

CORROSÃO MICROBIOLOGICAMENTE INDUZIDA DA LIGA DE ALUMÍNIO 5052 POR BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO EM ÁGUA DO MAR

Andrade, J.S.⁽¹⁾; Santos, S.K.M.⁽¹⁾; Oliveira, S.H.⁽¹⁾; Montoya, M.⁽¹⁾; Vieira, M.R.S.⁽¹⁾;
Urtiga Filho, S.L.⁽¹⁾

⁽¹⁾UFPE - Centro de Tecnologia e Geociências / Escola de Engenharia de
Pernambuco, Av. da Arquitetura, s/n - Cidade Universitária, Recife - PE, 50740-550
jessicasimoes.andrade@hotmail.com

RESUMO

O presente trabalho avaliou a biocorrosão da liga de alumínio 5052 causada por Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) em água do mar estéril. Corpos de prova foram imersos em dois reatores, um contendo apenas água do mar estéril e outro contendo água do mar estéril com inóculo de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS). A formação de biofilme foi avaliada através de análises periódicas de quantificação microbiológica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ao longo de 48 dias de imersão. O Potencial de Circuito Aberto (PCA) foi monitorado por um período de 15 dias. Para avaliação da morfologia de corrosão foram obtidas imagens através de MEV e microscopia óptica. Os resultados demonstraram que as BRS apresentaram elevada adesão sobre o substrato metálico. Os resultados de PCA apresentaram valores de potenciais iniciais mais negativos para o meio contendo BRS. Morfologia de corrosão localizada foi identificada para as duas condições estudadas.

Palavras-chave: Corrosão Microbiologicamente Induzida, Biocorrosão, Liga de Alumínio 5052, BRS.

Introdução

A corrosão consiste na deterioração de materiais, principalmente metálicos, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, associada ou não esforços mecânicos. Os danos causados por este fenômeno atingem custos extremamente altos e estão associados à substituição de estruturas e equipamentos corroídos; custos da produção interrompida ou reduzida; diminuição da vida útil dos equipamentos e medidas necessárias para evitar ou prevenir o problema⁽¹⁾.

Quando a corrosão do material ocorre mediante a participação de micro-organismos, recebe a denominação de biocorrosão ou corrosão

microbiologicamente induzida (CMI)⁽²⁾. A CMI pode envolver uma quantidade significativa de micro-organismos e mecanismos, associada geralmente à formação de depósitos biológicos ou biofilmes na superfície do material⁽³⁾. Geralmente os biofilmes formados são constituídos por células imobilizadas sobre o substrato e por polímeros extracelulares produzidos pelos micro-organismos⁽⁴⁾.

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) são consideradas os principais micro-organismos envolvidos no processo de corrosão microbiológica⁽⁵⁾. Estes micro-organismos encontram-se espalhados em diferentes ambientes como solo, sedimentos, águas doce e salgada⁽⁶⁾. Sendo a presença destes particularmente relevantes em habitats marinhos devido à alta concentração de sulfato na água do mar⁽⁵⁾.

O alumínio é dos metais não-ferrosos mais abundantes da crosta terrestre, o que favorece o seu uso em grande escala. Os processos de adição de elementos de liga possibilitam a obtenção de uma grande variedade de ligas de alumínio, com aplicabilidades específicas. É um metal de baixo custo, baixa densidade, elevada razão resistência mecânica/densidade aparente, sendo utilizado em várias aplicações como embalagens de alimentos e medicamentos, material estrutural na construção civil, na indústria automobilística e aeronáutica, entre outros. As ligas da série 5000, objeto deste estudo, tem sua principal utilização em aplicações náuticas⁽⁷⁻⁸⁾.

A água do mar destaca-se por ser um meio corrosivo complexo constituído de solução de sais, matéria orgânica, *silt*, e gases dissolvidos. A imersão de qualquer superfície sólida em água do mar está sujeita à imediata e contínua adsorção de matéria orgânica e formação de *biofouling*, modificando o processo químico na interface metal/água do mar, sob diversas maneiras, tendo importante papel no processo corrosivo⁽¹⁾.

Neste contexto, o presente trabalho avaliou a influência de BRS na biocorrosão da liga de alumínio 5052 em água do mar, visando avaliar os mecanismos de corrosão envolvidos, identificar as morfologias de corrosão atuantes, e compreender o processo de adesão microbiana e formação de biofilme nas condições de estudo.

MATERIAIS E METÓDOS

Preparação dos corpos de prova e montagem dos sistemas

Foram confeccionados corpos de prova da liga de alumínio AA5052 nas dimensões: 40x25x3mm (CP1) para ensaio gravimétrico de perda de massa; 30x10x3mm (CP2) para as análises de MEV de biofilme; e 10x10x3mm (CP3) embutido em resina epóxi com encaixe de fio de cobre para medida de Potencial de Circuito Aberto-OCP, conforme mostrado na Figura 1. Os corpos de prova foram submetidos à lixamento com lixa d'água na sequência 220, 320, 600 e 1200 mesh, para obtenção de um perfil de rugosidade uniforme. Em seguida, foram submetidos à limpeza em banho ultrassônico por 1 minuto em álcool isopropílico e 2 minutos em acetona; secos ao jato de ar quente e então, foram pesados ao décimo de miligrama em balança analítica. Posteriormente, os corpos de prova foram esterilizados por radiação UV em cabine biológica, 15 minutos de cada lado.

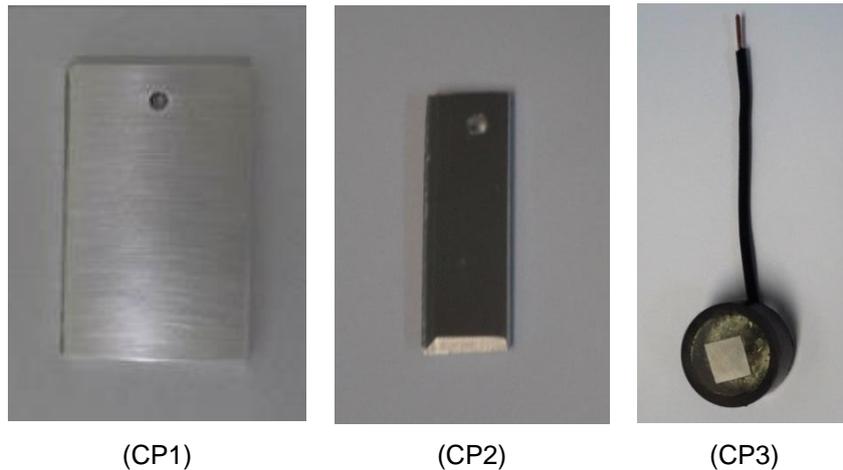


Figura 1. Corpos de prova utilizado no estudo.

Os experimentos foram conduzidos em dois sistemas que consistiam em recipientes de vidro de volume útil igual a 2L, e tela de plástico para fixação dos corpos de prova (CP1 e CP2) suspensos por fios de nylon, ambos previamente esterilizados. A água do mar utilizada neste estudo foi coletada na região do Porto do Recife e esterilizada em autoclave com temperatura de 121°C e pressão de 1 atm por 30 minutos. Os sistemas estudados foram montados em ambiente estéril (cabine

biológica). O sistema (S1) tinha como meio água do mar estéril e o sistema (S2) água do mar estéril com 1% de inóculo de BRS 10⁸.



(S1)

(S2)

Figura 2. Sistemas S1 e S2 utilizados no estudo.

Quantificação microbiana dos biofilmes formados na superfície do material

Para quantificação dos micro-organismos sésseis, corpos de prova do tipo CP1 do sistema biótico (S2) foram retirados após 12, 24 e 48 dias de imersão, e acondicionados em recipientes estéreis contendo solução redutora, onde os biofilmes formados nas superfícies dos cupons foram removidos através da raspagem da superfície do metal com espátula de plástico. Todos os procedimentos foram realizados em cabine biológica, obedecendo às normas da técnica asséptica⁽⁹⁾. As suspensões celulares assim obtidas, foram inoculadas utilizando a técnica de diluições decimais sucessivas, em tubos de penicilina contendo o meio Postagate E Modificado para quantificação por Numero Mais Provável (NMP) das BRS.

Avaliação dos biofilmes formados por Microscopia Eletrônica de Varredura

Após 12 dias de imersão corpos de prova do tipo CP2 com biofilme foram retirados do sistema (S2) e recebidos em glutaraldeído 5% em tampão cacodilato de sódio 0,1M, preparado com água destilada, onde permaneceram por 24h. Posteriormente, foram lavados com o tampão cacodilato de sódio duas vezes, por cerca de 10 minutos, em seguida foram gradual e completamente desidratados em

acetona (30% - 100%)⁽¹⁰⁾. As amostras assim obtidas, foram então metalizadas com ouro, para serem examinadas no microscópio de varrimento, entre 15 kV e 30 kV, no Departamento de Física da UFPE, utilizando microscópio eletrônico de varredura TESCAN MIRA3.

Medidas de Potencial de Circuito Aberto-OCP

Para realização das medidas de potencial de circuito aberto, utilizou-se um multímetro, um eletrodo de referência de calomelano saturado e corpos de prova do tipo CP3 imersos em recipientes de vidro contendo 200mL dos meios utilizados no ensaio de imersão conforme apresentado na Figura 3. Foram tomadas mediadas periódicas ao longo de 15 dias mantendo o mesmo padrão de distância entre o eletrodo de referência e o corpo de prova.



Figura 3. Sistema experimental para medida do potencial de circuito aberto.

Avaliação da morfologia de corrosão por análises microscópicas

Os corpos de prova raspados e decapados após 12 e 48 dias de imersão, foram levados à visualização das superfícies em microscópio óptico, marca OLYMPUS, modelo BX51M e software ANALYSIS, e microscópio eletrônico de varredura de marca HITACHI, modelo TM3000 e software TM3000, para caracterização das morfologias de corrosão envolvidas no processo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quantificação celular do biofilme formado na superfície do material metálico

A figura 4 apresenta as concentrações celulares das BRS aderidas à superfície do metal ao longo do tempo de imersão. Observa-se um comportamento decrescente para a concentração de BRS sésseis, apresentando uma concentração de $4,4 \times 10^7$ NMP/cm² com 12 dias e $1,2 \times 10^4$ NMP/cm² após 48 dias de exposição ao meio.

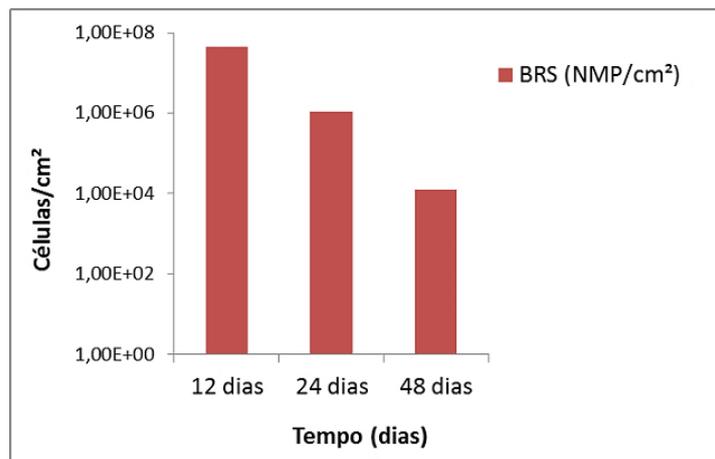


Figura 4. Quantificação celular das BRS aderidas à liga de alumínio 5052 após 12, 24 e 48 dias de imersão.

Como descrito por modelos teóricos de formação de biofilme, o amadurecimento e ganho de espessura do filme formado, pode ocasionar desprendimentos de partes da matriz que o compõe, ou ainda uma redução na quantidade de nutrientes disponíveis no meio pode induzir o desprendimento das bactérias sésseis⁽¹¹⁾. Outra hipótese que pode justificar essa queda na adesão das BRS é a possível produção de metabólitos secundários. Existe relato de que a produção e o acúmulo de metabólitos secundários tóxicos podem iniciar o processo de morte bacteriana e a desintegração do biofilme⁽¹²⁾.

Avaliação dos biofilmes formados por Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 5 pode-se observar a presença de bacilos levemente curvos característicos do grupo das BRS, assim como regiões do biofilme em que há

presença de micro-organismos envoltos por material polimérico extracelular (MPE). O MPE é parte integrante da matriz do biofilme, mediando a adesão de células à superfície, e promovendo uma forte ligação de um micro-organismo para o outro⁽³⁾. A presença de EPS na superfície metálica pode modificar a morfologia e química de produtos de corrosão, muitas vezes dando a estes produtos propriedades mais agressivas⁽⁴⁾.

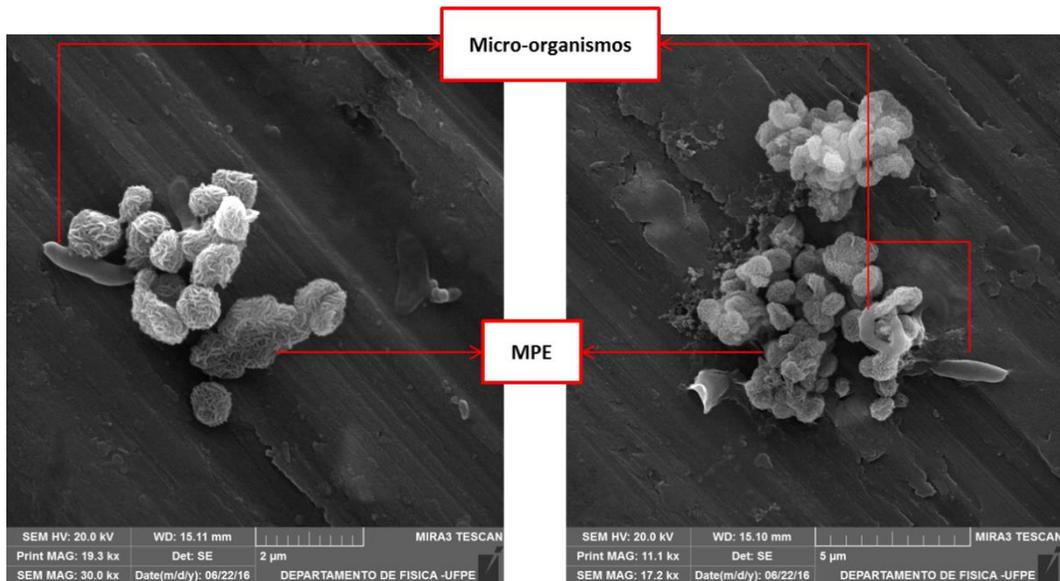


Figura 5. MEV do biofilme na liga 5052 após 12 dias de exposição ao sistema (S2).

Medidas de Potencial de Circuito Aberto-OCP

A Figura 6 mostra os valores de potencial de circuito aberto obtidos ao longo de 15 dias de imersão nos meios estéril (S1) e com BRS (S2).

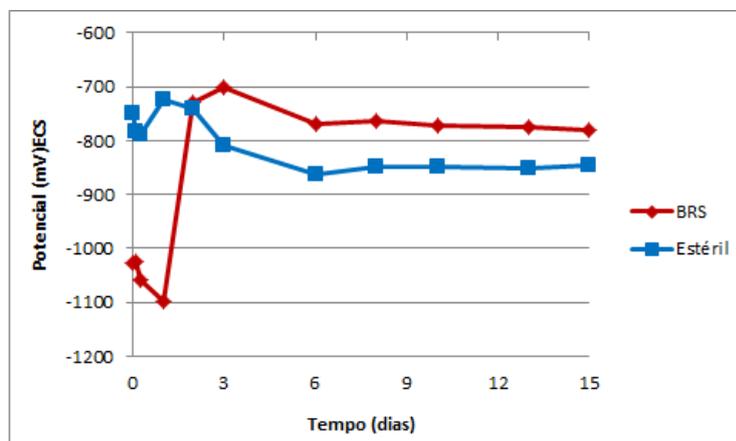


Figura 6. Curvas de potencial de circuito aberto da liga de alumínio 5052 ao longo de 15 dias de imersão nos distintos meios estudados.

Observa-se na Figura 6 que valores de potenciais mais negativos foram obtidos inicialmente para o sistema contendo BRS (S2), sugerindo maior agressividade deste meio. Observa-se ainda, que em ambos os sistemas o potencial de corrosão mantém-se inicialmente num valor mais elevado e, em pouco tempo, cai para valores mais negativos, mas primeiras horas para o sistema (S1) e após 24h para o sistema (S2).

Esta queda de potencial pode ser atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva. No sistema (S2) a redução no valor de potencial também pode ser associada à dissolução da camada passiva, pela ação de sulfeto biogênico via rota redutiva de sulfato a sulfeto pelas BRS, ou pela geração de próton, mediante a geração de metabólitos ácidos⁽²⁾.

Em seguida, verifica-se que há um aumento de potencial para os dois sistemas, sendo mais acentuado no sistema (S2), e uma posterior diminuição do potencial. Esse aumento seguido pela diminuição do potencial pode estar associado a dois processos: a tendência à formação do filme e à sua dissolução⁽¹³⁾.

Ambos os sistemas passaram a apresentar valores de potenciais estáveis a partir do sexto dia de imersão, com valores de potenciais mais elevados para o sistema (S2). Esse comportamento pode sugerir a obtenção de caráter protetivo do biofilme formado pelas BRS. Esse comportamento estaria associado a depósitos de EPS, que como citado na literatura⁽²⁾, em algumas situações podem promover um efeito de barreira, chegando a contribuir com a inibição do processo corrosivo. Estes resultados confirmam a influência dos micro-organismos na modificação da dupla camada elétrica estabelecida na interface metal/meio e conseqüentemente no processo de corrosão da liga investigada.

Avaliação da morfologia de corrosão por análises microscópicas

Na Figura 7 são apresentadas macrografias (linha 1) e imagens de microscopia óptica (linha 2) da liga de alumínio antes do processo de imersão, e após 48 dias de exposição aos sistemas estudados. Nas Figuras 7 (a1) e (a2), observa-se a uniformidade da superfície do corpo de prova antes do ensaio de imersão devido ao processo de lixamento.

Nas Figuras 7 (b1) e (c1), são visualizadas regiões com morfologia de corrosão localizada após 48 dias de imersão. Percebe-se também que o corpo de prova proveniente do sistema (S2) apresentou a superfície enegrecida. Este coloração pode ser atribuída à formação de filmes de sulfetos pelo metabolismo das BRS presentes neste sistema. As setas indicam pontos de corrosão localizada que sugerem a formação de pites na superfície metálica.

As imagens de microscopia óptica (Figuras 7 b2 e c2), conferem um aspecto de profundidade as regiões circuladas, sugerindo a formação de cavidades alveolares. É possível visualizar no entorno destas escavações, os riscos provenientes do processo de lixamento, confirmando que nem toda superfície sofreu modificação devido ao processo corrosivo o que caracteriza uma morfologia de corrosão localizada em ambos os sistemas.

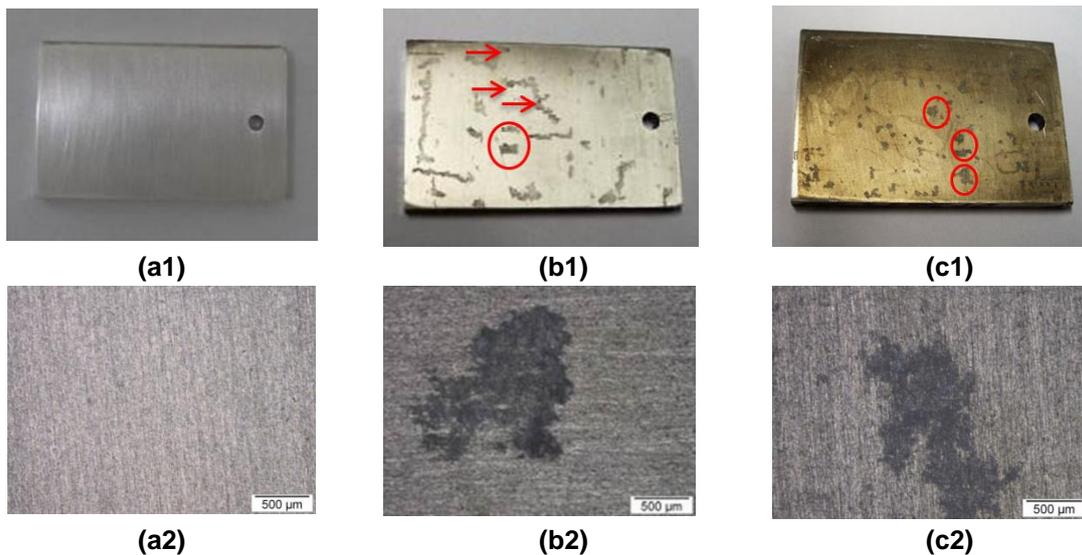


Figura 7. Macrografias e imagens de microscopia óptica da liga de alumínio 5052: (a1) e (a2) corpo de prova lixado antes do ensaio de imersão; após 48 dias de imersão: (b1) e (b2) meio estéril (S1); e (c1) e (c2) meio com BRS (S2).

A Figura 8 (a) apresenta imagem de MEV da liga de alumínio 5052 lixada (antes da imersão) e as Figuras 8 (b) e (c), após 48 dias de exposição aos sistemas (S1) e (S2). Observa-se nas Figuras 8 (b) e (c) que houve uma diminuição no padrão de ranhuras nas superfícies após imersão, justificada pela degradação causada pela corrosão do material.

Para o sistema estéril Figura 8 (b) a formação de corrosão localizada pode ser atribuída à ação dos íons halogenetos, em especial os íons cloretos, que como mencionado na literatura⁽⁷⁾, possuem a capacidade de romper a camada passiva do alumínio localmente, criando uma pilha ativo-passiva. Nesse caso, uma pequena área anódica (região onde a camada de passivação foi rompida) estará em contato com grande área catódica (região onde a camada de passivação encontra-se intacta), havendo assim uma diferença de potencial estabelecida entre essas duas regiões. Sendo assim, a região de camada dissolvida apresentará o processo de corrosão no sentido interno do material, promovendo a formação de sulcos (corrosão alveolar) ou cavidades mais profundas (pites)^(1,13).

O sistema (S2) contendo BRS, Figura 8 (c), também tem o processo de corrosão associado à presença de íons halogenetos do meio, no entanto, além dessa ação, percebe-se um aumento considerável da região atacada por corrosão localizada quando comparado ao meio estéril (Figura 8 (b)), sugerindo que a ação microbiológica também teve influência nesse mecanismo de corrosão.

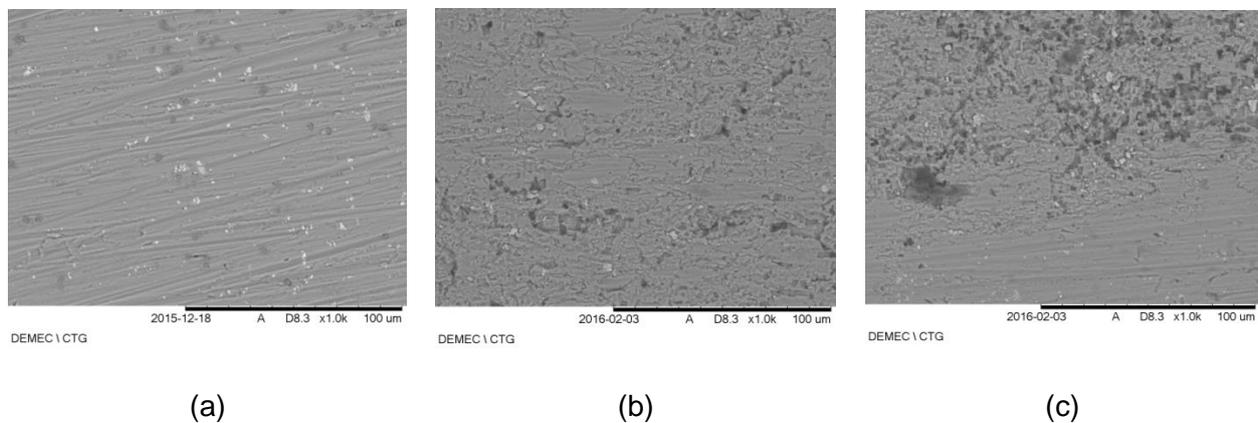


Figura 8. Imagens de MEV das superfícies da liga de alumínio 5052: (a) corpo de prova lixado antes do ensaio de imersão; após 48 dias de imersão: (b) meio estéril (S1) e (c) meio com BRS (S2).

CONCLUSÃO

A exposição da liga de alumínio 5052 aos meios de água do mar com e sem micro-organismos apresentou forte tendência à corrosão localizada, com formação de alvéolos e pites na superfície metálica, sendo esse comportamento associado à elevada concentração de cloretos presente na água do mar, que pode levar à

dissolução da camada passiva. Os resultados obtidos para o sistema biótico investigado (contendo BRS) mostrou que as ligas de alumínio estão sujeitas à ação microbiana, o que foi constatado por meio da quantificação de células sésseis aderidas à superfície do metal, visualização de biofilme e avaliação microscópica dos corpos de prova após o ensaio de imersão. Os resultados de potencial de circuito aberto mostraram valores de potencial iniciais mais negativos para o meio contendo BRS, sugerindo maior agressividade deste meio para as condições investigadas.

REFERÊNCIAS

- 1) GENTIL, V. **Corrosão**. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 4a ed. Rio de Janeiro, Ed. Rio de Janeiro. p.341, 2003.
- 2) VIDELA, H. A., HERRERA, L. K. Microbiologically influenced corrosion: looking to the future. **International Microbiology**, v.8, p.169-180, 2005.
- 3) CHARACKLIS, W.G., MARSHALL, K.C. **Biofilms**. John Wiley & Sons. New York, p.796p, 1990.
- 4) BEECH, I.B., SUNNER, J.A., HIRAOKA, K. Microbe-surface interactions in biofouling and biocorrosion processes. **International Microbiology**, v.8, p.157-168, 2005.
- 5) JAVAHERDASHTI, R. A review of some characteristics of MIC caused by sulfate-reducing bacteria: past, present and future. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v.46, n.3, p. 173-180, 1999.
- 6) MATIAS, P.M.; PEREIRA, I.A.C.; SOARES, C.M.; CARRONDO, M.A. Sulphate respiration from hydrogen in *Desulfovibrio* bacteria: a structural biology overview. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, v.89, p. 292-329, 2005.
- 7) INFOMET, **Metais e ligas**. Disponível em: <<http://www.infomet.com.br/site/metais-e-ligas-conteudo-ler.php>> acesso em 05 junho de 2016.
- 8) MOREIRA, M. F. **Ligas de alumínio conformadas**. Disponível em: <http://www.dalmolim.com.br/educacao/materiais/bibliomat/aluminioconf.pdf>> acesso em 10 de maio de 2016.

- 9) CRAVO, W. B. J. **Estudo do efeito de diferentes parâmetros na formação de biofilmes e no processo de biocorrosão.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2004.
- 10) PENNA, M. O.; BAPTISTA, W.; BRITO, R. F.; SILVA, E. D.; NASCIMENTO, J. R.; COUTINHO, C. M. L. M. Sistema dinâmico para avaliação de técnicas de monitoração e controle da CIM. **Boletim Técnico da Petrobrás**, v.45, n.1, p.26-33, 2002.
- 11) JEFFERSON KK. What drives bacteria to produce a biofilm **FEMS Microbiol Lett.** N.236, p.163-73, 2004.
- 12) VERMELHO A.B. **Nutrição e crescimento das células procarióticas.** In: Vermelho AB, Bastos MCF, Sa MHB. Bacteriologia geral. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan;. p. 123-83, 2007.
- 13) WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** São Paulo: Edusp- Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

MICROBIOLOGICALLY INDUCED CORROSION OF 5052 ALUMINUM ALLOY BY SULFATE-REDUCING BACTERIA IN SEAWATER

ABSTRACT

This study evaluated the aluminum alloy biocorrosion 5052 caused by sulfate-reducing bacteria (BRS) in sterile seawater. Specimens were immersed in two reactors, one containing only sterile seawater and other containing sterile seawater with inoculum of Sulfate Reducing Bacteria (RSB). The biofilm formation was assessed by periodic analyzes of microbial quantification and Scanning Electron Microscopy (SEM) over 48 days of immersion. The Open Circuit Potential (OCP) was monitored for a period of 15 days. To evaluate the corrosion morphology images were obtained using SEM and optical microscopy. The results demonstrated that the BRS showed high adhesion to the metal substrate. The OCP results showed more negative potential initial values for system containing RSB. Localized corrosion morphology was identified for the two conditions studied.

Key-words: Microbiologically Induced Corrosion, biocorrosion, aluminum alloy 5052, RSB.