

# Estudios preliminares de corrosión de cobre por el agua del mar, sola y con bacterias aerobias y anaerobias facultativas marinas

González Lamas, Z.\*; Santana Hernández, F. J.\*; González González, J. E.\* y González-Lama, Z.\*\*

\* Departamento de Ingeniería de Procesos. Edificio CAFMA. ULPGC.

\*\* Microbiología. Facultad de Veterinaria. ULPGC.

**RESUMEN:** hemos realizado un estudio preliminar de la corrosión del cobre en agua de mar, sola y en presencia de bacterias aerobias (*Bacillus cereus*) y anaerobias facultativas de origen marino (*Vibrio alginolyticus* y *Listonella anguillarum*). Los resultados obtenidos nos indican que en presencia de las bacterias aumenta la corrosión de este metal, puede ser que las bio-películas que se forman sobre el metal favorecen la liberación de iones del mismo y por tanto la corrosión.

**Palabras clave:** Corrosión, bacterias, agua de mar, biopelículas, cobre.

**SUMMARY:** we have made a preliminary study on the corrosion of the stainless copper in seawater, alone and with aerobic (*Bacillus cereus*) and facultative anaerobic bacteria (*Vibrio alginolyticus* and *Listonella anguillarum*). We have found the corrosion of this metal is major when there are bacteria than the seawater have not bacteria. May be why the bacteria biofilm help the interchange of ions on the metal.

**Key Word:** Corrosion, bacteria, seawater, biofilms, copper.

## Introducción

La corrosión en el sentido más amplio es un fenómeno natural, por medio del cual los sistemas químicos expresan su tendencia hacia un estado de equilibrio estable y puede definirse de varias maneras:

- Destrucción o deterioración de un material a causa de su reacción con el medio ambiente.
- Destrucción de los materiales por medios cualesquiera, excepto mecánicos.
- Proceso inverso de la metalurgia extractiva, en virtud del cual los materiales metálicos tienden a volver al estado combinado, en el que se encuentra en la naturaleza.

La definición más apropiada depende del alcance que se le quiera dar; la última sólo es aplicable a metales y aleaciones. Dado que se pretende estudiar exclusivamente la corrosión metálica, es esta última la que mejor se adapta al presente caso.

La corrosión microbiológica puede ser debida a una amplia variedad de microorganismos y sus productos metabólicos. Estos microorganismos colonizan las superficies metálicas, dando lugar a la formación de biopelículas (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8) en cuya adherencia juegan un importante papel los polímeros extracelulares.

En las últimas décadas, el deterioro de los metales por microorganismos ha recibido una atención especial debido a las significativas pérdidas económicas en la industria. La mayoría de los aceros (material de referencia) están sujetos a la corrosión en aguas más que en cualquier otro ambiente. En consecuencia las superficies metálicas se rompen en contacto con los microorganismos, de tal modo que realizan una rápida colonización y un posible biodeterioro. Cualquier corrosión significativa ocurre con la presencia de una biopelícula.

Podemos definir MIC como la pérdida de propiedades físico-quími-

cas de una aleación metálica como resultado de actividades microbianas. Por supuesto, esto no excluye los problemas generados de intentar quitar las biopelículas de sus superficies. Así las bacterias que oxidan el manganeso cuyos depósitos constituidos por biopelículas incrustadas en el acero inoxidable no pueden ser quitadas por tratamiento con hipoclorito, pues la mezcla de  $Mn^{2+}$  -  $Mn^{4+}$  se oxidaría a permanganato ( $Mn^{7+}$ ), un agente que es químicamente corrosivo. La forma de corrosión difiere considerablemente entre las aleaciones como en el caso de la corrosión química.

La corrosión se inicia en una zona localizada delimitada por un defecto en la superficie o algo inusual en el ambiente inmediatamente adyacente a la superficie del metal. Al oxidarse el metal, los aniones tales como cloruro y sulfato migran a la zona de corrosión para contrarrestar la pérdida de carga. El ambiente local, fuertemente se reduce, y el pH cae fácilmente a

1.0. La disolución del acero en un ambiente ácido es seguida por una difusión radial de iones ferrosos a pequeña distancia del lugar de la corrosión donde el pH y Eh son relativamente altos y la precipitación oxido-hidróxido férrico es termodinámicamente favorable. Esta rápida acumulación de productos de corrosión es eventualmente conocida como tubérculo, situada encima y alrededor del desarrollo de una picadura.

La forma tubercular de corrosión frecuentemente ha sido observada en soldaduras de cobre donde la iniciación ocurre encima de las zonas afectadas por el calor. Esta área, en todas las soldaduras, exhibe distorsiones en tamaño y forma de los granos del metal como resultado del enfriamiento post-soldadura. Tubérculos, de una forma generalizada, en acero con carbono, en conductos de agua dulce, con el resultado de que el diámetro interno de las cañerías se obstruye por la cantidad de los productos originados en la corrosión.

El mecanismo de la corrosión se admite actualmente que tiene su base en la teoría electroquímica. Esta teoría explica de forma satisfactoria los procesos de corrosión.

La producción de una ligera corrosión anódica, provoca la disolución del metal (ejemplo el hierro), con formación de sales ferrosas con

rápida oxidación a sales pericas por la oxidación del agua. En definitiva, toda sustancia o mecanismo utilizan la despolarización catódica del hidrógeno del sistema y la corrosión se instala de nuevo. Este es un estado en el que intervienen las ferro bacterias y las bacterias sulfato reductoras.

La acción de las bacterias sobre el cobre se presenta en la Figura 1. En ella se observa la picadura conteniendo oxido cuproso cristalizado y también se pueden encontrar cloruro cuproso en la picadura y bajo ella, carbonato de cobre básico.

Cuando el cobre es expuesto al agua de mar natural, conteniendo bacterias formadoras de limo (Ej. Bacillus), se observa la formación sobre la superficie de una biopelícula limosa provocando la despolarización de oxígeno que se reduce. Además tiene lugar el incremento del potencial de corrosión en circuito abierto de aleaciones en estado pasivo, causando una disminución de la susceptibilidad a la corrosión localizada. Respecto a la despolarización del oxígeno provocada por las bacterias formadoras de limo, se han propuesto dos hipótesis de trabajo:

1. La presencia de limo sobre la superficie metálica disminuye el pH, causando una traslación de la rama "visible" de la curva catódica hacia un potencial más noble.

2. Algunos exopolímeros producidos por las bacterias formadoras de limo, actúan como un catalizador respecto a la reducción de oxígeno, incrementando la corriente de intercambio.

La hipótesis mas aceptada es la adsorción de algunos exopolímeros producidos por las bacterias, los cuales actúan como un catalizador respecto de la reducción del oxígeno y aumentando con el incremento del pH de superficie alrededor de 8.

Cuando se localizan en la superficie del metal altas concentraciones de bacterias, tiene lugar un fuerte decremento del número de moléculas de oxígeno que son reducidas en la superficie y que, por lo tanto, se produce una reducción de la velocidad de corrosión. Por ello el mecanismo propuesto (que el limo actúa como catalizador) parece el más probable y además parece desaparecer con el tiempo progresivamente.

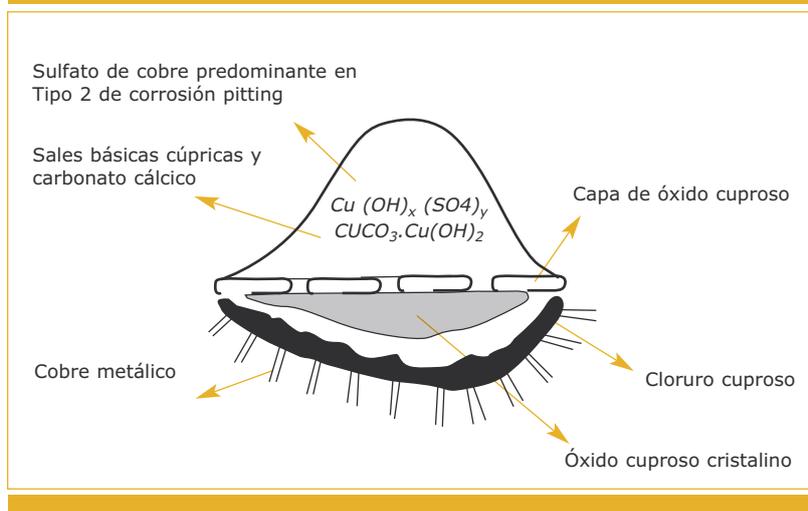
### Material y métodos

Hemos empleado tres variedades de bacterias aeróbicas o anaeróbicas facultativas: Bacillus cereus (Gram +, aerobios o anaerobios facultativos), Vibrio alginolyticus (Gram -, anaerobios facultativos) y Listonella anguillarum (Gram -, anaerobio facultativo). Para realizar los estudios electroquímicos se utilizó el siguiente material: Celda electroquímica, Electrodo de referencia de calomelanos saturado (SCE), electrodo auxiliar (Platino) y electrodos de trabajo (varillas de cobre), Potenciostato/Galvanostato, Amplificador Lock-in o frecuencímetro, ordenador y soporte informático.

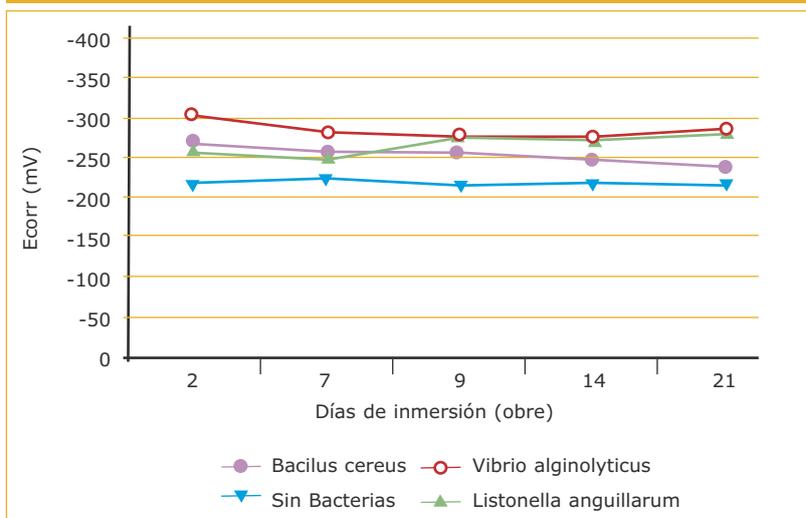
Los estudios del comportamiento de los electrodos de trabajos (cobre) se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas electroquímicas (9): Potencial de corrosión ( $E_{CORR}$ ), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Resistencia de polarización ( $R_p$ )

Para poder interpretar los datos de impedancia en términos de componentes electrónicos equivalentes se ha

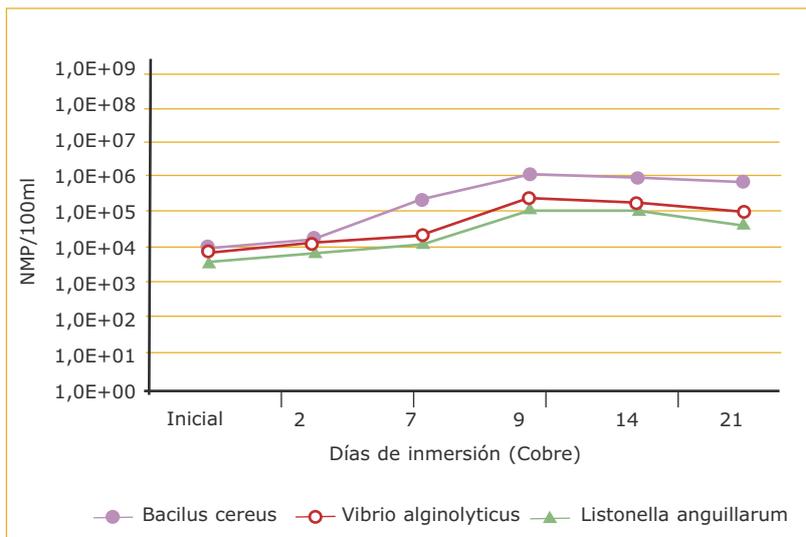
Figura 1. Acción de las bacterias sobre el cobre.



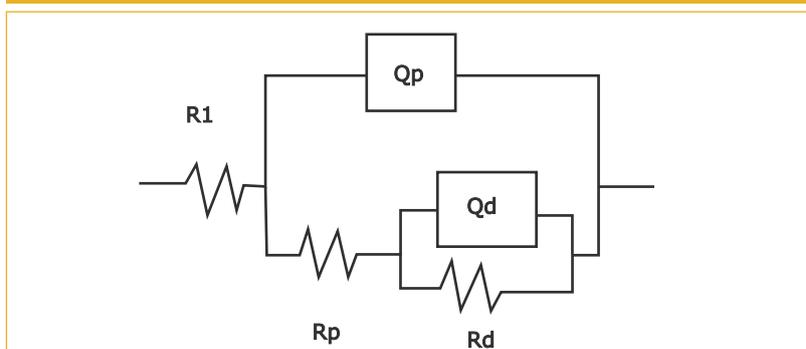
**Figura 2.** Evolución del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) durante el tiempo de inmersión en ausencia y presencia de bacterias de electrodos de cobre en caldo marino.



**Figura 3.** Evolución del recuento bacteriano (NMP/100 ml) durante el tiempo de inmersión en ausencia y presencia de bacterias de electrodos de cobre en caldo marino.



**Figura 4.** Circuito equivalente que mejor se ajusta a los diagramas de impedancia.



utilizado el programa denominado “Equivalent Circuit”, desarrollado por BouKamp (10).

Este programa permite que a partir del análisis de los datos experimentales, se puedan simular y determinar los valores de los parámetros correspondientes del circuito equivalente, pudiendo extraer datos parciales o gráficos en cualquier etapa del proceso.

Se utilizó agua de mar natural y caldo marino (75% de agua de mar y 25% de caldo marino (Marine Broth Difco nº 0791)), previamente esterilizados por autoclave a 121°C durante 30 minutos. Esta disolución se utilizó como electrolito para el estudio de la inducción microbiológica a la corrosión electroquímica en electrodos de cobre por bacterias aerobias y anaerobias facultativas de origen marino.

## Resultados

Los estudios realizados se llevaron a cabo en varias condiciones:

Cobre embutidos en resina y sumergidos en caldo marino esterilizado:

- Sin bacterias.
- Con *Bacillus cereus*.
- Con *Vibrio alginolyticus*.
- Con *Listonella anguillarum*.

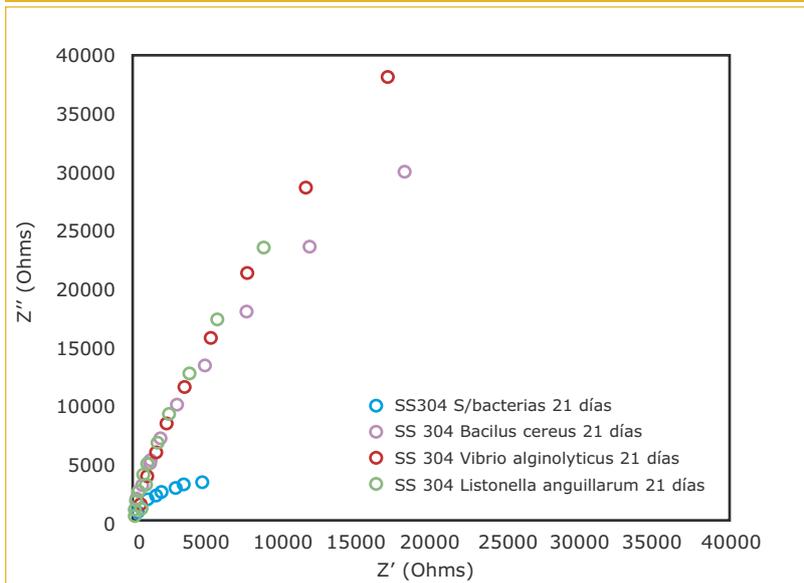
Una vez caracterizado el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) del cobre en el electrolito a estudio, se sometió el electrodo a los diferentes ensayos en ausencia y en presencia de los organismos a estudio y se han obtenido los siguientes  $E_{corr}$  (Figura 2) y Recuentos bacterianos (Figura 3). En los gráficos se observa, que el  $E_{corr}$  permanece constante a lo largo del tiempo de inmersión tanto en ausencia como en presencia de bacterias y el recuento bacteriano aumenta a lo largo del tiempo de inmersión alcanzando su máximo entre los 9 y 14 días de inmersión.

El análisis de los espectros de impedancia se ha hecho ajustando los datos con el programa circuito equivalente “Zsimpwin”. El número

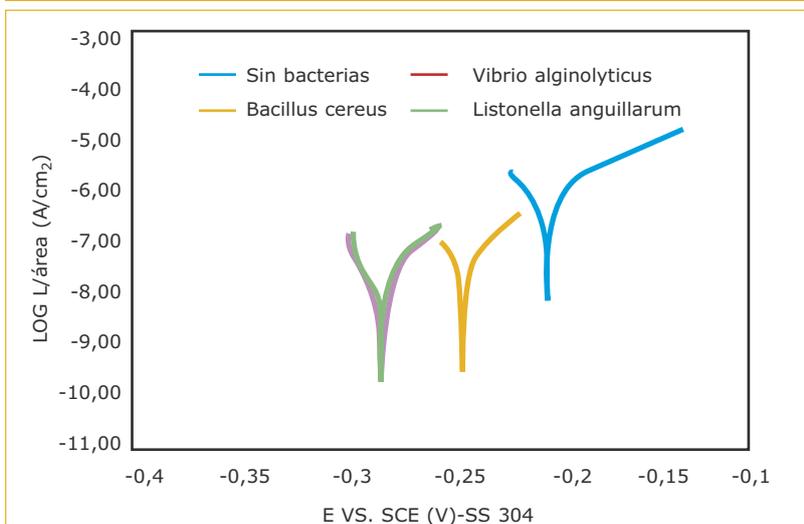
de constantes de tiempo necesarios para una descripción completa de los espectros fue basado en las condiciones de un ajuste con una desviación sistemática mínima entre los datos medidos y los resultados del ajuste. El circuito empleado para la modelación de los espectros de impedancia del cobre (figura 4), se ha utilizado en base a la obtención de los diagramas Nyquist (figura 5), que se muestra que en ausencia de

bacterias la impedancia a lo largo del tiempo se mantiene aproximadamente constante, mientras que en presencia de bacterias los diagramas exhiben impedancias similares en comportamiento a lo largo del tiempo de inmersión, pero con un significativo cambio de aumento de impedancia frente a la ausencia de bacterias lo que indica un aumento de la resistencia de la capa de oxido con materia orgánica.

**Figura 5.** Diagramas Nyquist obtenidos a los 21 días de inmersión en ausencia y presencia de bacterias.



**Figura 6.** Resistencia de polarización ( $R_p$ ) en ausencia y presencia de microorganismos después de 21 días de inmersión.



El análisis de la resistencia de polarización ( $R_p$ ) en presencia y ausencia de bacterias se muestra en la figura 6. Se observa que para el caso de *Vibrio alginolyticus* y *Listonella anguillarum* la resistencia de polarización es más baja que para el caso de sin bacterias. Esto demuestra, que la presencia de bacterias, si bien provoca aumentos de impedancia, los cambios de superficie metálicas por polarización muestran menor protección al fenómeno de corrosión y por lo tanto, la presencia de material orgánico en superficie metálica altera el comportamiento del metal frente al fenómeno de corrosión.

### Conclusiones

Para el caso del cobre, éste es único entre los metales resistentes a la corrosión ya que la capa de productos de corrosión no es verdaderamente pasiva. El comportamiento del cobre en disoluciones acuosas se modifica considerablemente cuando hay iones cloruros presentes en la disolución. La presencia de bacterias generadoras de limo (*Bacillus cereus*), al ser de naturaleza polisacárida juega un papel importante en la adherencia de las bacterias a las células y superficie mucosal, y por lo tanto, el causante principal de la inducción a la corrosión microbiológica (MIC).

### Bibliografía

1. Santana Hernández, F. J. Corrosión Microbiológica sobre varios metales de interés industrial tales como: Cobre, Acero 304, Acero 316 y Acero 2205. Tesis doctoral. ULPGC. 1998.
2. Bano, A. S.; Quazi, J. L. Shielding for microbiologically influenced corrosion of mild steel by antagonistic bacterial cultural fluids. *Pakistan Journal of zoology*. 42, 489-493. 2010.
3. Bolton, N.; Critchley, M.; Fabien, R.; Cromar, N.; Fallowfield, H. Microbially influenced corrosion

- of galvanized steel pipes in aerobic water systems. *J. Applied Microbiol.* 109, 239-247. 2010.
4. Mohanan, S.; Maruthamutho, S.; Ponmariappan, S.; Venkatachan, G.; Palaniswamy, N. Microbiologically induced corrosion of copper. *Corrosion Reviews.* 23, 233-245. 2005.
  5. Cheng, S.; Lau, K. T.; Chen, S.; Chang, X.; Liu, T.; Yin, Y. Microscopical observation of the marine bacterium *Vibrio natriegus* growth on metallic corrosion. *Materials and Manufacturing Processes.* 25, 293-297. 2010.
  6. Angell, P.; Borenstein, S.; Buchanan, R.; Dexter, S. N.; Dowling, N.; Little, B.; Lundin, C.; McNeil, M.; Pope, D.; Tatnall, R.; White, D. & Ziegenfuss, G. (ed). *International Conference on Microbially Influenced Corrosion.* National Association of Corrosion Engineers. 1995.
  7. Dexter, S. (ed). *Biologically Induced Corrosion NACE-8 Proceedings of the International Conference on Biologically Induced Corrosion.* National Association of Corrosion Engineers. Houston. 1986.
  8. Mollica, A.; Ventura, G.; Traverso, E. On the mechanism of corrosion induced by biofilm growth on the active-passive alloys in seawater. 1989.
  9. Gonzalez Fernandez, J. A. *Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas.* C.S.I.C. Madrid. 1989.
  10. Boukamp, B. A. *Equivalent circuit. User Manual.* Un. Twente, Enchede. 1988-89.