

Estudio comparativo de la corrosión microbiológica de aceros inoxidables en agua de mar

FRANCISCO JAVIER SANTANA HERNÁNDEZ

RESUMEN

Un estudio comparativo de aceros inoxidables 316 y 304, en un largo número de muestras inmersas en agua de mar natural durante tres semanas de inmersión con y sin bacterias sulfatoreductoras (SRB), fue estudiado para ver el comportamiento electroquímico. Se utilizaron medidas de potencial en circuito abierto, polarización cíclica, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados obtenidos permiten una interpretación de la contribución de los biofilms a la corrosión de los aceros inoxidables 316 y 304.

ABSTRACT

A Comparative Study of Micro-Biological Corrosion of Stainless Steel in Seawater

A comparative study of stainless steels, 316 and 304, over a series of samples immersed in natural seawater over three weeks with and without SRB, was carried out in order to observe the electro-chemical behaviour of the same. Measurements of open circuit voltage, cyclical polarisation, EIS and SEM were taken. The results allow for an interpretation of the contribution of biofilms to the corrosion of the stainless steels 316 and 304.

INTRODUCCIÓN

Los procesos de biodeterioro son reconocidos actualmente como la mayor fuente de problemas y fallas estructurales que afectan a una gran variedad de

industrias [1]. El presente trabajo consiste en el estudio comparativo del comportamiento electroquímico de los aceros inoxidables 316 y 304 en agua de mar en presencia y ausencia de bacterias sulfatoreductoras (SRB). En un estudio preliminar de un sistema de refrigera-

ción por agua de mar en acero inoxidable, cuyo deterioro producido por picaduras en el sistema, mostraron -mediante técnicas de difracción de rayos X, metalográficas, microscopía óptica y SEM- la existencia de formaciones y corpúsculos en los metales analizados cuya pre-

sencia se justificaba con la participación de bacterias sulfatoredutoras (SRB).

El objetivo del trabajo consistió en estudiar el comportamiento en el tiempo de los aceros inoxidables en agua de mar estéril y con presencia de bacterias sulfatoredutoras (SRB), con el fin de prever con antelación suficiente el problema de la corrosión por picadura en el sistema, estableciendo pautas de control respecto del crecimiento de la población de bacterias en el sistema. Un estudio posterior incluiría la influencia de los distintos biocidas a emplear tanto en el medio acuático circulante en el sistema de refrigeración como en el biofilm.

MATERIAL Y MÉTODOS

Las bacterias sulfatoredutoras (SRB) fueron aisladas del agua de mar natural mediante el medio de cultivo de Starkey (Foto 1) [2], consistente fundamentalmente en sales, adición de Lactato sódico como fuente de Carbono para el crecimiento bacteriano y Sulfato ferroso y amónico como indicador para el ennegrecimiento del medio de cultivo por la aparición de sulfuro ferroso, mostrando la presencia de las citadas bacterias sulfatoredutoras (SRB). Para el recuento bacteriano se utilizó la técnica del Número Más Probable (NMP) (Foto 2) [3].

Para el estudio electroquímico se llevó a cabo la utilización de electrodos de acero inoxidable 316 y 304, embutidos en resina epoxi, conectados con



Foto 1: Aislamiento en medio de cultivo de Starkey de bacterias sulfatoredutoras. Se observan los precipitados negros debido a la producción de Sulfuro de Hierro.

cable de cobre y pulidos hasta polvo de alúmina para obtener superficies óptimas de estudio. La celda electroquímica incorpora, además, electrodo de referencia de calomelanos saturado (SCE) y electrodo auxiliar de platino. Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en un potenciostato EG&G Princeton Applied Research modelo 263A. Las técnicas empleadas fueron medidas de potencial en circuito abierto, polarización cíclica y espectroscopía de impedancia.

Los electrodos de acero inoxidable fueron inmersos en la celda electroquímica conteniendo agua de mar esterilizada por filtración y en íntimo contacto con filtro de membrana de 0.45m de poro, conteniendo bacterias sulfatoredutoras (SRB) después de 24 horas de incubación previa a 37 °C en caldo de cultivo Starkey.

Las medidas electroquímicas fueron realizadas a los siete, catorce y veintiún días de inmersión, con el estudio bacte-



Foto 2: Recuento del Número Más Probable (NMP) en medio de Starkey, para las bacterias sulfatoredutoras.

TABLA 1

Número Más Probable (NMP) de bacterias sulfatoreductoras del Acero 316

Recuento bacteriano	N.M.P./100 ml.	Límite inferior	Límite superior
Inicial	930	150	3.800
Final	46.000	7.100	240.000

Número Más Probable (NMP) de bacterias sulfatoreductoras al inicio y final del estudio, para el caso del Acero 316. El NMP se expresa en 100 ml. para el 5% de los casos, y para el 95% se cumple el límite superior e inferior.

TABLA 2

Número Más Probable (NMP) de bacterias sulfatoreductoras del Acero 304

Recuento bacteriano	N.M.P./100 ml.	Límite inferior	Límite superior
Inicial	2.400	360	13.000
Final	110.000	15.000	480.000

Número Más Probable (NMP) de bacterias sulfatoreductoras al inicio y final del estudio, para el caso del Acero 304. El NMP se expresa en 100 ml. para el 5% de los casos, y para el 95% se cumple el límite superior e inferior.

TABLA 3

Potencial de Corrosión - Acero 316

E_{CORR}	1ª Semana	2ª Semana	3ª Semana
Sin bacterias	-135 mv	-95 mv	-65 mv
Con bacterias	-200 mv	-215 mv	-155 mv

Potencial de corrosión (E_{CORR}), medidos en electrodos de acero 316 con y sin bacterias durante una, dos y tres semanas de inmersión en agua de mar natural.

TABLA 4

Potencial de Corrosión - Acero 304

E_{CORR}	1ª Semana	2ª Semana	3ª Semana
Sin bacterias	-116 mv	-150 mv	-30 mv
Con bacterias	-140 mv	-265 mv	-345 mv

Potencial de corrosión (E_{CORR}), medidos en electrodos de acero 304 con y sin bacterias durante una, dos y tres semanas de inmersión en agua de mar natural.

TABLA 5

Potencial de Picado - Acero 316

E_{RP}	1ª Semana	2ª Semana	3ª Semana
Sin bacterias	669 mv	640 mv	995 mv
Con bacterias	596 mv	607 mv	649 mv

Potencial de picado (E_p), medidos en electrodos de acero 316 con y sin bacterias durante una, dos y tres semanas de inmersión en agua de mar natural.

TABLA 6

Potencial de Picado - Acero 304

E_{RP}	1ª Semana	2ª Semana	3ª Semana
Sin bacterias	626 mv	547 mv	610 mv
Con bacterias	455 mv	417 mv	102 mv

Potencial de picado (E_p), medidos en electrodos de acero 304 con y sin bacterias durante una, dos y tres semanas de inmersión en agua de mar natural.

riológico al principio y al final del mismo con el objeto de obtener los recuentos bacterianos y correlacionar los resultados obtenidos en medios sin bacterias y con bacterias.

RESULTADOS

Estudio microbiológico

El recuento de bacterias sulfatoreductoras (SRB), presentes al principio y al final del estudio de cada uno de los electrodos inmersos en la celda electroquímica, se llevó a cabo en el caldo de Starkey. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2, para los aceros inoxidables 316 y 304, observándose que las condiciones del estudio han sido óptimas por cuanto se ha producido un incremento de la población bacteriana en el tiempo de ensayo.

El estudio al microscopio óptico de los cultivos positivos en medio de Starkey, muestran la presencia de vibriones y precipitados de sulfuro de hierro (Foto 3) [4].

Resultados de potencial de corrosión en circuito abierto

El estudio de los potenciales de corrosión en circuito abierto se llevó a cabo para cada uno de los electrodos durante las tres semanas de estudio, tanto con bacterias como sin bacterias sulfatoreductoras (SRB). Los resultados se muestran en las tablas 3 y 4.

Para el caso de los aceros inoxidables 316 se observó que a lo largo del tiempo el potencial de corrosión (E_{corr}) se incrementaban tanto con bacterias como sin bacterias. Así pues, los electrodos a lo largo del tiempo se hacían más nobles y, por lo tanto, resistían aún mejor la corrosión en el electrolito empleado con y sin bacterias. No obstante, el potencial de corrosión en la primera semana de estudio con bacterias mostraba un valor más negativo, es decir, su tendencia inicial era a la corrosión; sin embargo, la tendencia final era a la pasivación debido a la adherencia de una matriz polimérica compuesta de bacterias (SRB) y exopolímeros [5].

Los aceros inoxidables 304 mostraron, para el caso de electrodos sumergidos en agua de mar natural sin bacterias, un incremento en el potencial de corrosión al igual que los electrodos de acero inoxidable 316. Sin embargo, para el caso de los electrodos sumergidos en agua de mar natural con bacterias SRB, se veía disminuido el potencial a lo largo del tiempo, mostrándose con más tendencia a la corrosión. Este aspecto se puso de manifiesto tanto debido a la producción de sulfuro de hierro como las microfotografías al SEM (Foto 7).

Resultados de polarización cíclica

Los electrodos de acero inoxidable 316 y 304 eran sometidos al final del estudio de medidas de potencial de corrosión como de espectroscopía de impedancia, a la aplicación de un

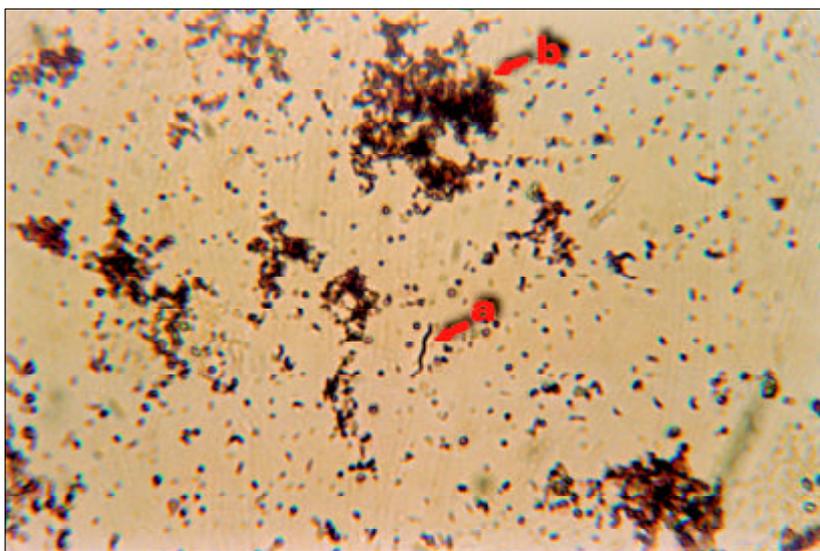


Foto3: Microfotografía al microscopio óptico (x 1.000). a) Detalle de bacteria sulfatoreductora en forma de vibrión. b) Precipitados de sulfuro de hierro.

barrido de potencial hasta valores de potencial de picado, mostrándose los resultados en las tablas 5 y 6.

Los electrodos de acero inoxidable 316 polarizados mostraban un aumento del potencial de picado (E_p), aspecto éste que indicaba que los electrodos sumergidos en agua de mar natural a lo largo del tiempo se hacían más resistentes a la corrosión

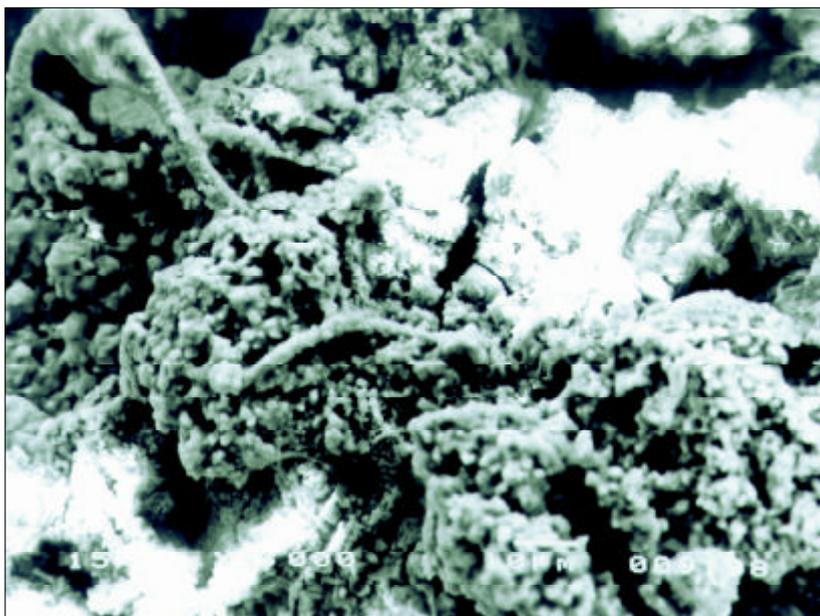


Foto7: Microfotografía al microscopio electrónico de barrido (SEM), de un electrodo de acero inoxidable 304, mostrándo un detalle de la matriz polimérica compacta con abundante polímeros extracelulares.

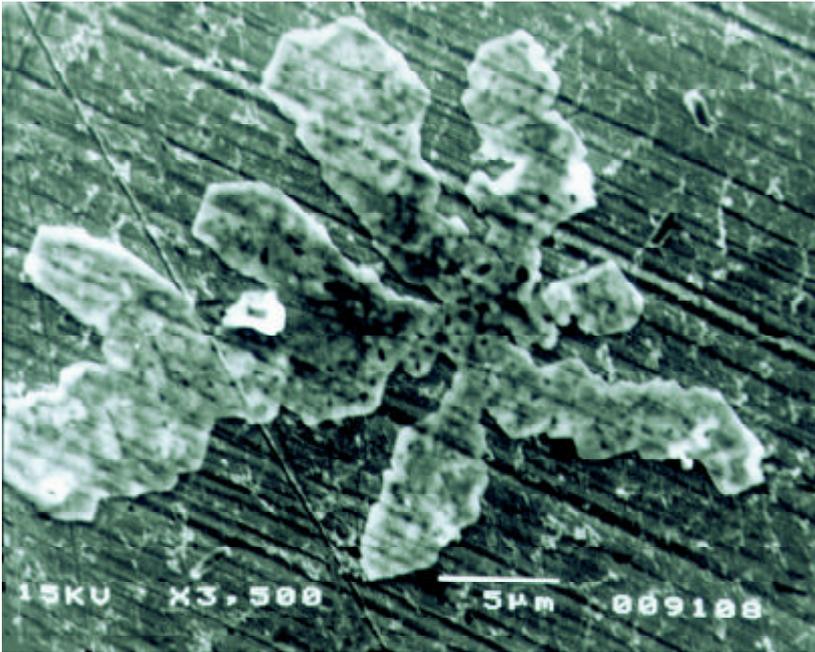


Foto 4: Microfotografía al microscopio electrónico de barrido (SEM), de un electrodo de acero inoxidable 316, mostrando un detalle de los productos de corrosión en "dendritas".

y, por lo tanto, había que aplicar mayor potencial para llegar al potencial de picado de los mismos. Estos resultados se obtenían tanto con bacterias SRB como con agua de mar natural estéril (Fotos 4 y 5).

Para el caso de los electrodos de acero inoxidable 304, los potenciales de picado eran igualmente mayores para el caso de agua de mar natural estéril. Sin embargo, los electrodos sometidos a la intervención de bacterias SRB mostraban una disminución del potencial de picado a lo largo del tiempo, aspecto que indicaba que la adherencia de la matriz polimérica a la superficie de los electrodos aceleraban los procesos de corrosión en el agua de mar natural (Foto 6).

Resultados de Espectroscopía de Impedancia (EIS)

Los estudios realizados con medidas espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), en los aceros inoxidable 316 y 304 con y sin bacterias sulfato-reductoras, se muestran con gráficos Nyquist, donde permiten obtener tanto la resistencia debida al electrolito (R_w) como la resistencia de polarización del metal a estudio (R_p) y, así, comparar los distintos aceros inoxidable empleados y la influencia de las bacterias sulfato-reductoras (SRB) en agua de mar natural [6].

En el Gráfico 1 se muestra una gráfica Nyquist teórica donde se observa que trazando un semicírculo sobre la curva obtenida experimentalmente, éste

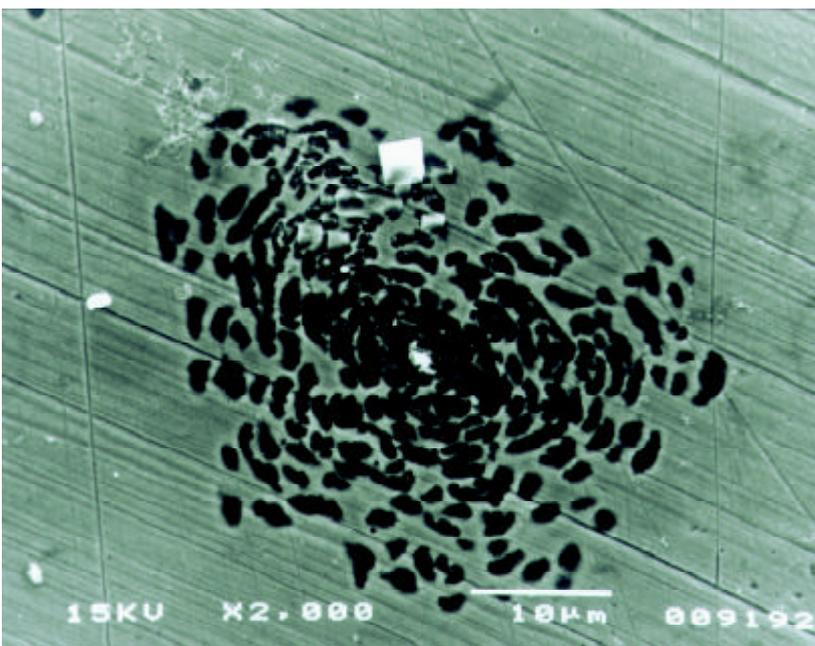


Foto 5: Microfotografía al microscopio electrónico de barrido (SEM), de un electrodo de acero inoxidable 316, mostrando un detalle del crecimiento de las picaduras.

corta en el eje x en dos puntos y que el punto de corte a menores frecuencias corresponde a la resistencia de polarización (R_p) del electrodo a estudio y el punto de corte a altas frecuencias correspondería a la resistencia del electrolito (R_w). Con esta interpretación de las gráficas nyquist y con una simulación posterior permiten obtener valores de esta resistencia y, por lo tanto, determinar la evolución del proceso en la interfase metal-solución, aspecto éste fundamental en el proceso de corrosión electroquímica.

Los electrodos de acero inoxidable 316 inmersos en agua de mar natural con y sin bacterias se muestran en gráficos nyquist. El estudio en agua de mar natural estéril después de tres semanas de inmersión, y con bacterias SRB, permite obtener gráficas de impedancias que se observan en los gráficos 4 y 5 que, tras un tratamiento con simulación de circuito equivalente, demuestran que la resistencia de polarización de electrodos (R_p) es menor para el caso de electrodos sumergidos en agua de mar estéril, aspecto éste que demuestra que la adherencia de la matriz polimérica a la superficie de los electrodos a estudio incrementa dicha resistencia a polarizarse y, por lo tanto, tiene lugar la formación de una capa pasiva sobre el metal que inhibe la corrosión.

Los electrodos de acero inoxidable 304 sumergidos en agua de mar natural estéril y con bacterias muestran gráficos nyquist (gráficos 2 y 3). El estudio demuestra que para el caso de electrodos en agua de mar estéril la resistencia de polarización es

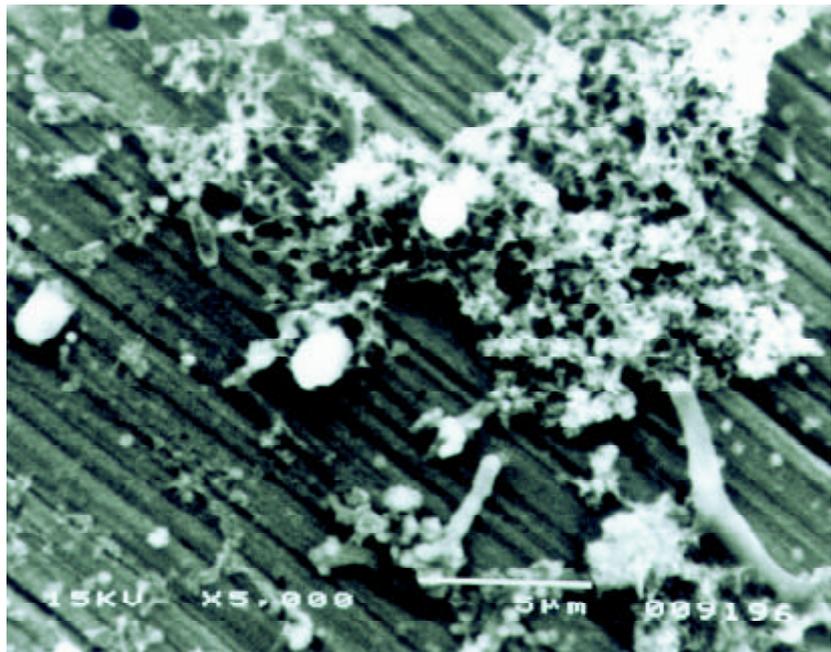
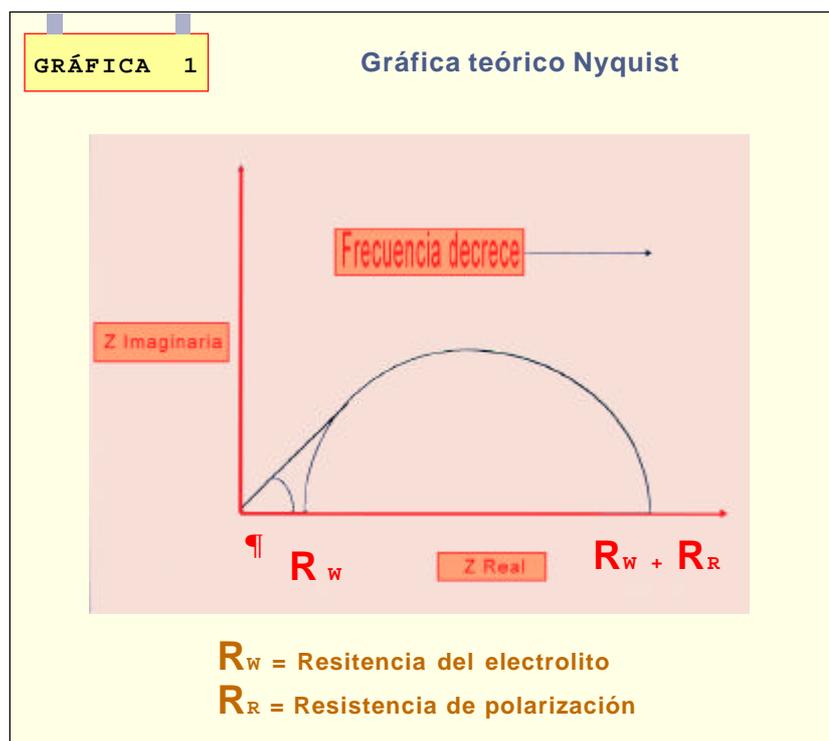


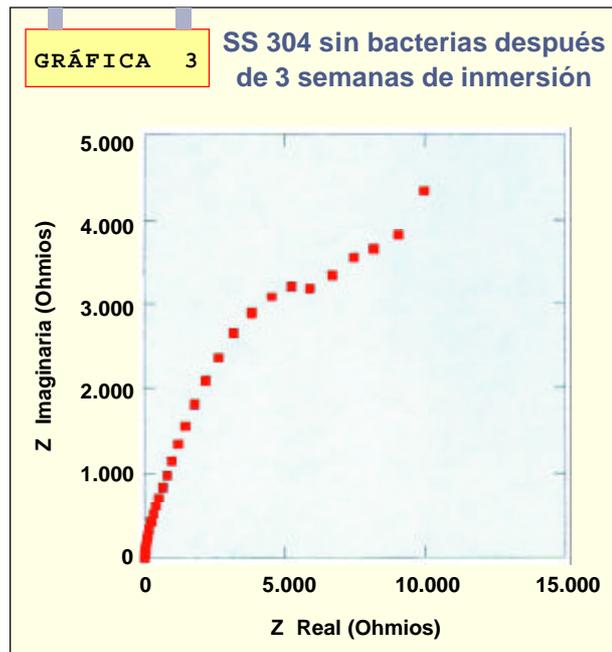
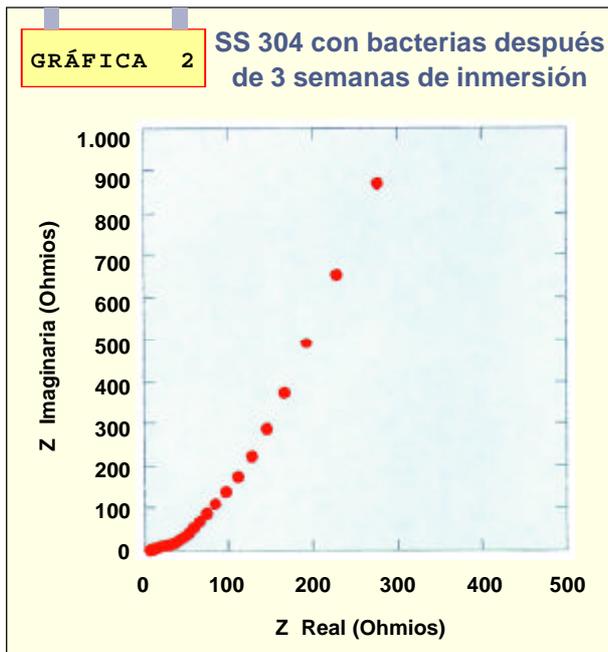
Foto 6: Microfotografía al microscopio electrónico de barrido (SEM), de un electrodo de acero inoxidable 304, mostrando un detalle de la matriz polimérica, donde se observan las bacterias y los polímeros extracelulares, así como la presencia de una picadura.

mayor que para el caso de los electrodos sumergidos con bacterias y que, por lo tanto, la matriz polimérica adherida a los electrodos aumentan la corrosión electroquímica, frente al agua de mar estéril.

CONCLUSIONES

Los electrodos de acero inoxidable 316, sumergidos en agua de mar estéril como con bacterias sulfatoreductoras

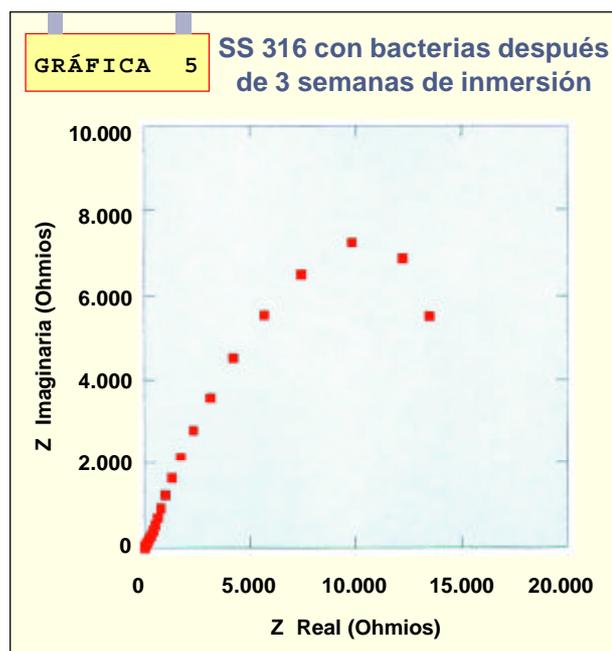
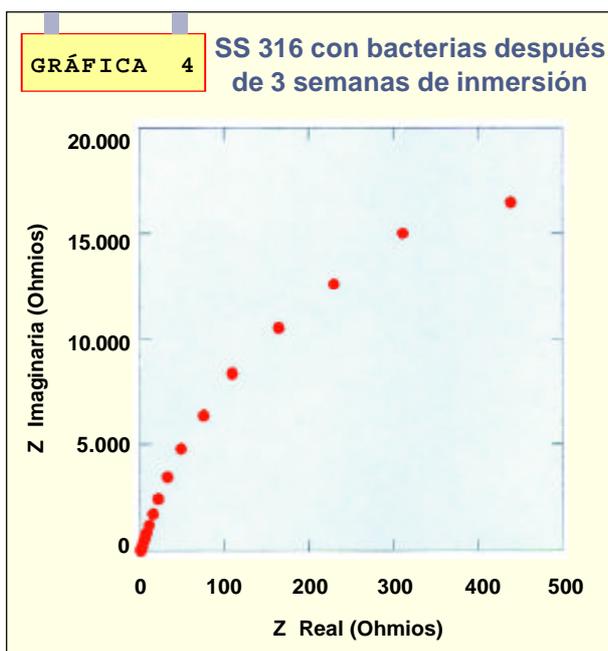




(SRB), muestran una resistencia a la corrosión electroquímica, que se acentúa cuando se adhieren a los electrodos una matriz polimérica de origen orgánico, producto del desarrollo bacteriano.

Los electrodos de acero inoxidable 304, sumergidos igualmente en agua de mar estéril y con bacterias sulfatoreductoras (SRB), muestran una resistencia menor a la corrosión electroquí-

mica cuando se adhieren una matriz polimérica de origen orgánico. Por consiguiente, en circuitos de refrigeración por agua de mar no se emplean tuberías de acero inoxidable 304 debido a la formación de la matriz polimérica de origen orgánico y, en especial, al crecimiento de bacterias sulfatoreductoras (SRB) que provoca picaduras del material y, por lo tanto, fallos en el sistema de refrigeración.



GLOSARIO

- **Biofilm:** Masa microbial compuesta de bacterias acuáticas, algas y otros microorganismos.
- **Biodeterioro:** Medida de la destrucción de materiales de importancia económica debido a organismos.
- **Pasivación:** Comportamiento de una superficie metálica al presentar una capa que impide que progrese el fenómeno de corrosión.
- **Exopolímeros:** Secreciones que forman una matriz de fibras (ejemplo pequeños limos), procedentes del metabolismo microbial.
- **Potencial en circuito abierto:** Medida del potencial del electrodo a estudio sin aplicar potencial y se mide frente al electrodo de referencia. Es conocido como Potencial de Corrosión en circuito abierto (E_{corr}).
- **Potencial de picado:** Potencial que hay que aplicar a un electrodo sometido a estudio para que tengan lugar fenómenos de picaduras sobre su superficie.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Magot, M.; Tardy-Jacquenod, C.; Crolet, J.L.: "An Updated Portrait of the sulfidogenic bacteria potentially involved in the microbial corrosion of steel". Centre français de l'anticorrosion société de chimie industrielle. Nice Acropolis. Eurocorr '96, del 24 al 26 de septiembre de 1996. Sesión V.
- [2] Chantereau, J.: "Corrosion Bactérienne. Bactéries de la corrosion". Technique et documentation. 1980, págs. 10, 61 y 151 (2ª Edición).
- [3] Gaudy, A.F.; Gaudy, E.T.: "Microbiology for environmental scientists and engineers". New York, McGraw-Hill, 1988, pág. 344.
- [4] Hernández Haba, J.; Dubón Pérez, F.: "Sistemática bacteriana". Valencia, 1991, pág.71, (3ª Edición).
- [5] Gaylarde, C.C.; Beech, I.B.: "Molecular basis of bacterial adhesion to metals". Microbial corrosion. C.A.C. Sequeira y A.K.Tiller. Elsevier Applied Science. New York, 1988, pág. 20.
- [6] Bastiadas, J.M.; Feliu, S. y Morcillo, S.: "El método de la impedancia faradaica para el estudio de la corrosión". Madrid, Parte I y II.

BIOGRAFÍA

Francisco Javier Santana Hernández

Licenciado en Ciencias Biológicas por la Universidad de La Laguna, lleva a cabo la Tesis Doctoral en el programa "Gestión y Tratamiento de Residuos Tóxicos y Peligrosos" del Departamento de Ingeniería de Procesos de la ULPGC. Es becario de Doctorado en el Grupo CAFMA (Control Analítico de Fuentes Medioambientales) del citado Departamento desde el año 1993, encargado del Área de Microbiología. Desarrolla la línea de investigación en

temas de corrosión microbiológica y determinación de factores que definen la acción protectora de pinturas ricas en cinc.

Dirección:

Grupo CAFMA
Campus Universitario de Tafira
Edificio Departamental de Ingenierías
Departamento de Ingeniería de Procesos
35017 Las Palmas de Gran Canaria
Teléfono: 928 45 19 33 - Fax: 928 45 19 32

Este trabajo ha sido patrocinado por:
ASTILLEROS CANARIOS, S.A.