

Biom mineralización de Piromorfita en Tuberías de Plomo

/ CÉSAR MENOR-SALVÁN

Centro de Astrobiología (CSIC-INTA). Ctra. Torrejón-Ajalvir km 4, 28850-Torrejón de Ardoz (España)

INTRODUCCIÓN

El plomo en todas sus formas químicas constituye un problema medioambiental contra el que se ha luchado en las últimas décadas. El plomo metálico ha sido un componente esencial en la construcción desde la época romana hasta los años 1980-1990. El uso de conducciones de plomo para el suministro de agua potable cesó en España en 1980, con el fin de evitar el saturnismo. Sin embargo, aún muchos edificios construidos después de 1980 seguían usando tuberías de plomo en los desagües y conducciones de aguas residuales.

Se han estudiado ampliamente los fenómenos de corrosión en el plomo utilizado en sistemas de abastecimiento de agua potable y se han propuesto medidas para evitar su movilización hacia el agua de bebida, como por ejemplo la adición de fosfato en el agua de suministro para formar un recubrimiento de hidroxipiromorfita o el tratamiento de las tuberías previo a su instalación (Davidson y col., 2004). Sin embargo, se sabe muy poco acerca del papel de la actividad biológica en la corrosión y movilización del plomo, la formación de biom mineralizaciones y su significado en la geoquímica del metal así como los mecanismos de resistencia a la toxicidad de las comunidades biológicas asociadas a entornos ricos en plomo. En este trabajo se describe la primera descripción de piromorfita $Pb_5(PO_4)_3Cl$ biom mineralizada en el interior de tuberías de plomo.

MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN MINERAL

El biofilm recogido en húmedo de diversas tuberías de plomo retiradas en domicilios de la Comunidad de Madrid se observa por microscopía convencional, constatando que posee naturaleza principalmente bacteriana. Tras ello, se somete a dos tratamientos:

primero, se realiza una extensión directamente sobre un soporte de aluminio para SEM, que se fija y deshidrata con metanol. Una alícuota de 10 gramos de biofilm se solubiliza en SDS 1% y se incuba con proteasas y polisacaridasas, separándose el material inorgánico por centrifugación..

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El biofilm presenta cristales aciculares (Fig. 1) de simetría hexagonal con las caras de prisma elongadas y terminaciones bipiramidales. Los tamaños cristalinos están comprendidos entre 1 y 20 μm . También se observan gránulos xenomórficos de tamaño inferior. La composición observada de estos cristales mediante espectrometría EDS se corresponde con la composición tipo de la piromorfita (Fig 2B), presentando usualmente pequeñas cantidades de calcio (entre el 0,5 y 1,8%), siempre inferiores al 6%, por lo que se descarta la formación de

fosfohedyfana.

La piromorfita se distribuye de modo uniforme en el biofilm, acumulándose los cristales de mayor desarrollo en conjuntos de grupos aproximadamente radiales. Como mineralizaciones acompañantes sólo se observa cerusita, en forma de gránulos de tamaño inferior a 5 μm . No hay evidencias de otras especies de plomo.

El análisis por difracción de rayos X confirma el análisis realizado por EDS, observándose picos correspondientes a piromorfita y cerusita (Fig. 2A), sin poder determinarse ninguna fase cristalina acompañante.

Recientemente, Rhee y cols. (2012), han publicado que algunos hongos en cultivo pueden movilizar el plomo metálico y formar biom mineralizaciones de piromorfita. Sin embargo, no se han realizado hasta el momento observaciones en biofilms naturales, por

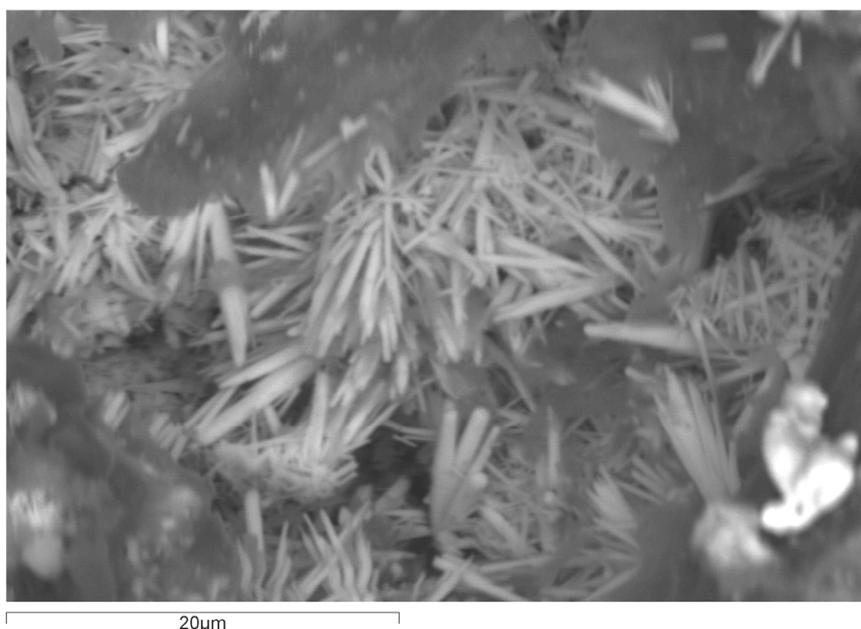


fig 1. Cristales de piromorfita desarrollados en el seno de un biofilm formado en el interior de una tubería de plomo. Imagen SEM con detección de electrones retrodispersados.

palabras clave: Piromorfita, Plomo, Biom mineralización, Biocorrosión

key words: Pyromorphite, Biom mineralization, Lead, Biocorrosion.

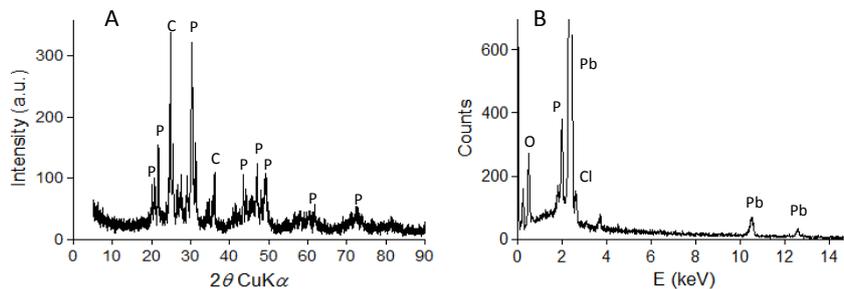


fig 2. A: Patrón de difracción de rayos X de la fase mineralizada separada del biofilm procedente de la muestra de conducción de plomo. La mayor parte de los picos identificados se corresponden con piromorfita (P). Se observa cerusita (C) y no se hallan indicios de otros minerales de plomo. B: Espectro EDS de la piromorfita observada en la Fig. 1.

lo que este trabajo constituye la primera observación de piromorfita formada en biofilms bacterianos.

Como mineral relacionado, se ha citado la formación biogénica de hidroxipiromorfita por la bacteria del suelo *Burkholderia ceparia* (Templeton y cols. 2003).

La piromorfita es un mineral secundario común, formado en la zona de oxidación de yacimientos de plomo y en suelos contaminados por plomo. Su bajo producto de solubilidad ($K_s=10^{-84.4}$) y su estructura la convierte en la fase fosfatada de plomo más estable. Siempre se ha considerado su formación por precipitación química, pero, ¿puede la actividad bacteriana o fúngica favorecer la cristalización de piromorfita?. Las bacterias comunes en la ecología microbiana humana *Staphylococcus aureus* y *Citrobacter freundii* así como la bacteria metalo-resistente *Cupriavidus metallidurans* desarrollan resistencia mediante la acumulación de gránulos de fosfato de plomo y la expulsión de Pb(II) a la matriz extracelular (Levinson y cols. 2006; Borremans y cols. 2001). Estos gránulos pueden actuar como gérmenes de cristalización que posibiliten el desarrollo de cristales desarrollados. Otro posible mecanismo de formación en el biofilm, alternativo a la acumulación intracelular, es a través de la fijación en exopolímeros o EPS (extracellular polymeric substances). Estos materiales, que actúan como protección del biofilm contra agentes tóxicos, pueden secuestrar el plomo en forma de complejos, formados tanto por captación de las disoluciones externas como por acumulación por exclusión del plomo intracelular. La acumulación de complejos de plomo en la matriz extracelular puede dar lugar a la formación de cristales de piromorfita

por crecimiento cristalino posterior. Estos mecanismos, tanto de resistencia y acumulación del metal en el biofilm como de precipitación y crecimiento cristalino de sales inorgánicas, están aún muy poco estudiados (Roane, 1999). A pesar de ello, es posible que la piromorfita sea un producto de corrosión del plomo asociado directamente con la actividad microbiológica (biocorrosión). La acumulación dominante de la piromorfita sobre la cerusita en el biofilm puede ser consecuencia de un proceso en varios pasos: en primer lugar, el plomo metálico se recubre rápidamente de una capa de corrosión pasivante formada por óxidos o carbonatos (cerusita). La formación del biofilm da lugar a la producción de metabolitos ácidos o complejantes (como el ácido acético) que movilizan estos minerales formados inicialmente. El plomo queda fijado en la matriz de polímeros extracelulares y/o forma gránulos intracelulares de fosfatos. Estos gránulos pueden actuar como gérmenes para el desarrollo cristalino posterior, que puede incluir fenómenos de disolución y recristalización que incrementen el tamaño de los cristales formados. La insolubilidad de la piromorfita puede ser un factor clave, pues puede prevenir la dispersión de plomo soluble como resultado de la actividad biológica sobre el metal.

La formación de biominerales de plomo sugiere que sería conveniente el estudio detallado de las poblaciones bacterianas que componen el biofilm, con el fin de entender si existen mecanismos adaptativos de resistencia o bien hay una selección de especies resistentes. Solo se ha realizado un estudio detallado de la población bacteriana desarrollada en biofilms sobre tubería de plomo (White y cols., 2011), observándose la presencia de géneros con alta resistencia a metales

pesados.

En conclusión, este trabajo constituye la primera observación de piromorfita en materiales de uso técnico por posible biocorrosión. El papel de la actividad microbiológica puede ser determinante en la geoquímica del plomo, en la formación de minerales secundarios y en los procesos de movilización del plomo. Este metal es utilizado en aplicaciones técnicas y se concentra en entornos contaminados. Para ello, se requiere un estudio profundo en el mecanismo de resistencia a metales, bioacumulación de las fases inorgánicas y en la naturaleza de los taxones biológicos implicados en el procesamiento del plomo.

AGRADECIMIENTOS

A D. Villoslada y M. A. Menor-Salván por el aporte de las muestras utilizadas en este estudio. Al Centro de Astrobiología (CSIC) en cuyas dependencias se han realizado los análisis y a los "micro-mecenas" que han contribuido a su realización mediante una iniciativa de crowdfunding.

REFERENCIAS

- Borremans, B., Hobman, J.L., Provoost, A., Brown, N.L., van der Lelie, D. (2001): Cloning and functional analysis of the *pbr* lead resistance determinant of *Ralstonia metallidurans* CH34. *J. Bacteriol.* **183**, 5651-5658.
- Davidson, C.M., Peters, N.J., Britton, A., Brady, L., Gardiner, P.H.E., Lewis, B. (2004): Surface analysis and depth profiling of corrosion products formed in lead pipes used to supply low alkalinity drinking water. *Water Sci. Technol.* **49**, 49-54.
- Levinson, H.S., Mahler, I., Blackwelder, P., Hood, T. (2006): Lead resistance and sensitivity in *Staphylococcus aureus*. *FEMS Microbiol. Lett.* **415**, 421-425.
- Rhee, Y. J., Hillier, S., Gadd, G.M. (2012): Lead transformation to pyromorphite by fungi. *Curr. Biol.* **22**, 237-241.
- Roane, T.M. (1999): Lead resistance in two bacterial isolates from heavy metal contaminated soils. *Microb Ecol.* **97**, 218-224.
- Templeton, A.S., Trainor, T.P., Spormann, A.M., Newville, M., Sutton, S.R., Dohnalkova, A., Gorby, Y., Brown, G.E. (2003): Sorption versus biomineralization of Pb(II) within *Burkholderia cepacia* biofilms. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 300-307.
- White, C., Tancos, M., Lytle, D.A. (2011): Microbial community profile of a lead service line removed from a drinking water distribution system. *Appl. Environ. Microbiol.* **77**, 5557-5561.