

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA  
DO RIO DE JANEIRO



**Sergio Pagnin**

**Formação de Biofilmes em Aço Superduplex  
UNS S32750 em Sistema Dinâmico**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Ivani de Souza Bott

Rio de Janeiro  
Abril de 2008



**Sergio Pagnin**

**Formação de Biofilmes em Aço Superduplex  
UNS S32750 em Sistema Dinâmico**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Profª. Ivani de Souza Bott**

Orientadora

Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

**Professor Walter Barreiro Cravo Junior**

Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

**Profª. Fatima Ventura Pereira-Meirelles**

Departamento de Química – PUC-Rio

**Engenheira Flávia Maciel Fernandes Guedes**

Petrobras

**Professor José Eugênio Leal**

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico –  
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 18 de abril de 2008

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Sergio Pagnin**

Graduou-se em Engenharia Química na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) em 1997. Trabalha na Petrobras desde 1989. Desenvolveu atividades na área de controle de qualidade de petróleo e derivados no Setor de Controle de Qualidade (SEQUAL) da Refinaria Duque de Caxias (REDUC) no período de 1989 a 1994. A partir de 1994 ingressou no Setor de Tecnologia de Equipamentos (SETEQ) da Refinaria Duque de Caxias (REDUC) onde desenvolveu atividades relacionadas à inspeção, integridade de equipamentos e avaliação de processos corrosivos. Em 2003 cursou especialização em engenharia de processamento na Universidade Corporativa (UC) da Petrobras. A partir de 2004 trabalha na Unidade de Negócios de Exploração da Bacia de Campos (UN-BC) onde desenvolveu atividades na área de projetos de engenharia de processo. Desde 2006 compõe o grupo de engenharia de corrosão do Setor de Engenharia de Manutenção e Inspeção.

### Ficha Catalográfica

Pagnin, Sergio

Formação de biofilmes em aço superduplex UNS S32750 em sistema dinâmico / Sergio Pagnin; orientador: Ivani de Souza Bott. – 2008.  
109 f.: il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.  
Inclui bibliografia

1. Ciência dos Materiais e Metalurgia – Teses. 2. Biofilmes. 3. Bactérias redutoras de sulfato (BRS). 4. Corrosão induzida microbiologicamente (CIM). 5. Aços inoxidáveis superduplex. I. Bott, Ivani de Souza. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. III. Título.

CDD: 669

Para meus pais, Emilio e Edelvais e minha querida esposa Elise, pelo amor, carinho e paciência ao longo desta caminhada.

## Agradecimentos

À minha orientadora Professora Ivani de Souza Bott pelo estímulo e parceria para a realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Walter Barreiro Cravo Junior que foi além do apoio técnico e profissional ao longo desta jornada.

A Petrobras pelos auxílios concedidos, de diferentes formas, sem os quais este trabalho não poderia ser realizado.

À minha esposa, Elise Cavallazzi Dutra Pagnin, cujo afeto, carinho e amor foram fundamentais neste trabalho.

Aos meus amigos Carlos Araken Bonifácio Coelho e Fernando Cascardo da Silva, *in memoriam*, pois foram irmãos em diversos momentos da vida.

Ao meu amigo Marcelo José Fontes Dias e ao meu irmão Daniel Pagnin.

Aos meus pais, Emilio e Edelvais, que foram meus pilares morais.

Aos meus colegas da PUC-Rio, em especial, Karla, Thaís, Dani, Saulo, Renato, Lucas e Maiara.

Aos professores e profissionais que participaram da Comissão examinadora.

Ao Professor Rodrigo Prioli e a doutoranda Clara Almeida, do Departamento de Física da PUC-Rio, pelo apoio profissional nos ensaios de MFA.

Ao Engenheiro Otávio F. M. Gomes do CETEM pelos ensaios de MEV.

A Jesus Cristo que está presente em todos os momentos.

## Resumo

Pagnin, Sergio; Bott, Ivani de Souza. **Formação de Biofilmes em Aço Superduplex UNS S32750 em Sistema Dinâmico**. Rio de Janeiro, 2008. 109p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho investiga a formação de biofilmes sobre ligas de aço inoxidável S32750, conhecido como superduplex, por cepas de bactérias redutoras de sulfato (BRS) em circuito de teste, submetido a condições de vazão e temperatura constantes, utilizando como fluido de processo a água do mar sintética. As ligas de superduplex são geralmente empregadas em serviços cuja concentração de íons cloretos é alta. As BRS desempenham papel significativo nos processos corrosivos por pites em aços inoxidáveis. Foram elaborados corpos de prova em S32750 e em AISI 316, a título de comparação com a literatura, que foram expostos ao fluido de processo por 15 e 35 dias. Também foi avaliada a influência das características físicas da superfície e para isso foram testados três diferentes tratamentos superficiais nos corpos de prova antes de serem inseridos no sistema: jateamento com microsfere de vidro e polimento com pasta de diamante com grãos de 6  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ . Foram realizados a quantificação das BRS sésseis e planctônicas, o teor de sulfetos totais produzidos, a quantificação dos ácidos orgânicos e sulfato depletado, a morfologia dos biofilmes, a rugosidade superficial, além da avaliação dos pites formados. Foram realizados ensaios abióticos (sem a presença de bactérias) a fim de avaliar a ação corrosiva do meio.

## Palavras-chave

Bactéria Redutora de Sulfato (BRS); Biofilme; Aço Inoxidável Superduplex; Corrosão Induzida Microbiologicamente (CIM).

## Abstract

Pagnin, Sergio; Bott, Ivani de Souza (Advisor). **Biofilm Formation on Superduplex Stainless Steel UNS S32750 in Dynamic Flow System.** Rio de Janeiro, 2008. 109p. M.Sc. Dissertation – Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The goal of this work is to determine the biofilm colonization on the surface of superduplex stainless steel S32750 by Sulfate Reducing Bacteria (SRB) in a flow loop at constant flow rate and room temperature, exposed to artificial sea water. The duplex stainless steel has been widely used as material for offshore applications due to their excellent corrosion resistance in chloride environments, compared with austenitic stainless steel. At high concentrations these sulfides are known to adsorb and catalyze anodic dissolution and hence facilitate pitting. The samples of S32750 were exposed to flowing conditions for 15 and 35 days. Other 316 stainless steel coupons were exposed under the same time in order to compare with superduplex. The physical and chemical characteristics of a solid surface affect biofilm formation in flowing systems. Surface roughness affects bacterial adhesion. The degree of surface roughness may well be a critical factor in biofilm development. Some coupons were ground and others were polished (6  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$  – diamond paste). The bacterial cells were quantified using most probable number (NMP) method. It was also quantified the total sulfide, the organics acids and sulfate depleted. Biofilm morphology, surface roughness and pitting formation were explored.

## Keywords

Sulfate Reducing Bacteria (SRB); Biofilm; Superduplex Stainless Steel; Microbiologically Influenced Corrosion (MIC).

## Sumário

1 Introdução	11
2 Objetivo	14
3 Revisão Bibliográfica	15
3.1 Bactérias promotoras de CIM	15
3.1.1 Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS)	20
3.2 Biofilmes	25
3.3 Aços inoxidáveis	27
3.3.1 Aços inoxidáveis austeníticos	28
3.3.2 Aços inoxidáveis duplex e superduplex	29
3.4 Corrosão	31
3.4.1 Aspectos morfológicos e fenomenológicos da corrosão	33
3.4.1.1 Corrosão por pites	35
3.4.2 Aspectos termodinâmicos da corrosão	37
3.4.3 Corrosão Influenciada Microbiologicamente (CIM)	40
3.5 Características estruturais de superfícies	42
3.5.1 Estrutura atômica e topografia de superfícies metálicas	42



3.5.2 Microscopia de superfícies	43
3.5.3 Rugosidade superficial	44
3.6 A velocidade de reação dos processos corrosivos	47
4 Materiais e métodos	49
4.1 Material	49
4.2 Fluido de processo e meio de cultura	50
4.3 Ensaaios	52
4.4 Detecção e quantificação de BRS	54
4.5 Análise de sulfetos totais – Método colorimétrico do azul de metileno	55
4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Energia Dispersiva de raios X (EDS)	56
4.7 Microscopia de Força Atômica (MFA)	57
4.8 Análise por cromatografia de íons	58
5 Resultados e discussões	60
5.1 Quantificação e detecção das BRS	60
5.2 Análises Químicas	64
5.3 Avaliação de biofilmes por MEV e EDS.	67
5.3.1 Cupons de aço inox. superduplex S32750 – 15 dias de exposição	67
5.3.2 Cupons de aço inox. austenítico AISI 316 – 15 dias de exposição	83
5.3.3 Cupons de aço inox. superduplex S32750 – 35 dias de exposição	86
5.3.4 Cupons de aço inox. austenítico AISI 316 - 35 dias de exposição.	88
5.4 Cálculo da rugosidade	90

5.5 Avaliação de pites	101
6 Conclusão	102
7 Referências Bibliográficas	103