

ESTUDO ELETROQUÍMICO DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO 316 EM Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE *Escherichia coli*

Jéferson Egner de Moraes¹, Cristiane Spagnol¹, Martha Tussolini¹, Paulo Rogério Pinto Rodrigues² e Cynthia Beatriz Furstenberger³.

¹Mestrando (a) de Química Aplicada, ²Doutor em Físico-química e ³Doutora em Biologia.
UNICENTRO - Universidade Estadual do Centro-Oeste (PR).

Abstract

The microbiological corrosion is a current problems and impacting the industry. This work will study the influence of *Escherichia coli* (*Ec*) in the corrosion of 316 austenitic stainless steel (SS) in Na₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹. Were employed as techniques: open circuit potential, anodic potentiodynamic polarisation (APP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and optical microscopy (OM). The curves of APP showed that the 316 SS and liabilities from -400 until +1050 mV versus reference electrode of mercurous sulfate (ESM). In the transpassive region the APP observed that the presence of 0.1% *Ec* was the generation 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 deslocamento biofilme on the surface of the 316 SS. The diagrams of EIS and the OM confirmed the results.

Key-words: microbiological corrosion, biofilme and 316 SS.

Resumo

A corrosão microbiológica é um dos problemas atuais e impactantes no setor industrial. O objetivo deste trabalho é estudar a influência da *Escherichia Coli* (*Ec*) na corrosão do aço inoxidável austenítico 316 em Na₂SO₄ 0,5 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 mV contra um eletrodo de referencia de sulfato mercuroso (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.

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 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 este aço, em certos ambientes agressivos o aço 316 sofrerá corrosão. Desta forma dependendo do meio em que o aço 316 se encontrar, ele sofrerá corrosão, dentre as possíveis corrosões pode-se a microbiológica.

A corrosão microbiológica do aço 316 tem sido comum nas indústrias de papeis e celulose, e nas companhias de saneamento básico. Estes setores têm um ambiente propício à proliferação de microorganismos que causam a corrosão microbiologia 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, 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 desta composição heterogênea dos biofilmes, às 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 deste trabalho é estudar a influência da bactéria *Escherichia Coli* (*Ec*) na corrosão do aço inoxidável AISI 316, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, empregando técnicas eletroquímicas e não eletroquímicas.

Material e Métodos

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

Tabela 1: Composição química média da superfície do aço AISI 316.

Elemento	% m/m
Cr	17
Cu	0,19
C	0,08
Fé	66,051

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: Adiciona-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 este descanso, adiciona-se às cepas de *Ec* (ATCC 25922) a solução, obtendo-se então o biologicamente chamado de caldo concentrado;

4ª Etapa: Após a obtenção do caldo concentrado, deixa-se o mesmo descansar novamente por mais 48 horas. No final destas 48 h 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 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Ressalta-se que durante todo este 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 eletrodo (platina de grande área) e de referência de sulfato mercurioso saturado (ESM).

Os eletrodos de trabalho empregados nos ensaios eletroquímicos apresentaram área média de $1,13 \text{ cm}^2$.

Os eletrodos de trabalho foram lixados com politriz, utilizando-se de lixas de SiC de grana 240, 320, 400 e 600 respectivamente, depois foram lavados e secos com ar frio. A área média da platina utilizada como contra eletrodo era de 20 cm^2 .

Os equipamentos utilizados para o desenvolvimento deste 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 experimentos foram sempre mantidas a $\text{pH} = 7$, todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente de $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$. Os experimentos sempre foram feitos em triplicatas para averiguação da reprodutibilidade experimental.

Resultados

O resultado da medida de potencial de circuito aberto para o aço inoxidável austenítico 316, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência de Ec , é apresentado na figura 1.

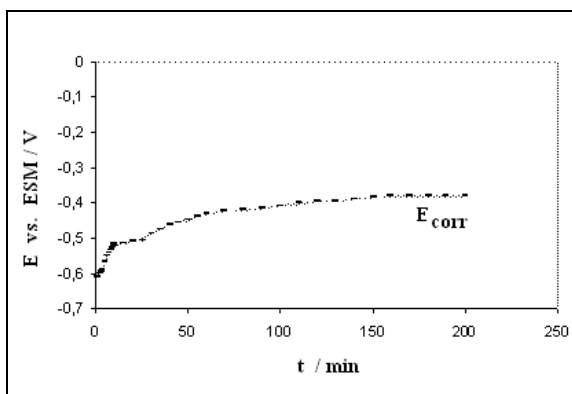


Figura 1: Potencial de circuito aberto para o aço inoxidável austenítico 316 em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem Ec .

Os valores médios de potenciais de corrosão (E_{corr}) para o aço 316 em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sem e com Ec 0,1%, 1% e 10%, são apresentados na tabela 2.

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	$-0,380 \pm 5$
0,1% Ec	$-0,389 \pm 5$
1% Ec	$-0,389 \pm 5$
10% Ec	$-0,388 \pm 5$

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 .

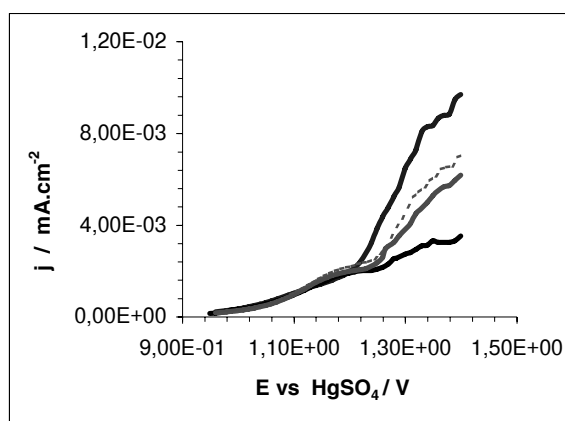


Figura 2: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 316 em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, (—) sem e com (—) 0,1 %, (—) 1% e (---) % de Ec . Velocidade de varredura de 1 mVs^{-1} .

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 %.

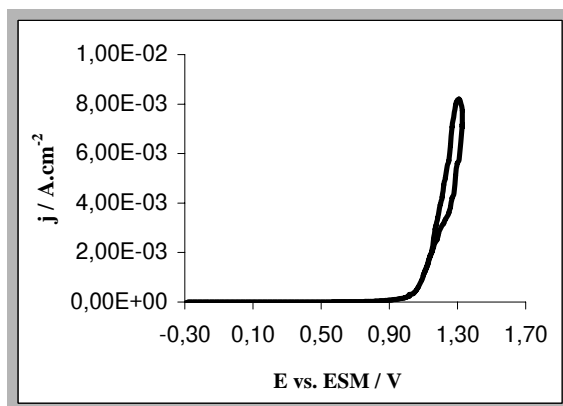


Figura 3: Curva de polarização potenciodinâmica cíclica do aço 316 em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com Ec 1 %. Velocidade de varredura 1 mVs^{-1} .

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 .

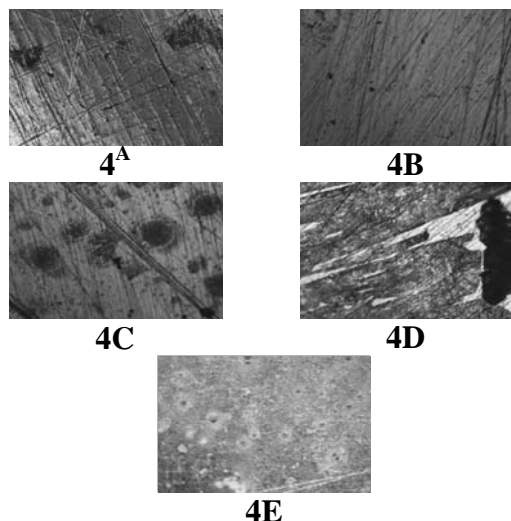


Figura 4: Microscopias ópticas da superfície do aço 316, com aumento de 200x, após imersão em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ por:

- (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.

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*.

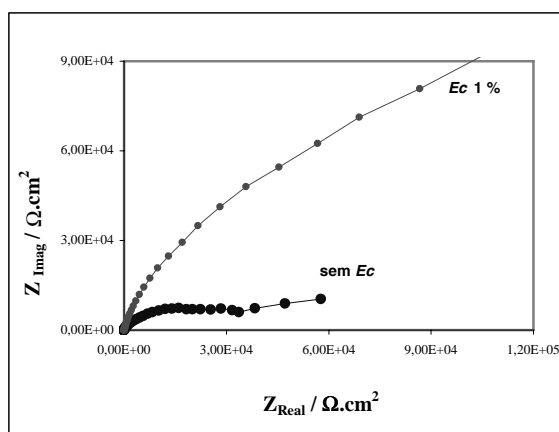


Figura 5: Diagramas de impedância eletroquímica para o aço 316 em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem e com *Ec* 1 %. $E_{\text{perturbação}} = \pm 5 \text{ mV}$ em relação ao E_{corr} vs ESM.

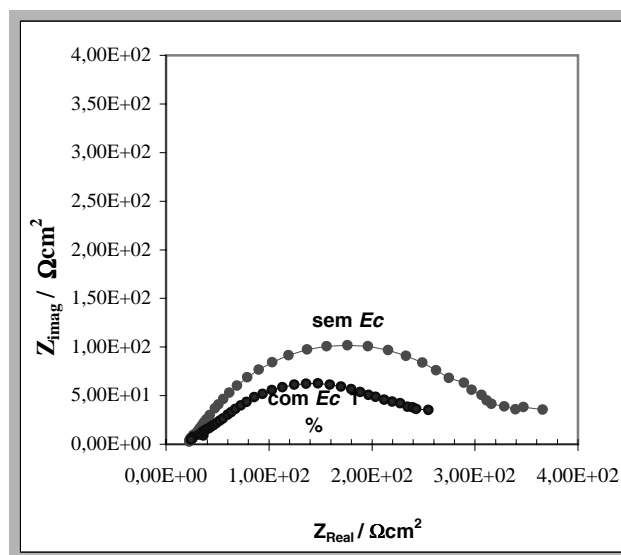


Figura 6: Diagramas de impedância eletroquímica para o aço 316 em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem e com *Ec* 1 %. $E_{\text{perturbação}} = \pm 5 \text{ mV}$ em relação ao $E = 1 \text{ V}$ vs ESM.

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

sugere que a formação de biofilme sobre a superfície do substrato metálico que minimizou a velocidade de oxidação do metal base, porém deve-se ressaltar que existe uma não relação com o teor de *Ec* existente no meio estudado. Observa-se que as densidades de corrente neste trecho transpassivo, quando o sistema contém 10% de *Ec* é superior as observadas para os sistemas contendo 0,1 e 1% de *Ec*. Esta 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 verifica-se uma histerese nas densidades de corrente obtidas na região transpassiva, registrada na polarização cíclica do aço 316 em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ com *Ec* 1 %. Estes 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 na Figura 4 revelaram que existe a formação de núcleos de biofilme sobre a superfície das amostras do aço 316 em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, sendo menor a geração de biofilme no aço 316 imerso no sistema contendo 1 % de *Ec*, figura 4 C e maior para o contendo 10% de *Ec*, Figura 4D. Na figura 4 B, não se observa a geração de biofilme na superfície do aço 316 quando imerso em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, contendo 0,1 % de *Ec*.

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 Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ com 10% de *Ec*. Fica evidente nesta 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 Na₂SO₄ 0,5 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 V, início da região transpassiva, para o aço 316 em Na₂SO₄ 0,5 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.

Conclusões

A formação de biofilme de *Ec* na superfície do aço inoxidável austenítico 316 em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, depende da concentração de *Ec*.

A corrosão microbiológica do aço inoxidável austenítico 316 em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na presença de *Ec* é do tipo localizada.

Agradecimentos

Ao CNPq, a Capes e a Fundação Araucária.

Referências Bibliográficas

ALLEN, J. M. **Electrochemical Aspects of Metabolism.** Symposium on Bioelectrochemistry of Microorganisms. Bacteriological Reviews, vol. 30 n^o. 1, março, 1996.

CHAVES, L. C. D., **Estudo da Cinética de Formação de Biofilmes em Superfícies em Contato com água potável.** Dissertação de mestrado apresentada a Universidade do Minho, Portugal, p. 156, 2004.

FLEMMING, H.C., **Introduction: biofilms as a particular form of microbial Life:** FLEMMING H.C e GEESEY, G. G. eds. **Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems,** Heidelberg, Springer-Verlag, p. 1-7, 2002.

GENTIL, V., **Corrosão,** cap 20, Ed. Blucher, p. 318-353, 1987.

KERESZTES, Z., TELEGDI, J., BECZNER, J., and KÁLMÁN, E., **The influence of biocides on the microbiologically influenced corrosion of mild steel and brass.** Electrochemical Acta. Vol. 43. n.1-2. Hungary, 1998.

MARQUES, M. C., **Monitorização de biofilmes de Pseudomonas Fluorescens.**

Dissertação de mestrado apresentada a Universidade do Minho, Portugal, p. 156, 2004.

PEREIRA, M. O., **Comparação de dois biocidas carbamato e glutamaldeído em sistemas de biofilmes**. Tese de doutorado apresentada a Universidade do Minho Portugal, p. 211, 2001.

PIMENTA, G. e PÉPE, N., **Microbially influenced Corrosion to AISI 304/306 in Water Conveying Systems**, in Symposium New Trends in Molecular Electrochemistry e XII Meeting of the Portuguese Electroquimical Society, Academia de Ciencias, Lisboa, Portugal, p. 1 -16, 2003.

PONTE, H. A. **Fundamentos de Corrosão**. Disponível em: <www.ufpr.br>. Acessado em Junho de 2008.

SILVA, A. L. C. **Aços e Ligas Especiais**. Ed. CDD, Villares, São Paulo – Brasil, p. 528, 1988.

VIDELA, H. A., **Corrosão Microbiológica**. Ed. Edgard Blüncher, São Paulo -Brasil, p. 65, 1993.

Avenida Simeão Camargo Varela de Sá, 03
– DEQ – Campus CEDETEG – 85.040-
080, Guarapuava – Paraná, Fone: (42)
3629-8144.

E-mail: prprodrigues@unicentro.br