

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

LEGENDA:

Efeito de biocidas na corrosão induzida microbiologicamente do aço carbono em água salina

Flávia G. D. Ferreira^a, Pulkra Silva^b, Pedro H. C. Moraes^c, Alliny S. S. Alves^d, Maria Alice G. A. Lima^e, Sara H. O. Maciel^f, Severino L.U. Filho^g

Abstract

The use of biocides has been one of the strategies adopted for the control of microorganisms in aqueous systems to prevent microbiological induced corrosion (MIC). Biodispersants can be applied in conjunction with biocides with the aim of increasing the action thereof and consequently reduce the dosage of chemicals in the system. Xanthan is a great suspending agent, stabilizer, thickener and emulsifier and is widely used in various types of industries. This study aimed to evaluate the efficiency of the quaternary ammonium salt (QUATs) - BUSAN 100, used alone in lower concentrations, or in combination with xanthan, in order to minimize the effects of MIC. The work was carried out in static systems (bioreactors), water of the Port Region of Recife and carbon steel coupons for 35 days. The results showed that with BUSAN systems 100 and xanthan + BUSAN 100 were effective for total heterotrophic aerobic sessile bacteria, precipitating iron, total heterotrophic anaerobic and BRS. The rates of corrosion of surfaces of carbon steel, in both systems, increased compared to the control.

Keywords: Biocide, xanthan, microbiologically induced corrosion (MIC).

Resumo

A utilização de biocidas tem sido uma das estratégias adotadas para o controle de microrganismos em sistemas aquosos, a fim de impedir a corrosão induzida microbiologicamente (MIC). Biodispersantes podem ser aplicados em conjunto com os biocidas, com a finalidade de aumentar a ação destes, e conseqüentemente, diminuir a dosagem de produtos químicos nos sistemas. A xantana é um ótimo agente de suspensão, estabilizante, espessante e emulsificante, sendo largamente utilizada em diversos tipos de indústrias. Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do sal quaternário de amônio (QUATs) – BUSAN 100, usado isoladamente em menor concentração, ou associado à xantana, com a finalidade de minimizar os efeitos da MIC. O trabalho foi realizado em sistemas estáticos (biorreatores), com água da Região Portuária do Recife e cupons de aço carbono durante 35 dias. Os resultados revelaram que os sistemas com BUSAN 100 e

^{a, e, f} Doutor, Engenharia Química – UFPE

^b Mestre, Engenharia Química - UFPE

^{c, d} Graduando, Engenharia Química – UFPE

^g Doutor, Engenharia Mecânica - UFPE

BUSAN 100 + xantana foram efetivos para as bactérias sésseis aeróbias heterotróficas totais, precipitantes de ferro, anaeróbias heterotróficas totais e BRS. As taxas de corrosão das superfícies dos aços carbono, nos dois sistemas, aumentaram em relação ao controle.

Palavras-chave: Biocida, xantana, corrosão induzida microbiologicamente

Introdução

A deterioração de materiais por corrosão afeta diversas atividades, incluindo as indústrias de geração e distribuição de energia elétrica, químicas, de petróleo, petroquímica, de construção e modais de transporte, além de trazer prejuízos anuais da ordem de bilhões de dólares e perdas diretas e indiretas relacionadas à perda de eficiência, uso indevido da mão-de-obra, vazamentos, contaminações e superdimensionamento de projetos. Consequentemente, há particularidades inerentes a cada um desses sistemas e aos ambientes que os envolvem que necessitam de estudo criterioso (NUNES, 2007).

Em ambientes aquáticos, ocorre a formação de biofilmes pela adesão de micro-organismos aos metais presentes em estruturas submersas, que viabilizam ou aceleram o processo corrosivo (TOTÉ et al., 2010). As estratégias de prevenção à formação de biofilmes e seus efeitos deletérios podem incluir, preferencialmente, a utilização de biocidas não-tóxicos, de alta biodegradabilidade e de baixa bioacumulação (FINŠGAR; JACKSON, 2014). Os sais quaternários de amônio (QUATs) e a xantana reúnem boa parte dessas características (PALANIRAJ; JAYARAMAN, 2011; VIDELA; HERRERA, 2005). A goma xantana, exopolissacarídeo bacteriano largamente utilizado na indústria alimentícia e farmacêutica, altera as características da matriz polimérica extracelular na qual as bactérias formadoras do biofilme estão inseridas. (BISWAS; PAL; UDAYABHANU, 2015; VEIGA; MORAES, 2012).

Os biocidas se destacam por serem a forma mais difundida dentre as várias formas de combate à biocorrosão (VIDELA; HERRERA, 2005). Esses compostos devem ser compatíveis com os sistemas em que são aplicados. Muitas estratégias de utilização são testadas para melhorar a eficiência dos biocidas, dentre essas estão os tipos de produtos, concentração, tempo de contato, uso de dispersantes, polímeros, surfactantes, entre outros, visto que muitos micro-organismos não são eliminados por contato imediato com a maioria dos biocidas (ARAÚJO et al., 2013; PILLAY; LIN, 2014).

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a corrosão microbiologicamente induzida em cupons de aço carbono ASTM A-283 imersos em quatro sistemas estáticos distintos, durante 35 dias: um contendo apenas água do mar e outros contendo água do mar combinada com as seguintes substâncias: biocida QUATs; biocida QUATs com biodispersante xantana; biodispersante xantana.

Metodologia

Materiais

Corpos de prova: Os corpos de prova (CPs) utilizados nos experimentos foram cupons de aço carbono ASTM A-283, com dimensões médias de 100 mm x 10 mm x 3 mm.

Biorreatores**Tabela 1 – Descrição dos fluidos utilizados nos biorreatores**

Sistema	Identificação	Componentes dos fluidos
I	Controle	Água do mar
II	QUATs	Água do mar + QUATs
III	QUATs + Xantana	Água do mar + QUATs + Xantana
IV	Xantana	Água do mar + Xantana

Agentes químicos: O biocida QUATs utilizado foi o BUSAN 100, fornecido pela empresa Buckman Laboratórios e a xantana em pó foi fornecida pela Quimitêxtil Ltda.

Tabela 2 – Tipos, concentrações e intervalos de adição dos agentes químicos

Sistema	Agente químico	Concentração (mg/L)	Intervalos de adição (dias)
I	-	-	-
II	QUATs	70,0	Dosagem única
III	QUATs	70,0	Dosagem única
	Xantana	2,0	14
IV	Xantana	2,0	14

Meios de cultura

- Bactérias aeróbias heterotróficas totais – caldo nutriente incubados a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ por 48 horas)
- Bactérias precipitantes de ferro – citrato férrico amoniacal (incubados a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ por 14 dias)
- Bactérias anaeróbias heterotróficas totais – meio fluido tioglicolato (incubados a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ por 28 dias)
- Bactérias redutoras de sulfato – Postgate E modificado (incubados a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ por 28 dias)

Procedimento

- Análise da água do mar: Quantificação de bactérias planctônicas - técnica do NMP com diluição até 10^{-7} (APHA; AWWA; WEF, 2005).
- Quantificação das bactérias sésseis: Utilizou-se técnica do NMP com diluição até 10^{-7} (APHA; AWWA; WEF, 2005).
- Perda de massa e taxa de corrosão: Segundo ASTM G1-03 - imersão dos corpos de prova em ácido clorídrico a 15% durante 5 segundos; lavagem em água corrente; imersão em isopropanol por 5 segundos; imersão em acetona por 5 segundos; secagem com jatos de ar quente (ASTM, 2011). Foi feito o cálculo da média aritmética dessas perdas de massa para cada biorreator e intervalo de tempo e, em seguida, o cálculo da taxa de corrosão, a partir da Eq.1 (ASTM, 2011).

$$CR = \frac{K \times W}{A \times T \times D} \quad (1)$$

CR: taxa de corrosão (mm/ano);

K: constante (para taxa de corrosão em mm/ano, $K = 8,76 \times 10^4$);

W: perda de massa (g);

A: área superficial do cupom (cm^2). $A = 26,84 \text{ cm}^2$;

T: tempo de exposição (h);

D: Densidade do cupom (g/cm^3). Adotou-se $D = 7,8 \text{ g/cm}^3$ (CALLISTER, 2007).

Resultados e discussão

Quantificação das bactérias planctônicas

A Figura 1 apresenta o gráfico com os grupos microbianos quantificados na água do mar utilizada no experimento. Dentre os grupos considerados, a maior concentração encontrada foi a de bactérias heterotróficas aeróbias (BHA), seguidas pelas precipitantes do ferro (BPF) e heterotróficas anaeróbias (BHAn). As bactérias redutoras de sulfato (BRS) apresentaram a menor concentração, cerca de duas ordens de grandeza menor que a concentração do grupo com maior concentração.

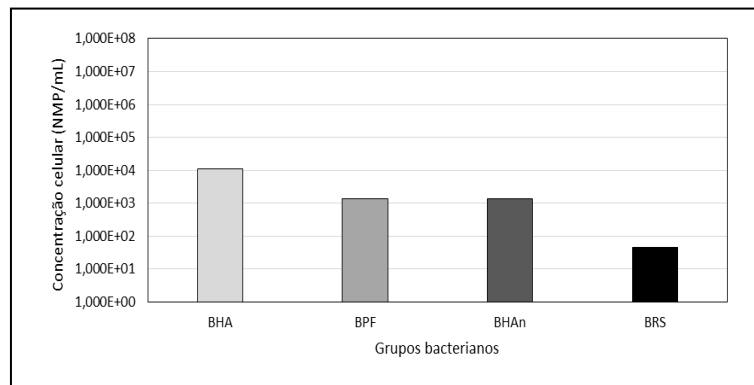


Figura 1 – Quantificação de micro-organismos da água do mar utilizada no experimento.

Quantificação das bactérias sésseis, BHA e BPF

As Figuras 2 e 3 apresentam as concentrações das bactérias aeróbias, BHA e BPF, no biorreator Controle e nos biorreatores após adição dos biocidas QUATs, QUATs+ Xantana e Xantana separadamente, nos tempos de 7 e 14 dias do experimento.

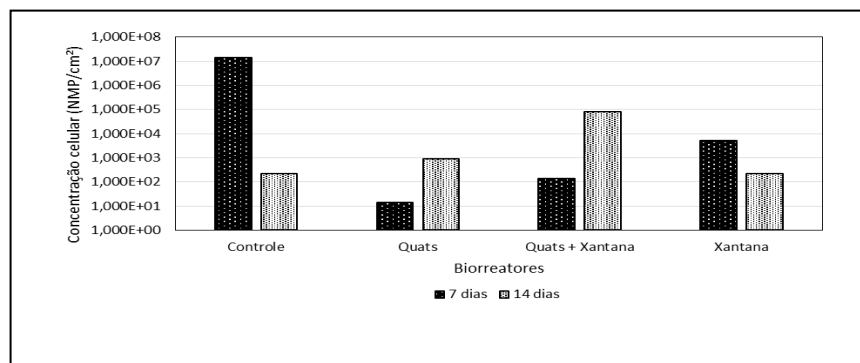


Figura 1 – Quantificação de bactérias heterotróficas aeróbias (BHA) sésseis.

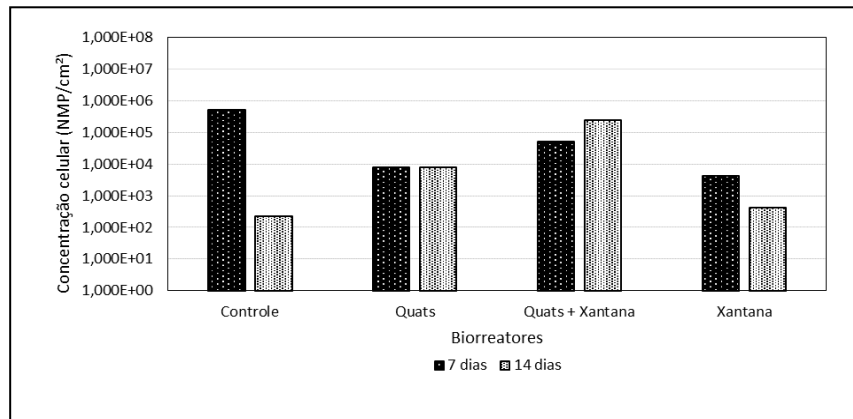


Figura 2 – Quantificação de bactérias precipitantes de ferro (BPF) sésseis.

Observa-se, pelos gráficos das Figuras 2 e 3, que houve um decréscimo nas concentrações das BHA e BPF no biorreator Controle, entre o primeiro tempo de análise, com 7 dias e o segundo tempo, após 14 dias do experimento. Esta redução na concentração microbiana pode ter ocorrido porque as condições no sistema não favoreceram a atividade dos microorganismos, a colonização do metal e o crescimento do biofilme, seja por exaustão dos nutrientes ou da concentração do oxigênio do sistema.

Quantificação das bactérias anaeróbias sésseis, BHAn e BRS

A Figura 4 apresenta as concentrações das bactérias heterotróficas anaeróbias, BHAn, no biorreator Controle e nos biorreatores após adição dos biocidas QUATs, QUATs + Xantana e Xantana separadamente, nos tempos de 7 e 14 dias do experimento.

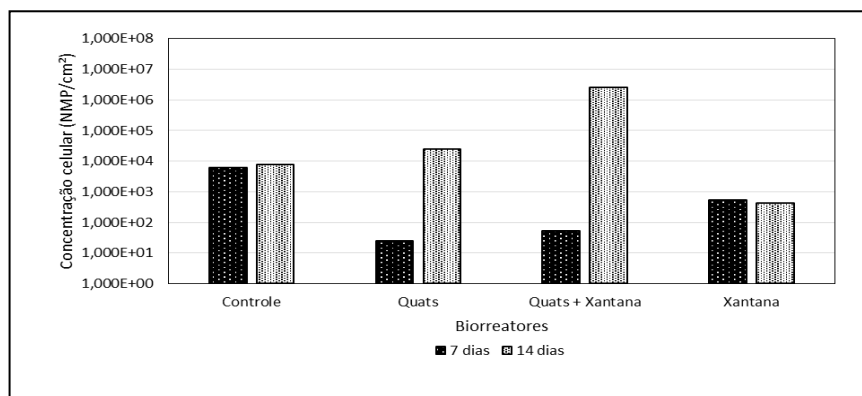


Figura 3 – Quantificação de bactérias heterotróficas anaeróbias (BHAn) sésseis.

Observa-se pela Figura 4, que a concentração das BHAn praticamente não foi alterada com o tempo no biorreator Controle. Em contrapartida, nos biorreatores com adição de QUATs, QUATs + Xantana e Xantana, as concentrações das BHAn diminuíram em relação ao controle em 3, 2 e 1 ordens de grandeza, respectivamente, após 7 dias da adição dos compostos químicos. Após 14 dias, as concentrações celulares do grupo em todos os sistemas estavam maiores do que a concentração celular do controle, indicando que os compostos químicos dosados nos biorreatores apresentavam provável ausência de residual destes compostos,

possibilitando um novo crescimento da concentração celular das BHAn. As bactérias redutoras de sulfato (BRS) sésseis, mesmo estando presentes no fluido, não apresentaram concentrações quantificáveis nos biorreatores Controle, QUATs e QUATS + Xantana. Já no biorreator Xantana houve uma quantificação de $5,0 \times 10^8$ NMP/cm² de BRS apenas com 14 dias do experimento.

Taxas de corrosão

A análise das taxas de corrosão por perda de massa dos CPs de aço carbono ASTM A-283 estão apresentados nas Figuras 5 a 8. Os CPs foram expostos aos fluidos dos biorreatores, sendo retirados após 7, 14, 21, 28 e 35 dias de experimento.

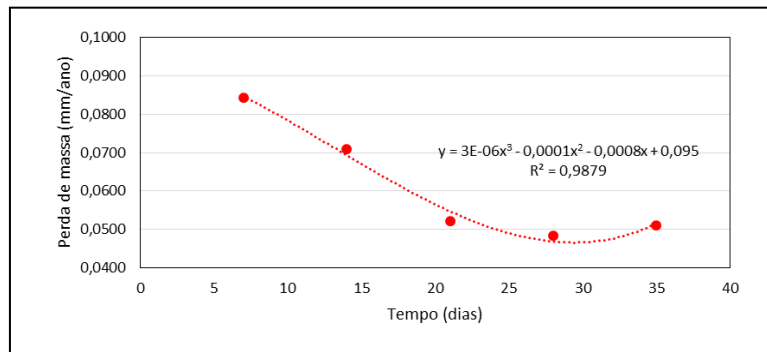


Figura 5 – Taxas de corrosão para CPs de aço carbono no biorreator Controle.

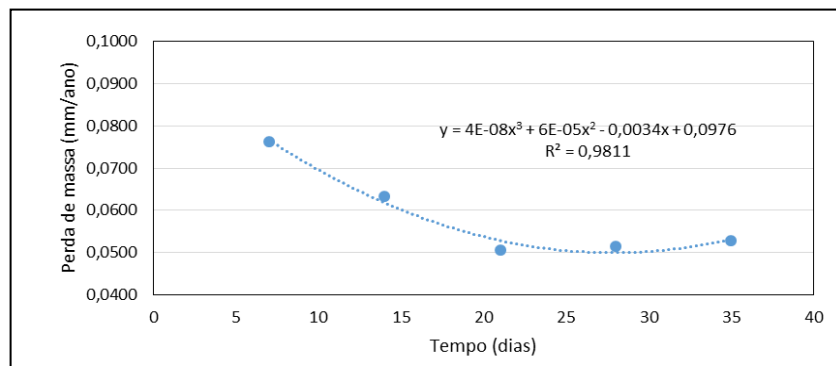


Figura 6 – Taxas de corrosão para CPs de aço carbono no biorreator QUATs.

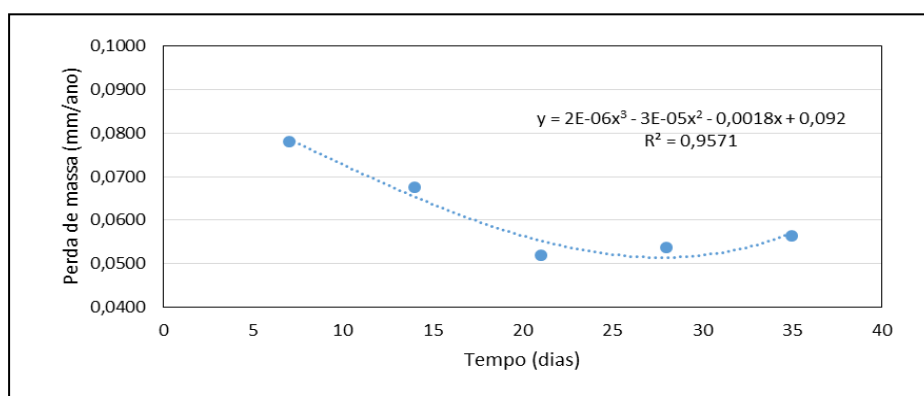


Figura 7 – Taxas de corrosão para CPs de aço carbono no biorreator QUATs + Xantana

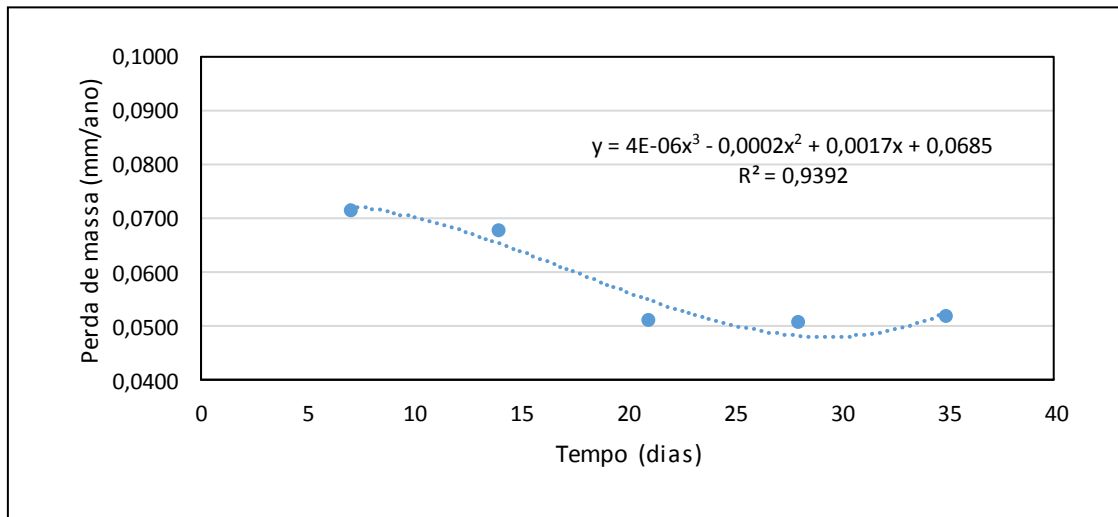


Figura 8 – Taxas de corrosão para CPs de aço carbono no biorreator Xantana

A partir dos gráficos apresentados pelas Figuras 5 a 8, verificou-se que as taxas de corrosão do aço carbono apresentam um perfil parabólico, em função do tempo de imersão dos corpos de prova nos biorreatores. As linhas de tendência representam um ajuste para um polinômio de terceiro grau, com coeficientes de regressão linear $R^2 = 0,9879$, $R^2 = 0,9811$, $R^2 = 0,9571$ e $R^2 = 0,9392$ para os biorreatores Controle, QUATs, QUATs+Xantana e Xantana, respectivamente. Em todos os resultados experimentais, a taxa de corrosão decaiu com o tempo, atingindo o seu menor valor após 28 dias de experimento. A partir de então, o sistema torna a ter taxa de corrosão crescente, como indicado pelas taxas de corrosão obtidas aos 35 dias. Mudanças significativas nas taxas de corrosão não foram observadas entre os quatro sistemas avaliados, tanto na característica da curva como em valores absolutos. A Figura 9 mostra o comparativo entre as taxas de corrosão dos diferentes biorreatores, obtidas no 35º dia após a imersão dos cupons nos fluidos.

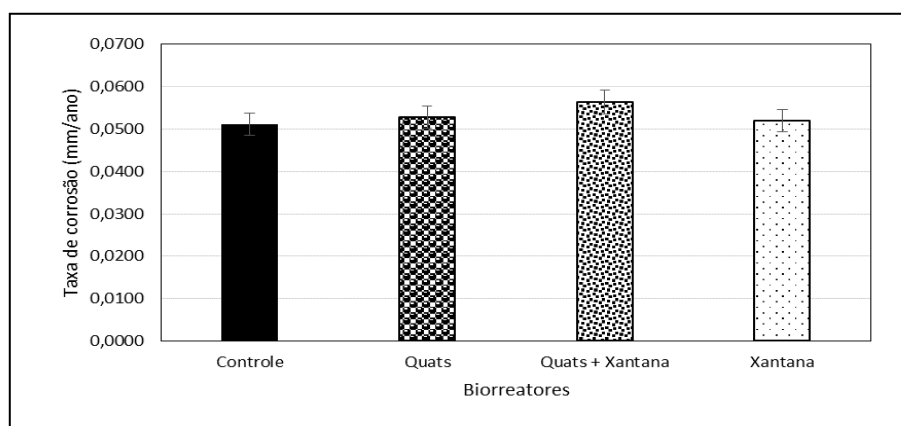


Figura 9 – Taxas de corrosão após 35 dias para os quatro biorreatores.

Através do gráfico da Figura 9, pode-se afirmar que praticamente não houve alterações nas taxas de corrosão dos aços, em relação ao controle, nos diferentes sistemas. Houve um acréscimo de cerca de 10,5% nas taxas de corrosão do aço apenas no biorreator dosado com QUATs + Xantana. Isso pode ter ocorrido devido a uma possível precipitação do surfactante catiônico com a xantana aniônica, gerando precipitados que podem ter aumentado a velocidade de corrosão ou por corrosão-erosão, caso essas partículas estivessem suspensas no fluido, ou corrosão por aeração diferencial, caso as partículas se depositaram na superfície dos corpos de prova (GENTIL, 2011).

Conclusões

O uso dos biocidas em dosagens únicas QUATs, QUATs + Xantana e Xantana separadamente, foram eficientes na diminuição das concentrações celulares dos grupos microbianos BHA, BPF, BHAn e BRS no período de 7 dias. A quantificação celular dos diferentes grupos microbianos, nos dois tempos de estudo, 7 e 14 dias, demonstrou a necessidade de diminuir o intervalo das dosagens dos compostos biocidas utilizados, fazendo as dosagens por análise dos residuais desses compostos, para se evitar o esgotamento destes no meio. As taxas de corrosão do aço carbono apresentam um perfil parabólico, em função do tempo de imersão dos corpos de prova nos biorreatores. As linhas de tendência representam um ajuste para um polinômio de terceiro grau, com coeficientes de regressão linear $R^2 = 0,9879$, $R^2 = 0,9811$, $R^2 = 0,9571$ e $R^2 = 0,9392$ para os biorreatores Controle, QUATs, QUATs + Xantana e Xantana, respectivamente. As taxas de corrosão dos aços, em relação ao controle, com os diferentes tratamentos biocidas não tiveram alteração significativa. Apenas no biorreator dosado com QUATs + Xantana houve um acréscimo maior nas taxas de corrosão do aço, cerca de 10,5% a mais.

Referências bibliográficas

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Norma ASTM G1-03: **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**. West Conshohocken, 2011.
 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS

-
- ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Standard methods for the examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Washington, DC, Centennial Edition, 2005.
- ARAÚJO, L.; CARVALHO, L.; RESNIK, L.; LUTTERBACH, M.; SÉRVULO, E. Efeito de biocidas na corrosão induzida microbiologicamente do aço duplex em água de produção de petróleo. **Corrosão e Proteção de Materiais**, v. 32, n. 4, out/nov/dez 2013.
- CALLISTER, W. **Materials science and engineering: an introduction**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- FINŠGAR, M.; JACKSON, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. **Corrosion Science**, v. 86, p. 17-41, September 2014.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- NUNES, L. **Fundamentos de resistência à corrosão**. Rio de Janeiro: Interciência/IBP/ABRACO, 2007.
- PALANIRAJ, A.; JAYARAMAN, V. Production, recovery and applications of xanthan gum by *Xanthomonas campestris*. **Journal of Food Engineering**, v. 106, p. 1-12, September 2011.
- PILLAY, C.; LIN, J. The impact of additional nitrates in mild steel corrosion in a seawater/sediment system. **Corrosion Science**, v. 80, p. 416-426, July 2014.
- TOTÉ, K.; HOREMANS, T.; VAN DEN BERGHE, D.; MAES, L.; COS, P. Inhibitory Effect of Biocides on the Viable Masses and Matrices of *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa* Biofilms. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 76, n. 10, p. 3135-3142, May 2010.
- VEIGA, I.; MORAES, A. Study of the Swelling and Stability Properties of Chitosan–Xanthan Membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. E154-E160, December 2012.
- VIDELA, H.; HERRERA, L. Microbiologically influenced corrosion: looking to the future. **International Microbiology**, v. 8, p. 169-180, April 2005.