

BIOCORROSÃO DO AÇO POR BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO: INFLUÊNCIA DO IÃO Fe^{2+}

M. Sanches¹, I. Chasqueira², I. Martins², A.R. Lino² e I. Fonseca^{*1}

¹ CECUL, Rua da Escola Politécnica, 58, 1294 Lisboa Codex, PORTUGAL.

² ITQB, Av. da República, Apartado 127, 2780 Oeiras, PORTUGAL.

Resumo

Estudou-se a influência do ião Fe^{2+} na biocorrosão de um aço macio, na presença e na ausência de bactérias redutoras de sulfato (SRB). Os estudos foram realizados por voltametria cíclica, curvas de polarização de estado quasi-estacionário e perda de massa. Os resultados indicaram que o aço é mais susceptível à corrosão quando o ião Fe^{2+} está presente no meio.

Palavras chave: biocorrosão, bactérias redutoras de sulfato (SRB), aço macio.

Abstract

The influence of Fe^{2+} on the biocorrosion of mild steel was studied in the presence and in the absence of sulphate reducing bacteria (SRB). Studies were performed by cyclic voltammetry, quasi-steady-state polarisation curves and weight loss measurements. The results have revealed that the steel is more susceptible to corrosion when Fe^{2+} is present in the medium.

Keywords: biocorrosion, sulphate reducing bacteria (SRB), mild steel.

1. Introdução

As bactérias redutoras de sulfato, SRB, são um grupo de bactérias que crescem em ambiente anaeróbio através da oxidação de nutrientes orgânicos, utilizando o sulfato como aceitador final de electrões. Algumas estirpes de SRB, tais como a *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 27774, têm a particularidade de poder usar não só o sulfato (SO_4^{2-}) mas também o nitrato (NO_3^-) como aceitador final de electrões.

O processo de corrosão do aço em meio de lactato/sulfato tem sido objecto de vários estudos, existindo ainda alguma polémica sobre o mecanismo do processo [1-2]. Por outro lado, Moura e col. [3] conseguiram realizar o crescimento das bactérias *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 27774 em meio de lactato-nitrato.

Pareceu-nos de interesse estudar a corrosão do aço em meios de lactato-nitrato estéreis e inoculados, tendo alguns resultados sido já objecto de publicações anteriores [4,5].

* Autor a quem a correspondência deve ser dirigida.

A presença de Fe^{2+} no meio pode catalisar ou inibir tanto o processo de crescimento das bactérias como o processo de biocorrosão do aço. Com o objectivo de concluir sobre a acção catalítica ou inibidora do Fe^{2+} , realizaram-se estudos nos meios estéreis e inoculados na ausência e na presença de Fe^{2+} ($[Fe^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$).

2. Condições Experimentais

O aço utilizado, de baixo teor em carbono, apresenta a seguinte composição: 0.09% C; 0.018 % S; 0.026% Si; 0.28% Mn; 0.12% P e 99.47% Fe. Para os estudos electroquímicos utilizaram-se eléctrodos de aço em forma de disco, com uma área geométrica de 0.188 cm^2 . O eléctrodo de referência utilizado foi um eléctrodo saturado de calomelanos comercial (SCE) e o eléctrodo secundário uma espiral de platina.

O meio utilizado designado por meio de lactato-nitrato tem a seguinte composição: 2.0 g NH_4Cl ; 2.0 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; 0.5 g K_2HPO_4 ; 0.20 g $CaCl_2$; 0.007 g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$; 2.40 g $NaNO_3$; 11.5 ml lactato de sódio 60% (p/p); 1.0 g extracto de levedura; 0.25 g cisteína acidificada e 10 ml complemento de minerais, para 1 litro de solução. O pH do meio foi acertado para 7.2.

As culturas da estirpe *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 27774 foram preparadas utilizando inóculos de 10% de uma cultura em fase exponencial de crescimento. Como referência utilizaram-se meios esterilizados na autoclave durante 20 minutos a $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Todos os estudos foram realizados em meio anaeróbio e termostatzado a uma temperatura de $37 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Resultados e Discussão

Curvas de Crescimento

Na Fig. 3.1 apresentam-se as curvas de crescimento da *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 27774, na ausência e na presença de Fe^{2+} .

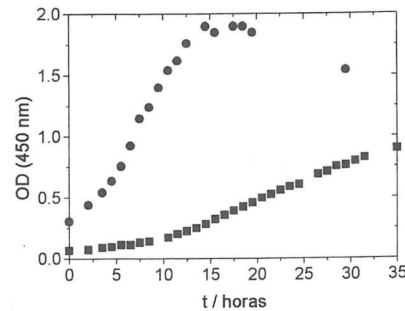


Figura 3.1 - Curvas de crescimento de *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 27774 em meio de lactato-nitrato: (■) $[Fe^{2+}] = 0$ e (●) $[Fe^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Por observação das curvas de crescimento, conclui-se que na presença de Fe^{2+} a fase exponencial de crescimento se completa após 15 h de incubação e na ausência de Fe^{2+} observa-se uma fase de adaptação de 10 h, após a qual se inicia a fase exponencial de crescimento. Isto pode ser justificado pela necessidade de adaptação da bactéria às novas condições e mecanismos de indução de novo equipamento enzimático.

Estudos de Voltametria Cíclica

Foram realizados estudos voltamétricos, tendo-se registado voltamogramas cíclicos no intervalo de potencial de -1.6 a a -0.2 V (SCE). Na Fig. 3.2 apresentam-se os voltamogramas cíclicos registados a 20 mV s^{-1} , para o meio estéril e inoculado na ausência e na presença de Fe^{2+} .

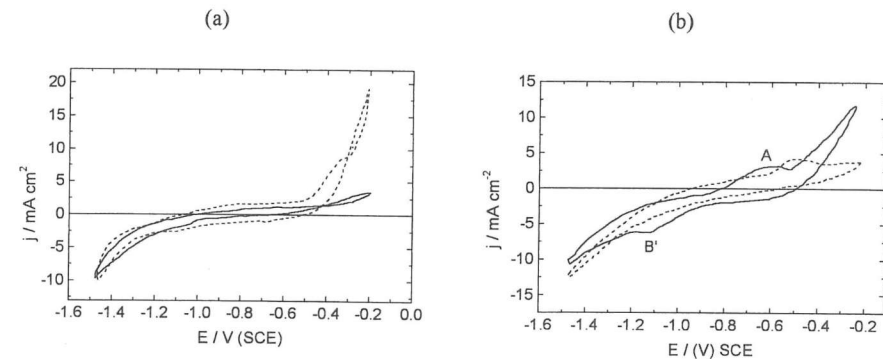


Figura 3.2 - Voltamogramas cíclicos para o sistema aço|lactato-nitrato (a) estéril e (b) inoculado; (—) $[Fe^{2+}] = 0$, (---) $[Fe^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Da observação dos voltamogramas cíclicos da Fig. 3.2 conclui-se que no meio estéril, tanto na presença como na ausência de Fe^{2+} , há cruzamento de correntes anódicas para valores de potencial entre -0.4 e -0.3 V (SCE), sendo a carga total, bem como a intensidade da corrente anódica, em particular para $E > -0.5 \text{ V (SCE)}$, muito superiores quando o Fe^{2+} está presente no meio. O cruzamento das correntes é indicativo de um processo de nucleação na região transpassiva, provavelmente induzido pela elevada concentração de iões Cl^- .

Em meio inoculado e na ausência de Fe^{2+} , são visíveis dois picos: A e B'. O pico A a -0.62 V (SCE), está associado à formação de compostos de Fe(II), o pico B' a -1.12 V (SCE), está relacionado com a redução de compostos de Fe(II) a Fe(0). Na presença de Fe^{2+} não se observa o pico B' e o pico A sofre um deslocamento no sentido anódico surgindo a -0.51 V (SCE). Neste meio não se verificam cruzamento de correntes (no intervalo de potencial considerado), o que pode significar que a ruptura do filme passivante não ocorre com formação de picadas.

Curvas de Polarização de estado quasi-estacionário

As curvas de polarização de estado quasi-estacionário registadas a 1 mV s^{-1} , para o meio estéril e inoculado na presença e na ausência de Fe^{2+} , são apresentadas na Fig. 3.3.

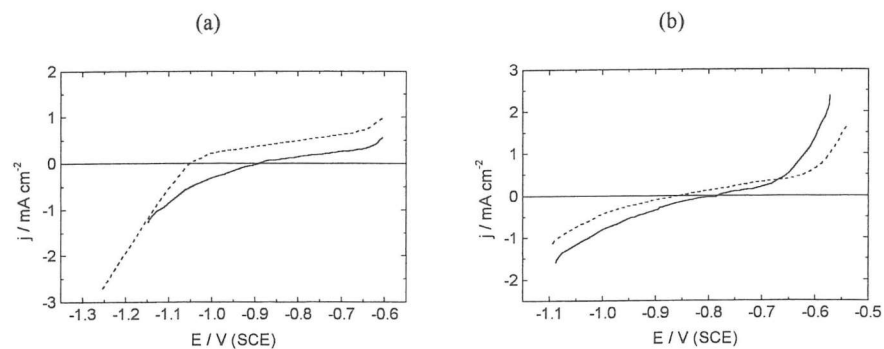


Figura 3.3 - Curvas de polarização de estado quasi-estacionário para o sistema aço|lactato-nitrato (a) estéril e (b) inoculado; (—) $[\text{Fe}^{2+}] = 0$, (---) $[\text{Fe}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

O valor do potencial a que a densidade de corrente é nula, E'_{corr} , para os diferentes meios, é obtido a partir das curvas de polarização de estado quasi-estacionário, representadas na Fig. 3.3. Na Tabela 3.1 apresentam-se os valores de E'_{corr} em função da composição do meio.

Tabela 3.1 - Valores de E'_{corr} , em função da composição do meio

Meio de lactato-nitrato	$[\text{Fe}^{2+}] \times 10^3 / \text{mol dm}^{-3}$	$E'_{\text{corr}} / \text{V (SCE)}$
estéril	0	-0.88
estéril	1.0	-1.05
inoculado	0	-0.77
inoculado	1.0	-0.85

Verifica-se que o valor de E'_{corr} se desloca para valores mais negativos, quando no meio está presente o ião Fe^{2+} , sendo uma indicação de que a presença deste ião no meio, torna o aço mais susceptível à corrosão (efeito catalítico).

A análise de Tafel das curvas de polarização de estado quasi-estacionário é feita nas Fig. 3.4 e 3.5.

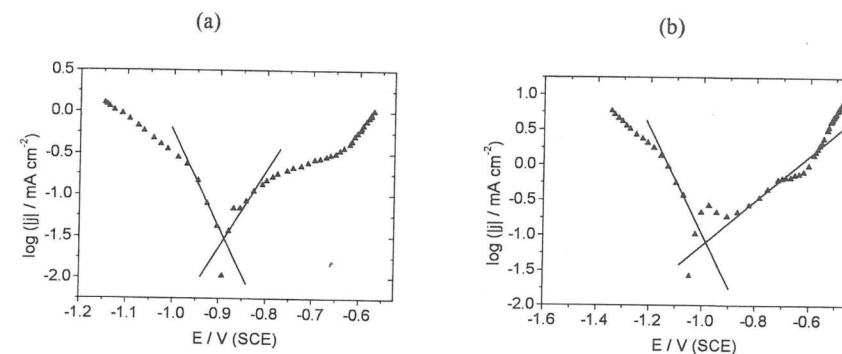


Figura 3.4 - Análise de Tafel para o sistema aço|lactato-nitrato estéril com (a) $[\text{Fe}^{2+}] = 0$ e (b) $[\text{Fe}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

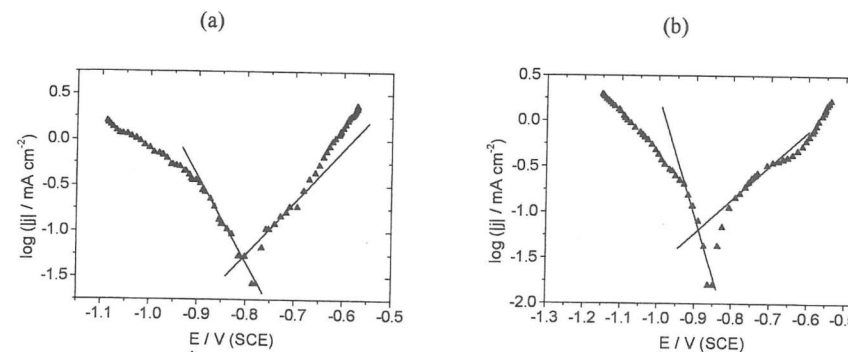


Figura 3.5 - Análise de Tafel para o sistema aço|lactato-nitrato inoculado com (a) $[\text{Fe}^{2+}] = 0$ e (b) $[\text{Fe}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Os valores do potencial de corrosão, E_{corr} , da densidade de corrente de corrosão, j_{corr} e dos coeficientes de Tafel, β , obtidos por intersecção das rectas de Tafel são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Valores de E_{corr} , j_{corr} e β para o aço nos meios indicados.

Meio de lactato-nitrato	$[\text{Fe}^{2+}] \times 10^3 / \text{mol dm}^{-3}$	$E_{\text{corr}} / \text{V (SCE)}$	$\beta_c / \text{V dec}^{-1}$	$\beta_a / \text{V dec}^{-1}$	$j_{\text{corr}} / \mu\text{A cm}^{-2}$
estéril	0	-0.89	0.080	0.110	29
estéril	1.0	-0.99	0.140	0.340	79
inoculado	0	-0.81	0.110	0.120	52
inoculado	1.0	-0.88	0.080	0.190	65

Os coeficientes de Tafel obtidos variam entre 0.08 e 0.14 V dec⁻¹ para o processo catódico e entre 0.11 e 0.34 V dec⁻¹ para o processo anódico.

A presença do ião Fe²⁺ provoca um deslocamento de E_{corr} para valores mais negativos e o aumento de j_{corr} em ambos os meios, sendo este aumento mais pronunciado no meio estéril. Podemos então concluir, que tanto em termos termodinâmicos como cinéticos, a corrosão do aço é acelerada quando o meio contém Fe²⁺.

Experiências de Perda de Massa

As perdas de massa registadas em amostras de aço, expostas por um período que variou entre 1 e 28 dias, no meio de lactato+nitrato estéril e inoculado, são apresentadas nos gráficos da Fig. 3.6.

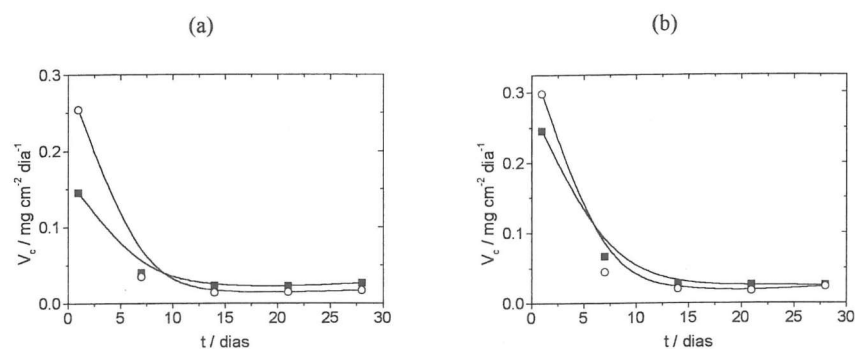


Figura 3.6 - Velocidade de corrosão média de amostras de aço expostas ao meio de lactato-nitrato (a) estéril e (b) inoculado; (■) [Fe²⁺] = 0, (○) [Fe²⁺] = 1.0 × 10⁻³ mol dm⁻³.

Verifica-se que v_c tende a diminuir ao longo do tempo, registando-se os valores mais elevados na fase inicial de exposição. Nota-se igualmente que neste período v_c é maior nos meios em que o ião Fe²⁺ está presente.

Relativamente ao meio estéril podemos dizer que o facto de v_c baixar ao longo do tempo pode ser explicado considerando que os produtos de corrosão formados originam um filme passivante. Em meio inoculado a diminuição de v_c pode ser devida ao decréscimo da actividade das bactérias no meio de cultura e/ou à formação de filmes passivantes, bem com à acção do biofilme.

4. Conclusões

A presença do ião Fe²⁺ no meio, tanto na ausência como na presença de *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 27774, contribui para activar o processo de biocorrosão do aço macio, tanto em termos termodinâmicos como cinéticos.

O referido efeito é mais pronunciado no meio estéril do que no meio inoculado. Tal facto, não surpreende já que a complexidade da interface aço/meio é, certamente, maior no meio inoculado: produtos de corrosão, biofilme, produtos da actividade das bactérias são alguns dos agentes que originam diferenças de comportamento nas interfaces aço/meio de lactato-nitrato estéril e aço/meio de lactato-nitrato inoculado, sendo natural que a influência do ião Fe²⁺ seja menos notada na interface mais complexa.

Este estudo preliminar não tem por objectivo fornecer informações mecanísticas, estudos em curso visam esse objectivo final. Estudos utilizando meios menos agressivos, isto é, em que a quantidade de iões Cl⁻ é reduzida estão em progresso.

Agradecimentos

Este trabalho foi parcialmente subsidiado pela JNICT-CECUL, unidade I&D 301/94 e pelo projecto EUREKA-CAMICO, 1121. M. Sanches agradece uma Bolsa de Investigação da JNICT (BIC nº 1880).

Referências

- [1] - W.A. Hamilton, W. Lee, *Biocorrosion in sulphate reducing bacteria*, Larry L. Barton (ed.), p.p. 243, Plenum Press, New York (1995).
- [2] - W.A. Hamilton, *Biofouling*, **8** (1995) 168.
- [3] - Ming-Cheh Liu, Cristina Costa, Isabel Moura, "Methods in Enzimology", Harry D. Peck Jr. e Jean Legall (eds.), p.p. 203 (1994).
- [4] - Inês Fonseca, M. José Feio, Ana R. Lino, Valter Rainha, *J. Braz. Chem. Soc.*, **8** (1997) 131.
- [5] - I.T.E. Fonseca, A.R. Lino, M.J. Feio, M.A. Reis, V.L. Rainha, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 213.

Received, December 16, 1997

Revised, March 2, 1998