

# ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO *THIOBACILLUS THIOOXIDANS* NA CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL 430 EM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>.

Priscila Anunziatto<sup>1</sup>, Martha Tussolini<sup>1</sup>, Rebeca Caparica<sup>2</sup>, Chyntia Beatriz Fürstenberger<sup>3</sup> e Paulo Rogério Pinto Rodrigues<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Mestranda de Química Aplicada, <sup>2</sup>Técnica de Biologia, <sup>3</sup>Doutora em Biologia e <sup>4</sup>Doutor em Ciências. UNICENTRO - Universidade Estadual do Centro-Oeste (PR).

## Abstract

The microbiological corrosion is a big problem of today industrial. The objective of this work is the influence of *Thiobacillus Thiooxidans* (*TT*) in the corrosion of 430 stainless steel (SS) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>. In this study of the techniques were employed: measures of mass loss, cyclic potentiodynamic polarization (CPP) and potentiostatic anodic polarization (PAP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), optical (OM) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that gravity in 180 minutes of immersion of steel in the solution containing *TT* there is the formation of biofilms, which initially blocks the corrosion of the metal. The PAP has shown that the *TT* works catalysing the reaction of oxidation of 430 SS in this solution, similar results were obtained by the EIS. The implementation of the CPP in the region passive steel 430, in this solution, inhibit the generation of biofilms on the surface, which was confirmed by SEM.

**Key-words:** microbiological corrosion, biofilm and 430 SS.

## Resumo

A corrosão microbiológica é um dos grandes problemas industriais da atualidade. O objetivo deste trabalho é estudar a influência da *Thiobacillus Thiooxidans* (*TT*) na corrosão do aço inoxidável 430 em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1mol L<sup>-1</sup>. Neste trabalho foram empregadas as técnicas de: medidas gravimétricas, polarização anódica potenciostática (PA) e potenciodinâmica cíclica (PC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), microscopia óptica e eletrônica de varredura

(MEV). Os resultados gravimétricos mostraram que em 180 minutos de imersão do aço no meio contendo *TT* há a formação de biofilme, o qual inicialmente bloqueia a corrosão do metal. A PA mostrou que o *TT* atua catalisando a reação de oxidação do aço 430 neste meio, resultados semelhantes foram obtidos pela EIE. A aplicação da PC na região passiva do aço 430, neste meio, gera a inibição da geração de biofilmes em sua superfície, resultado este comprovado pela MEV.

**Palavras-chave:** corrosão microbiológica, biofilme e aço inoxidável 430.

## Introdução

O aço inoxidável possui elementos de liga, tais como, cromo, níquel molibdênio, etc, que minimizam sua oxidação, permitindo que este metal tenha elevada resistência à corrosão em diferentes meios (CARBÓ, 2001). Portanto, essa denominação inoxidável não é correta, porque na realidade os próprios aços chamados inoxidáveis estão sujeitos à corrosão em determinadas circunstâncias (TUSSOLINI, 2007).

A classificação dos aços inoxidáveis pode ser dividida em dois grandes grupos: a série 400 e 300. A série 300 engloba os aços inoxidáveis austeníticos, não magnéticos e com estrutura cúbica de face centrada. A série 400 é a dos aços inoxidáveis ferríticos, magnéticos e com estrutura cúbica de corpo centrado, esta série pode ser dividida em: ferríticos e martensíticos (KLEIN, 2005).

O aço utilizado nesse trabalho é o aço inoxidável ferrítico 430, que possui em sua composição um teor superior a 16% de cromo (RODRIGUES, et al. 1997). Este aço tem ótima resistência à corrosão e boa capacidade

de estampagem, o que justifica a sua utilização na fabricação de talheres, pias, fogões, entre outros produtos (CUNHA, 2003).

Contudo, a corrosão microbiológica tem sido um dos grandes problemas industriais, onde os microorganismos induzem, aceleram ou mantêm a reação de corrosão, em uma interface metal/solução, biologicamente condicionada pelos biofilmes (ERIC, 1998).

Os mecanismos associados à corrosão microbiologicamente induzida se devem à presença física das células microbianas na superfície do metal ou pela sua própria atividade metabólica. A corrosão microbiológica pode ocasionar uma passivação do metal base, causando uma minimização da velocidade de corrosão (corrosão uniforme) no início do processo corrosivo ou mesmo ocasionar corrosão localizada (alveolar ou pites), seja por geração de uma oxidação mais intensa na parte inferior dos biofilmes ou pelo deslocamento do biofilme (LIPP, 1997).

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da *Thiobacillus Thiooxidans* (TT) na corrosão do aço inoxidável ferrítico 430 em ácido sulfúrico 1 mol L<sup>-1</sup>.

### **Materiais e métodos**

O material utilizado como substrato foi aço inoxidável ferrítico 430. Os corpos de prova de aço inoxidável foram lixados com lixas de SiC de grana 220, 320, 400, 600 e 1200, sucessivamente. Para a microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras foram polidas até pasta de diamante de 1 µ, o microscópio eletrônico de varredura utilizado foi da marca Shimadzu, modelo SS 550. Para os ensaios eletroquímicos foram empregadas as seguintes soluções:

1. Meio de cultura (E.C.) utilizando-se 20 g de triptose, 5 g de lactose, 1,5 g de sais biliares, 5 g de cloreto de sódio e completando o volume para 100 mL de água bidestilada.

2. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> com 10% de E.C.;

3. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> com 10% E.C. e 10 % de *Thiobacillus Thiooxidans* (TT);

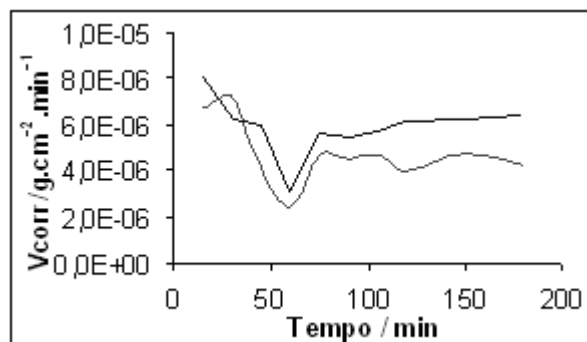
Para os ensaios gravimétricos as amostras empregadas do aço inoxidável 430 tinham área média de 12 cm<sup>2</sup>. Nestes ensaios as amostras de aço foram imersas em solução de ácido sulfúrico 1 mol L<sup>-1</sup>, com e sem *Thiobacillus Thiooxidans*, por diferentes intervalos de tempo. A precisão da balança analítica da marca AND, modelo HR-120 utilizada para as medidas era de ± 8 x 10<sup>-4</sup> g.

As medidas eletroquímicas feitas foram: curvas de polarização potenciostáticas anódicas, polarização cíclica anódica, ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os ensaios de polarização cíclica anódica foram feitos a uma velocidade de varredura de 1 mVs<sup>-1</sup>, enquanto os de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados no potencial de corrosão (E<sub>corr</sub>), com uma amplitude de perturbação de ±10 mV, numa faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz e com taxa de aquisição de dados de 10 pontos/década. Nas medidas eletroquímicas utilizou-se como eletrodo de trabalho uma placa de aço inoxidável com área média de 2 cm<sup>2</sup>, como contra eletrodo uma placa de platina de grande área e como eletrodo de referência de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ESM).

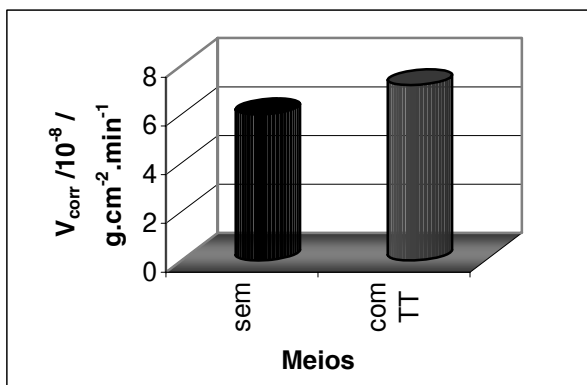
Todos os ensaios foram realizados em triplicata e a uma temperatura de 23 ± 2 °C.

### **Resultados**

Os resultados médios obtidos através das medidas gravimétricas são apresentados nas figuras 1 e 2.



**Figura 1** – Velocidade de corrosão para o aço inoxidável 430 imerso em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> sem (—) e com (—) TT.



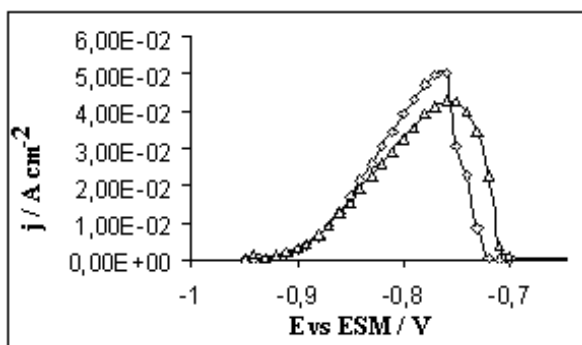
**Figura 2** – Velocidade de corrosão para o aço inoxidável 430 após 5 horas de imersão em  $H_2SO_4$  1 mol  $L^{-1}$ , sem (—) e com (—) *TT*.

As medidas de  $E_{corr}$  são apresentadas na Tabela 1.

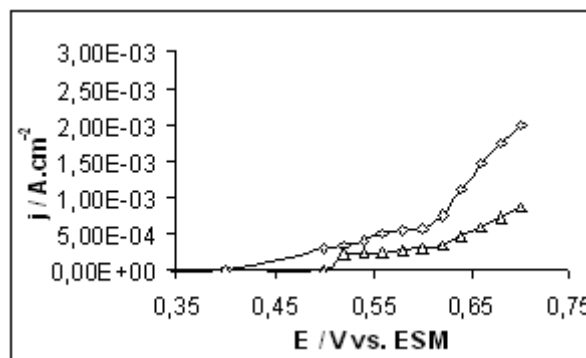
**Tabela 1** - Potenciais de corrosão para o aço 430 em  $H_2SO_4$  1 mol  $L^{-1}$  sem e com *TT*.

$H_2SO_4$ 1 mol $L^{-1}$	$E_{corr}$ (V) vs. ESM
Sem <i>TT</i>	-0,949 ± 5
Com <i>TT</i>	-0,943 ± 5

Curvas de polarização potencioestáticas anódicas foram levantadas para o aço 430 em  $H_2SO_4$  1 mol  $L^{-1}$ , sem e com *TT*, e são apresentadas nas figuras 3 e 4.

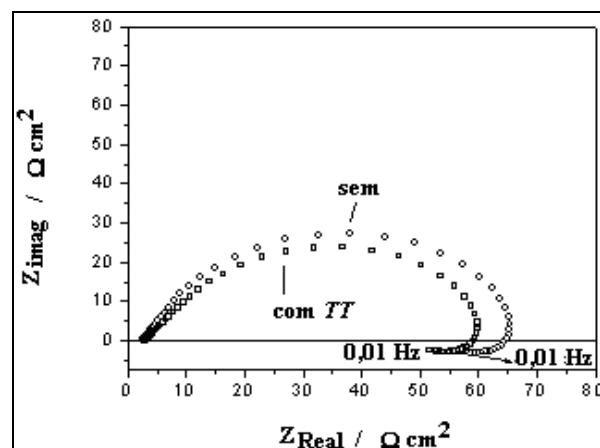


**Figura 3** - Região ativa das curvas de polarização potencioestática anódica do aço 430 em  $H_2SO_4$  1 mol  $L^{-1}$ , ( $\Delta$ ) sem e ( $\diamond$ ) com *TT*.

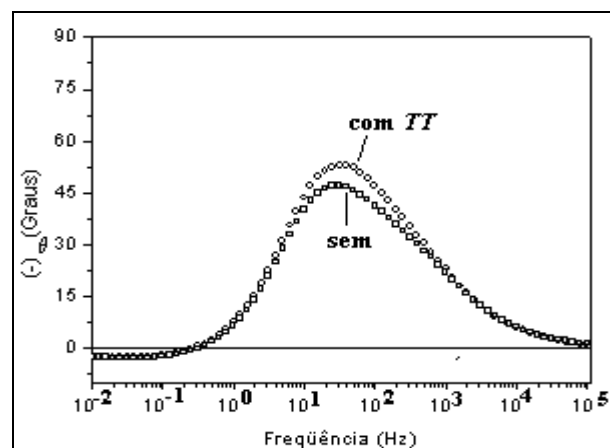


**Figura 4** - Região transpassiva das curvas de polarização potencioestática anódica do aço 430 em  $H_2SO_4$  1 mol  $L^{-1}$ , ( $\Delta$ ) sem e ( $\diamond$ ) com *TT*.

Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica do tipo Nyquist e de ângulo de fase de Bode, para o aço 430 em  $H_2SO_4$  1 mol  $L^{-1}$ , sem e com *TT*, são respectivamente apresentados nas Figuras 5 e 6.

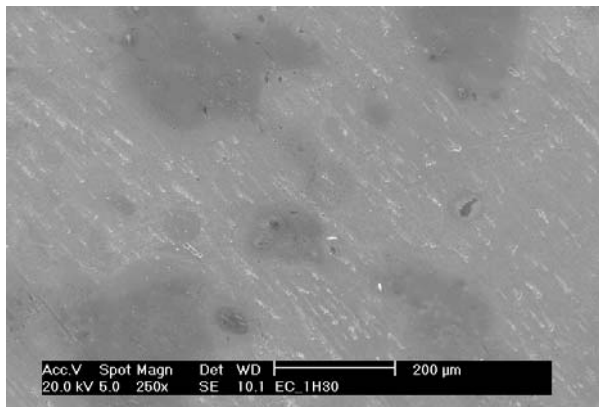


**Figura 5** - Diagramas de EIE tipo Nyquist para aço 430 em  $H_2SO_4$  1 mol  $L^{-1}$ , ( $\Delta$ ) sem e ( $\diamond$ ) com *TT*.

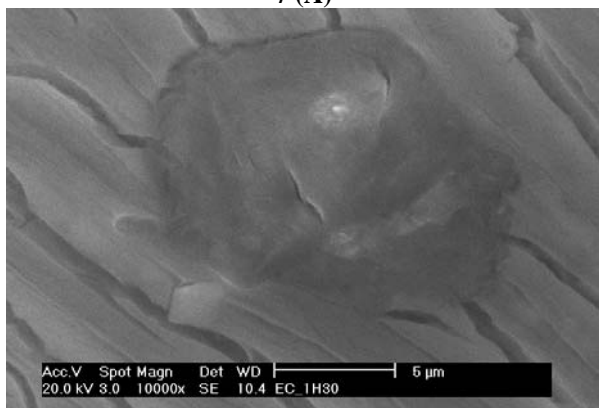


**Figura 6** - Diagramas de EIE do tipo Bode para aço 430 em  $H_2SO_4$  1 mol  $L^{-1}$ , ( $\Delta$ ) sem e ( $\diamond$ ) com *TT*.

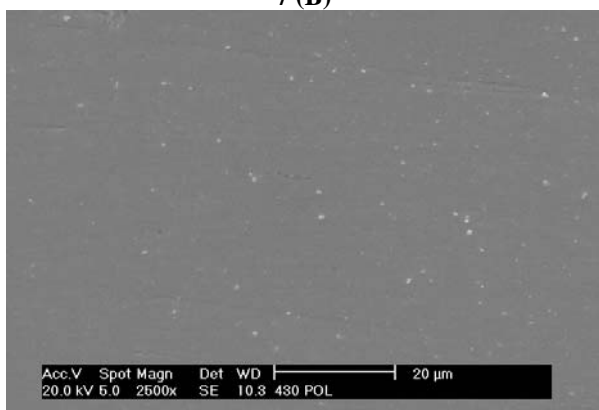
Amostras de aço 430 polidas até pasta diamante de 1  $\mu\text{m}$ , foram imersas por 1 hora, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , sem e com **TT**, antes e após a imersão, foram realizados ensaios por MEV, os quais são apresentadas nas Figuras 7 A a 7 C.



7 (A)



7 (B)



7 (C)

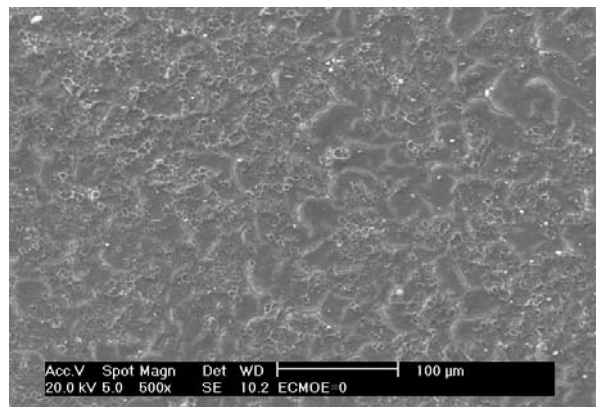
**Figura 7** – Micrografias da superfície do aço 430 geradas por eletrônica de varredura:  
(A) após imersão da amostra de aço 430 por 90 minutos no meio (E.C.);  
(B) após imersão da amostra de aço 430 por 90 minutos no meio (E.C.) + m;  
(C) Amostra do aço 430 Somente polido até pasta diamante de 1  $\mu\text{m}$ .

Duas formas de polarização anódica do aço 430 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  contendo **TT** foi executada:

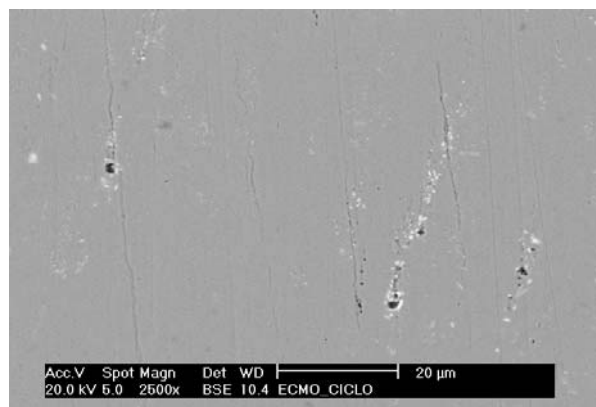
(1<sup>a</sup>) **Estática**, aplicando-se um potencial (E) fixo (polarização potencioestática) de 0 V no eletrodo de aço 430 em relação ao eletrodo de referência sulfato mercurioso (ESM), por 90 minutos e;

(2<sup>a</sup>) **Cíclica** (PC - 90 ciclos em 90 minutos) com perturbação de  $\pm 100$  mV em relação ao  $E = 0$  V (região passiva).

Os resultados dos dois tipos de polarização aplicados ao aço 430 em relação à morfologia da superfície são apresentados nas figuras 8A e 8 B.



8 (A)



8 (B)

**Figura 8** - Microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço 430 após imersão em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  com **TT** e polarização;

(8 A) **Estática** (1<sup>a</sup>);  
(8 B) **Cíclica** (2<sup>a</sup>).

## Discussão

### Análise gravimétrica

Os ensaios gravimétricos foram realizados para a obtenção da velocidade de corrosão  $V_{corr}$  em diferentes tempos de imersão, empregando-se a equação 1. Os resultados foram obtidos na ausência e presença de *TT*.

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{A t} \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

$V_{corr}$  = velocidade de corrosão ( $\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ );  
 $\Delta m$  = variação da massa ( $m_i - m_f$ );  $m_i$  = massa da amostra antes da imersão e  $m_f$  = massa da amostra após imersão;  
 $A$  = área média da amostra ( $\text{cm}^2$ );  
 $t$  = tempo de imersão da amostra (min).

Na figura 1 os dois meios contém  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , sem e com *TT*. No sistema com presença de *TT* há uma pequena aceleração do processo nos primeiros minutos ( $\sim 25$  minutos), provavelmente, devido ao fato de que para estes tempos de imersão os microorganismos fixam-se ao substrato metálico em regiões preferenciais, provocando provavelmente a geração de micropilhas na superfície metálica. Mas após 25 minutos pode estar ocorrendo uma deposição em toda superfície do metal levando a uma minimização da perda da velocidade de corrosão em relação ao sistema sem *TT* até 180 minutos.

Observa-se ainda que o sistema com *TT* é oscilante, quando comparado ao sistema sem *TT*. Após aproximadamente 75 minutos de imersão, tal fato pode ser justificado pela possível corrosão localizada gerada na superfície do aço inoxidável 430 pela presença de biofilmes.

Na figura 2 nota-se que em tempos maiores de experimentação, neste caso cinco horas, os *TT* aceleram o processo corrosivo do aço 430 aumentando a  $V_{corr}$  em relação ao sistema sem *TT*.

### Caracterização eletroquímica

A tabela 1 mostra que com a adição de *TT* em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , o potencial do aço 430 não sofreu alteração significativa.

Verifica-se nas curvas de polarização potencioestáticas anódicas, figura 3 que a adição de *TT* ao sistema aumenta a densidade de corrente do aço 430, mostrando que os microorganismos possuem um efeito catalisador na oxidação do aço inoxidável 430 em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo *TT*. Na figura 4 verifica-se que na região transpassiva que o sistema contendo *TT* a densidade de corrente é maior do que os sem *TT*, sugerindo que estes continuam catalisando a reação de oxidação do aço 430 nesta região anódica (transpassiva).

Os resultados das (EIE) figuras 5 e 6 sugerem que o biofilme formado na superfície do aço inoxidável 430 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  pode gerar uma corrosão acentuada.

Os valores de impedância medidos mostraram que, os materiais estudados não são passivos nas condições de estudo. Observa-se na Figura 5 um arco capacitivo e um arco indutivo.

O arco indutivo está relacionado a um possível ataque a superfície metálica, promovendo a dissolução do substrato metálico. Verifica-se que no meio contendo *TT*, há uma diminuição da resistência em relação ao meio que não os continha, mostrando que a corrosão é mais acentuada para o meio com *TT*.

Pela análise dos digramas de Bode apresentados na Figura 6, pode ser observada a presença de apenas uma constante de tempo em frequências entre 100Hz a 10Hz. Tal constante de tempo pode ser atribuída a reação de transferência de carga na interface metal/eletrólito. Também pode ser observado que maiores valores de ângulos de fase foram medidos para o sistema sem *TT*, comprovando que em presença de *TT* a corrosão do aço 430 é mais acentuada. Os valores de ângulos de fase negativos medidos em frequências abaixo de 0,1Hz comprovam a presença do arco indutivo, observado no diagrama de Nyquist.

## *Avaliação da morfologia*

Verifica-se pelo MEV da figura 7C que na presença de *TT*, a corrosão do metal base é acentuada com vários pontos de *TT*.

Na Figura 8A, a polarização anódica favoreceu a nucleação do biofilme no substrato metálico, enquanto que na Figura 8B, não se observa o mesmo comportamento, pois a utilização de PC impede a aderência dos *TT* na forma de biofilme, agindo como um inibidor do processo de corrosão microbiológica para o aço 430 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ .

## **Conclusões**

(1) Os *Thiobacillus Thiooxidans* (*TT*) geram biofilmes na superfície do metal, sendo que nos primeiros 180 minutos diminui a velocidade de corrosão, mas após esse tempo aumenta a intensidade de corrosão do aço 430 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ ;

(2) Há uma diminuição da resistência de polarização do aço inoxidável 430 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  com *TT*, sugerindo uma aceleração do processo corrosivo;

(3) A polarização anódica potencioestática do aço inoxidável 430 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  com *TT* favorece a formação de um biofilme na superfície metálica.

(4) A polarização cíclica potenciodinâmica do aço inoxidável 430 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  com *TT*, dificulta a formação do biofilme, podendo ser utilizada como processo inibidor de corrosão microbiológica para este aço no meio estudado.

## **Agradecimentos**

Ao CNPq, a CAPES e a Fundação Araucária.

## **Referências Bibliográficas**

CARBÓ, H. M, **Aço Inoxidável Aplicações e Especificações**, Catálogo Acesita, volume único, 2001. CUNHA, M. T; **Estudo comparativo dos inibidores benzotriazol e tolitriazol na oxidação de materiais ferrosos em meio de ácido sulfúrico**, 2003. Dissertação de mestrado em Eletroquímica - Instituto de Química da USP-SP, São Paulo, 2003.

ERIC, J.R. **Eyetech Research**, p. 625, 1998.

KLEIN, J. K, **O Estudo por Espectroscopia de Fotoelétrons da Camada Passiva em Aços Inoxidáveis Ferríticos e Austeníticos sob diferentes Tratamentos Superficiais**. 2005. Dissertação de mestrado em Engenharia de Matérias. Universidade Estadual do Paraná, Curitiba, 2005.

LIPP, L.; PLETCHER, D.; **Electrochim. Acta**. 1997, 42, 1091.

RODRIGUES, P. P. R. et alii. **Anais do International Symposium on Electrochemical methods in Corrosion Research –EMCR97**, Trento – Itália, 25 a 29 de agosto, 1997.

TUSSOLINI, M. et alii. Estudo do comportamento eletroquímico do benzotriazol e benzimidazol na oxidação do aço inoxidável tipo ABNT 304, **REM – Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 1, 2007

---

Avenida Simeão Camargo Varela de Sá,  
03 — DEQ — Campus CEDETEG —  
85.040-080, Guarapuava —Paraná, Fone:  
(42) 3629-8144. E-mail:  
prprodriques@unicentro.br