



## Corrosión Microbiológica

Ing. María Alejandra Frontini

Div. Corrosión. INTEMA. Fac. de Ingeniería. UNMDP.

Directora: Dra. Susana Rosso de Sánchez

Trabajo de tesis para obtener el grado de Magister en Ciencia de Materiales, Fac. de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata

Defensa: 23 de febrero de 2005.

### 1.- Introducción

La elección del latón como material de estudio se debe al amplio uso que se le da a este tipo de material en distintos medios corrosivos[1, 2]. Son aleaciones muy utilizadas en intercambiadores de calor refrigerados por agua de mar, condensadores y cañerías de conducción de fluidos en general [3 – 6].

Las aleaciones de cobre son susceptibles a sufrir corrosión inducida por microorganismos (MIC). Se han observado casos de MIC en aleaciones de cobre-níquel, latón al aluminio, latón almirantazgo y bronce. Se han reportado como mecanismos de MIC en aleaciones de cobre: la aireación diferencial, disolución selectiva, depolarización catódica, etc. [7, 8].

Algunos compuestos químicos producidos por los microorganismos aceleran el ataque localizado, como por ejemplo:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ , ácidos orgánicos e inorgánicos, metabolitos que actúan como depolarizantes, compuestos sulfurados, etc. El biofouling puede, genéricamente, ser considerado como la acumulación indeseable de depósitos de naturaleza biológica en la superficie de los materiales. Estos depósitos pueden contener micro o macroorganismos [9].

La regla de oro para prevenir y controlar la biocorrosión y el biofouling en los sistemas industriales es *MANTENER EL SISTEMA LIMPIO*. Pero este principio es difícil de cumplir, ya que por la falta de un adecuado conocimiento de los procesos de biocorrosión y biofouling, éstos se detectan cuando ya se han producido los principales problemas derivados de su presencia.

Este trabajo presenta varios objetivos siendo el principal de ellos el tratar de determinar si alguna de las diferentes cepas bacterianas aisladas de los barroes de un condensador de calor de una Central Eléctrica son capaces de generar procesos de corrosión, siendo de fundamental importancia su control y erradicación. Para ello se emplearon diferentes técnicas electroquímicas clásicas en el transcurso de este trabajo.

Como la reacción de reducción de oxígeno es la reacción controlante de la velocidad de corrosión en medios aireados y la misma procede sobre una superficie oxidada, se estudió también la composición de la película superficial formada en el material bajo estudio, así como su modificación mediante el agregado de  $\text{Fe}^{2+}$ .



## 2.- Diseño experimental

Se utilizaron discos de Latón al aluminio, de composición: 77.5 % Cu, 19.8 % Zn, 2.4 % Al y trazas de otros metales, provisto por la Central Eléctrica 9 de Julio de la ciudad de Mar del Plata. Se incluyeron en cilindros de teflón y en tubos plásticos con resina epoxi. Fueron pulidos en papel esmeril de granulometría creciente, llevados a espejo en paño con alúmina para los ensayos electroquímicos. Para la experiencia de pérdida de peso se realizaron rectángulos del mismo material de dimensiones 1 \* 2 cm. El contraelectrodo fue de Pt y el electrodo de trabajo Ag/AgCl.

Las soluciones fueron medio de cultivo, agua de mar artificial (SWA) y soluciones de hipoclorito de sodio (NaClO) de diferente concentración.

Las bacterias con las que se trabajó fueron unas de ellas aisladas de los barros de los condensadores de calor de una central eléctrica, llamadas cepas salvajes y otras de colección, pertenecientes ambas al género *Pseudomona sp.* El objetivo de los ensayos de pérdida de peso fue cuantificar la influencia de las bacterias sobre el metal y determinar sólo el efecto corrosivo sobre los cupones de latón al Aluminio. Estos se mantuvieron durante 6 semanas en contacto con las soluciones en estudio.

El potencial de picado es una medida de la susceptibilidad de los metales a sufrir corrosión, por ello se realizaron ensayos de picado potencioestáticamente para determinarlo, en presencia y ausencia de bacterias.

Está determinado que la presencia de bacterias en el medio produce la aceleración de la reacción de reducción de oxígeno involucrada en este proceso de corrosión, debido a esto es que se hicieron ensayos potenciodinámicos sobre la curva de comportamiento catódico a 5mV/seg en el sistema estudiado con y sin bacterias en el mismo a distintos tiempos de inmersión. Se determinó también las velocidades de corrosión mediante el método de la intersección.

Los microorganismos influyen en la formación de las películas superficiales, provocando la falta de adherencia o su disolución, para ver su influencia en el sistema estudiado se realizaron voltametrías cíclicas a una 5 mV/seg en las diferentes condiciones propuestas: con y sin bacterias presentes en el medio a distintos tiempos de contacto.

El tratamiento con una sal ferrosa se utiliza para prevenir la corrosión. Mejora la calidad de la película protectora natural, mediante el agregado de una sal de ion  $Fe^{2+}$ , produciéndose la formación de una película fina de hidróxido férrico coloidal (lepidocrocita), más adherente y protectora. Se realizó el mismo tanto en laboratorio, montando un sistema de circulación símil al de planta y como en planta ( Central Eléctrica 9 de Julio). Se corroboró su eficiencia mediante el uso de la técnica de resistencia a la polarización para determinar la velocidad de corrosión.

Se hicieron curvas potenciodinámicas de comportamiento anódico y catódico a 5 mV/seg con hipoclorito de sodio, por su propiedad de biocida, a diferentes concentraciones del mismo, en presencia y ausencia de bacterias.

## 3.- Resultados y discusión

Los cupones utilizados en los ensayos de pérdida de peso presentaron todos en mayor o menor grado ataque en forma de picado y dealeado; siendo aquellos que estuvieron en contacto con las soluciones que contenían cultivo de bacterias catalogadas como r y s los de ataque más severo: zonas de nucleación de picaduras y ataque intergranular más profundo. Los cupones que estuvieron en contacto con las soluciones

de estas dos cepas salvajes son los que presentaron una mayor pérdida de peso. (Tabla N° I).

Medio	Estéril	Inoculado con <i>Pseudomona sp</i> (r)	Inoculado con <i>Pseudomona sp</i> (s)	Inoculado con <i>Micrococ. sp</i>
Pérdida de peso	1,2	16.8	15.5	1.5

**Tabla N° I.** Pérdida de peso del Latón al Aluminio en presencia de diferentes cultivos de bacterias luego de 42 días de exposición ( $\text{mg cm}^{-2}$ ). Los estudios de pérdida de peso dieron como resultado una disminución de la masa de 12 a 15 veces en presencia de bacterias respecto a la condición estéril.

El ataque por picado no fue parejo, en algunas piezas eran pits aislados y en otras zonas de aglomeración de picaduras.

El ataque por dealeado penetró intergranularmente, se produjo la disolución preferencial del Zn, este mecanismo se llama descincificación.

En el tratamiento con sulfato ferroso fue muy importante la calidad del agua de mar, debido a que los valores de pH y contenido de oxígeno son determinantes para la correcta formación del coloide, que responde a la ecuación química:

$2 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{OH}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 (\text{FeOOH}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ . En este caso fue un problema en la aplicación en planta debido a que la toma de agua de mar se encuentra dentro del puerto de la Ciudad de Mar del Plata, aguas con un alto grado de contaminación. Por lo tanto los parámetros antes mencionados distaban mucho de los valores necesarios; debido a esto se decidió el agregado de agentes oxidantes como  $\text{Cl}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  para mejorar la calidad del agua. En el laboratorio se logró una conversión de ion  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  en un corto tiempo ( $t = 5-6$  minutos, convers: 40 % del Mx). En planta se determinó el punto de dosificación de la solución ferrosa y para saber el grado de conversión entre la entrada y la salida del condensador se eligió un método colorimétrico, al igual que en el laboratorio. Por malos resultados, se recomendó la limpieza del canal de acceso de agua de mar. Luego de un año de tratamiento conjunto de la sal ferrosa con el agente oxidante se obtuvieron mejoras notables en la concentración de oxígeno (3,7 – 5 ppm) y  $\text{pH} = 7,9$ ; conversión del  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  en niveles altos. (Tabla N° II).

Condiciones	Entrada condensador (ppm)	Salida condensador (ppm)	% conversión
$\text{Fe}^{2+}$	6	1.6	66.6
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$	4.5	0.05	99.9
$\text{Fe}^{2+} + \text{ClO}^-$	4	0.8	89.1

**Tabla N° II.** Porcentajes de conversión de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ .

Para el tratamiento con  $\text{FeSO}_4$ , debe aumentarse la capacidad oxidante del agua de mar, para que el tiempo de residencia y concentración de partículas coloidales sean los óptimos.

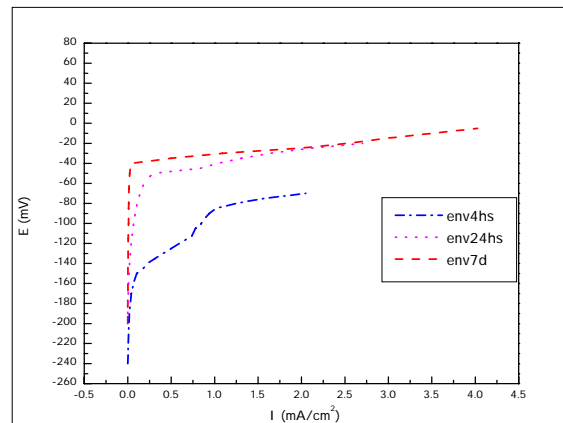
Se descartó el uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como agente oxidante por su dificultosa implementación. Se utilizó NaClO, no solo por esta propiedad sino también por su acción como biocida.

La dosificación de la solución de Fe<sup>2+</sup> y de NaClO fue exitosa en planta; conversión Fe<sup>2+</sup>= 70 a 90% y disminución en el número de fallas. Realizados los cálculos de la velocidad de corrosión [10] luego de un año de tratamiento con la solución ferrosa se encuentra que estos disminuyen en varios órdenes de magnitud, de 3,8 (A/cm<sup>2</sup> sin tratar a 6,8\*10<sup>-3</sup> (A/cm<sup>2</sup>, luego de un año.

Los ensayos de picado se realizaron y en ausencia de bacterias y con las cepas salvajes r, s, a y cultivo mixto de r y s. En la condición libre de bacterias se observa que el potencial de picado aumenta con el aumento del tiempo de inmersión de los electrodos en la solución, (Figura N° 1 y Tabla N° III).

Condición	E picado (mV)
envejecido 4 hs	<b>-105.23</b>
envejecido 24 hs	<b>-44.58</b>
envejecido 7 días	<b>-40.33</b>

**Tabla N ° III.** Potenciales de picado de Latón al Aluminio en SWA

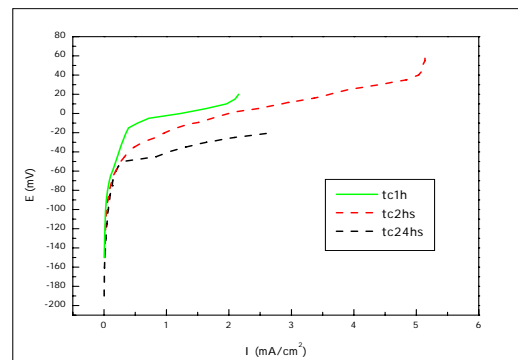


**Figura N° 1.** Curvas anódicas de Latón al Aluminio en SWA.

En los ensayos con bacterias se dejó el electrodo sumergido 24 hs en la solución libre de bacterias, luego se inoculó con los diferentes cultivos. En este caso se encontró que a mayor tiempo de contacto, Epicado fue más negativo. (Tabla N°IV y Figura N° 2).

Condición	E picado (mV)
tc 1 h	-12.89
tc 2 hs	-37.20
tc 24 hs	-49.79

**Tabla N° IV.** Potenciales de picado de Latón al aluminio con bacterias r



**Figura N° 2.** Curvas anódicas de Latón al aluminio con bacterias r.

En las otras cepas hubo un comportamiento diferente, este fue prácticamente coincidente independientemente del tiempo de contacto. En todos los cupones se produjo

ataque en forma de dealeado y picado. Los ensayos de picado mostraron que en SWA en ausencia de bacterias, el Epic se mueve hacia potenciales más nobles con el aumento del tiempo de envejecimiento. La película acentúa su carácter protector a medida que permanecen más tiempo en contacto. [11]

El contacto con las bacterias provoca la ruptura de la pasividad a potenciales crecientemente menos nobles con el aumento del tiempo de contacto.

Condición	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$
4 hs	0.015
24 hs	0.04
48 hs	0.066

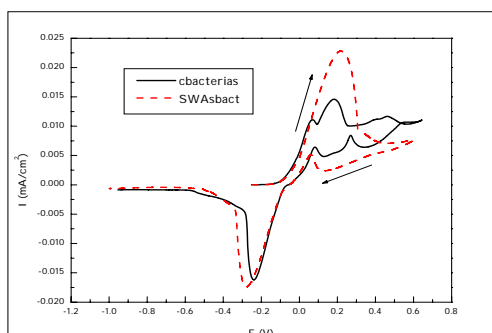
**Tabla N°V.** Velocidades de corrosión en SWA con bacterias a diferentes tiempos de contacto.

Las corrientes de corrosión fueron diferentes entre las especies estudiadas

En el cultivo mixto de ellas los valores encontrados fueron los más bajos de todos, posiblemente por la interacción entre ellas, no dejando que ninguna predomine sobre la otra.

En los ensayos de curvas de polarización anódicas y catódicas se demostró que se produce el proceso de depolarización catódica sobre las curvas catódicas con el aumento del tiempo de contacto con la solución con bacterias y que las velocidades de corrosión son mayores a tiempos de inmersión más prolongados (Tabla N°V).

Se dejaron crecer a circuito abierto (potencial de reposo) durante 2 horas los óxidos superficiales en presencia y ausencia de bacterias, se redujeron desde él hasta  $-1$  V. Se encontró en el medio sin bacterias la formación de picos de reducción correspondientes a óxidos de cobre y no los de zinc; en el barrido realizado en presencia de bacterias no se produjeron picos de reducción, por lo cual se está corroborando que la presencia de bacterias impide la correcta formación de la película superficial. En cuanto a las voltametrías cíclicas se presentan diferencias a iguales tiempos de inmersión para las dos condiciones bajo estudio con y sin bacterias, se ve (Figura N° 3) que en todos los casos se llega a menores densidades de corriente en la condición con bacterias, por lo cual impedirían la formación de la película o producirían su modificación. [12]



Se ven los picos que corresponden al  $CuO_2$  y  $CuO$ . También participa el  $ZnO$  pero no se observa su reducción, esto probablemente se deba a que las bacterias producen ataque por dealeado, produciendo la disolución preferencial del Zn, quedando la superficie rica en Cu.

**Figura N° 3.** Voltametría cíclica de Latón al aluminio en contacto 2 hs con las soluciones de trabajo.

En los ensayos con hipoclorito de sodio como biocida se comprobó que a concentraciones mayores a 10 ppm del mismo se produce la eliminación total de la masa



bacteriana por sembrado en placa. En ausencia de bacterias no se producen grandes diferencias entre las distintas curvas de polarización catódicas y anódicas a pesar de la variación en la concentración de biocida; lo que sí produce es que la velocidad de corrosión aumenta con la concentración de biocida, provocando un mayor riesgo a sufrir corrosión [13,14]. En presencia de bacterias sucede lo mismo, incrementándose la velocidad de corrosión con el aumento en la concentración de hipoclorito de sodio y la misma consecuencia. En estos ensayos todas los electrodos sufren ataque en forma de dealeado y picado.

#### 4.- Conclusiones

- Especies aisladas de los barros de los tubos pertenecían al género *Pseudomona*. Muy asociado a MIC.
- Las velocidades de corrosión en presencia de bacterias fueron más altas que en condiciones estériles. El Latón al aluminio en agua de mar es susceptible a sufrir ataque localizado en sus formas de picado y dealeado, ya sea en presencia o ausencia de bacterias
- La presencia de bacterias en el medio, influye sobre la formación o estabilidad de la película protectora, atribuible en parte al proceso de descincificación. El Epic en ausencia de bacterias se corre hacia valores anódicos con el aumento del tiempo de envejecimiento, por lo cual la película tiene carácter protector. Con bacterias el efecto es el contrario, por lo cual las bacterias provocan la ruptura de la película.
- La diferencia (Epic – Ecorr) sin bacterias es mayor que en presencia de las mismas, lo cual indica una mayor resistencia a sufrir picado. En presencia de bacterias se produce el fenómeno de depolarización catódica, produciendo el aumento de las velocidades de corrosión con el mayor tiempo de contacto. Se verificó la eficacia del tratamiento con sulfato ferroso al disminuir el número de fallas y la velocidad de corrosión.
- En ausencia de bacterias la concentración de hipoclorito no debe exceder las 10 ppm para evitar los procesos de corrosión. Con bacterias puede elevarse el valor porque parte de él es consumido por las bacterias, bajando el riesgo de sufrir corrosión a esas concentraciones.
- En presencia de hipoclorito la capa de óxido formada es diferente a la del sistema anterior por la presencia de compuestos con cloro, haciendo que el sistema sea más propenso a los procesos de corrosión.

#### 5.- Referencias

1. Informes técnicos N° 1 al 9, Proyecto: 'Corrosión en condensadores de las Centrales Térmicas Costeras. Prevención y Control'. División Corrosión, INTEMA. Convenio DEBA- Fac. de Ingeniería.
2. "Aleaciones de cobre en agua de mar. Prevención del ataque corrosivo en soluciones de sal ferrosa" S.R. de Sánchez, S. Simison, A. Steckinger, H. Di Nezio. (resultados no publicados).
3. S.R. de Sánchez, D.J. Schiffrin, *Corr. Sci.* 22(6), 585-607 (1982).
4. C. Manfredi, S. Simison and S.R. de Sánchez, *Corr* 43 (8), 458-464 (1987).
5. S.R. de Sánchez and D. Schiffrin, *Corr. Sci.*, 28 (2), 141-151 (1988).
6. S.R. de Sánchez, L. Berlouis, D. Schiffrin, *J. Electrochem. Soc.*, 307, 73-86 (1991).
7. S.R. de Sánchez and D. Schiffrin, *Corr.* 41 (1) (1985).
8. S.R. de Sánchez, *Corr. Rev.*, Vol 8 N° 3-4, 283-332 (1989).
9. Videla, H.A. "Electrochemical interpretation of the Role of Microorganisms in Corrosion". *Biodeterioration* 7, Elsevier Appl. Science, p 359-371 (1988).



10. M.V. Vazquez, S.N. Simison and S.R. de Sánchez. *J. Of Appl. Electrochem.* 24, 1153 – 1157 (1994).
11. Metikos-Hukovic, M. and Milosev, I. *J. of Appl. Electroch.*, 22. 448-455, (1992).
12. Busalmen, J.P., S.R. de Sánchez and D.J. Schiffrin. *Appl. Environ. Microbiol.* 64(10): 3960-3967 (1998).
13. El Warraky, A.; El Shayed, H. and Sherif, E.M. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol 51, Nro 1, pp 52 – 61, (2004).
14. Kunze, J.; Maurice, V.; Klein, L.; Strehblow, H. and Marcus, P. *Electroch. Acta*, 48, 1157 – 1167, (2003).