



Corrosión de cobre y aleaciones de cobre en aguas potables

Lic. María Beatriz Valcarce

Co-director: Dra. Susana Rosso de Sánchez

Director: Dra. Marcela Vázquez

División Corrosión, INTEMA, Facultad de Ingeniería, UNMdP.

Trabajo de tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias de Materiales

Fecha defensa de Tesis: 20 de Diciembre del 2004

1. Introducción

El cobre y sus aleaciones son materiales que han sido ampliamente utilizados en sistemas de conducción de agua potable debido a su alta durabilidad y resistencia a la corrosión. Sin embargo se han informado numerosos casos de fallas, siendo la corrosión microbiológica uno de los principales problemas [1].

El Cu sufre picado y corrosión generalizada. El tipo de ataque depende de la composición de la película superficial, a su vez condicionada por la composición del medio [2]. Sobre aleaciones de cobre que contienen cinc como principal elemento aleante puede ocurrir, además de picado, la disolución selectiva de cinc para dejar una capa porosa rica en cobre, proceso conocido como dealado o descincificación [3].

La corrosión microbiológica de estos materiales se halla relacionada con la producción de metabolitos agresivos (CO_2 , H_2S , NH_3 y ácidos orgánicos e inorgánicos) que pueden atacar a la película superficial [1]. Las bacterias pueden adherirse y excretar productos extracelulares que generan biofilms complejos sobre la superficie metálica. La presencia del biofilm modifica la velocidad de los procesos corrosivos: genera celdas de concentración de O_2 , presenta selectividad hacia determinados cationes y favorece la acumulación de metabolitos y aniones agresivos [1,4]

La adherencia bacteriana es el paso previo en el desarrollo de un biofilm, así es importante evaluar los parámetros que rigen esta adherencia a sustratos metálicos, así como el efecto de los metabolitos que las bacterias excretan sobre la superficie.

El trabajo que aquí se presenta comprende un estudio de la composición de la película superficial sobre cobre y latón al aluminio empleando técnicas electroquímicas y ópticas. Se usó agua potable, cuya formulación refleja la del agua potable de la ciudad de Mar del Plata,

Se evaluó el efecto de los metabolitos excretados por *Pseudomona fluorescens* (ATCC 17552) sobre la estabilidad superficial de dichas películas, a través de ensayos de pérdida de peso y técnicas electroquímicas, así como la influencia de los óxidos superficiales sobre la adherencia bacteriana.



2. Diseño experimental

Para todos los ensayos se empleó agua potable sintética, cuya composición fue MgSO_4 (40 mg.l^{-1}), MgCl_2 (60 mg.l^{-1}), KNO_3 (25 mg.l^{-1}), CaCl_2 (110 mg.l^{-1}), Na_2CO_3 (560 mg.l^{-1}) y NaNO_3 (20 mg.l^{-1}) en agua destilada; el pH fue ajustado a 7.6 con HCl 1 N.

En los ensayos ópticos y electroquímicos y en los ensayos de adherencia se empleó una suspensión de células para evaluar el efecto de las bacterias. El ensayo de pérdida de peso se realizó empleando agua potable sintética con 0.5% de peptona.

Para la construcción de los electrodos se emplearon discos de latón al Al (Cu 76%, Zn 22.18%, Al 1,8% y otros 0.02%), y Cu y Zn puros, incluidos con resina en soportes de PVC con un contacto eléctrico.

3. Resultados y discusión

La voltametría cíclica de cobre en agua potable sintética, muestra tres picos catódicos, que han sido asignados a la reducción de CuO , Cu_2O y especies solubles de Cu(I) , según la voltametría cíclica en borax pH 8, y los espectros de reflectancia y las curvas de reducción potenciodinámicas a diferentes potenciales. La película pasiva crecida a potencial libre está formada por Cu_2O , siguiendo su cinética de crecimiento, una relación logarítmica con el tiempo.

La voltametría cíclica de Zn en agua potable muestra un pico catódico, asignado a la reducción de ZnO , según la voltametría cíclica en borax pH 8. Los espectros de reflectancia indican que la película crecida a potencial libre está formada por ZnO .

La voltametría cíclica de latón en agua potable sintética muestra dos picos que han sido asignados a la reducción de Cu_2O y compuestos de Zn(II) . Estos resultados están en acuerdo también con la voltametría cíclica en borax pH 8 y con los espectros de reflectancia y las curvas de reducción potenciodinámicas. Estos últimos muestran que la película superficial sobre latón a potencial libre se halla formada por Cu_2O y compuestos de Zn(II) . Al igual que sobre cobre, la cinética de crecimiento de la película pasiva a potencial libre, sigue una relación logarítmica con el tiempo.

De la comparación de las curvas de reducción potenciodinámicas a potencial libre para ambos materiales, surge que la carga asociada a la reducción de la película superficial sobre latón es menor, sugiriendo que esta película superficial es más delgada. Sin embargo, los espectros de reflectancia muestran que las películas crecen a igual velocidad sobre ambos materiales, por lo que la película formada sobre latón parece reducirse con mayor dificultad. La reducción de la película que crece sobre latón se dificulta al aumentar el tiempo de envejecimiento de los óxidos. También aumenta la proporción de participación de compuestos de Zn(II) en dicha película.

Luego de mantener al cobre y al latón 2 y 192 hs al potencial de corrosión, los espectros de impedancia electroquímica pueden ajustarse con un circuito equivalente típico de sustratos porosos [5-6]. En este circuito R_s es la resistencia de la solución, R_o es la resistencia de la capa de óxido, R_{dl} es la resistencia de la doble capa y, Z_{cpeo} y Z_{cpedl} son elementos de fase constante para la capa de óxido y para la doble capa respectivamente. En

el caso de cobre, los valores concuerdan con los medidos por otros autores en medios similares [5-6].

Una película superficial puede considerarse estable y pasivante si la Z_{cpe_0} presenta poca variación en el tiempo con un incremento de R_{dl} [5]. Este efecto se observa para ambos materiales, siendo más marcado para el latón.

La película de óxido se caracteriza por el parámetro n_0 , que es cercano a 0.9 para películas porosas [7]. La resistencia asociada a esta película (R_o) se incrementa en el tiempo sugiriendo que la película se torna más compacta [5]. Tanto el incremento, como el valor absoluto de R_o , son mayores en el caso del latón, lo cual puede asociarse a la incorporación de oxo-hidróxidos de Zn(II) en la película.

Luego de 192 hs de envejecimiento, la presencia de un elemento de fase constante con n_{dl} fijo en 0.5 mejora el ajuste, lo cual puede asociarse a la difusión de especies cargadas a través de la película superficial. Otros autores han informado este tipo de procesos en la película superficial del cobre [8-9].

El efecto del envejecimiento de la película luego de 192 hs puede apreciarse en las curvas de polarización, particularmente en la rama anódica. La corriente anódica disminuye marcadamente en presencia de una película superficial que podemos suponer más densa y compacta. Simultáneamente la corriente catódica no resulta muy afectada. Este proceso de densificación de la película superficial aparentemente incrementa la resistencia a la difusión de cationes (como Cu(I) para cobre y Cu(I) y Zn(II) para latón) desde la interfase metal/película a la interfase película/electrolito. Bajo estas condiciones, la etapa limitante del proceso de corrosión sería la difusión de los cationes metálicos a través de la película superficial. Otros autores [8] han obtenido resultados similares para cobre en agua potable.

En agua potable sintética, la adhesión de bacterias a las diferentes superficies en estudio, decrece con la hidrofiliidad superficial en el orden: Zn envejecido > latón envejecido > Cu envejecido > latón pulido > Cu pulido [10-11] (Figura 1).

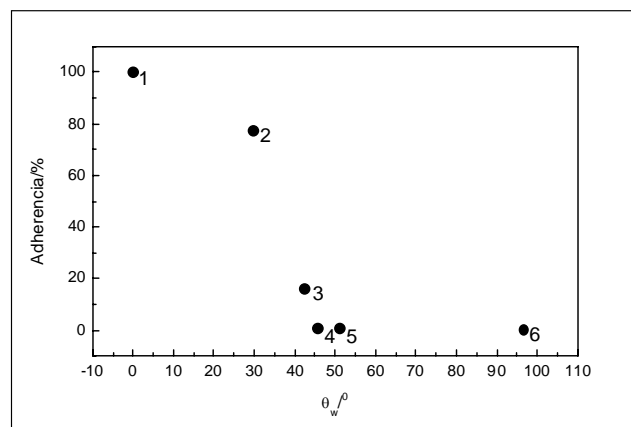


Figura 1

Dependencia de la adhesión bacteriana (%) luego de 120 minutos con el ángulo de contacto con agua (θ_w) de la superficie. 1) Zn envejecido, 2) latón envejecido, 3) Cu envejecido, 4) Cu pulido, 5) latón pulido y 6) PE.



De las mediciones de ángulo de contacto y adhesión a hidrocarburos surge que las bacterias presentan un carácter hidrofílico. Por lo tanto, hay acuerdo con la termodinámica de adhesión propuesta por Absolom y col. [12], que establece que bacterias hidrofílicas adhieren más a sustratos crecientemente hidrofílicos y que bacterias hidrofóbicas adhieren más a sustratos crecientemente hidrofóbicos.

Los valores de ángulo de contacto muestran que los metales envejecidos son más hidrofílicos que los metales pulidos, lo cual se relaciona al mayor número de sitios ácido-base presentes cuando la superficie se halla cubierta de óxido [13]. La adhesión de bacterias a metales pulidos fue despreciable lo cual también puede asociarse al bajo número de sitios ácido-base presentes.

Las diferencias entre los valores de ángulo de contacto y adhesión de bacterias en los metales envejecidos se explican con base en los cambios de la composición química de la película pasiva. Los valores del ángulo de contacto sobre Cu no muestran diferencias importantes para las superficies envejecidas y pulidas, pero la presencia de ZnO en la película pasiva del latón, luego del proceso de envejecimiento, produce un fuerte incremento del valor de ángulo de contacto respecto a la superficie pulida. Sobre cinc el ángulo de contacto fue nulo indicando un carácter totalmente hidrofílico.

La adhesión de bacterias a las diferentes superficies envejecidas también guarda relación a la presencia o no de ZnO en la película superficial. Estos resultados pueden explicarse considerando que sobre las superficies oxidadas existen iones M^{n+} que tienen capacidad coordinativa insatisfecha [14]. Los cationes metálicos con una relación carga/volumen alta son ácidos, capaces de aceptar pares electrónicos de grupos funcionales tales como O^{2-} , CO , NH_2^- , OH^- y COO^- . Estos tipos de grupos se hallan en la capa exterior de las bacterias [15]. El ion metálico Zn^{2+} exhibe una fuerza ácida mayor que el Cu^{1+} , presentando una mayor capacidad para establecer uniones ácido-base con ligandos que se hallen en la capa exterior de las bacterias.

Durante las dos horas que duran los ensayos de adherencia, los metales pulidos sufren una oxidación progresiva de la superficie, no obstante la adhesión fue despreciable durante todo el ensayo. Para evaluar el efecto de las bacterias sobre la película pasiva formada en estas condiciones, se obtuvieron las curvas de reducción potenciodinámicas y los espectros de reflectancia de las películas en presencia y ausencia de bacterias, a potencial libre luego de 2 horas de inmersión. Se observa que en ausencia o presencia de bacterias, la película sobre cobre no muestra diferencias en cuanto a la composición ni el espesor. No obstante, no se observa un incremento de la adhesión con el tiempo, esto puede deberse al menor número de sitios ácido-base presentes luego de 2 horas de exposición, respecto al número de sitios ácido-base presentes en una capa de óxido crecida 24 horas. Sobre latón se observa un efecto adicional que perjudica a la adhesión, ya que en presencia de bacterias se observa una descincificación de la película pasiva (Figura 2), lo cual actuaría inhibiendo la adhesión.

Las curvas de reducción potenciodinámicas obtenidas para latón, muestran la desaparición del pico de corriente atribuido a la reducción de Zn(II). Los espectros de reflectancia del latón en presencia y ausencia de bacterias confirman la descincificación de la película (Figura 2). La descincificación observada no parece ser un efecto asociado a la

inhibición del crecimiento del óxido por el consumo de O_2 que las bacterias ocasionan en el seno de la solución.

El ensayo de pérdida de peso indica que el Zn como aleante, decrece la pérdida de peso. Sin embargo, la presencia de bacterias incrementa el ataque para latón casi 7 veces, mientras que para Cu apenas la duplica. En todas las condiciones se observó picado, salvo sobre Cu en agua potable estéril [16]. Este tipo de ataque se observa luego de períodos largos de exposición y se adjudica al desarrollo de picaduras que se inician y crecen debajo de una capa de productos de corrosión [17]. Por lo tanto, en presencia de bacterias, el desarrollo de un biofilm junto con productos de corrosión, puede acentuar la propagación del picado.

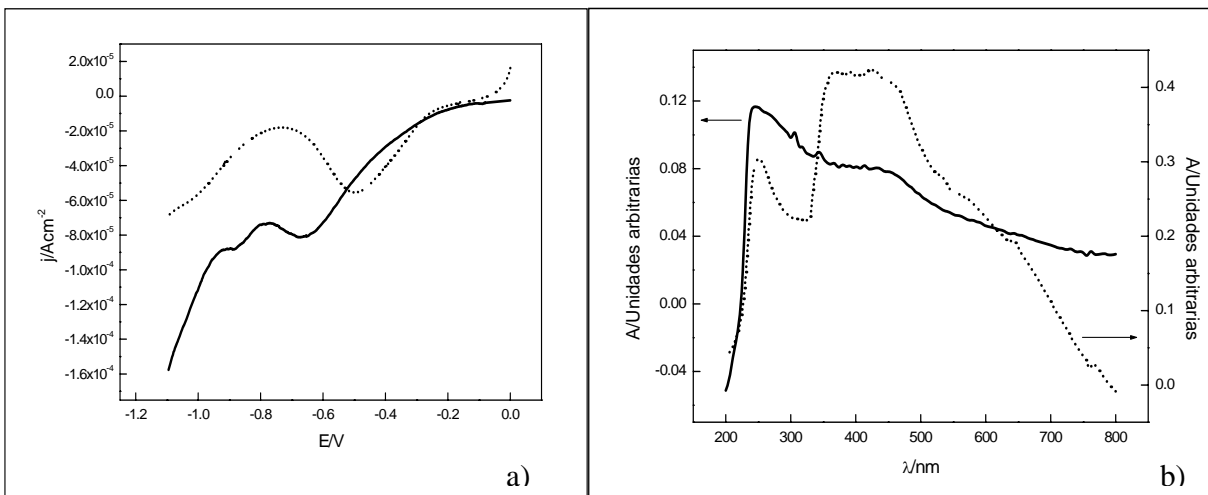


Figura 2

a) Curvas de reducción potenciodinámicas (velocidad de barrido: 10 mV s^{-1}) y b) espectros de reflectancia para los óxidos crecidos sobre latón a potencial libre luego de 2 hs en presencia (----) y ausencia (—) de bacterias

Observados al microscopio, los cupones de pérdida de peso muestran indicios de dealeado sobre latón, en presencia de bacterias. Esto concuerda con las curvas de reducción potenciodinámicas y con los espectros de reflectancia del latón en presencia y ausencia de bacterias que confirman la descincificación de la película (Figura 2).

Los ensayos de picado indican que en condiciones estériles el latón es más susceptible al picado que el Cu, en acuerdo con los ensayos de pérdida de peso. En cambio, en presencia de bacterias la susceptibilidad al picado del latón disminuye ya que el E_{pic} se aproxima a los observados para Cu (Tabla I). Las diferencias ($E_{pic} - E_{corr}$), ($E_{pic} - E_{rp}$) y ($E_{rp} - E_{corr}$) son similares para ambos materiales en presencia de bacterias. Esto puede explicarse también con base en las curvas de reducción potenciodinámicas y los espectros de reflectancia de las películas sobre latón a potencial libre, en presencia y ausencia de bacterias. Luego de 2 horas en contacto con bacterias, la película pasiva sobre latón contiene principalmente Cu_2O , al igual que sobre cobre. Así, se obtienen E_{pic} comparables



para ambos materiales. Otros autores [18] han informado que la ruptura de la capa pasiva del cinc ocurre a potenciales más negativos que para el cobre en condiciones similares, mientras que latones con diferente contenido en cinc presentan potenciales de picado intermedios, que disminuyen conforme el contenido en cinc aumenta. La composición de la capa pasiva juega un papel fundamental en el potencial de picado, ya que la participación de compuestos de Zn(II) la hace más susceptible al picado en presencia de iones agresivos.

Para latón, la diferencia ($E_{rp} - E_{corr}$) es ligeramente mayor en presencia de bacterias. Por el contrario, para Cu la diferencia ($E_{rp} - E_{corr}$) es mayor en condiciones estériles que respecto al cultivo por un factor cercano a 2. Esto indica que es necesario alcanzar potenciales mayores sobre Cu en condiciones estériles para que crezcan picaduras previamente presentes, siendo esta condición más desfavorable para que se desarrolle el picado. Cabe resaltar que algunos autores consideran el E_{rp} como el índice más correcto para evaluar la susceptibilidad al picado [19].

En la curva de polarización para el Cu se ve que una vez que se inicia el picado en presencia de bacterias, lleva 900 segundos alcanzar una densidad de corriente de 6.40×10^{-4} A cm^{-2} . En condiciones estériles son necesarios 1360 segundos para alcanzar el mismo valor de densidad de corriente. La presencia de microorganismos acelera entonces el ataque localizado. También, el mayor grado de histéresis que se observa en la curva de polarización coincide con un mayor grado de ataque de la superficie. Estos resultados indican un proceso de repasivación más dificultoso en presencia de bacterias, en donde las picaduras formadas antes de invertir el barrido continúan creciendo con más facilidad que en la condición estéril.

	Cobre estéril	Cobre cultivo	Latón estéril	Latón cultivo
E_{pic} (mV)	131 ± 18	150 ± 8	56 ± 13	127 ± 12
E_{corr} (mV)	-31 ± 16	-10 ± 11	-1.5 ± 18	-21 ± 9
$E_{pic} - E_{corr}$	152 ± 27	159 ± 4	47 ± 9	145 ± 13
E_{rp} (mV) (*)	70 ± 21	42 ± 4	38 ± 4	31 ± 7
$E_{pic} - E_{rp}$	61 ± 10	108 ± 11	19 ± 15	93 ± 18
$E_{rp} - E_{corr}$	110 ± 29	51 ± 11	35 ± 12	59 ± 6

Tabla I.

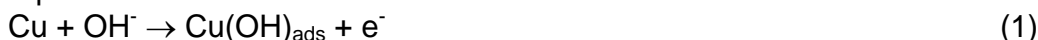
Valores relevantes obtenidos a partir de los ensayos de picado para cobre y latón. E_{pic} potencial de picado, E_{corr} potencial de corrosión y E_{rp} potencial de repasivación. *El E_{rp} se obtuvo barriendo hasta $218 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para latón y hasta $640 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para cobre. Se promedian las diferencias medidas para cada ensayo en particular

El latón requiere 570 segundos, una vez iniciado el picado, para alcanzar una densidad de corriente de 2.18×10^{-4} A cm^{-2} , mientras que en condiciones estériles es necesario casi el doble de tiempo (940 segundos). Como para cobre, también la histéresis es mayor en presencia de bacterias. Nuevamente la presencia de bacterias a través de la producción de metabolitos agresivos parece dificultar la repasivación.

Las pendientes de Tafel en las diferentes condiciones estudiadas, fueron evaluadas de la porción lineal de las curvas E vs log(j). Las pendientes anódicas obtenidas para cobre en agua potable estéril están en excelente acuerdo con otras publicadas a diferentes tiempos de



inmersión en agua potable [20]. Se asume el intercambio de un electrón, proceso para el cual la pendiente de Tafel es de 60 mV [21]. Desviaciones de este valor pueden atribuirse a imperfecciones en la estructura de la película tales como un incremento de la porosidad. Debido a la baja solubilidad de Cu(I) a este pH, el proceso de oxidación para el cobre puede representarse como:



Las pendientes de Tafel medidas para latón en agua potable estéril fueron siempre menores que las medidas para el cobre. El proceso de corrosión sobre latón es más complejo y ha sido asociado a la difusión Zn desde el seno de la aleación a la interfase metal/electrolito [22].

Las pendientes de Tafel medidas para cobre y latón en presencia de bacterias se incrementan, siendo este incremento más marcado para las pendientes anódicas (β_a). Este efecto es muy significativo en el latón en donde β_a vale 45 mV en condiciones estériles, y 211 mV en presencia de bacterias.

La corriente de corrosión en las distintas condiciones estudiadas fue evaluada electroquímicamente mediante tres métodos: intersección de las curvas de polarización ($j_{\text{corr pol}}$), resistencia a la polarización ($j_{\text{corr barrido}}$) y espectroscopía de impedancia electroquímica ($j_{\text{corr imp}}$) (Tabla II). Se observa buen acuerdo entre los diversos valores de corriente de corrosión medidos electroquímicamente en condiciones estériles con los de pérdida de peso ($j_{\text{corr per}}$). Las corrientes medidas para cobre, además, se hallan en acuerdo con valores registrados por otros autores en agua potable [20]. Para ambos materiales, tiempos de inmersión prolongados mejoran la resistencia a la corrosión, siendo más marcado este efecto para el latón. Ismail y col. [23] establecieron que un incremento en el contenido de cinc decrece la velocidad de corrosión de los latones en borax pH 9.0 y que tiempos largos de inmersión mejoran la estabilidad de estas aleaciones debido a la formación de una película pasiva.

		$j_{\text{corr barrido}}$ (A cm ⁻²)	$j_{\text{corr imp}}$ (A cm ⁻²)	$j_{\text{corr pol}}$ (A cm ⁻²)	$j_{\text{corr per}}$ (A cm ⁻²)
Cobre	2 hs	8.6×10^{-7}	8.1×10^{-7}	3.5×10^{-7}	-
	192 hs	1.9×10^{-7}	1.4×10^{-7}	1.6×10^{-7}	-
	2 hs c/bacterias	1.2×10^{-6}	7.4×10^{-7}	5.4×10^{-7}	-
	Blanco	-	-	-	3.9×10^{-7}
	Cultivo	-	-	-	9.2×10^{-7}
Latón	2 hs	4.5×10^{-7}	3.7×10^{-7}	2×10^{-7}	-
	192 hs	6.8×10^{-8}	4.7×10^{-8}	5×10^{-8}	-
	2 hs c/bacterias	7.5×10^{-7}	7.6×10^{-7}	4×10^{-7}	-
	Blanco	-	-	-	3.9×10^{-8}
	Cultivo	-	-	-	2.6×10^{-7}

Tabla II.

Densidades de corriente de corrosión calculadas por métodos electroquímicos y por pérdida de peso.



En presencia de bacterias, las corrientes de corrosión medidas son en general más altas. Este incremento respecto a condiciones estériles, es mayor para el latón que para cobre. Las diferencias observadas mediante medidas electroquímicas se condicen con los valores de corrientes estimados a partir de los ensayos de pérdida de peso, ya que el incremento en la corriente atribuible a la presencia de bacterias fue mucho mayor para el latón en este tipo de ensayo. El mayor incremento en la corriente se asocia al aumento tan marcado en la β_a para el latón cuando hay bacterias presentes.

En los ensayos electroquímicos los electrodos permanecen en contacto con bacterias por tiempos cortos (de 3 a 5 hs máximo), suficientes como para que se adhieran bacterias, pero no para que se desarrolle un biofilm. Se evalúa por lo tanto sólo el efecto de los metabolitos excretados por las bacterias. En el ensayo de pérdida de peso los cupones fueron expuestos durante tres meses al cultivo, lo cual permitió el desarrollo de un biofilm. En estas condiciones pueden darse zonas localizadas privadas de oxígeno en donde los metabolitos agresivos excretados por las bacterias [1], al igual que iones agresivos del medio como Cl^- [4] se concentren, generándose condiciones óptimas para que ocurra picado, a potenciales menores que los observados por medio de las curvas de polarización anódicas.

4. Conclusiones

- La película superficial sobre cobre en agua potable sintética está compuesta mayoritariamente por Cu_2O , mientras que sobre latón está compuesta por Cu_2O y por oxohidroxidos de Zn(II) . El espesor de la película superficial sobre ambos materiales es similar, así como su velocidad de crecimiento. Sin embargo la película que se forma sobre latón es más difícilmente reducible.
- La adherencia de bacterias a superficies metálicas resulta fuertemente influenciada por la presencia de una capa pasiva. Los cambios en la composición de esta capa debidos a la presencia de cinc como elemento aleante, favorecen la adhesión porque se incrementan las interacciones ácido-base entre la película superficial y la pared exterior de las bacterias.
- El cobre presenta picado como resultado del contacto prolongado con agua potable en presencia de bacterias. El latón en cambio, se pica tanto en presencia como en ausencia de bacterias en el electrolito. La participación de cinc como elemento aleante decrece la pérdida de peso, pero la presencia de bacterias incrementa el ataque para latón en un factor cercano a 7, mientras que para cobre este factor es cercano a 2.
- La superficie del latón muestra luego de períodos prolongados en presencia de bacterias, clara evidencia de descincificación. En los ensayos ópticos y electroquímicos de corta duración también se observan evidencias que indican una descincificación de la película superficial.



- En condiciones estériles la presencia de cinc como elemento aleante mueve el potencial de picado hacia potenciales menos positivos.
- El potencial de picado se torna más positivo en presencia de bacterias, particularmente para latón. El incremento en el potencial de picado para el latón puede asociarse a la descincificación de la película superficial.
- Una vez iniciado el ataque localizado (picado), la presencia de bacterias lo acelera. El mayor grado de ataque que presenta la superficie sugiere un proceso de repasivación más dificultoso.
- Para cobre, la diferencia ($E_{rp} - E_{corr}$) es mayor en condiciones estériles que respecto al cultivo, lo cual coincide con la ausencia de picado en ensayos de larga duración. Por lo tanto este índice resulta más correcto para evaluar la susceptibilidad al picado.
- Se calculó en forma independiente la corriente de corrosión a partir de pérdida de peso, curvas de polarización, resistencia a la polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica. Los valores obtenidos por medio de estas técnicas se hallan en buena concordancia.
- Para ambos materiales, la resistencia a la corrosión generalizada en agua potable sintética estéril se incrementa en el tiempo debido al desarrollo de una película pasivante que se torna más compacta. Para el latón, el incremento en la resistencia a la corrosión es más marcado, lo que puede asociarse a la mayor participación de ZnO en la película superficial con el paso del tiempo. Sin embargo, luego de periodos prolongados de tiempo, el latón sufre corrosión localizada en la forma de picado.
- En presencia de bacterias las corrientes de corrosión son, en general, más altas que respecto a condiciones estériles. El incremento en la corriente es más importante para el latón, lo cual se asocia al aumento tan marcado en la β_a cuando las bacterias se hallan presentes.
- La interpretación de los resultados obtenidos a partir de ensayos de respuesta rápida en presencia de bacterias, tales como las curvas de polarización, pueden presentar discrepancias cuando son comparados con experimentos que involucran períodos más extendidos de tiempo. La presencia de microorganismos conduce al desarrollo de un biofilm, generándose regiones en donde el flujo está restringido, permitiendo la concentración de iones y metabolitos agresivos generándose un medioambiente localizado particularmente muy agresivo.



5. Referencias

1. Wagner, D. and Chamberlain, A.H.L., 1997. *Biodegradation*, vol. **8**, 177-187.
2. Sequeira, C.A.C. 1995. *Brit. Corr. J.*, **30(2)**, 137-153.
3. Morales J., Fernandez G.T., Esparza P., Gonzalez S., Salvarezza R.C. y Arvia J., 1995. *Corr. Sci.* **37(2)**, 231-239.
4. Critchley, M.M., Cromar, N.J., McClure, N.C. and Fallowfield, H.J., 2003. *J Appl. Microbiol.* Vol. **94**, 501-507.
5. Palit A. y Pehkonen S., 2000. *Corr. Sci.* vol. **42**, 1801-1822.
6. Shim J.J. y Kim J.G., 2004. *Materials Letters*, vol. **58**, 2002-2006.
7. Scribner Associates, 1998. Zplot for Windows. Cap. 8, p. 16.
8. Feng Y., Teo W.K., Siow K.S., Tan K.L. y Hsieh A.K. 1996. *Corr. Sci.* **38(3)**, 369-385.
9. Metikos-Hucovic M., Bacic R. y Paic I., 2000. *J. Appl. Electrochem.* Vol. **30**, 617-624.
10. Valcarce M.B., Busalmen J.P. y Sánchez S.R., 2002. *Inter. Biodete. & Biodegr.*, vol. **50**, 61-66.
11. Busalmen J.P., Valcarce M.B. y Sánchez S.R., 2004. *Corrosion Reviews*, **22(4)**, 277-305.
12. Absolom D.R., Lamberti F.V., Policova Z., Zingg W., van Oss C.J. y Neumann W., 1983. *Applied Environ. Microbiol.* **46(1)**, 90-97.
13. Sato N., 1998. *Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes*. Cap. 5, pp. 119. Elsevier Sci. Amsterdam.
14. Cotton F.A. y Wilkinson G., 1993. *Química Inorgánica Avanzada*, pp. 715-737, 963-990. Ed. Limusa, México, DF.
15. Jucker, B.A., Harms, H., Hug, S.J. y Zehnder, A.J.B., 1997. *Colloid and Surfaces B: Biointerfaces*. Vol. **9**, 331-343.
16. Valcarce M.B., Sánchez S.R. de y Vázquez M., 2005. *Corros. Sci.* **47(3)**, 795-809.
17. Xia Z. Y Szklarska-Smialowska Z., 1990. *Corrosion*, January, 85-88.
18. Morales J., Fernandez G.T., Esparza P., Gonzalez S., Salvarezza R.C. y Arvia J., 1995. *Corr. Sci.* **37(2)**, 211-229.
19. Szklarska-Smialowska Z. y Janik-Czachor M., 1971. *Corros. Sci.*, vol. **11**, p. 901.
20. Feng Y., Teo W.K., Siow K.S., Tan K.L. y Hsieh A.K. 1996. *Corr. Sci.* **38(3)**, 387-395.
21. Schiffrin D.J. y Sánchez S.R., 1985. *Corrosion*, **41(1)**, 31-38.
22. Schrebler R.S., Gómez C.H. y Gardiazabal J.I., 1987. *Corrosion*, **43(4)**, 243-247.
23. Ismail K.M., El-Egamy S.S. y Abdelfatah M., 2001. *J Appl. Electrochem.*, vol. **31**, 663-670.

6. Agradecimientos

Agradecemos el apoyo económico que ha recibido este trabajo por parte del CONICET (Proyecto PIP 02570) y por la Universidad Nacional de Mar del Plata (Proyecto 15/G115).

M. B. Valcarce desea agradecer al CONICET, por la beca de formación de posgrado que le permitiera realizar este trabajo de tesis para optar por el grado académico de Dr. en Ciencias de Materiales.