

METANOGENESIS

- Es uno de los más importantes procesos de biodegradación sobre la tierra.
- Naturalmente producida en estómago de rumiantes
- En áreas pantanosas
- En rellenos sanitarios
- Es interesante desde el punto de vista económico y ambiental
- Es un proceso anaerobio

METANOGENESIS

- Las condiciones anóxicas en hábitat microbianos son predominantemente causadas por el rápido consumo de oxígeno por microorganismos aeróbicos y anaeróbicos facultativos en la superficie del hábitat.

METANOGENESIS

- Metanogénesis se produce en una variedad de ambientes
- Se produce metanogénesis en:
 - medios psicrófilos
 - medios mesófilos
 - medios termófilos
 - aguas frescas
 - aguas de mar
 - ecosistemas hipersalinos

METANOGENESIS

- Reacciones involucradas
- Vías metabólicas de fermentación con fosforilación a nivel de sustrato durante las transformaciones de la materia orgánica.
- Vías de oxidación anaeróbicas de los compuestos mas reducidos de carbón con aceptores de electrones distintos al oxígeno.

TABLA 17.4

Sustratos convertibles a metano por diferentes arqueas metanogénicas

Sustratos tipo CO_2

Dióxido de carbono CO_2 (con electrones derivados de H_2 , algunos alcoholes o piruvato)

Formiato, HCOO^-

Monóxido de carbono, CO

Sustratos de metilo

Metanol, CH_3OH

Metilamina, CH_3NH_3^+

Dimetilamina, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$

Trimetilamina, $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$

Metilmercaptano, CH_3SH

Dimetilsulfuro, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$

Sustratos acetotróficos

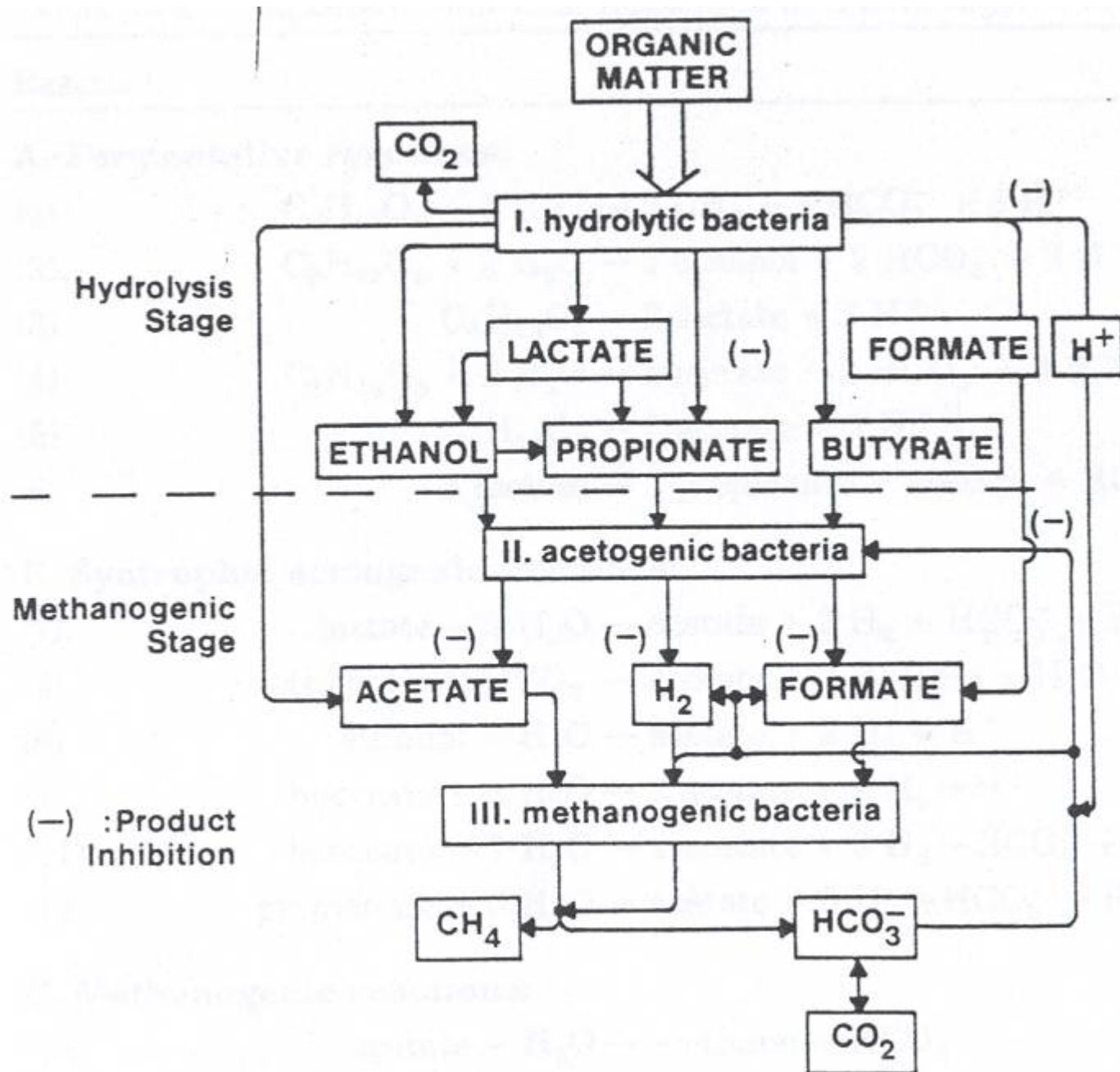
Acetato, CH_3COO^-

REACCIONES INVOLUCRADAS

- Todas ellas cubren rangos de potenciales redox desde $-300 + 400$ mv.
- Reducción de CO_2 a acetato
- Reducción de CO_2 a metano
- Reducción de sulfatos y compuestos oxidados de S a sulfuros
- Reducción microbiana de Fe(III)
- Reducción de fumarato a succinato
- Reducción de $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_4^+$

CONTEXTO METABÓLICO Y ECOFISIOLÓGICO

- La digestión anaeróbica en ausencia de sulfatos o nitratos ocurre generalmente en tres pasos biodegradativos secuenciales representados por tres grupos tróficos separados, de microorganismos que producen: hidrólisis fermentativa (Grupo I), reacciones acetogénica (Grupo II) y metanogénesis (Grupo III).



REACCIONES MICROBIANAS IMPORTANTES EN ECOSISTEMAS METANOGENÉTICOS

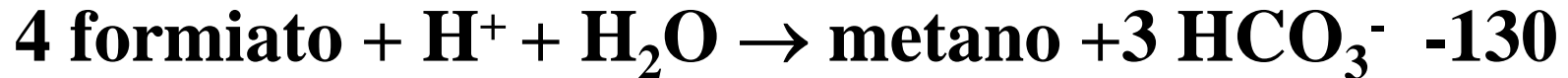
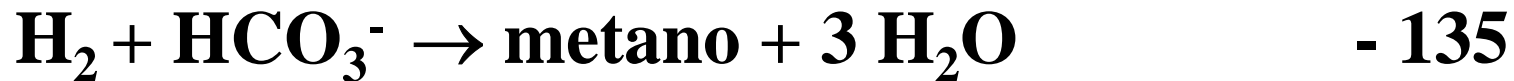
- Reacciones fermentativas: ΔG :KJ/Reacción
- $C_6H_{12}O_6 + 3 H_2O \rightarrow 3CH_4 + 3HCO_3^- + 3H^+$ -403
- $C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O \rightarrow 2 \text{ etanol} + 2HCO_3^- + 2H^+$ -225
 - $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 \text{ lactato} + 2H^+$ -198
- $C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O \rightarrow \text{butirato} + 2HCO_3^- + 3H^+$
 $\qquad\qquad\qquad +H_2$ - 254
- $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3 \text{ acetato} + 3H^+$ -310
- $3 \text{ lactato} \rightarrow 2 \text{ propionato} + \text{acetato} + HCO_3^- + H^+$ - 164

REACCIONES MICROBIANAS IMPORTANTES EN ECOSISTEMAS METANOGENÉTICOS

- **Reacciones acetogénicas sintróficas:** ΔG
- **Lactato + 2 H₂O → acetato + 2H₂ + HCO₃⁻ + H⁺** **-4**
- **Etanol + 2 HCO₃⁻ → acetato + 2 formato + H₂O + H⁺** **-7**
- **Etanol + H₂O → acetato + 2H₂ + H⁺** **+9.6**
- **Butirato + 2 H₂O → acetato + 2H₂ + H⁺** **+48**
- **Benzoato + 7 H₂O → acetato + 3H₂ + HCO₃⁻ + 2 H⁺** **+53**
- **Propionato + 3H₂O → acetato + 3H₂ + HCO₃⁻ + H⁺** **+76**

REACCIONES MICROBIANAS IMPORTANTES EN ECOSISTEMAS METANOGENÉNICOS

- **Reacciones metanogénicas** ΔG



REACCIONES MICROBIANAS IMPORTANTES EN ECOSISTEMAS METANOGENÉTICOS

- **Reacciones sulfidogénicas** ΔG
- **2 lactato + $\text{SO}_4^{-2} \rightarrow 2 \text{ acetato} + 2 \text{ HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}^+$** **- 161**
- **2 lactato + $3\text{SO}_4^{-2} \rightarrow 6 \text{ HCO}_3^- + 3 \text{ HS}^- + \text{H}^+$** **-255**
- **$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{-2} + \text{H}^+ \rightarrow 4 \text{ H}_2\text{O} + \text{HS}^-$** **-152**
- **Acetato + $\text{SO}_4^{-2} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^-$** **-47**
- **4 propionato + $3 \text{ SO}_4^{-2} \rightarrow 4 \text{ acetato} + 4 \text{ HCO}_3^- + 3\text{HS}^-$** **-150**
- **2 butirato + $\text{SO}_4^{-2} \rightarrow 4 \text{ acetato} + \text{HS}^- + \text{H}^+$** **-28**

BACTERIAS HIDROLITICAS FERMENTATIVAS

- Organismos dentro de este grupo trófico pueden incluir:
- Eubacterias, hongos y protozoos y depende del ecosistema individual.
- Las bacterias anaeróbicas son las mas importantes en los digestores y sedimentos y compiten por los nutrientes y fuentes de carbono comunes.
- Muchas especies pueden coexistir y va a depender de la naturaleza de la materia en decaimiento.
- Ej. glucosa + celulosa + fibra.
- Bacteroides cellulosolvens + Clostridium saccharolyticum

BACTERIAS HIDROLITICAS FERMENTATIVAS

- El crecimiento de bacterias fermentativas hidrolíticas acetogénicas es inhibido por altas concentraciones de producto final.
- Especialmente aniones de ác. orgánicos, pH e hidrógeno.
- Este grupo I involucra metabolismo generador de energía por fosforilación a nivel de sustrato con producción de etanol y lactato como productos finales mas importantes.
- Grupo I es menos sensible al pH ácido que los otros grupos.

BACTERIAS ACETOGENICAS

- Estas bacterias producen grandes cantidades de H_2 formato y acetato y estos organismos acidifican los digestores anaeróbicos.
- Son bacterias que oxidan compuestos que son productos de las reacciones anteriores.
 - etanol
 - propionato
 - butirato
 - benzoato
 - acetato

BACTERIAS METANOGENICAS

- Mas de 30 especies de bacterias metanogénicas aisladas.
- Se controla el pH por remoción de ácido acético y por la producción de $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$.

TABLA 17.5 Características de las arqueas metanogénicas

Género	Morfología	Tinción de Gram	Número de especies	Sustratos para la metanogénesis	DNA (% mol GC)
Grupo I					
<i>Methanobacterium</i>	Bacilos alargados	+ or -	8	H ₂ + CO ₂ , formiato	29-61
<i>Methanobrevibacter</i>	Bacilos cortos	+	3	H ₂ + CO ₂ , formiato	27-31
<i>Methanosiphon</i>	Cocos	+	1	Metanol + H ₂ (ambos necesarios)	26
Grupo II					
<i>Methanothermobacter</i>	Bacilos	+	2	H ₂ + CO ₂ ; también puede reducir S ⁰	33
Grupo III					
<i>Methanococcus</i>	Cocos irregulares	-	5	H ₂ + CO ₂ , piruvato + CO ₂ , formiato	29-34
Grupo IV					
<i>Methanomicrobium</i>	Bacilos cortos	-	2	H ₂ + CO ₂ , formiato	45-49
<i>Methanogenium</i>	Cocos irregulares	-	3	H ₂ + CO ₂ , formiato	51-61
<i>Methanospirillum</i>	Espirilada	-	1	H ₂ + CO ₂ , formiato	46-50
<i>Methanoplanus</i>	Células en forma de placa—dispuestas como finas placas con los bordes afilados	-	2	H ₂ + CO ₂ , formiato	38-47
Grupo V					
<i>Methanosarcina</i>	Cocos grandes e irregulares en paquetes	+	6	H ₂ + CO ₂ , metanol, metilaminas, acetato	41-43
<i>Methanohalobius</i>	Cocos irregulares en agregados	-	5	Metanol, metilaminas	38-42
<i>Methanoculleus</i>	Cocos irregulares	-	4	H ₂ + CO ₂ , alcoholes, formiato	54-62
<i>Methanohalobium</i>	Cocos irregulares	-	1	Metanol, metilaminas; halófilico	44
<i>Methanococcoides</i>	Cocos irregulares	-	2	Metanol, metilaminas;	42
<i>Methanohalophilus</i>	Cocos irregulares	+	3	Metanol, metilaminas; metil sulfuros; halófilos	41
<i>Methanothermobacter</i> (<i>Methanosarcina</i>)	Desde bacilos alargados a filamentos	-	3	Acetato	52-61
Grupo VI					
<i>Methanopyrus</i>	Bacilos en cadenas	+	1	H ₂ + CO ₂ ; hipertermófilo, crecimiento a 110°C	60
Grupo VII					
<i>Methanocorpusculum</i>	Cocos irregulares	-	3	H ₂ + CO ₂ , formiato, alcoholes	48-52

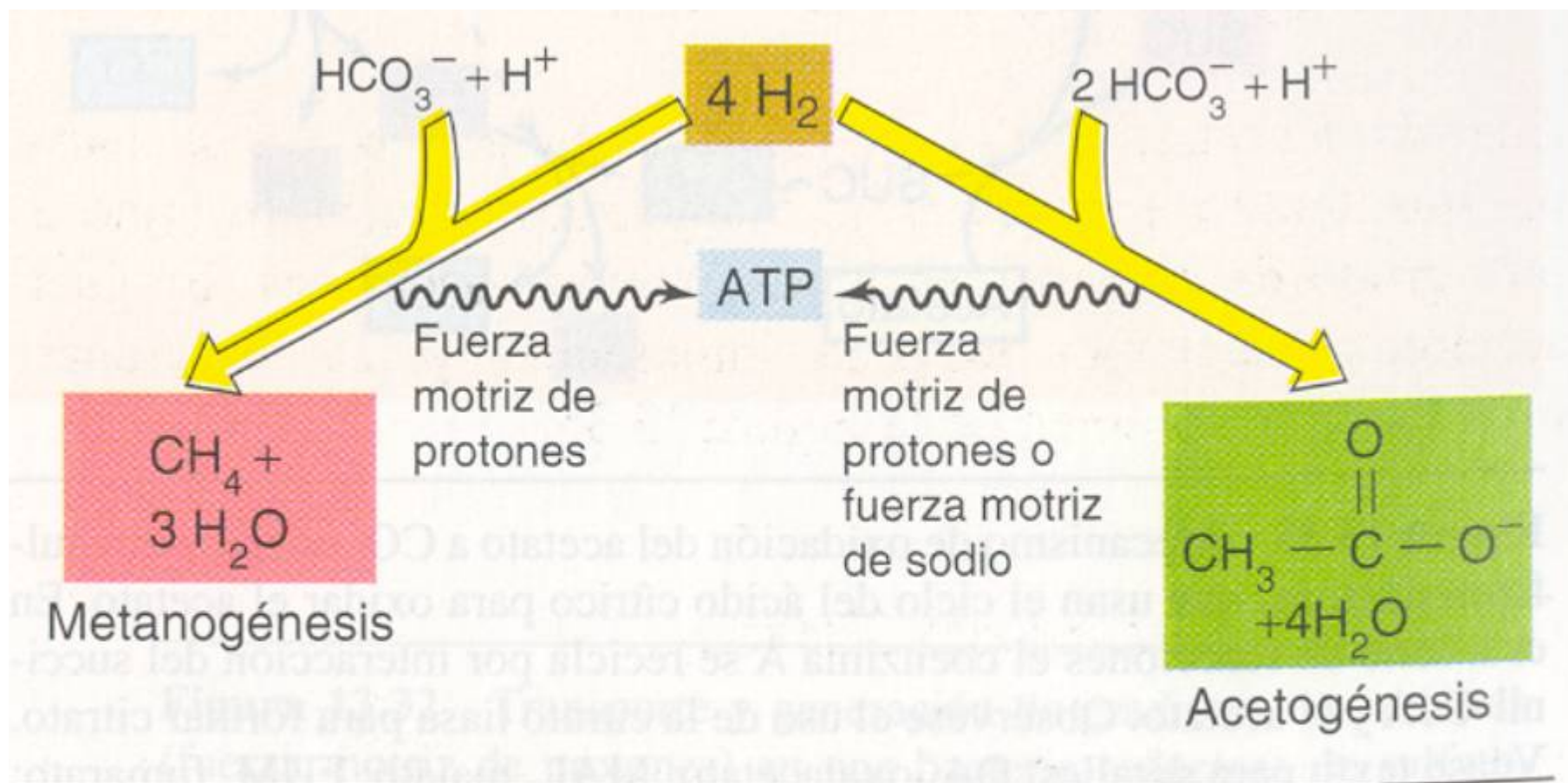


Figura 13.34 Procesos comparativos de la metanogénesis y la acetogénesis. La energía libre liberada en cada reacción indicada es: (a) metanogénesis, -136 kJ , y (b) acetogénesis, $-104,6 \text{ kJ}$.

-

CORROSIÓN INFLUENCIADA POR MICROORGANISMOS (MIC)

CORROSIÓN

- La corrosión es el producto de reacciones químicas, electroquímicas y microbiológicas en cañerías y superficies metálicas en general.
- La corrosión produce un daño en estas superficies: pérdida de grosor de la pared metálica y formación de incrustaciones.
- Se reconoce por un color característico.

CORROSIÓN

- La corrosión se produce en presencia de humedad o en alguna zona sumergida del metal.
- La corrosión química se produce como consecuencia de reacciones químicas entre los compuestos del metal y algunos productos químicos, como ácidos.
- La corrosión electroquímica se debe a la formación de una celda galvánica, sirviendo el agua como electrolito. Se produce un intercambio de electrones y desplazamiento de estos a través del metal.

CORROSIÓN

- La corrosión microbiológica es producida por una serie de bacterias que provocan reacciones de oxido-reducción en la superficie del metal.
- Las bacterias más importantes en estos procesos son bacterias hierrooxidantes y bacterias sulfatoreductoras.

CORROSIÓN

- De acuerdo a los estudios hechos en los últimos años siempre que se produce la corrosión, previamente se ha formado un biofilm constituido por bacterias y sustancias poliméricas (EPS o glicocalix), producidas por las bacterias.
- Una de las especies que participan en la formación de este biofilm son las Pseudomonas.
- La adherencia de una bacteria sencilla a un sitio no colonizado parece seguir una secuencia específica:

CORROSIÓN

- Primero se produce una fase reversible de adherencia electrostática seguida por una fase irreversible mediada por la producción de polímeros extracelulares. En un tiempo indeterminado los organismos consumidores de oxígeno se asocian con bacterias anaeróbicas facultativas y obligadas entre las cuales se encuentran las sulfato reductoras.

CORROSIÓN

- Primero se produce una fase reversible de adherencia electrostática, seguida por una fase irreversible mediada por la producción de polímeros extracelulares. En algún tiempo indeterminado estos microorganismos consumidores de oxígeno se asocian con bacterias anaeróbicas facultativas o estrictas entre las cuales se encuentran las sulfatoreductoras.

CORROSIÓN

- Mecanismos involucrados:
- Las bacterias se adhieren, se forma biofilm, constituidos por glicopolisacáridos que tienen zonas polares y apolares.
- El agua es un dipolo que produce una celda galvánica, los H^+ se unen a electrones extraídos del metal (por dislocaciones de la estructura de este) produciéndose H_2 .
- El H_2 puede ser utilizado por bacterias sulfato reductoras o por otro tipo de bacterias, generándose H_2S , metano, ácidos orgánicos, etc.

CORROSIÓN

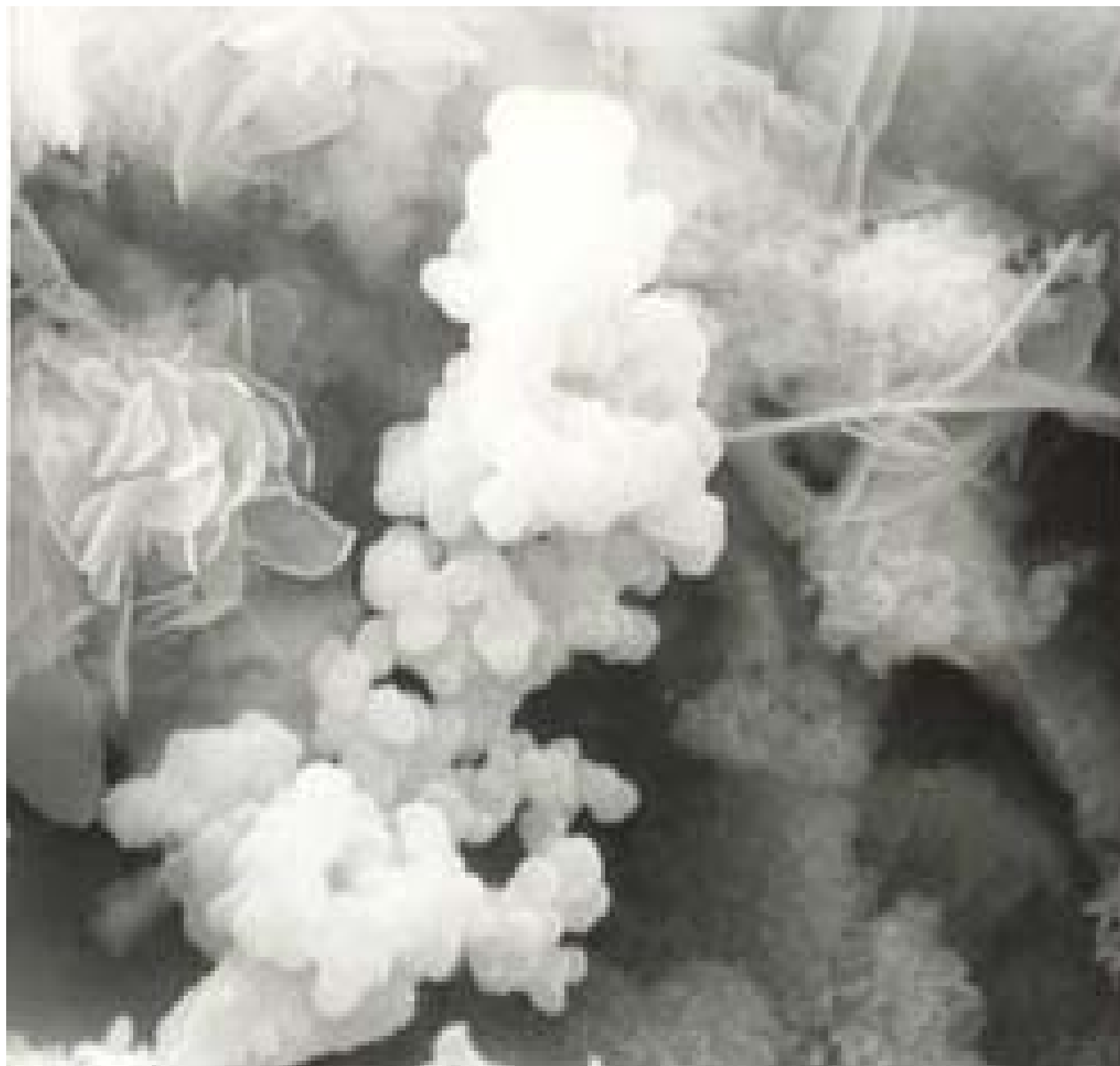
- El Fe(II) que aparece por oxidación del Fe puede ser oxidado por las bacterias hierrooxidante produciendo $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- El H_2S es un compuesto corrosivo que también puede precipitar con Fe(II) FeS o con Fe(III), Fe_2S_3 .
- También se ha descrito en el último tiempo la oxidación de Fe elemental por bacterias sulfato reductoras, estas generarían Fe(II) que daría origen a otras oxidaciones.

BACTERIAS INVOLUCRADAS EN LA CORROSIÓN BIOLÓGICA

Organismo	Representante Géneros	Actividad	Condiciones ambientales
Ferrobacterias	Gallionella Siderocasper Ferribacterium	Formación de películas e incrustaciones de Fe y Mn	Aerobios, microaerobios , pH neutro, Fe(II)
B. Reductoras de sulfato	Desulfovibrio Desulfomonas, Desulfotomaculum	Oxidan H ₂ o compuestos orgánicos y reducen sulfato a sulfuro	Anaeróbicos, pH entre 5.5 y 8.5. Agua fresca

BACTERIAS INVOLUCRADAS EN LA CORROSIÓN BIOLÓGICA

Organismo	Representante Géneros	Actividad	Condiciones ambientales
Bacterias carbonato reductoras	Methanobacte rium, Methanosarci na, Methanococc us	Oxidación de sustratos orgánicos simples, también H ₂ y producen metano	Anaeróbicos
Bacterias fermentativas	Varios	Oxidan orgánicos, producen ác.	Anaeróbicos



20

9

x 500

2

#9248

TROZO
FE/LB

UCH-B
MED. R.



MONITOREO DE LA CORROSIÓN

- La corrosión se monitorea con la ayuda de electrodos que miden concentraciones de oxígeno disuelto, ácido sulfhídrico, dióxido de carbono y electrodos que miden pH, temperatura y conductividad.
- También se determinan los sólidos disueltos y totales, y carbono orgánico total.

INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN

- La corrosión se puede inhibir de dos maneras:
- Usando anticorrosivos: ácidos carboxílicos o sulfooxidos; usar compuestos inorgánicos, derivados del vanadio. Pinturas epóxicas.
- Usando biocidas: cloro o glutaraldehído.