

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Tecniche innovative per lo studio della corrosione microbiologica



Relatori

prof.ssa Sabrina Grassini
prof. Marco Sangermano

Candidato
Eugenio Grande

SETTEMBRE 2018

Indice

1. INTRODUZIONE.....	1
1.1 Corrosione microbiologica	1
1.2 Microorganismi	1
1.2.1 Batteri solfato-riduttori.	2
1.2.2 Batteri solfato-ossidanti.....	3
1.2.3 Batteri ferro-ossidanti.....	4
1.3 Fouling.....	4
1.4 Biofilm.....	5
1.5 Attacco microbico degli SRB.....	7
1.5.1 Meccanismo di reazione	7
1.6 Protezione dalla MIC.....	8
1.6.1 Biofilm.....	8
1.7 Prove per lo studio della MIC	8
1.7.1 Cella doppia.....	9
1.8 La MIC nell'industria e i suoi danni.....	9
1.8.1 La MIC nelle torri di raffreddamento.....	9
1.8.2 La MIC negli scambiatori di calore.....	10
1.9 Obiettivo della tesi.....	11
2. MATERIALI E METODI.....	13
2.1 Materiali	13
2.1.1 Acciaio al carbonio e acciaio AISI 304	14
2.1.2 Rivestimento di resina epossidica su acciaio al carbonio.....	16
2.1.3 MFC, strumento innovativo per i processi di corrosione microbiologica	17
2.2 Metodi.....	18
2.2.1 Misure di corrente	18
2.2.2 Misure di impedenza. EIS, spettroscopia di impedenza elettrochimica	20
2.2.3 Misure di potenziale, pH e di temperatura.....	22
2.2.4 Misure al FESEM	25

3. RISULTATI.....	27
3.1 Evoluzione della corrente	27
3.1.1 Confronto misure di corrente tra AISI 304 e acciaio al carbonio	28
3.2 Discussione dei risultati dell'EIS	32
3.2.1 Confronto tra un campione di acciaio al carbonio nudo e uno rivestito con coating di resina epossidica	35
3.3 Confronto morfologia dei campioni di acciaio AISI 304 e di acciaio al carbonio.....	36
3.4 Effetto della polarizzazione.....	39
3.4.1 Evoluzione del potenziale.....	42
3.5 Valutazione misure di pH.....	43
4. CONCLUSIONI.....	46
Abbreviazioni.....	48
Lista dei simboli.....	49
Bibliografia	50
Ringraziamenti.....	54

1.INTRODUZIONE

1.1 Corrosione microbiologica

La corrosione microbiologica, nota come corrosione influenzata microbiologicamente e identificata con la sigla MIC è un fenomeno elettrochimico che si incontra spesso nelle strutture che si trovano in ambiente marino o acquoso come tubature, piattaforme, canali e pozzi subacquei [1]. Il processo richiede la presenza di tre elementi: il metallo, la soluzione elettrochimica e i microorganismi. La caratteristica peculiare della MIC, rispetto alla corrosione non influenzata da microorganismi, sta nel fatto che questi ultimi possono iniziare, agevolare o accelerare le reazioni elettrochimiche di corrosione che avvengono sulla superficie del metallo, portando alla degradazione il materiale che si trova in ambienti acquosi. La corrosione microbiologica si può presentare o in modo localizzato, sotto forma di pitting, o in modo generale, e ciò dipende dal substrato metallico che viene attaccato e dall'ambiente in cui si trova. La MIC può coprire circa il 20% dei fenomeni totali corrosivi che generano danni, ed è per questo che è oggetto di studio, anche se non ci sono ancora sufficienti valutazioni di laboratorio per illustrare il fenomeno in maniera completa. Un esempio di effetti della MIC è illustrato nella figura 1.1.

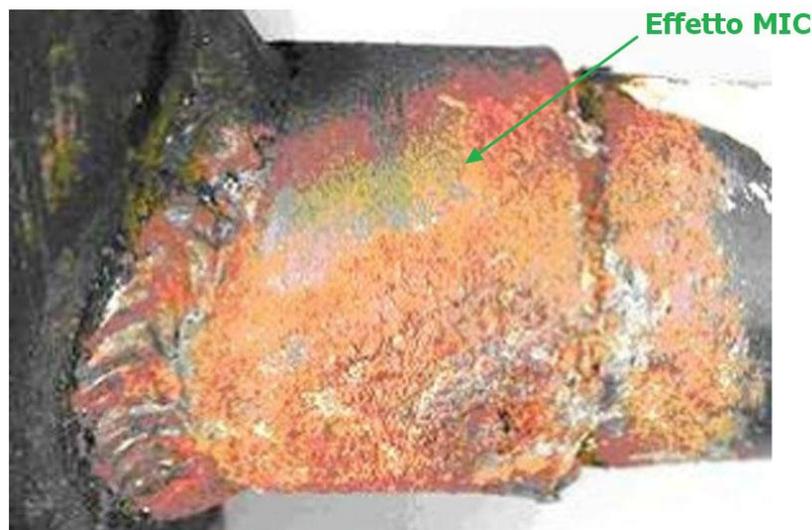


Figura 1.1 Esempio di condotta sottomarina danneggiata dalla corrosione microbiologica [2]

1.2 Microorganismi

I microorganismi coinvolti sono diversi e tra questi si trovano i batteri, i funghi e le alghe diatomee. I batteri sono comunque i maggiori responsabili della MIC e meritano, dunque, un approfondimento. Le famiglie di batteri che interessano la corrosione degli acciai al carbonio e di quelli inossidabili sono principalmente tre:

- 1) Batteri solfato-riduttori, che riducono i solfati a solfuri;
- 2) Batteri solfato-ossidanti, che ossidano i solfuri a solfati, il ferro e lo zolfo;
- 3) Batteri ferro-ossidanti, che ossidano il ferro e il manganese;

Nella tabella 1.1 sono riportati degli esempi di batteri appartenenti alle tre famiglie citate, le specie più significative e i sistemi industriali in cui si trovano.

Tabella 1.1 Le famiglie batteriche e gli ambienti in cui si trovano [3].

Famiglie batteriche	Specie batteriche	Sistemi industriali
Batteri solfato-riduttori	Desulfovibrio, Desulfomaculum	Strutture in acciaio delle navi al largo
Batteri solfato-ossidanti	Thiobacillus	Sistemi di trattamento delle acque reflue in cemento e acciaio
Batteri ferro-ossidanti	Gallionella	Tubature e serbatoi in acciaio inox

1.2.1 Batteri solfato-riduttori

I batteri solfato-riduttori sono ritenuti i più attivi nella degradazione dei metalli per la corrosione microbiologica e sono quelli studiati di più. Si tratta di batteri anaerobici, che possono crescere in ambienti come acqua e suolo dove ci sono i loro nutrienti. Praticamente si trovano in tutti gli ambienti privi di ossigeno e contenenti solfati anche in piccole quantità. I due generi di batteri solfato-riduttori più importanti sono il *Desulfovibrio* e il *Desulfomaculum* [4]. I microorganismi appartenenti al primo genere hanno una temperatura ottimale di sviluppo tra i 25°C e i 37°C mentre quelli del secondo sono termofili, ed hanno una temperatura ottimale di crescita tra i 40°C e i 60°C. Pur essendo anaerobi i batteri solfato-riduttori possono crescere anche in presenza di ossigeno, se presente in quantità estremamente basse. Il meccanismo di corrosione dei batteri solfato-riduttori è piuttosto complesso. Sono stati discussi diversi meccanismi di reazione, basati su analisi elettrochimiche e cinetiche di processo. Il primo modello fu elaborato da Von Wolzogen e Van der Vlugt nel 1943, ed illustra in maniera abbastanza completa come può avvenire il fenomeno di MIC promosso dai batteri solfato-riduttori. Esso prevede le seguenti reazioni [4]:

1. $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (anodo)
2. $2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (catodo)
3. $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ (azione batterica: riduzione del solfato)
4. $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}$ (anodo)
5. $3\text{Fe}^{2+} + 6\text{OH}^- \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_2$ (anodo).

Tale meccanismo può essere rappresentato nello schema in figura 1.2

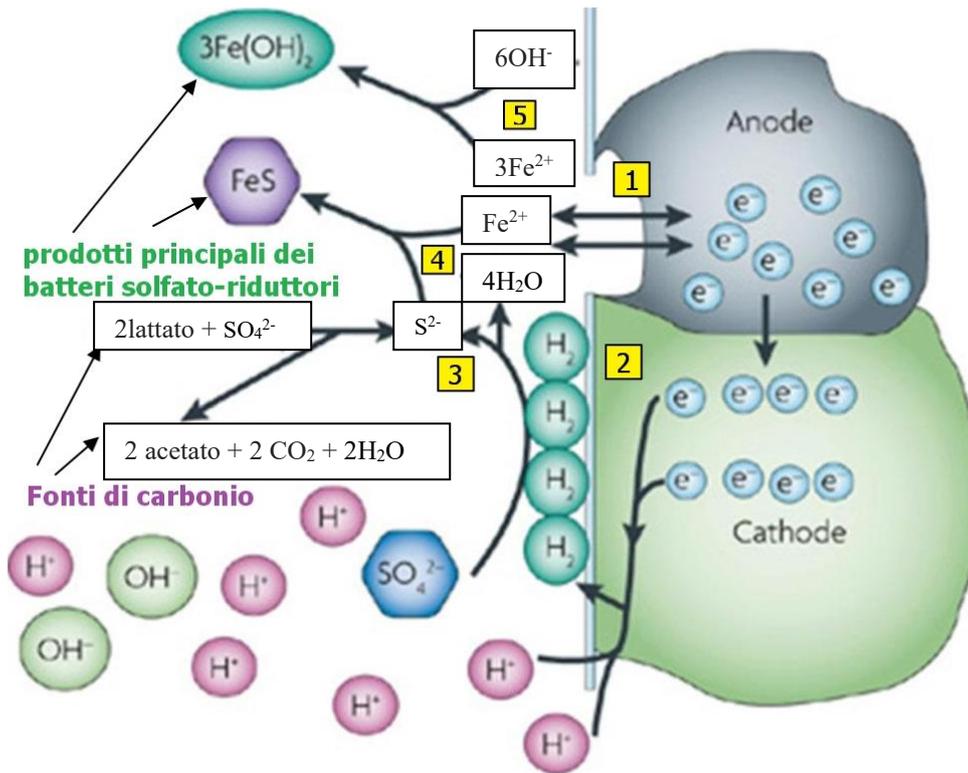


Figura 1.2 Meccanismo di reazione dei batteri solfato-riduttori [5]

1.2.1 Batteri solfato-ossidanti

I batteri solfato-ossidanti possono essere sia aerobici che anaerobici. Tra le diverse specie di questi batteri la più importante è quella del Thiobacillus, la quale sopravvive a valori di pH particolarmente bassi (l'optimum si ha a pH = 2,5). I batteri solfato-ossidanti, così come i solfato-riduttori, inoltre, svolgono un ruolo importante nel ciclo naturale dello zolfo, riportato in figura 1.3.

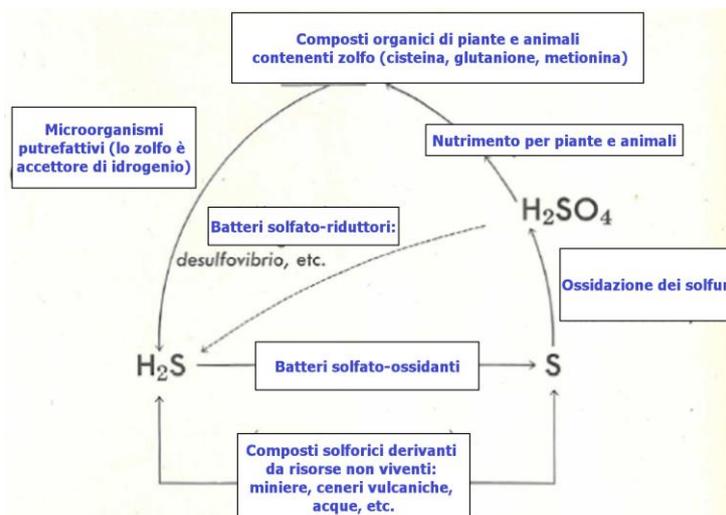
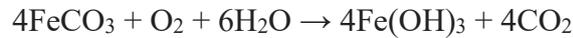


Figura 1.3 Ciclo dello zolfo regolato dai batteri solfato-riduttori e solfato-ossidanti [4]

1.2.3 Batteri ferro-ossidanti

I batteri ferro-ossidanti, invece, hanno la capacità di ossidare il ferro dallo stato ferroso a quello ferritico. Il meccanismo di reazione più importante è il seguente:



Da questa reazione si può vedere che l'azione dei batteri ferro-ossidanti ha portato alla precipitazione di idrossido ferritico che ricopre la superficie metallica con uno strato melmoso. Sono batteri aerobici, ma che necessitano di una bassa concentrazione di ossigeno (< 0,5 ppm). Questi microorganismi possono vivere soprattutto in ambienti acquatici e la loro presenza può essere individuata da una colorazione torbida dell'acqua (marrone, ruggine) e da un odore sgradevole [4].

L'immagine 1.4 illustra l'effetto dei ferrobatteri in un corso d'acqua.



Figura 1.4 Effetto di ferrobatteri in un corso d'acqua

1.3 Fouling

Il termine fouling significa incrostazione, e si riferisce all'accumulo e al deposito di materiale solido presente nel fluido sulla superficie di un altro solido. Il fouling può essere di due tipi:

- 1) Fouling inorganico, che è l'incrostazione dovuta alla presenza di sabbia, fango, argilla, polvere, prodotti di corrosione e in generale sostanze non viventi.
- 2) Fouling organico, che deriva dall'accumulo di sostanze organiche e viventi, ed è perciò detto biofouling.

Il fouling organico può essere distinto in macrofouling, se le sostanze che generano l'incrostazione sono visibili ad occhio nudo, cioè mitili, molluschi, conchiglie e alghe o microfouling, che è costituito da microorganismi.

La presenza del fouling può causare diversi problemi agli impianti e alle strutture che ne vengono a contatto. Tra questi si hanno: la promozione di forme di corrosione localizzata e in particolare di corrosione microbiologica, la formazione di nuovi depositi di fouling in ambienti limitrofi, la riduzione del flusso di acqua che scorre nelle tubazioni e la perdita di

efficienza di scambio termico nel caso di incrostazioni dei microorganismi all'interno dell'apparecchiatura, che fungono da strato isolante. Per quanto riguarda i fattori che influenzano la crescita e la comparsa del fouling, essi sono: la temperatura dell'acqua, il cui aumento favorisce la formazione di fouling, la velocità di flusso, in quanto più è bassa, più è facilitato il deposito di sostanze organiche e la presenza di microorganismi, i quali si possono unire, formando così una pellicola batterica, detta biofilm, sulla superficie del solido [6]. Dal punto di vista della corrosione microbiologica, è fondamentale il ruolo del microfouling e del biofilm ad esso associato, la cui trattazione verrà fatta di seguito.

Nella figura 1.5 è riportato un esempio di biofouling sul fondo di un'imbarcazione.



Figura 1.5 Biofouling sviluppato sullo scafo di un'imbarcazione

1.4 Biofilm

Il biofilm è definito secondo la nomenclatura IUPAC come un aggregato di microorganismi che si trovano inseriti in una matrice polimerica extracellulare prodotta da loro stessi. Lo strato di biofilm si forma quando le cellule dei microorganismi si attaccano tra di loro ed aderiscono anche ad una superficie. La matrice polimerica, che è di tipo polisaccaridico ed ha un aspetto gelatinoso, è importante per l'integrità della struttura del biofilm. Una volta che il biofilm aderisce ad una superficie solida, svolge diverse funzioni all'interno dell'ambiente in cui si trova. Ad esempio grazie alla matrice extracellulare, esso è in grado di ancorare a sé altri microorganismi che da soli non riescono ad attaccarsi alla superficie solida ed inoltre, può catturare i nutrienti presenti nel bulk della soluzione in cui è inserito, in modo da renderli disponibili ai batteri. La formazione di biofilm inizia con l'adesione di microrganismi liberamente fluttuanti a una superficie solida tramite legami deboli, come le forze di Van der Waals. I primi microorganismi uniti facilitano l'arrivo di altre cellule mettendo a disposizione diversi siti di adesione cellulare e iniziano a costruire la matrice che permetterà l'integrità del biofilm. Una volta che la colonizzazione ha avuto inizio il biofilm cresce tramite divisioni cellulari e integrazione di batteri esterni, anche di altre specie. Si pensa che questa capacità di attirare altri microorganismi sia dovuta all'idrofobicità dei batteri che hanno colonizzato per primi la superficie. I biofilm si trovano, per lo più, su substrati solidi sommersi o esposti a soluzioni acquose, e consiste, in genere, di molte specie microbiche diverse fra loro, creando così un consorzio batterico, che è più frequente di un biofilm composto da singole specie, che si ha solo in determinate situazioni. I batteri che vivono su un biofilm hanno proprietà.

significativamente differenti da quelli delle stesse specie che fluttuano nella soluzione intorno, poiché l'ambiente denso e protetto del film permette loro di cooperare e interagire in varie modalità. La struttura che si ha, permette così una maggior protezione da detergenti e antibiotici, dato che la matrice extracellulare e lo strato esterno microbico riparano la parte interna della comunità batterica. Ricapitolando, le proprietà del biofilm possono essere riassunte nei seguenti punti:

- 1) Adesione a superfici solide;
- 2) Eterogeneità della struttura della colonia batterica;
- 3) Interazione biologica complessa;
- 4) Formazione di matrice extracellulare polimerica di tipo polisaccaridico [7].

La figura 1.6 illustra il meccanismo di crescita dello strato microbico su una superficie, mentre la figura 1.7 mostra l'aspetto del biofilm di una comunità batterica al microscopio elettronico.

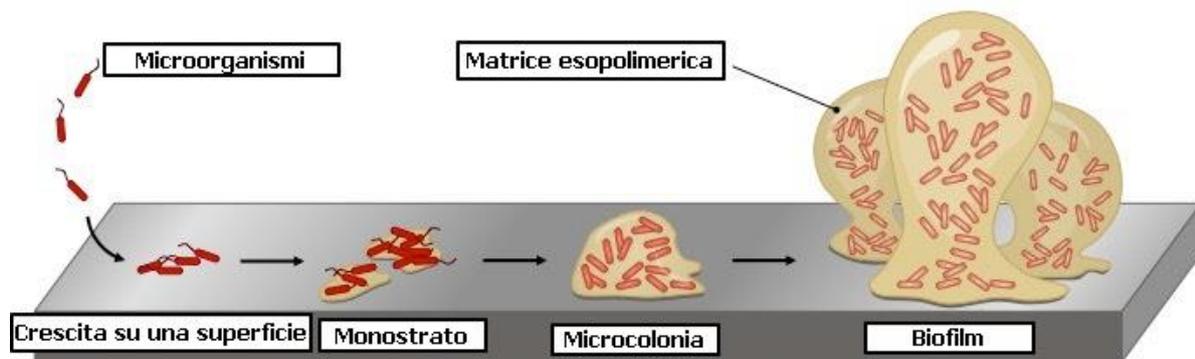


Figura 1.6 Fasi di sviluppo di un biofilm su una superficie

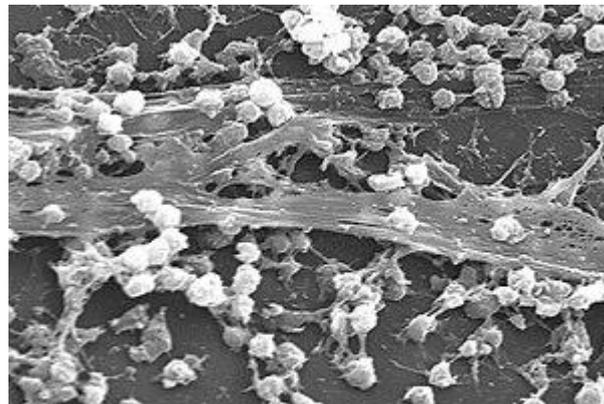


Immagine al SEM di un biofilm di Staphylococcus Aureus

Figura 1.7 Immagine al SEM di un biofilm di una colonia batterica si Staphylococcus auerus

Il biofilm è legato ai meccanismi di corrosione, poiché se si sviluppa su una superficie metallica, può portare alla formazione di vari microambienti diversi tra loro, cosicché le varie colonie batteriche possono produrre differenze di potenziale sui diversi punti della superficie. Un'altra causa della corrosione è indotta dalla copertura non uniforme del biofilm sulla superficie, che fornisce ugualmente una differenza di potenziale tra l'area coperta dallo strato microbiologico e quella scoperta.

1.5 Attacco microbico degli SRB

Gli effetti corrosivi dei batteri su una superficie metallica sono dovuti alla rimozione degli elettroni, con conseguente formazione dei prodotti di corrosione, attraverso una serie di azioni, quali: l'attacco chimico dei prodotti metabolici (solfuri, acido solforico e acidi organici), la depolarizzazione catodica associata alla crescita dei microorganismi anaerobici, la rimozione di inibitori della corrosione e di rivestimenti protettivi e la variazione del potenziale, dell'ossigeno, del pH e della concentrazione salina della soluzione (tutti fattori che contribuiscono alla formazione di celle elettrochimiche locali).

1.5.1 Meccanismi di reazione

Per quanto riguarda i meccanismi di reazione, si è già fatto riferimento in precedenza all'azione dei batteri solfato-riduttori (SRB), i microorganismi più coinvolti nella MIC.

A fronte della complessità del fenomeno sono stati elaborati due meccanismi di reazione, la depolarizzazione catodica [8], le cui reazioni sono esposte in tabella 1.2 e la depolarizzazione anodica [9], schematizzata in tabella 1.3.

Tabella 1.2 Meccanismo di corrosione dei batteri solfato-riduttori: depolarizzazione catodica

Reazioni	
1. Reazione anodica	$4\text{Fe} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{e}^-$
2. Dissociazione dell'acqua	$8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{H}^+ + 8\text{OH}^-$
3. Reazione catodica	$8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}_2$
4. Ossidazione dell'idrogeno	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$
5. Precipitazione – Depolarizzazione catodica	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + 2\text{H}^+$
6. Precipitazione	$3\text{Fe}^{2+} + 6\text{OH}^- \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_2$
7. Reazione totale	$4\text{Fe} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{FeS} + 2\text{OH}^-$

Tabella 1.3 Meccanismo di corrosione dei batteri solfato-riduttori: depolarizzazione anodica

Reazioni	
1. Reazione anodica	$4\text{Fe} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{e}^-$
2. Dissociazione dell'acqua	$8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{H}^+ + 8\text{OH}^-$
3. Reazione catodica	$8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}_2$
4. Depolarizzazione anodica	$3\text{Fe}^{2+} + 6\text{OH}^- \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_2$
5. Ossidazione dell'idrogeno	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$
6. Dissociazione dell'acido solfidrico	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^{2-} + 2\text{H}^+$
7. Depolarizzazione anodica	$\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}$
8. Reazione totale	$4\text{Fe} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{FeS} + 2\text{OH}^-$

1.6 Protezione dalla MIC

I trattamenti contro la corrosione microbiologica sono vari e tra questi si trovano:

- 1) L'uso di sostanze biocide in dosaggio controllato;
- 2) L'uso di rivestimenti polimerici sintetici non biodegradabili e di vernici che contengono sali, che sono inibitori dei fenomeni corrosivi (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+});
- 3) Trattamenti meccanici, che prevedono l'utilizzo di raschiatori o palline rotanti che hanno il compito di rimuovere meccanicamente i depositi microbici aderenti alle pareti interne di una struttura;
- 4) Controllo delle condizioni ambientali e chimico-fisiche in modo da non favorire la crescita dei microorganismi.

1.6.1 Biocidi

I prodotti più utilizzati per il contrasto alla MIC, sono i biocidi. Si tratta di sostanze chimiche che uccidono i batteri o ne impediscono la crescita. I biocidi impiegati in questo campo, devono essere non tossici, non volatili, non reattivi verso i metalli e le superfici attaccate dal biofouling, efficaci per varie specie microbiche ed economici. Essi si possono suddividere in due grandi classi:

- 1) Biocidi ossidanti: ossidano il citoplasma cellulare dei microorganismi, portandoli alla morte. Si tratta di sostanze instabili e pericolose che possono attaccare non solo i microbi ma anche altre specie chimiche presenti in soluzione, compromettendo la loro azione protettiva. Tra questi, bisogna ricordare soprattutto quelli a base di cloro, ma anche quelli a base di bromo, di acqua ossigenata e di ozono.
- 2) Biocidi antiossidanti: sono più selettivi e complessi dei primi. Reagiscono molto lentamente e generalmente si applicano solo quando è insufficiente l'utilizzo dei biocidi primari. Anche essi possono interagire, in modo indesiderato, con altri elementi della soluzione acquosa. Tra i biocidi antiossidanti è possibile annoverare i sali di ammonio quaternari, i sali di rame e il metilene tiocianato.

1.7 Prove per lo studio della MIC

Le prove comunemente applicate nello studio della MIC, possono essere suddivise in due gruppi: i test sul campo e le prove di laboratorio. Nel primo caso, i materiali sono testati direttamente nell'ambiente del loro impiego, e questo fornisce il vantaggio di avere risultati che sono subito applicabili al sistema preso in esame. D'altro canto, è necessario molto tempo per effettuare le prove, e risulta difficile osservare gli effetti dovuti ai singoli parametri durante il periodo dei test. Per quanto riguarda le prove di laboratorio, invece, si può dire che si tratta soprattutto di metodi elettrochimici, come monitorare l'OCP di un metallo, la spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS), la resistenza alla polarizzazione e l'analisi al rumore elettrochimica (ENA). Lo svantaggio principale di questi test sta nella difficoltà che si ha nell'effettuare delle prove accelerate. Inoltre, nell'attuazione di questi test, bisogna

considerare che è importante non alterare l'attività microbica dei batteri che compiono la corrosione microbiologica, altrimenti si può giungere a delle conclusioni sbagliate.

1.7.1 Cella doppia

Nonostante la MIC sia un problema di grande rilevanza, c'è una mancanza di metodologie specificatamente utilizzate per monitorare il fenomeno. Tra queste, la più importante, è la tecnica della cella doppia, elaborata da Little. Essa prevede che due campioni dello stesso materiale siano immersi in due celle elettrochimiche diverse, separate da una membrana e connesse ad un amperometro, senza resistenze. A questo punto, vengono aggiunti i batteri in una delle due celle e si controlla la corrente tra i due scompartimenti per vedere gli effetti della MIC sul materiale che ne viene a contatto rispetto al materiale posto in ambiente sterile. Questa tecnica, tuttavia, è stata raramente riproposta, probabilmente per la difficoltà della realizzazione della prova [10] [11].

1.8 La MIC nell'industria e i suoi danni

La corrosione microbiologica è un attacco molto diffuso che può causare diversi danni nei settori della produzione, nel trasporto, nello stoccaggio, nei sistemi antincendio e nei circuiti di raffreddamento. Circa la metà dei casi di corrosione che hanno luogo nelle tubature interrate nella pianura padana, hanno tale origine. Importanti sono anche i casi di sviluppo di microbiologico nelle acque, che causano intasamento delle linee, provocando non pochi disservizi all'interno di un impianto. Bisogna fare attenzione in particolar modo all'aggiunta delle sostanze antigelo (come glicole propilenico), le quali sono una notevole fonte di nutrimento ai microorganismi aumentandone la proliferazione. Risulta necessario, dunque, analizzare con periodicità le caratteristiche chimico-fisiche della biomassa presente nel sistema, adottando opportune correzioni degli additivi necessari. Nel caso in cui il problema della crescita dei microorganismi risulti fuori controllo, è opportuno fermare l'impianto ed effettuare delle operazioni di bonifica. Le apparecchiature, che risentono di più del fenomeno della MIC, sono le torri di raffreddamento e gli scambiatori di calore.

1.8.1 La MIC nelle torri di raffreddamento

La torre di raffreddamento è un dispositivo in cui l'acqua scorre, sottoforma di goccioline, in controcorrente rispetto all'aria dell'atmosfera, raffreddandosi. Nella parte superiore della torre si ha un sistema di distribuzione, che ha il compito di spargere l'acqua che viene alimentata alla torre, e che si trova a diretto contatto con la luce del sole. Questa posizione del distributore risulta favorevole per la crescita di alghe e di batteri solfato-riduttori, che possono corrodere le assi dell'apparecchiatura. Anche nella parte inferiore della torre si possono trovare diverse specie microbiche, per via del contatto con l'acqua, con la presenza delle alghe, che forniscono il nutrimento organico indispensabile ai batteri. Le torri realizzate in cemento, inoltre, risultano notevolmente attaccate anche dai batteri solfato-ossidanti.

La figura 1.11 mostra un attacco microbico sul sistema di dispersione dell'acqua di una torre di raffreddamento.



Biofilm in una torre di raffreddamento

Figura 1.11 Biofilm in una torre di raffreddamento con formazione di alghe

1.8.2 La MIC negli scambiatori di calore

Anche gli scambiatori di calore sono soggetti a MIC. In particolare, si distinguono fenomeni di corrosione standard nelle zone dove il regime fluidodinamico è turbolento, e quindi i microorganismi riscontrano più difficoltà a svilupparsi, mentre, laddove il regime è laminare si hanno fenomeni di MIC. Ciò è dovuto alla formazione di un deposito melmoso di materiale organico, grazie al quale i batteri possono crescere e vivere. Si possono trovare sia situazioni di MIC in anaerobiosi, sia in aerobiosi, e tutti i materiali metallici possono essere attaccati. La soluzione migliore, in questi casi, risulta sempre essere l'utilizzo di biocidi [12].

La figura 1.12. mostra un attacco microbico a livello delle tubazioni di uno scambiatore di calore.



Biofilm sulle tubature di uno scambiatore

Figura 1.12 Attacco microbico in uno scambiatore di calore

1.9 Obiettivo della tesi

Lo scopo di questo lavoro di tesi è la presentazione di una nuova tecnica innovativa per la valutazione della corrosione microbiologica, discutendo i risultati e le informazioni che sono stati ottenuti. Nel capitolo 1, si fa un'introduzione generale sul fenomeno della corrosione microbiologica, presentando il processo, le sue caratteristiche, i problemi che ne possono derivare, i meccanismi di reazione, i metodi per contrastarlo e le tecniche finora elaborate per stimarne gli effetti. Nel capitolo 2, si espongono i materiali e gli strumenti impiegati, presentando in dettaglio i metodi sperimentali adottati nel lavoro di tesi eseguito. Nel capitolo 3, si discutono i risultati delle prove ottenute in laboratorio per quanto riguarda la differenza di resistenza alla MIC tra un acciaio al carbonio e un acciaio inox, l'efficacia di un coating di resina epossidica disposto su una superficie di acciaio al carbonio, e la differenza di effetti della MIC tra un campione immerso in soluzione microbiologica e uno inserito in una MFC. Nel capitolo 4 si riportano le conclusioni a seguito dei risultati conseguiti, e suggerimenti per studi futuri.

2. MATERIALI E METODI

2.1 Materiali

In questa sezione, sono stati esaminati i diversi materiali utilizzati per verificare l'impatto della MIC su di essi. I campioni analizzati sono stati: acciaio inox, acciaio al carbonio e acciaio al carbonio rivestito con un coating di resina epossidica. Essi sono stati inseriti in una fuel cell microbologica a camera singola, su cui sono state effettuate diverse misure, approfondite in seguito.

2.1.1 Acciaio al carbonio e acciaio AISI 304

Gli acciai utilizzati sono stati acciaio inox e acciaio al carbonio. L'acciaio inox e l'acciaio al carbonio hanno una diversa composizione e quindi hanno anche una risposta differente ai fenomeni corrosivi, dato che il primo ha una resistenza maggiore rispetto al secondo. La tabella 2.1 mostra le caratteristiche dell'acciaio al carbonio, mentre, la tabella 2.2 riporta quelle dell'acciaio inox.

Tabella 2.1 Proprietà acciaio al carbonio

ACCIAIO AL CARBONIO				
Q-Panel				
Elementi	C	Cr	Ni	Mn
Percentuale in peso Wt %	0,37-0,44	max. 0,4	max. 0,4	0,5-0,8

Tabella 2.2 Proprietà acciaio inossidabile

ACCIAIO INOX				
AISI 304				
Elementi	C	Cr	Ni	Mn
Percentuale in peso Wt %	max. 0.08	18-20	8-10,5	max. 2

Tutti i metalli analizzati sono stati tagliati al fine di avere la dimensione di 10 x 10 mm. Questi sono stati poi inglobati a freddo in una resina acrilica, e infine lucidati con carta abrasiva 2000. L'immagine 2.1 mostra il campione preparato e pronto prima delle prove di MIC.

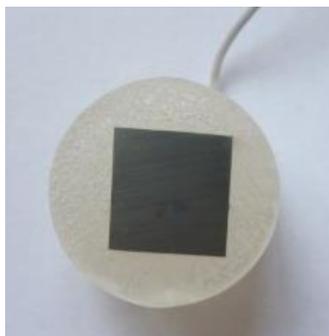


Figura 2.1 Campione di acciaio, tagliato, lucidato e inglobato in resina.

2.1.2 Rivestimento di resina epossidica su acciaio al carbonio

Un discorso a parte, merita il campione rivestito di resina epossidica. In questo caso, prima dell'inglobamento, il metallo deve essere rivestito dal coating. Per far questo si è adottata una procedura, composta da vari passaggi. Innanzi tutto, i campioni di metallo, dopo essere stati tagliati, sono stati sonicati per un tempo di circa 20 minuti, per eliminare eventuali residui disposti sulla superficie da ricoprire. Successivamente è stato preparato il coating per il rivestimento del materiale. Gli ingredienti con cui è stato prodotto sono: la resina epossidica, per il 96% in peso e il fotoiniziatore Irgacure 250, per il 4% in peso. L'aggiunta del fotoiniziatore risulta necessaria per l'avvio della fotopolimerizzazione e quindi per l'adesione del coating alla superficie del substrato. Le immagini 2.2 e 2.3, rappresentano le formule delle sostanze citate [13].

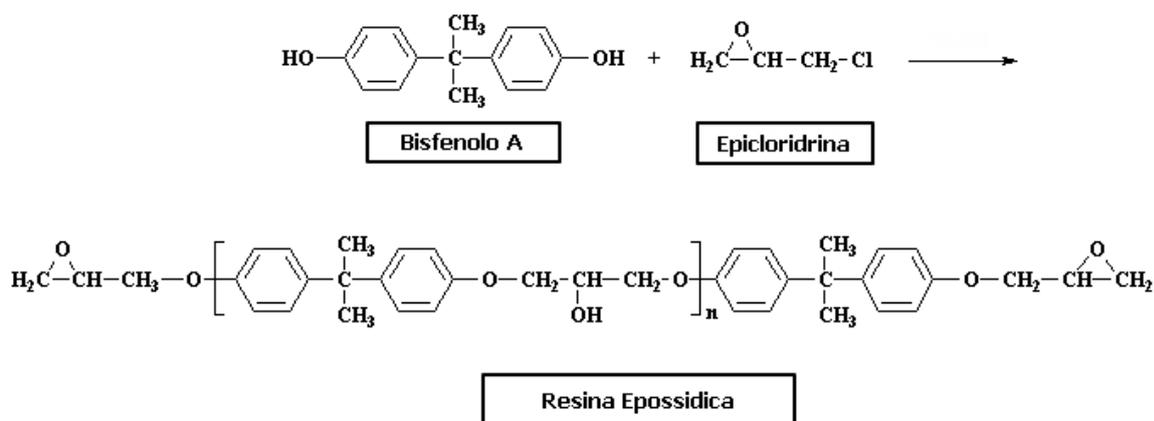


Figura 2.2 Sintesi della resina epossidica a partire da Bisfenolo A ed Epicloridrina

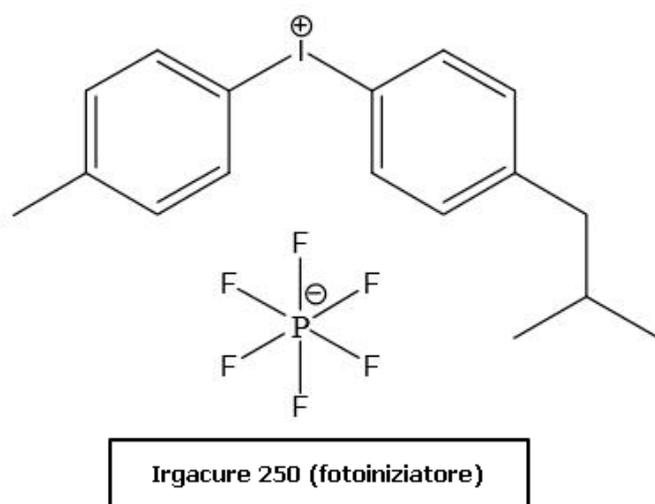


Figura 2.3 Fotoiniziatore Irgacure 250

Una volta preparato il coating per il rivestimento, questo deve essere distribuito sulla superficie del metallo, e per far questo, viene utilizzata una sbarra stendifilm da 10 μm. Lo

strato viene disposto prima trasladando la sbarra sul pezzo e poi ruotandola. L'immagine 2.4, mostra uno schema relativo a tale operazione.

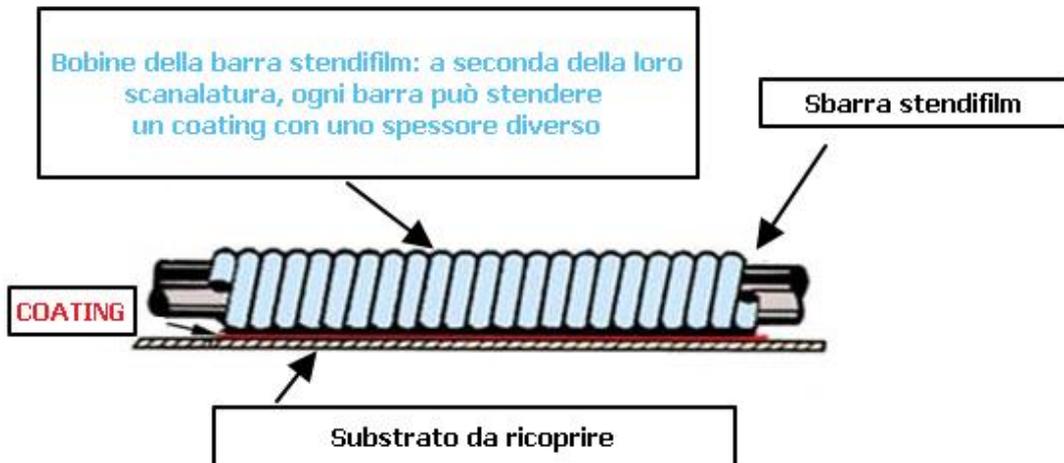


Figura 2.4 Schema di una barra stendifilm

Infine, dopo aver preparato il campione con lo strato di epossidica risulta necessario inserirlo in una lampada UV, per far avvenire la fotopolimerizzazione e permettere l'adesione del film epossidico all'acciaio [14]. La figura 2.5 mostra lo strumento utilizzato in questa fase. Il coating è stato poi saldato definitivamente sulla superficie metallica.

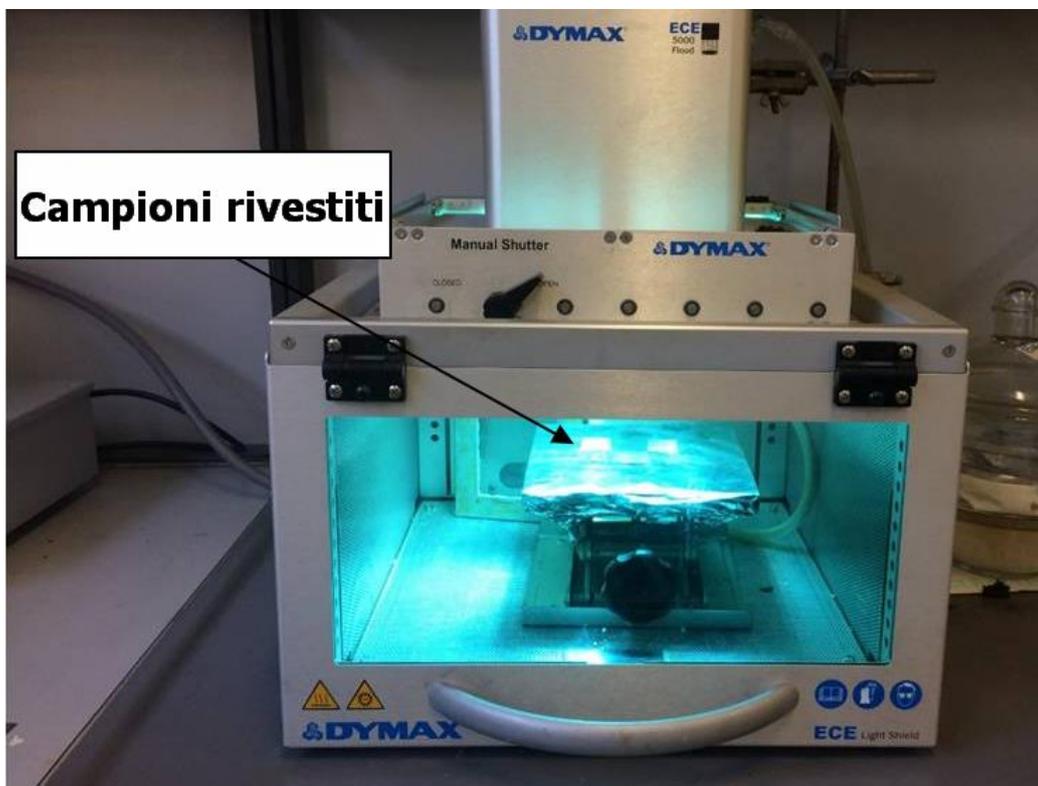


Figura 2.5 Campioni ricoperti di resina epossidica esposti al processo di fotopolimerizzazione

2.1.3 MFC, strumento innovativo per i processi di corrosione microbiologica

Negli ultimi anni, gli studi e le conoscenze acquisite sulle interazioni tra batteri e metalli hanno condotto la ricerca all'utilizzo delle fuel cells microbiologiche (MFC), che sono strumenti innovativi capaci di convertire materiale organico in energia, grazie all'attività dei batteri presenti. In realtà, i processi coinvolti di trasferimento degli elettroni da e verso gli elettrodi, che stanno alla base del funzionamento di una MFC, sono gli stessi responsabili dei processi di corrosione standard [15] [16]. Nel caso di una MFC a due camere, il sistema è simile a quello proposto della cella doppia, ma i batteri sono aggiunti in entrambe le camere della fuel cell, che si trovano, una in condizioni anaerobiche e l'altra in condizioni aerobiche. In questo modo, si avrà un aumento della corrente, generato dalla differenza di potenziale dovuta ai diversi biofilm che cresceranno sui metalli nelle due camere, e il meccanismo di corrosione microbiologica potrà essere studiato sia nel caso anaerobico che in quello aerobico. La figura 2.6 mostra uno schema di una MFC a doppia camera.

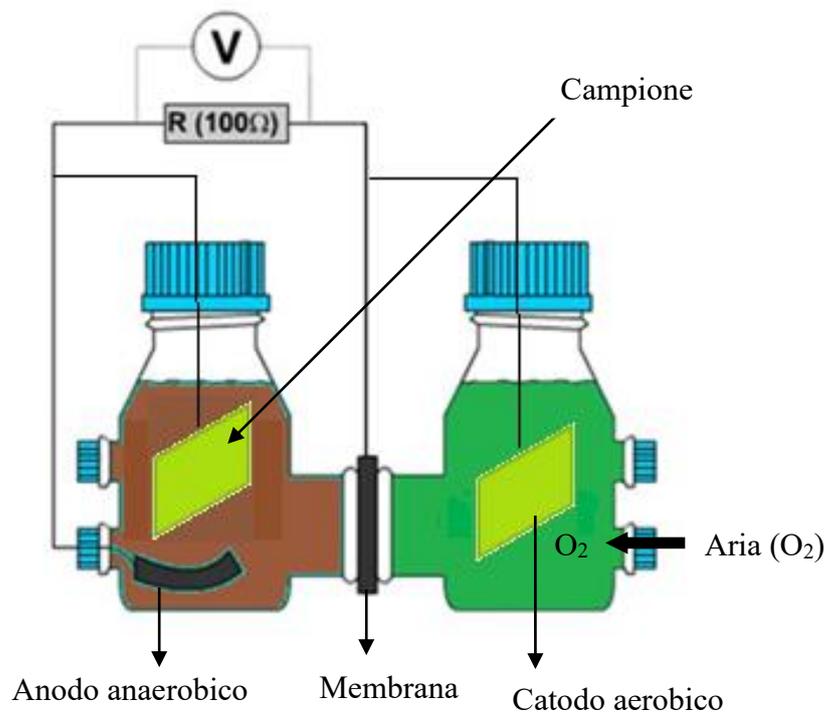


Figura 2.6 Schema di una MFC a doppia camera [17]

Nel lavoro di questa tesi, si fa riferimento a una fuel cell microbiologica a singola camera, indicata dalla sigla SCMFC. In questo caso, la parte aerobica è costituita dal catodo che è a contatto con l'aria e il campione risulta immerso nella soluzione elettrolitica in condizione di anaerobiosi, come l'anodo. Appena i batteri si depositano sulla superficie del campione metallico, è possibile osservare la crescita della corrente, che si stabilisce tra il catodo e il campione, evidenziando il ruolo del biofilm nel processo [17].

Lo schema della SCMFC, è rappresentato nella figura 2.7.

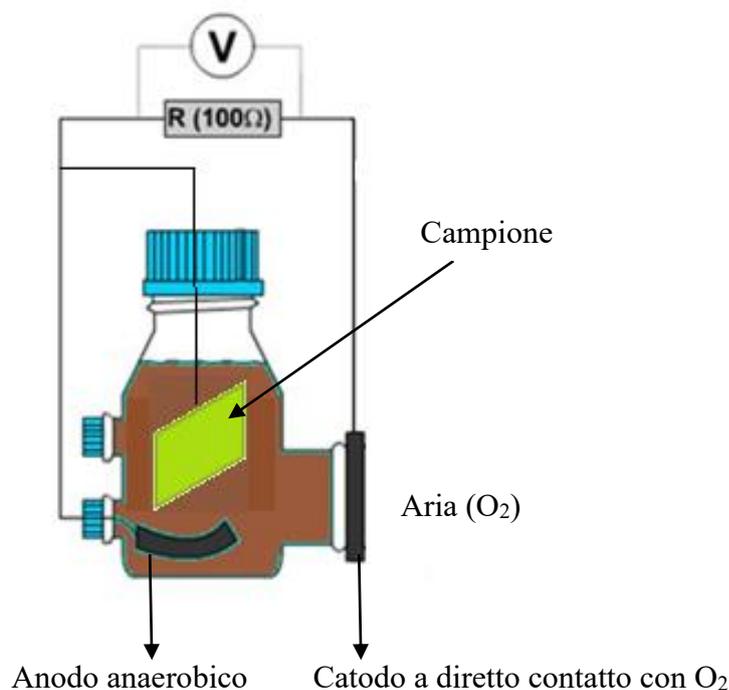


Figura 2.7 Schema di una SCMFC, fuel cell microbiologica a singola camera [18]

Si tratta di una cella in vetro Pyrex, di 0,125 L di volume, riempita con una soluzione elettrolitica contenente l'inoculo batterico. Per quanto riguarda gli elettrodi, il catodo risulta a diretto contatto con l'aria, e funziona in condizioni prevalentemente aerobiche, mentre, l'anodo è completamente immerso in soluzione e perciò non esposto all'aria, lavorando in condizioni anaerobiche. In questo modo, i due elettrodi, a circuito aperto, stabiliscono una differenza di potenziale di circa 400 mV. Gli elettrodi sono in tessuto di carbonio, con l'anodo che ha forma circolare e una superficie di 5 cm², mentre il catodo ha forma quadrata e una superficie di 25 cm² [19]. La parte batterica del processo deriva dal fango di un impianto di depurazione delle acque reflue, in modo da fornire una grande varietà di specie batteriche ed effettuare le prove di corrosione in un ambiente che riproduce delle condizioni reali. Nella cella, i segnali di corrente e potenziale dipendono dall'elettro-attività dei batteri che si trovano sugli elettrodi. In particolare, i batteri della zona anodica, e quindi anaerobica, producono segnali di corrente e potenziale, che sono legati all'ossidazione dei composti organici disponibili e alla loro biodegradazione, producendo così, un segnale di tipo elettrico in uscita. Gli elettroni, che si ottengono da questi processi, vengono trasferiti al catodo connesso con l'aria, dove l'ossigeno è l'ultimo accettore di elettroni, dopo diverse reazioni redox elettrochimiche [20]. Nel caso studiato in questa tesi, si aggiunge nella MFC un terzo elettrodo, ovvero, il campione metallico, di cui bisogna studiare la risposta alla corrosione microbiologica. Come fonte di carbonio, per il nutrimento dei microorganismi, è utilizzato l'acetato di sodio, il quale viene aggiunto alla soluzione quando la corrente che si stabilisce tra anodo e catodo scende di più del 15% rispetto al suo valore iniziale. La concentrazione che deve essere raggiunta dopo ogni aggiunta di acetato è di 3 g/L, che consente una condizione stabile per almeno 6 giorni, prima di una prossima aggiunta [15]. Le celle vengono mantenute alla temperatura di circa 30±3°C, per sfruttare al meglio l'azione microbica. Queste considerazioni sono importanti, poiché, per studiare l'effetto corrosivo dei microorganismi sui metalli, è necessario che vengano assicurate le condizioni di elevata attività batterica, pur non essendo di interesse la potenza fornita dalla MFC. La tabella 2.3, riassume le proprietà della MFC inserita nel sistema di misura.

Tabella 2.3 Parametri e caratteristiche MFC

Caratteristiche MFC	
Catodo	Condizioni AEROBICHE
Anodo	Condizioni ANAEROBICHE
Campione	Condizioni ANAEROBICHE
Elettrolita	FANGHI di ACQUE REFLUE + ACETATO DI SODIO (3 g/L)
Temperatura	30 ± 3 ° C

La tabella 2.4, invece, illustra alcune proprietà della soluzione elettrolitica, derivante dalle acque reflue degli impianti dell'azienda Nosedo.

Tabella 2.4 Parametri caratterizzanti della soluzione elettrolitica utilizzata nelle prove [21]

Acque Reflue Impianti NOSEDO	
Parametri	Concentrazione (mg/L)
COD (Domanda Chimica di Ossigeno)	300 ± 50
BOD (Domanda Biologica di Ossigeno)	180 ± 50
NH ₄ ⁺	20 ± 5
N	30 ± 4
P	3,5 ± 0,5
Cl ⁻	75 ± 15
SO ₄ ²⁻	75 ± 15
Solidi sospesi totali	200 ± 50
Tensioattivi	10 ± 3,5

2.2 Metodi

In questa sezione, si approfondisce il discorso riguardante le metodologie applicate per condurre tutte le misure necessarie per elaborare una valutazione delle conseguenze della corrosione microbiologica sui metalli studiati. Le misure effettuate sono: misure di corrente, misure di impedenza, misure di pH, misure di potenziale e misure di temperatura. Oltre a queste misure, è importante sottolineare l'utilizzo di un microscopio FESEM, per l'osservazione della crescita della biomassa sui campioni.

2.2.1 Misure di corrente

La misura di corrente, viene effettuata grazie a un sistema, composto da più unità, che è rappresentato da uno schema riportato in figura 2.8.

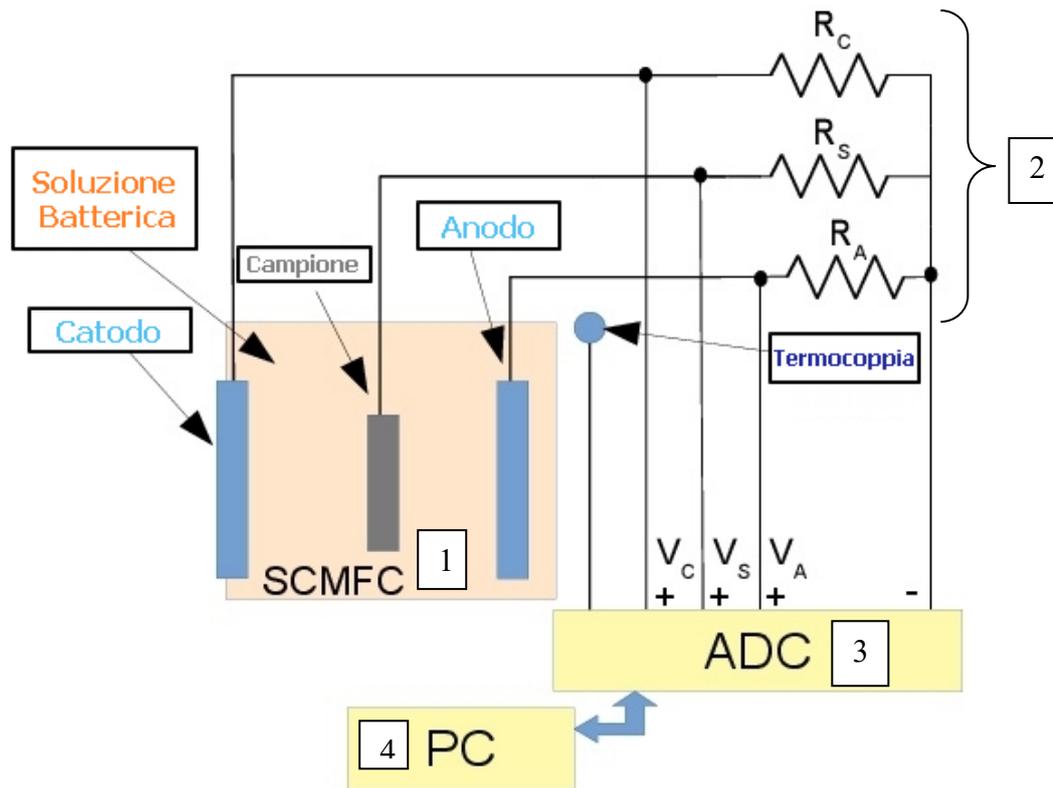


Figura 2.8 Diagramma a blocchi del sistema di misura della corrente [22]

Dal diagramma a blocchi del sistema di misura, si capisce come è stata monitorata l'evoluzione dei fenomeni corrosivi in presenza di batteri elettro-attivi. Esso è composto da:

- 1) Una SCMFC, la cella con anodo, catodo, campione e soluzione elettrolitica batterica, illustrata nel paragrafo precedente;
- 2) Un set di tre resistenze, R_A , R_C , R_S , che sono impiegate per seguire l'evoluzione della corrente. I valori di queste resistenze sono scelti per massimizzare la potenza della cella;
- 3) Una scheda di acquisizione digitale, denominata nel diagramma come ADC, che è stata impiegata per misurare la caduta di potenziale sui resistori, e quindi seguire l'andamento della corrente. Per effettuare queste rilevazioni oltre alla ADC, potevano essere usati in alternativa dei microcontrollori. Sebbene quest'ultima soluzione presenti dei vantaggi economici, il sistema di acquisizione digitale risulta più adatto e versatile per la progettazione del sistema intero. Questo dispositivo è commercialmente definito come NI USB6216 [22].
- 4) Un PC, che è utilizzato sia per raccogliere i dati e le misure, sia per gestire il sistema, in aiuto al blocco dell'ADC.

Definendo dunque la corrente che scorre dal campione come I_S , quella che scorre dall'anodo come I_A , e quella che scorre verso il catodo come I_C , i loro valori si possono calcolare tramite la prima legge di Ohm, la cui formulazione è espressa nelle equazioni 2.1,2.2,2.3.

$$I_S = \frac{V_S}{R_S} \quad (2.1)$$

$$I_A = \frac{V_A}{R_A} \quad (2.2)$$

$$I_C = \frac{V_C}{R_C} \quad (2.3)$$

Dove V_S , V_A e V_C sono le cadute di potenziale rispettivamente di campione, anodo e catodo, relative ai resistori R_S , R_A e R_C .

I valori di queste resistenze sono stati scelti in funzione della potenza massima emessa dalla MFC, e quindi, si è optato per una configurazione con $R_C = R_A = 220 \Omega$, e $R_S = 100 \Omega$. Il grafico in figura 2.9, illustra come la potenza massima di una MFC, sia ottenibile con un carico totale di 420Ω , considerando la somma delle resistenze di anodo e catodo [23].

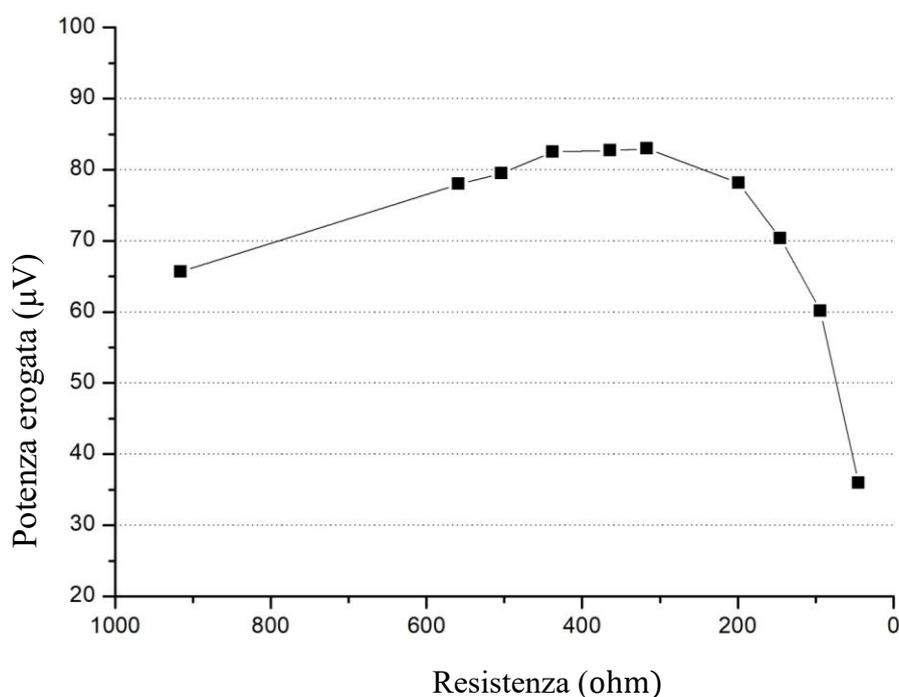


Figura 2.9 Potenza in uscita di una MFC come funzione della resistenza totale applicata [23]

2.2.2 Misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica, EIS.

Le misure di impedenza forniscono una valutazione importante per quanto riguarda la resistenza dei materiali testati ai fenomeni corrosivi. Per condurre questo tipo di misure, è stato necessario scollegare anodo, catodo e campione dal sistema di misura della corrente e attendere circa un'ora per la stabilizzazione del potenziale del metallo. Dopodiché, nella SCMFC, sono stati aggiunti due elettrodi, che sono costituiti da un filo di Pt inerte, e da un elettrodo Ag/AgCl. Si è costruita così una cella a tre elettrodi, che hanno le seguenti funzioni:

- 1) Elettrodo di lavoro: rappresentato dal campione di metallo immerso in soluzione;

2) Elettrodo di riferimento: rappresentato dall' elettrodo di Ag/AgCl;

3) Controelettrodo: rappresentato dall' elettrodo inerte al Pt.

A questo punto, i tre elettrodi sono stati connessi, tramite dei cavi, ad un potenziostato, in grado di elaborare le misure di impedenza, secondo la tecnica EIS, spettroscopia di impedenza elettrochimica. Il potenziostato è stato collegato tramite cavo USB ad un PC, sul quale sono stati pervenuti i risultati delle misure. Uno schema del sistema di misura utilizzato è riportato nella figura 2.10.

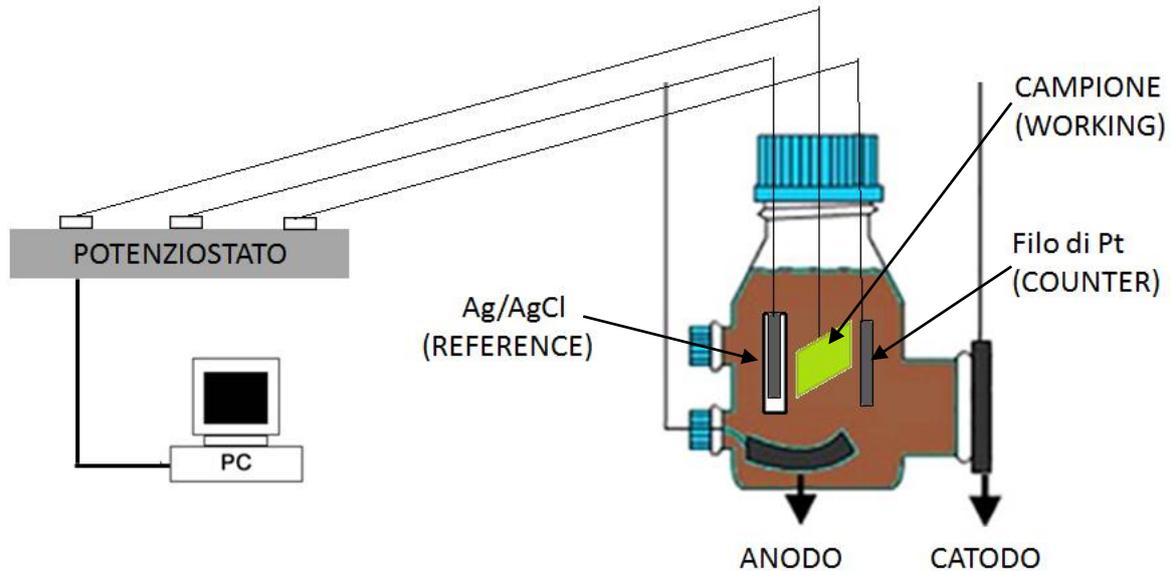


Figura 2.10 Schema della cella a 3 elettrodi collegata ad un potenziostato [24]

La tecnica EIS è stata impiegata per oltre trent'anni, con successo, nell'ambito dei sistemi di corrosione, dimostrando di essere un metodo molto accurato per la misura delle velocità di corrosione. La EIS consiste nel misurare il rapporto tra la variazione di potenziale V , che ha un valore simile a quello del potenziale di libera corrosione, e la variazione di corrente I corrispondente. I segnali che si applicano al sistema investigato sono di tipo sinusoidale, e perciò, nella definizione di corrente e potenziale, si avrà che:

$$V = V_o \cdot (\sin(\omega t)) \quad (2.4)$$

$$I = I_o \cdot (\sin(\omega t + \varphi)) \quad (2.5)$$

Come si può vedere dalle equazioni 2.4 e 2.5, le due grandezze risultano funzioni della pulsazione (ω) e dello sfasamento (φ), e l'impedenza deriva dal loro rapporto [25].

L'impedenza è quella grandezza che misura la facilità con cui la corrente elettrica passa attraverso un circuito, e dalla formula 2.6, si può vedere che, tanto più sarà grande l'impedenza, tanto più sarà minore la corrente che fluirà all'interno del circuito, e quindi anche i processi corrosivi progrediranno con più difficoltà [25].

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad 2.6$$

L' EIS, in particolare, registra sia i valori del modulo di impedenza sia quelli relativi alla fase, essendo l'impedenza una grandezza complessa, la cui definizione è riportata nell'equazione 2.7.

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \cdot e^{j\varphi\omega} \quad 2.7$$

Quindi i dati che possiamo ottenere grazie all'EIS, fanno riferimento a una misura di modulo e a una misura di fase, i quali vengono riportati in funzione della frequenza ν indicata nella formula 2.8 [25].

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} \quad 2.8$$

La scansione dell'impedenza avviene ad un intervallo di frequenza che è tra 0,01 Hz – 100000 Hz. In questo modo si possono ottenere delle informazioni relative alle cinetiche di reazione presenti nei processi elettrochimici coinvolti. In particolare, i dati misurati dal potenziostato vengono descritti dal diagramma di Bode, il quale è composto da due grafici che rappresentano uno l'andamento del modulo di impedenza e l'altro l'andamento della fase, entrambi in funzione della frequenza. Grossolanamente, si può affermare che il valore del modulo di impedenza a basse frequenze può essere utilizzato come indice della velocità di corrosione. Per quanto riguarda la fase, invece, il suo significato permette di capire se il circuito che si sta analizzando ha un comportamento di tipo resistivo o capacitivo. Dal momento che l'impedenza è una grandezza composta da una parte reale e da una parte immaginaria, è possibile anche tracciare i diagrammi di Nyquist con i risultati ottenuti dall'analisi [26].

Per quanto riguarda le applicazioni, la EIS trova spazio in diversi campi, poiché essa viene utilizzata in campo alimentare, microbiologico, sanitario. Tuttavia, l'impiego più importante di questa tecnica viene svolto nella valutazione dei fenomeni di corrosione e nell'investigazione dei rivestimenti. Misurando infatti i dati dell'EIS, si ottengono dei parametri che sono correlati alla condizione dei coating protettivi ed alla corrosione dei substrati in acciaio studiati [27].

2.2.3 Misure di potenziale, pH e temperatura.

Le misure di OCP, potenziale a circuito aperto, sono state usate nello studio della corrosione per diversi anni. Questo metodo si adatta perfettamente al caso della MIC, in quanto la presenza di biofilm può cambiare il valore dell'OCP di corrosione, e quindi una sua valutazione può essere interessante per monitorare meglio i processi di degradazione dei metalli a contatto con i batteri [28]. L' OCP viene valutato staccando i collegamenti tra gli elettrodi della cella e il sistema di acquisizione digitale e inserendo nella SCMFC un elettrodo di riferimento Ag/AgCl. Si ha così, per la misura di OCP, una configurazione a due elettrodi,

in cui uno dei due è l'elettrodo di riferimento, e l'altro è l'elettrodo di lavoro di cui si vuole determinare il potenziale (che può essere l'anodo, il catodo o il campione). A questo punto

con l'aiuto di un multimetro HP34401, si effettua la misura del potenziale nel tempo, presa per due settimane circa, prima di sostituire il campione nella cella. La stima dell'OCP nel tempo è utile per comprendere l'effetto di depolarizzazione che hanno i batteri della soluzione sulle reazioni di corrosione. In questo contesto, un grafico che evidenzia l'evoluzione dell'OCP nel tempo può essere utile per individuare la colonizzazione e l'attacco dei batteri sulla superficie del metallo [28]. I dettagli sui risultati ottenuti da queste misure sono esposti nel capitolo 3.

Per quanto riguarda le misure di pH, esse sono state realizzate immergendo un pH-metro all'interno della soluzione batterica della cella, e i valori rilevati sono stati monitorati in funzione del tempo. Risultati interessanti sono stati riscontrati subito dopo l'aggiunta di acetato di sodio, come fonte di carbonio dei batteri. L'immagine 2.11, rappresenta l'immagine della rilevazione di una misura di pH, condotta durante le prove sperimentali di questo lavoro.



Figura 2.11 Misura di pH in una SCMFC

La misura di temperatura, invece, è stata condotta da un sensore. Si tratta di un modello LM35, connesso ad un canale di ingresso al sistema di rilevazione, impostato a 1V. L'incertezza della temperatura nell'intervallo di 25°C-35°C è di circa 0,5°C. Per evitare che la temperatura delle celle si abbassi troppo, esse sono state riposte in una stufa, che è stata accesa all'occorrenza. Nell'immagine 2.12 sono mostrate le celle impiegate durante le prove sperimentali dentro tale stufa.

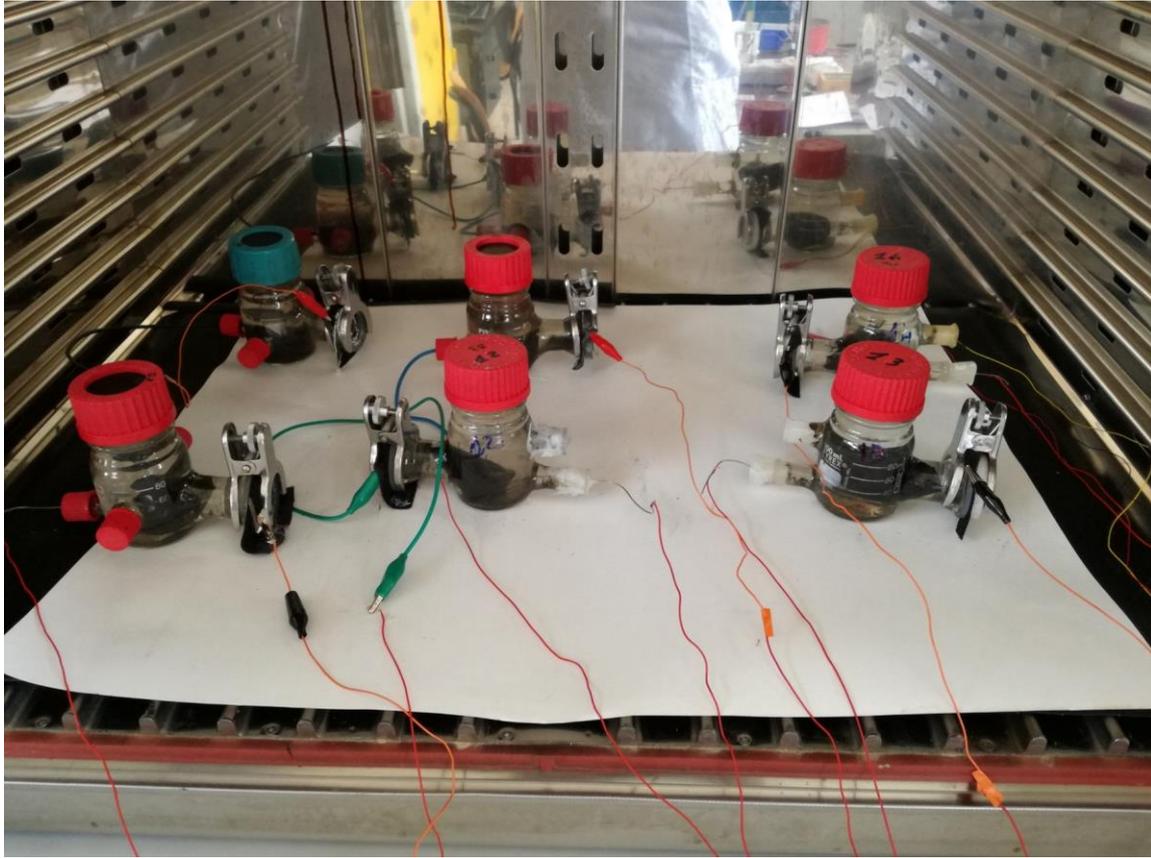


Figura 2.12 Celle SCMFC in una stufa di riscaldamento

Durante le prove sperimentali si è osservato che la temperatura rilevata, per un acciaio AISI 304, variava in un intervallo di $\pm 5^{\circ}\text{C}$, e questo risultato è proposto nel grafico in figura 2.13. Questa variazione è correlata ai resistori utilizzati nel sistema di misura. Essi infatti sono realizzati con film di carbonio a basso costo ed hanno perciò un coefficiente termico non trascurabile ($\pm 350 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$), il quale può generare un'incertezza della misura di temperatura dello 0,2%. L'intervallo in cui oscilla la temperatura risulta quindi compreso tra 27°C e 32°C .

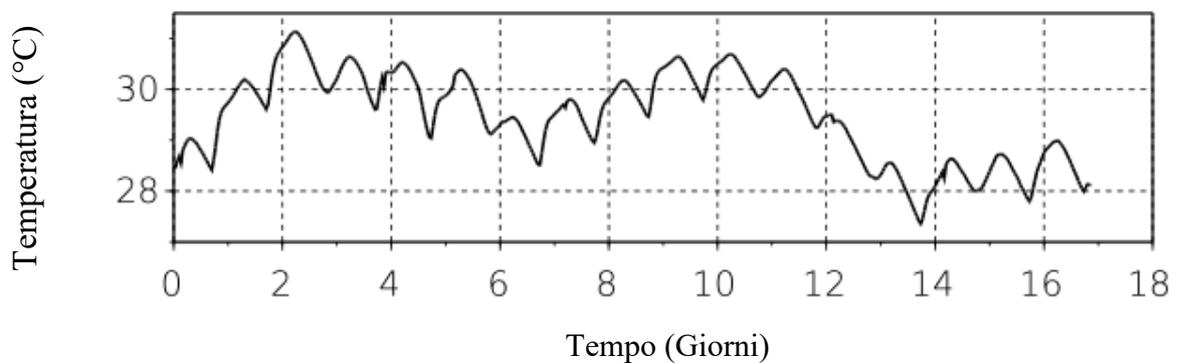


Figura 2.13 Andamento della temperatura nel tempo di un campione di AISI 304 in MFC

2.2.4 Osservazioni al microscopio FESEM SUPRA™40(ZEISS)

Il FESEM è un microscopio elettronico a scansione con sorgente ad emissione di campo.

Si tratta di una tecnologia versatile e non distruttiva, che fornisce informazioni dettagliate sulla morfologia e la composizione dei materiali naturali e manufatti. Il modello adottato nelle prove di laboratorio è il SUPRA™ 40(ZEISS), progettato con una capacità di mostrare immagini di grande qualità, per le applicazioni più richieste nell'ambito della nanotecnologia. Esso possiede un portacampioni di larghezza di 130 mm, dove si vanno a porre i campioni su cui effettuare le analisi e la visualizzazione delle immagini [29]. Uno degli aspetti più importanti del modello utilizzato, risiede nel fatto che la colonna GEMINI, montata nel FESEM, emana un campo magnetico estremamente basso all'esterno della lente dell'obiettivo del microscopio, che permette di indagare il comportamento magnetico dei materiali analizzati. Nel cannone elettronico del microscopio, vi è un catodo che fornisce dei fasci di ispezione del materiale più stretti ad alta e a bassa energia elettronica, in modo da migliorare la risoluzione spaziale e minimizzare i danni al campione [29].

Il FESEM, è un'apparecchiatura, che lavora in condizioni di vuoto abbastanza spinto (si hanno pressioni dell'ordine di 10^{-7} Pa, nella zona del cannone). Questa condizione, permette il movimento del fascio elettronico lungo la colonna senza dispersione e impedisce che avvengano fenomeni di scariche elettriche nel cannone [29].

La funzione del cannone è quella di fornire un grande flusso di corrente in un piccolo fascio. A tal proposito, vengono usate degli emettitori, e la più grande differenza tra un microscopio SEM e un microscopio FESEM, sta proprio nella diversità degli emettitori usati. Il primo, infatti, possiede un emettitore termoionico, il secondo, invece, ne usa uno ad emissione di campo, meno problematico del precedente, poiché evita gli inconvenienti legati alla gestione del calore. Il cannone elettronico è costituito da un filo di ossido di zirconio (ZrO_2), modellato a punta, che viene investito da un gradiente di potenziale elettrico [29].

Nel FESEM, sono presenti due anodi, con due diverse funzioni. Mentre il potenziale tra un anodo e la punta dell'emettitore serve per controllare la corrente emessa, quello tra il secondo anodo e il catodo aumenta l'energia del fascio elettronico e determina la velocità con cui si muovono gli elettroni all'interno della colonna. Questo secondo potenziale permette di migliorare la risoluzione delle immagini al FESEM [29].

L'apertura del microscopio viene regolata dall'operatore, in modo da riprodurre la risoluzione migliore. Un'apertura piccola dell'obiettivo sul campione, darà una risoluzione migliore. Nel nostro caso il FESEM è utilizzato per osservare e monitorare i batteri, e soprattutto il biofilm che cresce sulla superficie dei metalli. Nell'immagine 2.14 è presentata una foto del FESEM utilizzato per le prove.



Figura 2.14
FESEM SUPRA™ 40(ZEISS)

3. RISULTATI

In questo capitolo sono riportati i risultati ottenuti nelle prove sperimentali. Per prima cosa, vengono messe a confronto le varie misure ottenute dei tre campioni di acciaio studiati, evidenziando le diverse risposte che essi hanno avuto in presenza di MIC. Inoltre, dopo aver valutato questo aspetto, si rileva una distinzione tra le prove effettuate in MFC, e quelle condotte per semplice immersione del campione nella soluzione batteriologica, e sono stati analizzati i risultati visti. In questo modo, oltre ad aver eseguito uno studio di diversi materiali metallici, in risposta a un fenomeno chimico aggressivo qual è la MIC, sono state fatte delle considerazioni riguardanti l'impiego delle MFC, per lo studio della MIC.

3.1 Evoluzione della corrente

La corrente che circola nel circuito, è indice di attività batterica. Il suo monitoraggio, quindi, rappresenta anche un controllo dell'attività dei microorganismi presenti nella soluzione della SCMFC. Le misure sono state condotte nel tempo, valutando così l'andamento della corrente. In figura 3.1, mostra i risultati elaborati per il campione di acciaio inox inserito nella fuel cell, per una prova condotta in 50 giorni.

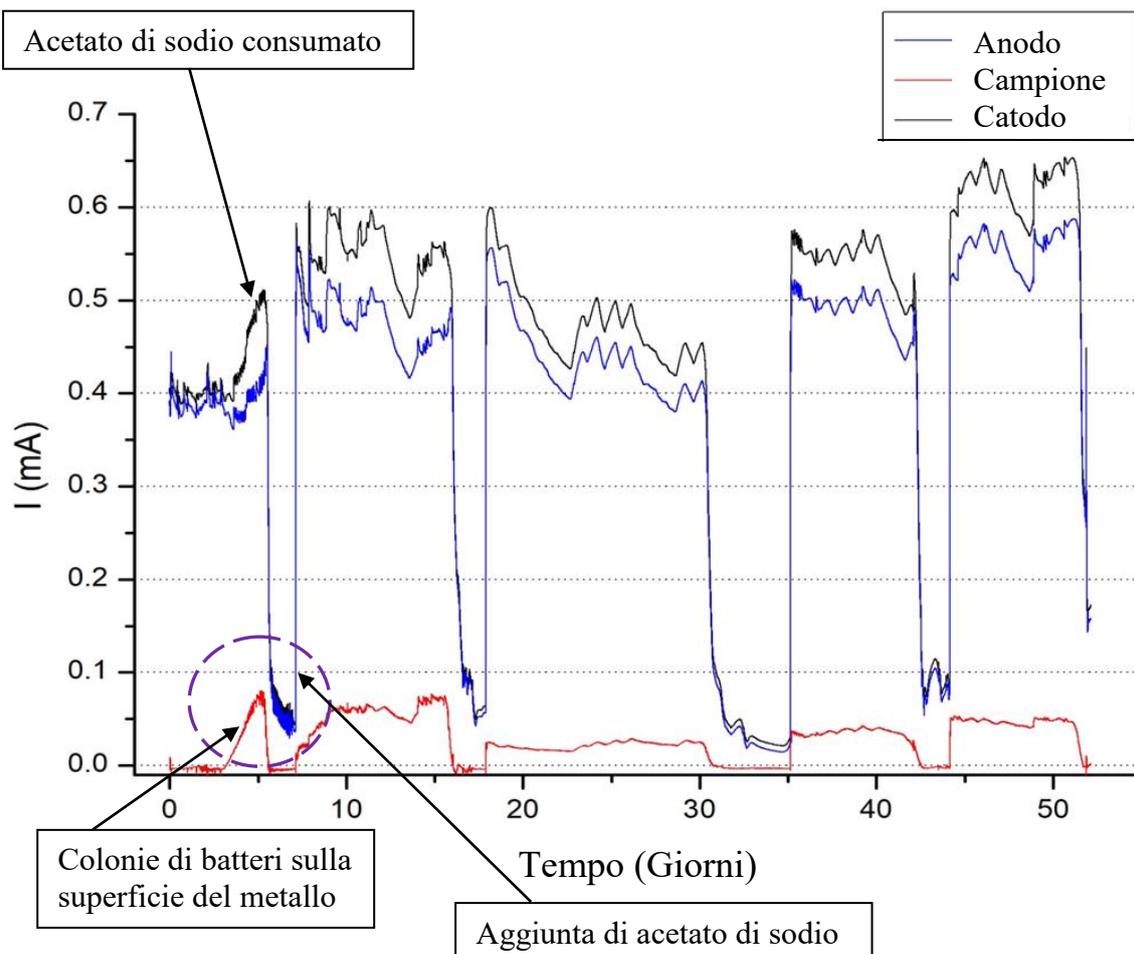


Figura 3.1 Andamento della corrente di una MFC con un campione di AISI 30

Il trend della corrente, si può spiegare in questo modo. All'inizio della prova, si aggiunge l'acetato di sodio alla soluzione elettrolitica, raggiungendo così la concentrazione di circa 3 g/L. La cella rimane pressoché indifferente all'aggiunta del campione e alla sua connessione al sistema e mantiene le sue normali condizioni di funzionamento, dal momento che l'acciaio inox ha una buona resistenza alla corrosione, e ciò è confermato dai bassi valori assunti dalla corrente del campione, rappresentata dalla curva rossa. I batteri della fuel cell si nutrono dell'acetato di sodio presente, decomponendolo in circa una settimana di tempo. Dopo questo periodo di tempo, si può vedere come le correnti di anodo e catodo, descritte rispettivamente dalle curve blu e nera, cominciano a decrescere come ci si aspettava. L'esaurimento della fonte di carbonio dei batteri, infatti, li rende meno elettro-attivi e viene inibita la loro funzione corrosiva. A questo punto, viene addizionata nuovamente la quantità di acetato opportuna per raggiungere le condizioni iniziali. Dopo questa aggiunta, la corrente subisce un brusco aumento, poiché i batteri ricominciano ad ossidare l'acetato. Ora si passa ad analizzare la corrente del campione. Anche essa è correlata all'attività della biomassa, che progressivamente aderisce alla superficie del campione, fornendo gli elettroni per le reazioni elettrochimiche, non solo all'anodo, ma anche al campione. Quindi la corrente misurata del campione è frutto di due contributi attribuibili ai microorganismi:

- 1) L'ossidazione del metallo, che si dissolve in soluzione;
- 2) Il metabolismo batterico, che dipende dal consumo di acetato di sodio, che riveste il ruolo di combustibile della fuel cell;

Come si può osservare dal grafico riportato nella figura 3.1, la corrente del campione aumenta durante i primi giorni del test, e a seguito dell'aggiunta di acetato, poi si stabilizza per via della colonizzazione batterica sulla superficie dell'acciaio. Un altro segnale della dipendenza che intercorre tra l'attività batterica e la corrente misurata, si nota dal calo netto della corrente degli elettrodi che si ha quando viene consumato l'acetato a disposizione.

3.1.1 Confronto misure di corrente tra AISI 304 e acciaio al carbonio

Tramite le misure ricavate dal sistema esposto nel capitolo 2, è possibile individuare e controllare la crescita di biofilm, e, inoltre, svolgere delle ricerche che permettono di confrontare la resistenza alla corrosione microbiologica di diversi tipi di materiali, in modo semplice e diretto. A tal proposito, è stata realizzata una comparazione tra l'andamento della corrente in una MFC con acciaio inox, e l'andamento della corrente in una MFC con acciaio al carbonio. Le rilevazioni sono state prese in un intervallo di tempo di 24 ore, quindi abbastanza ristretto. Si comincia con l'esame del test dell'acciaio al carbonio in MFC, riportato in figura 3.3, dove la curva blu rappresenta la corrente dell'anodo, quella nera la corrente del catodo, quella rossa la corrente del campione.

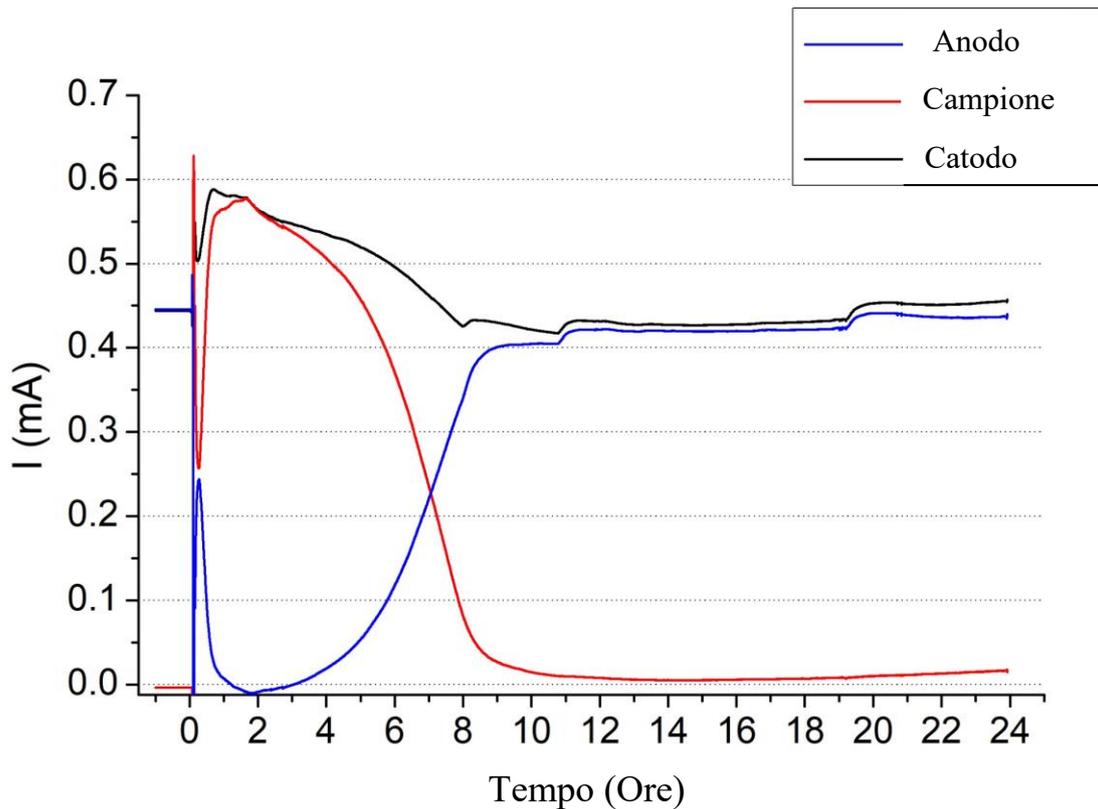


Figura 3.3 Evoluzione della corrente in 24 h per un acciaio al carbonio immerso in MFC [23]

Si può osservare che, subito dopo l'immersione del campione nella MFC, si ha un picco netto della corrente stabilita tra il campione e il catodo, mentre l'anodo è quasi escluso dal passaggio di elettroni, infatti, la corrente che scorre tra anodo e catodo cala fino a un valore quasi nullo. Dopo pochi minuti dall'inizio della prova, si hanno dei cambiamenti: una parte della corrente scorre tra campione e catodo, mentre un'altra porzione comincia a stabilirsi di nuovo tra anodo e catodo [23]. Questo comportamento si manifesta per la prima ora del test, dopodiché, la corrente presente ritorna a trasferirsi soltanto tra campione e catodo, infatti, dal grafico si può notare come, nel giro di un'ora circa, la curva blu dell'anodo torna a scendere a valori prossimi allo zero, mentre quella rossa del campione risale. Questi mutamenti iniziali sono dovuti principalmente alla stabilizzazione del potenziale del campione, il quale richiede circa un'ora di tempo prima di stanziarsi ad un valore fisso. A cinque ore dalla prova, si ha una corrosione diffusa su tutta la superficie del metallo, poiché uno strato di ossido si è sviluppato su di essa. Per via di questo strato, la conducibilità del campione è notevolmente ridotta, e quindi i batteri non riescono più a fornire gli elettroni al campione, sul quale la corrosione è già ampiamente diffusa, ma possono produrli interagendo con l'anodo. La curva rossa, quindi, inizia a calare, poiché sta diminuendo la corrente dovuta al contributo degli elettroni che scorrono tra campione e catodo, con la progressiva formazione dello strato di ossido sulla superficie dell'acciaio [23]. Nel giro di 9-10 ore, la corrente relativa al campione tende ad annullarsi. Ad aumentare, invece, in concomitanza con la corrosione del campione risulta la corrente che si ha tra anodo e catodo, e questo è dimostrato dalla risalita della curva blu sul grafico. Passate le 10 ore, le curve tendono ad assestarsi ai valori raggiunti fino alla fine della prova. Può essere, dunque, osservato che, alla fine del test (con il campione ancora

immerso in soluzione), le condizioni ottenute nella fuel cell sono molto simili a quelle di partenza, poiché i valori di corrente di anodo e catodo risultano analoghi a quelli iniziali prima dell'immersione del campione. Va anche menzionata un'ulteriore considerazione relativa allo strato di ossido formatosi sull'acciaio al carbonio. Esso, infatti, non è uno strato dovuto al fenomeno standard di passivazione che, in genere, è accoppiato alla corrosione. Infatti, nel caso in cui tale strato fosse danneggiato e distaccato dalla superficie del metallo, il processo di MIC ripartirebbe dal principio ossidando gli strati del materiale, sottostanti a quello eliminato. Inoltre, come dimostrato dalle misure condotte, non sono stati osservati flussi di corrente galvanica tra l'anodo e il campione metallico. La figura 3.4 mostra l'immagine di un confronto del campione di acciaio al carbonio prima e dopo la prova di corrosione, dove si può notare lo strato nero dell'acciaio ossidato dai batteri in soluzione, una volta terminato l'esperimento.

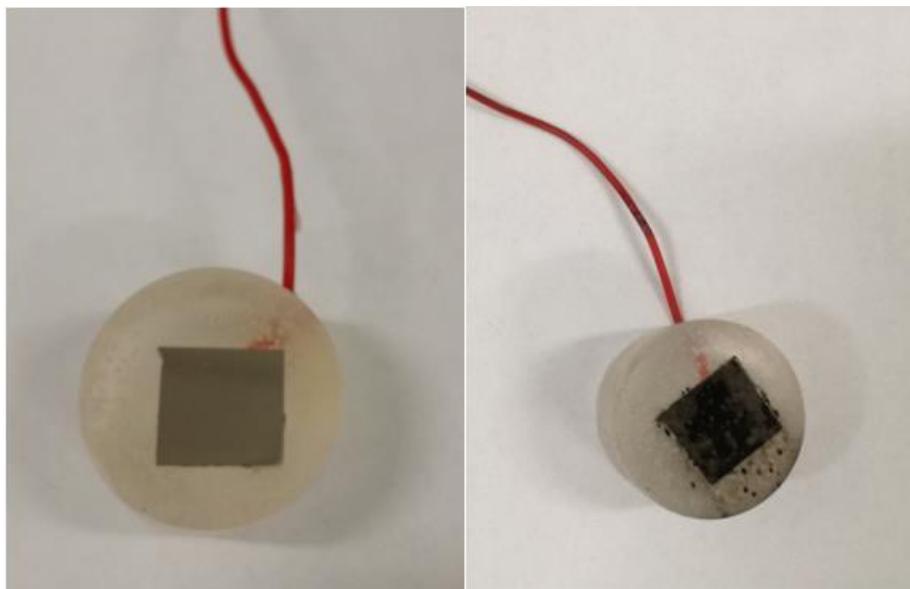


Figura 3.4 Campione di acciaio al carbonio prima (a sinistra) e dopo (a destra) la prova di corrosione in MFC

Si esamina ora il comportamento del campione di acciaio AISI 304, immerso in una MFC per 24 h. Il grafico dei dati ottenuti è riportato in figura 3.5.

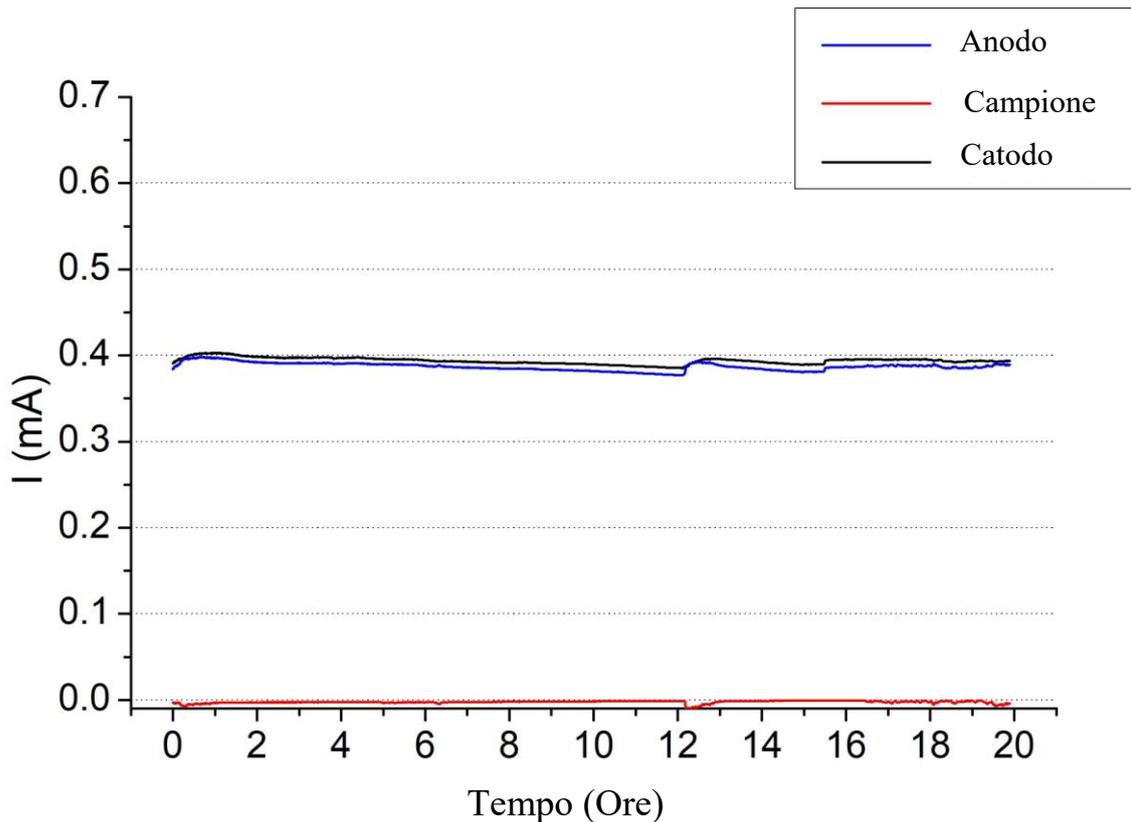


Figura 3.5 Evoluzione della corrente in 24 h per un acciaio AISI 304 immerso in MFC [23]

Rispetto alla prova effettuata con acciaio al carbonio, i risultati sono differenti, e mostrano una risposta diversa di questa classe di materiale rispetto alla precedente. Dopo l'avvenuta immersione del campione nella soluzione della MFC, non sono state riscontrate variazioni dei valori di corrente dell'anodo e del catodo della cella. La corrente ha continuato a scorrere tra questi due elettrodi, non coinvolgendo il campione di acciaio. Non ci sono state perturbazioni di corrente e potenziale negli elementi che costituiscono il sistema. Questo fatto si spiega perché la tipologia di acciaio esaminata ha una resistenza alla corrosione maggiore della precedente. Ne consegue che ci vogliono molto più di 24 ore di tempo, affinché i batteri possano colonizzare la superficie del metallo, e cominciare a dissolvere e a corrodere il campione per trasferire gli elettroni anche grazie ad esso e non solo all'anodo. Nelle prime 19 ore dall'inizio della prova, non ci sono stati segni evidenti di corrosione, e quindi il test è stato prolungato fino a 72 ore, senza ottenere cambiamenti. Da una semplice osservazione visiva, infatti, non sono state osservate tracce di deterioramento della superficie del metallo. Ricapitolando, si può dire che, connettendo al sistema di misura un campione di acciaio al carbonio dentro la MFC, dopo un breve periodo di stabilizzazione del potenziale, la corrente scorre solo tra catodo e campione, mettendo in luce i fenomeni corrosivi che aggrediscono il materiale. Per quanto riguarda il campione di acciaio inox immerso in MFC, una volta connesso, si ha che, data la grande resistenza alla corrosione del materiale, il valore della corrente in uscita del dispositivo rimane costante. Questi due esempi, mostrano il grande vantaggio di usare il sistema di misura in figura 2.8, esposto precedentemente nel capitolo 2, rispetto a uno più semplice. Risolvendo tutto il circuito, inoltre è possibile valutare tutte le correnti che fluiscono e scartare l'ipotesi di corrosione galvanica tra anodo e campione.

3.2 Discussione risultati dell'EIS

I risultati delle misure di EIS sono ottenute sui diagrammi di Bode, che riportano la fase e il modulo in funzione dell'intervallo di frequenza in cui è avvenuta la scansione, e il diagramma di Nyquist, in cui si possono distinguere fase reale ed immaginaria dell'impedenza. Tramite questi grafici è possibile trarre delle conclusioni in merito alle proprietà dei materiali inseriti nel sistema di misura delle MFC, proponendo anche dei confronti tra di loro. Il modulo del diagramma di Bode permette di capire quanto è resistente il metallo, invece, la fase dà delle informazioni sulla natura protettiva dello strato superficiale del campione o di un coating che lo riveste. Le misure di impedenza, vengono riportate, per ogni campione, sulla base al tempo trascorso dall'inizio della prova. In particolare, in questo lavoro di tesi, le tempistiche adottate corrispondono a 1 ora, 72 ore e 240 ore dall'inizio del collegamento al sistema di misura. Andando nello specifico, si possono iniziare ad analizzare i risultati ottenuti dal potenziostato, per i diversi campioni di acciaio. Nella figura 3.8 è riportato il grafico del modulo di impedenza dell'acciaio al carbonio. Come si può vedere, esso presenta un valore di Z , nella prima ora dall'esecuzione dell'esperimento, dell'ordine di $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ alle basse frequenze, che come indice della resistenza alla corrosione risulta essere piuttosto basso. Si nota inoltre come le curve che rappresentano i valori di Z , per un monitoraggio di 72 e 240 ore, risultano più basse rispetto alla curva relativa ad 1 ora. Questo sta ad indicare il progressivo attacco corrosivo, subito dal materiale, da parte dei batteri [30].

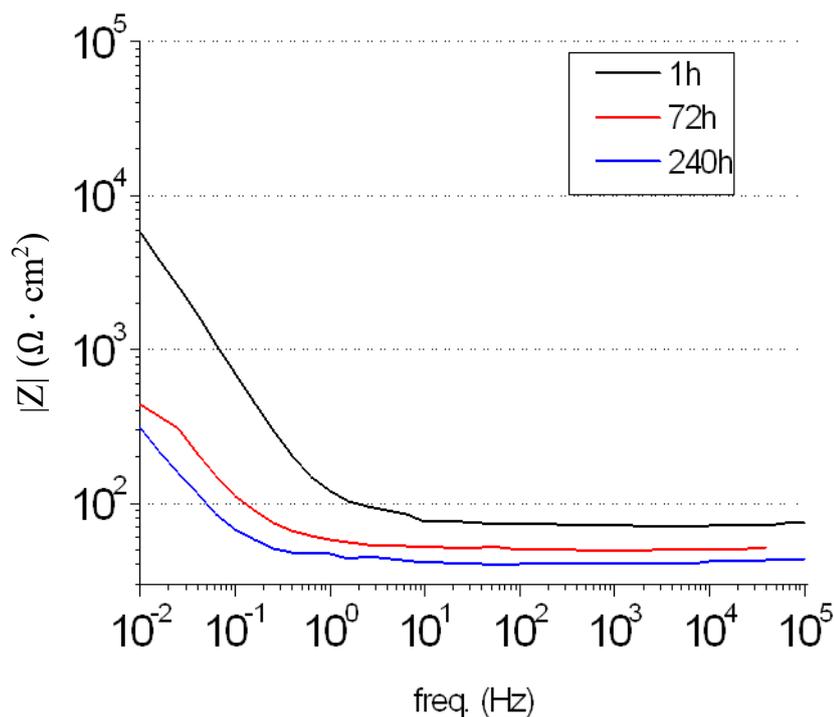


Figura 3.8 Modulo di impedenza per un campione di acciaio al carbonio

Passando alla fase del campione, i cui dati sono presentati nel grafico in figura 3.9, si può notare che dopo la prima ora, la fase alle basse frequenze, risulta piuttosto alta, raggiungendo gli 80° circa. Andando avanti col tempo però, si ha un calo un calo di più di dieci unità,

arrivando a toccare i 65° circa, evidenziando così la natura poco protettiva dello strato superficiale di acciaio.

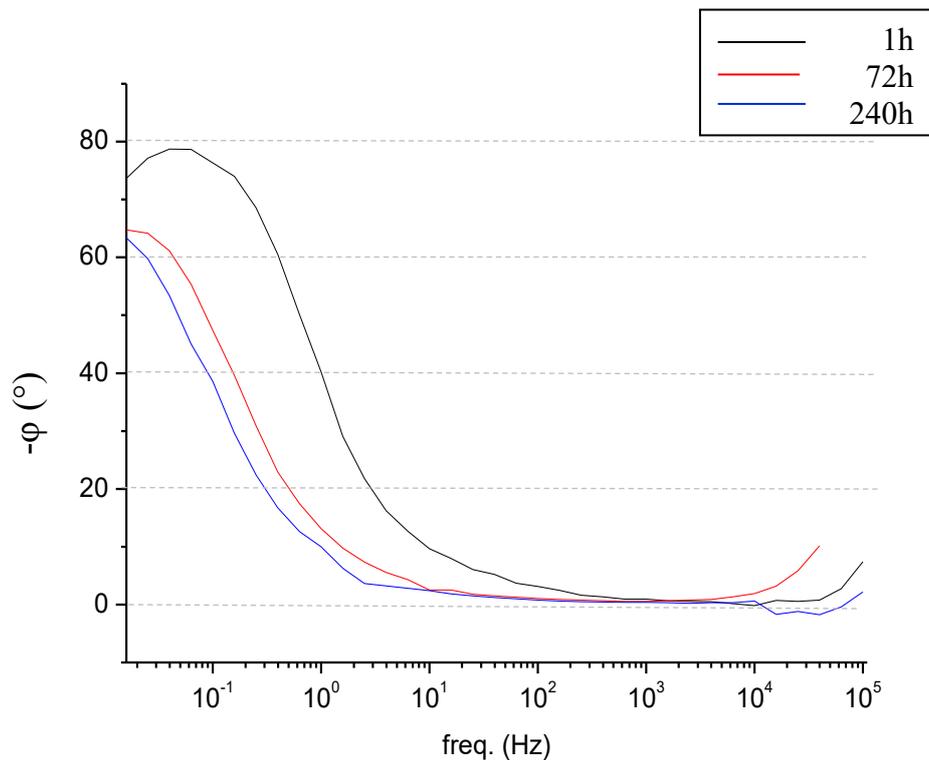


Figura 3.9 Fase dell'impedenza per un campione di acciaio al carbonio

A questo punto si può passare all'analisi del campione di acciaio AISI 304 immerso in MFC. Questa tipologia di acciaio infatti ha delle performance maggiori nella resistenza della corrosione, come precedentemente analizzato, e questo riscontro si può anche osservare dai dati dell'impedenza nei grafici di Bode. In particolare, nelle figure 3.10 e 3.11, sono rappresentati i diagrammi per il modulo e la fase dell'acciaio inox, sempre monitorato a 1, 72 e 240 ore dall'inizio della prova. Dai dati, emerge che, alle basse frequenze, il campione ha una Z compresa tra $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, quindi presenta una buona resistenza ai fenomeni di MIC che lo coinvolgono. Inoltre, risulta che, dopo 240 ore dall'inizio della prova, l'acciaio inox ha un valore di Z che supera i $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Si deduce quindi che, dopo 240 ore di esposizione ai batteri, l'acciaio inox dimostra di avere una resistenza alla corrosione notevolmente maggiore rispetto all'acciaio al carbonio non solo alla fine, ma anche all'inizio della prova. Per la fase, si può osservare che, i picchi maggiori si trovano alle medie frequenze, e non alle basse, raggiungendo i 74° per 1 ora, 64° per 72 ore e 39° per 240 ore di test.

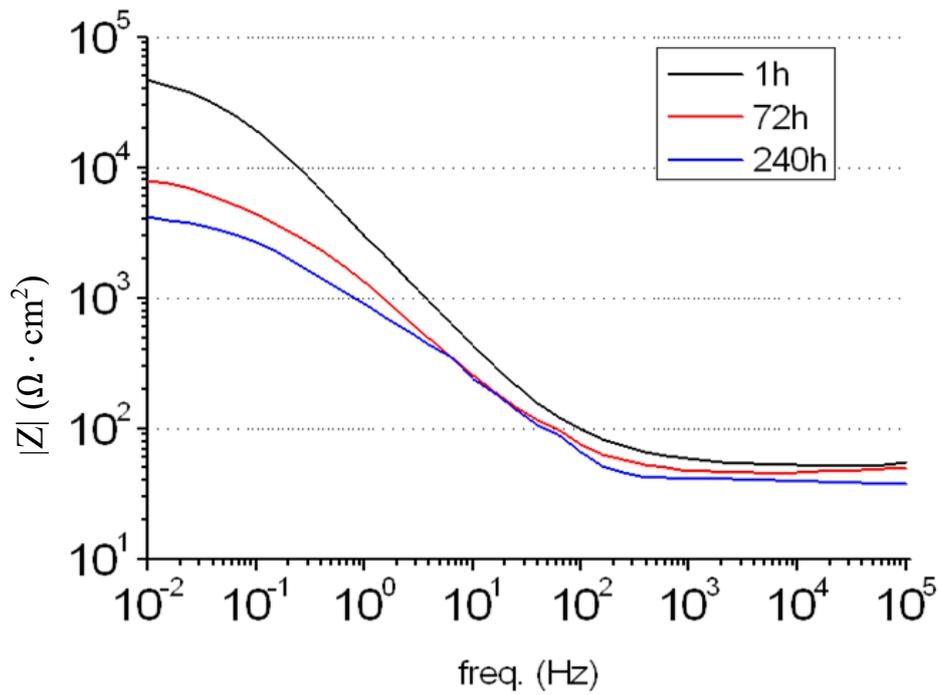


Figura 3.10 Modulo di impedenza per un campione di acciaio AISI 304

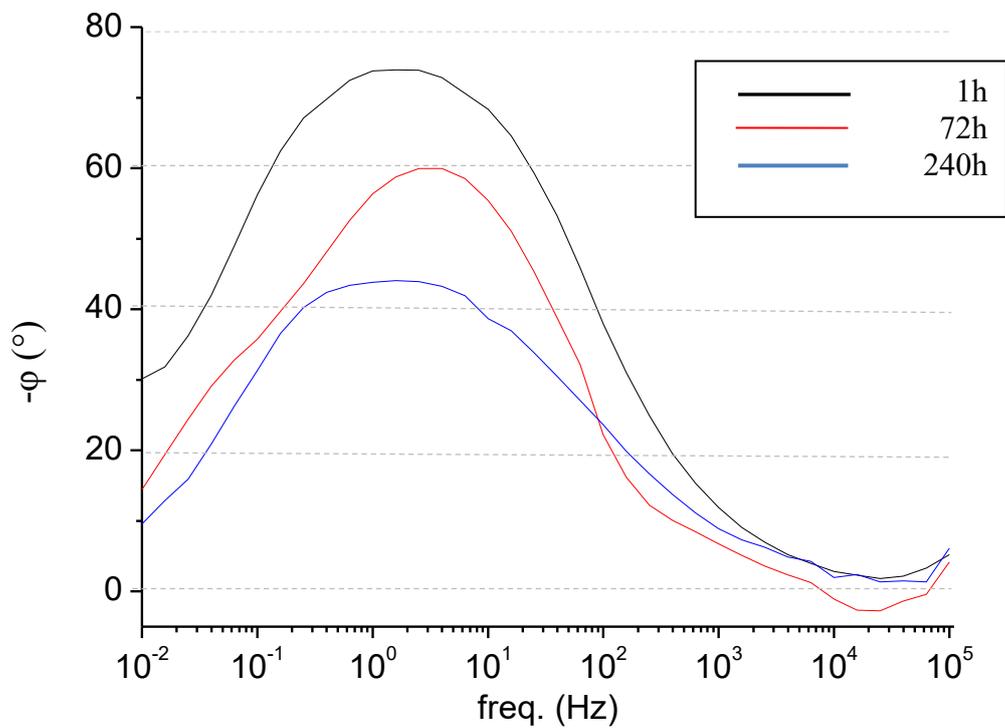


Figura 3.11 Fase dell'impedenza per un campione di acciaio AISI 304

3.2.1 Confronto tra un campione di acciaio al carbonio nudo e uno rivestito con coating di resina epossidica

Uno degli scopi della tecnica EIS è quello di osservare se i rivestimenti applicati a un materiale siano efficaci contro la corrosione. E' quindi per questo, che si è deciso di testare un acciaio al carbonio, rivestito di un coating di resina epossidica. In questo modo, si avrà una valutazione dell'efficacia protettiva di tale strato, mettendo a confronto i risultati ottenuti con quelli relativi all'acciaio al carbonio nudo. Nell'immagine 3.12, è riportato il confronto tra modulo di impedenza dei due diversi acciai. I due grafici sono disposti in verticale.

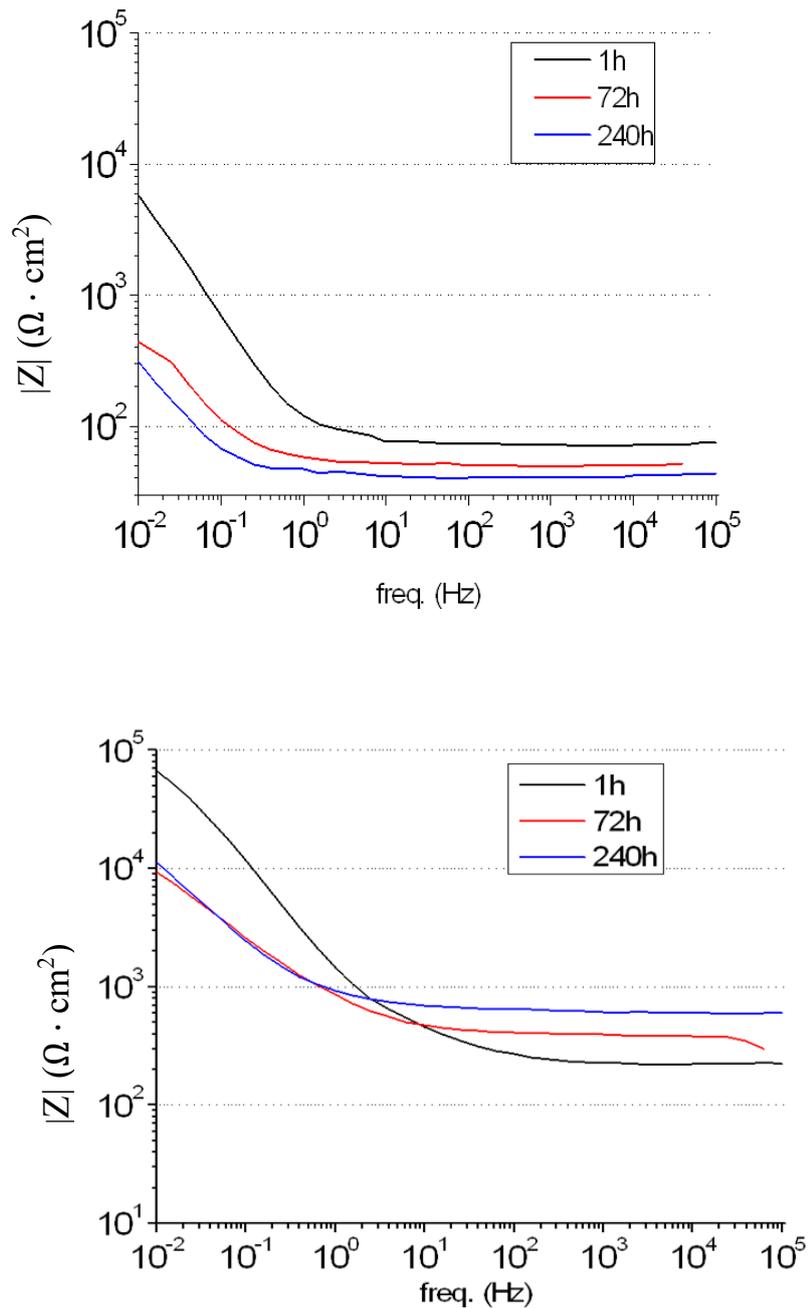


Figura 3.12 Confronto modulo di impedenza di acciaio al carbonio nudo (sopra) e acciaio al carbonio con coating di resina epossidica (sotto)

Come si può osservare, prendendo come riferimento le misure ottenute ad 1 ora, la Z dell'acciaio al carbonio nudo arriva a valori dell'ordine di $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, mentre, lo strato di epossidica permette al metallo di raggiungere valori che si assestano tra i $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e i $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Andando avanti col tempo l'efficacia del rivestimento protettivo diminuisce progressivamente, poiché, ovviamente, non è impassibile ai fenomeni di MIC. Ciò nonostante, si può vedere che, anche a 72 ore e a 240 ore dalla prova, i valori di Z sono prossimi ai $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, quindi superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto ai valori dell'acciaio al carbonio nudo ad 1 ora dalla prova [30].

3.3 Confronto morfologia dei campioni di acciaio AISI 304 e di acciaio al carbonio

Dopo aver svolto le misure di impedenza, i campioni sono stati osservati al microscopio FESEM. Le immagini raccolte da questo strumento sono utili per la visualizzazione di sostanze che non possono essere percepite ad occhio nudo come composti chimici e microorganismi. In questo paragrafo, sono presentate le immagini al FESEM del campione di acciaio inox e di quello in acciaio al carbonio, dopo la prova di corrosione microbiologica in una SCMFC. In particolare, in figura 3.13 è rappresentato l'ingrandimento al FESEM del campione di acciaio al carbonio, impostando l'obiettivo a 5 kV con 10 μm di apertura, e sono evidenziate la crescita di biofilm in verde e la presenza delle cricche ai bordi di grano in rosso.

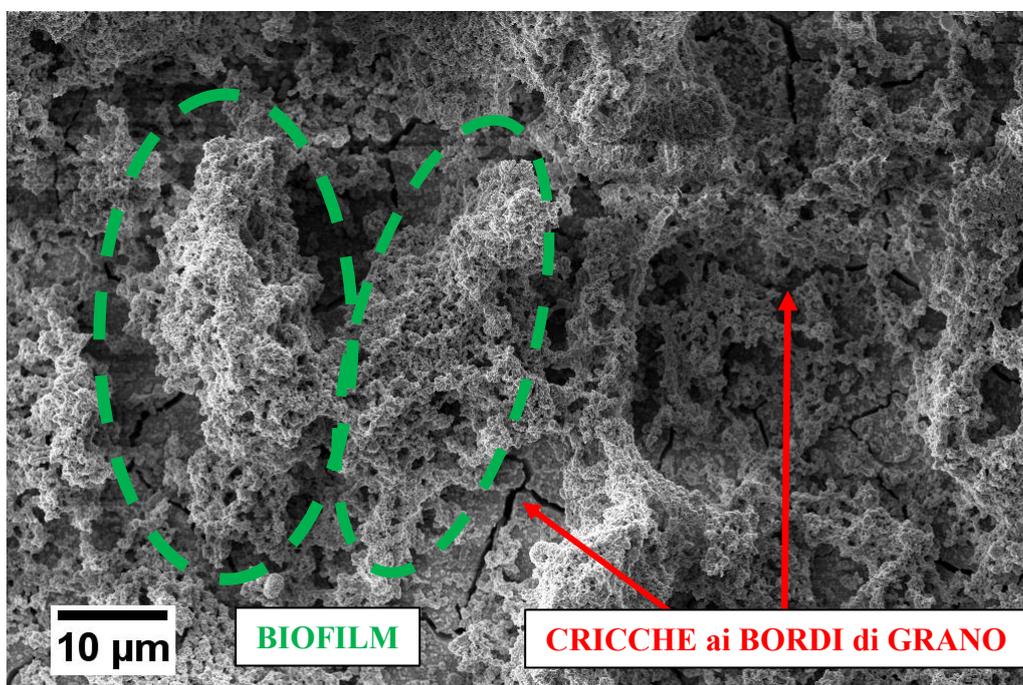


Figura 3.13 Immagine al FESEM della superficie di acciaio al carbonio a 10 μm

Nella figura 3.14, invece, viene mostrata l'immagine dello stesso acciaio ad un ingrandimento più fine, di 5 μm . In questo caso, si può osservare sia la presenza di batteri singoli, sottolineati

in verde, sia la comparsa dei prodotti di corrosione delle reazioni provocate dai batteri solfato-riduttori, evidenziati in rosso. Le immagini rilevate confermano la presenza di diversi fenomeni corrosivi presenti sulla superficie del metallo.

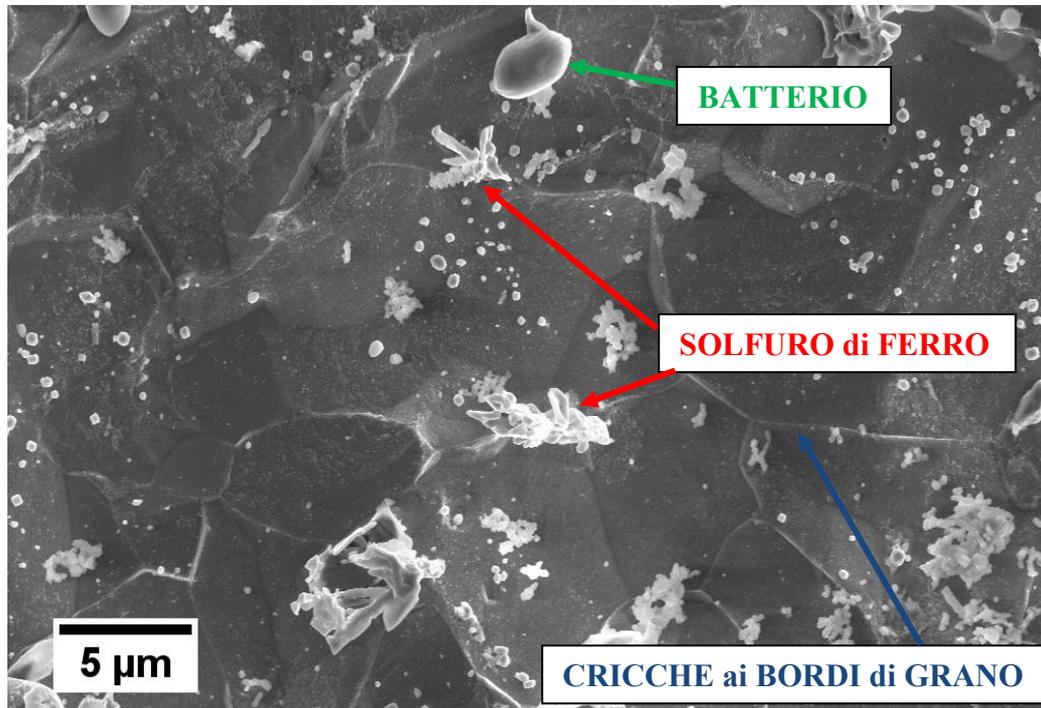


Figura 3.14 Immagine al FESEM della superficie di acciaio al carbonio a 5 μm

Per quanto riguarda il campione di acciaio AISI 304, dopo la prova di EIS, le immagini più rilevanti sono quelle realizzate con un ingrandimento di 20 μm, riportato in figura 3.15, e di 5 μm, che si vede in figura 3.16. Prima di osservare la morfologia, una porzione della superficie del campione è stata grattata in modo da rimuovere il biofilm. Questo ha permesso di vedere come, la parte di superficie intatta sia stata colonizzata dai batteri, mentre quella grattata, priva di microorganismi, non presenta nemmeno segnali di corrosione quali pitting o crevice, evidenziando nuovamente la resistenza del materiale ai fenomeni di MIC. Questo risultato è altresì confermato dall'immagine di 5 μm, che confrontata con la figura 3.14, dello stesso ingrandimento, relativa all'acciaio al carbonio, riporta la superficie del metallo coperta solo dai microorganismi, con l'assenza di tracce di prodotti corrosione.

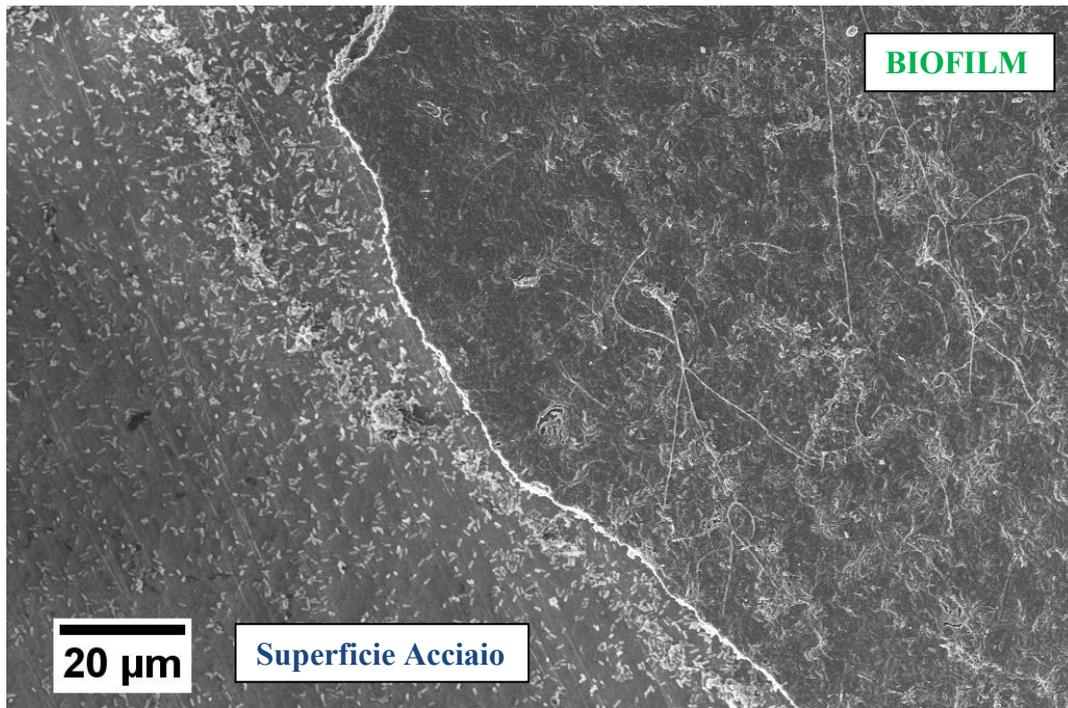


Figura 3.15 Immagine al FESEM della superficie di acciaio AISI 304 a 20 μm

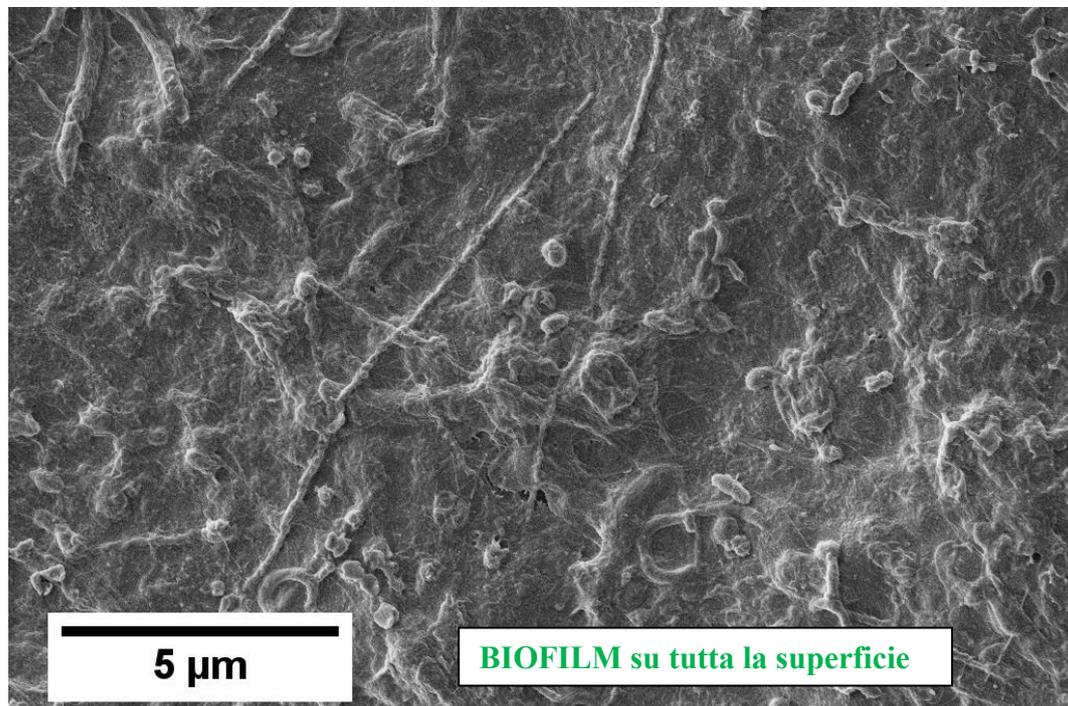


Figura 3.16 Immagine al FESEM della superficie di acciaio AISI 304 a 5 μm

3.4 Effetto della polarizzazione

E' interessante capire, oltre alla risposta del materiale alla corrosione, anche l'effetto del sistema di misura sulla velocità dei processi di MIC, rispetto a una semplice immersione in soluzione microbiologica. In questo modo si analizza l'influenza della polarizzazione, dovuta ai collegamenti tra la SCMFC e il sistema di misura, che non è invece presente nella prova ad immersione. Il test ad immersione è stato condotto parallelamente a quello in SCMFC, con la stessa durata (tre settimane), usando la stessa soluzione elettrolitica, alla stessa temperatura e aggiungendo l'acetato di sodio nello stesso intervallo di tempo. Anche in questo caso, i comportamenti degli esperimenti sono stati studiati tramite la tecnica EIS e l'utilizzo del potenziostato, in un intervallo di scansione tra 0,01 Hz e 100 kHz. Per entrambe le prove è stato utilizzato AISI 304 come campione. La morfologia della superficie metallica è stata monitorata tramite il microscopio FESEM, impostando l'obiettivo a 5 kV con 20 μm di apertura. Nella figura 3.17 è esposto il grafico di Bode del modulo di impedenza del campione sottoposto a semplice immersione, mentre nella figura 3.18 è illustrato il grafico dei risultati del test in SCMFC operativa e collegata al sistema di misura.

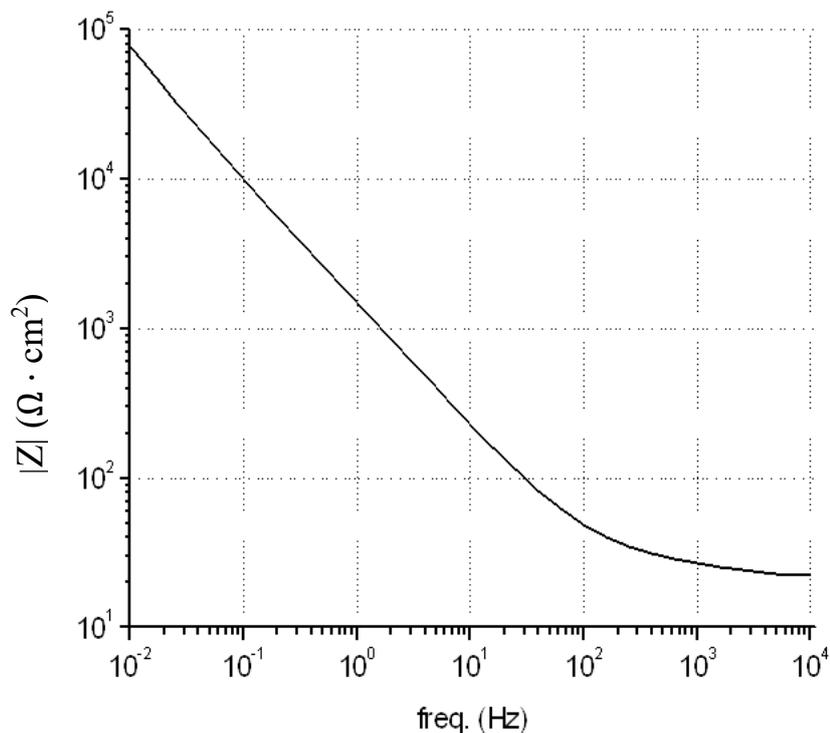


Figura 3.17 Risultati del test a immersione di AISI 304

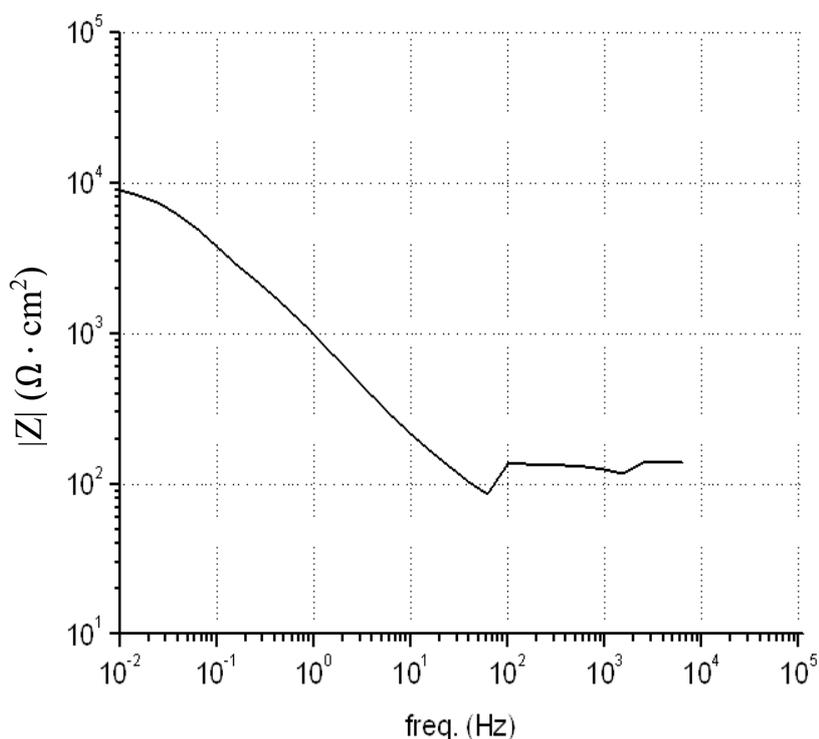


Figura 3.18 Risultati del test di AISI 304 in MFC collegata al sistema di misura e funzionante

Come si può notare dai grafici, il test ad immersione mostra delle condizioni operative più stabili rispetto a quello in SCMFC funzionante. Nel dettaglio, si ha che nel primo caso, il modulo di impedenza raggiunge valori vicini ai $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e la fase arriva quasi a 80° (a basse frequenze). Questi dati confermano la buona resistenza dell'acciaio AISI 304 alla corrosione microbiologica, anche dopo 20 giorni dall'inizio dell'esperimento. Per quanto riguarda il campione in SCMFC in funzione, si evidenziano diversi risultati. In questo caso, infatti, il test è stato molto più aggressivo per il metallo, che esibisce un modulo di impedenza di circa $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (basse frequenze), e quindi un ordine di grandezza in meno rispetto al test ad immersione. Anche la fase, non di meno, risulta più bassa per la prova in SCMFC, raggiungendo solo i 60° , indicando una natura meno protettiva dello strato superficiale metallico. Per esaminare meglio l'aspetto morfologico della superficie del campione nelle due diverse prove, è utile osservare le figure 3.19 e 3.20, che rappresentano rispettivamente le immagini al FESEM dell'acciaio sottoposto al test ad immersione e al test in SCMFC collegata al sistema di misura e messa in funzione.

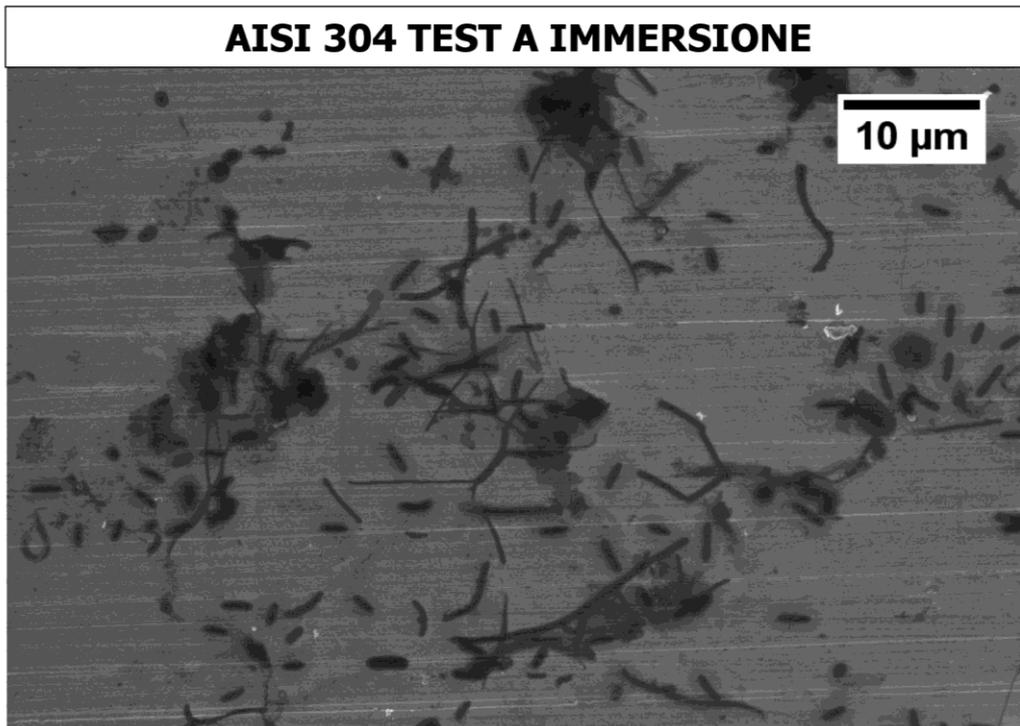


Figura 3.19 Immagine al FESEM di un campione di acciaio AISI 304 sottoposto a test ad immersione in soluzione elettrolitica batteriologica

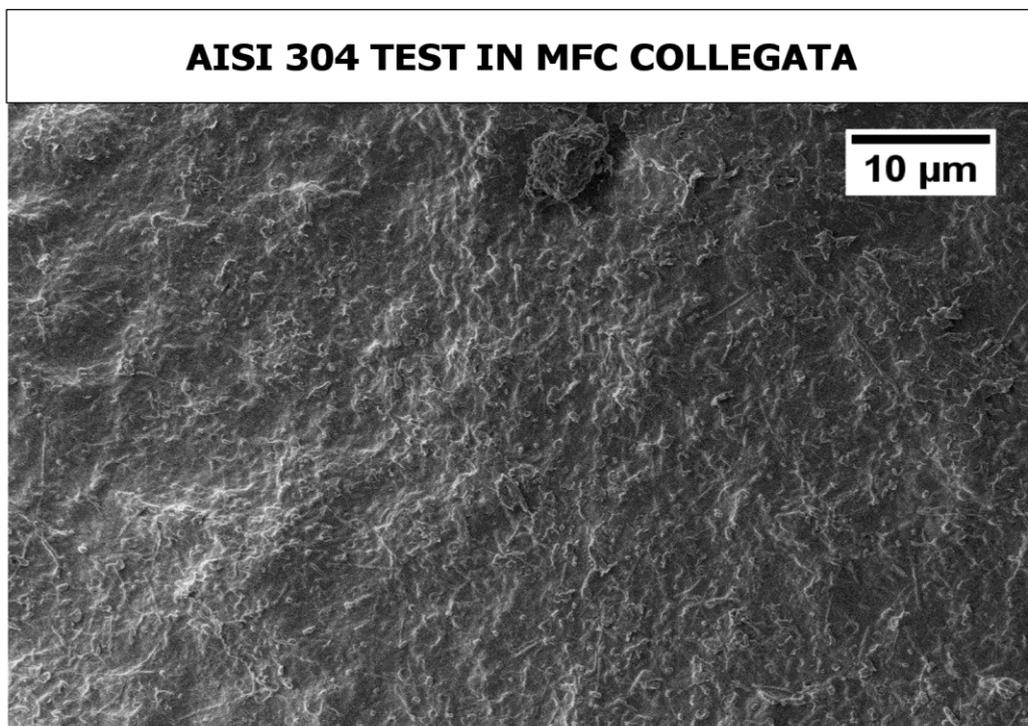


Figura 3.20 Immagine al FESEM di un campione di acciaio AISI 304 sottoposto a test in SCMFC

Dalle osservazioni dei risultati al FESEM dei campioni dopo le due prove, emergono situazioni differenti. Viene rilevata, infatti, una crescita del biofilm completamente diversa tra i due campioni. L'acciaio inserito nella SCMFC in funzione, infatti, mostra uno strato continuo di microrganismi, che ricopre il metallo. Ciò è dovuto anche alla presenza del catodo a contatto con l'aria, che favorisce la colonizzazione dei batteri sulla superficie metallica, poiché le reazioni di riduzione sfruttano gli elettroni provenienti dall'ossidazione dell'acetato e del metallo. Per quanto riguarda, invece, l'acciaio che ha subito il test ad immersione, si può notare che la crescita del biofilm sulla superficie, appare ad uno stadio meno avanzato rispetto al caso precedente. I microrganismi sono presenti, ma la copertura non è continua e non è stata sviluppata in maniera compatta e aderente. L'utilizzo della SCMFC permette di ottenere informazioni e risultati sulla resistenza alla corrosione microbiologica di un materiale in tempi più brevi, attuando meccanismi chimici che possono essere anche presenti in ambiente reale. Infatti, la situazione di avere un componente in anaerobiosi e un altro in aerobiosi è alquanto usuale, come per esempio il caso di un tubo parzialmente sommerso da un liquido. Quindi, la polarizzazione di un campione ad un potenziale intermedio tra l'anodo (che è la parte anaerobica) e il catodo (che è la parte aerobica), è motivata per condurre dei test di corrosione accelerati. E infatti i risultati delle misure mostrano proprio che, per effetto della polarizzazione, il campione in SCMFC resiste per un tempo minore alla corrosione, rispetto a quello non polarizzato del test ad immersione.

3.4.1 Evoluzione del potenziale

Le misure di potenziale sono state eseguite per diversi anni nell'ambito della MIC, poiché diversi studi hanno confermato l'influenza del biofilm e più in generale dell'attività batterica nella variazione del valore dell'OCP (potenziale di libera corrosione). L'andamento del potenziale nel tempo, è un'informazione utile per valutare l'effetto depolarizzante delle reazioni che compongono i processi di corrosione. Tramite i grafici dell'OCP è possibile individuare l'inizio dell'attacco microbico dei batteri solfato-riduttori ed eventualmente una sua accelerazione. In particolare, un incremento del valore di OCP si collega ad una depolarizzazione del catodo e ad un aumento dei fenomeni corrosivi che colpiscono il campione considerato. D'altro canto, una diminuzione del potenziale coincide con la attenuazione dell'attività corrosiva dell'ambiente in cui è inserito il campione. Inoltre, si può dire che i mutamenti rapidi dell'andamento dell'OCP possono significare un aumento delle reazioni anodiche o anche la formazione di uno strato che fa da rivestimento della superficie campionata. Passando all'analisi dei risultati, in figura 3.21 sono disposti su un grafico gli andamenti misure di potenziale di anodo (curva nera), catodo (curva rossa) e campione di acciaio AISI 304 (curva blu), in base ai giorni trascorsi dalla prima misura rilevata [28].

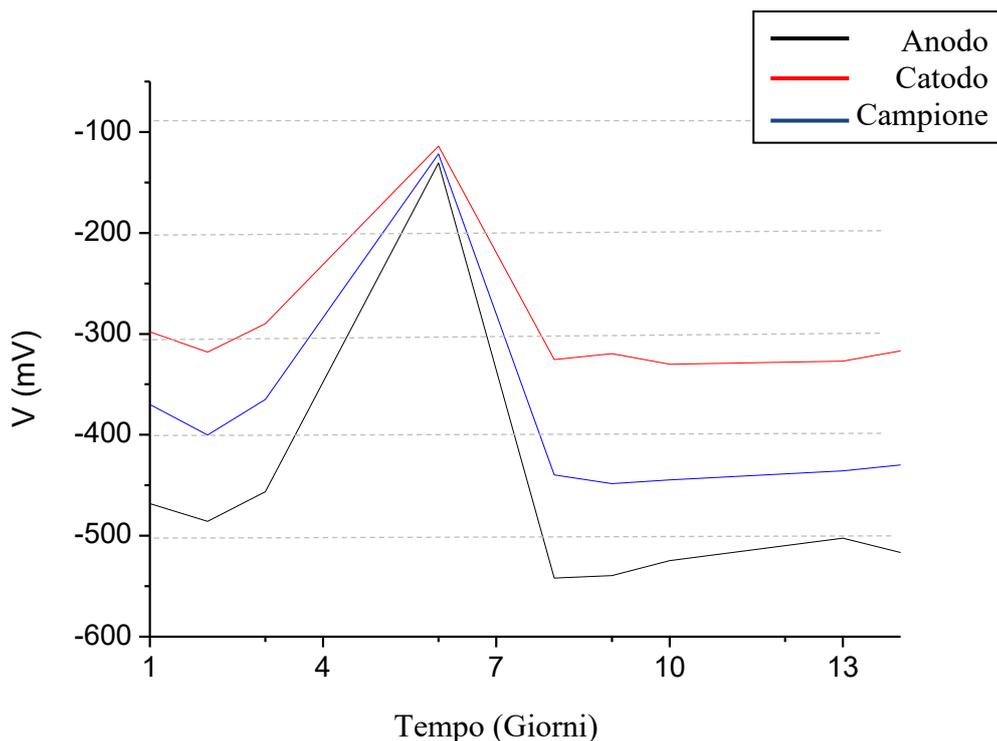


Figura 3.21 Evoluzione dell'OCP nel tempo di un campione di AISI 304 in MFC

Dai dati esposti, si nota, dopo un primo calo dei valori di OCP, un picco della misura intorno al sesto giorno dall'inizio del monitoraggio. Questo aumento repentino non è un caso, poiché coincide con lo stesso giorno in cui è avvenuta l'aggiunta in soluzione dell'acetato di sodio. Si può dunque concludere che, dopo il primo giorno, l'azione corrosiva dei microorganismi ha cominciato a calare, finché non sono arrivate nuove fonti organiche, costituite dall'acetato, che hanno permesso ai batteri di riattivarsi per ulteriori processi corrosivi a danno del metallo. Una volta smaltita la fonte organica, l'OCP cala di nuovo bruscamente e si stabilizza fino a un'eventuale nuova aggiunta di acetato, poiché l'attacco corrosivo è meno aggressivo [28]. Come si può notare dai risultati, l'effetto della polarizzazione consiste nel fatto che il potenziale del campione, subendo l'effetto dell'anodo e del catodo presenti nel sistema, ha un andamento i cui valori sono compresi tra quelli dei due elettrodi.

3.5 Valutazione delle misure di pH

I dati relativi al pH ed alla temperatura, sono importanti soprattutto per la progettazione del sistema della MFC. Partendo dal pH, si può dire che, come è stato confermato da altri studi, ad un suo aumento di valore, ne corrisponde uno analogo dell'OCP, oltretutto della potenza della cella. A questo proposito, i valori di pH ottimale per la generazione di potenza di una MFC con acque reflue di scarico come soluzione elettrolitica, sono stimati per $\text{pH} > 8,5$. Inoltre, come per l'andamento dell'OCP, il pH ha un incremento dopo l'aggiunta di acetato di sodio in soluzione. La figura 3.22 mostra il grafico del pH nel tempo in base ai giorni trascorsi dalla prima misura rilevata, per un acciaio AISI 304 [21].

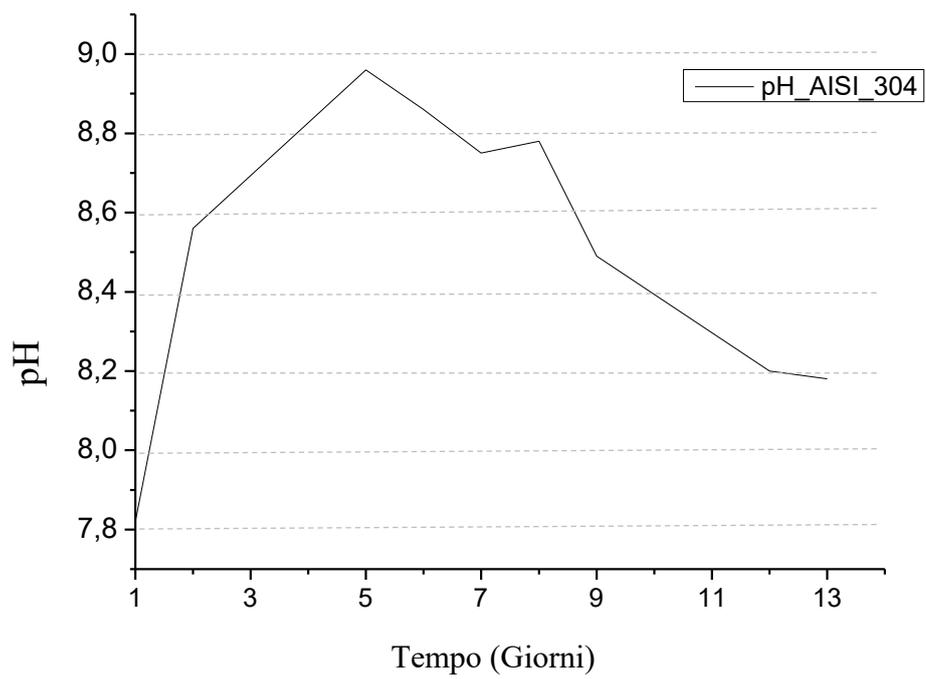


Figura 3.22 Evoluzione del pH nel tempo di un campione di AISI 304 in MFC

4. CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stato presentato un approccio innovativo per lo studio e la valutazione della corrosione microbiologica indotta. Il sistema proposto, che si basa principalmente sull'utilizzo di una fuel cell microbiologica a camera singola (SCMFC), è stato sfruttato per confrontare il comportamento delle prove di corrosione microbiologica di un acciaio al carbonio e di un acciaio inossidabile (AISI 304), mettendo in luce le diverse resistenze dei due materiali ai fenomeni corrosivi. Oltre a questo, è stato evidenziato, con l'aiuto di questo sistema di misura, il vantaggio di applicare un rivestimento di resina epossidica sull'acciaio al carbonio, per proteggere il materiale dall'attacco microbico. Più in generale, sono state ottenute molteplici informazioni dagli esperimenti eseguiti. Misurando la corrente che fluisce tra anodo e catodo, è stato possibile controllare l'attività batterica, così da poter mantenere stabile la concentrazione delle fonti nutritive in soluzione. Una volta inserito il campione nella cella, si è potuta misurare la corrente che passava tra campione e catodo, in modo da individuare le reazioni di corrosione che hanno avuto luogo sulla superficie dell'acciaio. Nel caso di un materiale che possiede una scarsa resistenza alla corrosione, è stata osservata una grande variazione della corrente che scorreva nella cella, evidenziando così, le reazioni di corrosione che progressivamente hanno degradato la superficie del metallo. Invece, per il campione che presenta una buona resistenza alla corrosione, la corrente rilevata tra campione e catodo si è stabilizzata velocemente, mantenendo un valore costante. Infatti, nel caso dell'AISI 304, sono stati necessari più di 50 giorni prima di ottenere segnali di corrosione evidenti sul materiale. Questa attenzione nell'osservare l'andamento della corrente, ha permesso di valutare la colonizzazione dei batteri sulla superficie del metallo, che sono andati a formare il biofilm. Si può quindi concludere che, l'impiego della SCMFC permette di operare in condizioni riproducibili a quelle che si possono trovare nell'ambiente reale, e le prove di corrosione risultano accelerate rispetto a quelle svolte ad immersione semplice, per l'effetto della polarizzazione, come è stato dimostrato dalle immagini al FESEM. L'effetto della cella in funzione, permette infatti una colonizzazione più veloce dei batteri sulla superficie metallica. I vantaggi di questa tecnica innovativa proposta sono anche collegati alla semplicità dei test effettuati, specialmente per la parte biologica, visto che la soluzione elettrolitica può essere presa direttamente dall'ambiente, dove risiedono diverse colture batteriche. In questo modo, infatti, è possibile ottenere dei risultati più aderenti a quelli riscontrati nel modo reale. Questi risultati, inoltre, hanno dimostrato la versatilità della fuel cell microbiologica per valutare i fenomeni di MIC. Inoltre, possono essere attuate ulteriori misure grazie a questo sistema, come per esempio il monitoraggio dei potenziali degli elettrodi e le variazioni del pH della soluzione, per condurre meglio le prove e per osservare l'influenza che queste grandezze possono esercitare sulla corrosione microbiologica [23]. Una sintesi dei vantaggi ottenuti dal sistema di misura e dall'utilizzo delle MFC, è descritta in tabella 4.1.

Tabella 4.1 Vantaggi dell'impiego del sistema di misura con MFC

VANTAGGI
1. Colture batteriche NON richieste, possono essere facilmente recuperate
2. Usando acque reflue di un impianto come soluzione elettrolitica, sono presenti diverse colture batteriche, e quindi i risultati ottenuti sono più simili a quelli trovati nel mondo reale
3. La colonizzazione batterica e la formazione di biofilm sulla superficie di un materiale, può essere controllata tramite il passaggio di corrente nella MFC
4. Il sistema presente è sotto effetto della polarizzazione, quindi è possibile condurre prove accelerate di corrosione, che permettono un risparmio di tempo.

Per quanto riguarda i materiali esaminati, si è evidenziato che, l'AISI 304 ha una resistenza maggiore dell'acciaio al carbonio ai fenomeni di MIC, dovuta alla diversa composizione delle due leghe metalliche, e che la resina epossidica ha una funzione protettiva discreta come rivestimento aumentando la resistenza alla MIC dell'acciaio al carbonio nudo. Tuttavia, tutti i materiali hanno subito l'attacco batterico dei batteri solfato-riduttori e perciò, col passare del tempo, l'esposizione all'ambiente aggressivo ha prodotto i suoi effetti sui materiali, rendendoli complessivamente meno resistenti, evidenziando un calo dei moduli di impedenza. Chiaramente, anche in questo caso, il materiale che ha risentito di più del fenomeno è l'acciaio al carbonio, anche se l'AISI 304 non ne è stato immune. Anche il rivestimento di resina epossidica, nonostante abbia inizialmente protetto il metallo, ha dimostrato di essere sensibile alla MIC per lunghi periodi di esposizione, orientando la ricerca su altre scelte per la protezione dei materiali. Per esempio, sulla base di altri lavori svolti in ateneo, è possibile migliorare le prestazioni protettive della resina epossidica aggiungendo dell'ossido di grafene. In questo lavoro, sono anche stati necessari i test a lungo termine per valutare se i materiali analizzati, fossero resistenti in differenti condizioni ambientali, influenzando così il metabolismo batterico, considerando la perdita e la mancanza delle fonti nutritive. I test accelerati possono essere condotti, non solo, polarizzando il sistema, ma anche cambiando la composizione della soluzione elettrolitica, rendendola più aggressiva (con l'aggiunta per esempio di cloruri), o alternativamente, modificando il potenziale elettrochimico del materiale all'interno della cella (tramite un potenziostato). Queste considerazioni, comunque, vanno oltre lo scopo di questo lavoro di tesi. Ulteriori sviluppi, inoltre, possono essere condotti per quanto riguarda il sistema di misura, ad esempio, monitorando i potenziali d'elettrodo in tempo reale per caratterizzare meglio i progressi delle prove elettrochimiche. In aggiunta, si può suggerire che altri esperimenti, con questo sistema di misura, possono essere effettuati modificando le specie batteriche presenti in soluzione, e permettendo così di ottenere risultati più attinenti a quelli trovati in ogni condizione reale specifica.

Abbreviazioni

MIC	Corrosione microbiologica indotta
SRB	Batteri solfato-riduttori
MFC	Cella a combustibile microbiologica
SCMFC	Cella a combustibile microbiologica a singola camera
OCP	Potenziale a circuito aperto
EIS	Spettroscopia di impedenza elettrochimica
ENA	Analisi di rumore elettrochimica
UV	Ultravioletti
COD	Richiesta chimica di ossigeno
BOD	Richiesta biologica di ossigeno
SEM	Microscopio elettrochimico a scansione
FESEM	Microscopio elettrochimico a scansione ad emissione di campo
ADC	Scheda di acquisizione digitale
PC	Personal computer

Lista dei simboli

R	Resistenza
R_A	Resistenza collegata all'anodo
R_C	Resistenza collegata al catodo
R_S	Resistenza collegata al campione
I	Corrente
I_A	Corrente dell'anodo
I_C	Corrente del catodo
I_S	Corrente del campione
I_0	Corrente al tempo $t=0$
V	Potenziale
V_A	Potenziale dell'anodo
V_C	Potenziale del catodo
V_S	Potenziale del campione
V_0	Potenziale al tempo $t=0$
t	Tempo

T	Temperatura
ω	Pulsazione
ν	Frequenza
Z	Impedenza
Z	Modulo di impedenza
φ	Fase di impedenza
Z_re	Parte reale del modulo di impedenza
Z_im	Parte immaginaria del modulo di impedenza

Bibliografia

- [1] Videla H.A., 2002, "Prevention and control of biocorrosion". *International Biodeterioration and Biodegradation*, **49**(4), pp. 259-270.
- [2] CTL – Corrosion of Iron Piping in a Fire Sprinkler System. Corrosion Testing Laboratories, 2007.
www.corrosionlab.com/Failure.../30010.corrosion-bad-fitting.iron-sprinkler.html
- [3] Respiration, bacteria and industrial systems, 2016
Retrieved from <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Biofilm&oldid=756393899>
- [4] Loto C.A., 2017, "Microbiological corrosion: mechanism, control and impact – a review", *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **92**(9-12), pp. 4241-4252
- [5] Muyzer G., Stams A.J.M., 2008 "The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria". *Nature Reviews Microbiology*, **6**, pp. 441-454.
- [6] H&C Heat transfer solution, 2017. http://www.hcheattransfer.com/fouling_factors.html
- [7] Lear G., Lewis G.D., 2012, *Microbial Biofilms: Current Research and Applications* Caister Academic Press, UK.
- [8] Costello J.A., 1974, "Cathodic depolarization by sulphate reducing bacteria". *South African Journal of Science* **70**(7), pp. 202-204.
- [9] Araujo-Jorge T.C., CML. C, LEV. A, 1992, "Sulphate-reducing bacteria associated with biocorrosion: a review.", *Memorias do Instituto Oswaldo Cruz*, **87**(3), pp. 329-337.
- [10] Little B.J., Wagner P., 1994, "Advance in MIC testing", *Microbiologically Influenced Corrosion Testing*, ASTM STP 1232, Philadelphia, pp.1-11.
- [11] Gerchakov S.M., Little B.J., Wagner P., 1986, "Probing Microbiologically Induced Corrosion", *CORROSION*, **42**(11), pp. 689-692.

- [12] Roberge P.R, 1999, *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill
- [13] Periolatto M., Di Francia E., Sangermano M., Grassini S., Spena P.R., 2017, “Advanced Epoxy-Based Anticorrosion Coatings Containing Graphite Oxide”, *Advanced Structured Materials*, **65**, pp. 135-143.
- [14] Sangermano M., Malucelli G., Amerio E., Priola A., Billi E., Rizza G., 2005, “Photopolymerization of epoxy-based anticorrosion coatings containing silica nanoparticles”, *Progress in organic coatings*, **54**, pp. 134-138.
- [15] Rago L., Cristiani P., Villa F., Zecchin S., Colombo A., Cavalca L., Schievano A., 2017, “Influences of dissolved oxygen concentration on biochatodic microbial communities in microbial fuel cells”, *Bioelectrochemistry*, **116**, pp. 39-51.
- [16] Rabaey K., Verstraete W., 2005, “Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation”, *Trends in Biotechnology*, **23**(6), pp. 291-298.
- [17] Little B.J., Lee J.S., 2014, “Microbiologically influenced corrosion: an update”, *International Materials Reviews*, **59**(7), pp. 384-389.
- [18] Rozenfeld S., Schechter M., Teller H., Cahan R., Schechter A., 2017, “Novel RuCoSe as non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells”, *Journal of Power Sources*, **362**, pp. 140-146.
- [19] Santoro C., Lei Y., Li B., Cristiani P., 2012, “Power generation from wastewater using single chamber microbial fuel cells (MFCs) with platinum-free cathodes and pre-colonized anodes”, *Biochemical Engineering Journal*, **62**, pp. 8-16.
- [20] Santoro C., Artyushkova K., Babanova S., Atanassov P., Ieropoulos I., Grattieri M. et al., 2014, “Parameters characterization and optimization of activated carbon (AC) cathodes for microbial fuel cell application”, *Bioresour Technol*, **163**, pp. 54-63.
- [21] Cristiani P., Franzetti A., Gandolfi I., Guerrini E., Bestetti G., 2013, “Bacterial DGGE fingerprints of biofilms on electrodes of membraneless microbial fuel cells”, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **84**, pp. 211-219.

- [22] Iannucci L., Parvis M., Di Francia E., Grassini S., 2018, “iHomeX: An Internet-Enabled Laboratory for Long-Term Experiment Management”, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, **67**(5), pp. 1142-1149.
- [23] Iannucci L., Parvis M., Grassini S., Angelini E., Cristiani P., Ferrero R., 2018, “A microbial fuel cell measuring system for corrosion assessment”, *IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference*, pp. 1649-1653.
- [24] Fan Yang B.S., 2009, “Study of silver deposition on silicon (100) by IR spectroscopy and patina formation studies of oxygen reduction reaction on ruthenium or platinum”.
- [25] Grassini S., Corbellini S., Angelini E., Ferraris F., Parvis M., 2015, “Low-Cost Impedance Spectroscopy System Based on a Logarithmic Amplifier”, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, **64**(5), pp. 1110-1117.
- [26] Carullo A., Ferraris F., Parvis M., Vallan A., Angelini E., Spinelli P., 1999, “Low-Cost electrochemical impedance spectroscopy system for corrosion monitoring of metallic antiquities and work of art”, *IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference*, **3**, pp. 1680-1685.
- [27] Juttner K., 1990, “Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces”, *Electrochemical Acta*, **35**(10), pp. 1501-1508.
- [28] Sahrani F.K., Nawawi M.F., Usup G., Ahmad A., 2014, “Open Circuit Potential and Electrochemical Spectroscopy Studies on Stainless Steel Corrosion by Marine Sulphate-Reducing Bacteria”, *Malaysian Applied Biology*, **43**(1), pp. 141-150.
- [29] https://areeweb.polito.it/ricerca/carbongroup/fac_fesem.html
- [30] Tambe S.P., Jagtap S.D., Chaurasiya A.K., Kishor Kumar Joshi, 2016, “Evaluation of Microbial corrosion of epoxy coating by using sulphate reducing bacteria”, *Progress in Organic Coatings*, **94**, pp. 49-55.

Ringraziamenti

Ringrazio la mia relatrice, la Prof.ssa Sabrina Grassini, per la professionalità e la disponibilità dimostrata nel seguire il presente progetto di tesi. Di lei ricorderò l'impegno e l'interesse che ha dimostrato in questo lavoro e la fiducia negli studenti con cui collabora (doti non scontate). Ringrazio in modo particolare il dottorando Leonardo, per avermi introdotto nel lavoro sperimentale, per aver messo a disposizione le sue conoscenze e il suo aiuto nello svolgimento delle prove di laboratorio, per la precisione con cui mi ha seguito in questi mesi e per i suoi utili consigli. Ringrazio, inoltre, tutti gli altri dottorandi del team di corrosione per l'aiuto che mi hanno fornito. Ringrazio anche il Prof. Marco Sangermano per essere presente alla mia laurea ed avermi aiutato nella stesura della presentazione finale. Ringrazio anche il Prof. Marco Parvis per le conoscenze relative alla parte di elettronica e la Prof.ssa Emma Angelini, senza la quale probabilmente, non avrei scelto di intraprendere questo percorso di studio della corrosione microbiologica. Ringrazio, inoltre i miei genitori, i miei parenti, i miei amici, e in generale, chi in questi anni mi è stato accanto, e anche chi non c'è più, ma forse mi guarda da qualche parte. Ma il grazie più importante lo devo a me stesso, perché senza la mia determinazione e la mia forza non sarei arrivato a realizzare questo obiettivo. Sono riuscito a raggiungere un traguardo fondamentale e cruciale della mia esistenza e ne sono fiero. Questo lavoro di tesi è solo la conclusione di anni di studio, fatti di rinunce e sacrifici e dall'esperienza universitaria ho imparato che, credendo fortemente in quello che si fa, si possono raggiungere dei buoni risultati. Esistono molti compiti difficili ma, se si affronta ogni cosa con forza di volontà, impegno e passione, tutto si può risolvere, anche con risultati migliori del previsto! Il Politecnico di Torino, non è semplicemente un'università ma anche una scuola di vita. Spero che questo percorso, iniziato sette anni fa e concluso ora, contribuirà a portarmi su una strada ricca di felicità e di soddisfazione per il futuro.