

BILJANA MALUCKOV | PREVENCIJA NASTAJANJA BIOKOROZIJE

Univerzitet u Beogradu,
Tehnički fakultet u Boru

bmaluckov@tf.bor.ac.rs

Rezime: Pored elektrohemijske korozije materijala postoji i mikrobiološki izazvana korozija, odnosno biokorozija. U cilju sprečavanja i kontrole biokorozije važno je razumeti radne uslove industrijskog sistema. Sa ekonomske tačke gledišta bolje je usvojiti veće efektivne troškove za preventivne mere nego plaćati komplikovane i skupe tretmane sanacije oštećenja. Pravilna upotreba opreme u kombinaciji sa redovnim čišćenjem, optimizuje primenu preventivnih mera.

Ključne reči: biokorozija, prevencija, kontrola.

UVOD

Mikroorganizmi se pričvršćuju za različite podloge i svojim prisustvom mogu da izazovu koroziju pod uslovima u kojima inače ne bi došlo u abiotičkoj sredini. Biofilmovi koji nastaju su kompleksni i čine smešu mikroorganizama, abiotičkih i biotičkih proizvoda [1].

Industrijsko postrojenje obično sadrži različite delove gde obraštaj, odnosno nepoželjna kolonizacija mikroorganizmima i biokorozija mogu da izazovu probleme i dovedu do oštećenja važnih metalnih površina čije popravke puno koštaju.

U mnogim industrijama [2,3,4] formiranje biofilmova unutar cevovoda [5], sistema za hlađenje [6,7], izmenjivača toplote [8] i filtera može dovesti do smanjene efikasnosti zbog povećanog otpora trenja u cevi ili smanjenja mogućnosti razmene toplote.

Najbolje je da se mere kontrole korozije uključe u fazi dizajna projekta odabirom materijala koji je otporan na koroziju. U odnosu na dizajn, treba izbegavati situacije koje favorizuju mikrobiološku kontaminaciju i rast mikroorganizama u sistemu (tj. stacionarne uslove, pukotine, nedostatak adekvatne drenaže) [9].

Nastanak korozije prouzrokovane delovanjem mikroorganizama može se sprečiti inhibicijom rasta i/ili metaboličke aktivnosti mikroorganizama ili modifikacijom okruženja u kome se odvija korozioni proces kako bi se učinilo nepogodnim za razvoj mikroorganizama.

Kvantitativno uklanjanje (sterilizacija) štetnih mikroorganizama nije moguće, jer su oni deo ljudske flore [10]. Da bi se primenile odgovarajuće preventivne mere ili mere kontrole, neophodno je temeljno razumevanje bioloških i hemijskih karakteristika sredine u kojoj se odvija biokorozija [9]. Ako se razume interakcija mikroorganizama sa površinom materijala [1, 11, 12], može se naći način da se ukloni i/ili inhibira njihova štetna aktivnost ili da se možda čak ova aktivnost konvertuje u poželjne efekte [10].

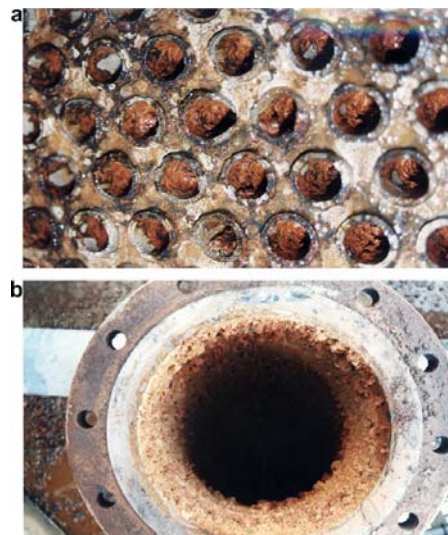
Metode koje se obično koriste u cilju sprečavanja i kontrole mikrobiološke korozije se mogu podeliti u

nekoliko kategorija: (i) procedure čišćenja, (ii) biocidi, (iii) prevlake; i (iv) katodna zaštita [9]. Pored ovih postoji još i mikrobiološka inhibicija korozije [13,14]. Kada se bira tip tretmana veoma je bitno uzeti i obzir karakteristike sistema kao što su tip (npr. otvoren ili zatvoren) i geometrija, kao i tip strukture upotrebljenih materijala, karakteristike vode (npr. za hlađenje ili ubrizgavanje) itd. [9].

ČIŠĆENJE SISTEMA KAO PREVENTIVA

Čišćenje sistema ima za cilj da ukloni naslage sa metalne površine.

Mehaničko čišćenje podrazumeva svaku metodu sposobnu za fizičko uklanjanje naslaga formiranih (Slika 1.) na površini.



Slika 1. (a) Koroziona oštećenja ispod naslaga;
(b) Korozioni sluzni sedimenti formirani na unutrašnjoj površini cevi [8]

Mehaničko čišćenje može da se koristi za uklanjanje naslaga formiranih kao rezultat biokorozije i pravilno primenjeno je efikasno u uklanjanju većine bioloških naslaga kao i oksida sa metalne površine. Mehaničko čišćenje može uključivati upotrebu vodenog mlaza, mehaničkih čistača, gumenih kuglica, četki, krpa, brusnog papira ili dleta [9].

Hemijsko čišćenje se primenjuje nakon mehaničkog čišćenja.

U zavisnosti od tipa neorganskih naslaga mogu se koristiti različita jedinjenja za hemijsko čišćenje (Tabela 1.).

Tabela 1. Izbor agensa za hemijsko čišćenje [9]

Hemijski agens	Tip neorganskih naslaga				
	Karbonati	Fosfati	Sulfidi	Oksidi gvožđa	Oksidi bakra
	Ne	Ne	Ne	Da	Ne
Sumporna kiselina	Ne	Ne	Ne	Da	Ne
Limunska kiselina	Da	Da	Da	Da	Da
Hlorovodonična kiselina	Da	Ne	Ne	Ne	Ne
Sulfamidna kiselina	Da	Ne	Ne	Da	Ne
Fosforna kiselina	Da	Da	Ne	Da	Ne
Mravlja kiselina	Da	Da	Ne	Ne	Ne
EDTA	Da	Da	Ne	Ne	Ne

Jedinjenja za kiselo čišćenje su generalno efikasnija u otklanjanju kamenca i korozionih naslaga, ali nisu tako efikasna u uklanjanju bioloških naslaga. Nakon mehaničkog čišćenja sistema, tretmani hemijskog čišćenja upotrebom sintetičkih polimera mogu biti efikasni u kontroli disperzije naslaga obraštaja. Poliakrilati, polimalati i kopolimeri delimično hidrolizovanih poliakrilamida se obično koriste kao disperzne hemikalije i njihova efikasnost zavisi od njihove molekulske težine. Povremeno se koriste prirodna disperzna sredstva kao što su tanini i karboksimetil celuloza. Međutim, ove supstance zahtevaju veće koncentracije da bi se postigla dobra disperzija naslaga obraštaja i mogu izazvati penušanje. Osim toga, prirodni polimeri se lakše mikrobiološki degradiraju nego sintetički polimeri [9].

BIOCIDI KAO PREVENTIVA

Upotreba biocida [15] je primer primene hemijskog tretmana u cilju sprečavanja i kontrole mikrobiološke korozije. Biocidi su jedinjenja (ili mešavina jedinjenja) koja mogu da ubiju mikroorganizme ili spreče njihov rast. Biocidna jedinjenja mogu biti neorganska kao što su hlor, ozon, brom, itd, ili organska kao što su, kvaternerna amonijumova jedinjenja, aldehidi itd. Aktivnost biocida koji se koristi za dezinfekciju bilo kog sistema bi trebalo da bude baktericidna, fungicidna i algicidna, što zahteva primenu širokog spektra jedinjenja. Dato hemijsko jedinjenje može da ima baktericidna, ali ne nužno i fungicidna ili algicidna svojstva. Slično tome, iako je jedinjenje aktivno protiv određenih grupa bakterija i gljiva, može biti efikasno protiv jedne vrste, ali ne i protiv druge. Efikasnost biocida zavisi od prirode mikroorganizama koji će biti eliminisani, i operativnih uslova sistema koji će biti tretiran. Zato se preporučuje da se sprovede proba, po

moгуćstvu u okviru operativnih uslova sistema, a ako nije moguće pod laboratorijskim uslovima, da bi se odredila optimalna doza aktivnog sastojka koja najviše odgovara sistemu. Osobine koje treba da poseduje industrijski biocid su [9]:

- selektivnost protiv ciljanih mikroorganizama,
- sposobnost da održi svoj inhibitorski efekat u prisustvu jedinjenja u operativnim uslovima sistema,
- odsustvo korozivnosti,
- biodegradabilnost,
- nisku cenu.

Za pričvršćivanje antimikrobnih sredstava na čvrstim površinama mogu se koristiti fizičke i hemijske metode [15]. Kombinovanjem hemijskih i fizičkih metoda, kao na primer biocida i ultrazvuka postiže se bolja zaštita od korozije nego kada se koriste posebno [16,17].

Arheološki predmeti gvožđe-drvo potopljeni u moru su često dobro očuvani, ali nakon vađenja, u kontaktu sa slobodnim vazduhom drvo se raspada. Tradicionalno, impregnacija polietilen glikolom (PEG) efikasno štiti drvo, a dodavanjem inhibitora korozije (Hostacor IT[®]) postiže se zaštita metalnih delova. Međutim, rastvori PEG i Hostacor IT[®] tokom faze impregnacije arheoloških gvožđe-drvenih predmeta su povoljni medijum za razvoj mikroorganizama, tako da su neprekidno kontaminirani. Biocid koji se obično koristi za tretman rastvora u kome je smešteno arheološko drvo sadrži hlor i ne može se zbog toga koristiti na predmetima koji pored drveta imaju i gvožđe, jer je hlor korozivan za gvožđe. Zbog toga se traže novi biocidi da umanje ili inhibiraju razvoj mikroorganizama u potapajućem rastvoru za vreme faze impregnacije PEG-om arheoloških gvožđe-drvo predmeta, ali da su kompatibilni sa gvozdenim i drvenim delovima [18].

PREVLAKE KAO PREVENTIVA

Upotreba prevlaka kao metode zaštite od mikrobiološki izazvane korozije je fokusirana na primeni netoksičnih proizvoda na bazi sledećih jedinjenja: silikona, epoksi smola i fluornih jedinjenja. U principu, prevlaka je dobar način za kontinuiranu zaštitu. Svaki diskontinuitet u prevlaci stvara preferencijalno mesto za nastajanje lokalizovanog napada. Prevlake bi trebalo da ispunjavaju sledeće zahteve: ne treba da se menjaju bakterijskim napadom i ne bi trebalo da se oslobađaju korozioni proizvodi tokom degradacije. Prevlake smanjuju obraštaj i mogu da smanje rizik od biokorozije smanjenjem površinskog napona supstrata, tako da je tada bakterijsko pričvršćivanje veoma teško. Kada je upotreba biocida ograničena (npr. otvoren sistem), protiv obraštaja i kao metod bakterijske kontrole se koriste boje. Za konstrukcije uronjene u morsku vodu (trup broda, naftne platforme) boje protiv obraštaja moraju biti formulisane tako da se izbegne naseljavanje morskim obraštajem [9].

KATODNA ZAŠTITA KAO PREVENTIVA

Katodna zaštita (Cathodic protection, CP) podrazumeva primenu spoljne struje na metalne strukture koje treba da se zaštite. Ova struja je suprotna korozionoj struji. Kao rezultat primenjene struje metal je polarizovan do unapred odabranog potencijala. Upotreba CP povećava pH na površini metal/rastvor izazivajući oslobađanje hidroksilnih jona, zbog čega se rastvorljivost kalcijumovih i magnezijumovih jedinjenja smanjuje i dolazi do formiranja karbonatnih naslaga. Razvoj kamenca smanjuje nivo struje neophodne za zaštitu i na taj način je koristan sa ekonomske tačke gledišta. Kombinovana upotreba CP i zaštitnih prevlaka može biti veoma efikasna u kontroli biokorozije cevi i konstrukcija izloženih morskoj vodi, ili smeštenih u potencijalno agresivnim zemljištima [9].

MIKROBIOLOŠKA INHIBICIJA KOROZIJE

Mikrobiološki izazvana korozija i njen suprotan proces, mikrobiološka inhibicija korozije, retko su povezane sa jednim mehanizmom ili jednom vrstom mikroorganizama. Na metalnim površinama se razvijaju bakterije korozivnog ili inhibitornog delovanja i nastaje kompleks biofilm/zaštitni film. U praksi, inhibitorno dejstvo bakterija može da se preokrene u korozivno delovanje unutar bakterijske zajednice u biofilmu. Pravilno razumevanje identiteta i uloge mikrobioloških zagađivača u specifičnom okruženju metalne površine može da se iskoristi za indukciju inhibicije korozije bakterijama, kao korisno sredstvo za sprečavanje čestih, mikrobiološki izazvanih korozionih efekata nađenih u praksi [13].

Važno je napomenuti da za razliku od inhibicije korozije hemijskim jedinjenjima, gde je inhibicija obično samo za veoma specifične kombinacije metal/

jedinjenje/okruženje, kod mikrobiološke inhibicije korozije iste bakterije inhibiraju koroziju više različitih metala [14].

Glavni mehanizmi bakterijske inhibicije korozije su uvek povezani sa izmenama stanja okruženja površine metal-rastvor usled biološke aktivnosti. Mikrobiološka inhibicija korozije često se ostvaruje putem [13]:

- smanjenja brzine katodne reakcije mikrobiološkom potrošnjom katodnog reaktanta (npr. potrošnje kiseonika respiratornom aktivnošću),
- smanjenjem agresivnosti medijuma u ograničenim oblastima površine metal-rastvor (npr. neutralisanjem kiselosti) i
- obezbeđivanjem ili stabilizacijom zaštitnih filmova na metalu.

PRAĆENJE BOKOROZIJE I OBRAŠTAJA

Otkrivanje i praćenje biokorozije i obraštaja je od suštinskog značaja da se izbegne opasnost od korozije u industrijskim vodenim sistemima. Višenamenski uređaji za uzorkovanje olakšavaju prikupljanje uzoraka iz biofilmova i korozionih proizvoda analize, dozvoljavaju korelaciju sa laboratorijskim podacima za kasniji biocidni izbor i pružaju korisne informacije za procenu tretmana kontrole [9].

Podizanje svesti o štetnim efektima biokorozije dovela je do zahteva za *in situ* uzorkovanja koja mogu da olakšaju dalje ispitivanje mikrobioloških komponenti biofilma. Uređaji za uzorkovanje za praćenje mikrobioloških efekata u biofilmovima mogu biti direktno ugrađeni u sistem i bočni-tok uređaji [9].

Laboratorijski uređaji omogućuju potpunu kontrolu radnih parametara. Međutim mnogo puta ne reflektuju svojstva realnog sistema, a geometrija i hidrodinamika mogu biti nerealni [9].

On-line uređaj za praćenje aktivnosti biofilmova u rashladnoj vodi koristi elektrohemijske sonde sa praćenjem promena u elektrohemijskim reakcijama izazvanih delovanjem biofilmova na elektrodama. Povećanje primenjene struje upozorava o postojanju naslaga ili promena na metalnoj površini. Nasprot biofilmu, većina neorganskih filmova može izazvati minimalne efekte na primenjenu struju. Uređaj za praćenje može da pomogne operatnom sistemu za preduzimanje mera za ublažavanje ili sprečavanje neželjenih efekata, kao što je početno dodavanje biocida, povećanje doze, potvrda dodavanja biocida ili pokretanje toka kod stagnirajućeg sistema [9].

ZAKLJUČAK

Nastanak korozije prouzrokovane delovanjem mikroorganizama se može sprečiti inhibicijom rasta i/ili metaboličke aktivnosti mikroorganizama ili modifikacijom okruženja u kome se odvija korozioni proces kako bi se učinilo nepogodnim za razvoj mikroorganizama. Pored metoda koji se obično koriste i za sprečavanje elektrohemijske korozije (katodna zaštita i prevlake), u sprečavanju nastanka korozije izazvane mikroorganizmima mogu se primenjivati još i ultrazvuk, biocidi i mikrobiološka inhibicija korozije. U slučaju da se mikroorganizmi ipak pojave, on-line uređaj za praćenje aktivnosti biofilмова može da pomogne operatnom sistemu za preduzimanje mera za ublažavanje ili sprečavanje neželjenih efekata.

LITERATURA

- [1] Biljana S. Maluckov, Biofilmovi i korozija čelika, Hemijski pregled, Vol. 53, 2012, pp. 119-123.
- [2] Durmoo S., Richard C., Beranger G., Moutia Y., Biocorrosion of stainless steel grade 304L (SS304L) in sugar cane juice, Electrochimica Acta, Vol. 54, 2008, pp. 74–79.
- [3] Miranda E., Bethencourt M., Botana F. J., Cano M. J., Sa´nchez-Amaya J. M., Corzo A., Garcí’a de Lomas J., Fardeau M. L., Ollivier B., Biocorrosion of carbon steel alloys by an hydrogenotrophic sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio capillatus* isolated from a Mexican oil field separator, Corrosion Science, Vol. 48, 2006, pp. 2417–2431.
- [4] Diosi G., Telegdi J., Farkas Gy., Gazso L. G., Bokori E., Corrosion induced by biofilms during wet nuclear waste storage, International Biodeterioration & Biodegradation, Vol. 51, 2003, pp.151–156.
- [5] Fischer W., Paradies H. H., Wagner D. and Hanbel I., Copper deterioration in a water distribution system of a county hospital in Germany caused by microbially induced corrosion- 1. Description of the problem, , Werkstoffe und Korrosion, Vol. 43, 1992, pp. 56-62.
- [6] Rao T. S., Sairam T. N., Viswanathan B., Nair K. V. K., Carbon steel corrosion by iron oxidising and sulphate reducing bacteria in a freshwater cooling system, Corrosion Science, Vol. 42, 2000, pp.1417-1431.
- [7] Sungur I. E., Çotuk A., Microbial corrosion of galvanized steel in a simulated recirculating cooling tower system, , Corrosion Science, Vol. 52, 2010, pp. 161–171.
- [8] Starosvetsky J., Starosvetsky D., Armon R., Identification of microbiologically influenced corrosion (MIC) in industrial equipment failures, Engineering Failure Analysis, Vol. 14, 2007, pp.1500–1511.
- [9] Videla H. A., Prevention and control of biocorrosion, , International Biodeterioration & Biodegradation, Vol. 49, 2002, pp. 259–270.
- [10] Sand W., Gehrke T., Extracellular polymeric substances mediate bioleaching /biocorrosion via interfacial processes involving iron(III) ions and acidophilic bacteria, Research in Microbiology Vol. 157, 2006, pp. 49–56.
- [11] Biljana Maluckov, Biokorozija bakra i njegovih legura, Tehnika, Vol. 2, 2013, pp. 242-244.
- [12] Biljana S. Maluckov, Corrosion of steels induced by microorganisms, Metallurgical & Materials Engineering, Vol. 18, 2012, pp. 223-231.
- [13] Videla H. A., Herrera L. K., Microbiologically influenced corrosion: looking to the future, International Microbiology Vol. 8, 2005, pp. 169-180.
- [14] Mansfeld F., The interaction of bacteria and metal surfaces, Electrochimica Acta Vol. 52, 2007, pp. 7670–7680.
- [15] Héquet A., Humblot V., Berjeaud J. M., Pradier C. M., Optimized grafting of antimicrobial peptides on stainless steel surface and biofilm resistance tests, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Vol. 84, 2011, pp. 301–309.
- [16] Bott T. R., Potential physical methods for the control of biofouling ware systems, Trans IChemE, Vol. 79, Part A, May 2001.
- [17] Bott T.R., Tianqing L., Ultrasound enhancement of biocide efficiency, Ultrasonics Sonochemistry Vol. 11, 2004, pp. 323–326.
- [18] Rakotonirainy M.S., Caillat L., He’raud C., Memet J.B., Tran Q.K., Effective biocide to prevent microbiological contamination during PEG impregnation of wet archaeological iron-wood artefacts, Journal of Cultural Heritage Vol. 8, 2007, pp. 160-169.

BIOGRAFIJA

Biljana Maluckov je rođena u Leskovcu 1971. godine. Diplomirala je na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu. Najznačajnije oblasti istraživanja kojima se bavi su: biotehnološki procesi, biokorozija, uticaj fizičko hemijskih faktora na zdravlje ljudi. Trenutno radi kao asistent na Tehničkom fakultetu u Boru.



PREVENTION OF BIOCORROSION OCCURRENCE

Biljana Maluckov

Abstract: *In addition to electrochemical corrosion of materials there is microbiological induced corrosion, i.e. biocorrosion. In order to prevent and control biocorrosion, it is important to understand working conditions of the industrial system. From economic point of view it is better to adopt a higher effective cost of preventive measures, rather than pay complicated and expensive treatments to repair the damage. The proper use of equipment in combination with regular cleaning optimizes the application of preventive measures.*

Keywords: *biocorrosion, prevention, control.*