

3

Revisão Bibliográfica

3.1

Bactérias participantes de CIM

As bactérias são seres unicelulares e que apresentam parede celular rígida e não possuem um núcleo verdadeiro. São classificadas, segundo Whitaker, no reino Procariotes ou Monera. Podem apresentar diferentes formas: esférica, espiral ou bacilo. São geralmente pequenas, entre 0,2 e 5 μm de largura por 1 a 10 μm de comprimento, embora alguns filamentos possam apresentar dezenas de micrometros (Videla, H.A., 2003). Como apresentam dimensões reduzidas, podem se alojar em frestas de pequenas dimensões. Sobrevivem a temperaturas baixas, entre 0°C e 25°C, sendo então denominadas de psicrófilas; a temperaturas moderadas, entre 15°C e 45°C, por mesófilas e a temperaturas relativamente altas, entre 45°C e 75°C, por termófilas. Como grupo, as bactérias podem crescer entre o pH 0 (zero) e 12. De acordo com a necessidade de oxigênio, as bactérias podem ser divididas em aeróbias (utilizam oxigênio dissolvido para o seu metabolismo), anaeróbicas verdadeiras ou somente anaeróbias (desenvolvem-se em ambientes isentos de oxigênio) e anaeróbicas facultativas ou somente facultativas (preferem condições aeróbicas, mas também crescem em ambientes anaeróbicos). Há ainda as microaerófilas (necessitam de baixas concentrações de oxigênio).

As bactérias produzem esporos que são estruturas funcionais capazes de incrementar a resistência a ambientes rigorosos. Assim, são resistentes à temperatura (algumas resistem à ebulição por mais de uma hora), ácidos, álcoois, desinfetantes, ausência de água, congelamento e outras condições físicas adversas. Os esporos podem permanecer por centenas de anos e germinar em condições favoráveis. É importante destacar que a resistência a certas substâncias químicas, como antibióticos, é adquirida através de mutações ou aquisições de plasmídeos (moléculas circulares duplas de DNA, independentes do DNA cromossômico). Além disso,

muitas espécies produzem uma larga variedade de ácidos orgânicos, como por exemplo, o ácido fórmico, o ácido succínico, que podem iniciar ou acelerar um processo corrosivo em diferentes substratos metálicos. Algumas espécies, como a *Thiobacillus thiooxidans*, podem inclusive produzir ácidos inorgânicos que são extremamente corrosivos em contato com determinadas ligas metálicas (Pope, D.H. et al, 1984).

O metabolismo bacteriano compreende dois processos simultâneos:

- a) Degradação, desassimilação ou catabolismo, no qual ocorrem reações de oxidação e redução, que fornecem energia ao organismo;
- b) Assimilação, síntese ou anabolismo, que compreende todas as reações que utilizam a energia produzida no catabolismo para sintetizar novo material celular.

De acordo com a fonte de carbono utilizada em seu metabolismo os microrganismos podem ser classificados em autotróficos (utilizam o dióxido de carbono como fonte de carbono) ou heterotróficos (utilizam matéria orgânica como fonte de carbono). Quando associada à fonte de energia, podem ser classificados em fotoautotróficos (fonte de energia é a luz), fotoheterotróficos (fonte de energia é a luz, porém utilizam compostos orgânicos do meio externo como fontes de carbono), quimioautotróficos (oxidação de compostos inorgânicos como fonte de energia) ou quimioheterotróficos (as fontes de energia são moléculas orgânicas ingeridas como alimento) (Videla, H.A., 2003). Muitas espécies podem rapidamente adaptar-se a diferentes fontes de alimentação. Por exemplo, *Pseudomonas fluorescens* pode utilizar até cerca de cem tipos diferentes de compostos como fontes de carbono e energia, incluindo, açúcares, lipídeos, álcoois, fenóis, ácidos orgânicos, etc. Esta capacidade permite uma adaptação constante ao ambiente onde estão inseridas.

As reações bioquímicas ocorridas durante o metabolismo bacteriano necessitam de doadores (redutores) e aceptores (oxidantes) de elétrons enquanto a energia é armazenada nas células de forma utilizável. A transferência de energia é efetuada, principalmente, por meio da adenosina-trifosfato (ATP) (Videla, H.A., 2003).

A oxidação dos compostos orgânicos, assim como a conservação de energia via ATP, pode ser de três tipos (Videla, H.A., 2003):

- a) Fermentação – a oxidação ocorre sem receptores externos de elétrons;
- b) Respiração – o oxigênio molecular atua como receptor de elétrons;
- c) Respiração anaeróbica – participa um receptor de elétrons diferente do oxigênio (por exemplo, nitratos, sulfatos).

Quanto aos efeitos osmóticos a que estão sujeitas as bactérias, são de interesse especial àqueles em que o habitat apresenta altas concentrações de sais. A água do mar contém usualmente cerca de 3,5% em massa de NaCl e pequenas concentrações de outros elementos. Altas concentrações de sais têm geralmente um impacto negativo no crescimento bacteriano, porém algumas bactérias crescem em condições hipersalinas (> 9,0% de NaCl) (Sooknah, R; Papavinasam, S.; Revie, R.W., 2007).

A importância das BRS para o processo corrosivo se dá em função da ação bioquímica e biológica. Algumas das propriedades relevantes ao processo corrosivo são: a possibilidade de crescer em forma de agregados celulares, o que facilita a sobrevivência dos indivíduos, e a possibilidade de algumas bactérias oxidarem ou reduzirem metais diretamente. Podem apresentar mobilidade, propriedade que permite, entre outras ações, a migração para condições energéticas mais favoráveis (Pope, D.H. et al, 1984). Apresentam receptores específicos para nutrientes orgânicos, estes muitas vezes adsorvidos preferencialmente em áreas localizadas na superfície metálica, o que faz com que as bactérias apresentem aderências heterogêneas (Pope, D.H. et al, 1984).

As BRS podem crescer em forma de agregados celulares (“colônias”) que auxiliam na alimentação cruzada dos indivíduos e na conseqüente sobrevivência em condições adversas (Pope, D.H. et al, 1984). Apresentam enorme capacidade de reprodução, gerando em curto período de tempo (em até 18 minutos) um número significativo de indivíduos (Pope, D.H. et al, 1984).

Outras espécies formam polissacarídeos extracelulares como produto do metabolismo, em camadas capsulares ou como “lodo”, causando problemas de transferência de calor, deslocamento do fluido e deposição localizada de indivíduos promotores de CIM. O “lodo” é pegajoso, capturando organismos e fragmentos energéticos, e resiste à difusão de agentes tóxicos (biocidas) ou substâncias como inibidores de corrosão. Retêm as células entre a fonte energética presente no fluido e

a superfície do substrato. Isto significa que os indivíduos bacterianos podem adaptar-se e sobreviver a reduzidas concentrações de nutrientes. Este filme microbiológico (biofilme) é gerador de *macrofouling* que altera a transferência de calor, fluxo e provoca corrosão localizada.

As bactérias podem utilizar O_2 , NO_3^- , CO_2 , SO_4^{2-} , como aceptores finais de elétrons no metabolismo da respiração. Os produtos deste metabolismo, H_2O , NO_2^- , N_2 , CH_4 , H_2S podem ser relevantes em diferentes processos. Em relação aos processos corrosivos destacamos o H_2S (Pope, D.H. et al, 1984).

Algumas espécies metabolizam NO_3^- , utilizado ocasionalmente como inibidor de corrosão, como *Pseudomonas spp* que reduz o ânion nitrato a nitrogênio (N_2). Outras espécies convertem NO_3^- a NO_2^- . Há ainda a espécie *Nitrosomonas* que oxida NH_3 a NO_2^- e os da espécie *Nitrobacter* que oxidam o ânion NO_2^- a NO_3^- .

Bactérias, como as do gênero *Desulfovibrio*, conhecidas como redutoras de sulfato, pois utilizam o íon SO_4^{2-} como acceptor de elétrons na respiração, produzem enzimas com ação química extracelular. Uma das enzimas, a hidrogenase, tem sido descrita como um dos agentes químicos responsáveis pela corrosão das ligas de ferro (Pope, D.H. et al, 1984). Há cepas que produzem CO_2 e H_2 como resultado do processo metabólico fermentativo. O dióxido de carbono formado, quando em solução, pode resultar em ácido carbônico e incrementar o processo corrosivo (Pope, D.H. et al, 1984).

Algumas bactérias podem ainda oxidar ou reduzir diretamente metais ou íons metálicos, como as espécies *Gallionella* e *Sphaerotilus* que oxidam Fe^{2+} a Fe^{3+} . Estes compostos férricos precipitam ao redor das células, depositando e obstruindo tubulações. Células oclusas se formam facilmente em áreas abaixo dos depósitos, promovendo processo corrosivo. Outros organismos, como os da espécie *Pseudomonas spp*, provenientes de poços de óleo e de sedimentos marinhos, demonstraram serem capazes de reduzir o íon férrico para a forma ferrosa, mais solúvel. Foi sugerido, que a ação bacteriana é responsável pela remoção dos íons férricos aderidos a superfície de aços carbono, deixando-a “reativa”, acelerando a corrosão (Pope, D.H. et al, 1984).

Outras bactérias, como a espécie *Leptothrix discophora*, podem oxidar o manganês, formando depósitos de óxido (MnO_2) ou hidróxido de manganês ($MnOOH$), responsáveis pela corrosão e subsequente oclusão de linhas (Landoulsi, J. et al, 2008).

Um resumo dos agentes oxidantes e redutores na respiração bacteriana está na tabela 1.

Tabela 1 – Oxidantes e redutores na respiração bacteriana (Sooknah, R., Papavinasam, S., Revie, R.W., 2007).

Redutor	Oxidante	Produto	Exemplo de bactéria
H_2	O_2	H_2O	Bactéria oxid. Hidrog.
H_2	SO_4^{2-}	$H_2O + S^{2-}$	<i>Desulfovibrio</i>
Compostos orgânicos	O_2	$CO_2 + H_2O$	Bactérias red. de O_2
NH_3	O_2	$NO_2^- + H_2O$	Bactérias nitrificantes
NO_2^-	O_2	$NO_3^- + H_2O$	Bactérias nitrificantes
Compostos orgânicos	NO_3^-	$N_2 + CO_2$	B. desnitrificantes
Fe^{2+}	O_2	Fe^{3+}	<i>Ferrobacillus</i>
S^{2-}	O_2	$SO_4^{2-} + H_2O$	<i>Thiobacillus</i>

As bactérias formam comunidades em sinergia ou em mutualismo com outras bactérias, fungos, algas, plantas e animais. Tais comunidades podem apresentar características que individualmente não desenvolveriam. Estas comunidades podem alterar a estrutura fisiológica, permitindo mudanças extracelulares e intracelulares. As comunidades também provêm proteção aos indivíduos em relação a ambientes adversos. São também responsáveis pela intensificação da ação corrosiva de indivíduos isolados (Pope, D.H. et al, 1984).

3.1.1

Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS)

As BRS constituem um grupo taxonomicamente variado de bactérias, relacionadas por aspectos fisiológicos e ecológicos. Algumas podem utilizar, alternativamente, como acceptor de elétrons o nitrato, o fumarato ou ainda, o piruvato. Os principais gêneros de BRS, segundo Daniel H. Pope et al (1984), são o *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum* e *Desulfomonas*.

As espécies de bactérias do gênero *Desulfovibrio* são as mais conhecidas, por serem mais facilmente isoladas. Segundo a temperatura de crescimento, são usualmente classificadas como mesófilas. Estão presentes nos ambientes terrestre e aquático, seja doce ou salgado e não formam esporos. Sete espécies de *Desulfovibrio* são conhecidas. A espécie mais conhecida e relevante para os processos biocorrosivos é *Desulfovibrio desulfuricans*.

O gênero *Desulfotomaculum* possui cepas mesófilas e termófilas. Estas espécies são capazes de formar esporos. As espécies de *Desulfotomaculum* são muito mais difíceis de isolar e purificar. Elas são caracterizadas pela formação de esporos e são, algumas vezes termófilas, e somente um gênero halofílico foi reportado. Cinco espécies de *Desulfotomaculum* são conhecidas atualmente.

As bactérias do gênero *Desulfomonas* apresentam similaridade com as *Desulfovibrio*.

As BRS crescem melhor sob condições levemente alcalinas, numa faixa de pH de 7,0 a 7,8, mas apresentam tolerância à faixa de 5,5 a 9,0. São reportados, ainda, casos em que as BRS apresentam crescimento em condições severas de pH ácido (2,5 a 4,5), como as existentes nos efluentes de mineração. Supõe-se, ainda, que as BRS possam crescer, nestes ambientes, de forma protegida, em micronichos nos quais o pH é mais elevado e, conseqüentemente, as condições são mais favoráveis (Fouque, G.D., 1995).

É a temperatura, entretanto, o parâmetro que parece ser mais relevante, tendo em vista que, nos ambientes naturais, como nos mangues anaeróbicos salinos,

observa-se certa sazonalidade com respeito à produção de H₂S, e os estudos realizados, comentados em revisão (Fouque, G.D., 1995), não permitiram confirmar qualquer resposta fisiológica ou adaptação das BRS a essas trocas térmicas nos habitat marinhos.

As BRS têm sido extensivamente estudadas em laboratório, e podem ser divididas em dois grupos relativos à temperatura máxima que elas podem tolerar. Os gêneros mesofílicos isolados não crescem em temperaturas acima de 45 °C e, geralmente, pertencem ao gênero *Desulfovibrio*. Os gêneros termofílicos isolados crescem em temperaturas tão altas como 70 °C. A espécie mais comum isolada tem sido, invariavelmente, *Desulfotomaculum nigrificans*. Stetter et al (1987) identificaram células de *Archaeobacteria* em temperatura acima de 80 °C, chamando-a de bactéria hipertermófila. Rozanova e Khudyakova (1974) isolaram um aparente *Desulfovibrio* na temperatura máxima de crescimento de 85 °C. Zobell reportou o isolamento de BRS de um reservatório de petróleo na temperatura a 104 °C, sob a pressão de 101,325 MPa (Zobell, C., 1957). Supõe-se que as primeiras bactérias redutoras de sulfato a colonizar a formação e os sistemas de produção de óleo foram as BRS mesófilas (m-BRS) através da injeção de água do mar, processo este de recuperação da produção de petróleo em reservatórios depletados. Estes organismos são detectáveis na água do mar injetada, apesar dos números serem bastante baixos, tipicamente abaixo de 10 organismos por mililitro. Entretanto, a água do mar é um vetor para a inoculação contínua de BRS (Eden, B.; Laycock, P.J.; Fielder, M., 1994).

A redução microbiológica dos sulfatos tem sido observada em vários ecossistemas salinos como Great Salt Lake (salinidade de 24% em NaCl) e o Mar Morto. Entretanto, a maioria das espécies das BRS halofílicas isoladas são organismos marinhos ou levemente halofílicos (com faixa ótima de crescimento salinidade entre 1% e 4% NaCl). Somente duas espécies, moderadamente halofílicas, foram isoladas: *Desulfovibrio halophilos* foi isolado de uma matriz microbiana do Solar Lake, no Sinai, na faixa de 3% a 18% de NaCl, com crescimento ótimo ocorrendo entre 6% a 7% de NaCl; outra BRS halofílica foi isolada do lago hipersalino Retba Lake, de coloração rósea, no Senegal, a qual cresceu em meio

contendo NaCl até 24%, com um crescimento ótimo em torno de 10% de NaCl (Fouque, G.D., 1995).

Desde sua descoberta, há um século, as BRS têm sido descritas como organismos anaeróbios obrigatórios, exigindo a utilização de técnicas estritamente anaeróbicas que permitam o isolamento de um espectro amplo de microrganismos redutores de sulfato. Estudos recentes, contudo, têm mostrado que a BRS é capaz de sobreviver, e até de levar vantagem, em presença de oxigênio molecular, tendo sido demonstrado que a BRS pode permanecer viável após horas, ou até dias, quando exposta ao ar (Cypionka, H., 1995). Vários gêneros das BRS mostraram possuir capacidade de respiração aeróbica (*Desulfovibrio*, *Desulfobulbos*, *Desulfobacterium* e *Desulfococcus*), que foi atribuída à presença de enzimas protetoras contra o oxigênio molecular e, vias de regra, estes organismos, que vem sendo recentemente estudados, apresentam-se associados a matrizes biológicas laminares, originárias de habitat de água doce ou, o que é mais comum, de habitat marinho e/ou hipersalino.

Revisão específica (Barton, L., 1995) define que as substâncias, relacionados a seguir, constituem-se em doadores de elétrons, que são utilizados por espécies de BRS originárias de ecossistemas diversos, sob condições mesófilas ou termófilas, com oxidação completa a dióxido de carbono (CO₂) ou incompleta a acetato. A saber: lactato, formiato, etanol, acetato, ácidos graxos em geral (C₃ a C₁₈), fumarato, malato, benzoato, glicerol, metanol, frutose, furfural, glicose, propionato, butirato, anilina, succinato, indol, nicotinato, fenol, acetona, fenil acetato, estereato, catechol, 4-hidroxibenzoato, 3-aminobenzoato, compostos aromáticos clorados, hidrocarbonetos parafínicos (como hexadecano), além de hidrogênio (H₂) molecular em associação com CO₂ e traços de acetato (rota mixiotrófica) (Postgate, J.R., 1984).

As BRS têm sido, também, descritas como bactérias que oxidam ácidos orgânicos de cadeias curtas em água doce e sedimentos marinhos.

As BRS são bactérias heterotróficas que utilizam uma fonte de carbono orgânico, a fim de obter a energia necessária para reduzir o íon sulfato a sulfeto (figura 1).

Estes microrganismos (BRS) são relacionados a processos corrosivos que fazem parte do ciclo do enxofre na natureza. Em parte, o ciclo do enxofre é composto

por microrganismos capazes de reduzir o íon sulfato por duas vias metabólicas diferentes:

- O sulfato é utilizado como fonte de enxofre, sendo reduzido a sulfetos orgânicos por meio da redução assimiladora de sulfatos;
- O sulfato atua como receptor terminal de elétrons, na respiração anaeróbia que produz hidrogênio sulfetado, segundo a redução desassimiladora de sulfatos.

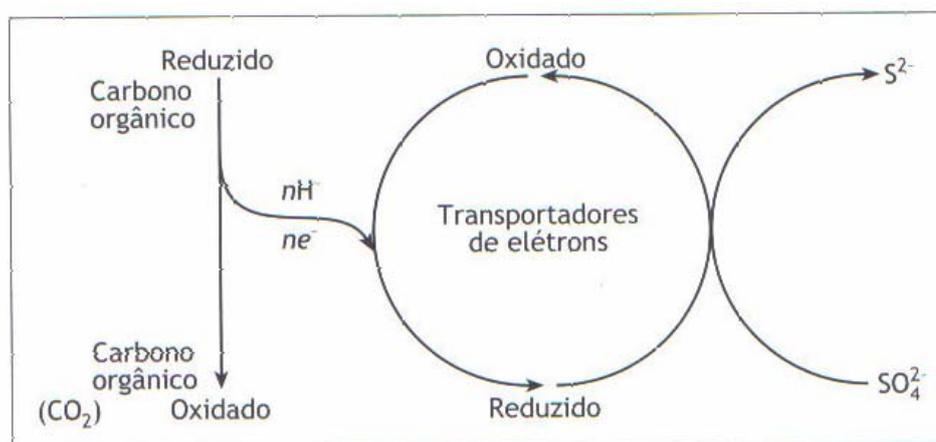


Figura 1 – Metabolismo das bactérias redutoras de sulfatos: carbono orgânico entra como doador de elétrons na redução dos íons sulfato.

A existência das BRS, que utilizam acetato e outros ácidos graxos, levanta a questão de sua possível atividade em água de injeção de reservatórios de petróleo. É provável que águas produzidas que são, freqüentemente, ricas em carbono orgânico total, possam conter elevadas concentrações de lactato, acetato e ácidos orgânicos. Wake et al (1977) mostraram que a redução anaeróbia de sulfato por hidrocarbonetos é uma reação de consumo de energia. Entretanto, isto é o inverso do que é requerido pela bactéria para sustentar o seu metabolismo. Estudos recentes falharam em demonstrar a oxidação anaeróbia de hidrocarbonetos por bactérias, embora já tenha sido apresentada na literatura soviética a muitos anos atrás.

Outros autores (Sunde, E.; Thorstenson, T., 1990) confirmaram a utilização direta, como fonte de carbono, nitrogênio ou fósforo, pelas BRS, de substâncias utilizadas em diversas atividades da indústria de petróleo, como em controle de incrustações, em dispersão do óleo e, até mesmo, em controle do crescimento

microbiano em fluidos, não recomendando o seu uso em atividades que envolvam riscos de crescimento. As bases ativas, comprovadamente utilizadas pelas BRS nestes estudos, foram as seguintes: polietilenoglicol, ésteres de ácidos graxos, polipropilenoglicol, polipropilenoglicol/dioleato, ácido cítrico e sal sódico do ácido polimaléico.

Postgate (1984) observou que o crescimento de BRS aparenta ser encorajado pela presença de sulfeto de ferro finamente dividido. Como o crescimento de BRS produziria H_2S , sulfeto de ferro e metabólitos liberados pelas células, então, a preexistência de uma população de m-BRS (BRS mesófilas) pode ser requerida antes que as t-BRS (BRS termófilas) possam se estabelecer.

Ainda como resultado da redução de sulfato a sulfeto, ocorre a produção de produtos metabólicos intermediários (tiosulfatos, tetrations e politions), importantes na corrosão anaeróbia do ferro.

Assim, para desenvolvimento de diferentes espécies de BRS, o meio de cultura deve considerar a existência de diversos gêneros e espécies capazes de utilizar diferentes fontes de carbono orgânico, em função dos ambientes naturais ou industriais que se manifestam.

Entre as diferentes espécies de BRS, as do gênero *Desulfovibrio* utilizam a oxidação do hidrogênio como fonte de energia para seu crescimento devido à presença da enzima hidrogenase. Esta enzima foi correlacionada à corrosão anaeróbica do ferro por BRS na Teoria da Despolarização Catódica (TDC), a qual pode ser considerada como a primeira interpretação eletroquímica de um caso de biocorrosão (Von Wolzogen Kuhr, G.A.H. et al, 1934 e Lewandowski, Z. et al). Segundo essa teoria, o mecanismo da corrosão anaeróbica do ferro por BRS se deve à oxidação do hidrogênio, gerado na reação catódica durante o processo de corrosão, devido à atividade da enzima hidrogenase, que despolariza o cátodo e acelera indiretamente a reação anódica de dissolução do ferro.

3.2

Biofilmes

Biofilmes são agregados celulares, com predominância de bactérias, aderidas à superfície em ambiente aquoso, envolvidos por uma película orgânica polimérica secretada pelas bactérias, conhecida usualmente como camada extracelular polimérica (EPS, em inglês). Desta forma, as espécies microbiológicas e a sua morfologia, assim como a composição da película polimérica, são fatores determinantes na caracterização de algumas propriedades físicas dos biofilmes. A figura 2 ilustra a estrutura básica funcional de um biofilme microbiano. As colônias que formam o biofilme podem ser compostas por uma única espécie ou por múltiplas espécies. As colônias apresentam interstícios, formando “canais de água”, que são mais permeáveis e contém uma matriz celular menos densa. Estes canais de água formam uma rede que atravessa o biofilme e permite o acesso do fluido a superfície do substrato. Desta forma, o fluxo é possível através destes canais, possibilitando que partículas alcancem o seio do biofilme. Na verdade, isto pode ser reconhecido como um sistema circulatório primitivo (Pendyala, J., 1996).

A estrutura de um biofilme possui uma arquitetura complexa, com alto grau de cooperação entre os microrganismos.

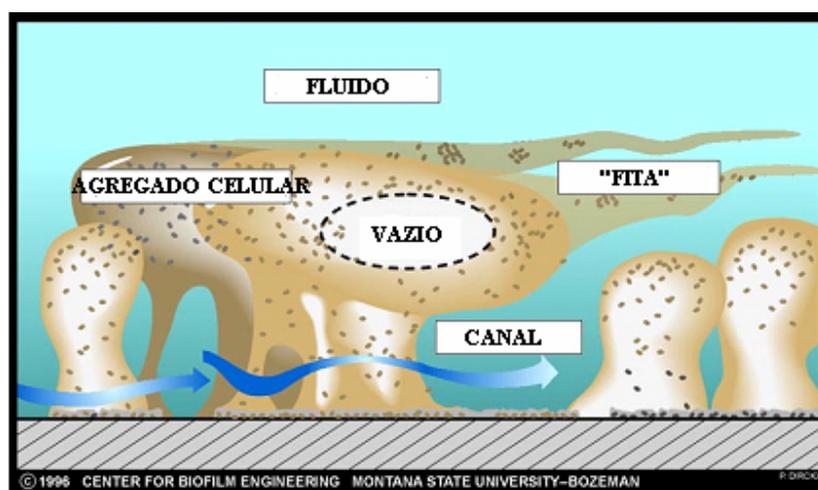


Figura 2- Ilustração representativa de biofilme em www.bozeman.org.

Experiências com biofilmes geralmente podem ser executadas por sistemas reacionais ou métodos analíticos.

Podemos ainda classificar, segundo Characklis e Marshall (1990), a quantificação do biofilme em quatro tipos:

- a) medição direta da quantidade de biofilme;
- b) medição indireta através de constituinte específico do biofilme, p.ex. total de carbono orgânico;
- c) medição indireta através da atividade biológica do biofilme, p.ex. contagem de células viáveis;
- d) medição indireta pelo efeito do biofilme nas propriedades de transporte, p.ex. redução da transferência de calor.

A curva de evolução da formação de biofilme apresenta uma forma sigmóide, basicamente dividida em três zonas: (1) eventos iniciais, (2) acumulação exponencial ou logarítmica e (3) patamar estacionário.

Segundo Characklis e Marshall (1990), a formação do biofilme é o resultado dos seguintes processos físicos, químicos e biológicos: (1) moléculas orgânicas aderem ao substrato, formando um substrato “condicionado”; (2) células planctônicas são transportadas do meio líquido para o substrato condicionado; (3) uma fração das células que alcançam o substrato é adsorvida reversivelmente; (4) algumas células adsorvidas são desorvidas; (5) uma fração das células adsorvidas fica permanentemente imobilizada; (6) as células irreversivelmente adsorvidas crescem sobre o substrato e a partir dos nutrientes presentes no meio líquido, propiciando crescimento celular e gerando produtos. Estes constituem principalmente as chamadas substâncias poliméricas extracelulares; (7) Células e outras partículas aderem ao biofilme, aumentam a acumulação do biofilme. A adesão é a imobilização das células e outras partículas no biofilme, enquanto a adsorção se refere ao processo que ocorre no substrato; (8) partes do biofilme são descoladas e retornam ao meio líquido. O descolamento está relacionado à perda de material proveniente do biofilme, enquanto a dessorção é a perda de células e material do substrato. O descolamento acarreta erosão ou *sloughing*, dependendo da natureza da perda parcial

do biofilme. A multiplicação de células pode levar a liberação de células no meio líquido.

3.3

Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas metálicas que contêm de 10,5% a 30% de cromo (Uhlig, 2001). O cromo e o ferro, combinados com o oxigênio, formam um filme de óxidos de cromo e ferro na superfície metálica resistente à corrosão. Esta é uma das principais propriedades destes materiais, ou seja, a formação de um filme superficial passivo. São classificados em diferentes graus, conforme os elementos de adição presentes e as propriedades mecânicas resultantes (Uhlig, 2001). Mais de 180 diferentes ligas podem ser reconhecidas como pertencentes ao grupo dos aços inoxidáveis. Outros elementos, além do cromo, são adicionados a fim de conferir características diferenciadas. O níquel, nitrogênio e o molibdênio são adicionados para incrementar a resistência à corrosão; carbono, molibdênio, nitrogênio, titânio, alumínio e cobre aumentam a resistência mecânica; enxofre e selênio aumentam a usinabilidade e o níquel, a dureza (Sedriks, A.J., 1996).

A classificação mais comum, entre outras, é a que divide os aços inoxidáveis em três grupos, de acordo com o arranjo cristalino: austenítico (cúbica de face centrada), ferrítico (cúbico de corpo centrado) e martensítico (cúbico ou tetragonal de corpo centrado).

Existem as diferentes classificações normativas, porém destacam-se aquelas reconhecidas nos Estados Unidos da América: (a) o Sistema de Numeração Unificada (UNS, em inglês), desenvolvido pela *American Society for Testing Materials* (ASTM) e a *Society of Automotive Engineers* (SAE) para ligas metálicas comerciais, (b) o sistema de numeração do *American Iron and Steel Institute* (AISI) e (c) os nomes embasados em abreviações da composição, designações de fabricantes e marcas registradas (Sedriks, A.J., 1996).

Aços inoxidáveis são ligas de grande interesse industrial em função da sua grande resistência à corrosão; entretanto, elas não são imunes à corrosão microbiológica (Duan, J.; Hou, B.; Yu, Z., 2006). Estas ligas apresentam uma fina camada (~ 4nm) de óxido na superfície, cujos principais componentes são os hidróxidos de ferro e cromo. Técnicas analíticas quantitativas comprovaram que os óxidos são do tipo $(Fe,Cr)_2O_3$. Os componentes abaixo do substrato de aço inoxidável usualmente incluem ferro, cromo e níquel, e ainda molibdênio. A estrutura do filme passivo pode ser amorfa ou policristalina (Duan, J.; Hou, B.; Yu, Z., 2006).

Os óxidos de cromo e ferro estão dispostos de forma diferenciada. Uma camada interna rica em cromo e outra externa rica em ferro. A difusão preferencial do ferro nas ligas Fe-Cr faz com que se formem regiões ricas em cromo. Estas regiões são responsáveis pela passividade dos aços inoxidáveis (Laitinen, T., 2000).

3.3.1

Aços inoxidáveis austeníticos

Entre as diferentes classes de aços inoxidáveis austeníticos, os da série AISI 300 são das ligas mais empregadas na indústria. As ligas mais comuns da série 300 são os tipos 304 e 316. Estas ligas contêm principalmente ferro, cromo, níquel, e ainda manganês, molibdênio e silício. Há também a presença de carbono, enxofre e fósforo, que somados não alcançam 1%. A adição de silício aumenta a resistência à corrosão a altas temperaturas. O carbono é estabilizante da fase austenita. A adição de níquel aumenta a resistência à corrosão sob tensão (Sedriks, A.J., 1996).

O tipo 304 (Fe-19%Cr-10%Ni) é reconhecido como grau padrão geral, amplamente empregado em aplicações que requerem uma combinação de resistência à corrosão e ductilidade. O tipo 316 (Fe-18%Cr-14%Ni-2%Mo) contém molibdênio e conseqüentemente apresenta uma maior resistência à corrosão por pites que o tipo 304 (Sedriks, A.J., 1996).

3.3.2

Aços inoxidáveis duplex e superduplex

Duplex é a definição para ligas que apresentam duas fases. Assim, os aços inoxidáveis duplex são austeníticos-ferríticos e possuem ao menos 25 a 30% da fase menor (Uhlig, H. 2001). Geralmente contém austenita e ferrita (figura 3) numa proporção de 50:50 e de um modo geral apresentam melhor resistência à corrosão inorgânica que as ligas da série AISI 300 (Sedriks, A. John, 1996).

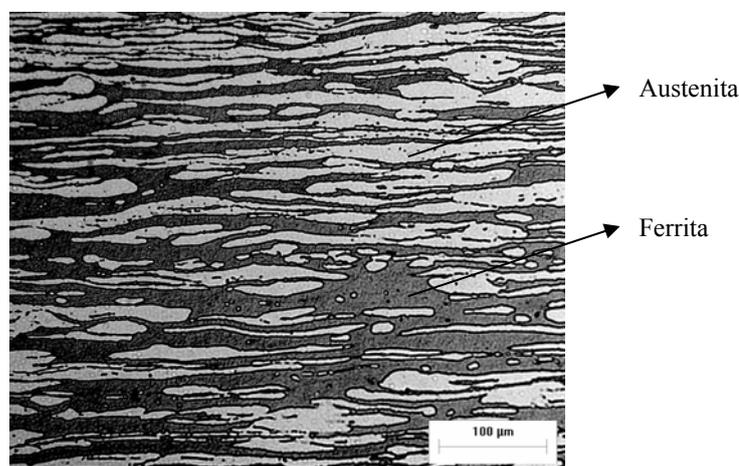


Figura 3 – Simplificação da matriz duplex por MEV.

Bain e Griffiths apresentaram os primeiros diagramas de fase de aços inoxidáveis duplex em 1927, para ligas austenita-ferrita com 22 a 30% de Cr e 1,2 a 9,7% de Ni. Outras ligas foram desenvolvidas ao longo dos anos 30. O molibdênio foi introduzido para aumentar a resistência à corrosão localizada. Esta primeira geração de aços duplex, conhecida por CD-4MCu e tipo 329, não continha nitrogênio. Nesta época, os aços inoxidáveis apresentavam alto teor de carbono. Apesar da aplicação positiva durante diversas décadas, o uso intenso da liga somente aconteceu no final dos anos 70, após o desenvolvimento e introdução da liga com 22% de cromo. Esta liga é denominada de segunda geração, pois já contém nitrogênio como elemento de liga. Este aço duplex, classificado como S31803, e depois designado como S32205,

apresentou melhor resistência à corrosão que a liga 316. Durante os anos 80 o número de ligas cresceu rapidamente.

Uma forma de classificação geral dos tipos de aço duplex é quanto ao teor de cromo na liga agrupando-as nas que possuam teor abaixo ou acima de 22% de Cr (Uhlig, H. 2001). Os aços com percentual igual ou superior a 25% de Cr são classificados como superduplex.

Outra forma de classificação faz uso do número de resistência equivalente aos pites (PREN, em inglês), que no caso dos aços duplex tem valor menor que 40 e superior a 30 e nos aços superduplex, o PREN é maior ou igual a 40. O valor do PREN está ligado à concentração dos três principais elementos da liga, Cr, Mo e N, conforme a seguinte fórmula:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo} + 16 \% \text{N} \text{ ou}$$

$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo} + 16 \% \text{N} + 1,65\% \text{W}$, para os aços com tungstênio presente na liga. Exemplos de PREN estão na tabela 2 (Sedriks, A.J., 1996).

Tabela 2 – exemplos de PREN.

Material	Classificação	PREN
Aço inox. austenítico	316	28
Aço inox. duplex	S31803	38
Aço inox. superduplex	S32750	43

A composição química dos aços duplex é balanceada para dar boa resistência à corrosão e uma correta microestrutura a fim de obter as propriedades mecânicas e físicas desejadas. A resistência à corrosão é função, como para todos os aços inoxidáveis, do resultado da presença de cromo, molibdênio e nitrogênio, e em alguns casos, cobre e tungstênio. O balanço austenita-ferrita, geralmente 60:40, é obtido pela relação entre elementos estabilizantes da austenita, principalmente níquel e nitrogênio, e elementos estabilizadores da ferrita, principalmente cromo e molibdênio. A estrutura duplex pode ser descrita com uma matriz contínua ferrítica com ilhas de austenita (Uhlig, H. 2001).

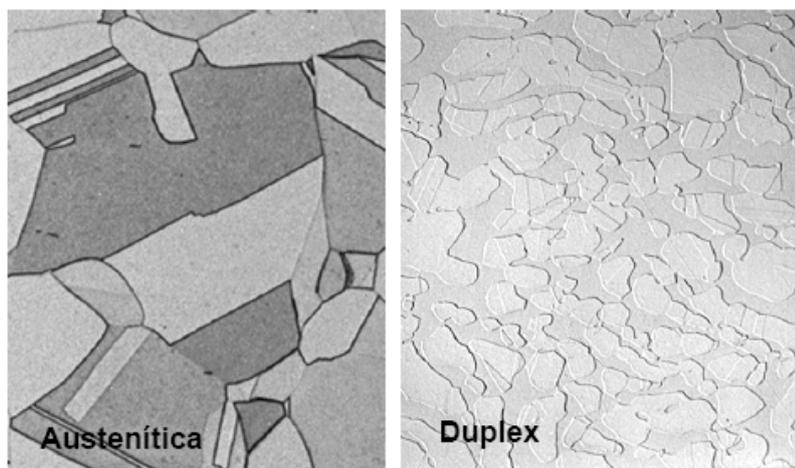


Figura 4 – Diferenças entre as microestruturas de aço inoxidável austenítico e duplex.

3.4

Corrosão

A corrosão, do latim *corrodere*, significa atacar. É estimado que a corrosão destrua um quarto da produção anual de aço, o que corresponde a aproximadamente 150 milhões de toneladas por ano. Evidentemente, a corrosão não está limitada ao aço, mas afeta diferentes materiais: metais, polímeros e cerâmicos (Landolt, D., 2007).

De forma geral, podemos definir a corrosão como uma reação irreversível que ocorre na interface de um material com o ambiente, resultando em perda de material ou na difusão de um dos constituintes do ambiente no material. (Landolt, D., 2007).

Geralmente, a corrosão de metais é devido a reações de oxi-redução entre o metal e um agente oxidante presente no ambiente. A oxidação de metais é acompanhada por uma redução de um agente oxidante.

O processo corrosivo de materiais metálicos é governado por interações complexas envolvendo diferentes parâmetros. Fatores, como composição química e microestrutura do metal; composição química do ambiente; parâmetros físicos tais como, por exemplo, temperatura, convecção, irradiação e forças mecânicas como

esforços de tração, choques ou fricção. O fruto destas interações é a manifestação do fenômeno de corrosão através de diversas formas. É importante destacar que a resistência à corrosão de uma dada liga metálica não é uma propriedade intrínseca daquele metal, mas uma propriedade do sistema ao qual ele está inserido. Uma mesma liga metálica pode corroer em certo ambiente enquanto que submetido a outro ambiente, apresenta-se estável. Desta forma, a caracterização química e estrutural de superfícies e interfaces, assim como o estudo do comportamento eletroquímico em certo ambiente são importantes aspectos da ciência corrosão.

Certos danos causados por corrosão apresentam características semelhantes que possibilitam uma ligação entre a origem e o mecanismo envolvido no processo corrosivo.

É comum na literatura encontrarmos os termos corrosão úmida e corrosão seca; corrosão química e corrosão eletroquímica e alguns outros tipos de classificação primária para o mecanismo da corrosão. Isto se deve ao fato que o processo corrosivo é, na verdade, uma associação de etapas químicas e eletroquímicas (Anatoly, F., 2007).

Após esta classificação primária, podemos ainda dividir basicamente os tipos de corrosão quanto a sua morfologia e a sua fenomenologia. Alguns autores ainda acrescentam outras formas de classificação como, por exemplo, os processos corrosivos sujeitos a ação de tensões mecânicas (Anatoly, F., 2007).

A corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos pode ser descrita com um processo em duas etapas: iniciação e propagação. A resistência à iniciação, representada pela ruptura da camada passiva, depende principalmente da concentração de cromo e molibdênio. É a resistência a iniciação da corrosão que normalmente determina se um aço inoxidável é resistente ou não. A quantidade de níquel presente nos aços inoxidáveis influencia a propagação, ou seja, a velocidade que a corrosão cresce em profundidade. O baixo teor de níquel presente nos graus duplex pode ser uma desvantagem quando comparado ao dos graus austeníticos, em meios sujeitos à corrosão uniforme (Anatoly, F., 2007).

3.4.1

Aspectos morfológicos e fenomenológicos da corrosão

Uma das formas de classificação da corrosão é através do aspecto que um metal apresenta quando submetido a algum processo corrosivo. A observação visual é a ferramenta direta acessível, suficiente em alguns casos, porém insuficiente em outros. Nestes casos são necessários recursos tecnológicos que possibilitem a observação da superfície corroída, tais como microscopia eletrônica de varredura (Fontana, M., 1987).

Fontana (1987) propôs então, o agrupamento da corrosão em oito tipos: uniforme (ou ataque geral), galvânica (corrosão bimetálica), corrosão em frestas, corrosão por pites, corrosão intergranular, corrosão seletiva, corrosão erosão e corrosão sob tensão (figura 5). Esta classificação envolve aspectos morfológicos e fenomenológicos, porém é amplamente aplicada.

A corrosão uniforme é a perda de material distribuída uniformemente pela superfície exposta ao ambiente corrosivo. Um exemplo de tal processo corrosivo é o observado por metais em contato com ácidos fortes.

A corrosão galvânica resulta da formação de uma célula eletroquímica entre dois metais. Deste processo corrosivo deriva o conceito de nobreza eletroquímica comparativa entre os metais, onde é importante destacar que a corrosão do metal menos nobre é mais acentuada.

A corrosão em frestas é causada pela disponibilidade diferenciada de oxigênio entre dois pontos de um metal passivo que conduz a formação de uma célula eletroquímica.

A corrosão por pites é observada em metais apassivados na presença de certos ânions (particularmente cloretos) quando o potencial excede valores críticos. Este processo produz cavidades com diâmetros de dezenas de micrometros. A ação de microrganismos também produz este tipo de corrosão e será abordado mais detalhadamente a seguir.

A corrosão intergranular é o ataque seletivo dos contornos de grão. Geralmente está associado a tratamentos térmicos que conduzem a precipitações de fase nos contornos de grão.

A corrosão seletiva implica na dissolução seletiva de um dos componentes de uma liga presente em solução sólida. Este processo leva a formação de uma camada porosa do metal mais nobre.

A corrosão erosão é o resultado da reação eletroquímica combinada com uma perda de material por desgaste mecânico devido ao choque de sólidos ou fluido.

A corrosão sob tensão resulta da ação combinada da corrosão com a tração mecânica. Manifesta-se por formação de trincas por tensões bem inferiores à tensão de escoamento do material (Fontana, M.,1987).

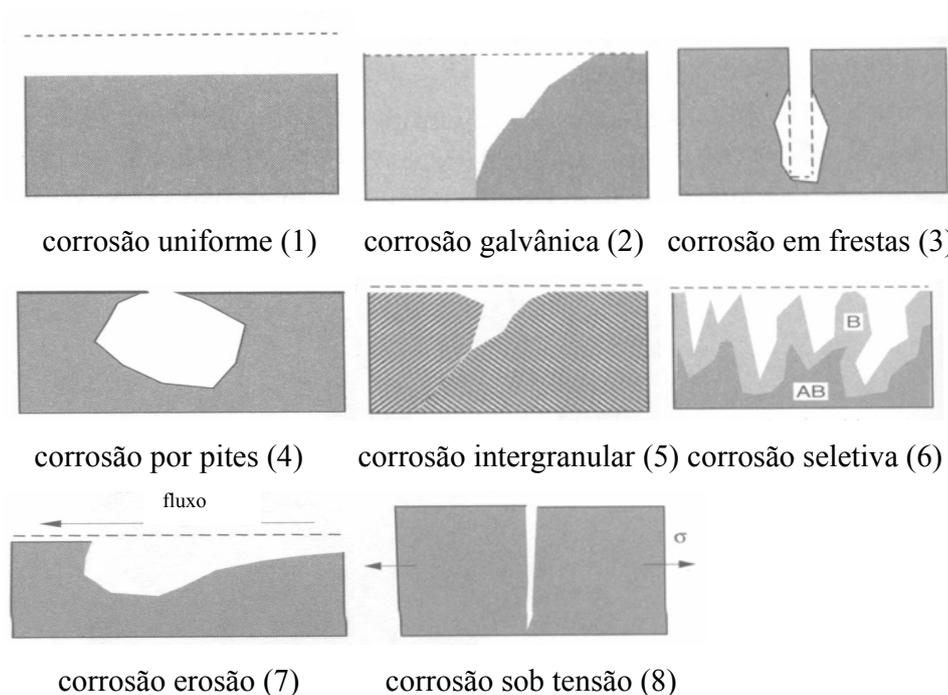


Figura 5 – Oito tipos de corrosão (Fontana, M.,1987).

3.4.1.1

Corrosão por pites

A corrosão por pites é o principal fenômeno corrosivo quando analisamos uma liga metálica austenítica em contato com altas concentrações de cloretos. Os danos promovidos pela corrosão por pites podem ser relevantes, apesar de não apresentarem volume considerável de produtos de corrosão. O número e o formato dos pites são bastante variados (Dieter, L., 2007).

A corrosão por pites é caracterizada por um ataque altamente localizado de metais que se apresentam apassivados, tais como os aços inoxidáveis, entre outros, somente ocorre num dado meio em potenciais de eletrodo iguais ou superiores a um determinado potencial, conhecido como potencial de pite, *Ep*. Assim esse potencial tem-se constituído num parâmetro básico na avaliação da resistência de um metal a esse tipo de ataque, bem como a dependência desse potencial para com as diversas variáveis do metal e do meio tem sido extensivamente utilizada na investigação do mecanismo dessa forma de corrosão localizada (Wolynech, S., 2003).

Entre os fatores que influenciam a formação de pites destacam-se os elementos químicos da liga metálica, a espessura e as propriedades eletrônicas do filme passivo de óxido. Fatores ambientais como a composição do eletrólito, pH e temperatura, também são relevantes (Gaylarde, C.C.; Videla, H.A., 1995).

O potencial de pite pode ser determinado por meio de várias técnicas de polarização eletroquímica distintas, sendo as mais comuns as que lançam mão da técnica potenciométrica ou potenciodinâmica e da técnica potenciostática (Wolynech, S., 2003).

Além do potencial de pite, outros parâmetros têm sido sugeridos para avaliar a resistência à corrosão por pite. Um desses parâmetros, que tem tido bastante aceitação, é a temperatura crítica de pite. O ensaio consiste na aplicação de um potencial anódico [p.ex., +0,3 V(ECS)] a temperatura ambiente a um corpo de prova imerso na solução de interesse. A temperatura é, então, lentamente aumentada até que se constata o início da corrosão localizada, o que é indicado pelo aumento significativo do valor da corrente que está sendo monitorada. A temperatura em que

se observa esse aumento de corrente é a temperatura crítica de pite, e o seu valor tem sido utilizado para classificar quantitativamente os materiais em termos de sua resistência à corrosão por pite (Wolyneec, S., 2003).

Modelos correntes conceituais descrevem três estágios na corrosão por pites: iniciação, pites metaestáveis e pites ativos (Shi, X. et al, 2003). Entretanto o exato mecanismo de iniciação dos pites não está claramente definido. No caso dos aços inoxidáveis, é consenso que as inclusões de sulfeto de manganês desempenham um papel crítico na iniciação dos pites. Recentemente, estudos demonstraram que os pites tem seu início em zonas deficientes em cromo ao redor de partículas de MnS na superfície de ligas de 316 (Shi, X. et al, 2003).

A corrosão por pites requer a presença de ânions, como por exemplo, cloretos, e agentes oxidantes como o oxigênio ou íons férricos. A célula de corrosão é formada entre o pite em crescimento, representando o anodo, e a superfície passiva ao redor do pite, representando o catodo. Os aços inoxidáveis austeníticos são considerados geralmente passivos em ambientes aerados, soluções aquosas neutras, porém o tratamento superficial tem um efeito significativo na resistência à formação de pites ou à corrosão em frestas. A figura 6 apresenta uma compilação de potenciais de pites para vários tratamentos superficiais do aço inoxidável 316. Esta figura ilustra os efeitos benéficos do polimento e tratamento químico na resistência a corrosão localizada e sugere que a medição do potencial de pite é um bom parâmetro eletroquímico para avaliação da limpeza superficial (Kelly, R.G. et al, 2003). As diferenças no potencial de pites refletem a disponibilidade de pontos de iniciação de pites. Em superfícies mais rugosas (p.ex., lixa com granulometria 36), os potenciais de pites são inferiores aos observados em superfícies mais lisas (p.ex., lixa 360). Desta forma, há maior quantidade de pites metaestáveis sujeitos a tornarem-se ativos (Laycock, N.J., Newman, R.C., 1997).

A rugosidade superficial, inclusões de manganês, inclusões de óxidos e superfícies deficientes em Cr são promotores da desestabilização da passividade. Em serviço, estes fatores conduzem a formação de ferrugem, pites e corrosão em frestas. Em testes de laboratório, estes fatores incrementam a taxa de pites metaestáveis,

reduzem o potencial de pites, abaixam a temperatura crítica de pites e por último, reduzem a resistência a corrosão em frestas (Kelly, R.G. et al, 2003).

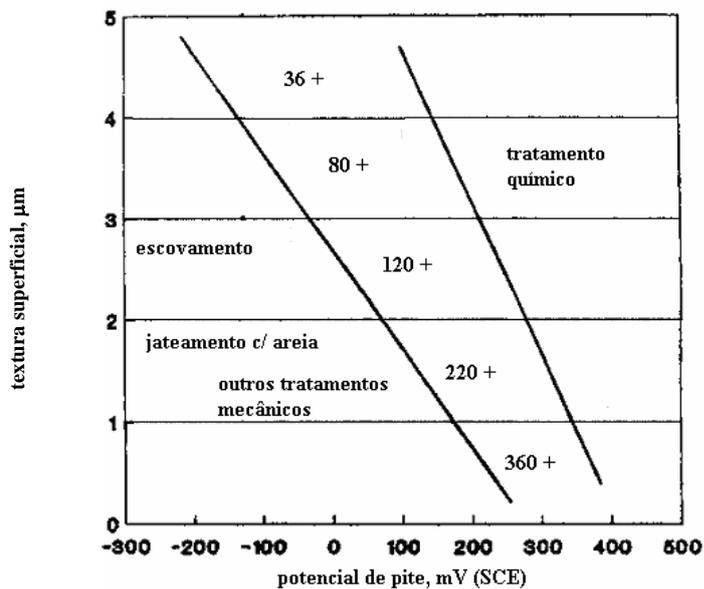


Figura 6 – Comportamento do potencial de pite em função da textura superficial.

3.4.2

Aspectos termodinâmicos da corrosão

Considerando o conjunto de reações que ocorrem na interface biofilme e substrato como uma célula eletroquímica (figura 7), podemos obter informações a respeito do sentido e magnitude da força eletromotriz de possíveis reações eletroquímicas.

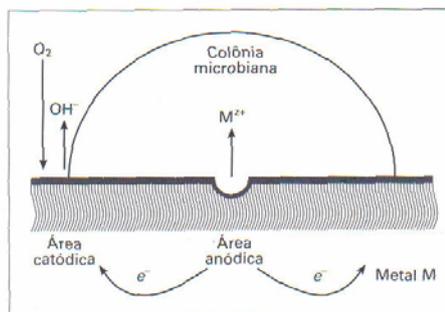


Figura 7 – Esquema da corrosão microbiológica (ferro sob uma colônia microbiana) (Videla, H.A., 2003).

As reações podem ser caracterizadas como termodinamicamente favoráveis ($\Delta G < 0$) ou desfavoráveis ($\Delta G > 0$) (Dutra, A.J.B., 2004).

Na análise termodinâmica é necessário relacionar potenciais reversíveis termodinâmicos com variáveis de estado. Normalmente, as células eletroquímicas são consideradas sistemas operando a temperatura e pressão constantes (Dutra, A.J.B., 2004).

Se restringirmos a análise termodinâmica a um sistema fechado, esta poderá ser realizada. Da primeira lei da termodinâmica, temos o conceito da variação total de energia interna, ΔU , de um sistema fechado definido como o calor, q , ganho pelo sistema, menos o trabalho, W , realizado pelo sistema. Assim $\Delta U = q - W$.

O trabalho pode ser dividido em duas parcelas. Uma associada a variações mecânicas, e a outra, associada a outros fenômenos (magnéticos, superficiais ou elétricos). Destes três, desconsideramos os dois primeiros. Num sistema reversível a temperatura e pressão constantes, a contribuição mecânica devido à variação de volume, W_p , é $W_p = P \cdot \Delta V$ e o trabalho total realizado pelo sistema é dado por $W = W_p + W_e$, onde W_e é a contribuição elétrica do trabalho. Para uma mudança reversível à temperatura constante o calor transferido q é dado por: $q = T \cdot \Delta S$ onde ΔS é a variação da entropia (Dutra, A.J.B., 2004).

Para um sistema operando a temperatura e pressão constantes, a variação da energia livre de Gibbs, ΔG , é dada por: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, onde a variação de entalpia ΔH é definida por $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$.

Após rearranjo das equações acima, obtém-se $\Delta G = -W_e$. Esta equação significa que o trabalho elétrico obtido por um sistema fechado à temperatura e pressão constantes, operando reversivelmente, é igual à variação da energia livre de Gibbs. Por se tratar de um sistema reversível, o trabalho calculado é o trabalho elétrico máximo que o sistema pode fornecer. Num sistema irreversível, o processo produziria menos energia elétrica (Dutra, A.J.B., 2004).

A energia elétrica máxima disponível num circuito externo é igual ao número de cargas multiplicado pela maior diferença de potencial, que vem a ser o potencial reversível da célula (E).

Quando relacionamos os conceitos acima expostos às reações químicas, estas são frequentemente expressas termodinamicamente da seguinte forma:

$$0 = \sum v_i B_i$$

onde v_i é o coeficiente do produto da reação (positivo) ou do reagente (negativo). O símbolo B_i representa as espécies químicas que participam da reação.

A energia livre de Gibbs ΔG da reação é definida por $\Delta G = \sum v_i \mu_i$. Uma espécie i tem um potencial químico μ_i igual à energia livre parcial que, no caso de uma substância pura, é equivalente a energia livre molar. O potencial químico de uma espécie i , presente na mistura, pode ser separado em duas partes:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i$$

O potencial químico padrão, μ_i^o , depende somente da pressão e da temperatura, enquanto o termo logaritmo inclui a atividade a_i , que depende da concentração (Dutra, A.J.B., 2004).

Para um mol de um reagente, o número total de cargas é igual ao número de cargas que participam da reação, multiplicado pela constante de Faraday (96487 C/mol). Assim, o trabalho elétrico máximo é dado por $We = nFE$. Igualando a equação com outra descrita acima, obtém-se $\Delta G = -nFE$ (Dutra, A.J.B., 2004).

A abordagem termodinâmica é fundamental no processo de condicionamento do substrato. A formação de biofilme depende da capacidade de algumas células de serem adsorvidas e aderirem à superfície metálica.

A força motriz responsável pela adesão da bactéria é dada pela energia livre, ΔG , denominada neste caso de energia livre de adesão. É expressa pela equação

$$\Delta G = \gamma_{BS} - \gamma_{BL} - \gamma_{SL} ,$$

resultado do balanço termodinâmico entre as energias interfaciais do substrato, do microrganismo e do meio líquido onde γ_{BS} é a tensão interfacial entre a bactéria e o substrato, γ_{BL} é a tensão interfacial entre a bactéria e o meio líquido e γ_{SL} é a tensão interfacial entre o substrato e o meio líquido (Ista, L.K., 2004).

3.4.3

Corrosão Influenciada Microbiologicamente (CIM)

A CIM pode resultar em problemas inesperados, falhas prematuras e custos adicionais. Os produtos resultantes do metabolismo dos microrganismos presentes nos biofilmes são responsáveis por diferentes formas de corrosão, entre elas a corrosão por pites, corrosão em frestas e corrosão sob o isolamento. A CIM ocorre normalmente associada a processos corrosivos abióticos, acelerando as taxas de corrosão (Sooknah, R. et al., 2008).

As espécies de bactérias predominantemente associadas à CIM são as bactérias redutoras de sulfato (BRS), bactérias oxidantes do enxofre, bactérias oxi-redutoras do ferro, bactérias oxidantes do manganês e bactérias produtoras de ácidos (Sooknah, R. et al, 2008). Estes microrganismos coexistem numa matriz conhecida como biofilme sobre superfícies metálicas, funcionando como um consórcio, num meio complexo e coordenado. Os vários mecanismos de biocorrosão refletem a variedade de atividades fisiológicas de cada um dos diferentes microrganismos presentes no biofilme. A despeito de décadas de estudo em CIM, ainda não é do conhecimento de como os microrganismos contribuem para o processo corrosivo (Sooknah, R. et al, 2008). Entretanto, o conceito mais consolidado é o da ação dos microrganismos como catalisadores do processo corrosivo. Dentro deste conceito destaca-se a teoria da despolarização catódica (Von Wolzogen Kuhr e Van der Klugt, 1924), representada pelo conjunto de reações observadas na figura 8.

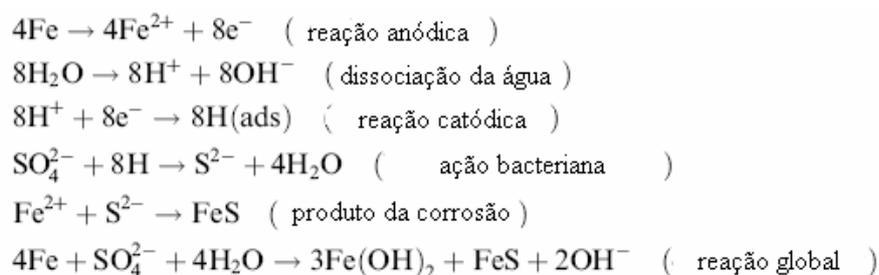


Figura 8 – Sequência de reações do fenômeno de despolarização catódica.

Estas reações são válidas para o substrato de aço carbono. Os autores propuseram o mecanismo segundo o qual as BRS removem o átomo de hidrogênio da superfície metálica resultando em um processo acelerado de corrosão. A validade deste mecanismo porém é questionada, já que a concentração de hidrogênio é muito pequena na faixa de pH entre 5,5 e 8,5 (Mansfeld, F., 2007).

Em ligas ferrosas com alto teor de elementos de liga, como os aços inoxidáveis, também é possível verificar o fenômeno de despolarização e a influência deste nas alterações eletroquímicas do sistema (figura 9) (Mollica, A. e Scotto, V., 1998).

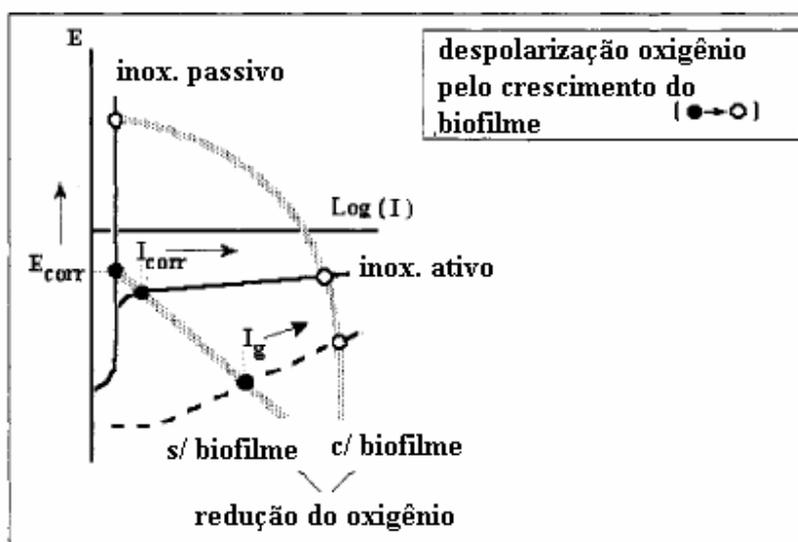


Figura 9 – Efeitos eletroquímicos provocados pelo crescimento do biofilme em aço inoxidável (Mollica, A.; Scotto, 1998).

Neste caso é aceito que a formação e crescimento do biofilme causam uma despolarização pela redução do oxigênio em ligas ativo-passivas quando em contato com água do mar (Mollica, A. e Scotto, V., 1998). Observando ainda a figura 9, verificamos que a despolarização pela redução do oxigênio induzida pelo crescimento de biofilme em ligas ativo-passivas pode aumentar a probabilidade de início de corrosão localizada como resultado do enobrecimento (aumento) do potencial livre de corrosão da liga no estado passivo, além da aceleração da velocidade de propagação do processo de corrosão localizada (estado ativo). Também se deve considerar uma

elevação da corrente galvânica se estas ligas estão unidas eletricamente a ligas menos “nobres” (Mollica, A. e Scotto, V., 1998). O fenômeno do enobrecimento é definido como o aumento do potencial de corrosão em circuito aberto (potencial livre ou zero) devido à formação do biofilme (Mansfeld, F., 2007). As explicações mais recentes sugerem aspectos termodinâmicos como origem do fenômeno. Numa abordagem eletroquímica, há um aumento do potencial do eletrodo de oxigênio na presença de biofilme, em função do aumento da pressão parcial de oxigênio ou redução do pH superficial (Mansfeld, F., 2007). Johnsen e Bardal (1985) sugerem que o enobrecimento é devido a mudanças nas propriedades catódicas do aço inoxidável como resultado da atividade microbiana na superfície.

3.5

Características estruturais de superfícies

3.5.1

Estrutura atômica e topografia de superfícies metálicas

Na avaliação da estrutura e topografia da superfície de metais podemos distinguir duas escalas básicas: microscópica e atômica ou nanométrica.

A topografia da superfície metálica em escala microscópica depende acima de tudo, dos processos de fabricação. Por exemplo, o uso de ferramentas de corte resulta em deformações plásticas do metal na superfície e geralmente resulta em rugosidade de muitos micrometros, dependendo dos parâmetros de fabricação e das propriedades do material. O polimento resulta numa rugosidade inferior, bem abaixo de um micrometro, porém também é responsável por alguma deformação plástica. Os polimentos químicos e eletroquímicos são uma forma de produzir superfícies com acabamento sem deformações plásticas, porém quando aplicados em condições inadequadas podem causar a formação de pites ou irregularidades conhecidas como *orange peel* (Landolt, D., 2007).

As inclusões não metálicas também influenciam a topografia de superfícies. Alguns tipos de ataque químico ressaltam heterogeneidades superficiais através da dissolução preferencial de fases metálicas, enquanto outros levam a dissolução preferencial de inclusões e formação de pites. Por outro lado, filmes passivos de óxidos com espessuras na ordem de nanômetros, não apresentam efeitos visíveis na topografia superficial de metais na escala microscópica. Geralmente superfícies microscópicas de reduzida rugosidade são mais resistentes à corrosão que as superfícies rugosas porque a rugosidade facilita a formação de células de corrosão e a ruptura dos finos filmes de óxidos. Assim, os produtos de corrosão aderem menos intensamente às superfícies regulares (Landolt, D., 2007).

Na escala atômica, a superfície do metal depende da orientação cristalina e da presença de defeitos cristalinos (Landolt, D., 2007).

3.5.2

Microscopia de superfícies

Diferentes métodos são utilizados para caracterizar a textura superficial. Podem ser divididos em função da resolução em atômica, nanométrica e micrométrica. Uns exemplos das diferentes técnicas estão na tabela 3 (Landolt, D., 2007).

Tabela 3 – métodos de caracterização de superfícies (Landolt, D., 2007).

Escala de resolução	Método
Atômica	Microscopia de campo iônico
Nanométrica	Microscopia de Força Atômica
Micrométrica	Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia óptica é a de aplicação mais difundida em função dos custos reduzidos em comparação com outros ramos da microscopia (Russ, J., 2007). Porém apresenta duas importantes limitações, a resolução limitada a um micrometro, em função do comprimento de onda da luz visível, e uma restrita profundidade de campo. Isto gera alguns problemas no exame de superfícies. Se a superfície não é

plana o suficiente e perpendicular ao feixe óptico não é possível obter foco em toda área observada. Isto limita a capacidade de obter imagens de superfícies rugosas. Por outro lado, esta aparente limitação, pode apresentar-se vantajosa em medições de alturas superficiais através de técnica de desfocalização. Um exemplo é a medição de profundidade de pites (Landolt, D., 2007).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é amplamente utilizada na observação de superfícies metálicas. Um feixe de elétrons incide sobre uma superfície, enquanto que um detetor registra o fluxo de elétrons secundários irradiados pela amostra. Este depende do ângulo entre o feixe incidente e a superfície. A imagem formada pelo detetor reflete a topografia da amostra (Landolt, D., 2007).

Por causa da grande profundidade de campo, associada a excelente resolução (tipicamente < 10 nm), o MEV é usualmente a ferramenta selecionada para a avaliação de superfícies rugosas. Alguns MEV podem ser equipados com análise dispersiva de raios X que permite a análise química superficial com alta resolução espacial (Landolt, D., 2007).

A microscopia de força atômica (MFA), desenvolvida em 1986, mede as forças atrativas ou repulsivas entre uma sonda e os átomos superficiais (Landolt, D., 2007). Utiliza uma pequena ponta, formato piramidal, de nitreto de silício ou silício instalado num cantiléver que varre a superfície da amostra. O instrumento pode operar em diferentes modos. No modo de contato, quando uma força constante é aplicada entre a ponta e a amostra, forças repulsivas provocam uma deflexão no cantiléver monitorada por um detetor. Este sinal é usado para gerar dados de amplitude que possibilitam medidas de rugosidade. Outros modos de operação, como o *tapping*, são aplicáveis a materiais biológicos (Beech, I.B. et al, 2002).

3.5.3

Rugosidade superficial

A rugosidade superficial é um dos principais fatores que influenciam o transporte de massa e a colonização de bactérias em função, entre outras razões, do aumento do transporte de massa convectivo nas vizinhanças do substrato, redução das

taxas de descolamento e aumento da área disponível para adsorção. Se o perfil da rugosidade apresenta amplitude superior à subcamada viscosa, a rugosidade pode ser medida quantitativamente por métodos de resistência ao atrito. Se, ao contrário, o perfil de rugosidade apresenta amplitude inferior ao da subcamada viscosa, é conhecido então como microrugosidade. Neste caso as medições da rugosidade são difíceis de realizar e interpretar (Characklis, W. G. e Marshall, K. C., 1990).

Historicamente, o perfil de rugosidade e seus parâmetros (figuras 10 e 11) têm sido as únicas partes da caracterização da rugosidade superficial que são claramente definidos (NBR ISO 4287). Duas representações da rugosidade superficial são amplamente utilizadas: rugosidade média (RA ou R_a) e a raiz quadrada do quadrado da média das rugosidades (RMS ou R_q). A rugosidade média (R_a) é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição (NBR ISO 4287). O parâmetro R_q , o desvio médio quadrático do perfil avaliado, é definido pela raiz quadrada da média dos valores das ordenadas, $z(x)$, no comprimento da amostragem.

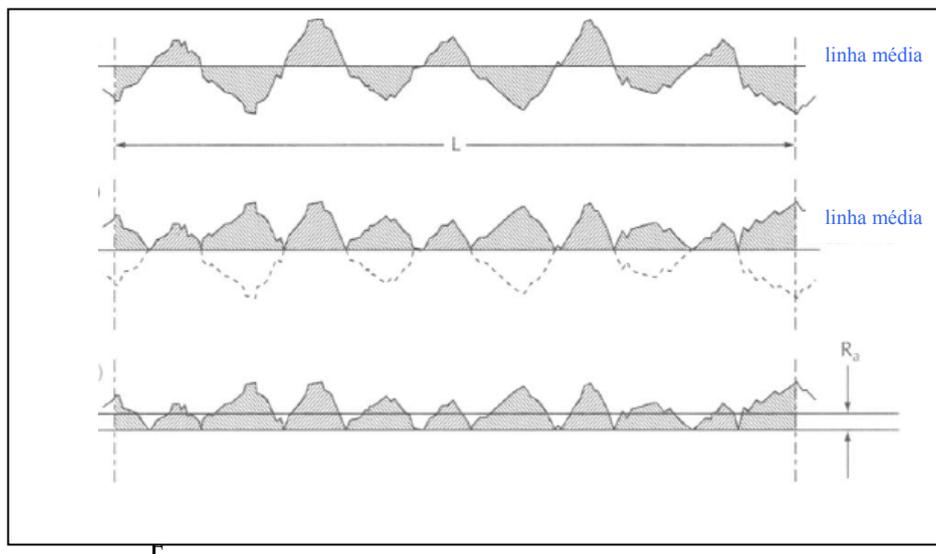


Figura 10 – Parâmetro de amplitude R_a , rugosidade média.

A fórmula adotada para o cálculo do R_a é dada a seguir.

$$R_a = \frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} |z(x)| dx$$

Enquanto a da raiz quadrada do quadrado da média, R_q , é a descrita abaixo.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} z(x)^2 dx}$$

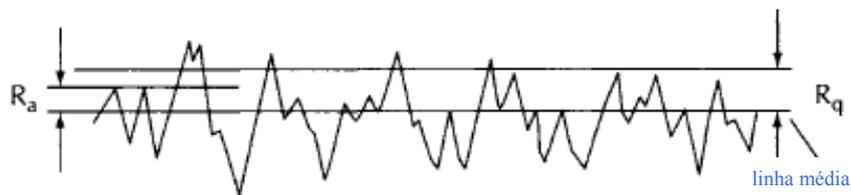


Figura 11 – Parâmetro R_q , raiz quadrada dos quadrados médios da rugosidade.

R_a e R_q são parâmetros relacionados à amplitude e não fornecem indicações a respeito do comprimento de onda da rugosidade. Os valores absolutos de R_a e R_q dependem do comprimento do intervalo considerado na medição.

As técnicas de medição têm origem em diferentes propriedades físicas dos sólidos. Perfilometria mecânica, perfilometria óptica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, microscopia de tunelamento por varredura e medidas do espalhamento óptico são as técnicas consolidadas de avaliação da rugosidade superficial (Brundle, C. et al, 1992).

3.6

A velocidade de reação nos processos corrosivos

A viabilidade termodinâmica de um processo corrosivo depende dos potenciais químicos e das concentrações das espécies que participam de uma reação, assim como da temperatura e da pressão. Enquanto os métodos termodinâmicos (p.ex. Diagramas de Pourbaix) podem ser utilizados a fim de avaliar se uma reação ocorre ou não, infelizmente não é possível determinar a velocidade das reações eletroquímicas.

Do ponto de vista cinético, podemos diferenciar três tipos de reações de corrosão, segundo Landolt, D. (2007):

- a) Controlado pela cinética de transferência de carga, anódica ou catódica, na interface metal-solução;
- b) Controlado pelo transporte de massa das espécies oxidantes ou dos produtos das reações anódicas;
- c) Controlado pelas propriedades do filme passivo. A reação anódica controla a reação de corrosão e a velocidade média é pequena.

As informações requeridas na previsão da velocidade das reações eletroquímicas (p.ex. diagramas de Evans, impedância eletroquímica, além de outros) dependem se a reação é controlada por velocidade de transferência de cargas ou por transporte de massa. Processos por transferência de cargas não são afetados pela velocidade da solução ou por agitação. Por outro lado, os processos controlados por transporte de massa são influenciados fortemente pela velocidade da solução e pela agitação. A influência da velocidade de escoamento na taxa de corrosão e na velocidade das reações eletroquímicas é complexo. Para entender estes fenômenos é necessária a compreensão da teoria dos potenciais em combinação com conceitos hidrodinâmicos (Kelly, R.G., et al, 2003).

Em resumo, a avaliação das reações de corrosão controladas por transporte de massa requer o conhecimento da distribuição de concentração das espécies em

solução, algumas propriedades do eletrólito, e a geometria do sistema. Um rigoroso cálculo da velocidade de reação controlada por transporte de massa requer informações detalhadas destes parâmetros (Kelly, R.G., et al, 2003).

Alguns dos efeitos da velocidade de escoamento em processos corrosivos controlados por transporte de massa são citados a seguir. A taxa de corrosão de superfícies metálicas é diretamente proporcional ao aumento da velocidade, porém estabiliza-se em altas velocidades de fluxo. Este é um exemplo da situação onde a reação catódica é controlada por transporte de massa até que altas velocidades sejam alcançadas. Em altas velocidades, ambas as reações, anódicas e catódicas, são controladas por transferência de carga. Destacamos que a taxa de corrosão em circuito aberto (potencial de corrosão) é definido como o ponto onde as velocidades de reação anódica e catódica são iguais. É conhecido que tanto a reação anódica quanto a catódica podem ser a etapa limitante no processo corrosivo. A taxa de corrosão de metais não passivados e ligas em soluções neutras são geralmente controladas por transporte de massa da reação catódica. Um exemplo clássico da reação catódica controlada por transporte de massa é a reação de redução do oxigênio no aço em solução neutra aerada de cloreto de sódio. Neste caso, a baixa concentração de oxigênio a temperatura ambiente em solução aquosa (tipicamente 8 ppm = 0,25mM/L) limita a velocidade da reação catódica em estruturas catodicamente polarizadas. Porém, o suprimento de oxigênio do seio da solução para a interface do processo corrosivo é incrementado pela velocidade de escoamento (Kelly, R.G., et al, 2003).