

**Сергій ПОЛЕВИЧЕНКО<sup>1</sup>, Наталія ДЕМЧЕНКО<sup>1</sup>, Олена БОНДАР<sup>1</sup>,  
Ірина КУРМАКОВА<sup>1</sup>, Вікторія ВОРОБЙОВА<sup>2</sup>, Олена ЧИГИРИНЕЦЬ<sup>2</sup>,  
Маргарита СКИБА<sup>3</sup>**

## **ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ ДЕЯКИХ СОЛЕЙ ПІРИДИНІЮ НА МІКРОБНУ КОРОЗІЮ НИЗЬКОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ**

<sup>1</sup> Національний університет “Чернігівський колегіум” імені Т.Г.Шевченка  
вул. Гетьмана Полуботка, 53, м. Чернігів, 14013. E-mail: i.kurmakova@gmail.com

<sup>2</sup> Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”,  
просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056

<sup>3</sup> Державний вищий навчальний заклад “Український державний хіміко-технологічний інститут”  
просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005

**Sergey POLEVICHENKO<sup>1</sup>, Nataliya DEMCHENKO<sup>1</sup>, Iryna KURMAKOVA,  
Olena BONDAR<sup>1</sup>, Victoriya VOROBYOVA<sup>2</sup>, Olena CHYGYRYNETS<sup>2</sup>, Margarita SKIBA<sup>3</sup>**

## **PECULIARITIES OF SOME PYRIDINE SALTS INFLUENCE ON LOW CARBON STEEL MICROBIAL CORROSION**

<sup>1</sup> T.H. Shevchenko National University “Chernihiv Collegium”,  
53, Hetmana Polubotka Str, Chernihiv, 14013, Ukraine. E-mail: i.kurmakova@gmail.com

<sup>2</sup> National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”,  
37, Ave. Peremogy, Kyiv, 03056, Ukraine

<sup>3</sup> Ukrainian State University of Chemical Technology  
8, Ave. Gagarin, Dnipro, 49005, Ukraine

### **ABSTRACT**

The article deals with the peculiarities of the effect of pyridine salts, obtained with the help of alkylation of substituted pyridines with  $\alpha$ -chlorineacetanilides, on mild steel microbial corrosion in water-salt neutral Postgate “B” medium. Sulfate reducing bacteria of strain *Desulfovibrio sp.* M-4.1 were used to create the conditions for the biocorrosion. The corrosion rate and inhibition efficiency were defined with the help of gravimetric method. The number of sulfate-reducing bacteria and their activity (production of biogenic hydrogen sulfide, change in redox-potential of the corrosive medium) were estimated with the help of microbiological and analytical methods. The morphology of the surface with the formed biofilm was studied by using the scanning electron microscope (SEM), and the chemical composition of the surface layers – with EDS-analyze.

It was established that in the medium with the bacterial sulfate reduction the inhibition activity of pyridine salts under the corrosion is caused primarily by the effect on the microbiological factor. The absence of Nitrogen in the composition of the surface layers indicates that the compounds are not adsorbed on the steel surface. The studied pyridine salts act as antibacterial agents, suppressing the growth and sulfate reducing activity of microorganisms and affecting the thickness of the formed biofilm. Low antibacterial activity of 1-{2-[(2,4-dimethylphenyl)amino]-2-oxoethyl}-4-(N-phenylglycyl)pyridinium chloride (In 1) causes low inhibition efficiency (about 15,9%). The highest effect was identified for the 1-{2-[(2,4-dimethylphenyl)amino]-2-oxoethyl}-4-(hydrazinocarbonyl)pyridinium chloride (In 2), the impact of which leads to the decrease in the number of sulfate reducing bacteria in suspension by 4 orders, in biofilm – by 6 orders, the inhibition of bacteria sulfate reducing activity by 54,4%, thus ensuring 92,7% steel protection under the concentration of 1 mmol/l.

**KEY WORDS:** pyridine salts, microbial corrosion, sulfate reducing bacteria, low carbon steel.

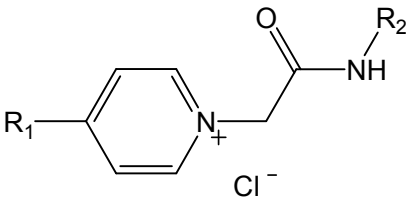
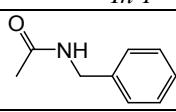
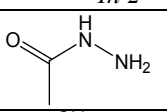
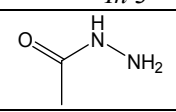
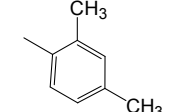
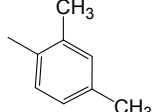
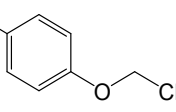
Серед нітрогеновмістних органічних сполук солі піридинію відомі як інгібітори корозії у різних агресивних середовищах, антимікробні препарати, що здатні впливати на ферментні

системи, які регулюють амінокислотний обмін клітини [1]. Встановлено, що солі піридинію, одержані шляхом алкілування заміщених піридинів  $\alpha$ -хлорацетанілідами, виявляють властивості інгібіторів мікробної корозії низьковуглецевої сталі у середовищах із бактеріальною сульфатредукцією [2]. За зазначених умов роль інгібітора може зводитися до утворення захисної плівки на поверхні металу, пригнічення росту та сульфатредукуючої активності бактерій, впливу на формування біоплівки, її архітектоніку та екзополісахаридний склад тощо. Тому доцільно було дослідити вплив зазначених солей піридинію на динаміку показників, які характеризують корозійну агресивність середовища під час біокорозії, та елементний склад поверхневих шарів зразків сталі після витримки у інгібованому середовищі.

Мета роботи – дослідити вплив солей піридинію на зміну в часі redox потенціалу та концентрації сірководню у водно-сольовому середовищі з бактеріальною сульфатредукцією під час корозії низьковуглецевої сталі та з'ясувати їх здатність адсорбуватися на поверхні металу за умов конкуруючої адсорбції і формування біоплівки.

Структурні формули досліджених хлоридів піридинію [2] подані у табл. 1.

Таблиця 1. Досліджені хлориди піридинію  
Table 1. The formulas of the studied pyridinium chlorides

		In 1	In 2	In 3
	R <sub>1</sub>			
	R <sub>2</sub>			

Корозійні дослідження здійснювали гравіметричним методом із використанням пластин сталі Ст3пс (площа поверхні 0,002 м<sup>2</sup>) відшліфованих за 4–5 класом чистоти. Корозивне середовище – середовище Постгейта «В» [3], інокульоване сульфатвідновлювальними бактеріями strains *Desulfovibrio sp.* M-4.1 [4]. Концентрація інокуляту становила 10 % від об'єму середовища, кількість бактерій в інокуляті – 10<sup>9</sup> cell/ml. Початкове рН = 7. Концентрація солей піридинію у корозивному середовищі – 1 mmole/l.

Перед внесенням у корозивне середовище зразки сталі знежирювали спиртом і зважували з точністю до 5·10<sup>-5</sup> г. Час витримки зразків 240 h при 300 K (оптимальна температура для розвитку сульфатвідновлювальних бактерій). За втратою маси зразків ( $\Delta m$ , g) розраховували швидкість корозії ( $k$ , g/(м<sup>2</sup>·h)) та ефективність інгібування (ІЕ, %).

$$k = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}; \quad \text{ІЕ} = \frac{k - k'}{k} \cdot 100\%$$

де  $S$  – площа зразку, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – час, h;  $k$  та  $k'$  – швидкість корозії без та за присутності інгібітора.

Концентрацію накопиченого біогенного сірководню визначали методом йодометричного титрування. Redox потенціал ( $E$ , mV) корозивного середовища визначали з використанням давача окисно-відновного потенціалу та реєструючого приладу LabQuest 2 (Vernier Software & Technology). Електрод порівняння – хлоридсрібний. Похибка вимірювання  $\pm 0,5$  mV.

Чисельність бактерій в інокуляті, суспензії після витримки зразків та у біоплівці, утвореної на поверхні сталевих зразків, визначали методом десятикратних розведень. Клітини біоплівки знімали у фіксований об'єм (20 ml) 0,1 N фосфатного буфера (рН = 7) за допомогою ультразвуку (прилад УЗМ-003/н, частота 25 kHz). Отриманий змив використовували для приготування розведень [5].

Морфологію біоплівки, утвореної на поверхні металевих зразків за умов мікробної корозії, досліджували за допомогою сканівної електронної мікроскопії (SEM). Для фіксації біоплівки зразки витримували протягом 1 h у 2%-му розчині глутаральдегіду, зневоднювали у етанольних розчинах із концентраціями 25 %, 50 %, 75 % та 100 % (по 15 min у кожному) та висушували на повітрі протягом доби [6]. Після фіксації зразки досліджували, використовуючи електронний мікроскоп FEIE-SEM XL 30. Зображення отримували в режимі вторинних електронів.

Аналіз елементного складу (EDS) поверхневих шарів сталевих зразків після їх витримки у корозивному середовищі здійснювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (X-max 50, Японія). Перед аналізом зразки витримували у фосфатному буфері, який містив 2,5 mass.% глутаральдгіду, протягом 8 h з метою фіксації біоплівки на поверхні зразка. Зразки висушували потоком газоподібного азоту та поміщали в ексикатори. Склад продуктів корозії на поверхні зразка аналізували за допомогою рентгенівської дифракції. Рентгенограми були записані за допомогою дифрактометра від 283 К до 363 К з Cu K  $\alpha$ -випромінюванням потужністю 40 kV, 20 mA.

Статистичну обробку експериментальних даних (повторюваність дослідів триразова) виконували, використовуючи Microsoft Excel для рівня надійності 95 %.

Корозія сталі та перетворення компонентів корозивного середовища за участю мікроорганізмів, головним чином відновлення сульфатів до сірководню та окиснення органічних речовин до кислот і вуглекислого газу, що притаманно представникам роду *Desulfovibrio*, призводять до зміни redox потенціалу корозивного середовища (рис. 1 a).

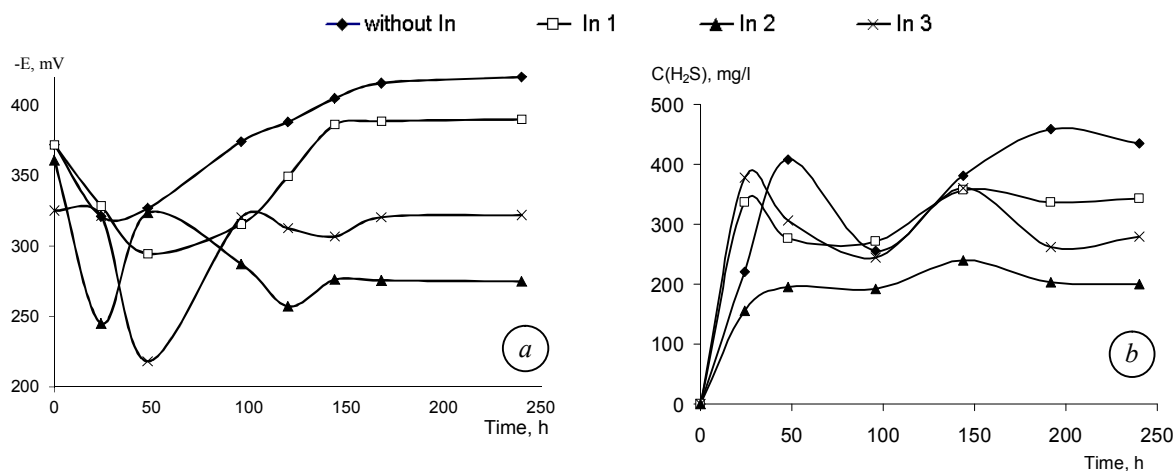


Рис. 1. Зміна в часі при витримці у корозивному середовищі зразків сталі Ст3пс: a) redox потенціалу; b) концентрації біогенного сірководню.

Fig. 1. Dependence on the time after exposition in corrosive medium St3ps steel coupons: a) redox potential; b) concentration of biogenic hydrogen sulfide.

За умови відсутності Ін, значення  $E$  спочатку дещо знижується, а починаючи з 25 h – зростає, що зумовлено, головним чином, накопиченням сірководню і узгоджується з рис. 1 b. Певне зниження концентрації сірководню за час з 50 h до 100 h можна пояснити утворенням сульфідів на поверхні сталі. Також відомо, що сульфід-іон бере участь у побудові протоплазми бактерій [7]. Через 240 h витримки зразків корозивне середовище без Ін характеризується високим вмістом біогенного сірководню (343 mg/l) та низьким (-420 mV) значенням redox потенціалу.

Характер залежностей  $E$ - $f(\tau)$  і  $C(\text{H}_2\text{S})$ - $f(\tau)$  за присутності у середовищі Постгейта «В» Ін 1 і Ін 3 практично не відрізняється від таких без інгібіторів, враховуючи менші значення redox потенціалу і концентрації сірководню. Ступінь впливу на бактеріальну сульфатредукцію (за даними на 240 h) становив 20,5 % та 43,2 % для Ін 1 та Ін 3 відповідно (табл. 2). Для Ін 1 встановлено зменшення чисельності бактерій у корозивному середовищі (суспензії) та у біоплівці лише на один порядок, для Ін 3 – на два порядки.

Найбільший вплив на характеристики корозивного середовища (redox потенціал, концентрація сірководню) спостерігається для сполуки Ін 2 (рис. 1), яка виявляє найбільшу інгібувальну дію – 92,7 % (табл. 2). Це пояснюється її впливом на чисельність бактерій у суспензії, яка знижується до  $10\text{E}4$  cell/sm<sup>2</sup> (рис. 2), що, в свою чергу, призводить до формування менш потужної за чисельністю бактерій біоплівки ( $10\text{E}2$  cell/sm<sup>2</sup>), яка є місцем локалізації біоелектрохімічних процесів на поверхні металу.

Таблиця 2. Ефективність четвертинних солей піридинію при інгібуванні корозії сталі Ст3пс у середовищі Постгейта «В», інокульованому сульфатвідновлювальними бактеріями

Table 2. The effectiveness of quaternary pyridinium salts in inhibiting biocorrosion St3ps steel in Postgate «B» medium with sulfatereducing bacteria

Ін	Швидкість корозії ( $k \cdot 10^3$ ), g/(m <sup>2</sup> ·h)	Ступінь захисту (ІЕ), %	Ступінь впливу на бактеріальну сульфатредукцію (S), %	Чисельність бактерій	
				У суспензії, cell/ml	У біоплівці, cell/sm <sup>2</sup>
-	35,00±2,12	-		10E9	10E8
<b>Ін 1</b>	29,4±1,80	15,9	20,5	10E8	10E7
<b>Ін 2</b>	2,55±0,15	92,7	54,5	10E4	10E2
<b>Ін 3</b>	4,50±0,45	87,2	43,2	10E7	10E6

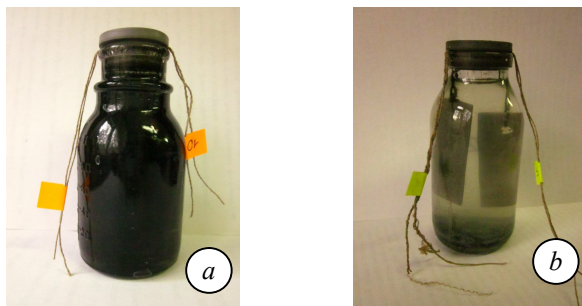


Рис. 2. Зразки сталі Ст3пс у середовищі Постгейта «В» через 240 год витримки: а) без Ін; б) з Ін 2.

Fig. 2. St3ps steel coupons after 240 h exposure to Postgate «B» medium: a) without In; b) with In 2.

FE-SEM поверхні зразків сталі, що знаходилися у корозивному середовищі, представлені на рис. 3. На зразках, які знаходилися у середовищі без Ін (рис. 3 а), та з Ін 3 (рис. 3 с) спостерігаються фрагменти полімерного матриксу з колоніями бактерій, які характеризуються кривизною клітин, що є ознакою роду *Desulfovibrio*. На поверхні зразків, які знаходилися у середовищі з Ін 2, проглядаються лише окремі чорні сульфіди  $F_xS_y$  (рис. 3 б). Згідно з працею [8] при рН = 6,5...8,5 і концентрації сірководню від 20 до 600 mg/l, що відповідає умовам досліджу, поверхневі сульфіди являють собою канзит ( $FeS$ ).

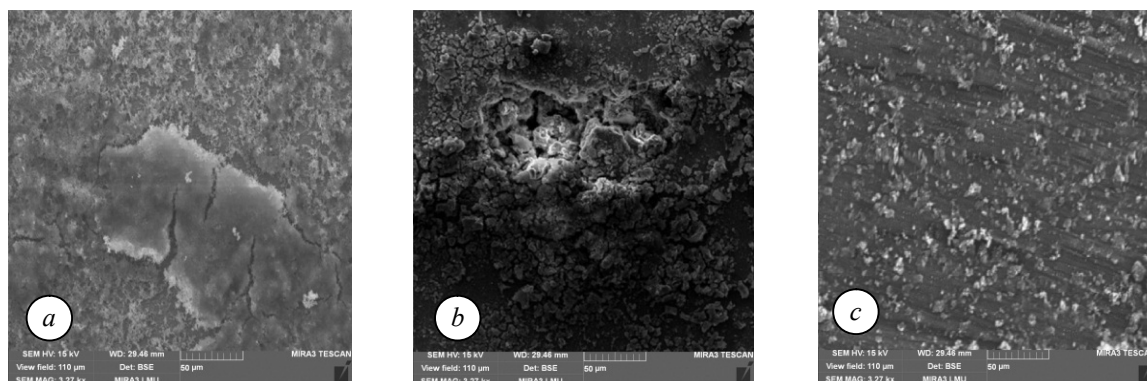


Рис. 3. FE-SEM зображення біоплівки, сформованої на поверхні сталі Ст3пс після витримки в середовищі Постгейта «В», інкульованому сульфатвідновлювальними бактеріями *Desulfovibrio sp.* М.4.1: а) без Ін; б) з Ін 2; с) з Ін 3.

Fig. 3. FE-SEM images of the biofilm formed on St3ps steel surface after exposure to Postgate «B» medium with sulfate-reducing bacteria *Desulfovibrio sp.* М.4.1: a) without In; b) with In 2; c) with In 3.

Результати EDS аналізу поверхневих шарів сталевих зразків після їх витримки у корозивному середовищі представлені на рис. 4. Вони вказують на те, що досліджені солі піридинію не адсорбуються на поверхні сталі – у поверхневих шарах Нітроген відсутній (рис. 4тв та рис. 4 с). Наявність Карбону і Фосфору пояснюється вуглеводними та нуклеїновими компонентами матриксу біоплівки [9]. Окиснене залізо знаходиться у вигляді оксигеновмісних продуктів ( $Fe_xO_y$ ) та сульфідів ( $FeS_x$ ). Також можливе утворення фосфідів, які на відміну від сульфідів не створюють захисної плівки [8]. Виявлено, що висота піку, який відповідає Фосфору, у випадку корозії без інгібітора удвічі вища порівняно з інгібованими середовищами. Менша потужність за чисельністю бактерій біоплівки, яка утворюється при використанні Ін 2 (табл. 2), узгоджується з меншим вмістом Карбону у поверхневих шарах (рис. 4 б).

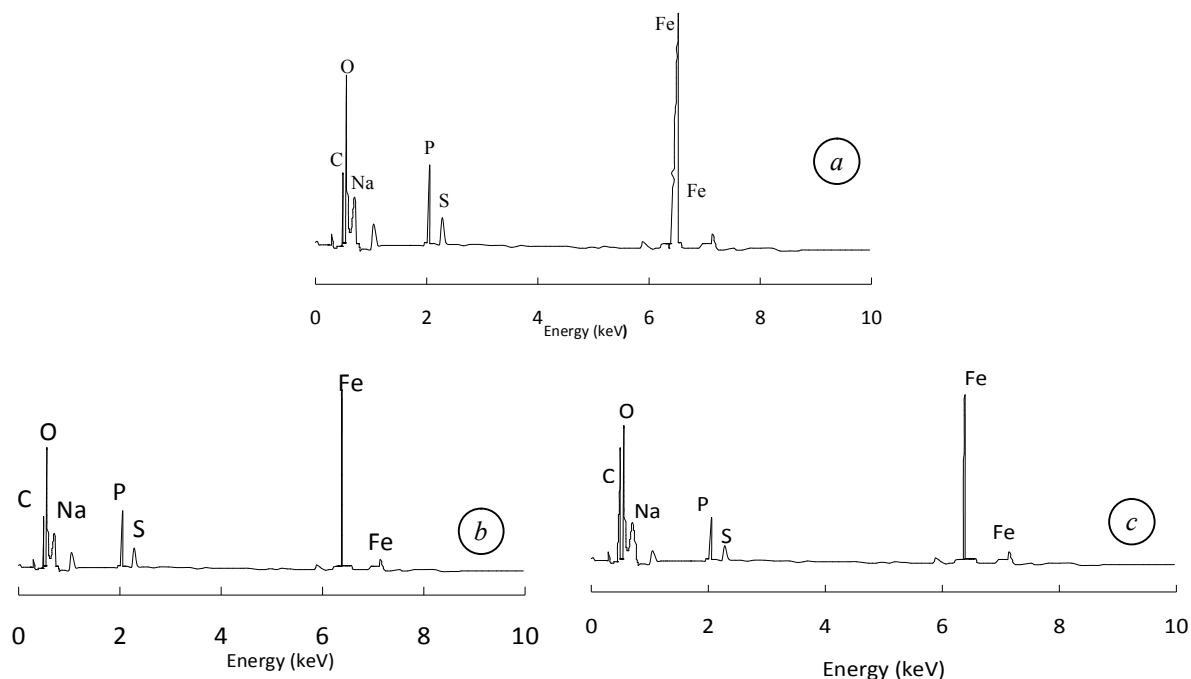


Рис. 4. EDS аналіз поверхневих шарів після витримки зразків сталі Ст3пс у середовищі Постгейта «В», інюльованому сульфатвідновлювальними бактеріями *Desulfovibrio sp.* М.4.1: а) без Іп; б) з Іп 2; в) з Іп 3.

Fig. 4. EDS analysis of corrosion products in surface layer of steel coupons immersed to Postgate «B» medium with SRB *Desulfovibrio sp.* M.4.1 : a) without In; b) with In 2; c) with In 3.

## ВИСНОВКИ

Інгібувальна дія солей піридинію, одержаних шляхом алкілування заміщених піридинів  $\alpha$ -хлорацетанілідами, за умов корозії у середовищі з бактеріальною сульфатредукцією зумовлена, головним чином, впливом на мікробіологічний чинник. Такі сполуки перспективні для створення інгібувальних композицій як складової, що забезпечує антибактеріальну дію.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Дубинская Е.В., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Ингибиторная защита стали в сероводородных средах // Вестник ТГУ. – 2013. – Т. 18, Вып. 5. – С. 2814–2822.
2. Quaternary pyridinium salts as inhibitors of mild steel biocorrosion / I. Kurmakova, O. Bondar, S. Polevichenko, N. Demchenko // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Vol. 11, № 3. – P. 314–318.
3. Cultivation Of Sulphate Reducing Bacteria In Different Media / M. Ismail, N. Yahaya, A.A. Bakar, N.M. Noor // Malaysian Journal of Civil Engineering. – 2014. – Vol. 26(3). – P. 456–465.
4. Демченко Н.Р., Курмакова І.М., Третяк О.П. Особливості корозійноактивного мікробного угруповання феросфери газопроводу, прокладеного у піщаному ґрунті // Мікробіологія і біотехнологія. – 2013. – № 4. – С. 90–98.
5. Егоров Н.С. Руководство к практическим занятием по микробиологии. Изд-во Моск. ун-та, Москва, 1983. – 215 с.
6. Zhub Pitting corrosion behavior of 316l stainless steel in the media of sulphate-reducing and iron-oxidizing bacteria / C. Xua, Y. Zhanga, B. Chenga, W. // Materials Characterization. – 2008. – Vol. 59, № 3. – P. 245–255.
7. Андреюк Е.И., Билай В.И., Коваль Э.З., Козлова И.А. Микробная коррозия и ее возбудители. Наукова думка, Киев, 1980. – 288 с.
8. Рязанов А.В., Вигдорович В.И., Завершинский А.Н. Биокоррозия металлов. Теоретические представления, методы подавления // Вестник ТГУ. – 2013. – Т. 18, Вып. 5, С. 821–837.
9. Борецкая М.А., Горчев В.Ф., Карахим С.А. Изучение структуры экзополимерного комплекса биопленки коррозийно-активных бактерий // Біотехнологія. – 2012. – Т. 5, № 6. – С. 78–84.