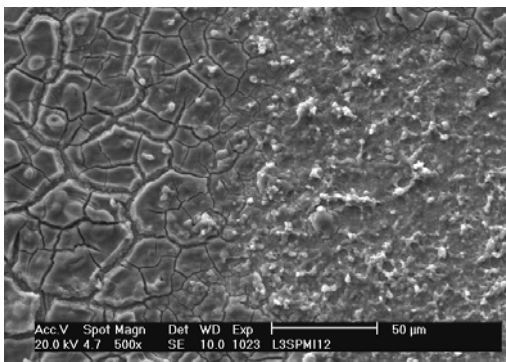
El Análisis químico realizado sobre uno de los cúmulos que conforman la película de sulfuro de hierro, muestra un mayor contenido de azufre y la presencia de otros elementos como Na y Ca provenientes del medio de cultivo. Este resultado indica la presencia entonces de una película conformada presumiblemente por compuestos simples como la Mackinawita y probablemente Piritita con mayor contenido de azufre.



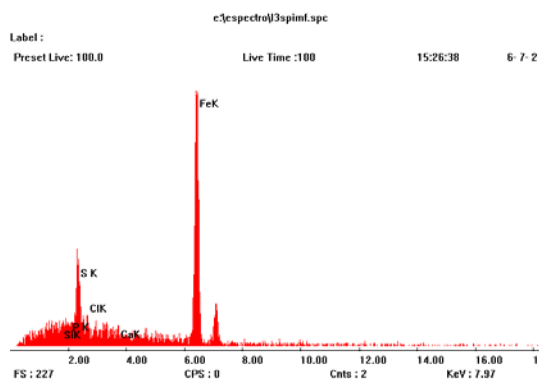
Caracterización de la biopelícula formada y morfología bacteriana. Se observan estructuras celulares ya tipificadas como vibrios.



Otros depósitos de productos de corrosión con morfología diferente a los anteriores; lo cual refleja un mayor ataque en forma de conglomerados, muy probablemente asociada a una zona de mayor desarrollo bacteriano donde la película se desprendió producto de una alta actividad local de estas bacterias y de las transformaciones de la película.



Interfase entre los depósitos anteriores y el resto de la película, observándose una diferencia superficial importante que muestra la mayor acumulación de hidratos en los productos de corrosión.



**Fig. 3.** Micrografías de MEB realizadas sobre un cupón de acero al carbono expuesto por 24 horas con su respectivo análisis elemental por EDX.

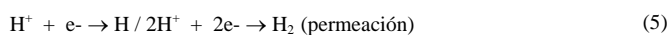
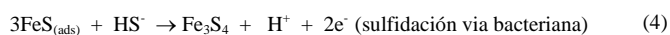
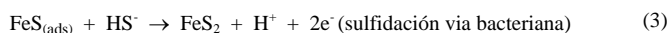
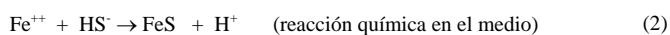
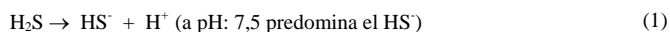
Análisis por EDX indica un mayor contenido de hierro, lo cual confirma la transformación que puede sufrir la Pirita localmente al reducirse a Mackinawita y los procesos generales de sulfidación con la formación de varios compuestos de sulfuros de hierro, tal y como se observa en el análisis de difracción a las 24 horas mostrado en la Figura 4.

### Mecanismo de acción propuesto de la corrosión inducida microbiológicamente por BSR.

En función de la correlación obtenida se puede proponer un mecanismo de acción bacteriana en presencia de iones ferrosos en varias etapas (Figura 5).

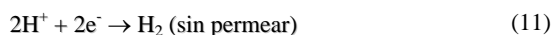
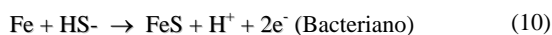
#### 1ra Etapa (3-9 h):

Una progresiva disminución inicial del potencial en circuito abierto a valores más negativos, indicativos de la activación del metal por la adsorción de la Mackinawita (FeS) proveniente del medio y su transformación a Pirita, Esmilita y Greigita, mediante un proceso de sulfidación vía electroquímica con formación de átomos de hidrógenos que logran permear a través de los espacios intercrystalinos del material. En esta etapa el proceso está controlado principalmente por una corrosión por picaduras muy pequeñas generalizadas en toda la superficie; ya que la corrosión bacteriana es mínima, tal y como se observa en las morfologías de ataque. Así, las reacciones químicas y electroquímicas que muy probablemente están controlando el proceso corrosivo en esta primera etapa podrían ser las siguientes [14]:



#### 2da Etapa (9-15 h):

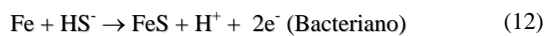
El potencial comienza a aumentar hacia valores más positivos, reflejando un cambio de mecanismo por la formación de una película que ennoblece ligeramente el material conformada por: Mackinawita, Pirita, Marcasita y Griegita entremezclados con el exopolímero, predominando la Pirita. En esta etapa la adhesión de células bacterianas se mantiene constante y la corriente de permeación a las 9 horas disminuye rápidamente a su línea base, debido al efecto barrera o antidifusional del exopolímero. En esta etapa lo que mayormente sucede es la corrosión bacteriana y la estabilización de la película. Así, esta etapa podría estar controlada por las siguientes reacciones:





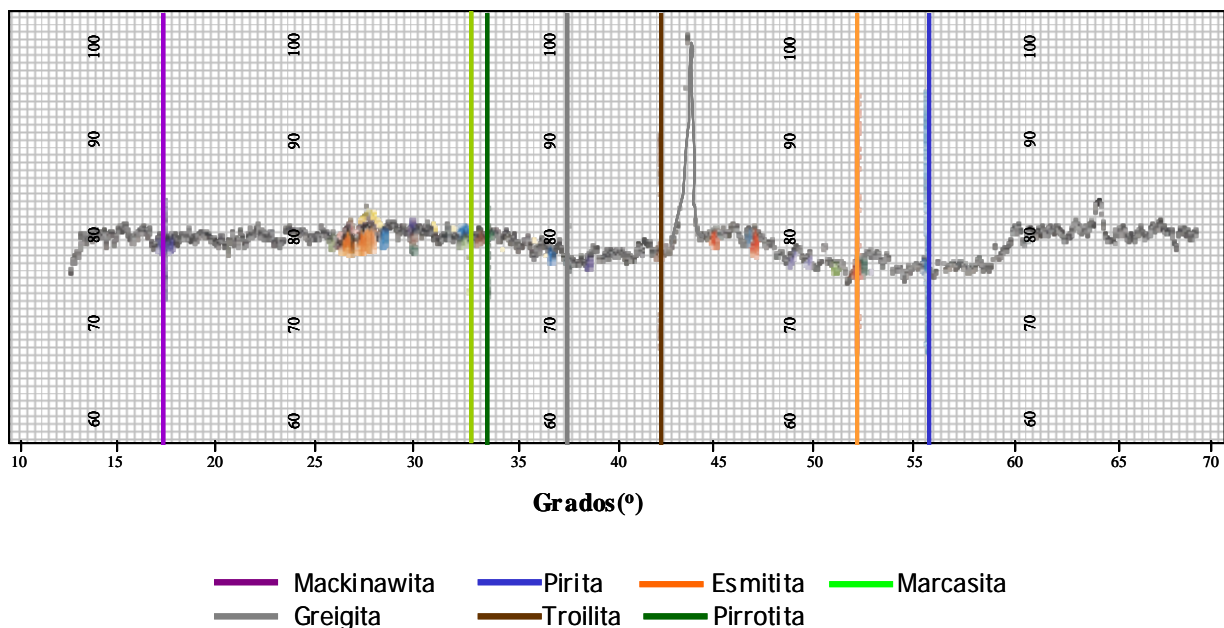
**3ra Etapa (>15 h):**

El potencial comienza a disminuir nuevamente; debido muy probablemente a una disminución local del pH, producto de la corrosión bacteriana del acero en presencia del HS<sup>-</sup>; lo cual hace que la Pirita localmente se reduzca a Mackinawita y el metal sea corroído severamente mostrando una morfología de ataque localizada en forma de hoyuelos, magnificado por el desprendimiento o agrietamiento de la Mackinawita y la subsecuente corrosión galvánica generada entre el metal y los productos de sulfuro de hierro constituidos por: Mackinawita principalmente, Pirita, Esmitita, Marcasita, Greigita, Troilita y Pirrotita (catódicos con respecto al material base). En esta etapa las bacterias crecen exponencialmente en el orden de 10<sup>8</sup> UFC/cm<sup>2</sup> generando suficiente H<sub>2</sub>S para que la corrosión se acelere sin ocurrir la absorción de hidrógeno atómico. Localmente las siguientes reacciones pueden estar ocurriendo:



Según lo planteado queda demostrado que las BSR pueden actuar independientemente de una superficie polarizada; siendo la acidez, la reducción de la Pirita y los efectos galvánicos los principales causantes de la severidad de la corrosión por BSR en un medio contaminado con iones ferrosos.

Los resultados obtenidos conllevan a orientar mejor los esfuerzos realizados, continuamente en la industria para el control de corrosión microbiana en planta, hacia el uso no solamente de biocidas para el control de las bacterias; sino también, de inhibidores de corrosión y limpiezas periódicas para mantener el sistema protegido contra la corrosión inorgánica y libre de iones ferrosos.



**Fig. 4.** Diffractograma de una lámina de hierro expuesta a 24 horas de exposición. Se observa un pico principal de mayor intensidad a los 44,5° del sustrato metálico y la formación de diferentes productos de corrosión de sulfuro de hierro a diferentes grados producto del ataque bacteriano y los procesos de sulfidación.

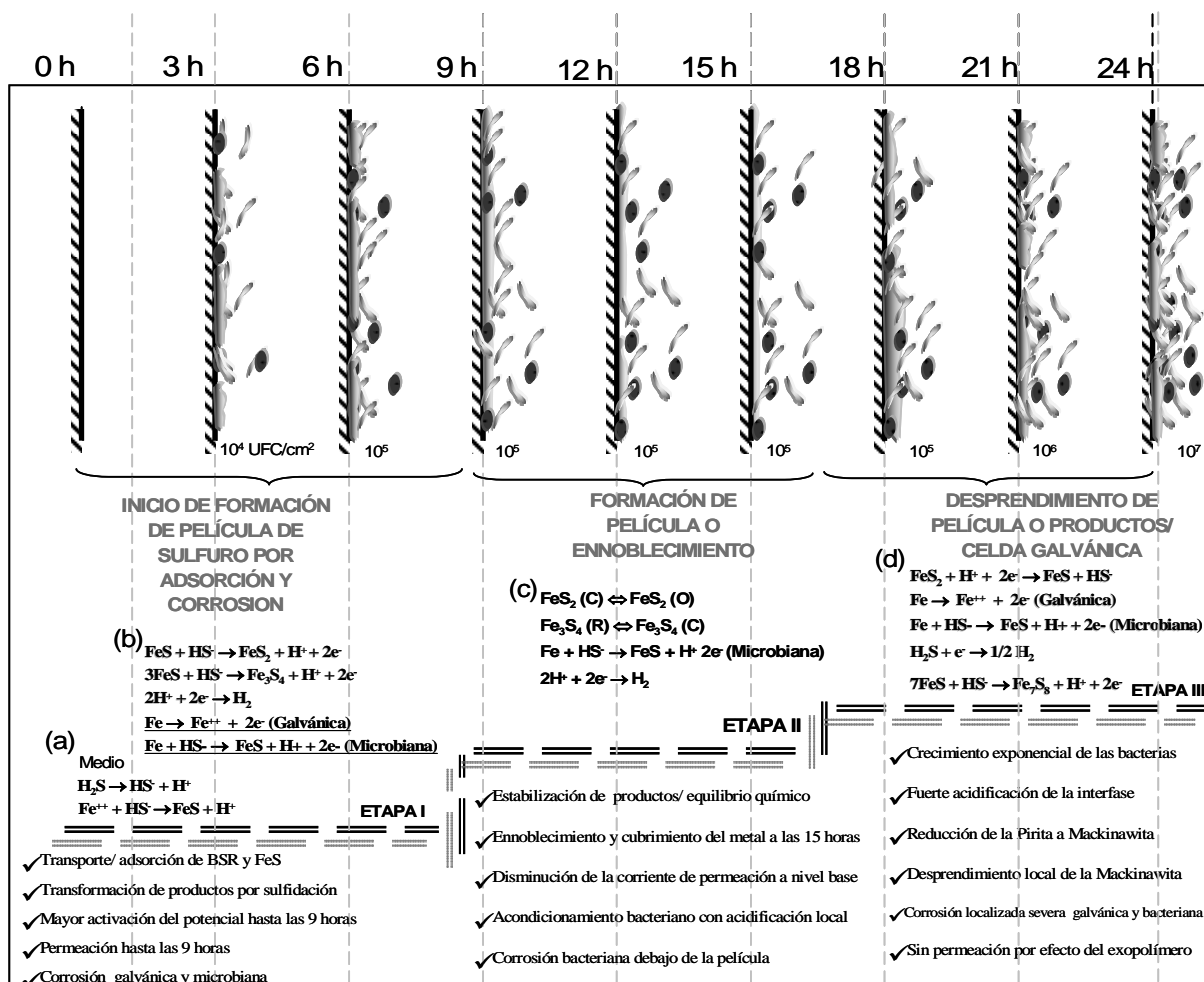


Fig. 5. Mecanismo propuesto de la corrosión inducida microbiológicamente por BSR.

**CONCLUSIONES**

El H<sub>2</sub>S generado por las BSR es el precursor de la corrosión bacteriana del acero, ya que genera los iones necesarios (HS<sup>-</sup> y H<sup>+</sup>) para el ataque inicial del material en forma localizada y/o formación con posterior adsorción del FeS sobre el material.

La especie estudiada, y muy probablemente el genero Desulfovibrio, en presencia de iones ferrosos corroe severamente al acero al carbono y al hierro en forma de grupos de hoyuelos profundos que coalescen en forma de cadeneta o no dependiendo del rompimiento de la película de sulfuro de hierro que se adsorbe sobre el material.

En presencia de BSR e iones ferrosos los productos de sulfuro de hierro que se forman partiendo de la

Mackinawita (FeS) podrían ser: Pirita-Esmitita-Marcasita-Greigita-Pirrotita-Troilita, siendo la Pirita menos hidrofílica y más protectora, principalmente cuando se encuentra entremezclada con la membrana extracelular polimérica generada por la bacteria, siendo tal vez ella la responsable del ligero ennoblecimiento del acero.

El proceso de transformación de la Mackinawita a otros compuestos de sulfuro de hierro puede explicarse por un proceso de sulfidación bajo condiciones reductoras en presencia de BSR.

La corrosión bacteriana podría disminuir el pH localmente propiciando la reducción de la Pirita a Mackinawita y a la corrosión severa del acero en forma localizada donde las bacterias están formando colonias.

El mecanismo de acción de las BSR en un medio contaminado con iones ferrosos puede estar controlado por tres etapas: La 1ra etapa controlada por la adsorción de células bacterianas y productos de sulfuro de hierro sobre la superficie metálica activándolo mediante la formación de micro celdas galvánicas de corrosión. La 2da etapa de equilibrio químico y adaptación celular, donde el metal se ennoblecce ligeramente por la formación de una película de sulfuro de hierro más compacta de Pirita y la 3ra etapa controlada por un proceso corrosivo localizado severo en forma de grupos de hoyuelos, redondeados y profundos que coalescen o no, dependiendo del rompimiento físico de la película que se forma dejando el metal base activo frente a un cátodo muy grande.

#### AGRADECIMIENTOS

A FONACIT por haber financiado este proyecto de investigación a través de la subvención G-20000001606.

#### REFERENCIAS

- [1]. Postgate J. (1984) *The Sulphate-Reducing Bacteria*, 2nd ed., London, UK., Cambridge Press, pp. 1-63.
- [2]. T. Brock, M. Madigan, (1993) *Microbiología*, 6<sup>ta</sup> ed., México City, México Prentice Hall Hispanoamérica, CA., pp. 630.
- [3]. M. Villasmil, (1994) *Estudio de la tendencia Incrustante del Agua tratada en la Planta de tratamiento de Aguas efluentes Punta de Palma*. Gerencia de Mantenimiento de Occidente de PDVSA.
- [4]. Task group MIC (TEG 185X), MIC ISSUES (2003) “*Commentary from the Corrosion 2002 MIC Panel Discussion*”, Corrosion/2003, paper 03560 (NACE International 2003), pp. 1-6
- [5]. Axelsen, S.B., Rogne, T., “Do micro-organisms "eat" metal?” Microbiologically influenced corrosion of

- industrial materials, Contract No. BRRT-CT98-5084, 1998.
- [6]. Beech, I.B., (2003) “Sulphate-reducing bacteria in biofilms on metallic materials and corrosion,” *Microbiology Today*, 30:115-117.
- [7]. Devanathan M. and Stachurski Z. (1962) “*The adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium*”, Proceeding of the Royal Society of London, Vol. 270, pp. 90
- [8]. De Romero M., Urdaneta S., Barrientos M. and Romero G. (2004) “*Correlation between Desulfovibrio sessile growth and OCP, Hydrogen Permeation, Corrosion Products and Morphological attack on iron*”, Corrosion/2004, paper 04576, NACE International Houston Texas, pp.1-27.
- [9]. Edyvean R. (1991) “Hydrogen Sulphide – A corrosive Metabolite”, *International Biodeterioration* 27:109-120.
- [10]. Neal L., Techkarnjanaruk S., Dohnalkova A., McCready D., Peyton B. and Geesey G. (2001) “Iron Sulphides and Sulphur species produced at hematite surfaces in the presence of Sulphate-Reducing bacteria”, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 65(2): 223-235.
- [11]. Smith S. and Pacheco J. (2002) “*Prediction of Corrosion in slightly sour environment*”, Corrosion/2002, paper 02241, Houston Texas.
- [12]. Videla H., Swords L. and Edyvean R. (2002) “*Corrosion Products and Biofilm interactions in the SRB Influenced Corrosion of steel*”, Corrosion/2002 paper 02557, NACE International, pp. 1-9
- [13]. Edyvean R., Beech B. and Videla H. (1997) “*Biological influence on hydrogen effects in steel in seawater*”, Corrosion/97, paper 206.
- [14]. Porbaix M. (1986) “*Lecciones de Corrosión Electroquímica*”, 3<sup>era</sup> edición, Instituto Español de corrosión y Protección, pp. 229.