La Metallurgia Italiana
International Journal of the Italian Association for Metallurgy

La corrosione microbiologica negli acciai inossidabili: una mini-review

a cura di: D. Lega - INAIL, DIT, M. Romitelli - libero professionista

La corrosione microbiologica o MIC (microbial induced corrosion) è un fenomeno corrosivo determinato dall'azione diretta o indiretta di diversi gruppi di microrganismi quali batteri, alghe o funghi. Tale tipologia di corrosione costituisce un grosso problema industriale che interessa prevalentemente le attrezzature che si trovano in un ambiente acquoso quali per esempio i sistemi di raffreddamento e di stoccaggio, le condutture e le attrezzature sottoposte a prova idraulica. Il processo di corrosione è generalmente inaspettato e veloce, e conduce in tempi molto brevi, dell'ordine di qualche mese, alla perforazione del componente interessato. In questa memoria viene presentato lo stato dell'arte in merito al fenomeno della corrosione microbiologica negli acciai inossidabili. In particolare vengono analizzati i principali meccanismi di biocorrosione e viene presentata una analisi della morfologia del danneggiamento.

PRINCIPALI MECCANISMI DI BIOCORROSIONE

I microrganismi sono presenti in tutti gli ambienti acquosi ed in tutti i fluidi industriali contenenti acqua ed hanno la tendenza ad aderire e crescere sulle superfici metalliche. In condizioni di acque stagnanti o di basso flusso danno luogo alla formazione di biofilms. Nel biofilm i microorganismi sono organizzati in aggregati di microcolonie e sono intrappolati in una matrice polimerica costituita da esopolisaccaridi, proteine e DNA extracellulare da loro prodotti. All'interno della matrice polimerica sono presenti dei canali acquosi aperti che consentono gli scambi fra una microcolonia e l'altra. Un biofilm pertanto è una struttura complessa che risulta composta dai microorganismi, dai prodotti del loro metabolismo, dai materiali polimerici extracellulari prodotti (EPS), dai detriti intrappolati e dai prodotti di corrosione. (fig.1) La formazione di un biofilm offre ai microorganismi il vantaggio di una maggiore protezione dagli agenti tossici e dai biocidi, ed offre anche l'opportunità di una maggiore concentrazione dei nutrienti. [1, 2, 3, 4, 5 ,6, 7]

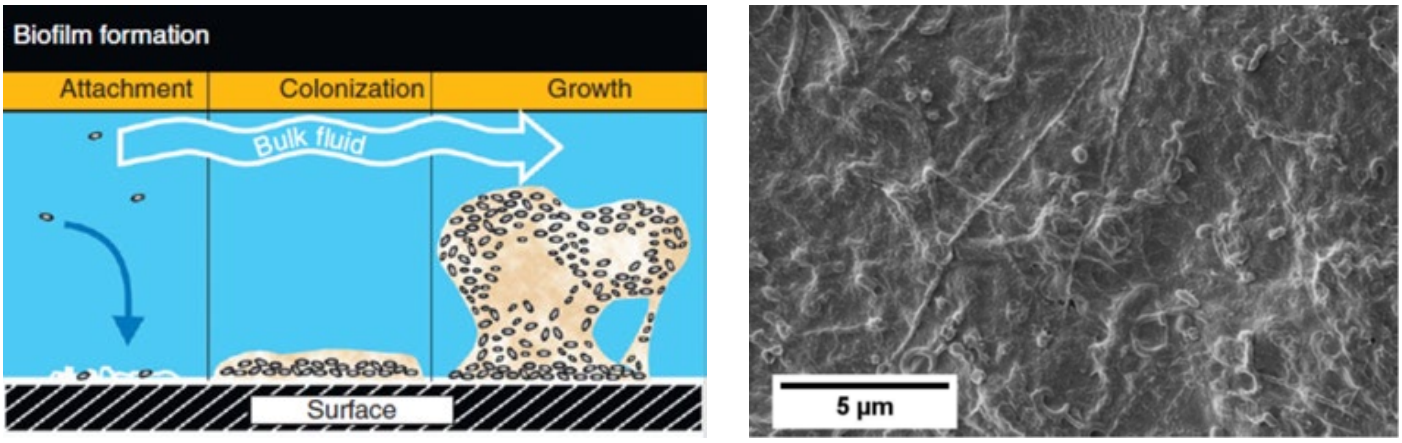

Fig.1 - a) formazione e struttura di un biofilm b) immagine FEGSEM di un biofilm su un acciaio AISI 304 [tratto da 4, 8].

Gli effetti corrosivi dei microorganismi su una superficie metallica possono esplicarsi mediante una serie di azioni: la produzione o il consumo di ossigeno, la produzione di acidi organici o minerali, la trasformazione dei composti

dell'azoto o dello zolfo, la fermentazione o le reazioni di ossido-riduzione. [7, 9, 10] I principali microorganismi coinvolti nei processi di corrosione degli acciai inossidabili sono alghe e batteri così come riassunti nella tabella 1:

Tab.1 - Microorganismi coinvolti nella corrosione degli acciai inossidabili.

Regno	Famiglia	Habitat	Caratteristiche
Batteri	Desulfovibrio, Desulfomaculatum	Tutte le acque comprese quelle marine ed il suolo	Trasformazione dei composti dello S
	Gallionella Sphaerotilus sp	Acque contenenti sostanza organica e composti del ferro e/o del manganese	Ossidazione del ferro e del manganese ; areazione differenziale
	Pseudomonas	Tutte le acque comprese quelle marine ed il suolo	Areazione differenziale; Riduzione dell'ossido di Fe
Alghe	Alghe verdi e blu-verdi	Acque superficiali e profonde	Areazione differenziale

Dalla tabella 1 si evince che l'influenza di un biofilm sui processi di corrosione di un acciaio inossidabile si esplica principalmente mediante la trasformazione dei composti dello S, l'ossidazione o riduzione del ferro e del manganese, l'areazione differenziale. [6, 7, 9, 10, 11].

Ossidazione del Fe e del Mn

Alcuni batteri determinano la biotrasformazione degli ossidi di Fe e di Mn. I batteri ossidanti il Fe (Gallionella , Sphaerotilus) trasformano il Fe^{+2} a Fe^{+3} con la deposizione di ossido idrato di Fe^{+3}: $Fe(H_2O)_6^{+3}$ (1) il quale ricopre la superficie metallica di uno strato melmoso. Questo idrossido dà luogo ad idrolisi determinando localmente una riduzione del pH (2). Alcuni batteri (Siderocapsa) sono inoltre capaci di ossidare il Mn^{+2} a Mn^{+4} (3) con deposizione di biossido di Mn, un forte agente ossidante (4).

$$Fe^{+2} \rightarrow \textit{gallionella} \rightarrow Fe^{+3} \rightarrow Fe(H_2O)_6^{+3} \quad 1)$$

$$Fe(H_2O)_6^{+3} + H_2O \rightarrow [Fe\ (H_2O)_5OH]^{+2} + H_3O^+ \ (2) \quad 2)$$

$$Mn^{+2} \rightarrow \textit{siderocapsa} \rightarrow MnO_2 \quad 3)$$

$$MnO_2 + Fe + 4H^+ \rightarrow Fe^{+2} + Mn^{+2} + 2H_2O \quad 4)$$

Gli ossidi ed idrossidi di Fe e Mn così formati danno luogo alla formazione di depositi insolubili sulla superficie metallica con forma conica a vulcano o a catena montuosa. Questi depositi creano delle regioni con differente concentrazione di ossigeno determinando la formazione di pile a concentrazione. La superficie metallica presente sotto il deposito è povera di ossigeno e si trasforma in un piccolo anodo mentre l'ampia superficie che la circonda, più ricca di ossigeno, diviene un catodo. Nella zona anodica il metallo si ossida formando ossidi idrati che per il fenomeno dell'idrolisi determinano un cambiamento locale del pH. Questo fenomeno è accompagnato da un aumento della concentrazione degli ioni cloruro che migrano verso la zona anodica per neutralizzare la carica positiva generata dall'aumento del pH. A questo punto si è generato quindi un fenomeno di corrosione localizzata, un piccolo anodo, un grande catodo, un ambiente acido e l'accumulo di ioni cloruro, ed il processo di corrosione continua in modo indipendente dalla specie batterica colonizzante. [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16] (fig.2)

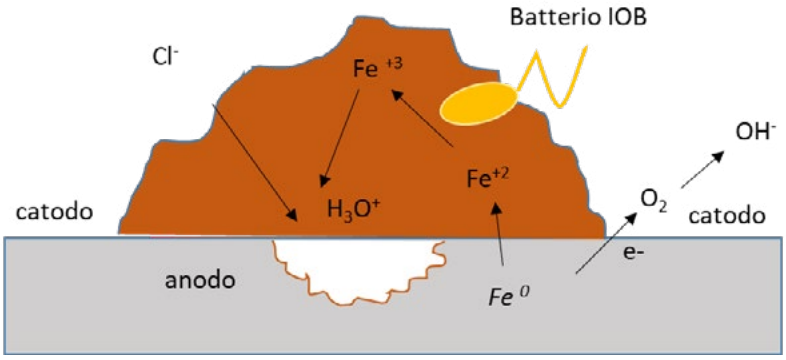

Fig.2 - schema del processo di corrosione generato da batteri ossidanti il Fe.

Areazione differenziale

La presenza di un biofilm su un acciaio inossidabile genera facilmente un processo di corrosione per areazione differenziale. Infatti un biofilm agisce come una barriera fisica alla diffusione dell'O_2 ed agisce anche consumando O_2 mediante alcuni processi metabolici. Si generano così delle microzone a diverso contenuto di ossigeno ed una pila a concentrazione. La zona dove la concentrazione di O_2 è maggiore costituisce il catodo e qui avviene la sua riduzione. La zona più povera di O_2 costituisce invece l'anodo e qui avviene la dissoluzione del metallo. [9, 11, 12, 13] Le reazioni coinvolte sono le seguenti:

$$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^- \quad \textbf{(reazione anodica)} \quad \textbf{5)}$$

$$O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^- \quad \textbf{(reazione catodica)} \quad \textbf{6)}$$

Le reazioni di idrolisi degli ossidi idrati determinano una locale riduzione del pH facilitando così l'ingresso degli ioni cloruro e generando così un fenomeno di corrosione localizzata che procede anche in maniera indipendente dalla specie batterica colonizzante.

Trasformazione dei composti dello S

I batteri solfato riduttori sono ritenuti i più attivi nella degradazione dei metalli. Sono batteri anaerobici, presenti sia nelle acque che nei suoli, che possono svilupparsi anche in presenza di ossigeno purchè in quantità limitate. Il meccanismo di corrosione è complesso e nel corso degli anni sono state sviluppate diverse teorie. La teoria classica è quella della depolarizzazione catodica (1934). [12, 14, 16, 17] Le reazioni coinvolte sono le seguenti:

$$4Fe \rightarrow 4Fe^{+2} + 8e^- \quad \textbf{(reazione anodica)} \quad \textbf{7)}$$

$$SO_4^{-2} + 8e^- + 8H^+ \rightarrow S^{-2} + 4H_2O \quad \textbf{(reazione catodica)} \quad \textbf{8)}$$

$$SO_4^{-2} + 10H^+ + 8e^- \rightarrow H_2S + 4H_2O \quad \textbf{(metabolismo del batterio solfato riduttore)} \quad \textbf{9)}$$

Una teoria sviluppata successivamente (EMIC eletrical microbial influenced corrosion , 1992) prevede invece l'utilizzo diretto degli elettroni da parte di alcuni batteri solfato riduttori quali per esempio desulfovibrio. Tali batteri possono utilizzare direttamente gli elettroni provenienti dalla ossidazione del Fe per la riduzione del solfato (fig.3b). In questo caso le reazioni coinvolte sono le seguenti:

$$CH_3CH(OH)CO_2^- + H_2O \rightarrow CH_3CO_2^- + CO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad \textbf{(reazione anodica)} \quad \textbf{10)}$$

$$H_2S + Fe^0 \rightarrow FeS + H_2 \quad \textbf{(reazione catodica e metabolismo del batterio solfato riduttore)} \quad \textbf{11)}$$

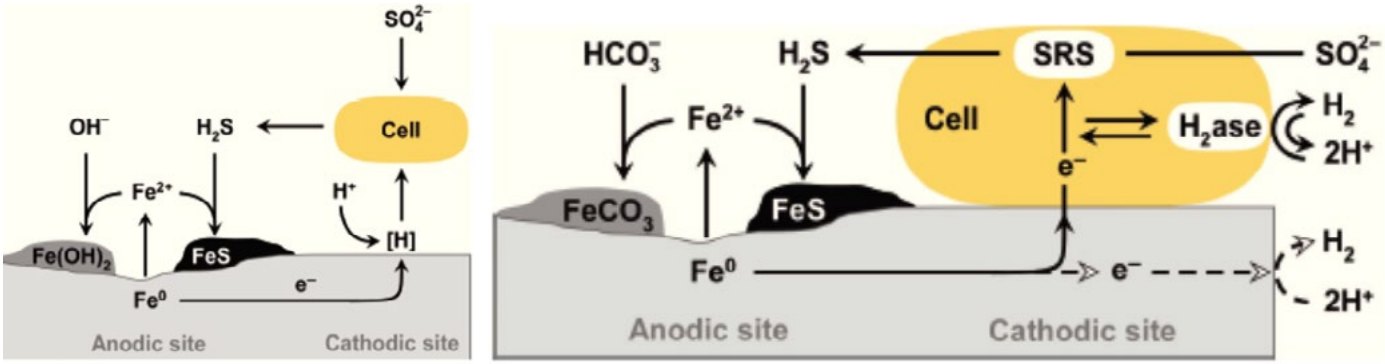

Fig.3 - schema dei processi di corrosione dei batteri solfato riduttori: 3a teoria della depolarizzazione catodica; 3b teoria dell'utilizzo diretto degli elettroni [tratto da 19].

Il meccanismo relativo all' utilizzo diretto degli elettroni rimane controverso, le teorie più accreditate prevedono il contatto diretto, l'utilizzo di appendici conduttive denominate pili (fig.4) oppure l'utilizzo di mediatori elettronici. [19,20]

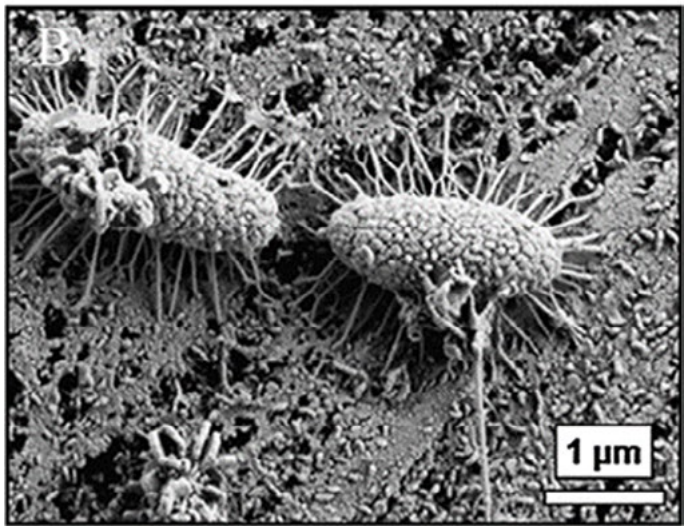

Fig.4 - micrografia SEM dei pili di un batterio solfato riduttore [tratto da 20].

In presenza di substrati organici naturali alcuni batteri solfato riduttori, nell'ambito di una respirazione anaerobica, utilizzano il solfato come accettore di elettroni al posto dell'O_2 e convertono composti organici a basso peso molecolare ad anidride carbonica. Le reazioni coinvolte sono le seguenti considerando come composto organico di esempio lo ione acetato:

$$Fe(OH)_3 + CH_3CH(OH)CO_2^- + 7H^+ \rightarrow 4Fe^{+2} + CH_3CO_2^- + HCO_3^- + 10H_2O \quad \textbf{(semireazione catodica)} \quad \textbf{12)}$$

$$4Fe \rightarrow 4Fe^{+2} + 8e^- \quad \textbf{(semireazione anodica)} \quad \textbf{13)}$$

L'acido solfidrico così prodotto è molto corrosivo nei confronti del metallo:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H \quad \textbf{14)}$$

Questo meccanismo di corrosione è detto CMIC , Chemical microbial influenced corrosion , ed è stato proposto nel 2006.[16, 18, 20]

Riduzione dell'ossido di Fe

Alcuni tipi di batteri quali Pseudomonas o Shewanella sono in grado di ridurre gli ossidi di Fe e Mn. Pseudomonas è un

batterio ferro riducente con alta capacità di adesione che altera lo strato passivante mediante la rimozione selettiva di Fe^{+3}, importante nella struttura dell'ossido misto di un acciaio inossidabile. Lo strato passivo può essere quindi danneggiato o sostituito da uno meno stabile di metallo ridotto che può favorire la corrosione. La biochimica del processo di riduzione del Fe^{+3} è poco nota. In presenza di ossido insolubile di Fe+3 Pseudomonas produce degli agenti chelanti detti siderofori, i quali presentano una elevata affinità per lo ione ferrico, che catturano e trasportano all'interno della cellula batterica. Donatori di elettroni vengono considerati l'idrogeno o materiale organico a basso peso molecolare secondo la reazione: [12, 13, 21, 22].

$$SO_4^{-2}+8H \rightarrow S^{-2}+4H_2O \qquad 15)$$

Sinergie tra i diversi meccanismi

I processi di corrosione microbiologica sono interattivi ed i diversi meccanismi generalmente sono spesso sinergici. Uno schema di interazione tipico su un acciaio inossidabile è il seguente: al di sotto di un deposito prodotto da batteri ossidanti il Fe ed il Mn si genera una zona povera di ossigeno dove operano i batteri solfato riduttori. [2, 24] (fig. 5)

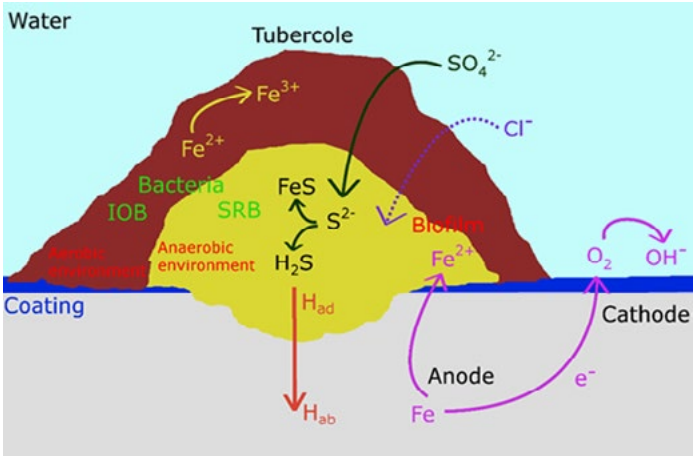

Fig.5 - sinergie in un processo di corrosione microbiologica su un acciaio inossidabile [tratto da 23].

Morfologia del danneggiamento

Gli acciai inossidabili sono generalmente resistenti alla corrosione anche in ambienti particolarmente aggressivi in relazione alla presenza di un film di passività, sono invece suscettibili alla corrosione microbiologica quando vengono a contatto con il suolo o con l'acqua. Negli ultimi anni sono venuti alla luce numerosi casi di perforazione di componenti ed attrezzature in acciaio inossidabile per corrosione microbiologica, in particolare negli scambiatori di calore, nei sistemi di raffreddamento, negli impianti antincendio, nelle condutture, nei sistemi di stoccaggio o a seguito di prova idraulica. [10, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33] Le tipologie di acciai inossidabili soggette al fenomeno della corrosione microbiologica sono gli austenitici delle serie AISI 300 ed AISI 400, in particolare AISI 303, AISI 304, AISI 304L, AISI 316, AISI 316L ed AISI 321 stabilizzato con Ti, i martensitici con 13% di Cr e 1% di Ni ed i ferritici come AISI 409. [10, 32, 34] La corrosione microbiologica negli acciai inossidabili genera un danno localizzato nella forma di vaiolatura o corrosione interstiziale che coinvolge soprattutto la zona fusa o la zona termicamente alterata delle saldature dove sono presenti difetti o ossidazione a caldo (fig.6). La velocità di corrosione è generalmente elevata, per l'AISI 304 viene stimata pari a 0,3 cm/mese. [9, 10, 13, 25, 35].

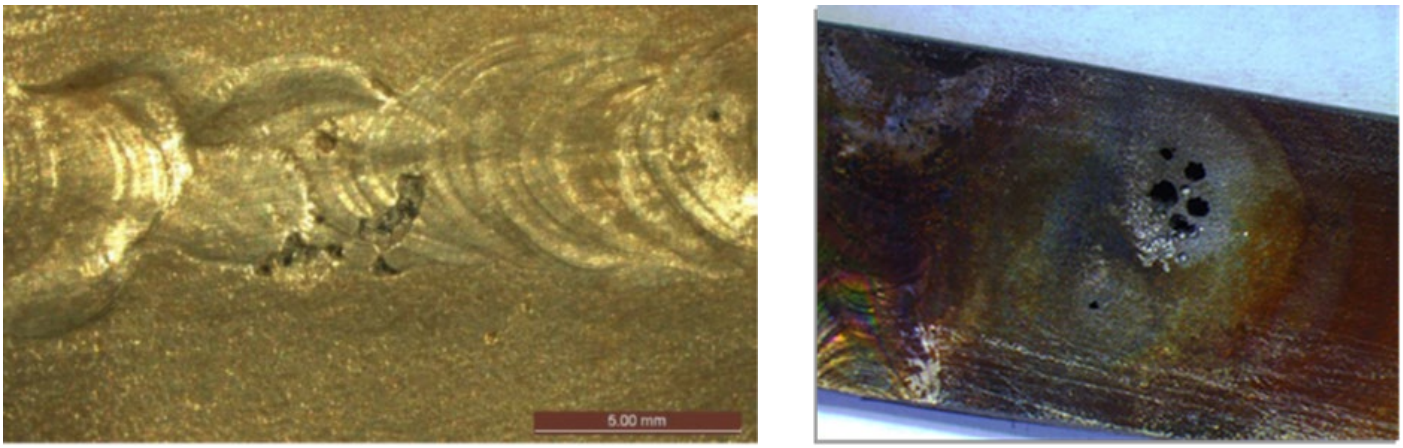

Fig.6 - a) vaiolature in un sistema di tubazioni in AISI 316L 6 - b) spruzzi di saldatura e vaiolature in un sistema di tubazioni in AISI 304 [tratto da 30, 29]

Le zone interessate dal processo corrosivo possono presentare delle formazioni caratteristiche dette tubercoli, si tratta di depositi a forma di catena montuosa generati dai batteri ossidanti il Fe ed il Mn. (fig. 7) Al di sotto di tali depositi sono generalmente presenti delle cavità arrotondate di grosse dimensioni aventi solo un piccolo foro sulla superficie organizzate in catene o gruppi (fig.8). [9, 10, 11, 13, 34, 36]

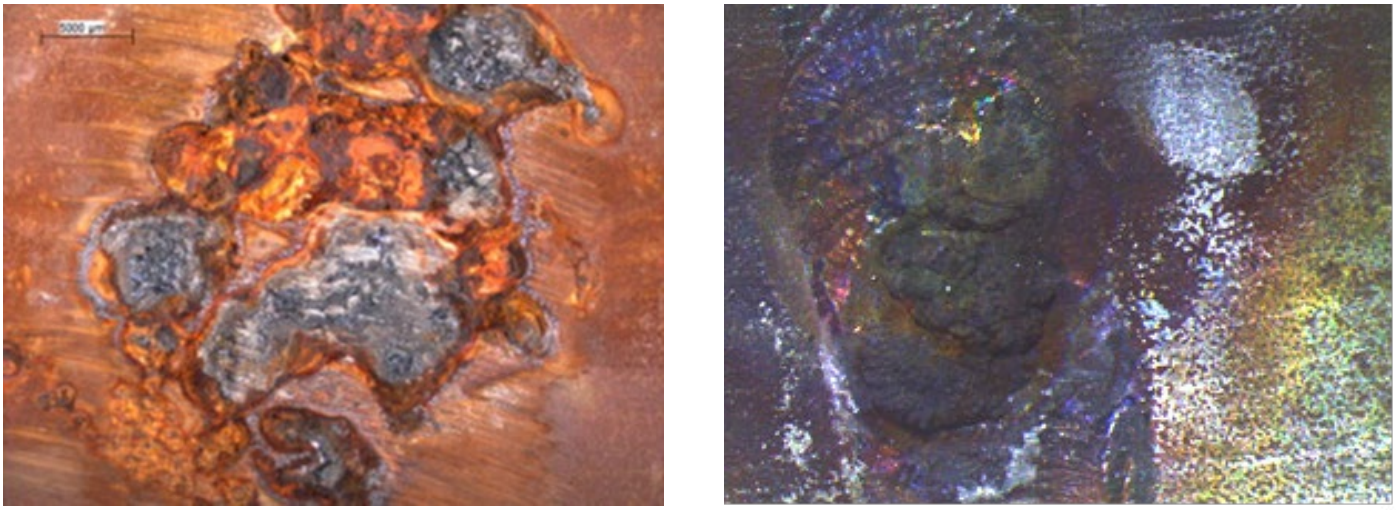

Fig.7 - Tubercoli : a) sulla superficie di uno scambiatore di calore in AISI 304 [32] b) sulle tubazioni di un sistema antincendio in AISI 304 [tratto da 29]

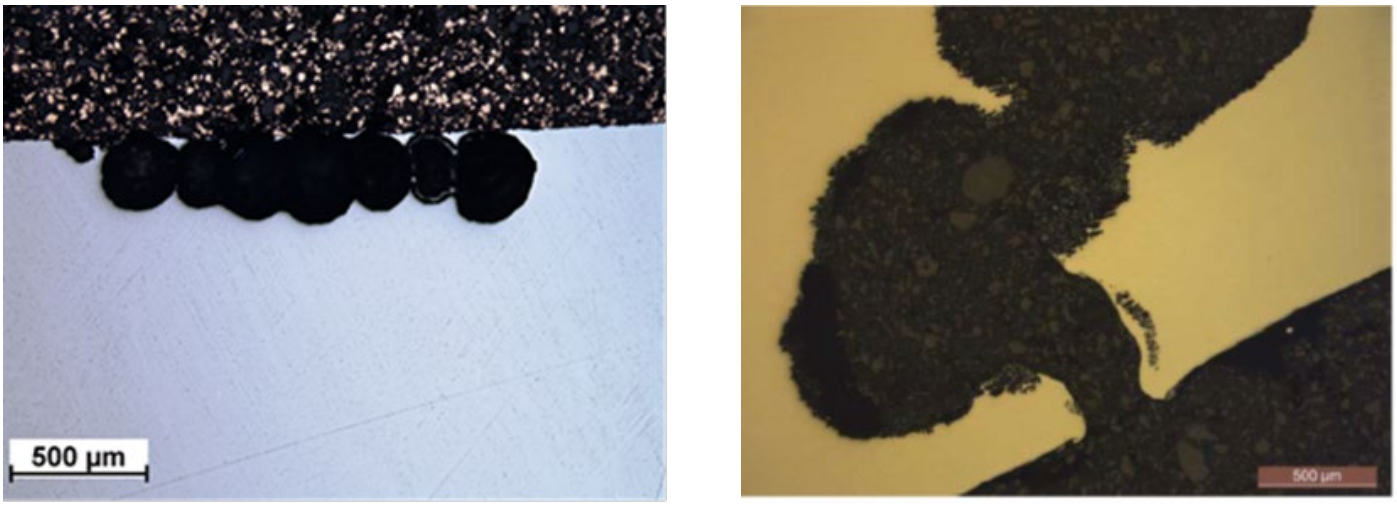

Fig.8 - 8a) - cavità sub-superficiali generate sulle tubazioni di un sistema antincendio in AISI 304 [29] e sulle tubazioni in AISI 316L di un impianto petrolchimico [30]

A più alti ingrandimenti le zone interessate dalla corrosione presentano una morfologia "skeleton type". [7, 9, 10, 37, 38, 39]

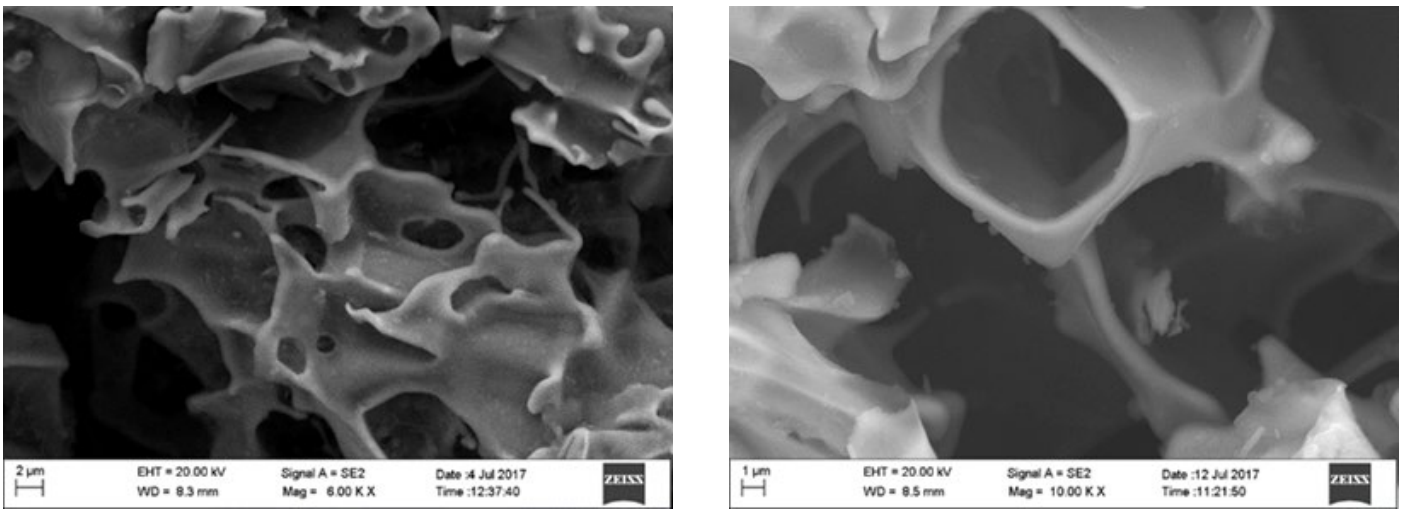

Fig.9 - Micrografie SEM di una delle zone corrose generate sulle tubazioni di un sistema antincendio in AISI 304 [tratto da 29]

Le analisi metallografiche delle saldature di componenti interessati da corrosione microbiologica mostrano che l'attacco corrosivo può procedere interessando selettivamente entrambe le fasi presenti, sia la ferrite delta che l'austenite. Questo indica che i microambienti corrosivi nell'ambito dei biofilms possono essere molto diversi fra loro. Tuttavia l'attacco preferenziale della ferrite delta è stato sempre osservato in presenza di batteri ossidanti il Fe ed il Mn. [9, 10, 38] I depositi generati dalla corrosione microbiologica sono più ricchi di elementi quali S, P, Fe, Mn e Cl. Inoltre è presente un contenuto più elevato di C determinato dalla presenza della materia organica. [9,10]

BIBLIOGRAFIA

[1] Biologia Ambientale, Bollettino CISBA n.6/1994

[2] Iwona B. Beech, Cristine C. Gaylarde "Recent advances in the study of biocorrosion : an overview" Revista de Microbiologia (1999) 30:177-190

[3] Gregory B. Bixlerand, Bharat Bushan "Biofouling :lessons from nature" Philosophical Transactions of the Royal Society (2017) A360 : 2381-2417

[4] Lewandowski Z and Boltz JP, "Biofilms in water and wastewater treatment," In: Peter Wilderer (ed.) Treatise on Water Science, Oxford: Academic Press 2011 4:529–570

[5] V.Lazarova, J.Manem "Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment" Water Research, (1995) , 29: 2227-2245

[6] Hector A Videla, Liz K. Herrera "Microbiologically influenced corrosion :looking the future" International microbiology (2005) 8: 169-180

[7] Brenda J. Little, Florian Mansfeld Microbiologically Influenced Corrosion Nace International 1997 Houston Texas

[8] E. Grande "Tecniche innovative per lo studio della biocorrosione" Tesi di laurea magistrale, Politecnico di Torino settembre 2018

[9] ASM Handbook vol. 13A. Corrosion, Fundamental, Testing and Protection. Microbiologically Influenced Corrosion.

[10] ASM Handbook vol. 11. Failure analysis and Prevention. Biological Corrosion Failure.

[11] Natarajan K.A., "Biofouling and microbially influenced corrosion of stainless steel", Advanced materials research, vol. 794, 2013, pp.539-551

[12] Iwona B. Beech, Christine C. Gaylarde "Recent advances in the study of biocorrosion –an overview" Revista de microbiologia (1999) 30

:177-190
[13] Marianne Erbs, Jim Spain Microbial iron metabolism in natural environments www.mbl.edu
[14] Lee J.S. and Little B.J., "A mechanistic approach to understanding MIC by metal depositing bacteria", Nace Corrosion. August, 18, 2018. www.corrosionjournal.org
[15] Ray R.I., Lee J.S.and Little B.J., "Iron oxidizing bacteria :a review of corrosion mechanisms in fresh water and marine environmets", Nace Corrosion 2010 Conference & Expo, March, Sant'Antonio, Texas, USA
[16] Enning D., Garrelfs J. , "Corrosion of iron by sulfate reducing bacteria: new view of an old problem", Applied and environmental microbiology, vol.80, n.4, 2014, pp.1226-1236
[17] Kakooei S., "Mechanisms of microbially influenced corrosion: a review", World Applied science journal, vol.17, n.4, 2012, pp.524-531
[18] Dennis R. Enning "Bioelectrical corrosion of iron by lithotrophic sulphate reducing bacteria" PhD Bremen 2012, https://elib.suub.uni-bremen.de/edocs/00102721-1.pdf
[19] Kato S., "Microbial extracellular electron transfer and its relevance to iron corrosion", Microbial Biotechnology, 9 (2), 2016, pp.141-148
[20] Yingchao Li ,Dake Xu,Changfen Chen,Xiaogang Li, Ru Jia, Dawei Zhang, Wolfang Sand, Fuhui Wang, Tingyue Gu Anaerobic microbiologically influenced corrosion mechanisms interpreted using bioenergetics and bioelectrochemistry : a review Journal of material science and technology 34, 2018, 1713-1718
[21] F. Iacoviello, V. Di Cocco "Corrosione batterica su superfici di acciaio AISI 304 sensibilizzato" Giornate nazionali sulla corrosione e la protezione , IX edizione, 2011, Monte Porzio Catone (RM)
[22] Ahmad Abdolahi, Esah Hamzah, Zaharah Ibrahim, Shahrir Hashim, Microbially influenced corrosion of steels by Pseudomonas aeruginosa Corrosion review 2014, 32, 129-142
[23] D. Lega, C. Andenna and M. Romitelli "Microbiologically influenced corrosion: morphology of the damage, characteristics of biofilm and corrosion scale" EPERC International Conference Pressure Equipment Innovation and Safety , Rome 1-3 April 2019
[24] Iwona B. Beech, Jan Sunner "Biocorrosion : towards understanding interaction between biofilm and metals" Current opinion in biotechnology 2004, 15 : 181-186
[25] Kobrin G., Lamb S., Tuthill A.H., Avery R.E., Selby K.A., Microbiologically influenced corrosion of stainless steel by water used for cooling and hydrostatic testing. IWC-97-53 www.nickelinstitute.org
[26] L. Carpen Corrosion of stainless steel in fire protection system , 2008, report research VTT-R-01556-08, www.vtt.fi
[27] Clarke B.H., Aguilera A.M., Microbiologically influenced corrosion in fire splinker systems, Journal of fire protection engineering, January 2001, pp.955-964
[28] Hilbert L.R., Carpen L., Moller P., Fontenay F., Mathielsen T. , "Unexpected corrosion of stainless steels in low chloride water", 6-10 September, European corrosion congress 2009, Eurocorr 2009, Nice, France
[29] D.Lega, M.Romitelli " Indagine sulla corrosion localizzata di un sistema di tubazioni facenti parte di un impianto antincendio" , Safap 2018, Bologna 27-29 novembre
[30] Mohammed Al Muaisub " Metallurgical investigation of premature failures of 316L austenitic stainless steel pipes" PhD 2018, University of British Colombia, Vancouver
[31] de Damborenea J.J, Cristobal A.B., Arenas M.A., Lopez V., Conde A., "Selective dissolution of austenite in AISI 304 stainless steel by bacterial activity", Materials Letters 61, 2007, pp.821-823
[32] E. Huttunen-Saarivirta, M. Honkanen, T. Lepisto, V.T. Kuokkala,L.Koivisto, C.G.Berg Microbiologically influenced corrosion (MIC) in stainless steel heat exchanger Applied surface science 258 (2012) 6512-6526
[33] F. Elshawesh, K. Abusowa, H. Mahfud, E. Elagdel "Microbiologically influenced corrosion of type 304 austenitic stainless steel water pipe" Materials Performance 2003, 42 (9) pp 54-57
[34] Josè R. Ibars, Diego A. Moreno, Carlos Ranninger "Microbial corrosion of stainless steels" Microbiologia SEM 8 (1992) 63-75
[35] API 571 Damage mechanism affecting fixed equipment in the refining industry, Microbiologically Induced Corrosion.4.3.8
[36] Brenda J Little, Tammie L. Gerke, Jason S. Lee, "Mini review : the morphology, mineralogy and microbiology of accumulated iron products" Biofouling 2014 , 30 (8) :941-948
[37] K.R. Sreekumari, Y.Sato and Y. Kikuchi Antibacterial metals-a viable solution for bacterial attachement and microbiologically influenced corrosion" Materials Transaction vol.36 n.7 (2005) pp 1636-1645
[38] J.J. de Damborenea, A.B. Cristobal, M. A. Arenas, V. Lopez, A. Conde "Selective dissolution of austenite in AISI 304 stainless steel by bacterial activity" Materials Letters 61 (2007) 821-823
[39] B.J.Little, J.S. Lee, R.I.Ray " Diagnosing microbiologically influenced corrosion: a state of the art review " Corrosion 2006 , vol.62, issue n.11, pp 1006-1017