



MIKROBIOLOŠKI POTICANA KOROZIJA ODVODNIH CIJEVI MICROBIOLOGICALLY INFLUENCED CORROSION OF PIPELINE

Marina Samardžija¹, Vesna Alar², Frankica Kapor¹

¹*Rudarsko geološko naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu*

²*Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu*

Pregledni znanstveni rad – Review

Sažetak

Nepoželjno trošenje metala uslijed štetnog djelovanja metaboličkih reakcija mikroorganizama naziva se mikrobiološki poticana korozija (MIC). Ova vrsta korozije najviše zahvaća odvodni sustav, naftnu industriju i brodogradnju. Anaerobne i aerobne bakterije koje su prisutne u vodenom okruženju i tlu narušavaju strukturu metalne površine odvodnih cijevi. Bakterije ne samo da djeluju korozivno već mogu smanjiti protočnost u cjevovodu na način da stvaraju biofilme. Jedan od načina rješenja ovog problema je zaštita metalne površine primjenom višeslojnog sustava premaza. Iako je epoksidna prevlaka pokazala najučinkovitiju zaštitu, njezina modifikacija se ne može isključiti jer tijekom vremena eksploatacije dolazi do njezinog oštećenja te kao posljedica nastaju mikropore, mikropukotine i bubrenje. Ovaj pregledni rad prikazuje degradaciju odvodnih cijevi uslijed djelovanja bakterija, opisuje interakciju između metala i bakterija, te daje pregled mogućih rješenja za modifikaciju epoksidne prevlake koje mogu usporiti elektrokemijsku i mikrobiološku poticanu koroziju odvodnih cijevi.

Ključne riječi: mikrobiološki poticana korozija, bakterije, mehanizam, modifikacija epoksida

Abstract

Undesirable metal wear due to the harmful effects of metabolic reactions of microorganisms is called microbiologically influenced corrosion (MIC). This type of corrosion mainly affects the drainage system, the oil industry and shipbuilding. Anaerobic and aerobic bacteria present in the aquatic environment and soil disrupt the structure of the metal surface of pipelines. Bacteria not only act corrosive but can reduce the flow in the pipeline by starting to form biofilms. One way to solve this problem is to protect the metal surface by applying a multi-layer coating system. Although the epoxy coating has shown the most effective protection, its modification cannot be ruled out because during the period of exploitation it is damaged and as a result micropores, microcracks and swelling occur. This review paper presents the degradation of pipelines due to bacterial action, describes the interaction between metals and bacteria, and provides an overview of possible solutions for epoxy coating modification that can slow electrochemically and microbiologically induced corrosion of pipelines.

Keywords: microbiologically influenced corrosion, bacteria, mechanism, epoxy modification



1. Uvod

Korozija je nepoželjno trošenje materijala uslijed djelovanja kemijskih, fizikalnih i bioloških čimbenika okoline [1]. Korodirati mogu gotovo svi metali i njihove legure, ali veliki naglasak se stavlja na koroziju lijevanog željeza. Taj materijal ima veliku primjenu za izradu sustava distribucije vode zbog niske cijene, jednostavne izrade, odgovarajuće otpornosti na koroziju i lake dostupnosti [2]. Čak i nakon mnogo godina rada, veliki dio infrastrukture od lijevanog željeza i dalje ostaje u zadovoljavajućem stanju za daljnju uporabu, međutim postoji sve veći rizik od kvara ovih cijevi zbog korozijskog gubitka materijala [3]. Iako lijevano željezo ima visoku korozijsku otpornost, zbog vanjskih utjecaja kao što su kemijski, fizikalni i biološki čimbenici podložan je elektrokemijskoj koroziji i to posebno obliku korozije koji se naziva grafitizacija lijeva [4]. Koroziju odvodnih cijevi od lijevanog željeza proučavao je autor Melchers. Prema njegovom istraživanju, voda obogaćena kisikom inicirala je oksidaciju željeza, tj. željezo se otapa sa površine cijevi ostavljajući za sobom slobodan grafit. Zbog razlike u tlakovima između vanjske i unutrašnje stijenke cijevi, određeni tlak djelovat će na nastali grafitni sloj što može rezultirati malim pomakom u grafitnom sloju i omogućiti transport željeznim ionima, te potaknuti katodnu reakciju. Nakon nekog vremena stvorit će se jamice koje će kontinuirano rasti i međusobno se spojiti. Jur [4] i koautori promatrali su mikrostrukturu vanjske i unutarnje površine lijevanog željeza i primijetili su izmiješanost grafitnih pahuljica s korozijskim produktom. Proučavajući stupove mosta uronjenih u morsku vodu koji su napravljeni od lijevanog željeza, Melchers i koautori primijetili su da osim kloridnih iona, razvoj korozije potiču i prisutni mikroorganizmi [5]. Osim u morskoj vodi, mikroorganizmi nalaze se i u otpadnoj vodi koja teče kroz cijev i može potaknuti koroziju i tako uzorkovati puknuće cjevovoda [6], lokaliziranu i galvansku koroziju, pojačanu eroziju, te vodikovu krhkost [7].

2. Mikroorganizmi

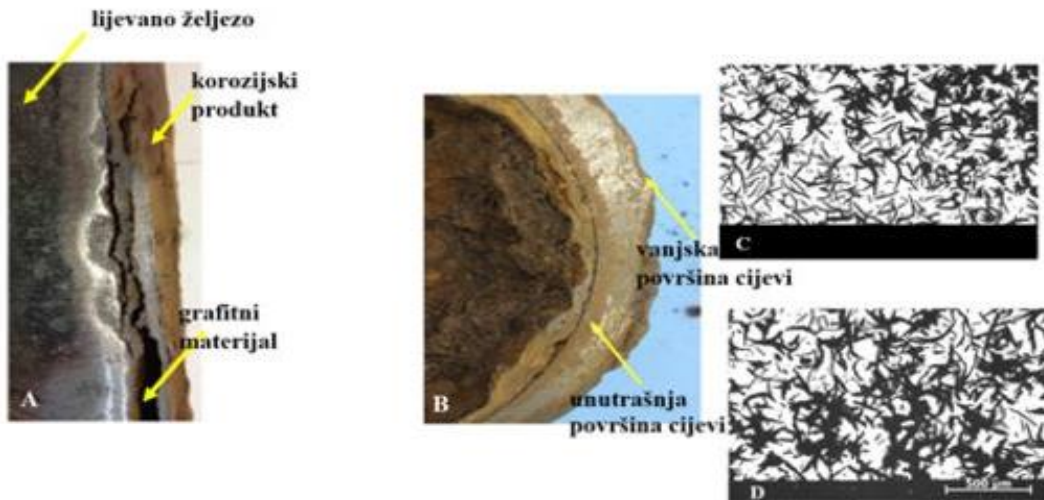
U skupinu mikroorganizama ubrajamo alge, gljivice i bakterije. Najviše pozornosti što se tiče mikrobiološkog utjecaja na koroziju privukle su bakterije. Iako mogu živjeti pojedinačno, gotovo uvijek žive u kolonijama. Njihovo veliko prebivalište su otpadne vode i tlo. Otpadne vode predstavljaju kemijski agresivni okoliš zbog prisutnosti korozivnih elemenata kao što su: otopljeni kisik, kućanski otpad, kiseline nastale razgradnjom bioloških tvari, spojevi sumpora, prisutnost aerobnih i anaerobnih bakterija koje stvaraju biogene kiseline i neke krute tvari organske i neorganske prirode [8].

Tlo sadrži najveću bioraznolikost na Zemlji i najveću populaciju mikroorganizama u bilo kojem staništu i zbog toga djeluje korozivno na ukopane cjevovode. Jedan gram tla može sadržavati 10¹⁰ bakterija ne uzimajući u obzir druge mikroorganizme. Mnogo je čimbenika koji utječu na raznolikost i distribuciju mikroorganizama u tlu, uključujući biotičke i abiotičke čimbenike kao što su tip ekosustava, pH-vrijednost tla, razina hranjivih tvari, raspoloživi kisik, razina svjetlosti i temperatura. Čelične i mineralne površine privlačne su za bakterijsku kolonizaciju jer adsorbiraju organske spojeve koje mikroorganizmi mogu iskoristiti [9].

2.1. Utjecaj bakterija na koroziju

Na neobloženim cijevima od lijevanog željeza korozija će se pojaviti na unutrašnjoj i vanjskoj stjeci (Slika 1 a i b). Inicijaciju korozije na unutrašnjoj stjeci potaknuo je agresivni medij, dok na vanjskoj stjeci korozija se javlja zbog utjecaja tla [1]. Kao što je prikazano na Slici 1c i Slici 1d, te već spomenuto u uvodnom dijelu, mikrostruktura vanjske i unutarnje površine lijevanog željeza sadrži izmiješane grafitne pahuljice s korozijskim produktom. Poznato je da se grafička korozija javlja u slanim vodama, kiselim vodama rudnika, razrijeđenim kiselinama, u tlu s

visokim sadržajem vlage kao što su zasićene gline, tla koja sadrže kloride, te u prisutnosti bakterija koje reduciraju sulfate [2].



Slika 1. Prikaz a) sučelja između lijevanog željeza, grafitiziranog materijala i korozijskog produkta [3], b) cijev u presjeku gdje se vidi korozivni napad, c) i d) mikrostruktura vanjske i unutrašnje površine cijevi [3].

Osim sulfat reducirajućih bakterija, glavne uzročnike korozije lijevanog željeza smatraju se i željezo oksidirajuće bakterije koje su otkrivene u korozijskom produktu s unutrašnje strane cjevovoda [4]. U Tablici 1 prikazane su glavne vrste bakterija povezane s korozijom lijevanog željeza i ugljičnog čelika. Bakterije su u tablicama podijeljene prema Gramu, uvjetima preživljavanja, mjestu prebivanja, te metaboličkim procesima koji uzrokuju koroziju.

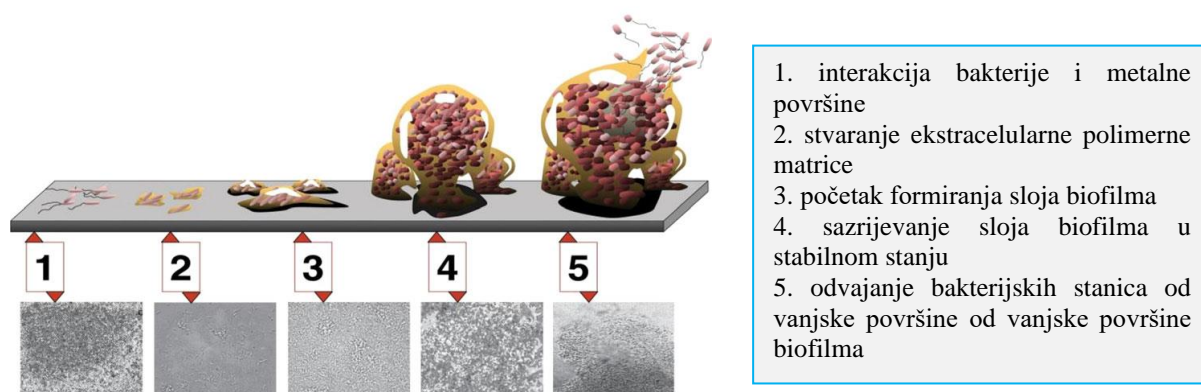
Tablica 1. Gram pozitivne i negativne bakterije i idealni uvjeti za napredak MIC-a.

| Gram negativne bakterije | | | | | |
|---|-----------|---------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------|
| Vrsta | pH | t (°C) | Potreba za O₂ | Prebivanje | Ref. |
| <i>E. coli</i> | 3,6 | 4-45 | aerobne | otpadne vode, tlo | [5] |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i> | 4-9 | 25-40 | aerobne | slatka i slana voda, tlo | [6] |
| <i>Desulfovibro (SRB)</i> | 5-9 | 20-40 | anaerobne | tlo | [7] |
| <i>Leptothrix (FeOB, MnOB)</i> | 6,5-9 | 10-35 | aerobne | slatka voda | [8] |
| <i>Nitrat reducirajuće bakterije</i> | 5,5-9,5 | 5-40 | anaerobne | slatka i slana voda, tlo | [9] |
| Gram pozitivne bakterije | | | | | |
| <i>Bacillus subtilis</i> | 4,8-9,2 | 25-35 | aerobne | tlo | [10] |
| <i>Staphylococcus aureus</i> | 4,8-8 | 4-48 | aerobne | voda, tlo | [5] |
| <i>Sumpor oksidirajuće bakterije</i> | 6,5-7,5 | 20-40 | aerobne | Voda, tlo | [11] |
| <i>Metanogene bakterije</i> | 5,4-7,2 | 20-40 | anaerobne | tlo | [12] |
| <i>Bakterije koje stvaraju kiselinu</i> | 4,5-8,0 | 20-40 | anaerobne | tlo | [13] |
| <i>Željezo reducirajuće bakterije</i> | 4-8 | 10-50 | anaerobne | morska, pitka i podzemna voda, tlo | [14] |

Najvažniji čimbenici koji utječu na rast bakterija su: prisutnost i odsutnost kisika, visoka i niska temperatura, pH-vrijednost i osmotski tlak. Sve navedene bakterije prirodno obitavaju u biofilmovima, te tako povećavaju svoj utjecaj na elektrokemijske procese preko udruženih metabolizama, na koje često pojedinačne vrste ne bi imale previše utjecaja.

2.2. Stvaranje i utjecaj sloja biofilma

Nepoželjno nakupljanje, vezivanje i rast mikroorganizama, algi ili školjki na površinama u dodiru s vodom iz prirode naziva se bioobraštanje. Obraštjenje možemo podijeliti na mikroobraštanje (nastaje rastom mikroorganizama kao što su bakterije, jednostanične alge i diatomi) i makroobraštanje (nastaje naseljavanjem dagnji, algi, školjkaša i slično) [15]. Na cijevima od lijevanog željeza stvaranje naslaga može djelovati štetno i uzrokovati začepljenje cjevovoda pri čemu je najčešće potrebno skupo mehaničko uklanjanje. Nastajanje biofilma prikazano je na Slici 2.



Slika 2. Prikaz stvaranja sloja biofilma i njegov razvoj [16].

Utjecaj biofilma na metalnu podlogu ovisi o fazi stvaranja biofilma. MIC javlja se u ranoj fazi razvoja biofilma gdje do izražaja dolazi interakcija između bakterija i metalne podloge. Inhibicija korozivskog procesa na površini metala javit će se u kasnijoj fazi rasta. Prema istraživanjima Tenga i koautora, uloga biofilma u poticanju korozivskih procesa na površini lijevanog željeza trajati će sedam dana od uranjanja uzorka u vodu za piće u kojoj se nalaze dvije vrste željezno oksidirajućih bakterija: *Leptospirillum ferriphilum* i *Leptospirillum ferrooxidans*. U prisustvu ovih aerobnih bakterija inhibicija korozije započinje nakon sedam dana [17]. Dong i koautori [16] proučavali su utjecaj ekstracelularne polimerne matrice (EPS, engl. Extracellular polymeric substances) na metalnu površinu. Prema njihovom istraživanju ova višestanična struktura, koja štiti bakterije od nepovoljnih čimbenika okoline, otežati će difuziju otopljenih plinova iz okolne vode, te će se unutar biofilma smanjiti koncentracija kisika [16]. Međutim, ako je veza između metala i EPS sloja slaba doći će do razvoja MIC-a. Istraživanja Jin i koautori pokazali su da EPS sloj stvara zaštitni film i na taj način sprječava katodnu redukciju kisika [18]. S vremenom debljina biofilma će se povećavati i biti će sve otežanija difuzija kisika što će za posljedicu imati stvaranje anaerobnijeg okruženja koje omogućava uvjete za rast i razmnožavanje Sulfat reducirajućih bakterija (SRB) [19]. Te bakterije su jedne od najrazornijih mikroorganizama koji su odgovorni za MIC jer mogu stvarati sumporovodik (H_2S), metalne sulfide i sulfate, što rezultira teškim oštećenjem metalne površine. Značajno je da proizvodnja plina H_2S u visokim koncentracijama uzrokuje intrinzičnu heterogenost na površini metala što dovodi do elektrokemijskih reakcija koje rezultiraju ostrim lokaliziranim procesima korozije [20].



3. MIC mehanizam

Širok raspon mikroorganizama, kao na primjer protozoe, alge, arheone, diatomi, bakterije i gljive, uzrokuju MIC. Najveću pozornost pridobile su bakterije, posebno SRB jer su one ekonomski najrazornije [21]. Osim metaboličkog procesa SRB bakterija, u Tablici 2 prikazani su i metaboličku procesi drugih bakterija koje također mogu uzrokovati MIC.

Tablica 2. Metabolički procesi bakterija koje uzrokuju MIC.

| Vrsta | Metabolički proces | Ref. |
|-----------------------------------|---|------|
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i> | proizvode organske kiseline | [6] |
| <i>Desulfovibro</i> (SRB) | $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$ $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ | [7] |
| <i>Leptothrix</i> (FeOB, MnOB) | $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^-$ $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + 2\text{e}^-$ | [8] |
| Nitrat reducirajuće bakterije | $\text{NO}_3^- + 10\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+$ $2\text{NO}_3^- + 10\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2(\text{g})$ | [9] |
| Sulfat oksidirajuće bakterije | $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^-$ | [11] |
| Metanogene bakterije | proizvode CH_4 korištenjem elementarnog Fe, izvor H_2 , katodna depolarizacija | [12] |
| Bakterije koje stvaraju kiselinu | proizvode hlapljive masne kiseline | [13] |
| Željezo reducirajuće bakterije | $\text{Fe}^{3+}_{(\text{s})} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ | [14] |

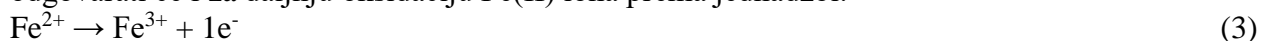
Usprkos velikom broju znanstvenih radova, još uvijek nije postignut konsenzus o temeljnoj interakciji između mikroorganizama i metalnog supstrata koji u konačnici dovodi do određene brzine korozije. Uvjeti pri kojima može doći do MIC-a dijele se u dvije kategorije: aerobni i anaerobni uvjeti [21].

3.1. Aerobni uvjeti

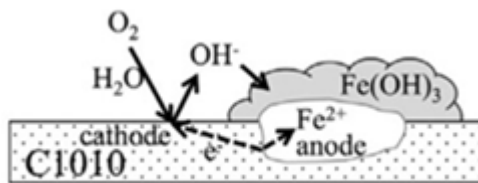
Aerobne bakterije, kao što su željezo oksidirajuće bakterije (FeOB) preživjet će u uvjetima sa kisikom, tj. interakciju s mikroorganizmom ostvariti će bez potrebe za redukcijom vode [21]. Osnovna reakcija koja se događa na površini metala je anodno otapanje željeza s redukcijom kisika [16]:



Kao što je prikazano u Tablici 1, neutralna pH-vrijednost osim za opstanak FeOB bakterija, odgovarati će i za daljnju oksidaciju Fe(II) iona prema jednadžbi:



gdje će Fe(III) ioni dalje reagirati s OH^- ionima i tvoriti amorfnu čvrstu komponentu željezov(III) hidroksid, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, koji se s vremenom može pretvoriti u druge željezove rude kao što su getit ($\alpha\text{-FeOOH}$) i hematit (Fe_2O_3) [22]. Mehanizam korozije u pukotini koju pokreće sloj $\text{Fe}(\text{OH})_3$ prikazan je na Slici 3.



Slika 3. Prikaz mehanizma korozije ispod $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [16].

Nastali sloj $\text{Fe}(\text{OH})_3$ s vremenom će rasti jer ispod njega, na metalnoj površini može doći do otapanja željeza i prijenosa elektrona na katodno mjesto. Na taj način formirani hidroksid će sniziti pH i kontinuirano oksidirati $\text{Fe}(\text{s})$ u $\text{Fe}(\text{II})$ što će biti i izvor energije za bakterije. Razvoj biofilma je olakšan proizvodnjom sloja EPS-a koji potiče rast bakterija, ali i može služiti i za lakši transport elektrona od metalne površine do kisika [16]. Prema istraživanju Sachana i koautora EPS sloj sadrži karboksilnu skupinu koja disocira (R-COO^-) i na sebe veže metal i na taj način doći će do anodnog otapanja željeza. Proton koji je oslobođen pri toj reakciji odgovoran je za pretvorbu sulfata u sulfat [23], jer EPS sloj u kasnijim fazama inkubacije može djelovati kao barijera kisika i na taj način inhibirati koroziju, ispod takve površine stvaraju se povoljni uvjeti za rast SRB bakterija [16].

3.2. Anaerobne bakterije

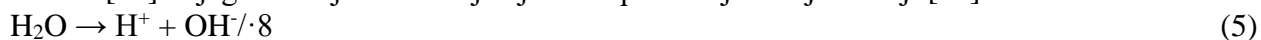
Tipičan primjer anaerobnih bakterija su sulfat-reducirajuće bakterije (SRB) koje će preživjeti u uvjetima bez kisika, tj. interakciju s mikroorganizmom ostvariti će kroz redukciju vode. Predloženi mehanizmi za MIC koroziju SRB bakterija su: katodna depolarizacija, MIC uzrokovan produktom mikroorganizama i izvanstanični prijenos elektrona [21].

3.2.1. Teorija katodne depolarizacije

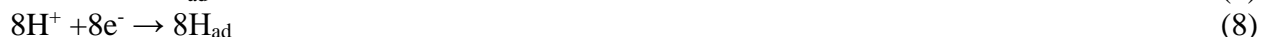
Prva teorija koja je dala objašnjenje za anaerobnu koroziju uzrokovanu djelovanjem SRB-a zove se Teorija katodne depolarizacije ili klasična teorija [19]. Prema ovoj teoriji mehanizam koji se događa u SRB-u dan je sljedećom kemijskom jednadžbom:



Kako bi se ova redukcija omogućila, putem enzima hidrogenaze, SRB moraju adsorbirati atom vodika [24] kojeg dobivaju iz disocijacije vode preko sljedećoj reakciji [19]:



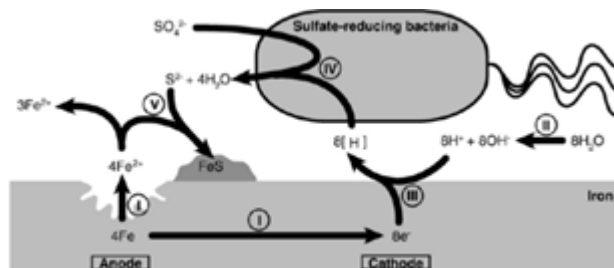
Disocijacijom vode nastaje vodikov ion koji će se adsorbirati na metalnu površinu prema jednadžbi:



Redukcija sulfatnog iona potaknut će redukciju na metalnoj površini. Da bi ta redukcija bila moguća, vodikov ion svoju potrebu za elektronom nadoknadit će iz metala, tj. vodikov ion oksidirati će željezo. Anodno otapanje željeza događa se prema sljedećoj jednadžbi [19]:



Rezultat mehanizma SRB-a je anodno otapanje željeza i nastanak korozivskih produkata FeS i Fe(OH)₂ [24]. Shematski prikaz mehanizma katodne depolarizacijske teorije prikazan je na Slici 5.



Slika 5. Shematski prikaz prvog mehanizma SRB na željeznoj elektrodi [21].

Nakon niza ispitivanja, pokazalo se da potrošnja vodika neće snažno stimulirati koroziju željeza, te se utvrdilo da ova teorija ima nedostataka. Ostale izvedene teorije zajednički se nazivaju "alternativnim teorijama" i napravljene su u prema izvornoj katodnoj teoriji [19].

3.2.2. MIC uzrokovan produktom mikroorganizama

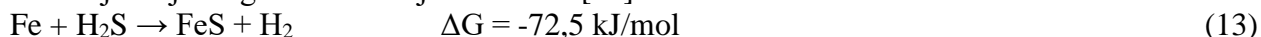
Istraživanja su pokazala da je kinetika katodne depolarizacije dosta povećana što se ne može dobiti samo od redukcije sulfata. To je navelo autore, Costello i koautore, te King i Miller da zaključe da je uočena depolarizacija posljedica otopljenog sumporovodika (H₂S), kojeg proizvode bakterije, što uzrokuje razvoj željeznog sulfida (FeS) [21]. S toga su autori modificirali jednadžbu (4) i dali novi prijedlog:



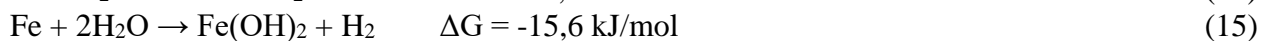
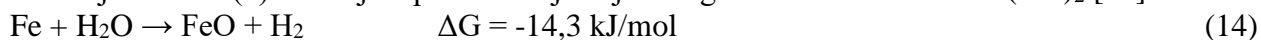
Neki sulfidni ioni koji se biološki proizvode pretvoriti će se u sumporovodik, posebno u kiselim medijima prema jednadžbi:



Proizvodnja sumporovodika kao u jednadžbi (12) i oksidacije željeza u jednadžbi (9) potiče stvaranje željeznog sulfida na sljedeći način [20]:



Prema jednadžbi (6) korozivski produkt koji se još mogu istaložiti su FeO i Fe(OH)₂ [21]:



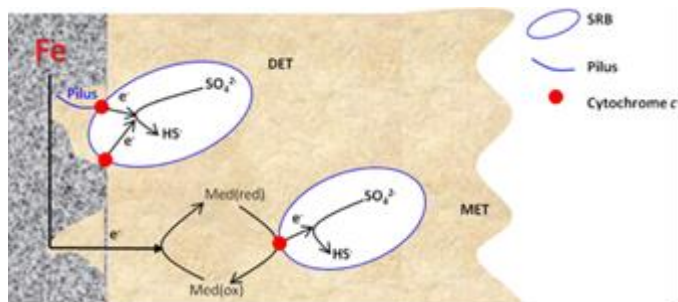
MIC mehanizmu najviše će pridonijeti stvaranje FeS taloga budući da je ta redoks termodinamički povoljnija nego stvaranje FeO i Fe(OH)₂ [21]. Stoga, zbog povećanja metaboličke aktivnosti SRB-a s povećanjem vremena inkubacije, na površini ugljičnog čelika stvaraju se veće koncentracije sulfida i drugih bioloških spojeva što rezultira pojačanim procesom korozije [20].

3.2.3. Izvan stanični prijenos elektrona

Dinha i koautori promatrali su neke sojeve SRB koje ne koriste vodik i uvidjeli su da se kod tih bakterija pojavila mnogo veća stopa korozije. Nekoliko drugih autora također je tvrdilo da SRB, metanogeni i bakterije koje reduciraju željezo (FeRB), te bakterije koje oksidiraju željezo (FeOB) imaju "izravnu" koroziju na ugljičnom čeliku [21]. Molekule organskog ugljika (laktat i acetat) mogu difundirati u citoplazmu unutar SRB stanica kako bi se oksidirale. Oni doniraju

elektrone u procesu oksidacije za redukciju sulfata. Fe^0 u čeliku je netopiv i stoga Fe^0 ne može ući u citoplazmu. Fe^0 oksidacija se događa izvanstanično, dok se redukcija sulfata događa intracelularno uz enzimsku katalizu [16]. Xu i koautori predložili su dva moguća procesa kojim se mogu ostvariti interakcija između stanice i metala:

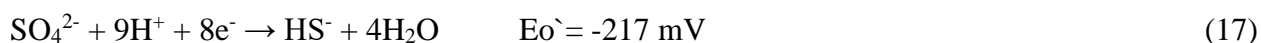
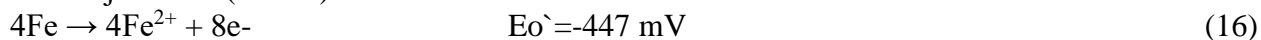
1. direktni prijenos elektrona koji je moguće ostvariti direktnim kontaktom ili pomoću vodljivih pilia,
2. posredovani prijenos elektrona koji je moguće ostvariti pomoću endogenih (molekula koje proizvodi sam mikroorganizam, na primjer riboflavina) i egzogenih posrednika (kemikalija koje se dodaju izvana u sustav, na primjer ferocijanid) (Slika 6) [21].



Slika 6. Shematski dijagram za mehanizam MIC-a putem SRB-a zbog prijenosa elektrona preko stanične stijenke koji uključuje direktni (DET) i posredovni (MET) prijenos elektrona [16].

3.2.4. Biokatalitički katodna redukcija sulfata

Kada postoji nedostatak izvora hrane (npr. laktata) stanice ispod SRB biofilma će se prebaciti na elementarno željezo, Fe^0 , kao alternativni donor elektrona koji je potreban za redukciju sulfata. Sljedeće se jednadžbe mogu koristiti za objašnjenje SRB korozije u biokatalitički katodnoj redukciji sulfata (BKRS):



Razlika potencijala iz jednadžbe (16) i (17) daje potencijal stanice koji iznosi +230 mV. Ova pozitivna vrijednost potencijala odgovarati će negativnoj vrijednosti slobodne Gibbsove energije ($\Delta G_0 = -178 \text{ kJ/mol}$) dobivene iz katodne redukcije sulfata što pokazuje da je reakcija termodinamički povoljna i da se korozija čelika odvija spontanom putem.

Gu i koautori pretpostavljaju da se u BKRS teoriji Fe^0 anodno oksidira dok će se sulfatni ion biokatalizirati u SRB citoplazmi putem adenzin fosfosulfata kataliziranog višestrukim enzimima. Na mjestu gdje dolazi do redukcije sulfata nema fizičke katode jer se to događa u citoplazmi SRB-a.

4. Modifikacija epoksidne prevlake

Zaštita lijevanog željeza i ugljičnog čelika od mikrobiološke korozije u različitim medijima može se ostvariti na više načina. Najučinkovitiji način zaštite je primjena višeslojnog sustava premaza. Epoksidna prevlaka pokazala se kao dobro rješenje jer ima dobra zaštitna barijerna svojstva, visoku adheziju [25], lako se nanosi i nisku cijenu koštanja. Tijekom vremena eksploatacije dolazi do oštećenja epoksidne prevlake kao posljedica nastanak mikropora, mikropukotina i bubrenje [26] i zbog toga je potrebno dodatno modificirati ovu organsku prevlaku. U potrazi za novim i učinkovitim sustavom koji pruža antibakterijsku zaštitu, obećavajuće inicijalne rezultate daju tzv. kompozitni sustavi sa nanočesticama [27].



Nanokopozitni materijali imaju barem jednu dimenziju na nanometarskoj skali što im omogućava lakše prodiranje u ciljanu bakteriju. Najznačajnije skupine nanopunila su nanočestice (kvantne točke), slojevita nanopunila i nanocjevčice [28]. U Tablici 3 prikazani su odabrani nanokompoziti na bazi nanočestica (NČ) metala ili metalnih oksida.

Tablica 3. Modifikacija epoksidne prevlake s nanočesticama (NČ).

| Vrsta prevlake | Bakterije | Mehanizam djelovanja | Ref. |
|---|--|---|--------------|
| EP/F-Ag (1; 3 i 5%) | <i>P. aeruginosa</i> , <i>B. subtilis</i> , <i>E. coli</i> , <i>C. albicans</i> | oslobođeni ioni srebra iz nanočestica reagiraju s membranom mikroorganizma što rezultira smanjenom razinom ATP-a, oksidativnim stresom, te značajnim oštećenjem staničnih struktura i konačno sa staničnim umiranjem | [29] |
| EP/AgO (0,5 – 2 %) | <i>E. coli</i> <i>S. aureus</i> | nanočestice AgO otpuštaju Ag ⁺ ione koji elektrostatski reagiraju s površinom stanice | [27] |
| EP/TiO ₂ (2,4,6,8 i 10 µg/mL) | stanice osteosarkoma kostiju | osvijetljene nanočestice TiO ₂ proizvode •OH i O ₂ ⁻ koji mogu oštetiti staničnu membranu bakterije | [30] |
| EP/Ag-TiO ₂ (1, 3 i 5%) | <i>Micrococcus luteus</i> , <i>P. aeruginosa</i> | prisutnost nanočestica AgTiO ₂ u kompozitu usporava difuziju korozivnog elektrolita i uništava staničnu stijenku bakterije, koja zauzvrat djeluje kao zaštitni sloj na metalnim površinama | [31] |
| EP/Cu (1 – 4%) | <i>E. coli</i> | oslobođeni Cu ²⁺ iona iz nanočestica uzrokuju denaturaciju proteina u membrani bakterija, te se vežu na DNK što rezultira da se stanica dalje ne može replicirati | [32] [33] |
| EP/CuO-TiO ₂ (5, 10 i 20%) | <i>E. coli</i> | iz nanokompozitne prevlake oslobađaju se Cu ²⁺ ioni koji bi mogli inhibirati rast i razmnožavanje bakterija, ometajući tako pretvorbu iz planktonskih stanica u prijanjajući biofilm | [34] |
| EP/ZnO (0,01; 0,05 i 0,1 M) | <i>E. coli</i> <i>S. aureus</i> | oslobađanje Zn ²⁺ iona smanjuje metabolizam i remeti enzimski sustav bakterije, potiče nastajanje produkata ROS-a koji mogu oštetiti DNK, lipide i proteine bakterije, te toksičnost ZnO NČ povezana je s oštećenjem stanične stijenke | [35] [36] |
| EP/Zn-CNT (1,0%) | morski soj bakterija | prevlaka obogaćena cinkom i nanocjevčicama s vremenom rezultira poticanje boljeg katodnog učinka, te osiguravanjem prikladne površine za naseljavanje i stvaranje biofilma | [37] |
| EP/Fe ₂ O ₃ (0,1; 1 i 10%) | <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> <i>B. subtilis</i> , <i>P. aeruginosa</i> | NČ željeznog(III) oksida značajno inhibiraju rast <i>E. coli</i> i <i>S. aureus</i> zbog svoje sposobnosti apsorpcije i formiranja biofilma na površinama nanočestica | [38] |
| EP/MAGE (0,25%) | <i>Desulfobrio alaskensis</i> (SRB) | modificirana epoksidna prvlaka s grafenovim nanopunilima nije razvila biofilmove sa SRB jer hidrofobna površina prevlake stopira prijanjanje hidrofилne stanične membrane | [39] |



Prema Tablici 2 mogu se razlikovati tri mehanizma antimikrobnog djelovanja na temelju:

1. površine koja oslobađa antimikrobne tvari (epoksidna prevlaka modificirana sa srebrenim, bakrovim i cinkovim nanočesticama),
2. površine koje mogu djelovati direktno na bakteriju, bez oslobađanja antimikrobnih sredstava (epoksidna prevlaka modificirana srebrovim i titanovim nanočesticama),
3. površine koje nisu ljepljive za bakterije (epoksidna prevlaka modificirana s grafenovim nanopunilima).

Različiti mikroorganizmi imaju specifične sastave i svojstva stanične stijenke kao što su Gram-pozitivne i Gram-negativne bakterije. Dakle, oštećenje membrane antimikrobnim agensima mora nastati različitim mehanizmima. Ove dvije skupine imaju značajno različite strukture stanične stijenke, ali obje sadrže slobodne karboksilne i fosforilne skupine koje vežu metale [28].

5. Zaključak

U ovom radu dan je sveobuhvatan pregled mogućnosti interakcije između metala i bakterije putem nanomodifikacije epokside prevlake s ciljem poboljšanja zaštite čelične površine. Pojava korozije dovodi do degradacije površine metala koja uključuje elektrokemijske reakcije između metala i okoliša. U vodenom mediju i tlu zbog odgovarajućih fizikalno-kemijskih parametara, koroziju mogu dodatno potaknuti mikroorganizmi. Ne postoji jedinstven mehanizam koji bi objasnio koroziju na međufaznoj površini metal-otopina i/ili metabolit. Mehanizmi su prilično složeni i uključuju interdisciplinarna znanja iz biologije, fizike i kemije. Modificirane epoksidne prevlake s nanočesticama metala i metalnim oksidima pokazale su citotoksična i genotoksična djelovanja na bakterije i njihovom interkalacijom u epoksidni premaz moguće je ostvariti antibakterijsku zaštitu. Iako još nije potpuno razjašnjen utjecaj otpuštenih iona iz nanočestica na bakterije, okoliš ali i ljude ovo područje još uvijek zahtjeva akademski istraživački doprinos.

6. Zahvala

Ovaj rad je dio projekta „Razvoj sustava antikorozivne zaštite za višenamjensku uporabu cijevi” (referentni broj: KK.01.1.1.07.0045), koji sufinancira Europska unija iz Europskog fonda za regionalni razvoj.

This study is part of the project “Development of corrosion protection systems for multi-purpose use of pipes” (reference code: KK.01.1.1.07.0045) which is co-financed by the European Union from the European Regional Development Fund.

7. Literatura

- [1] R. E. Melchers. Post-perforation external corrosion of cast iron pressurised water mains. *Corrosion Engineering Science Technology*. 2017;52(7):541–546.
- [2] R. Logan i koautori. Graphitic corrosion of a cast iron trunk main: Implications for asset management. *WIT Transactions on The Built Environment*. 2014;139(5):411–422.
- [3] T. A. Jur, J. I. Middleton, A. A. Yurko, R. L. Windham, J. R. Grey. Case Studies in Graphitic Corrosion of Cast Iron Pipe. *Journal of Failure Analysis and Prevention*. 2021;21(2):376–386.
- [4] A. R. Shankar i koautori. Corrosion Evaluation of Buried Cast Iron Pipes Exposed to Fire Water System for 30 years. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2020;73(1):9–2.
- [5] Institute of Agriculture and Natural Resources UNL Food. *Escherichia coli* O157:H7 (E Coli). <https://food.unl.edu/escherichinia-coli-o157h7-e-coli> (pristupljeno: 08. ožujak. 2022.).



- [6] C. E. Raja, K. Anbazhagan, G. S. Selvam. Isolation and characterization of a metal-resistant *Pseudomonas Aeruginosa* strain. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*. 2006;22: 577–585.
- [7] S.Y. Li, Y.G. Kim, K.S. Jeon, Y.T. Kho, T. Kang. Microbiologically Influenced Corrosion of Carbon Steel Exposed to Anaerobic Soil. *Corrosion, The Journal of Science & Engineering*. 2001;57(9):815–828.
- [8] D. Emerson. The role of iron-oxidizing bacteria in biocorrosion: a review. *Biofouling, The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*. 2018;34(9):989–1000.
- [9] R. Jia, D. Yang, D. Xu, T. Gu. Electron transfer mediators accelerated the microbiologically influence corrosion against carbon steel by nitrate reducing *Pseudomonas aeruginosa* biofilm. *Bioelectrochemistry*. 2017;118:38–46.
- [10] T. N. I. Koni, Rusman, C. Hanim, Zuprizal. Effect of pH and temperature on *Bacillus subtilis* FNCC 0059 oxalate decarboxylase activity. *Pakistan Journal Biological Sciences*. 2017;20(9):436–441.
- [11] S. Okabe, M. Odagiri, T. Ito, H. Satoh, Succession of sulfur-oxidizing bacteria in the microbial community on corroding concrete in sewer systems. *Applied Environmental Microbiology*. 2007;73(3):971–980.
- [12] R. Boopathy, L. Daniels, Effect of pH on anaerobic mild steel corrosion by methanogenic bacteria. *Applied Environmental Microbiology*. 1991;57(7):2104–2108, 1991.
- [13] D. Xu, Y. Li, T. Gu. Mechanistic modeling of biocorrosion caused by biofilms of sulfate reducing bacteria and acid producing bacteria. *Bioelectrochemistry* 2016;110:52–58, 2016.
- [14] J. Duan, S. Wu, X. Zhang, G. Huang, M. Du, B. Hou. Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater. *Electrochimica Acta*. 2008;54(1):22–28.
- [15] P. Poornima Vijayan, K. Formela, M. R. Saeb, P. G. Chithra, S. Thomas. Integration of antifouling properties into epoxy coatings: a review. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2022;19(1):269–284.
- [16] M. Lv, M. Du. A review: microbiologically influenced corrosion and the effect of cathodic polarization on typical bacteria. *Reviews Environmental Science Biotechnology*. 2018;17(3):431–446.
- [17] F. Teng, Y. T. Guan, W. P. Zhu. Effect of biofilm on cast iron pipe corrosion in drinking water distribution system: Corrosion scales characterization and microbial community structure investigation. *Corrosion Science*. 2008;50(10):2816–2823.
- [18] J. Jin, G. Wu, Z. Zhang, Y. Guan. Effect of extracellular polymeric substances on corrosion of cast iron in the reclaimed wastewater. *Bioresource Technology* 2014;165:162–165.
- [19] R. Javaherdashti. Impact of sulphate-reducing bacteria on the performance of engineering materials. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2011;91(6):1507–1517.
- [20] E. M. Fayyad i koautori. Microbiologically-influenced corrosion of the electroless-deposited NiP-TiNi – Coating. *Arabian Journal of Chemistry*. 2021;14(12):103445.
- [21] D. Blackwood. An Electrochemist Perspective of Microbiologically Influenced Corrosion. *Corrosion and Materials Degradation*. 2018;1(1):59–76.
- [22] A. K. Lee, D. K. Newman. Microbial iron respiration: Impacts on corrosion processes. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2003;62(2-3):134–139.
- [23] R. Sachan, A. K. Singh. Corrosion of steel due to iron oxidizing bacteria. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 2019;66(1):19–26.
- [24] C. A. Loto. Microbiological corrosion: mechanism, control and impact—a review. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2017;92(9-12):4241–4252.
- [25] P. Khodaei, M. Shabani-Nooshabadi, M. Behpour. Epoxy-Based nanocomposite coating reinforced by a zeolite complex: Its anticorrosion properties on mild steel in 3.5 wt% NaCl media. *Progress in Organic Coatings*. 2019;136(5):105254.



- [26] M. Wang, J. Wang, W. Hu. Preparation and corrosion behavior of Cu-8-HQ@HNTs/epoxy coating. *Progress in Organic Coatings* 2020;139(7): 105434.
- [27] W. Shen, T. Zhang, Y. Ge, L. Feng, H. Feng, P. Li. Multifunctional AgO/epoxy nanocomposites with enhanced mechanical, anticorrosion and bactericidal properties. *Progress in Organic Coatings*. 2021;152(5):106130.
- [28] R. Bertani, A. Bartolozzi, A. Pontefisso, M. Quaresimin, M. Zappalorto. Improving the antimicrobial and mechanical properties of epoxy resins via nanomodification: An overview. *Molecules*. 2021;26(17)1–24.
- [29] R. Manjumeena, R. Venkatesan, D. Duraibabu, J. Sudha, N. Rajendran, P. T. Kalaihelvan,. Green Nanosilver as Reinforcing Eco-Friendly Additive to Epoxy Coating for Augmented Anticorrosive and Antimicrobial Behavior. *Silicon*. 2016;8(2):277–298.
- [30] H. Hu, M. Chen, M. Cao. TiO₂ antifouling coating based on epoxy-modified tung oil waterborne resin. *Polymers and Polymer Composites*. 2021;29(9):S521–S529.
- [31] C. Chandrasatheesh, J. Jayapriya, P. Prabunathan. Fabrication of Ag-TiO₂/Cardanol Epoxy-Based Composite Coatings Against Microbiologically Influenced Corrosion of Mild Steel. *Journal of Polymers and the Environment*. 2022;30(4):1528–1546.
- [32] H. K. Talabi, B. O. Adewuyi, O. Olaniran, P. O. Ayekusibe. Reinforcement Efficiency of Copper Nanoparticles on Epoxy Matrix Bactericide Composite. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2021;56(2):321–326.
- [33] L. Tamayo, M. Azócar, M. Kogan, A. Riveros, M. Páez. Copper-polymer nanocomposites: An excellent and cost-effective biocide for use on antibacterial surfaces. *Materials Science and Engineering* . 2016;69:1391–1409.
- [34] .A M. Kumar, A. Khan, R. Suleiman, M. Qamar, S. Saravanan, H. Dafalla. Bifunctional CuO/TiO₂ nanocomposite as nanofiller for improved corrosion resistance and antibacterial protection. *Progress in Organic Coatings*. 2018;114(6):9–18.
- [35] S. Amirsoleimani, H. R. Ghorbani. Preparation of antibacterial coating film using ZnO nanoparticles and epoxy resin. *Journal of Nanoanalysis*. 2020;7(2):96–103.
- [36] B. Lallo da Silva, B. L. Caetano, B. G. Chiari-Andréo, R. C. L. R. Pietro, L. A. Chiavacci. Increased antibacterial activity of ZnO nanoparticles: Influence of size and surface modification. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 2019;177(2):440–447.
- [37] M. Galicia, M. Aguirre-Ramirez, V. V. Goujon, H. Castaneda. Interfacial and Corrosion Characterization of Zinc Rich-Epoxy Primers with Carbon Nanotubes Exposed to Marine Bacteria. *Corrosion. NACE International*. 2017.
- [38] A. M. Atta, A. M. El-Saeed1, H. I. Al-Shafey, G, A. El-Mahdy. Self-healing Passivation of Antimicrobial Iron oxide Nanoparticles for Epoxy Nanocomposite Coatings on Carbon Steel. *International Journal of Electrochemical Science*. 2016;11:5735–5752.
- [39] G. Chilkoor i koautori. Maleic anhydride-functionalized graphene nanofillers render epoxy coatings highly resistant to corrosion and microbial attack. *Carbon*. 2020;159: 586–597, 2020.