

Evidenze di inibizione della corrosione di un ottone alimentare ad opera di *Pseudomonas Fluorescens*

G. Ghiara, R. Spotorno, P. Piccardo, P. Cristiani

Questo studio è volto a valutare l'effetto di un ceppo batterico di *Pseudomonas Fluorescens* su trafilature di ottone (CuZn40 Pb 0,20 wt.%) comunemente utilizzate nell'industria della pasta durante lo stoccaggio. L'effetto dei batteri e dei metaboliti sul processo di corrosione è stato studiato dal punto di vista elettrochimico in condizioni che simulino quelle effettive di conservazione adottate da terze parti. I risultati hanno evidenziato la diretta influenza dei batteri sul fenomeno, agendo sulla disponibilità di ossigeno in soluzione e sulla formazione e la natura dei prodotti di corrosione superficiali i quali risultano più protettivi rispetto a quelli rilevati in condizioni di assenza di batteri (controllo, inoculo di metaboliti).

PAROLE CHIAVE: CORROSIONE, MICI, INDUSTRIA ALIMENTARE, BRONZI, STOCCAGGIO.

INTRODUZIONE

La manutenzione e lo stoccaggio di leghe di ottone utilizzate come trafilature per applicazioni alimentari è diventato negli anni un punto fondamentale per il conseguimento della loro idoneità al contatto con alimenti (1). I MOCA (materiali od oggetti a contatto diretto con alimenti) sono definiti sulla base della loro sicurezza a livello sanitario in quanto non devono rilasciare nell'alimento ioni in quantità tale da poter essere potenzialmente dannosi per la salute umana (2). Le direttive europee regolamentano le buone pratiche di manifattura ed i parametri associati, definendo livelli di igiene adeguati al consumo umano. Sulla base di ciò trattamenti scorretti e manutenzioni inadeguate (basti pensare ai residui alimentari lasciati dopo la trafilatura della pasta) possono favorire la proliferazione di microorganismi che a loro volta possono agire sulla corrosione di queste leghe se le condizioni sono favorevoli (corrosione microbiologica o MIC).

L'influenza dell'attività microbiologica sulla corrosione di queste leghe è generalmente collegata a modifiche della stabilità del sistema e a spostamenti del potenziale di corrosione verso valori positivi o negativi a seconda del loro effetto sul meccanismo di corrosione (3). Nella maggior parte dei casi si parla di accelerazione dei processi corrosivi e si evidenziano meno frequentemente batteri che possono determinarne una inibizione (MICI, inibizione di corrosione microbiologica). Tra questi vi è la famiglia degli *Pseudomonas* che possono favorire processi diversi a seconda del tipo di ambiente in cui si trovano. Le cause di questa inibizione sono da ricercarsi in: i)

**Giorgia Ghiara, Roberto Spotorno,
Paolo Piccardo**

DCCI-Università degli studi di Genova, Via Dodecaneso 31,
16146 Genova, Italia

Pierangela Cristiani

RSE-Ricerca sul Sistema Energetico S.p.A., Via Rtsse d2,

consumo di ossigeno in soluzione attraverso processi respiratori; ii) competizione fra agenti corrosivi e non; iii) sovrapproduzione di metaboliti che promuovono la nobilitazione del potenziale di libera corrosione (4,5).

Lo scopo di questo lavoro è la valutazione degli effetti da parte del ceppo *Pseudomonas fluorescens* sulla corrosione di un ottone alimentare (OT60) in una soluzione di NaCl 0.1M. Sono state effettuate prove elettrochimiche per caratterizzare il meccanismo di corrosione e prove di corrosione ad immersione per 120 ore in condizioni aerate considerando tre sistemi differenti (controllo, inoculo di metaboliti, inoculo di

MATERIALI E METODI

Per i test è stato scelto un ottone (OT60) comunemente utilizzato per trafilare la pasta, la cui composizione è indicata in

Per ciò che riguarda il campione immerso nella soluzione batterica, vi è stato un aumento del potenziale di circuito aperto per le prime 24 ore di immersione coerente con i valori assunti dal controllo, seguito da un abbassamento più pronunciato nelle successive 96 ore coerentemente con il trend dei soli metaboliti.

Le misure di resistenza a polarizzazione (R_p) hanno permes-

so di descrivere più accuratamente l'evoluzione del processo corrosivo per i differenti sistemi a livello puramente qualitativo. Ciò è stato fatto mediante l'imposizione di un potenziale di polarizzazione nelle vicinanze del potenziale di corrosione e misurando la corrente risultante (J) secondo il modello di Stern-Geary (8):

$$J = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c + R_p} \quad \text{eq. 1}$$

Dalla pendenza della curva è quindi teoricamente possibile ricavare la velocità di corrosione di un sistema. Questo modello implica tuttavia che la formula sia applicabile in situazioni di pura attivazione, quando cioè il fattore limitante del sistema sia il trasporto di carica. In presenza di fenomeni di diffusione associabili a presenza di biofilm, formazione di strati spessi di prodotti di corrosione o di fenomeni di passivazione, la determinazione della velocità di corrosione non può avere una base quantitativa. Si è dunque deciso di misurare l'evoluzione del sistema mediante un parametro puramente qualitativo ($1/R_p$) e la sua evoluzione nel tempo. La Fig. 1B mostra l'andamento del parametro considerato. È evidente dai dati ottenuti tramite elaborazione che il sistema con i batteri presenta

i valori più bassi di $1/R_p$, seguito da controllo e metaboliti. Ipotizzando valori del coefficiente B compresi tra 5 e 60mV, si ottengono correnti di corrosione, per le 120 ore, negli intervalli di 0.1 - 2 mA/m², 2.2 - 30 mA/m², 0.8 - 10 mA/m², per batteri, metaboliti e controllo rispettivamente. Ciò sembra indicare che i batteri possano inibire il processo corrosivo in queste condizioni ambientali e che la presenza di metaboliti sia un fattore di accelerazione del fenomeno.

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) ha permesso di confermare le ipotesi formulate precedentemente. Le misurazioni che mostrano i risultati più significativi per ogni sistema considerato, sono riportate in Fig. 2.

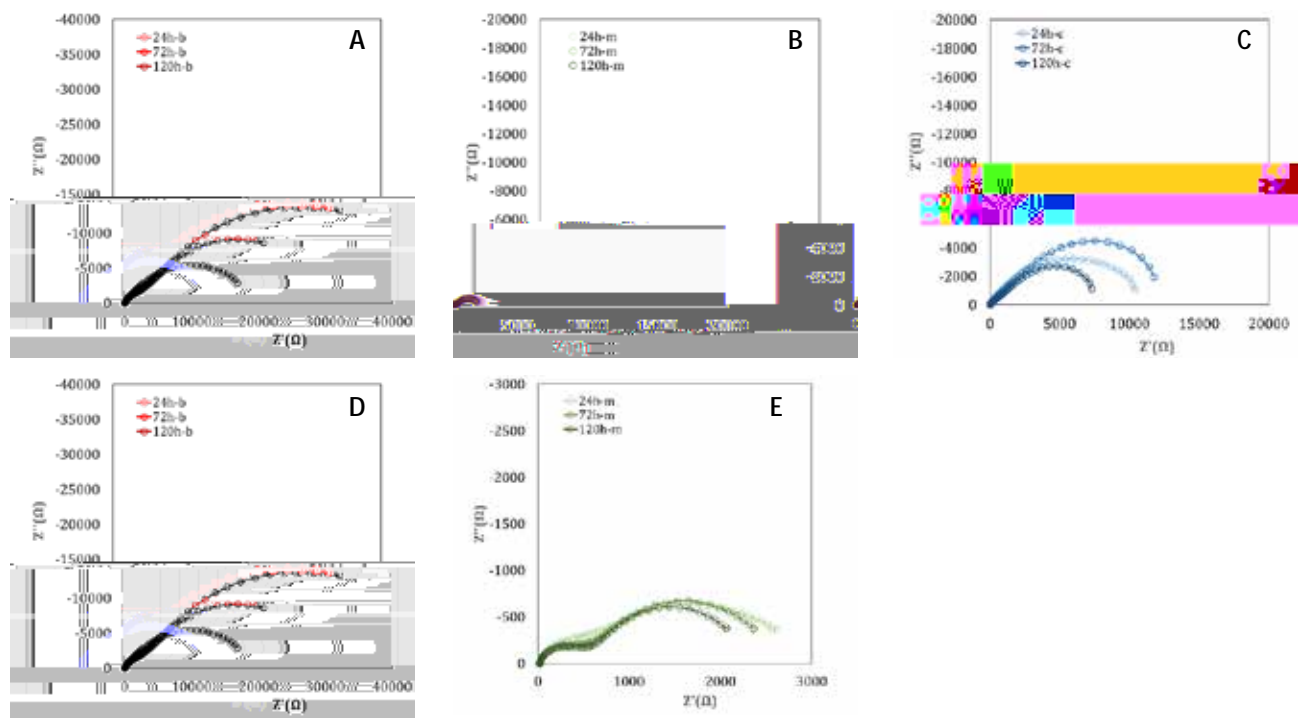


Fig. 2 - Spettri di impedenza elettrochimica sui sistemi considerati a diversi tempi di immersione. A: batteri; B: metaboliti; C: controllo; D: spettro completo batteri; E: ingrandimento metaboliti. / Impedance spectra of the considered systems at different immersion times. A: control; B: metabolites, C: bacteria; D: bacteria overall spectrum; E: metabolites spectrum detail.

Gli spettri di impedenza sono caratterizzati da più archi di for-

Tab. 2 - Grado di penetrazione del processo di dezincificazione (in μm) ottenuto tramite analisi d'immagine delle sezioni trasversali dei campioni / Dezincification degree of penetration (in μm) from image analyses of the cross sections of the samples



CONCLUSIONI

Le analisi ottenute hanno potuto dimostrare che la presenza di *Pseudomonas fluorescens* determina un'inibizione del processo corrosivo dell'ottone OT60 in condizioni di immersione in una soluzione di NaCl 0.1M. I batteri promuovono la formazione di ossidi superficiali che risultano più protettivi rispetto ad altre condizioni, come confermato dalle prove

elettrochimiche effettuate. In particolare, si sono potute evidenziare le differenze di comportamento in presenza dei soli metaboliti che producono l'effetto contrario (accelerazione del fenomeno corrosivo). Saranno necessari successivi studi al fine di comprendere in maniera più dettagliata i meccanismi associati a questo tipo di processo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Gray D.R, Chinnaswamy R. (1995) In: Food Processing: Recent Developments, A. G. Gaonkar, ed., Elsevier Science & Technology Books, London, pp. 241-268.
- [2] Lelieveld H.L.M., Holah J., Gabric D., eds (2016). Handbook of Hygiene Control in the Food Industry, Woodhead Publishing, Cambridge.
- [3] Kip N., van Veen J.A. (2015). The dual role of microbes in corrosion, ISME 9, pp. 542–551
- [4] Ornek D., Wood T.K., Hsu C.H., Mansfeld F. (2002), Corrosion control using regenerative biofilms (CCURB) on brass in different media, Corros. Sci. 44 pp. 2291–2302.
- [5] Videla H.A., Herrera L.K. (2009). Understanding microbial inhibition of corrosion. A comprehensive overview, Int. Biodeter. Biodegrad. 63(7) pp. 896-900.
- [6] Ghiara G., Spotorno R., Trasatti S.P., Cristiani P. (2018). Effect of *Pseudomonas uorescens* on the electrochemical behaviour of a single-phase Cu-Sn modern bronze, Corros. Sci. 139 pp. 227-234.
- [7] Ghiara G., Grande C., Ferrando S., Piccardo P. (2018). The Influence of *Pseudomonas uorescens* on Corrosion Products of Archaeological Tin-Bronze Analogues, JOM 70(1) pp. 81-85.
- [8] Stern, M. and Geary, A.L. (1957) Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. J Electrochem. Soc. 104, pp. 56-63.
- [9] Zhou P., Hutchison M.J., Erning J.W., Scully J.R., Ogle K., (2017). An in situ kinetic study of brass dezincification and corrosion, Electrochimica Acta, 229, p. 141-154.
- [10] Ghiara G., Spotorno R., Delsante S., Tassistro G., Piccardo P., Cristiani P., (2019) Dezincification inhibition of a food processing brass OT60 in presence of *Pseudomonas uorescens*, Corrosion Science, 157, p. 370-381.