

Corrosão microbiológica do aço inoxidável austenítico 316 em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de *Escherichia coli*

(Microbiological corrosion of 316 austenitic steel in Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ the absence and presence of *Escherichia coli*)

Resumo

A corrosão microbiológica é um dos problemas atuais e impactantes no setor industrial. O objetivo desse trabalho é estudar a influência da *Escherichia Coli* (*Ec*) na corrosão do aço inoxidável austenítico 316 em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Foram empregadas como técnicas: medidas de potencial de circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica anódica (**PA**), espectroscopia de impedância eletroquímica (**EIE**) e microscopia óptica (**MO**). As curvas de **PA** mostraram que o aço 316 é passivo desde -400 mV até $+1050 \text{ mV}$ contra um eletrodo de referência de sulfato mercurioso (ESM). Na região transpassiva, nas **PA**, verificou-se que, na presença de $0,1 \%$ de *Ec*, houve a geração de um biofilme, permitindo uma diminuição da densidade de corrente (**j**), quando comparada a **PA** na ausência de *Ec*. No entanto, verificou-se que com 1% e 10% de *Ec* a **j** voltou a aumentar nesta região, provavelmente devido ao deslocamento do biofilme da superfície do aço 316. Os diagramas de **EIE** e as **MO** confirmaram os resultados obtidos.

Palavras-chave: Corrosão microbiológica, biofilme e aço inoxidável 316.

Abstract

Microbiological corrosion is a current problem and impacts the steel industry. This research studied the influence of Escherichia coli (Ec) in the corrosion of 316 austenitic stainless steel (SS) in Na_2SO_4 0.5 mol L^{-1} . The techniques employed were: open circuit potential, anodic potentiodynamic polarisation (APP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and optical microscopy (OM). The APP curves showed that the 316 SS is passive from -400 up to $+1050 \text{ mV}$ versus a reference electrode of mercurous sulfate (ESM). In the transpassive region, APP observed that the presence of 0.1% Ec was the generator of a biofilm, allowing a decrease in the current of density (j), when compared to APP in the absence of Ec. However it was found that with 1% and 10% Ec, j again increased in this region, probably due to biofilm displacement on the surface of the 316 SS. The diagrams of EIS and the OM confirmed the results.

Keywords: Microbiological corrosion, biofilm and 316 SS.

1. Introdução

O aço inoxidável austenítico 316, além de ferro, possui, como principais elementos de composição, o cromo e o níquel. O aço 316 é aplicável em diversos

Jéferson Egner de Moraes

Mestrando em Química Aplicada
E-mail: jefemoraes@hotmail.com

Cristiane Spagnol

Mestranda em Química Aplicada
E-mail: crispagnol@hotmail.com

Martha Tussolini

Mestranda em Química Aplicada
E-mail: marthatussolini@gmail.com

Paulo Rogério P. Rodrigues

Doutor em Físico-Química
E-mail: prprodriques@unicentro.br

Cynthia Beatriz Furstenberger

Doutora em Biologia
UNICENTRO - Universidade Estadual
do Centro-Oeste (PR)
E-mail: cbfurst@gmail.com

setores industriais, tais como: farmacêuticos, tintas, pigmentos, têxteis, petrolíferos, papéis e celulose (Gentil, 1987; Ponte, 2008; Silva, 1988).

Pode-se definir que, apesar do nome inoxidável aplicado a esse aço, em certos ambientes agressivos, o aço inoxidável sofrerá corrosão (Andrade, 1995; Rodrigues, 1996 e 1998; Tussolini, 2007). Dessa forma, dependendo do meio em que o aço 316 se encontrar, ele sofrerá corrosão. Entre as possíveis corrosões pode ocorrer a microbiológica.

A corrosão microbiológica do aço 316 tem sido comum nas indústrias de papéis e celulose e nas companhias de saneamento básico. Esses setores têm um ambiente propício à proliferação de microorganismos que causam a corrosão microbiológica do aço inoxidável austenítico 316 (Chaves, 2004; Gentil, 1987; Marques, 2004; Pereira, 2001; Videla, 1993).

O fluxo de água e de nutrientes geram o suporte ao desenvolvimento de bactérias, fungos e microalgas, que, unidos, formam o biofilme que tem suporte físico e boa aderência à superfície do metal (Flemming, 2002; Gentil, 1987; Marques, 2004).

A composição dos biofilmes depende das condições do meio, tais como: temperatura, minerais dissolvidos, pressão, pH e oxigênio dissolvido. O biofilme não é, necessariamente, uniforme e, apesar dos 98 % de bactérias, fungos e microalgas, ele, ainda, pode englobar as partículas sólidas de argilas, areias e matérias orgânicas provenientes do meio aquoso (Allen, 1996; Keresztes et al., 1998; Pimenta, 2003).

Apesar dessa composição heterogênea dos biofilmes, as bactérias presentes nos biofilmes são as principais responsáveis pela corrosão microbiológica. Indiretamente elas podem produzir substâncias agressivas ao metal ou, diretamente, utilizar algum elemento específico do metal para o seu metabolismo (Keresztes et al., 1998; Ponte, 2008).

O objetivo principal desse trabalho é estudar a influência da bactéria *Escherichia Coli* (*Ec*) na corrosão do aço inoxidável AISI 316, em Na_2SO_4 0,5 mol L⁻¹, empregando técnicas eletroquímicas e não eletroquímicas.

2. Material e métodos

A composição química do aço inoxidável austenítico tipo 316 empregado nesses estudos é apresentada na Tabela 1.

As soluções e os meios de cultura utilizados para o crescimento da *Ec* (ATCC 25922) foram preparados de acordo com as seguintes etapas:

- **1ª Etapa:** Adicionam-se 10g de peptona e 80g de sulfato de sódio (Na_2SO_4) em 1L de água destilada.
- **2ª Etapa:** Esteriliza-se a solução da primeira etapa em autoclave a 120°C por 20 minutos.
- **3ª Etapa:** Deixa-se a solução, após autoclavada, descansar por 24 horas a 30°C. Após esse descanso, adiciona-se às cepas de *Ec* (ATCC 25922) a solução, obtendo-se, então, o biologicamente chamado caldo concentrado.
- **4ª Etapa:** Após a obtenção do caldo concentrado, deixa-se o mesmo descansar novamente por mais 48 horas. No final dessas 48 horas, as bactérias estarão em atividade máxima, podendo se agitar a solução e preparar as diluições de 0% (branco), 0,1%, 1% e 10% deste caldo concentrado de *Ec* em Na_2SO_4 0,5 mol L⁻¹. Ressalta-se, que durante todo esse processo, as soluções deverão ser mantidas a 30°C e em pH 7.

Para os experimentos eletroquímicos, utilizou-se uma célula eletroquímica de vidro de 100 mL e com configuração de três eletrodos: de trabalho (aço 316), contra-eletródo (platina de grande área) e de referência de sulfato mercurioso saturado (ESM).

Os eletrodos de trabalho empregados nos ensaios eletroquímicos apresentaram área média de 1,13 cm².

Tabela1 - Composição química média da superfície do aço AISI 316.

Elemento	% m/m
Cr	17
Cu	0,19
C	0,08
Si	1
P	0,045
S	0,03
Ni	19

Os eletrodos de trabalho foram lixados utilizando-se de uma politriz, e de lixas de SiC de grana 240, 320, 400 e 600, respectivamente. A seguir, tais eletrodos foram lavados e secos com ar frio. A área média da platina utilizada como contra-eletródo era de 20 cm².

Os equipamentos utilizados, para o desenvolvimento desse trabalho, foram: voltímetro digital de 3½ dígitos-modelo ET-2201, da Minipa, microscópio óptico modelo BX40, da Olympus, potenciostato, modelo PC4-300, e analisador de frequência, modelo PC4-ESI 300, ambos da Gamry Instruments.

As soluções, em todos os experimentos, foram sempre mantidas a pH=7, todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente de (22 ± 3)°C. Os experimentos sempre foram feitos em triplicatas, para averiguação da reprodutibilidade experimental.

3. Resultados

O resultado da medida de potencial de circuito aberto, para o aço inoxidável austenítico 316, em Na_2SO_4 0,5 mol L⁻¹, na ausência de *Ec*, é apresentado na Figura 1.

Os valores médios de potenciais de corrosão (E_{corr}) para o aço 316, em Na_2SO_4 0,5 mol L⁻¹, sem e com *Ec* 0,1%, 1% e 10%, são apresentados na Tabela 2.

Na Figura 2, são mostradas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica, para o aço inoxidável 316, em

solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sem e com 0,1%, 1% e 10% de *Ec*.

Na Figura 3, são mostradas as curvas de polarização potenciodinâmica cíclica, para se comprovar ou não a incidência de corrosão localizada no aço 316, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com *Ec* 1%.

Na Figura 4, são apresentadas as micrografias ópticas das amostras de aço 316, após imersão, em solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de *Ec*.

Nas Figuras 5 e 6, são mostrados os diagramas de impedância eletroquímica, para o aço 316, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com e sem *Ec*.

Tabela 2 - Potenciais de corrosão para o aço austenítico 316, em aço 316, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sem e com *Ec*.

Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	E_{corr} (mV)
Branco	-380 ± 5
0,1% <i>Ec</i>	-389 ± 5
1% <i>Ec</i>	-389 ± 5
10% <i>Ec</i>	-388 ± 5

4. Discussão

Nota-se, pela Figura 1, uma evolução do potencial de circuito aberto no sentido anódico, para o aço 316, imerso em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência de *Ec*. Resultados semelhantes foram obtidos para o sistema contendo *Ec*.

Na Tabela 2, verifica-se que, na presença e ausência de *Ec*, a variação do E_{corr} foi de $\pm 5 \text{ mV}$, ou seja, praticamente constante.

Na Figura 2, verifica-se que, a partir do $E \sim 1,0 \text{ V}$, as densidades de corrente em todo trecho transpassivo, para os sistemas contendo *Ec*, são menores do que as observadas com o sistema sem *Ec*, o que sugere que houve a formação de biofilme sobre a superfície do substrato metálico, o que minimizou a velocidade de oxidação do metal base. Deve-se ressaltar, porém, que existe uma não relação com o teor de *Ec* existente no meio estudado. Observa-se que as densidades de corrente nesse trecho

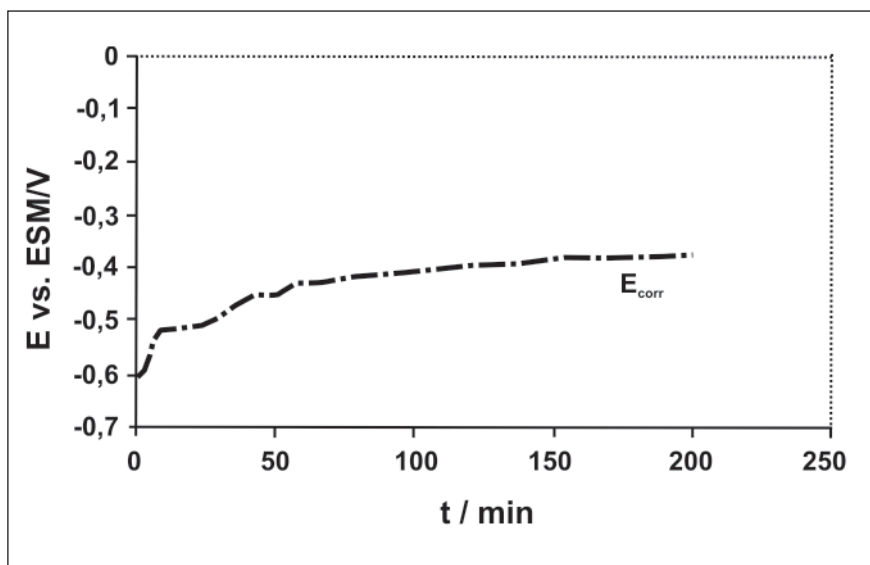


Figura 1 - Potencial de circuito aberto para o aço inoxidável austenítico 316, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sem *Ec*.

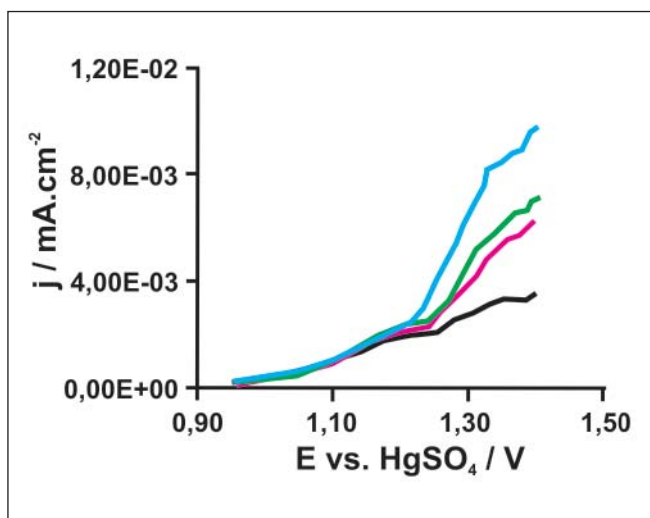


Figura 2 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 316, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, (—) sem e (—) 0,1%, (—) 1% e (—) % de *Ec*. Velocidade de varredura de 1 mVs^{-1} .

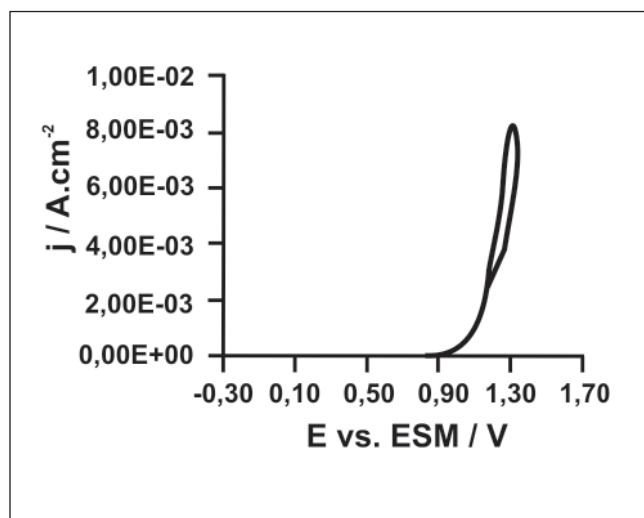


Figura 3 - Curva de polarização potenciodinâmica cíclica do aço 316, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com *Ec* 1%. Velocidade de varredura 1 mVs^{-1} .

transpassivo, quando o sistema contém 10% de *Ec* é superior às observadas para os sistemas contendo 0,1 e 1% de *Ec*. Essa variação nas medidas de densidade de corrente, na região transpassiva, na presença de *Ec* ocorre, provavelmente, devido ao deslocamento do biofilme da superfície do aço 316.

Na Figura 3, verifica-se uma histerese nas densidades de corrente obtidas na região transpassiva, registrada na polarização cíclica do aço 316 em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com *Ec* 1%. Esses resultados sugerem uma mudança de área no eletrodo de trabalho, evidenciando uma possível corrosão localizada, ou o deslocamento do biofilme provocando oxidações de diferentes ordens, de acordo com as áreas de exposição do aço ao meio estudado.

As micrografias ópticas (Figura 4) revelaram que existe a formação de núcleos de biofilme sobre a superfície das amostras do aço 316 em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sendo menor a geração de biofilme no aço 316 imerso no sistema contendo 1% de *Ec*, Figura 4C e maior para o contendo 10% de *Ec*, Figura 4D. Na Figura 4B, não se observa a geração de biofilme, na superfície do aço 316, quando imerso em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, contendo 0,1% de *Ec*.

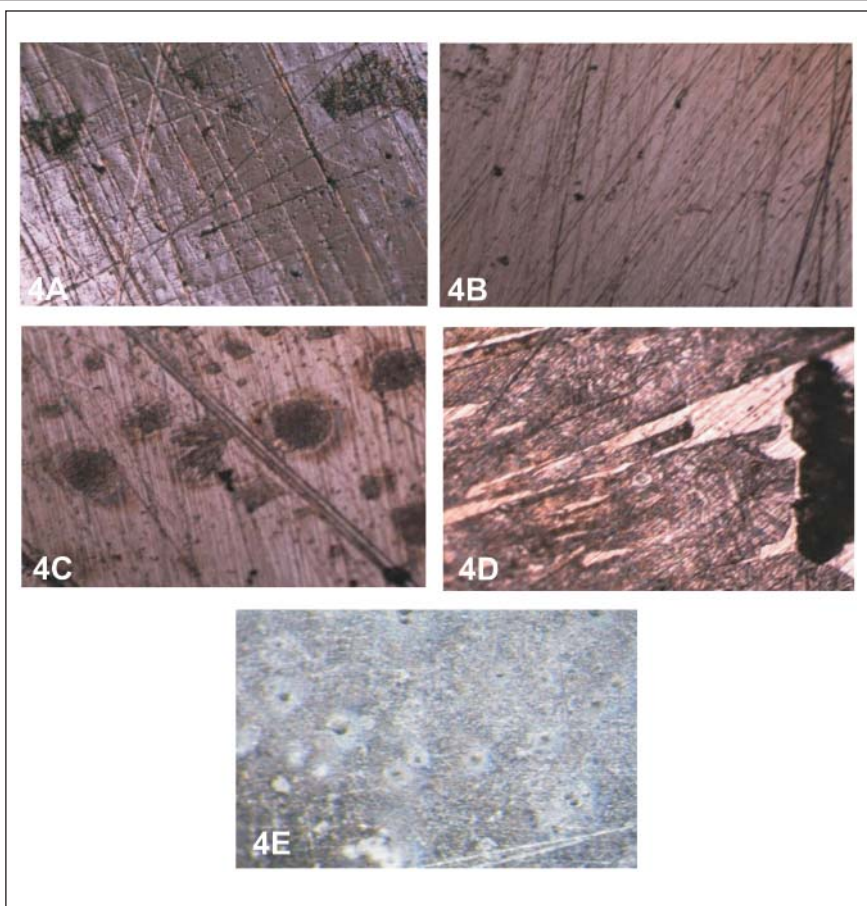


Figura 4 - Microscopias ópticas da superfície do aço 316, com aumento de 200x, após imersão em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ por: (4A) 12 horas, sem *Ec*; (4B) 12 horas, com 0,1% de *Ec*; (4C) 12 horas, com 1% de *Ec*; (4D) 12 horas, com 10% de *Ec*; (4E) 48 horas, com 10% de *Ec* e após a polarização potenciodinâmica anódica.

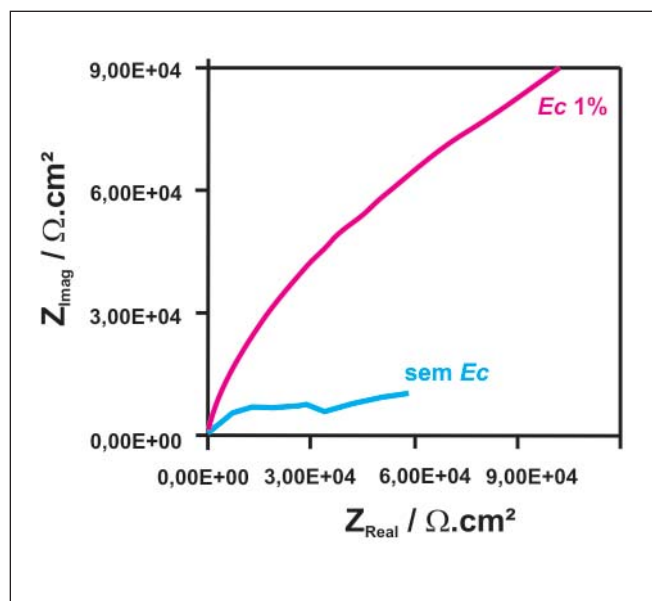


Figura 5 - Diagramas de impedância eletroquímica para o aço 316, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem e com *Ec* 1%. $E_{\text{perturbação}} = \pm 5 \text{ mV}$ em relação ao E_{corr} vs ESM

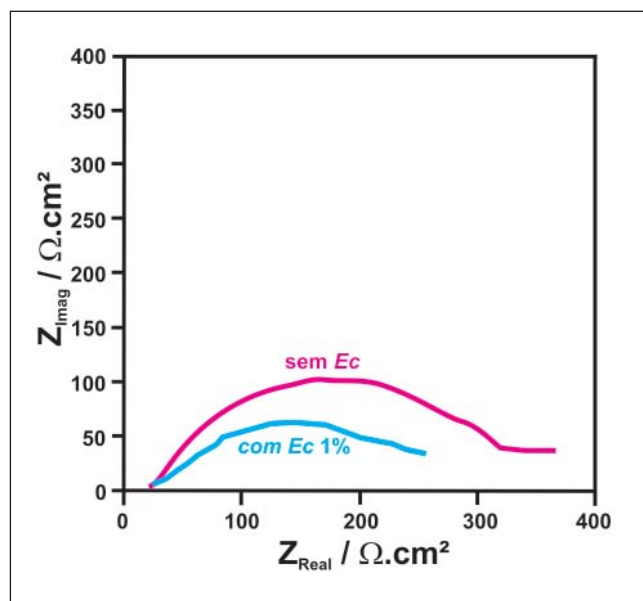


Figura 6 - Diagramas de impedância eletroquímica para o aço 316, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sem e com *Ec* 1%. $E_{\text{perturbação}} = \pm 5 \text{ mV}$ em relação ao $E = 1 \text{ V}$ vs ESM.

Na Figura 4 E, tem-se a micrografia da superfície do aço 316, após polarização potenciodinâmica anódica, onde se executou um circuito de potencial aberto por 48 horas em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com 10% de *Ec*. Fica evidente, nessa Figura 4 E, a geração de pites na superfície do aço 316, justificando a histerese de corrente registrada na Figura 3.

Os diagramas de impedância eletroquímica da Figura 5 mostram que a resistência de polarização do aço 316, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, contendo 1% de *Ec*, é maior do que a do sistema sem *Ec*, quando a impedância é feita no E_{corr} .

Entretanto os diagramas de impedância eletroquímica, levantados no $E = 1 \text{ V}$, início da região transpassiva, para o aço 316, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sem e com 1% de *Ec*, Figura 6, mostram que na presença de *Ec*, há uma diminuição da resistência, sugerindo que o processo corrosivo no meio contendo *Ec* é maior.

5. Conclusões

A formação de biofilme de *Ec* na superfície do aço inoxidável austenítico 316, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, depende da concentração de *Ec*.

A corrosão microbiológica do aço inoxidável austenítico 316 em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de *Ec*, é do tipo localizada.

6. Agradecimentos

Ao CNPq, à Capes e à Fundação Araucária.

7. Referências bibliográficas

- ALLEN, J. M. Electrochemical aspects of metabolism. Symposium on Bioelectrochemistry of Microorganisms. *Bacteriological Reviews*, v. 30 n. 1, março, 1996.
- ANDRADE, A. H. P., RODRIGUES, P. R. P., AGOSTINHO, S. M. L. Caracterização do benzotriazol como inibidor para o aço inoxidável ferrítico. *Acta Microscópica*, v. 4, p. 39-40, 1995.
- CHAVES, L. C. D. *Estudo da cinética de formação de biofilmes em superfícies em contato com água potável*. Portugal: Universidade do Minho, 2004. p. 156. (Dissertação de Mestrado)

- FLEMMING, H.C. Introduction: biofilms as a particular form of microbial Life. In: FLEMMING H.C., GEESEY, G. G. (eds) *Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems*, Heidelberg, Springer-Verlag, p. 1-7, 2002.
- GENTIL, V. *Corrosão*. Ed. Blucher, p. 318-353, cap. 20, 1987.
- KERESZTES, Z., TELEGDI, J., BECZNER, J., KÁLMÁN, E., The influence of biocides on the microbiologically influenced corrosion of mild steel and brass. *Electrochemical Acta*, Hungary, v. 43. n.1-2, 1998.
- MARQUES, M. C. *Monitorização de biofilmes de Pseudomonas Fluorescens*. Portugal: Universidade do Minho, 2004. p. 156. (Dissertação de Mestrado).
- PEREIRA, M. O. *Comparação de dois biocidas carbamato e glutaldeído em sistemas de biofilmes*. Portugal: Universidade do Minho, 2001. p. 211. (Tese de Doutorado).
- PIMENTA, G., PÉPE, N. *Microbially influenced corrosion to AISI 304/306 in water conveying systems*. In: SYMPOSIUM NEW TRENDS IN MOLECULAR ELECTROCHEMISTRY e MEETING OF THE PORTUGUESE ELECTROQUÍMICAL SOCIETY, 12. Academia de Ciências, Lisboa, Portugal, p. 1-16, 2003.
- PONTE, H. A. *Fundamentos de corrosão*. Disponível em: <www.ufpr.br>. Acessado em Junho de 2008.
- RODRIGUES, P. R. P., ANDRADE, A. H. P., AGOSTINHO, S. M. L. Benzotriazole as corrosion inhibitor for type 304 stainless steel in water-ethanol media containing 2 M H₂SO₄. *British Corrosion Journal*, Inglaterra, v. 33, n. 3, p. 211-213, 1998.
- RODRIGUES, P. R. P., ZERBINO, J. O., AGOSTINHO, S. M. L. Voltammetric and ellipsometric studies of films formed on 304 stainless steel in sulphuric acid solution without and with benzotriazole. *Materials Science Forum*, Itália, v. 288, p. 1299-1310, 1998.
- RODRIGUES, P. R. P., AOKI, I. V., ANDRADE, A. H. P., OLIVEIRA, E., AGOSTINHO, S. M. L. Effect of benzotriazole on the electrochemical and corrosion behaviour of type 304 stainless steel in 2 M sulphuric acid solution. *British Corrosion Journal*, Inglaterra, v. 31, n. 4, p. 305-308, 1996.
- SILVA, A. L. C. *Aços e ligas especiais*. São Paulo: Ed. CDD, Villares, 1988. p. 528.
- TUSSOLINI, M., SPAGNOL, C., GOMES, E.C., CUNHA, M. T. da, RODRIGUES, P. R. P. Estudo do comportamento eletroquímico do benzotriazol e benzimidazol na oxidação do aço inoxidável tipo ABNT 304. *REM - Revista da Escola de Minas*, v. 60, n. 1, p. 41-44, 2007.
- VIDELA, H. A. *Corrosão microbiológica*. São Paulo: Ed. Edgard Blüncher, 1993. p. 65.

Artigo recebido em 23/06/2009 e aprovado em 18/01/2010.

A REM tem novo endereço:

FUNDAÇÃO GORCEIX - REM
Rua Carlos Walter Marinho Campos, 57
Bairro: Vila Itacolomy
35400-000 - Ouro Preto - MG