

Impacto de las biopelículas bacterianas sobre el comportamiento a la corrosión de la aleación de aluminio A96063.

Henry Rodríguez^{1,2*}, Zoilabet Duque²

¹Universidad Centroccidental “Lisandro Alvarado”, Barquisimeto, Venezuela. ²Fundación Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas, INZIT. Laboratorio de Biodeterioro. Km 15 vía La Cañada de Urdaneta, Maracaibo, 4011-Venezuela.

*Autor de coorespondencia: hrodrigu@ucla.edu.ve.

Received: 10-10-2023
Published: 01-10-2024

Accepted: 29-04-2024

RESUMEN

Las biopelículas o biofilms pueden causar aceleración de la corrosión influenciada microbiológicamente o su inhibición, observándose en este último caso ennoblecimiento del material, pero el mecanismo biológico subyacente aún no se conoce bien. A los fines de obtener evidencias del comportamiento de la interfaz material-microorganismo-medio, se efectuó un estudio para correlacionar la presencia de biopelículas con el comportamiento a la corrosión del aluminio A96063 de producción nacional en aguas del Lago de Maracaibo, con miras a su aplicación en construcción y reparación de embarcaciones lacustres. Para ello se emplearon las técnicas morfológicas como la microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB), y técnicas electroquímicas como espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), resistencia a la polarización lineal (LPR) y polarización cíclica, midiendo el comportamiento de la resistencia de interfase de la aleación ensayada y su contrastación con la presencia o no de biopelículas. En la fase experimental se emplearon sondas para las mediciones morfológicas y una celda electroquímica convencional de tres electrodos, acoplada a un potencioestado. Los resultados evidenciaron que la presencia de bacterias aerobias formando biopelícula mejora el comportamiento de resistencia a la corrosión del material en todas las técnicas ensayadas. En presencia de bacterias anaeróbicas, los resultados del deterioro del metal indican una disminución por EIS y un incremento por LPR. Todo lo anterior concuerda con reportes previos acerca del comportamiento del aluminio en medios naturales.

Palabras clave: Biopelículas, aleación A96063, MIC, MEB, resistencia de interfase, EIS.

Impact of bacterial biofilms on the corrosion behavior of aluminum alloy A96063.

ABSTRACT

Biofilms can cause microbiologically influenced corrosion acceleration or its inhibition, in the latter case ennoblement of the material is observed, but the underlying biological mechanism is still not well understood. In order to obtain evidence of the behavior of the material-microorganism-medium interface, a study was carried out to correlate the presence of biofilms with the corrosion behavior of the aluminum alloy A96063 of national production in waters of Maracaibo Lake, with a view to its application in the construction and repair of lake vessels. Therefore, morphological techniques such as optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical techniques such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS), linear polarization resistance (LPR) and cyclic polarization were used, measuring the behavior of the interface resistance of the tested alloy and its contrast with the presence or absence of biofilm. The experimental phase was carried out using probes for morphological measurements and a conventional electrochemical cell with three electrodes; coupled to a potentiostat. The results showed that the presence of aerobic bacteria forming the biofilms improves the resistance to material corrosion with the techniques tested. In the presence of anaerobic bacteria, the results of metal deterioration indicate a decrease by EIS and an increase by LPR. All of the above agrees with previous reports above the behavior of aluminum in natural environments.

Key words: Biofilm, Alloy A96063; MIC; SEM; Interface resistance; EIS.

INTRODUCCIÓN

Las biopelículas son conformaciones microbianas que presentan características como heterogeneidad, diversidad de microambientes, resistencia a antimicrobianos y capacidad de comunicación intercelular lo cual las convierte en complejos difíciles de erradicar de los ambientes donde se establecen [1]. Cuando la comunidad así conformada pasa a ser visible se denomina bioensuciamiento biofouling, el cual conforma un sistema más complejo, por la diversidad de participantes, los procesos metabólicos e interacciones entre los mismos. En el caso de influencia de procesos de corrosión se indica como Biocorrosión.

La secuencia de actividades que se desarrollan en la formación de una biopelícula, viene dada por la etapa de acondicionamiento o primera etapa, donde los microorganismos naturales se asocian principalmente con las superficies en el ambiente. A los pocos minutos de inmersión de una superficie limpia en medios acuosos naturales, ciertas moléculas orgánicas que conforman parte de la biomasa del medio son adsorbidas en la superficie o sustrato metálico, produciendo una fase de acondicionamiento. Esto es especialmente verdad para aquellos ambientes acuáticos y terrestres donde los nutrientes están en condiciones oligotróficas o eutróficas [2].

A la etapa de acondicionamiento, le sigue una segunda etapa de adhesión reversible de las bacterias, en la cual estos microorganismos llegan a la superficie y luego pueden abandonarla. La tercera etapa se presenta cuando bacterias de diferentes tipos, que viven en el medio líquido (población planctónica), logran la colonización y adherencia a la superficie, transformándose en una población bacteriana sésil (bacterias adheridas a sustratos), y estableciendo comunicación (Quorum Sensing) entre sí, dando origen a la formación de sustancias poliméricas extracelulares (EPS) que permiten una adhesión irreversible al sustrato. Estas etapas

permiten el desarrollo de la biodiversidad poblacional, constituyendo microecosistemas conformados por diferentes grupos bacterianos, así como por células y organismos más complejos como algas, protozoos entre otros, denominándose de forma general biopelícula.

En una cuarta etapa o etapa de maduración se alcanza una organización dentro de la biopelícula en la cual se crean canales dentro de las colonias que permiten la circulación de nutrientes entre las capas interiores y las más externas. Finalmente, en la quinta etapa se puede producir el desprendimiento o liberación de células individuales o en grupos del sustrato o biopelícula, revirtiendo su estado planctónico. Se ha sugerido que ello puede ser resultado del agotamiento de nutrientes o el efecto de agentes agresivos [3].

Ante el desarrollo de biopelículas, ha surgido el estudio de la corrosión influenciada microbiológicamente (MIC), lo cual es un complejo proceso en el cual los materiales son atacados por reacciones electroquímicas que pueden ser generadas o potenciadas por la acción metabólica de microorganismos que se adhieren a los sustratos metálicos. A diferencia de la corrosión inorgánica con la participación de dos componentes (interacción material-medio), en la MIC concurren tres componentes (interacción material-microorganismos-medio), donde los microorganismos participan activamente e introducen características distintivas al proceso sin cambiar su naturaleza electroquímica [4, 5].

En general, las biopelículas pueden causar MICA (Microbially Influenced Corrosion Acceleration) o MICI (Microbially Influenced Corrosion Inhibition) de acuerdo a las diferentes interacciones generadas en la interfaz del material, observándose en este último caso ennoblecimiento del material, pero el mecanismo biológico subyacente aún no se conoce bien. Hoy en día aún existen controversias acerca de los mecanismos desarrollados en la MICI así como en la MICA, lo cual ha involucrado diversos estudios multidisciplinarios de los micro sistemas desarrollados en

diferentes materiales metálicos y/o no metálicos [1, 6].

En el caso específico de este estudio, de la MIC asociada a las aleaciones de aluminio, tiene un interés general por su utilidad en la construcción de embarcaciones y equipamientos para uso en agua de mar y ambientes salinos, específicamente las aleaciones de las series 5000 y 6000, las cuales tienen propiedades mecánicas que permiten que el diseño pueda variar en grandes proporciones [7, 8]. Así mismo, estas aleaciones (actualmente importadas) reportan resistencia a la corrosión en ambientes marinos; por lo cual, son las más utilizadas en embarcaciones y/o estructuras lacustres para el Lago de Maracaibo, el cual es un ambiente particular debido al ingreso de aguas salinas, entre otros factores [9].

Adicionalmente, diversos estudios ha evidenciado el efecto benéfico en el uso de diversos mecanismos de protección del aluminio y sus aleaciones contra la corrosión, mediante la modificación de superficies [8, 10, 11], uso de inhibidores de origen inorgánico [12, 13, 14, 15], y más recientemente de origen orgánico [16, 17]; sin embargo, es escasa la disponibilidad de información sobre el efecto de las biopelículas en el comportamiento corrosivo del aluminio y sus aleaciones, a pesar de que varios grupos de investigación y actores industriales en todo el mundo ya han abordado la corrosión influenciada microbiológicamente (MIC), las discusiones están fragmentadas, mientras que el intercambio de información y la voluntad de llegar a otras disciplinas aún son limitados [18].

Experimentalmente la influencia de la biopelícula en la dinámica interfacial material-medio, puede ser evidenciada a través del empleo de técnicas morfológicas y métodos electroquímicos. Con las técnicas morfológicas como microscopía óptica y la microscopía electrónica, es posible obtener imágenes de la interacción material-microorganismos-medio, mientras que las técnicas electroquímicas hacen posible estimar el comportamiento

corrosivo de los materiales midiendo magnitudes eléctricas, gracias a la formación y movimiento de partículas con carga eléctrica en la interfaz [19].

El estudio morfológico de las biopelículas puede desarrollarse con microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope), para lo cual se puede ser riguroso o no en la preparación de muestras, según el tipo de equipo utilizado. Considerándose ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope), el modo ideal para visualizar muestras orgánicas, debido a que el modo ambiental, no requiere muestras previamente tratadas, debido a que éstas no se deformarán bajo las condiciones de presión empleadas en la cámara, ni se deshidratarán aceleradamente como lo haría en modo de alto vacío, siendo suficiente el método de fijación simple con glutaraldehído al 3% en tampón cacodilato y, hasta se pudiera omitir la cobertura de la muestra por evaporación, generalmente realizada con oro/paladio (Au/Pd) [20].

Un paso previo importante antes de emplear la observación por ESEM, es definir el objetivo de la misma observación, es decir, la estructura o área deseada en la muestra, para ello es recomendable el uso complementario de la lupa estereoscópica o microscopio óptico, la cual puede ayudar a optimizar en la muestra el área que se desea analizar y, a su vez, se definirán algunos parámetros como por ejemplo la magnificación en la cual se trabajará. Para adquirir la "imagen" se hace mover el haz en el plano xy (con sistemas ópticos, antes de impactar la muestra) de forma que recorra el área deseada o planificada [21].

Los métodos electroquímicos experimentales empleados en el estudio de la corrosión de los materiales en medios naturales, se basan en la imposición de una perturbación (generalmente suministrada desde una fuente externa de corriente o potencial) al sistema estudiado y medir la respuesta [4], son los preferidos en la práctica debido a su carácter general y a que proporcionan resultados mucho más cercanos a los valores reales.

Un parámetro que puede resultar útil en la comparación de la respuesta de la interfaz material-medio, es la resistencia que presente en la interfaz al flujo de cargas, expresada de forma general en unidades de ohmios por centímetro cuadrado ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) [19, 22, 23]. Los métodos electroquímicos experimentales pueden ser clasificados en atención a los efectos generados sobre el electrodo en estudio, en métodos destructivos y métodos no destructivos [24]. Para los fines de la presente investigación, se empleó el método electroquímico no destructivo con el desarrollo de las técnicas: Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés de Electrochemical Impedance Spectroscopy), y resistencia a la polarización (LPR, por sus siglas en inglés de Linear Polarization Resistance); mientras que para el método electroquímico destructivo se empleó la técnica de polarización potencioestática cíclica [19]. Las técnicas de LPR y polarización cíclica, emplean señales de corriente continua, mientras que EIS emplea señales de corriente alterna.

En el caso de la técnica LPR el valor de la resistencia en la interfaz se obtiene aplicando bajos potenciales (± 10 mV desde el potencial de corrosión característico de cada material) que no perturban las condiciones de equilibrio, razón por la cual a esta técnica se le denomina de bajo campo o bajo potencial, mientras que para la polarización cíclica los potenciales aplicados son bastante mayores (± 50 mV o mayores desde el potencial de corrosión característico de cada material), denominándose la técnica de alto campo o alto potencial. Desde el punto de vista conceptual las condiciones de “bajo campo” o “alto campo” se corresponden con dos casos extremos en la aplicación de la ecuación de Wagner y Traud [19, 25, 26]. La técnica de bajo campo permite obtener de forma directa el valor de la resistencia de polarización como la relación entre variación de potencial y variación de corriente, mientras que para la técnica de alto campo el valor de la resistencia de polarización se obtiene a partir de la ecuación de Stern y Geary, puesto que este caso

experimentalmente se obtiene la corriente de corrosión y las constantes de Tafel [19, 22, 23].

En el caso de la técnica de EIS, la resistencia de polarización se toma como equivalente al valor de la resistencia a la transferencia de carga cuando la medición experimental se realiza con compensación de la resistencia óhmica debida al electrolito, o cuando el electrolito empleado es tan buen conductor que reduce su resistencia a valores no significativos con respecto a la resistencia a la transferencia de carga [19].

Las técnicas electroquímicas de EIS, LPR y polarización cíclica, son procedimientos aproximados de estimación de la velocidad de corrosión en sistemas reales complejos, sin embargo, el gran progreso experimentado por la ciencia de la corrosión recientemente es debido a su empleo, si bien cada técnica tiene ventajas y desventajas específicas, las fundamentales son comunes a todas. La literatura refiere que no es imprescindible una gran exactitud en los valores de la resistencia de corrosión obtenida por diferentes técnicas, porque lo importante es poder asegurar si la resistencia de corrosión obtenida es o no aceptable para estimar una vida de servicio determinada, y que los resultados obtenidos por técnicas estacionarias, como LPR y polarización cíclica, concuerdan con los obtenidos por técnicas no estacionarias como EIS [19].

La correlación de los aspectos morfológicos, evidenciados mediante las técnicas microscópicas y el comportamiento corrosivo, mediante las técnicas electroquímicas, permitirá obtener información del comportamiento de la interfaz material-microorganismo-medio para la aleación de aluminio A96063 de la serie 6000, de producción nacional lo cual es significativamente estratégico, con miras a su aplicación en construcción y reparación de embarcaciones lacustres en el Lago de Maracaibo.

MATERIALES Y MÉTODOS

La evaluación de la biopelícula en la interfaz electrolito

biorgánico y la aleación ensayada, se realizó en condiciones controladas de laboratorio. Las condiciones de experimentación *in vitro*, implicaron la observación de una respuesta como producto de la exposición de los especímenes del material en diferentes condiciones de inmersión (aeróbica y anaeróbica) y en diferentes lapsos de tiempo, y se relacionó la medida de la respuesta observada en las imágenes y el comportamiento de la resistencia de polarización con la presencia de biopelículas. En la obtención de las respuestas, se emplearon técnicas de microscopia (morfológicas),

microbiológicas y electroquímicas.

A partir de la muestra de material suministrado A96063 (aleación nacional), se obtuvo dos tipos de cupones, un lote de geometría circular con un diámetro de 8 mm y otro lote de geometría rectangular de aproximadamente 5 cm x 2 cm. El espesor de los cupones fue de 4 mm. En la Tabla 1, se presentan datos composicionales de la aleación de aluminio ensayada, y tomando como referencia la norma ASTM B209M-04 [27].

Tabla 1. Composición de la aleación ensayada.

Aleación	Composición										
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Ni	B	Fuente
A96063	0,20-0,6	0,35	0,10	0,10	0,45-0,9	0,10	0,10	0,10			ALCEMAR

Como electrolito para la experimentación se empleó agua del Lago de Maracaibo, tomada en un solo momento y para su conservación fue envasada en botellones esterilizados y almacenados bajo refrigeración. El electrolito fue esterilizado por filtración con membranas de 0,45 μm de tamaño de poro. Las cepas bacterianas empleadas en los diferentes ensayos, tanto aeróbicas como anaeróbicas, fueron obtenidas mediante previo aislamiento y cultivo de muestras de agua provenientes del Lago. Para los medios aeróbicos se preparó el caldo nutritivo para heterótrofos totales aerobios, compuesto de 0,3 g de extracto de carne y 0,5 g de peptona universal por cada 100 mL de solución. Mientras que para los medios anaeróbicos se empleó como electrolito el caldo nutritivo bacteriano Postgate C modificado (lactato de sodio: 5,47 g/L, extracto de levadura: 1 g/L, citrato de sodio.2H₂O: 0,3 g/L, KH₂PO₄: 0,5 g/L, NH₄Cl: 1 g/L, Na₂SO₄: 4,5 g/L, CaCl₂.6H₂O: 0,06 g/L, MgSO₄.7H₂O: 0,06 g/L), el sulfato ferroso fue excluido en la elaboración del medio para garantizar que no se promoviera la presencia de pares galvánicos por precipitados metálicos, ajenos a la interacción de la aleación A96063. [28]. Se emplearon reactivos grado analítico en la preparación de todos los medios de cultivo.

Debido a las dificultades de tipo práctico, las mediciones de respuestas microbiológicas y morfológicas se realizaron de forma separada de las mediciones electroquímicas. Con la finalidad de obtener mediciones de tipo microbiológicas [29] y morfológicas [30], se realizaron ensayos *in vitro* en condiciones estáticas con cupones de la aleación A96063, y expuestos en medio acuoso por períodos de 24, 48 y 72 h, para determinar la presencia de poblaciones sésiles y poblaciones planctónicas constituyentes de las interfaces orgánicas que se desarrollan en estas exposiciones, y mediante técnicas morfológicas, la presencia de productos y/o daños sobre el sustrato de aluminio previamente expuesto en los diferentes tiempos de ensayo experimental. Además, se realizó un registro de los valores de pH.

Para las mediciones microbiológicas se empleó cupones rectangulares, se les sujetó con un nylon a través de la perforación de la cual están provistos y fueron cubiertos con cinta de embalaje por una de sus caras, y solo se dejó expuesta un área de 3 cm x 2 cm, que fue el área experimental. Los cupones circulares, empleados para las mediciones morfológicas, fueron inmersos en resina en frío (marca

Buehler) dejando expuesta solo una de las caras circulares, luego de fraguada la resina se les hizo una perforación para sujetarlas con nylon. Los materiales empleados en el montaje fueron objeto de un proceso de preparación superficial, limpieza y esterilización. En los medios estériles, tanto aeróbicos como anaeróbicos, sólo se empleó cupones redondos para mediciones morfológicas, ya que por ser estériles no se justificaba realizar contajes microbiológicos, mientras que en los medios inoculados se trabajó conjuntamente con cupones redondos y cupones rectangulares.

La superficie expuesta de los cupones, tanto circulares como rectangulares, fue sometida a un proceso de preparación y limpieza siguiendo las pautas de la norma ASTM G 1-03 [31], en relación a limpieza con productos orgánicos (etanol), empleo de papel abrasivo (carburo de silicio), empleo de ultrasonido para remoción de partículas, se empleó etiquetas de color blanco para la identificación de los especímenes de prueba de la aleación A96063.

Para la evaluación del crecimiento poblacional sésil se desprendió la biopelícula aplicando sonicación a los cupones por 1 min a 30% de amplitud entre 37 y 40°C bajo condiciones de esterilidad en un equipo Cole Parmer Ultrasonic Processor. Un volumen de 1ml del sonicado fue preparado para el contaje de células vivas y totales sésiles usando la tinción BacLight LIVE/DEAD viability kit (Molecular Probes Inc.) y un microscopio de epifluorescencia modelo Leica DM2500M con filtros de luz de longitud de onda de 480 y 550nm, y magnificación de 100×. Las poblaciones Platónicas se evaluaron con la misma técnica, previa extracción de 1 ml de cultivo directamente de los reactores durante los periodos de evaluación.

Los cupones para mediciones morfológicas del material expuesto, fueron preservados para su posterior observación con ESEM, para lo cual fueron prelavados con solución buffer PBS (PBS, por sus siglas en inglés Phosphate Buffer

Solution) de pH 7 y luego se empleó el método de fijación simple con glutaraldehído al 3% en tampón cacodilato, en rango de pH neutro 7-7.2, y la temperatura 4 °C. Los cupones circulares, observados previamente con lupa estereoscópica, luego de expuestos a experimentación fueron sometidos a observaciones microscópicas, realizadas a 2500x y otra a 5000x, empleando un microscopio modelo Quanta 250 FEG ESEM (FEI Co.), operado con voltajes entre 3 y 8kV, y presiones de 100-190Pa. Estas observaciones permitieron obtener imágenes de la superficie del material, para determinar si se generaron daños localizados específicos de la actividad bacteriana conocida como MIC, y evidenciar la presencia de productos y/o biopelículas sobre los materiales expuestos, aspectos cualitativos que refuerzan los análisis de tipo cuantitativo.

Para las mediciones electroquímicas se empleó como unidad experimental una celda electroquímica convencional del tipo de tres electrodos (referencia, auxiliar y de trabajo). El volumen total de medio requerido para la celda fue de 100 mL. El experimento se conformó de cuatro pruebas, dos en medios aeróbicos y dos medios anaeróbicos, para cada medio se realizó una prueba en condición estéril y otra en condición inoculada, y cada experimento fue a su vez objeto de tres replicas.

Las técnicas electroquímicas de EIS y LPR, permitieron la medición de respuestas en periodos de 0, 24, 48 y 72 horas y se obtuvo el registro de los valores de Rct y Rp. El método de polarización cíclica permitió las mediciones de Rp, para las 72 horas.

Los electrodos de trabajo fueron fabricados a partir de cupones circulares de 8 mm de diámetro y 4 mm de espesor, obtenidos previamente de muestras de la aleación A96063, y a los cuales se les soldó un cable. Se tuvo en consideración especificaciones de la norma ASTM G 31-72 [32], en cuanto a la forma y tamaño de los cupones que permitieran obtener una gran relación área expuesta a masa del cupón, siendo de

92,569 mm²/g. Además, la remoción de una capa sustancial de la superficie del electrodo permitió obtener mejores resultados, ya que remueve variaciones en las condiciones originales de la superficie metálica e incrementa la relación área/masa. El cuidado que se tuvo en la inserción del cupón en la resina y su manipulación durante la etapa de preparación permitió evitar la presencia de grietas entre el cupón y la resina que pudieran originar celdas de concentración. En cuanto a la relación área del electrodo a volumen de solución, estuvo en 1,98 mL/mm², que supera los extremos mínimos exigidos en la norma para garantizar que no habrá cambios en las condiciones de corrosividad del medio.

Las mediciones electroquímicas se realizaron en un equipo Autolab PSTAT Modelo 302N, con las siguientes características: valor de impedancia de entrada (>1 TOhm), precisión en la medida de corriente ($\pm 0,2\%$), rango de corriente (1 A a 10 nA), rango de potencial (± 10 V). Las características anteriores, cumplen con las especificaciones dadas en las normas ASTM G 5-94 [33] (), ASTM G 61-86 [34] y ASTM G 69-97 [35]. Se tuvo presente lo referido en la norma ASTM G 106-89 [35], sobre la necesidad de colocar el electrodo de trabajo lo más cercano al electrodo de referencia para disminuir efectos de resistencia no compensada, y considerando que el electrolito proveniente de las aguas del Lago es un buen conductor, las medidas se realizaron sin compensación óhmica.

Para la técnica de EIS, se tuvo en consideración las recomendaciones estipuladas en la norma ASTM G 106-89 [36], rango de frecuencias entre 104 y 10⁻² Hz, con un rango de seis décadas, y se seleccionó un número de frecuencias de 50, lo que implicó entre 8 y 9 pasos por cada década de frecuencia, mientras que la amplitud de la señal de voltaje se estableció en ± 10 mV. Para las técnicas de de LPR como de polarización cíclica, se empleó la velocidad de barrido sugerida en la norma ASTM G 59-97 [37] de 0,6 V/h (0,167 mV s⁻¹). La R_p , se relaciona con los resultados dados por software Autolab a través de la Ecuación 1, donde R_{Ap} , en

Ω , es la respuesta dada por el software y A_r es el área del electrodo la cual se correspondió con un valor de 0,50265 cm².

$$R_p = R_{Ap} * A_r \quad (1)$$

En resumen, la dinámica interfacial material-medio, fue objeto de observación a través de técnicas microscópicas y electroquímicas. Se empleó la microscopía electrónica de barrido ESEM, y las técnicas electroquímicas no destructivas de EIS y LPR, sobre cupones inmersos durante 0, 24, 48, y 72 horas en los medios de cultivos aeróbicos y anaeróbicos. Finalmente, se aplicó la técnica destructiva de polarización cíclica, con la finalidad de indagar en parámetros de corrosión.

RESULTADOS

Inicialmente se presentan en la Tabla 2 las características físico-químicas de las aguas del Lago de Maracaibo, las cuales son el resultante de diferentes investigaciones realizadas [38, 39, 40], y en la misma tabla se presenta con fines comparativos los valores promedios observados en las mediciones realizadas mensualmente en aguas del Lago de Maracaibo durante seis meses, obtenidas mediante un equipo multiparamétrico de campo HI 9828 marca Hanna Instruments. Asimismo, se presentan, para el desarrollo de este proyecto, los valores obtenidos por análisis físico-químico de muestras de aguas del Lago en los laboratorios del Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT) [41].

Al comparar los valores observados, tanto in situ como in vitro, con los indicados en las investigaciones reportadas, se puede asegurar que existe una total congruencia en los valores de las variables registradas, como son conductividad eléctrica, sólidos totales disueltos, temperatura, niveles de cloruros, valores de pH, salinidad y niveles de sulfatos. Los valores del pH, se mantienen dentro del rango de promover la pasivación del aluminio el cual, según el diagrama de Pourvaix [24], se

encuentra en el rango de 3,9 y 8,6.

Tabla 2. Comportamiento de las variables físico-químicas de las aguas del Lago de Maracaibo.

N.º	Parámetro	Unidades	Investigaciones de referencia			Valor observado	
			[38]]	[39]]	[40]]	1*	2* [41]
1	Aluminio	mg-L ⁻¹					<0,10
2	Cloruro (Cl ⁻¹)	mg-L ⁻¹	1500,00				1386
2	Cobre	mg-L ⁻¹					<0,01
3	Conductividad eléctrica (21,1 °C)	mS-cm ⁻¹	4,99	10,62	17,4±3,21	5,95±1,23	4,61
4	Hierro (Fe) total	mg-L ⁻¹	<0,10				0,60
5	Manganeso	mg-L ⁻¹					0,06
6	Oxígeno disuelto (OD)	mg-L ⁻¹		5,89	1,9±0,62		
8	pH		8,6	7,5	6,84±0,25	7,81±0,33	
9	Salinidad	UPS		4,5	8,0±0,5	3,20±0,74	
10	Sólidos disueltos totales	mg-L ⁻¹	2776,50			2925,64± 598,58	3000
11	Sulfatos	mg-L ⁻¹	189,8				103
12	Temperatura	°C		30,7	29,68±0,5	30,27±1,47	
13	Turbidez	NTU	2,00	6,00			

*NOTA: 1: Medición *in situ* (2014); 2 Medición *in vitro* (2013).

Por otro lado los destacados niveles de cloruros en el orden de 1386 a 1500 mg-L⁻¹, podrían afectar el comportamiento de las aleaciones de aluminio, ya que pueden promover las condiciones para la ruptura de la capa pasiva y potenciar la corrosión localizada [19].

En las Tabla 3 se reportan los pH de los medios empleados en cada una de las condiciones experimentales *in vitro*. Se procuró que el valor del pH del medio fuera el neutro, es decir, pH 7 o en su defecto lo más cercano a siete. No obstante, siempre se presentó una variabilidad, por consiguiente, se describen los valores registrados para los

diferentes tiempos, tanto en medio estéril como inoculado, en condiciones aeróbicas y anaeróbicas respectivamente.

En términos generales se puede observar que los valores del pH mantienen un comportamiento similar al mostrado en la Tabla 2, con valores entre 7 y 8,2, lo que indica que se encuentra dentro del rango de valores de pH que implican pasividad del aluminio en el diagrama de Pourvaix. Los valores de pH indican que los procesos ocurren en condiciones neutras o alcalinas, tanto en el medio aeróbico como en el anaeróbico, por lo cual los mecanismos que explican el comportamiento observado en los valores del pH vienen dados por las reacciones catódicas indicadas en la Ecuaciones 2 y 3.

Tabla 3. Valores de pH en medios aeróbicos y anaeróbicos.

Tiempo (h) Aleación	Aerobio estéril					Anaerobio estéril				
	24	48	72	Promedio	Des.Est.	24	48	72	Promedio	Des.Est.
A96063	7,25	7,78	7,27	7,43	0,30	7,11	8,17	6,98	7,42	0,65
	Aerobio inoculado					Anaerobio inoculado				
	7,20	7,36	7,92	7,49	0,38	7,12	7,64	7,80	7,52	0,36

NOTA: El pH inicial del medio aeróbico fue de 7,21 en medio estéril y 7,44 en medio inoculado.
El pH inicial del medio anaeróbico fue de 6,88.



Las tendencias termodinámicas del material se pueden inferir al observar la evolución del valor del pH con el tiempo y en el valor de la desviación estándar del promedio del pH, correlacionados con las Ecuaciones 2 y 3, que explican que un incremento en el valor del pH, implican el desplazamiento de la reacción hacia la derecha, con la consiguiente disolución metálica, mientras la disminución implica el desplazamiento hacia la izquierda, sin disolución metálica. En los medios aeróbicos el incremento del pH implica la reducción de oxígeno, mientras en el medio anaeróbico la descomposición del agua, ambos procesos se producen a expensas de la captación de electrones, en este caso cedidos por la disolución del material [4,19].

En los medios utilizados en condiciones estériles, tanto aeróbicas como anaeróbicas, se presenta fluctuaciones en los valores del pH, mientras que, en condiciones inoculadas presenta un incremento progresivo. Esto permite inferir que en todas las condiciones se presenta disolución metálica, siendo más severa en las condiciones que presente la mayor

desviación estándar, como es el caso del medio anaeróbico estéril.

Como parte del análisis in vitro, se registró la cuantificación de las poblaciones bacterianas presentes durante el proceso, lo cual se detalla en la Tabla 4, en la misma resaltan poblaciones sésiles y planctónicas, tanto para las pruebas aeróbicas como anaeróbicas en cada uno de los ensayos realizados. Al observar el promedio general para las diversas poblaciones en células vivas por tiempo, se puede definir una leve variabilidad en términos de unidades, mas no así en el orden exponencial el cual permite inferir un equilibrio en el crecimiento poblacional, para la aleación ensayada (aleación vs tiempos).

Una vez revisados los resultados físico-químicos y microbiológicos de los sistemas estudiados in vitro, corresponde indagar en el comportamiento de las aleaciones con técnicas morfológicas y electroquímicas, es por ello que a continuación se describen cada uno de estos resultados por tipo de medio y técnica.

Tabla 4. Contaje de bacterianas sésiles y planctónicas vivas (cel/mL).

Tiempo (h) Aleación	Aerobio inoculado					Anaerobio inoculado				
	24	48	72	Promedio	Des.Est.	24	48	72	Promedio	Des.Est.
A96063	Bacterianas sésiles vivas									
	2,3E+09	2,1E+09	1,5E+09	2,0E+09	4,3E+08	2,96E+09	4,97E+09	1,68E+09	3,20E+09	1,66E+09
	Bacterianas planctónicas vivas									
	3,9E+11	2,7E+11	2,5E+11	3,0E+11	7,6E+10	3,0E+11	4,3E+11	3,4E+11	3,6E+11	6,5E+10

Descripción del comportamiento interfacial de la aleación estudiada en medios aerobios.

En la Figura 1, se muestran imágenes obtenidas por ESEM para la aleación A96063, en medios aeróbicos en condiciones estéril e inoculada, y en diferentes tiempos de exposición, resaltando la presencia de zonas de contraste, con un fondo más oscuro y una capa dispersa más clara, lo que se correspondería con la capa de óxido de aluminio que se forma en el aluminio y sus aleaciones al ser expuesto en medios acuosos.

En el medio inoculado se puede observar la formación de la biopelícula, y a diferencia de los resultados obtenidos para los contajes sésiles, que indicaron la presencia de un orden bacteriano de 10⁹ para todos los tiempos (Tabla 4), las micrografías evidencian un desarrollo levemente variable en la población sésil observándose un recubrimiento del 100% a las 24 y 72 h, aunque a las 48 se reveló una disminución con un 90%.

En la Tabla 5, se presentan los resultados de Rct y RAP, para la aleación A96063 en medios aeróbicos, obtenidos por las técnicas de EIS y LPR, respectivamente. Se puede observar que los valores promedios de Rct en medio AeE muestran fluctuaciones en el tiempo, pero con una tendencia final a la disminución y por lo tanto a una condición más desfavorable para el material, mientras que en el medio AeI muestran un incremento sensible en el orden exponencial de seis unidades a partir de las 24 h y por lo tanto una condición más favorable para el material. En relación a los valores promedios de RAP en medio AeE, se presentan fluctuaciones con una tendencia al incremento, lo cual concuerda con la disminución de la Icorr, mientras que en medio AeI se observa fluctuaciones con una tendencia marcada a la disminución, lo que no concuerda con la disminución de Icorr, pero puede ser debido a la influencia de las pendientes de Tafel.

La técnica de LPR permitió discernir claramente una condición más desfavorable en el medio AeI con respecto al AeE, indicado por una menor RAP en el primero, sin embargo, la Icorr para el medio estéril resultó mayor que en el medio inoculado, una explicación a lo antes indicado podría encontrarse en la presencia bacteriana, indicando que la presencia de bacterias aerobias contribuye a menores valores de Icorr. En la técnica de EIS por el contrario se observó una mayor Rct en el medio AeI con respecto al AeE. Lo antes indica claramente que la presencia de bacterias aeróbicas disminuye el deterioro del metal tanto por LPR como por EIS.

Descripción del comportamiento interfacial de la aleación estudiada en medios anaerobios.

La Figura 2, muestra imágenes obtenidas por ESEM para la aleación A96063, en medios anaeróbicos en condiciones estéril e inoculada, y en diferentes tiempos de exposición, destacando la presencia de zonas de contraste, que como antes se indicó correspondería a la formación de capas de óxido sobre el material expuesto.

En el medio inoculado se observan adherencias superficiales en las muestras, notándose una alta adherencia, lo cual coincide con los resultados obtenidos para los contajes sésiles de la Tabla 4, que reflejaron un orden exponencial de 10⁹ para todos los tiempos, y lo cual es evidenciado en el mayor recubrimiento del área observada en las micrografías con respecto a lo examinado para las muestras en medios aeróbicos. Los niveles de adherencia alcanzan el recubrimiento total de la superficie para todos los tiempos, y observándose a las 72 h la presencia de entramados celulares.

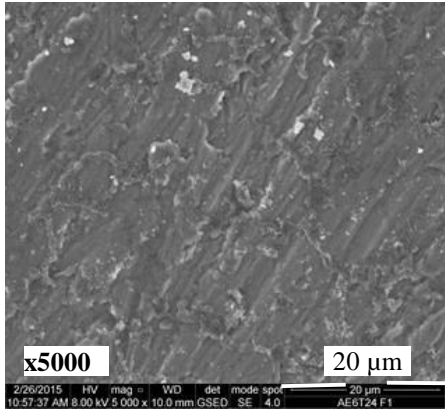
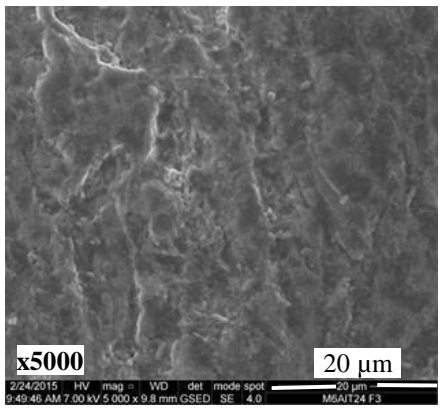
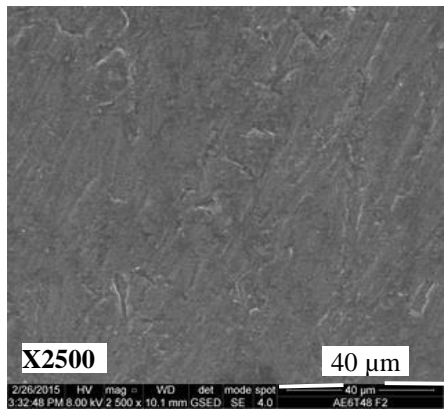
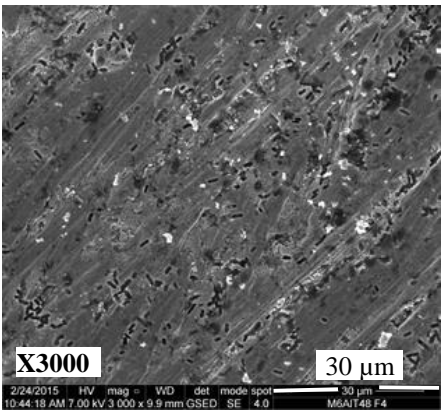
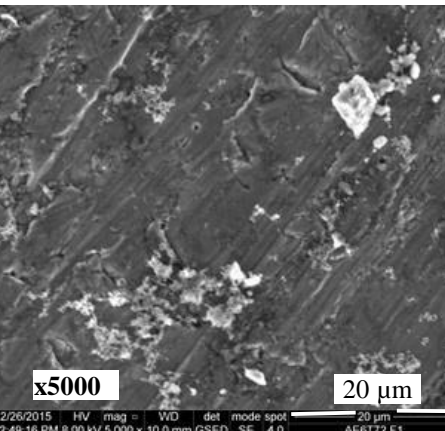
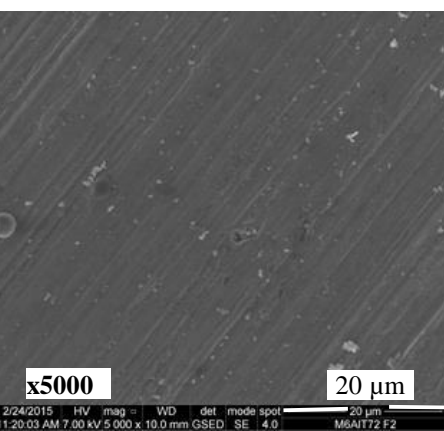
Medio Tiempo (h)	Aeróbico estéril	Aeróbico inoculado
24		
48		
72		

Figura 1. Imágenes por microscopía ESEM del aluminio A96063, expuesto en medio aeróbico en diferentes tiempos.

Tabla 5. Resistencia a la transferencia de carga para la aleación A96063 en medio aerobio.

	Aeróbico estéril				Aeróbico estéril			
	Rct en Ω				R _{AP} en Ω			
Tiempo (h) Réplica	0	24	48	72	0	24	48	72
1	2,06E+01	2,81E+05	3,74E+05	2,17E+05	1,21E+04	5,70E+05	9,94E+05	1,31E+05
2	5,97E+05	1,22E+06	2,63E+06	1,20E+05	5,74E+04	2,21E+06	2,47E+06	2,49E+06
3	2,51E+04	2,65E+04	2,75E+04	1,70E+04	5,98E+03	2,66E+04	2,64E+04	2,11E+04
Promedio	2,07E+05	5,08E+05	1,01E+06	1,18E+05	2,51E+04	9,35E+05	1,16E+06	8,82E+05
Des.Est.	3,38E+05	6,27E+05	1,42E+06	9,98E+04	2,81E+04	1,14E+06	1,23E+06	1,40E+06
	Aeróbico inoculado				Aeróbico inoculado			
Tiempo (h) Réplica	0	24	48	72	0	24	48	72
1	3,80E+05	1,10E+12	1,10E+12	1,10E+12	8,55E+05	4,29E+04	1,72E+04	7,82E+04
2	5,34E+05	1,10E+12	1,10E+12	9,01E+06	8,60E+05	4,34E+05	1,51E+05	5,12E+05
3	5,57E+05	4,46E+06	3,49E+06	2,31E+06	4,70E+05	1,28E+05	7,02E+05	4,23E+05
Promedio	4,91E+05	7,33E+11	7,33E+11	3,67E+11	7,28E+05	2,02E+05	2,90E+05	3,38E+05
Des.Est.	9,64E+04	6,35E+11	6,35E+11	6,35E+11	2,24E+05	2,06E+05	3,63E+05	2,29E+05

En la Tabla 6, se presentan los resultados de Rct y RAP, para la aleación A96063 en medios anaeróbicos, obtenidos por las técnicas de EIS y LPR, respectivamente. Se puede observar que los valores promedios de Rct, obtenido de las tres replicas experimentales en el medio AnE muestran fluctuaciones en el tiempo con cambios en el orden exponencial, pero con un valor final inferior al inicial, lo que implica una condición más desfavorable para el material, mientras que en el medio AnI muestran fluctuaciones en el orden exponencial, con un valor final mayor en dos unidades con respecto al inicial, e indicativo de una condición más favorable para el material. En relación a los valores promedios de RAP, obtenido de las tres replicas experimentales en medio AnE, presentan un incremento progresivo significativo desde T0 hasta T48, luego de lo cual retrocede en T72, pero con un valor mayor

que en T0, lo cual concuerda con una disminución de Icorr., mientras que en medio AnI presenta fluctuaciones con un valor final marcadamente menor que el inicial, lo cual concuerda con el incremento en el Icorr.

La técnica de LPR permitió discernir un comportamiento más desfavorable del material en el medio AnI con respecto al AnE, reflejado en una RAP menor (Tabla 6), lo cual se refleja en una Icorr mayor. Una explicación a lo observado podría estar en la presencia de bacterias anaeróbicas, indicando que su presencia contribuyó con valores mayores de Icorr. En la técnica de EIS la Rct del medio AnI resultó mayor que la del medio AnE. Lo antes indica claramente que la presencia bacterias anaeróbicas incrementó el deterioro del metal por LPR y disminuye por EIS.

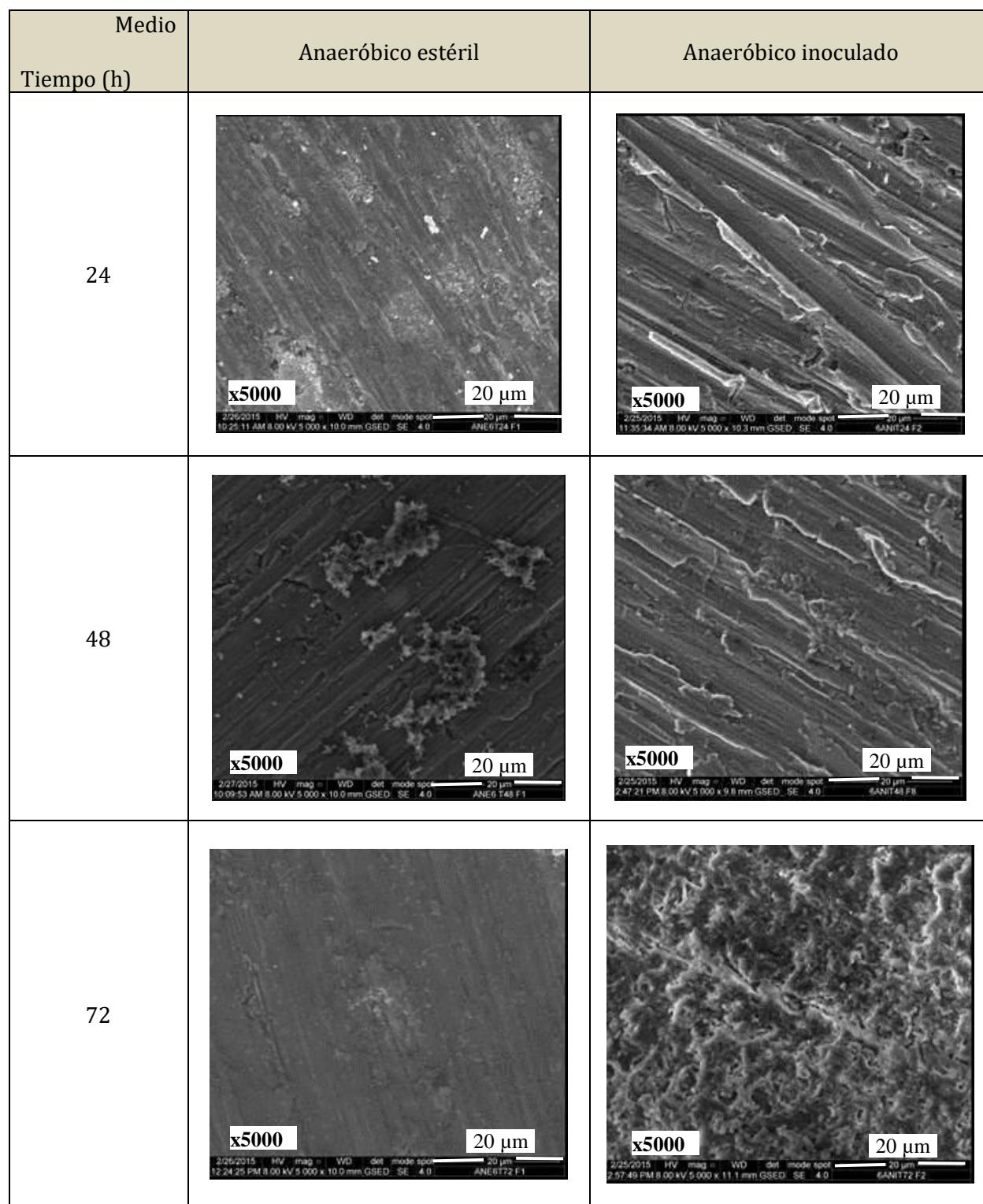


Figura 2. Imágenes por ESEM del aluminio A96063, expuesto en medio anaeróbico en diferentes tiempos.

Tabla 6. Resistencia a la transferencia de carga para la aleación A96063 en medio anaerobio.

	Anaeróbico estéril				Anaeróbico estéril			
	Rct en Ω				R _{AP} en Ω			
Tiempo (h) Réplica	0	24	48	72	0	24	48	72
1	3,33E+06	2,05E+07	3,19E+05	1,02E+06	5,18E+06	6,50E+06	5,32E+05	1,42E+06
2	3,02E+05	1,14E+06	1,35E+06	1,47E+06	1,33E+06	6,05E+06	1,21E+07	7,21E+06
3	3,72E+05	3,70E+05	3,80E+05	6,97E+05	9,40E+05	5,73E+05	5,79E+05	1,79E+06
Promedio	1,33E+06	7,35E+06	6,81E+05	1,06E+06	2,48E+06	4,37E+06	4,40E+06	3,47E+06
Des.Est.	1,73E+06	1,14E+07	5,76E+05	3,88E+05	2,34E+06	3,30E+06	6,66E+06	3,24E+06
	Anaeróbico inoculado				Anaeróbico inoculado			
Tiempo (h) Réplica	0	24	48	72	0	24	48	72
1	2,22E+05	6,55E+05	1,00E+06	2,04E+05	4,35E+05	1,24E+06	3,52E+05	4,71E+05
2	4,46E+05	1,10E+12	1,10E+12	1,22E+04	6,02E+05	1,54E+06	1,90E+06	5,86E+03
3	3,36E+05	1,67E+05	1,21E+06	1,01E+08	2,80E+05	1,88E+05	9,27E+05	2,24E+05
Promedio	3,35E+05	3,67E+11	3,67E+11	3,37E+07	4,39E+05	9,92E+05	1,06E+06	2,34E+05
Des.Est.	1,12E+05	6,35E+11	6,35E+11	5,83E+07	1,61E+05	7,12E+05	7,85E+05	2,33E+05

Dinámica interfacial a las 72 h de inmersión a través de la técnica destructiva de polarización cíclica

En la Tabla 7, se presentan los valores de los principales parámetros obtenidos por polarización cíclica, después de 72 h de inmersión del electrodo en los dos tipos de medios, aeróbico y anaeróbico, en condiciones estéril e inoculada, en las tres réplicas del experimento.

En fenómenos controlados por activación, el valor de R_p está relacionado con el valor de $R_{ct}+R_e$ [19], sin embargo, dado que los valores obtenidos de R_e con respecto a los de R_{ct} se pueden considerar insignificantes, podemos asumir la comparación directa entre R_{AP} y R_{ct} , los cuales se consideran como controladores del fenómeno de corrosión en la interface material medio. Teniendo presente lo anterior, en la Tabla 8, se han insertado con fines comparativos los valores obtenidos a las 72 horas para las resistencias de R_{ct} por EIS, R_{AP} por LPR y R_{AP} por polarización cíclica.

En la Tabla 9, se agrupan los valores promedios, obtenidos de las tres réplicas de cada experimento, de R_{ct} de la técnica de EIS, con de R_{AP} obtenidos por las técnicas de LPR y polarización cíclica. De forma general se observa que la R_{AP} de la polarización cíclica presenta como máximo una desviación de dos órdenes exponenciales en los valores con respecto a los de R_{AP} obtenidos por LPR y los de R_{ct} obtenidos por EIS, debiendo destacar como excepción el valor alcanzado en medio aeróbico inoculado que presentó una desviación de cinco órdenes exponenciales.

Lo antes indicado en relación a considerar una correspondencia entre los valores de R_{AP} y R_{ct} , permite además el emplear la fórmula de Stern, Ecuación 4, para el cálculo de la corriente de corrosión al sustituir R_{AP} por R_{ct} [19], para lo cual se requiere conocer el valor de B obtenido de la técnica de polarización cíclica, que viene dado por la Ecuación 5, y cuyo resultado se ha tabulado en la Tabla 9.

Tabla 7. Parámetros de polarización cíclica aleación A96063 a las 72 h de inmersión.

	Aeróbico estéril			Anaeróbico estéril		
Réplica	Icorr (A)	B(V/decc)	R _{AP} (Ω)	Icorr (A)	B(V/decc)	R _{AP} (Ω)
1	2,2E-07	4,7E-02	2,2E+05	9,2E-09	3,6E-02	3,9E+06
2	2,5E-08	7,3E-02	2,9E+06	2,7E-09	3,2E-03	1,2E+06
3	1,4E-06	6,1E-02	4,3E+04	5,6E-07	2,4E-02	4,3E+04
Promedio	5,5E-07	6,1E-02	1,0E+06	1,9E-07	2,1E-02	1,7E+06
Des.Est.	7,5E-07	1,3E-02	1,6E+06	3,2E-07	1,6E-02	2,0E+06
	Aeróbico inoculado			Anaeróbico inoculado		
Réplica	Icorr (A)	B(V/decc)	R _{AP} (Ω)	Icorr (A)	B(V/decc)	R _{AP} (Ω)
1	5,1E-08	1,4E-02	2,7E+05	4,1E-06	1,7E-01	4,0E+04
2	1,1E-08	5,7E-02	5,2E+06	1,9E-06	2,6E-02	1,4E+04
3	1,3E-08	4,6E-02	3,7E+06	4,3E-09	1,1E-02	2,6E+06
Promedio	2,5E-08	3,9E-02	3,1E+06	2,0E-06	6,7E-02	9,0E+05
Des.Est.	2,3E-08	2,3E-02	2,5E+06	2,1E-06	8,5E-02	1,5E+06

Tabla 8. Comportamiento relativo de la resistencia de interface evaluada en cada técnica para la aleación A96063 después de 72 h de inmersión.

	Aeróbico estéril			Anaeróbico estéril		
R _{AP} (Ω)	EIS	LPR	Polar Cíclica	EIS	LPR	Polar Cíclica
Réplica	EIS	LPR	Polar Cíclica	EIS	LPR	Polar Cíclica
1	2,17E+05	1,31E+05	2,2E+05	1,02E+06	1,42E+06	3,9E+06
2	1,20E+05	2,49E+06	2,9E+06	1,47E+06	7,21E+06	1,2E+06
3	1,70E+04	2,11E+04	4,3E+04	6,97E+05	1,79E+06	4,3E+04
Promedio	1,18E+05	8,82E+05	1,0E+06	1,06E+06	3,47E+06	1,7E+06
Des.Est.	9,98E+04	1,40E+06	1,6E+06	3,88E+05	3,24E+06	2,0E+06
	Aeróbico inoculado			Anaeróbico inoculado		
R _{AP} (Ω)	EIS	LPR	Polar Cíclica	EIS	LPR	Polar Cíclica
Réplica	EIS	LPR	Polar Cíclica	EIS	LPR	Polar Cíclica
1	1,10E+12	7,82E+04	2,7E+05	2,04E+05	4,71E+05	4,0E+04
2	9,01E+06	5,12E+05	5,2E+06	1,22E+04	5,86E+03	1,4E+04
3	2,31E+06	4,23E+05	3,7E+06	1,01E+08	2,24E+05	2,6E+06
Promedio	3,67E+11	3,38E+05	3,1E+06	3,37E+07	2,34E+05	9,0E+05
Des.Est.	6,35E+11	2,29E+05	2,5E+06	5,83E+07	2,33E+05	1,5E+06

Tabla 9. Comportamiento relativo de la resistencia de interface evaluada en cada técnica.

Material	Medio	EIS		LPR		Cíclica			
		Rct (Ω)		R _{AP} (Ω)		R _{AP} (Ω)		B(V/decc)	
		Aeróbico	Anaeróbico	Aeróbico	Anaeróbico	Aeróbico	Anaeróbico	Aeróbico	Anaeróbico
A96063	Estéril	1,18E+05	1,06E+06	8,82E+05	3,47E+06	1,04E+06	1,70E+06	6,05E-02	2,09E-02
	Inoculado	3,67E+11	3,37E+07	3,38E+05	2,34E+05	3,06E+06	8,98E+05	3,89E-02	6,75E-02

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} \quad (4)$$

$$B = \frac{b_a * b_c}{2,3(b_a + b_c)} \quad (5)$$

En la Tabla 10, se presenta los valores de Icorr obtenidos por las diferentes técnicas. Además, se muestra el recálculo de la Icorr para la técnica de LPR, con el valor de B basado en las

pendientes de Tafel para altos valores de polarización con la técnica de polarización cíclica, como antes ya fue referido. Al comparar el valor de Icorr de polarización cíclica, con el valor de Icorr de LPR y LPR recalculada, así como con el valor de Icorr por EIS, se observa, al igual que para RAP, que las diferencias presentan un máximo de dos órdenes exponenciales, con excepción de lo observado en medio aeróbico inoculado con seis órdenes de diferencia y en medio anaeróbico inoculado con dos órdenes de diferencia.

Tabla 10. Comportamiento relativo de la corriente de corrosión evaluada en cada técnica.

Material	Medio	Icorr (A) EIS		Icorr (A) LPR		Icorr (A) LPR Recálculo		Icorr (A) Cíclica	
		Aeróbico	Anaeróbico	Aeróbico	Anaeróbico	Aeróbico	Anaeróbico	Aeróbico	Anaeróbico
A96063	Estéril	5,13E-07	1,98E-08	3,85E-08	1,40E-09	6,86E-08	6,03E-09	5,51E-07	1,90E-07
	Inoculado	1,06E-13	2,00E-09	4,61E-09	4,46E-07	1,15E-07	2,89E-07	2,47E-08	2,01E-06

La Icorr se seleccionó como el principal parámetro de comparación para describir el comportamiento relativo del material entre la técnica de polarización cíclica y las técnicas de EIS y LPR, en las diversas condiciones de ensayo.

DISCUSIÓN

La Rct es la resistencia que controla el fenómeno de interface en el material y a mayor valor menor la propensión del material a la corrosión. El comportamiento de Rct observado, permite asegurar que los valores obtenidos en los medios inoculados, tanto aeróbico como anaeróbico, resultaron mucho mayores que los de los medios estériles, siendo la diferencia significativa en casi cinco ordenes exponenciales.

Ello es indicativo de un aumento en el carácter protector de la película pasiva para la aleación A96063 en el caso de los medios inoculados, mientras indicaría una disminución en el caso de los medios estériles, por lo cual el orden de la condición más favorable a la menos favorable es: AeI, AnI, AnE, y AeE. Lo indicado concuerda con los valores de Icorr que fueron menores en los medios inoculados en relación a los medios estériles.

El valor de RAP (Rp) es el principal indicador de la tendencia corrosiva en la técnica de LPR, a mayor valor de RAP menor es la tendencia corrosiva del material. Como se pudo observar la RAP presenta un rango de valores entre 25 y 1500 K Ω , con excepción de lo observado en el medio anaeróbico estéril, que

presenta un rango entre 2,0 y 4,5 M Ω , y se puede concluir que el material presenta el comportamiento más desfavorable en los medios inoculados, tanto aeróbicos como anaeróbicos. En función de RAP el orden de más favorable a menos favorable en las diferentes condiciones es: AnE, AeE, AnI y AeI. Sin embargo, al tomar en consideración el valor de Icorr del medio aeróbico inoculado, a pesar de una menor resistencia que en el correspondiente estéril, no obstante, la Icorr fue menor que en el medio estéril, lo que indicaría que la presencia de bacterias aerobios favorece el comportamiento del material.

La mayor Icorr obtenida en la técnica de polarización cíclica en la aleación ensayada fue de 2,01E-06 en medio anaeróbico inoculado y de 5,51E-07 en medio aeróbico estéril, correspondiéndose con velocidades de corrosión de 4,36E-02 mm/año y de 1,19E-02 respectivamente, valores mucho más altos que los reportados para el aluminio en atmosferas industriales y marinas con un valor de 2,78E-03 mm/año [42].

CONCLUSIONES

Para la aleación A96063 se evidenció que la presencia de bacterias aerobias conforma un biofilm que resulta favorable al material con una mayor protección, lo cual se evidencia por una mayor Rct en el medio inoculado con respecto al estéril, mientras que la RAP (Rp), aunque resultó mayor en el medio estéril, sin embargo, el valor de la corriente resultó menor en el inoculado, lo que finalmente implica que en presencia de oxígeno la biopelícula parece desempeñar un carácter protector reduciendo el efecto corrosivo del medio. En cuanto al biofilm conformado en presencia de bacterias anaerobias, los valores de Rct indican un comportamiento más favorable en el medio inoculado con respecto al estéril, en tanto que la RAP (Rp) indican un comportamiento inverso, el valor de Icorr obtenido por polarización cíclica corrobora el comportamiento observado por RAP y contradice lo obtenido para Rct, razón por la cual podemos concluir que efectivamente en ausencia de oxígeno la biopelícula parece

desempeñar una acción desfavorable en el comportamiento del material induciendo una mayor tendencia hacia a la corrosión.

AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Biodeterioro del INZIT, por el procesamiento de los materiales microbiológicos. Al FONACIT, por el aporte financiero a través del Proyecto No. 2011001091, denominado “Diseño, desarrollo y caracterización de aleaciones de aluminio nacional para su diversificación en aplicaciones de transporte lacustre expuesto a medios con alta incidencia biológica”. A la Empresa Petróleos de Venezuela (PDVSA) por facilitar sus instalaciones del Muelle San Francisco para las actividades de campo. A la Empresa VENALUM-ALCASA, las cuales con la intermediación de Fundacite Bolívar en la persona del Dr. Humberto Jiménez, suministraron los materiales utilizados en este estudio. Al Departamento de Microscopia del Centro de Química IVIC, por su colaboración con las muestras evaluadas en ESEM. A la Empresa Nacional de Fabricaciones C.A. (ENDEFCA), industria metalmecánica, especialmente a la ingeniera Ana Farías y al Sr. Oscar Viera, por el apoyo brindado para el maquinado de los cupones de los materiales ensayados.

REFERENCIAS

- [1].- Betancourth, M., Botero, J. y Rivera, S. (2004). Biopelículas: una comunidad microscópica en desarrollo. *Colombia Médica*, Vol. 35 N° 3 (Supl 1).
- [2].- Gu, J. (2009). *Corrosion, Microbial*. Elsevier Inc. All rights reserved. 2009 p_259-269.
- [3].- Díaz, C. (2011). Adherencia y colonización de *Pseudomonas Fluorescens* sobre sustratos sólidos: Influencia de la topografía y composición química de la superficie. Tesis Doctoral, pp. 6-14. Universidad Nacional de La Plata. Argentina.

- [4].- Andrade, C. y Feliu, S. (1991). Corrosión y protección metálicas: Vol. I (p. 117) y II (p.60, 155). Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid.
- [5].- Miranda, E., Bethencourt, M., Botana, F., Cano, M., Sánchez-Amaya J., Corzo, A., García, J., Fardeau, M. y Ollivier, B. (2006). Biocorrosion of carbon steel alloys by an hydrogenotrophic sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio capillatus* isolated from a Mexican oil field separator. *Corrosion Science* 48 (2006) 2417–2431.
- [6].- Juzeliūnas E., Ramanauskas, R., Lugauskas, A., Leinartas, K., Samulevičienė, M., Sudavičius, A. y Juškėnas (2007). Microbially influenced corrosion of zinc and aluminium – Two-year subjection to influence of *Aspergillus niger*. *Corrosion Science*, Vol 49 (2007) p. 4098–4112.
- [7].- Lema-Loja, J., Moreno-Zulca, P., Llanes-Cedeño, E. (2020). Características del proceso de conformado en láminas de aluminio de la serie 6000. *Polo del Conocimiento*, 49 Vol. 5, No 09, pp. 03-21. DOI: 10.23857/pc.v5i9.1671.
- [8].- Paucar, K., Rojas, H., Vergara, A. (2012). Estudio de la resistencia a la corrosión del aluminio 6063 anodizado. *Tecnia* 22 (2) 2012.
- [9].- Medina, E. y Barboza, F. (2006). Lagunas costeras del Lago de Maracaibo: distribución, estatus y perspectivas de conservación. *Ecotrópicos*, 19(2):128-139 2006, Sociedad Venezolana de Ecología.
- [10].- Cholkar, A., Chatterjee, S., Richards, C., McCarthy, E., Perumal, G., Regan, F., Kinahan, D. and Brabazon, D. (2023). Biofouling and Corrosion Protection of Aluminum Alloys Through Ultrafast Laser Surface Texturing for Marine Applications. *Advanced Materials Interfaces*, DOI: 10.1002/admi.202300835.
- [11].- González, J., Escudero, E., López, V., Simancas J. y Morcillo M. (2004). Durabilidad del aluminio desnudo y anodizado en atmósferas de muy diferentes corrosividades. I. Aluminio desnudo. *Revista Metalurgia Madrid* 40 259-269.
- [12].- Allachi, H., Chaouket, F., Draoui, K. (2010). Protection against corrosion in marine environments of AA6060 aluminium alloy by cerium chlorides. *Journal of Alloy and Compounds*, 491, 223-229.
- [13].- He, T., Wang, Y., Zhang, Y., Iv, Q., Xu, T., Liu, T. (2009). Super-hydrophobic Surface treatment as corrosion protection for aluminum in seawater. *Corrosion Science*, 1, 1757-1761.
- [14].- Bethencourt, M., Botana, F., Cauqui, M., Marcosi, M., Rodríguez, M., Rodríguez Izquierdo, J. (1997). Protection against corrosion in marine environments of AA5083 Al_Mg alloy by lanthanide chlorides. *Journal of Alloy and Compounds*, 250, 455-460.
- [15].- Saxena, M., Modi, O., Yegneswaran, A. y Rohatgi, P. (1987). Corrosion characteristics of cast aleaciones de aluminio_3WT% graphite particulate composites in diferent enviroments. *Corrosion Science*, 27 (3), 229-256.
- [16].- Haque, J., Zulaikha, M. Wan Nik, W., Daoudi W., Berdimurodov, E., Zulkifli, F. (2023). Alocasia Odora Extract as Environmentally Benign Corrosion Inhibitor for Aluminum in HCl. *Moroccan Journal of Chemistry*, Volume 11, Issue 4, Page 1013-1026, ISSN: 2351-812X.
- [17].- Rosliza, R. y Wan, W. (2010). Improvement of corrosion resistance of AA6061 alloy by tapioca starch in seawater. *Current Applied Physics*, 10, 221-229.
- [18].- Knisz, J., Eckert, R. Gieg, L., Koerdt, A., Lee, J., Silva, E., Skovhus, T., Stepec, B., Wade, S. (2023). Microbiologically influenced corrosion—more than just microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews*, 2023, 47, 1–3. DOI: 10.1093/femsre/fuad041.
- [19].- González, J., (1989). Control de la corrosión: Estudio y

medida por técnicas electroquímicas. 1989, pp.13, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 120, 140, 199, 201, 202, 206, 212, 213. Consejo Superior de investigaciones Científicas. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid,

[20].- Stokes, D. (2008). Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM). Edition first, ISBN 978-0-470-06540-2, pp.10, 37, A John Wiley and Sons, Ltd, Publication.

[21].- Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Revista Elementos*, N° 3 Junio de 2013.

[22].- Rodríguez, F. (S/F). Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de la velocidad de corrosión: Resistencia a la Polarización. [Artículo en Línea]. Web: Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) Recuperado de: <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/LPR.PDF>. [12-07-2014]

[23].- Meas, Y. T. (S/F). Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión: Técnicas Electroquímicas para la medición de la velocidad de corrosión. [Artículo en Línea]. Web: Academia Edu. Centro de Investigaciones y Desarrollo en electroquímica (CIDETEQ). Querétaro, México. Recuperado de: https://www.academia.edu/34794166/T%C3%89CNICAS_ELECTROQU%C3%8DMICAS_DE_CORRIENTE_DIRECTA_PARA_LA_DETERMINACION_DE_LA_VELOCIDAD_DE_CORROSION. [12-02-2024].

[24].- Rodríguez, H. (2016). Modelo Multifactorial para la Predicción de la Durabilidad de Aleaciones de Aluminio Nacional en el Lago de Maracaibo. Tesis Doctoral, p.37. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

[25].- Genescá, J. (S/F). Técnicas electroquímicas de

corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión: Técnica de Extrapolación de Tafel o de Intersección. [Artículo en Línea]. Web: Academia Edu. Recuperado de: https://www.academia.edu/14617439/T%C3%89CNICAS_ELECTROQU%C3%8DMICAS_DE_CORRIENTE_DIRECTA_PARA_LA_DETERMINACION_DE_LA_VELOCIDAD_DE_CORROSION_T%C3%89CNICA_DE_EXTRAPOLACION_DE_TAFEL_O_DE_INTERSECCION. [12-02-2024].

[26].- Bard, A., Frankel, G., y Statmann, M., (2003). Encyclopedia of Electrochemistry, Corrosion and oxide Films. Vol 4, Chapter 7, Electrochemical Techniques for Corrosion, pp. 687-720.

[27].- ASTM (2004). Standard Specification for Aluminum and Aluminum-Alloy Sheet and Plate. American Society for Testing and Materials: B209M-04. West Conshohocken, Estados Unidos.

[28].- Castellanos, M., Duque, Z. (2014). Corrosión de AA 3003 en medio con bacterias anaeróbicas. *Revista de la Facultad de Ingeniería*, Universidad Central de Venezuela, Vol. 29, N° 2, pp. 117-124.

[29].- Vargas A., Duque Z. y Romero M. (2007) "Sonication parameters for detachment and study of biocorrosion's biofilms". *Revista. Técnica Ingeniería*, Universidad del Zulia, 30(3):216 – 224.

[30].- De Sisto, A., Duque, Z., García, D., Naranjo, L. (2013). Morfología de un acero api 5l expuesto a cultivos bacterianos aeróbicos. *Acta Microscopica*, Vol. 22, N° 2, 2013, pp. 174 – 184.

[31].- ASTM (2003). Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating corrosion Test Specimens. American Society for Testing and Materials: G 1-03. West Conshohocken, Estados Unidos.

[32].- ASTM (2004). Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. 3,4pp. American Society for Testing and Materials: G 31-72. West Conshohocken, Estados Unidos.

[33].- ASTM (2004). Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. 2-4 pp. American Society for Testing and Materials: G 5-94. West Conshohocken, Estados Unidos.

[34].- ASTM (2003). Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys. American Society for Testing and Materials: G 61-86. West Conshohocken, Estados Unidos.

[35].- ASTM (2003). Standard Test Method for Measurements of Corrosion Potentials of Aluminum Alloys. American Society for Testing and Materials. G 69-97. West Conshohocken, Estados Unidos.

[36].- ASTM (1999). Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. 1-3p. American Society for Testing and Materials: G106-89. West Conshohocken, Estados Unidos.

[37].- ASTM (2003). Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. 1, 3 pp.1. American Society for Testing and Materials: G 59-97. West Conshohocken, Estados Unidos.

[38].- Morillo, G., Jonte, L., Araujo, A., Ángulo, N., Herrera, L. y Morales, E. (2010). Efectos del nitrógeno y cloruros en la dinámica del fitoplancton del Lago de Maracaibo, Venezuela. *Interciencia*, AUG 2010, 35, (08): 575-580.

[39].- Rincón, N., Dupontt, J., y Díaz, L., (2007). Bacterias y protozoarios ciliados de muestras de agua de la Costa Oriental del Lago de Maracaibo. *Boletín del Centro de*

Investigaciones Biológicas, 41, 309-322.

[40].- Marín, J., Ledo, H., Hernández, J. y Castejón, F. (2006). Bacterias asociadas a la transformación de nitrógeno en la interfase agua-sedimento del cono hipolimnético del Lago de Maracaibo, Venezuela. *Boletín del Centro de Investigaciones Biológicas*, 40(1).

[41].- Duque, Z. (2015). "Diseño, desarrollo y caracterización de aleaciones de aluminio nacional para su diversificación en aplicaciones de transporte lacustre expuesto a medios con alta incidencia biológica". Proyecto FONACIT, No. 2011001091.

[42].- Fuente, D., Otero, E. y Morcillo, M. (2007). Studies of long-term weathering of aluminium in the atmosphere. *Corrosion Science*, 49, 3134-3148.