

### 3.

## Revisão bibliográfica

Este estudo analisa o comportamento de aços de diferentes graus API submetidos à água do mar sintética contendo cultura mista de bactérias (BRS; BPF; BPA) em sistema dinâmico, avaliando a formação dos biofilmes e a extensão, severidade e morfologia da corrosão dos materiais.

Esta revisão bibliográfica irá abordar a corrosão induzida por microrganismos, a influência das bactérias sobre a cinética da corrosão e morfologia da CIM. Serão tratados aspectos de prevenção da CIM, inclusive pela seleção de materiais, bem como apresentados os materiais estudados e suas características de desempenho relacionados à corrosão.

### 3.1.

#### Corrosão

Corrosão é um fenômeno natural de grande importância na indústria. A norma ISO 8044 (ISO8044, [s.d.]) define corrosão como uma interação físico química (usualmente de natureza eletroquímica) entre um metal e seu meio que resulta em alterações nas propriedades do metal e que podem levar ao prejuízo da função do metal, ambiente ou sistema do qual eles fazem parte.

Pagnin (2003) descreveu o processo corrosivo como governado por interações complexas envolvendo diferentes parâmetros, tais como: composição química e microestrutura do metal; composição química e parâmetros físicos do meio.

A corrosão pode ocorrer em diferentes meios corrosivos, através de uma série de mecanismos apresentando diferentes morfologias. Os mecanismos de corrosão podem ser classificados como:

- Corrosão atmosférica
- Corrosão pelo solo
- Corrosão eletroquímica
- Oxidação
- Corrosão galvânica
- Corrosão eletrolítica
- Corrosão associada a solicitações mecânicas
- Corrosão erosão
- Fragilização pelo hidrogênio
- Corrosão induzida por microrganismos

Na maioria dos casos, estes mecanismos interagem entre si, tornando o processo corrosivo complexo e heterogêneo.

Nesta dissertação de mestrado somente o mecanismo de corrosão induzida por microrganismos (CIM) será abordado.

### **3.2.**

#### **Corrosão induzida por microrganismos**

A corrosão induzida por microrganismos (CIM) não é uma forma distinta de corrosão, mas é a interação sinérgica de microrganismos, gerando biofilmes e produtos metabólicos que aceleram os processos corrosivos (ALABBAS et al., 2013). CIM se refere à influência dos microrganismos na cinética de corrosão dos metais, causada pela adesão de microrganismos nas interfaces (biofilme). Os processos mediados por microrganismos podem alterar tanto a velocidade quanto os tipos de reações eletroquímicas, produzindo uma grande diversidade de resultados, desde severa corrosão localizada até redução significativa na taxa de corrosão.

As morfologias da CIM são preponderantemente localizadas, se manifestando como pites, corrosão alveolar, células de aeração diferencial, células de concentração diferencial, corrosão seletiva, erosão-corrosão e corrosão galvânica acelerada (ALABBAS et al., 2013).

Microrganismos são capazes de afetar a extensão, severidade e curso da corrosão (forma de corrosão) seja na aceleração ou na inibição da corrosão. O pré requisito para CIM é a presença de microrganismos. Se a corrosão é influenciada por suas atividades, requisitos adicionais são necessários: fonte de energia, fonte de carbono, fonte doadora de elétrons, aceptor de elétrons e água (JAVAHERDASHTI, 2008).

A biocorrosão está diretamente relacionada com a aderência de microrganismos na superfície dos materiais e a sua posterior colonização. Estas estruturas microbianas, denominadas de biofilmes, são constituídas de agregados celulares, material polimérico extracelular resultante do metabolismo microbiano, matéria orgânica e inorgânica e, principalmente, de água. Os biofilmes poderiam afetar a corrosão mudando a natureza das interações físico-químicas entre os materiais metálicos e seus ambientes ou a taxa da etapa controladora, assim acelerando ou inibindo o processo de corrosão.

A biocorrosão e bioinibição estão raramente relacionados a um simples mecanismo e a uma única espécie de microrganismos. Tanto a ação corrosiva quanto inibidora são desveladas na superfície metálica onde complexas interações entre o biofilme e os produtos de corrosão ocorrem (VIDELA, 2009). Apesar do uso de biofilmes contendo bactérias benéficas ter amplo potencial como inibidor de corrosão (ZOU, 2007), em situações práticas o efeito inibidor da bactéria pode ser revertido devido a ação corrosiva de bactérias existentes no consórcio do biofilme.

Os biofilmes aceleram os danos localizados (perfurações) em dutos; o desenvolvimento deles leva à formação de produtos que causam redução da área de fluxo nos dutos e assim diminuem a eficiência operacional. Estudos indicam que cerca de 20% das perdas por corrosão estão relacionadas à CIM, sendo que na indústria petrolífera pode atingir 30%(AL-DARBI et al., 2002; FLEMMING, 1996).

Primeiros relatos de corrosão semelhantes à CIM datam de meados de 1800. Na década de 1920 a CIM foi identificada e estudada.

Segundo Ibars (IBARS; MORENO; RANNINGER, 1992) os primeiros casos de CIM estudados se referiam a corrosão de aços enterrados. Logo após foi proposto o primeiro mecanismo que explicava o efeito da bactéria redutora de sulfato para metais enterrados foi proposto por Von Wolzogen Kuhr & Van der Vlugt, 1934. Peng e Park (1994) relatam que após a inserção deste conceito em

1934, gradualmente aceitou-se que microrganismos podem ter um papel significativo na corrosão.

### 3.3.

#### Custos da CIM

A corrosão induzida por microrganismos (CIM) é responsável por grande parcela das falhas ocasionadas por corrosão. Plantas industriais contêm vários sistemas susceptíveis a apresentar problemas de biocorrosão e bioincrustação. Os sistemas cujo risco é mais frequente são: sistemas abertos ou fechados de resfriamento, linhas de injeção de água, tanques de armazenamento, sistemas de tratamento de águas residuais, sistemas de filtração, diferentes tipos de tubulações, membranas de osmose reversa e sistemas de distribuição de água potável. (AL-DARBI; AGHA; ISLAM, 2005)

A Tabela 1 apresenta as indústrias e suas respectivas áreas susceptíveis a CIM.

Tabela 1 - Indústrias afetadas pelo CIM. Fonte: (JAVAHERDASHTI, 1999)

<i>Indústrias</i>	<i>Áreas</i>
<i>Indústria de processamento químico</i>	Tanques de aço inoxidável, tubulações e juntas flangeadas, particularmente em áreas soldadas após teste hidrostático com uso de água não tratada (fluvial ou freática). Sistemas de Combate a Incêndio
<i>Geração de energia nuclear</i>	Tubulação e tanques de aço carbono e inoxidável; tubulação de refrigeração de níquel, cobre, inox, latão, bronze e alumínio, especialmente durante o teste hidrostático construção e períodos de interrupção. Sistemas de Combate a Incêndio
<i>Petróleo e gás onshore e offshore</i>	Sistemas de escoamento de água: sistemas de tratamento de petróleo e gás, especialmente nos ambientes acidificados devido a sulfetos por bactérias redutoras de sulfato (BRS); Sistemas de Combate a Incêndio
<i>Tratamento de água</i>	Trocadores de calor e tubulações
<i>Aviação</i>	Tanques laterais integrais em alumínio e tanques de armazenamento de combustível
<i>Metal mecânica</i>	Aumento do desgaste da quebra de óleos de usinagem e emulsões

Ainda devem ser consideradas as interações de biofilmes no mecanismo de corrosão relacionado à fragilização pelo hidrogênio de materiais e corrosão fadiga, estando ambos dentre as principais causas de falhas em indústrias tais como as de óleo e gás (VIDELA; HERRERA, 2009).

Estudo realizado nos EUA em 2001, identificou um custo direto anual devido a corrosão de U\$ 276 bilhões (NACE, 2011). Estima-se que as perdas diretas devido a esta forma de corrosão sugeridas seriam de cerca de U\$30-50 bilhões por ano (JAVAHERDASHTI, 1999).

As perdas na indústria de petróleo e gás também são substanciais; Jack et al. (1992 *apud* BEECH & GAYLARDE, 1999) estimou que 34% dos danos causados pela corrosão experimentado por uma companhia óleo está associado a CIM. É de conhecimento que 40% da corrosão de tubos para a indústria do petróleo é atribuída à corrosão microbiológica, causando prejuízos da ordem de US \$ 100 milhões na produção, transporte e armazenamento de petróleo a cada ano em os EUA (MOURA, PONTUAL, PAIVA, E COELHO, 2013)

A perda industrial anual na Austrália relacionada à CIM, por exemplo, é estimada em \$ 5 bilhões de dólares. A CIM causou uma redução de vida útil de linhas na região oeste da Austrália dos vinte anos projetados para menos de três anos (JAVAHERDASHTI, 2008).

Javaherdashti (2011) apresentou estudos onde a CIM resulta em cerca de 10 a 20% das falhas ocasionadas por corrosão. Considerando que no Brasil o custo direto com corrosão é por volta de 3,5% PIB (GENTIL, 2011), o custo com a CIM pode ser estimado em U\$12 bilhões anuais.

Os custos de reposição para rede de gás biocorroída no Reino Unido foram relatados em cerca de £\$ 250 milhões por ano. Muitas vezes, as perdas financeiras devido a danos de equipamentos devido a biocorrosão são resultantes da ação combinada de bioincrustação e CIM (BEECH & GAYLARDE, 1999)

Resultados deste tipo de corrosão têm graves consequências econômicas e aproximadamente 70% da corrosão nas linhas de transmissão de gás são devidos a problemas causados por microrganismos (GU, 2012)

Cabe ainda mencionar que esta é a principal causa de falha de tubulações enterradas (15-30% das falhas). Há 60 anos atrás foi realizada uma estimativa de perda para tubulações enterradas entre 0,5 e 2,0 milhões de dólares por ano, e mais recentemente (2008) estima-se essa perda, para a

indústria de petróleo e gás, em valores acima de 100 milhões de dólares (JAVAHERDASHTI, 2008). Assim sendo a CIM uma questão de alta prioridade, no que se refere a sua prevenção, e, por isso seu estudo e compreensão dos fenômenos envolvidos são tão importantes.

### 3.4.

#### **CIM na indústria do petróleo**

A primeira identificação de efeitos adversos de microrganismos em ambientes de produção de petróleo ocorreu em 1950 durante as injeções de água em reservatórios maduros (ZDENKO AUGUSTINOVIC; AL, 2012).

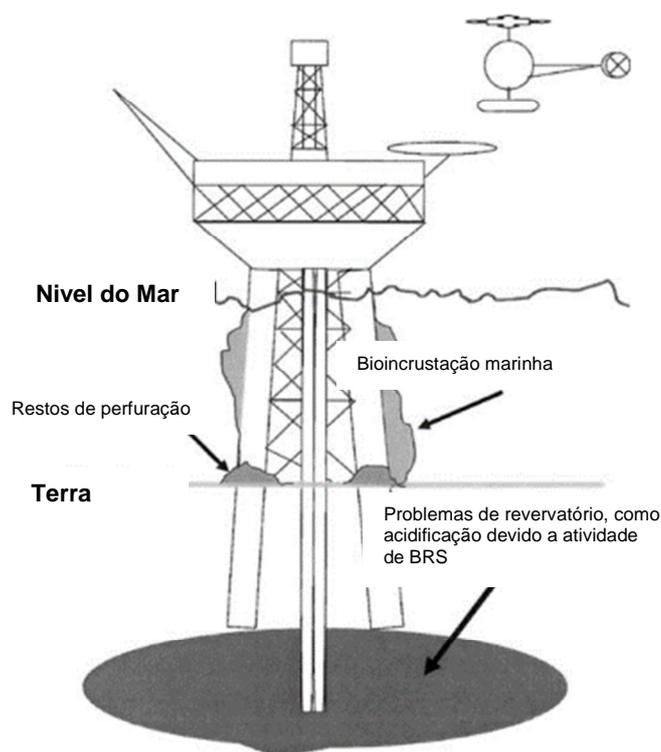
Visando manter a pressão dos reservatórios de petróleo, é comum a injeção de água do mar em sistemas de produção offshore. Neste processo, água do mar é retirada de locais próximos à plataforma, desareada para prevenir a corrosão pelo oxigênio, tratada, filtrada e injetada para manter a pressão do reservatório. O ambiente resultante favorece o crescimento bacteriano, em particular o crescimento de bactérias redutoras de sulfato. Isto ocorre porque oferece condições anaeróbicas com sulfato e nutrientes, bem como um substrato metálico para a adesão bacteriana (ARAUJO-JORGE; COUTINHO; AGUIAR, 1992). As bactérias produzem polissacarídeos de alto peso molecular, os exopolímeros, que se depositam na superfície do substrato e, com o crescimento contínuo, diminuem a efetividade do processo de injeção de água no deslocamento do petróleo.

A acidificação (“souring”) de reservatório foi descoberta depois da água do mar ser injetada em campo durante a recuperação secundária. O crescimento de bactérias redutoras de sulfato (BRS), que podem ser de origem externa ou introduzida com a injeção de água, ocasiona aumento da presença de  $H_2S$ , visto que este gás pode ser oriundo de reações metabólicas realizadas por este grupo bacteriano (HALIM; WATKIN; GUBNER, 2012). O gás sulfídrico é um gás tóxico e corrosivo que é responsável por uma série de danos ambientais e prejuízos econômicos, incluindo aqueles devido à corrosão induzida microbiologicamente

(CIM), acidificação de reservatórios e, conseqüentemente, à baixa produção de óleo (LAVANIA et al., 2011), sendo este, portanto, o problemas mais significativo da biocorrosão na indústria do petróleo, mas não o único.

Ao longo da produção e armazenamento do petróleo há diversos pontos onde a CIM se manifesta, na perfuração, no processo de recuperação primária e secundária, na separação em frações de petróleo, e no transporte e armazenagem (ARAUJO-JORGE; COUTINHO; AGUIAR, 1992). Javaherdashti (2008), relata que tem sido sugerido que estes microrganismos podem desempenhar um papel na biogênese de hidrocarbonetos de petróleo.

A Figura 1 apresenta locais e formas em que a CIM se apresenta na área offshore



**Figura 1 – Alguns locais vulneráveis a CIM em plataformas offshore. Fonte: (JAVAHERDASHTI, 2008).**

Em sistemas parcialmente fechados, como tanques de armazenamento e pilares de concreto em plataformas offshore, o  $H_2S$  gasoso é algumas vezes produzido em quantidades consideráveis, apresentando um sério risco para trabalhadores da indústria do petróleo (ARAUJO-JORGE; COUTINHO; AGUIAR, 1992).

Em refinarias, BRS podem ser encontradas principalmente em lugares como:

- pontos de estagnação em tubulações;
- sob incrustações ou depósitos em linhas de baixa velocidade de fluxo, tanques de lavagem, de armazenamento de petróleo e de água, e separadores;
- sob a lama ou na lama, na parte inferior de poços;
- filtros, de areia e cascalho particularmente
- na interface óleo-água de separadores, tratadores a óleo e tanques de armazenamento de petróleo;
- na área externa de tubulações enterradas. (JAVAHERDASHTI, 1999)

Durante os últimos anos, foram observados por Xu et al. (2006) vários casos de corrosão causada por bactérias no sistema de água de resfriamento de refinarias de petróleo, nos quais os grupos de bactérias redutoras de sulfato (BRS) e bactérias ferro-oxidantes foram os principais encontrados em tubérculos de corrosão. A CIM ocasionou piora da qualidade da água, entupimento de equipamentos, furos em tubulações e altas taxas de corrosão, resultado de grave corrosão localizada do aço carbono (XU et al., 2006).

Efeitos deletérios adicionais associados à presença de microrganismos, como produção de metabólitos que afetam adversamente as características de proteção desses filmes inorgânicos, ataque seletivo em áreas soldadas (pelo oxidante de ferro *Gallionella*), o consumo de inibidores de corrosão e degradação de revestimentos de proteção, também devem ser considerados (Videla, 2000).

No entanto, deve ser ressaltado que a presença de microrganismos pode ser benéfica em certas situações pois certos consórcios de bactérias têm ação inibidora de corrosão.

### 3.5.

#### Biofilme

As bactérias em suspensão, ditas bactérias planctônicas, podem colonizar superfícies de uma vasta gama de materiais e formar um biofilme com a densidade entre  $10^7$  e  $10^8$  células/cm<sup>2</sup> dentro de cerca de oito horas (GU, 2012). O biofilme pode ser composto por uma única espécie ou por múltiplas espécies (PENDYALA, J. 1996).

O biofilme é constituído de uma matriz polimérica de aspecto gelatinoso, aderida à uma superfície sólida, quase sempre imersa em meio líquido, constituída essencialmente por: microrganismos, pelas substâncias poliméricas extracelulares - exopolímeros (EPS) que estes excretam e por água. Sua formação é afetada por parâmetros tais como tempo de exposição, regime de escoamento, concentração de oxigênio dissolvido, nutrientes, temperatura, pH, características superficiais, dentre outros (TOTEMEIER, T; GALE,W; SMITHELLS, C;TERRY C, 2003).

As bactérias produzem grandes quantidades de exopolímeros (EPS) que formam uma estrutura de gel tridimensional, altamente hidratada e geralmente carregada na matriz do biofilme, na qual os microrganismos estão envolvidos e parcialmente imobilizados. Os EPS criam um microambiente para células sésseis que é condicionado pela natureza físico-química de sua matriz (CHRISWTENSEN E CHARACKLIS, 1990). Estes exopolímeros são ácidos e podem conter grupos funcionais capazes de se ligar a íons metálicos (GU, 2012). Polissacarídeos têm sido apontados como os componentes mais abundantes de EPS.

A adesão de bactérias a uma superfície pode ser completada em alguns segundos até alguns minutos. Superfícies de materiais com diferentes propriedades físicas e químicas dão origem a resultados drasticamente diferentes de adesão bacteriana. (GU, 2012). A duração da fase inicial de adesão à superfície vai depender de vários fatores como a natureza do substrato, a carga de superfície, a natureza e a concentração de nutrientes, dentre outros (APILFINEZ; GUTIDRREZ; DFAZ, 1998)

A topografia e a rugosidade da superfície são dois dos fatores mais importantes que afetam a adesão celular. Superfícies ásperas fornecem mais

nichos para microrganismos se aderirem, e a densidade do biofilme é assim aumentada. Tais superfícies criam zonas de baixa tensão de cisalhamento onde as bactérias aderidas estão protegidas contra as forças que poderiam removê-las (ALNNASOURI et al., 2011; PAGNIN, 2003) Desta forma, biofilmes tendem a ser mais densos em ambientes caracterizados por alto cisalhamento laminar ou turbulento (por exemplo, oleodutos) e menos denso em ambientes quiescentes (por exemplo, paredes do tanque) (PASSMAN, 2013).

O processo de formação do biofilme pode ser explicado por cinco estágios subsequentes:

### 1- Primeiro Estágio

Ocorre a formação de um "filme condicionador" por EPS que se transferem do líquido para a superfície (JAVAHERDASHTI, 2008), neutralizando a energia livre e a carga de superfície a qual pode impedir a aproximação das células bacterianas a uma distância ideal para iniciar o processo de adesão (MOTA, 2003).

### 2- Segundo estágio

Ao se aproximarem da superfície, as bactérias planctônicas são aprisionadas na camada limite, uma zona de pouca interferência, onde a velocidade do fluxo cai a zero (Figura 2). A aderência inicialmente é reversível, porém, com excreção de produtos de matriz extracelular - EPS, ocorre a ancoragem das células à superfície de uma forma geralmente irreversível (JAVAHERDASHTI, 2008).

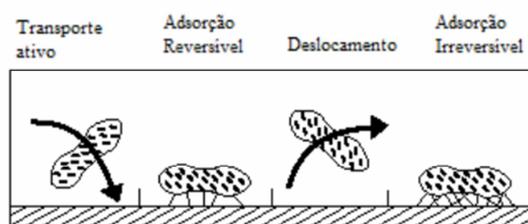


Figura 2 - Esquema representativo das etapas de adesão de bactérias a um substrato sólido. Adaptado de <http://www.edstrom.com>.

### 3- Terceiro estágio

Neste estágio ocorre amplo crescimento do biofilme pela replicação de diferentes espécies de bactérias sésseis sobre a superfície do metal estabelecendo microcolônias. Neste estágio há ampla disponibilidade de

nutrientes. Os EPS produzidos aumentam de forma considerável o volume das trocas iônicas na superfície, imobilizam moléculas nutrientes e aprisionam outros microrganismos através de interações eletrostáticas e contenção física (JAVAHERDASHTI, 2008).

#### 4- Quarto estágio

Ocorre o crescimento das microcolônias e o estabelecimento da relação entre elas na superfície. Nesta fase, o biofilme aumenta em espessura e as condições em seu interior são alteradas. As células exteriores começam a consumir o nutriente disponível mais rapidamente do que as células localizadas mais profundamente no biofilme, de modo que a taxa de atividade e crescimento desta última fase são consideravelmente reduzidas (JAVAHERDASHTI, 2008).

#### 5- Quinto estágio

Desprendimento de porções do biofilme já espesso. Ocorre a limitação do crescimento do biofilme e recolonização de áreas adjacentes e expostas da superfície por bactérias planctônicas ou por bactérias sésseis (JAVAHERDASHTI, 2008).

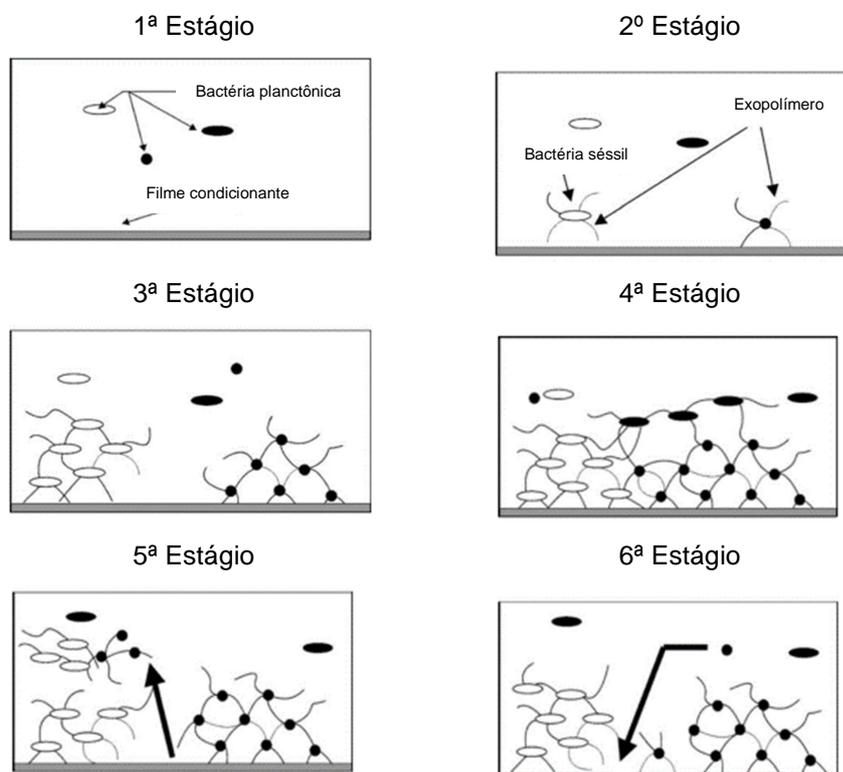


Figura 3 - Estágios de desenvolvimento do biofilme. Fonte: (JAVAHERDASHTI, 2008).

O comportamento de um biofilme ao longo do tempo, pode ser apresentado pelo gráfico na Figura 4, onde há inicialmente a fase *lag*, correspondente à fase de adaptação das bactérias ao meio, e posteriormente a fase *log*, na qual há o crescimento logarítmico das bactérias devido à ampla quantidade de nutrientes. Em seguida é atingida uma fase estacionária e após esta uma fase de declínio devido à redução dos nutrientes disponíveis.

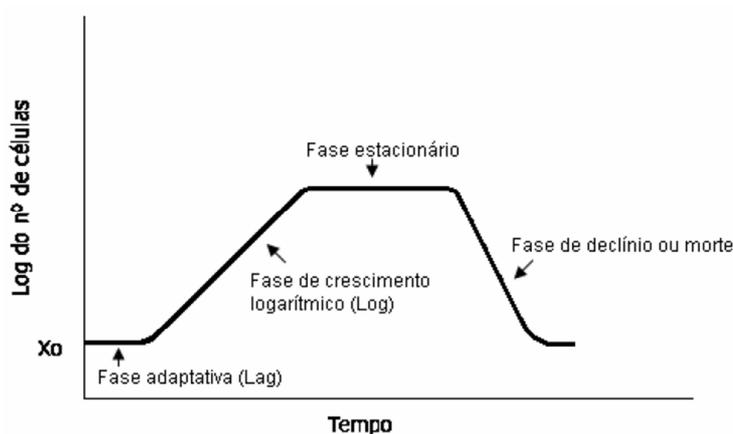


Figura 4 - Curva de crescimento bacteriano Fonte :(MOTA, 2003).

A morfologia dos biofilmes apresenta algumas estruturas cônicas simples e outras em forma de cogumelo. Os aglomerados celulares apresentam interstícios, formando “canais”, que são mais permeáveis e contêm uma matriz celular menos densa. Estes canais formam uma rede que atravessa o biofilme e permite o acesso do fluido à superfície do substrato (PENDYALA, 1996). Nestes canais há também a circulação de nutrientes e íons entre micro colônias.

As células microbianas em diferentes regiões de um biofilme exibem diferentes padrões de expressão genética (Davies et al, 1998). A formação de biofilmes é uma estratégia bacteriana universal para sobrevivência e posicionamento favorável em relação aos nutrientes disponíveis (Costerton et al, 1987). Constitui também uma forma protegida de crescimento que permite a sobrevivência das bactérias em ambientes hostis.

### 3.5.1.

#### **Efeito do biofilme no processo corrosivo**

Os mecanismos pelos quais o biofilme pode aumentar a velocidade da reação de corrosão são diversos e geralmente ocorrem simultaneamente.

Os biofilmes em superfícies metálicas produzem um ambiente na interface metal/biofilme que é radicalmente diferente da composição do meio em termos de pH, o oxigênio dissolvido, espécies orgânicas e inorgânicas. Uma vez que o biofilme tende a criar condições de superfície não uniforme, um ataque localizado pode começar em alguns pontos na superfície o que conduz à corrosão localizada, geralmente sob a forma de pites (AL-DARBI; AGHA; ISLAM, 2005).

A presença física de um biofilme atua como uma barreira de difusão que retarda o movimento de espécies. Isto pode levar à concentração de íons agressivos na interface facilitando a dissolução do filme passivo (MACHUCA et al., 2013).

Heterogeneidades no biofilme causam gradientes locais e aumento dos sítios ativos onde os processos de corrosão ocorrem devido ao isolamento de zonas difusionais sobre a superfície eletronicamente heterogênea do aço carbono (CASTANEDA; BENETTON, 2008).

É sabido que a difusão de espécies químicas diminui com o aumento da espessura do biofilme, porque elas são ativamente consumidas pelas bactérias nas camadas superiores do biofilme. Isto explica como microrganismos anaeróbios estritos podem crescer em biofilmes desenvolvidos em condições aeróbicas. Assim, pode-se esperar que a diversidade bacteriana metabólica em biofilmes será mais favorecida na presença de oxigênio do que sob condições anaeróbicas (MACHUCA et al., 2013).

A formação de gradientes de pH no biofilme pode induzir a precipitação de sais de cálcio e de magnésio na superfície do metal, influenciando os processos de corrosão bióticos e abióticos em áreas localizadas (VIDELA, 1995).

O biofilme pode produzir diferentes produtos de corrosão em termos de estrutura, arquitetura, e da cinética de corrosão do substrato (CASTANEDA; BENETTON, 2008).

No caso de biofilmes com presença de BRS, um filme de sulfeto de ferro é formado. Este filme é de natureza frágil conforme apresentado na Figura 5 (JAVAHERDASHTI, 2008). Observa-se nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) a formação de áreas fissuradas, onde células de aeração diferencial são formadas.

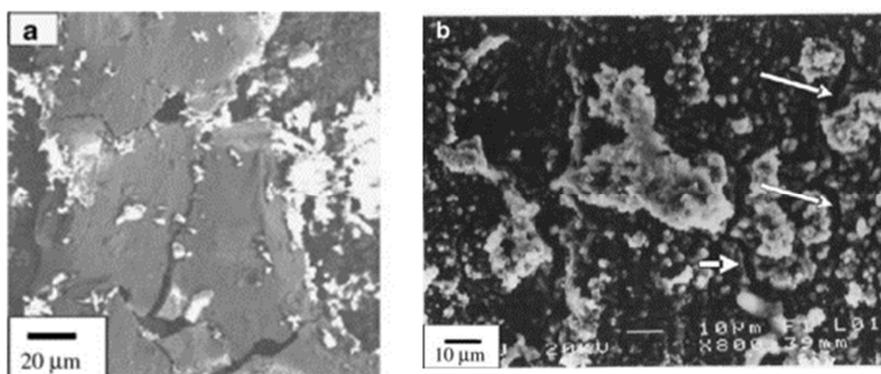


Figura 5 – a) MEV de produto de corrosão fissurado (provavelmente FeS) que havia sido formado em eletrodo de aço carbono exposto a um ambiente puro de BRS após a remoção do biofilme. b) MEV de outro tipo de aço carbono após exposição à cultura de BRS. Trincas foram identificadas em ambas as imagens. Fonte: (JAVARHERDASHTI, 2008)

O desenvolvimento do biofilme promove mudanças nas propriedades eletroquímicas que ocorrem na interface metal-biofilme. É sabido que a corrosão por pite somente ocorre num dado meio em potenciais de eletrodo iguais ou superiores a um determinado potencial, conhecido como potencial de pite ( $E_p$ ) apresentado na Figura 6 (WOLYNEC, 2003).

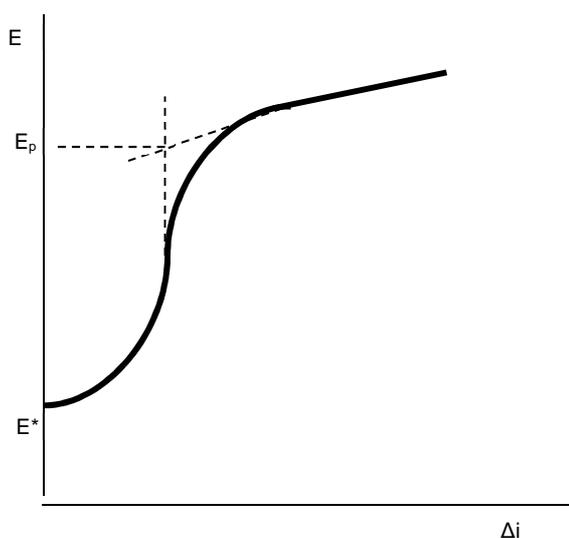


Figura 6 - Curva de polarização esquemática para determinação de potencial de pite.

O biofilme devido a sua presença altera o potencial da superfície metálica em contato com o meio, ocorrendo o enobrecimento do potencial, com aumento do potencial para um valor próximo ao potencial de pite tornando o material mais propenso a falha prematura por corrosão localizada (JAVAHERDASHTI, 2011). Videla, (1996) relata que enobrecimento envolve uma mudança na reação catódica, causada pela atividade microbiana dentro dos biofilmes.

O enriquecimento dos íons de cloreto na interface, na presença de um biofilme pode levar à diminuição do potencial de corrosão ou o do potencial repassivação do material, e conseqüentemente a um aumento na probabilidade de corrosão localizada (MACHUCA et al., 2013).

### **3.6.**

#### **Bactérias**

As bactérias são seres unicelulares e que apresentam parede celular rígida e sem núcleo. Podem apresentar diferentes formas: bacilos, vibrios, esférica ou espiral. Apresentam dimensão entre 0,2 e 5  $\mu\text{m}$  de largura por 1 a 10  $\mu\text{m}$  de comprimento, embora alguns filamentos possam apresentar dezenas de micrômetros.

O metabolismo bacteriano compreende dois processos simultâneos conhecidos como desassimilação e assimilação. Na desassimilação ou catabolismo ocorrem reações de oxidação e redução que fornecem energia ao organismo, e na assimilação ou anabolismo todas as reações que utilizam a energia produzida no catabolismo são utilizadas para sintetizar novo material celular.

As bactérias podem ser classificadas de acordo com o uso do oxigênio nas reações metabólicas, sendo divididas em aeróbias estritas (utilizam oxigênio), anaeróbias estritas (desenvolvem em meios sem oxigênio), facultativas (podem utilizar ou não o oxigênio) e microaerófilas (sobrevivem em meios com baixas concentrações de oxigênio).

As bactérias são encontradas em ampla gama de temperaturas, e de acordo com a faixa de temperatura na qual sobrevivem, são classificadas como: psicrófilas, entre 0°C e 25°C; mesófilas, entre 15°C e 45°C; e termófilas, entre 45°C e 75°C.

É importante mencionar que muitas espécies de microrganismos produzem metabólitos agressivos ou corrosivos ao metal, porém, a presença desses microrganismos na superfície de um metal corroído não é evidência suficiente para indicar sua contribuição no processo de corrosão (GHASSEM E ADIBI, 1995; LITTLE et al, 1997). A maior diversidade em biofilmes não parece indicar maior agressividade do biofilme para a corrosão localizada (MACHUCA et al., 2013). Não é possível relacionar diretamente o número de microrganismos detectados em um biofilme de uma região corroída à extensão da corrosão, pois se deve levar em consideração o estado metabólico dos microrganismos (LITTLE E WAGNER, 1997 apud MOTA, 2003).

A biocorrosão em qualquer sistema é raramente ligada a uma única espécie bacteriana ou a um único mecanismo corrosivo. Tanto os efeitos agressivos quanto os inibitórios que uma população bacteriana exerce nas reações de corrosão se devem tipicamente às interações biofilme e produto de corrosão na superfície do metal. Bactérias associadas a metais corroídos têm sido frequentemente agrupadas pela sua demanda metabólica por diferentes substratos aceptores de elétrons (MOTA, 2003).

As espécies de microrganismos predominantes num substrato de aço carbono são bactérias redutoras de sulfato (BRS), bactérias oxidantes do enxofre, bactérias oxi-redutoras do ferro, bactérias oxidantes do manganês e bactérias produtoras de ácidos (BPA) (AL-SALEH et al., 2011; JAVAHERDASHTI, 1999).

A Figura 7 apresenta as principais reações metabólicas ocorridas em um biofilme.

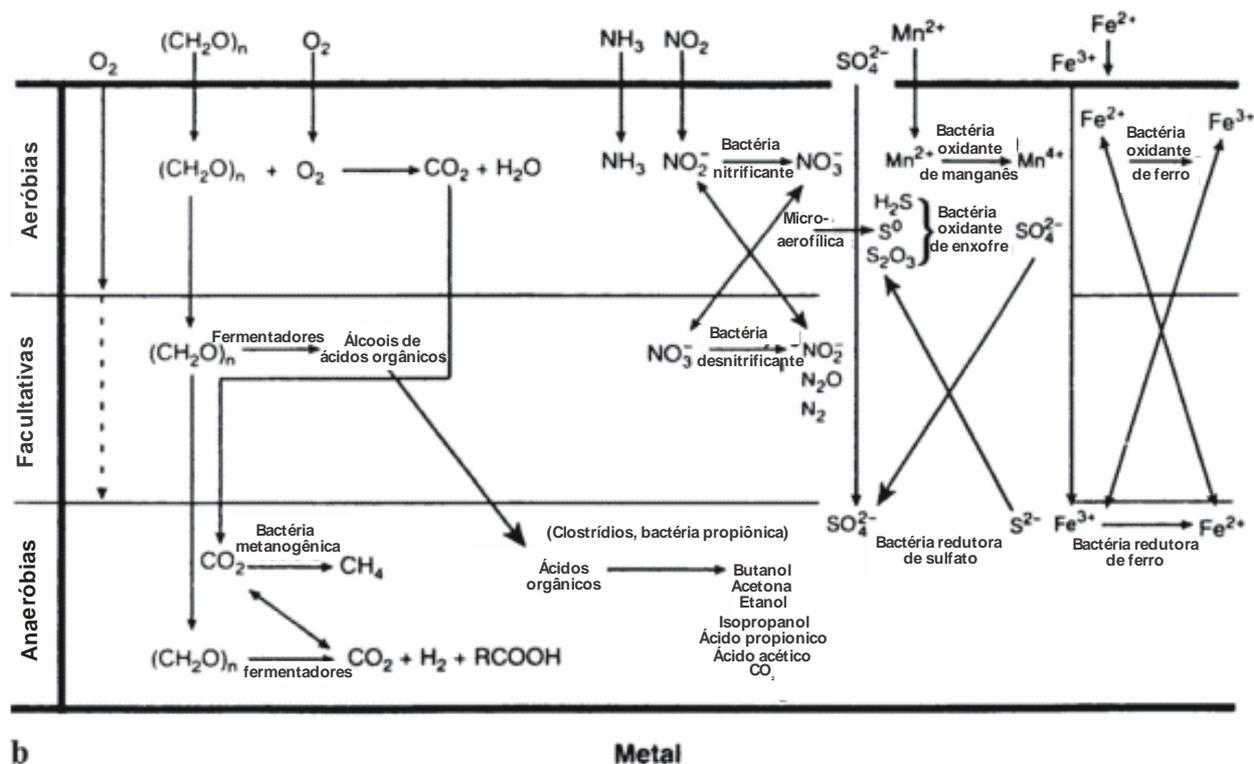


Figura 7 - Ambiente de um típico biofilme aquático. Fonte: (JAVAHERDASHTI, 2008).

Estes organismos coexistem em uma matriz de biofilme na superfície metálica, funcionando como um consórcio de uma maneira complexa e coordenada (AL-SALEH et al., 2011).

Como mencionado previamente, este estudo busca avaliar um consórcio de bactérias, dentre as principais encontradas em um substrato metálico de aço carbono, formado pelas BRS, BPA e BPF, que serão apresentadas a seguir.

### 3.6.1.

#### **Bactéria redutora de sulfato**

Bactérias redutoras de sulfato (BRS) são um grupo taxonomicamente diverso de bactérias heterotróficas e mixotróficas (LITTLE BJ, RAY RI, 2000 *apud* JAVAHERDASHTI, 2011). São anaeróbias, utilizam sulfato como um aceptor terminal de elétrons e produzem sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) como um subproduto metabólico (ALABBAS et al., 2013). As BRS podem crescer numa gama de pH de 4,0 a 9,5 e tolerar a pressão até 500 atm (JAVAHERDASHTI, 2008), existindo na faixa de temperatura de 25 e 60°C (ALABBAS et al., 2013).

Há cerca de 18 gêneros de bactérias redutoras de sulfato disassimilatórias reconhecidas. Eles são divididos em dois grupos fisiológicos: um grupo utiliza lactato, piruvato, ou etanol como fonte de carbono e energia e reduz sulfato a sulfeto (*Desulfovibrio*, *Desulfomonas*, *Desulfotomaculum*, e *Desulfobulbus*), outro grupo oxida ácidos graxos, especialmente etilo, e reduz sulfato para sulfeto (*Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina* e *Desulfonema*) (GU, 2012).

Deve ser ressaltado que há controvérsia quanto às BRS serem anaeróbicas estritas; ou anaeróbicas facultativas. Cypionka et al. (1985) citado por (BAUMGARTNER et al., 2006) demonstraram que BRS são capazes de sobreviver a períodos aeróbicos longos e manter a sua capacidade de redução do sulfato. Posteriormente, comprovaram a capacidade destas bactérias de reduzir o oxigênio e nitrato em energia em processos aeróbicos (DILLING E CYPIONKA, 1990; DANNENBURG et al, 1992 *apud* (BAUMGARTNER et al., 2006)).

É possível explicar tal fato devido a haver evidências isotópicas indicando que a redução do sulfato evoluiu pelo menos 3,7 G anos atrás (SHEN et al, 2001; SHEN E BUICK, 2004), bem antes da evolução da fotossíntese aeróbica e cianobactérias. As BRS já haviam evoluído em grupos diversos antes de serem necessárias adaptações devido ao oxigênio atmosférico (FOURNIER et al., 2004 *apud* (BAUMGARTNER et al., 2006)), levando a apresentar estirpes com adaptações evolutivas diferenciadas para o oxigênio.

Esta bactéria é geralmente encontrada em consórcios de bactérias, em co-cultura com bactérias aeróbicas e/ou facultativas. Neste consórcio, com o

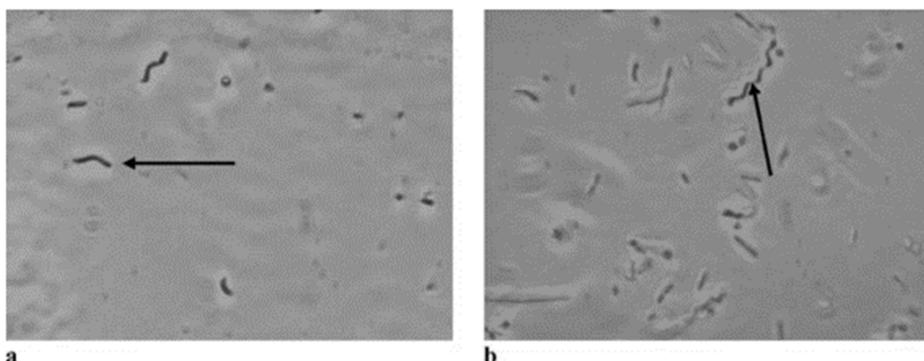
desenvolvimento do biofilme, são formados micro nichos anaeróbicos onde as BRS se desenvolvem (BAUMGARTNER et al., 2006).

Dois tipos de enzimas têm amplo papel no processo metabólico das BRS:

a) Hidrogenase - permite o uso do hidrogênio como doador de elétrons na cadeia de reações levando à redução do sulfato. Apresenta relação direta com o mecanismo de biocorrosão das BRS.

b) APS redutase - primeira enzima na cascata da redução do sulfato que catalisa a redução da adenosina-5-fosfosulfato (a forma fosforilada do sulfato que é formada quando ATP reage com sulfato) ao sulfeto. Esta enzima é a que determina se a BRS está presente, sendo um marcador específico para detecção (ARAUJO-JORGE; COUTINHO; AGUIAR, 1992).

Sua morfologia pode variar de vibrio a espiral, porém destacam-se as bactérias da família *Desulfovibrio*, que podem ser reconhecidas a partir de sua forma característica vibrio. A Figura 8 mostra duas morfologias de BRS ((JAVAHERDASHTI, 2011)).



**Figura 8 – Imagens de MEV apresentando a morfologias de BRS encontradas em cultura mista. Seta indicam a forma a- vibrio b- espiral. Fonte: (Javaherdashti 2010)**

Pesquisa realizada por Javaherdashti (1999) demonstra que estas bactérias têm a habilidade de reduzir em tamanho como uma estratégia de sobrevivência durante a estarvação nutricional. Tal característica indica que existe a possibilidade de não detecção em procedimentos utilizados rotineiramente para monitoramento e de se tornarem menos susceptíveis ao meio apresentando sensibilidade diferenciada para biocidas.

BRS contribuem majoritariamente para o sistema matricial microbiano. Estudos indicam que podem ser responsáveis por até 80% da oxidação do carbono em sedimentos marinhos (CANFIELD et al, 1993 apud BAUMGARTNER

et al. 2006). Processos metabólicos microbianos podem promover a precipitação e a dissolução de carbonato de cálcio. Esses processos, por sua vez, influenciam a litificação e a preservação da matriz microbiana (BAUMGARTNER et al., 2006). Cianobactérias e BRS são consideradas promotoras da precipitação de carbonato de cálcio pelo aumento da quantidade (ou disponibilidade) de íons de carbonato em solução. BRS alteram o pH (e, assim, a alcalinidade) através do consumo de sulfato e da produção de sulfeto, o que aumenta a alcalinidade, ou seja, a concentração de carbonato durante a decomposição da matéria orgânica (BAUMGARTNER et al., 2006).

O principal produto de corrosão quando o aço é exposto aos ambientes contendo BRS é o sulfeto de ferro. Conforme as condições do biofilme, diferentes formas cristalinas e propriedades físicas de filme são apresentadas. Películas de sulfeto de ferro formados na ausência de oxigênio são geralmente instáveis e sofrem colapso devido à disposição física da camada, levando a formação de células de corrosão entre o sulfeto de ferro (cátodo) e a superfície de aço exposto (ânodo) (CASTANEDA; BENETTON, 2008).

Estudo realizado em sistemas de recuperação secundária de petróleo por Rometo et al (2005) indicam que a morfologia do ataque de aços carbono devido a ação de BRS é caracterizada por pites redondos em cadeias ou grupos (XU et al., 2006).

Mehanna et al. (2009) avaliou imagens de microscopia de epifluorescência registradas após realização de curvas de potencial de pite. Foi demonstrado que pites profundos são formados predominantemente em zonas onde o biofilme é denso, enquanto as zonas livres de pites a adesão microbiana se apresenta apenas dispersa, indicando que: bactérias colonizam preferencialmente as áreas que são as mais sensíveis a ataques corrosivos, ou a presença de um biofilme localmente denso cria uma área catódica que promove a corrosão nas suas proximidades. Seja qual for a hipótese, a deposição microbiana mais intensa e zonas contendo pites, apresentam boa correlação local.

### 3.6.1.1.

#### Mecanismos de corrosão da bactéria redutora de sulfato

BRS têm grande importância na biocorrosão, sendo o grupo bacteriano relacionado à CIM mais estudado. No entanto, até o momento não houve a determinação de um mecanismo único de corrosão ocasionado pela ação das bactérias redutoras de sulfato. Além disso, deve ser destacado o mecanismo de despolarização catódica (ZHANG; WEN; CAO, 2011).

O mecanismo de despolarização catódica foi proposto por Kuhr e Vlug (1934), onde as bactérias utilizariam o hidrogênio catódico através do consumo pela hidrogenase, catalisando a ativação reversível de hidrogênio (JAVAHERDASHTI, 2008).

Em condições anaeróbicas, a reação catódica de corrosão é a evolução de hidrogênio através da dissociação da água, onde os íons de hidrogênio produzido encontram-se adsorvidos sobre a superfície metálica, sendo posteriormente consumidos pelo processo metabólico. A Figura 9 e a Figura 10 resumem esquematicamente a teoria clássica.

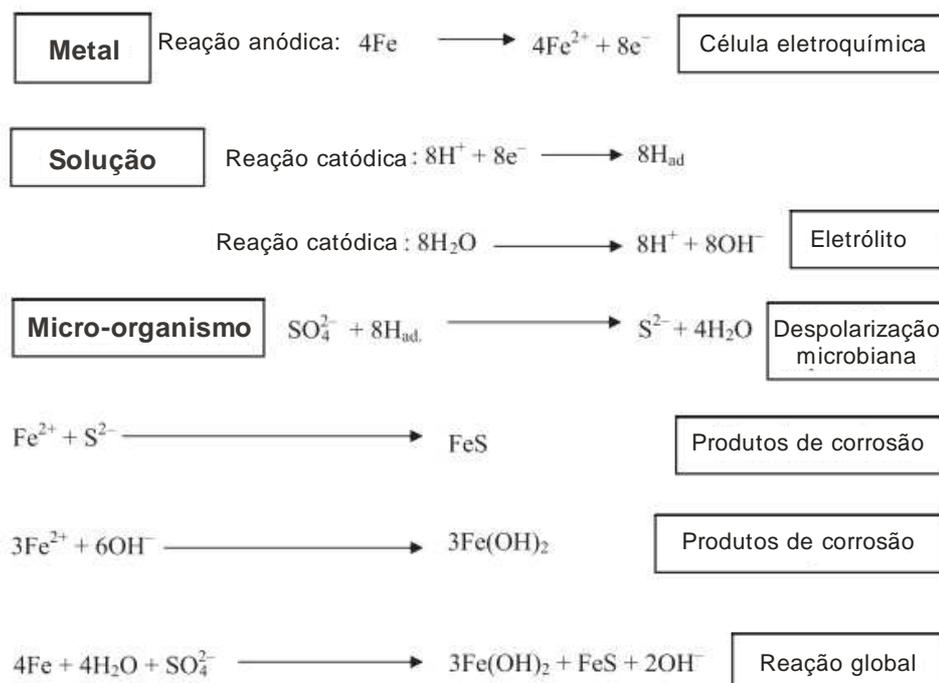


Figura 9 - Reações presentes no mecanismo de despolarização catódica. Fonte: (JAVAHERDASHTI, 2008).

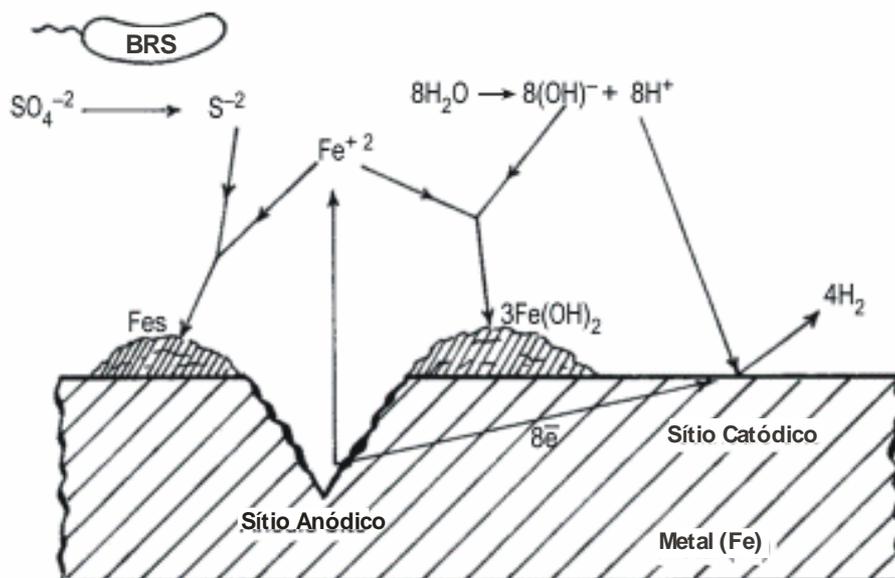
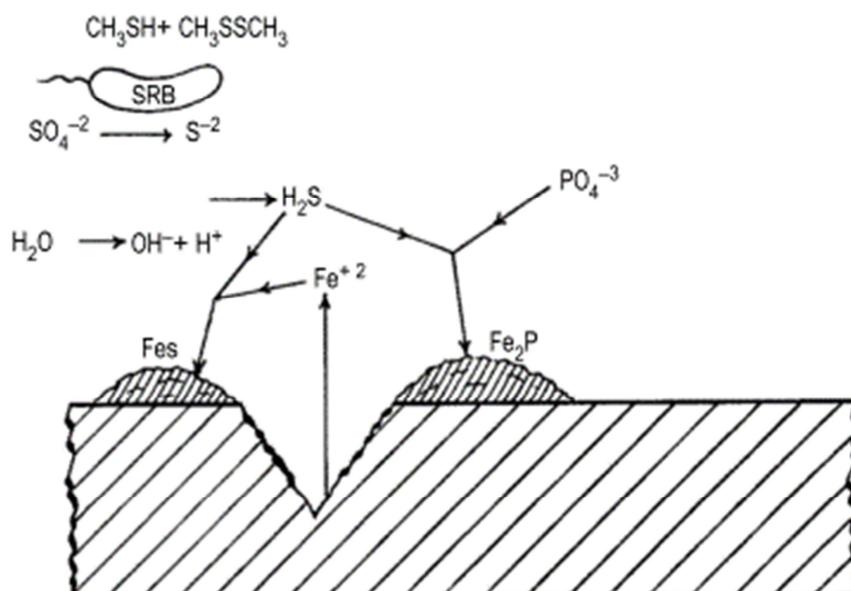


Figura 10 - Diagrama esquemático do mecanismo de despolarização catódica. Fonte: (JAVAHERDASHTI, 1999).

Embora a teoria da despolarização catódica seja amplamente considerada, existem contradições se comparada com o que ocorre na prática. Por exemplo, de acordo com esta teoria, a proporção de ferro corroído, transformado em sulfeto de ferro deveria ser de 4:1 (Fe/FeS), mas na prática, a proporção observada é cerca de 0,9:1. Devido a este fato, novas teorias, ditas como alternativas, foram propostas (JAVAHERDASHTI, 1999).

Uma destas teorias alternativas é a consideração de que a corrosão é causada por um composto de fósforo volátil altamente ativo, que reage com o ferro para formar fosfeto de ferro. Em outras palavras, uma camada de sulfeto de ferro (FeS) é formada sobre a superfície do ferro devido à ação das BRS, que coíbe a reação de corrosão, porém, se de alguma forma a formação da película é impedida, ou se o filme instável de FeS se quebra, um composto de fósforo volátil, produzido pela ação do H<sub>2</sub>S sobre compostos de fósforo, irá provocar a corrosão do ferro produzindo ferro fosforado como um produto de corrosão. Um diagrama esquemático deste fenômeno foi apresentado por Javaherdashti (1999) (Figura 11).



**Figura 11 - Diagrama esquemático do mecanismo de corrosão pelo composto volátil altamente reativo de fósforo. Fonte: (JAVAHERDASHTI, 1999)**

Outra consideração diz respeito ao papel da camada de sulfeto de ferro, o qual forma uma camada espessa e porosa, pouco protetora. Evidências em estudos por Lewandowski et al. (1997, 2002), Videla et al. (1983), e Hoar Stockbridge (1960) permitiram sugerir que a precipitação de determinados tipos de sulfetos de ferro sobre a superfície do metal proporcionam, em um processo de despolarização catódica, a aceleração da corrosão do aço durante medidas de potencial de circuito aberto (STAROSVETSKY et al., 2010).

Pesquisas recentes vêm buscando comprovar a transferência eletrônica direta entre superfícies de metais e microrganismos, como por exemplo de BRS isoladas de biofilmes naturais (MEHANNA et al., 2009; YU et al., 2013). Experimentos demonstraram que, em um meio com baixa concentração de íons doadores de elétrons, as BRS podem extrair elétrons de aço, causando um rápido aumento de potencial, o que aumenta drasticamente o risco de corrosão localizada (MEHANNA et al., 2009). Estes resultados sugerem que as BRS desempenham papel-chave no enobrecimento do potencial de corrosão e, assim, na aceleração da taxa de corrosão. Além disso, indicam que as BRS basicamente catalisam as reações catódicas de corrosão (YU et al., 2013).

### 3.6.2.

#### **Bactéria precipitante do ferro**

As bactérias precipitantes do ferro têm como característica oxidar o ferro, sendo capazes de depositar hidróxidos de ferro extracelularmente a uma taxa centenas de vezes maior do que o processo abiótico (EHRlich, 1996 e CULLIMOR, 1999 apud STAROSVETSKY et al., 2008). Conseqüentemente, as BPF estão entre os microrganismos mais perigosos do ponto de vista de biocorrosão e de bioincrustação, sendo responsáveis por rupturas e entupimentos em tubulações industriais.

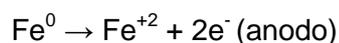
Óxidos de ferro podem ser depositados por via enzimática pela *Gallionella ferruginea*, e não enzimaticamente por *Acinetobacter*, *Archangium*, *Herpetosyphon*, *Leptothrix*, *Naumanniella*, *Ochrobium*, *Pedomicrobium*, *Seliberia*, *Siderocapsa*, *Siderococcus* e *Toxothrix* (GU 2012).

A deposição de hidróxidos cria condições favoráveis para a corrosão localizada, visto que provoca a formação um anodo isolado do oxigênio existente no meio, aumentando o ataque por célula de aeração diferencial e assim gerando as condições de anaerobiose necessárias às BRS que são causadoras diretas da corrosão (VIDELA, 2003).

Corrosão localizada de aços inoxidáveis iniciada por bactérias oxidantes de metais em águas doces naturais, tem uma taxa extremamente elevada. Várias explicações para este fenômeno estão baseadas na corrosão sob depósito. Sato (1987 apud J. STAROSVETSKY et al. 2008) postulou que a corrosão é favorecida por um depósito com propriedades ânion seletivas da membrana, enquanto que a passividade é estabilizada pela cátion-seletividade. Membranas hidróxido férricas são ânion seletivas em valores de pH neutro e, portanto, devem ser agressivos para aço inoxidável. Essa membrana pode estabilizar os pites através de sua ação como um "super" crevice, combinando a ânion-seletividade com uma resistência iônica relativamente baixa. Infelizmente, poucas evidências experimentais estão disponíveis para comprovação desta teoria (STAROSVETSKY et al., 2008).

Produtos de corrosão gerados em meio contendo BPF normalmente formam uma estrutura típica consistindo em três camadas ditas "tubérculos", sob

condições aeróbicas, sendo cada uma com composições diferenciada ( $\text{Fe}[\text{OH}]_2$ ,  $\text{Fe}[\text{OH}]_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). As reações gerais são resumidas como segue:



A oxidação inicial de  $\text{Fe}^0$  no pH quase neutro é ocasionada pelo oxigênio dissolvido. A oxidação subsequente de  $\text{Fe}^{+2}$  para  $\text{Fe}^{+3}$  é um processo de produção de energia realizada pela BPF. A quantidade de energia livre extraída a partir desta reação é bem pequena para esses microrganismos, de aproximadamente 31 kJ. Desta forma, grande quantidade de  $\text{Fe}^{+2}$  tem que ser gerada para indicar crescimento microbiano representativo. Porque a oxidação de  $\text{Fe}^{+2}$  é rápida, em condições naturais, os microrganismos no ambiente têm de competir com processos químicos para o  $\text{Fe}^{+2}$ . Devido a isso, a oxidação biológica de Fe pode ser subestimada sob condições aeróbias (GU 2012).

As BPF em geral apresentam uma menor taxa de corrosão do que as BRS, devido ao seu metabolismo lento, especialmente em condição não-ideal e em pH ácido ou básico (não neutro) (XU et al., 2008).

Morfologicamente, a corrosão em cupons ilustra cavidades circulares pequenas e rasas de corrosão (XU et al., 2008).

A taxa de corrosão provocada pelas BPF é acelerada quando esta bactéria é encontrada em consórcios com BRS. Tal fato advém de um efeito sinérgico entre estas duas bactérias, pois a biomassa depositada pelas BPF provoca a formação de micro nichos anaeróbicos essenciais para a sobrevivência e crescimento das BRS.

### 3.6.3.

#### **Bactérias produtoras de ácidos**

As bactérias produtoras de ácidos são microrganismos heterotróficos que secretam ácidos, os quais promovem a oxidação eletroquímica de metais, tendo ação intensificada quando estes metabólitos aderem na interface metal/solução (LITTLE e LEE, 2007).

Estas bactérias crescem na faixa de temperaturas de 25-30°C com pH em torno de 2,0 e podem secretar ácidos orgânicos (acético, isobutírico, succínico, entre outros) como também ácidos inorgânicos (sulfúrico) como subprodutos do metabolismo (GENTIL, 2011; BORENSTEIN, 1994). Para este último caso, podem ser citadas as bactérias do gênero *Acidithiobacillus* spp., que oxidam o enxofre a ácido sulfúrico ocasionando corrosão severa em equipamentos de hidrelétricas e de mineração (BEECH e GAYLARDE, 1999 apud EDKARLLA).

As bactérias produtoras de ácidos orgânicos, aeróbias, são capazes de produzir ácidos orgânicos de cadeia curta, tais como ácido acético, fórmico, láctico, propiónico e butírico, como produtos do seu metabolismo. Estes microrganismos estão presentes numa grande variedade de ambientes, incluindo reservatórios de óleo e gás. Estas bactérias são classicamente categorizadas como do grupo das bactérias produtoras de ácidos (BPA), tendo sido aplicadas nesta presente dissertação de mestrado.

Bactérias produtoras de ácido orgânico foram sugeridas como a causa principal de um processo de corrosão do aço carbono em uma estação de energia elétrica; sendo o único grupo de microrganismos viáveis, cuja abundância foi positivamente correlacionada com a corrosão. Acético, ácido fórmico e láctico são metabólitos comuns da BPA. Little et al. (1988 apud BEECH & GAYLARDE, 1999) mostrou que, uma bactéria aeróbia produtora de ácido acético acelerou a corrosão de aço inoxidável protegido catódicamente. Depósitos protetores ricos em cálcio formados durante a polarização catódica foram desestabilizados ou dissolvidos pela aplicação artificial de ácido acético.

Little et al. (1992 apud BEECH & GAYLARDE, 1999) também propôs exemplos de ácidos sintetizados no ciclo de Krebs, comuns à maioria dos microrganismos aeróbios, que podem contribuir para CIM, no entanto, os

metabólitos intermediários do ciclo de Krebs são geralmente retidos no interior das células microbianas. Uma cultura de *Streptococcus* secretou elevadas quantidades de cobre a partir de uma liga odontológica de Cu-Zn-Al-Ni, mostrando que o ácido láctico libertado por estas bactérias pode participar em reações de corrosão (BEECH & GAYLARDE, 1999)

O mecanismo de ação dos ácidos sobre a corrosão do aço carbono está bem estabelecido na literatura metalúrgica, mas os ácidos produzidos e suas concentrações são raramente monitorados em condições de CIM. Os ácidos produzidos por microrganismos produtores de limos estão concentradas na superfície do metal; portanto, o pH de fase aquosa (mais frequentemente medido pelos investigadores) pode ser um parâmetro irrelevante (BEECH & GAYLARDE, 1999)

Microrganismos que excretam polissacarídeos extracelulares ácidos durante a formação de biofilmes em superfícies metálicas podem influenciar a corrosão. Grupos de ácido carboxílico da matriz de polissacáridos, tais como ácido algínico, produzidos pela bactéria *Pseudomonas aeruginosa*, formando o biofilme, foram calculadas como sendo da ordem de  $6\text{Å}$ , e, portanto, altamente concentrada na interface metal-biofilme. É virtualmente impossível concentrar os ácidos de baixo peso molecular dissolvido em um nível tão alto. Estes grupos ácidos ionizáveis podem, portanto, ser muito importantes na corrosão, quando o pH do biofilme é baixo (BEECH & GAYLARDE, 1999). Estes microrganismos, em especial o gênero *Pseudomonas*, são reconhecidos como colonizadores pioneiros no processo de formação do biofilme e, muitas vezes encontrado no estágio primário de formação de biofilmes em ambientes aquáticos (MANSOURI, ALAVI E YARI, 2012).

As espécies *Pseudomonas* são bacilos móveis gram-negativos, potenciais produtores de polímeros extracelulares (EPS) ácidos, cuja produção é intensificada na presença de oxigênio. Por sua vez, a presença de EPS nos biofilmes gera um gradiente de aeração diferencial, criando condições favoráveis para o desenvolvimento de BRS. (MANSOURI, ALAVI E YARI, 2012).

Além da formação das células de aeração diferencial, os ácidos orgânicos excretados servem como substratos para o BRS, acelerando o processo de corrosão, além de reduzir o pH do meio. Além disso, a grande quantidade de ácido orgânico produzido atua sobre o metal causando

despolarização, de modo que podem iniciar o processo de corrosão localizado (Moura et al., 2013)

Rodney Towers (2000, apud AXELSEN & ROGNE, n.d.) estudou a ocorrência de CIM em tanques de carga, observando como as bactérias produtoras de ácido (BPA) e bactérias redutoras de sulfato (BRS) interagem. A BPA são o princípio iniciador da CIM. Eles produzem ácidos orgânicos de baixo peso molecular, álcoois e aldeídos. Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular não são tão corrosivos, mas eles são a principal fonte de alimento para BRS, que são o grupo mais conhecido dos organismos envolvidos na corrosão dos aços. Inicialmente as BPA criam condições apropriadas para a BRS a crescer. Uma vez que a BRS começa a proliferar, há ampla produção de sulfeto de hidrogênio, e o ambiente fica tóxico para a maioria das bactérias aeróbias (AXELSEN & ROGNE, nd)

Considera-se que a iniciação do pite é se começa com a quebras no biofilme pela estimulação do processo de corrosão eletroquímica devido ao sulfeto produzido pela BRS. Os sulfetos são catódicos com relação ao aço e atacar a superfície através do consumo anódico do de ferro. Áreas locais de acidez são criadas em torno de fontes de concentração de BPA e as BRS estes ácidos como o seu nutriente. Os sulfetos gerados pelo BRS reduzem o aço a compostos ferrosos, que ao se oxidar, se expandem para formando tuberculos (AXELSEN & ROGNE, nd).

### 3.7.

#### **Corrosão localizada**

Como mencionado no capítulo 3.2., a morfologia típica de CIM é a corrosão localizada em suas diferentes formas.

Corrosão localizada refere-se à dissolução heterogênea do material, havendo locais preferenciais para corrosão. Formas localizadas de corrosão são geralmente mais agressivas do que a corrosão uniforme, e de menor previsibilidade havendo, para uma mesma perda de massa, um dano

infinitamente maior porque o fluxo de dissolução está concentrado numa área muito menor (CHAVES; MELCHERS, 2011).

### 3.7.1.

#### **Corrosão por pites**

Corrosão por pites é uma das formas mais estudadas da ciência da corrosão. Revisão realizada por Alvarez e Gavele (2010) identificou cerca de três tipos diferentes de corrosão, coloquialmente chamada de pites. Estas são:

1. Depassivação eletroquímica;

É a mais comum dos três e a mais relevante. Geralmente quando falamos de corrosão por pite, estamos mencionando este tipo. É encontrado em soluções neutras e alcalinas. Desenvolve-se em metais que desenvolvem produtos de corrosão passivos e caracteriza-se como sendo relacionado com um dado potencial, sendo denominado de potencial de pite. Observada apenas acima deste potencial.

2. Depassivação química;

Depassivação química é resultante da alteração da composição química do meio, onde há espontaneamente a formação de pites sem que haja associação com um potencial de pite. Este tipo de corrosão é incomum e pode ser encontrado em certas soluções ácidas, para o níquel e o ferro, onde a adição de cloreto ocasiona a alteração química necessária para a formação do pite.

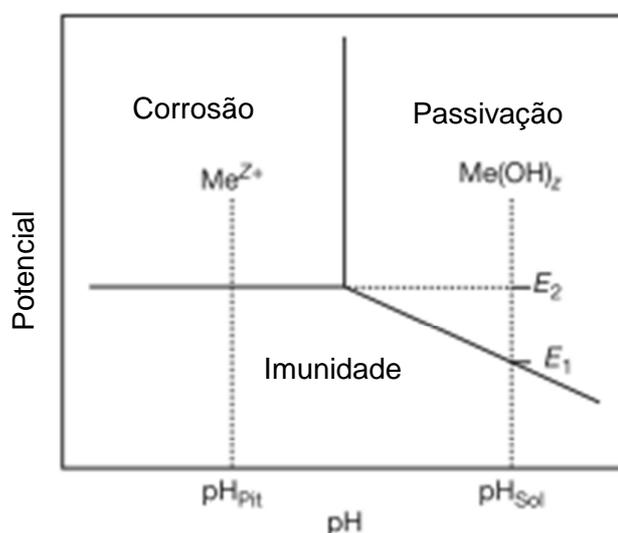
3. “Etch pitting”.

É de natureza cristalográfica e foi desenvolvido principalmente como uma técnica de metalografia para visualização de discordâncias.

O desenvolvimento de pites por depassivação eletroquímica inclui três etapas subsequentes: iniciação, propagação metaestável e propagação estável (ZHENG et al., 2013).

O passo de iniciação é a dissolução local da camada passiva, seja em defeitos estruturais, seja a partir de um estado contínuo de quebra e reparo do filme passivo (ALVAREZ; GALVELE, 2010).

A adsorção de ânions na camada exterior à camada passiva resulta na formação de lacunas catiônicas. O excesso de vacâncias na interface metal / filme irá levar à formação de espaços vazios onde pode haver a iniciação de pite (ALVAREZ; GALVELE, 2010). Estudos indicaram que devido a gradientes de potencial eletroquímicos, certos íons ao atravessar do filme passivo, geram tensões que podem ocasionar a ruptura mecânica da película passiva e transformação da estrutura cristalina do filme em uma estrutura amorfa. Sato (1971) indica que acima de determinado potencial eletroquímico poros seriam formados no filme. Este potencial de colapso crítico do filme é menor quando a tensão superficial na interface metal eletrólito é menor, e, portanto, quando a adsorção aniônica é mais forte (ALVAREZ; GALVELE, 2010). A Figura 12 apresenta esquematicamente o papel do potencial de pite.



**Figura 12 - Explicação da natureza do  $E_p$ , onde pites se tornam estáveis apenas em potenciais acima de  $E_2$ . Fonte: (ALVAREZ; GALVELE, 2010)**

A segunda etapa é frequentemente referida como o crescimento de pite metaestável. O colapso abrupto da camada apassivadora permite a troca de eletrólito entre a solução e o meio ácido dentro do pite podendo ocasionar à volta do pH para o seu valor original, o que permitindo que o aço seja repassivado espontaneamente (ZHENG et al., 2013).

O requisito geral para a estabilidade do pite é a capacidade de transporte de íons agressivos que se acumulam sobre o pite. Se o transporte de ânions agressivos saindo do pite é eficiente, então há uma forte probabilidade de que o

pite seja repassivado. Acumulação de ânions agressivos evita a formação de uma camada passiva na superfície do pite ativo (TOTEMEIER, 2003).

Baseado nesta informação, tem-se que a frequência de nucleação para pites estáveis é função da frequência de nucleação de pites metaestáveis e da probabilidade de repassivação (ALVAREZ; GALVELE, 2010).

O ponto chave do mecanismo de estabilização do crescimento de pites é a queda de pH na superfície do ânodo, sendo esta uma condição necessária para continuidade da corrosão (ALVAREZ; GALVELE, 2010).

Para a promoção da corrosão por pites é necessário haver na solução íons agressivos. A Tabela 2 apresenta ânions com sua ação formadora de pites comprovada. O fator comum a todos eles é que nenhum destes íons produz compostos insolúveis com o metal, produzem ácidos fortes e não interferem com a reação de hidrólise dos íons metálicos dissolvidos com água (ALVAREZ; GALVELE, 2010).

Efeito de elementos de liga podem alterar significativamente o potencial de pite de uma forma prejudicial, por exemplo o Mn e S, e como benéfico: cromo, vanádio, molibdênio, tungstênio, níquel, e nitrogênio (ALVAREZ; GALVELE, 2010).

Os sítios de nucleação de pite têm sido frequentemente relacionados a características microscópicas da superfície do metal. Pites se iniciam nas heterogeneidades de superfície, sejam físicas ou químicas, incluindo as fases intermetálicas, inclusões não metálicas, limites de grãos, discordâncias, defeitos ou locais danificados mecanicamente (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986, SHIFLER, 2004 apud (CHAVES; MELCHERS, 2011)).

Em aços inoxidáveis, os pites estão normalmente relacionados com a presença de inclusões. Smialowski et al, 1969 relataram que pites são iniciados em inclusões não metálicas, sendo as inclusões de sulfeto de manganês mais eficazes. De acordo com estes autores, na ausência de inclusões de sulfeto, partículas de óxido de cromo podem nuclear os pites. Para ligas de níquel, foi relatado que pites nucleiam quer em arranhões na superfície, em contornos de grão ou em inclusões de sulfeto de níquel (ALVAREZ; GALVELE, 2010). Além destas, outras inclusões não metálicas têm efeito comprovado, tal como óxidos de (Ti, Ca) e óxidos de (Mg, Al, Ca).

Tabela 2 - Ânions produtores de pite em metais. Adaptado de (ALVAREZ; GALVELE, 2010).

<i>Metal</i>	<i>Ânion Agressivo</i>
<i>Alumínio</i>	Cl <sup>-</sup>
	Br <sup>-</sup>
	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
<i>Cádmio</i>	Cl <sup>-</sup>
	Br <sup>-</sup>
	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
<i>Ferro</i>	Cl <sup>-</sup>
	Br <sup>-</sup>
	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	I <sup>-</sup>
	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
<i>Níquel</i>	Cl <sup>-</sup>
	Br <sup>-</sup>
	I <sup>-</sup>
<i>Aço inoxidável</i>	Cl <sup>-</sup>
	Br <sup>-</sup>
	SCN <sup>-</sup>
<i>Estanho</i>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	Cl <sup>-</sup>
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
<i>Titânio</i>	Cl <sup>-</sup>
	Br <sup>-</sup>
	I <sup>-</sup>
<i>Zinco</i>	Cl <sup>-</sup>
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
<i>Zircônio</i>	Cl <sup>-</sup>
	Br <sup>-</sup>
	I <sup>-</sup>
	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

A corrosão por pites em juntas soldadas tende a ocorrer a taxas diferentes dependendo do local da junta (Vetters, 1978, Hunkler, Frankel, Bohni, 1987 apud CHAVES; MELCHERS, 2011). Nas soldas, os pites mais profundos têm sido associados a fatores como o acabamento da superfície, tensões térmicas e com variações na estrutura de grãos entre o metal de solda, ZTA e de metal de base (KATO et al, 1978, HUANG, TSAI E LEE, 1996 e BILMES et al, 2009 apud CHAVES; MELCHERS, 2011).

Pites em cádmio, ferro e zinco foram caracterizados por se alargarem lateralmente com facilidade, enquanto pites em alumínio e aços inoxidáveis permanecem localizados, por causa da resistência do filme passivo de dissolução. No caso particular dos aços inoxidáveis, os pites podem permanecer fechados e a magnitude da corrosão é tornada visível apenas depois de um ligeiro atrito da superfície do filme (ALVAREZ; GALVELE, 2010).

A morfologia arredondada de pites é resultado da dissolução aleatória dos átomos de metal no interior do pite, particularmente quando tal dissolução tem lugar através de uma película de produtos de corrosão. Por outro lado, também é comum observar pites desenvolvidos a partir de planos cristalográficos (ALVAREZ; GALVELE, 2010).

Biofilmes podem induzir a corrosão por pite e por frestas devido aos seguintes efeitos:

- a. Formação de depósitos irregulares que facilitam os efeitos de areação diferencial;
- b. Alteração de gradientes de oxigênio devido à respiração microbiana e barreiras difusionais originado dentro da matriz do biofilme;
- c. Indução de modificações locais drásticas na interface solução / biofilme / metal que modificam o tipo e a velocidade das reações de corrosão; e
- d. Enobrecimento do potencial de corrosão que diminui o tempo de indução para corrosão e aumenta a taxa de propagação de corrosão por frestas (VIDELA, 1995).

Franklin et al (1991a, 1991b) demonstraram que, em meio microbiologicamente estéril e continuamente agitado, pequenos pites são iniciados no aço, e, posteriormente, tornaram-se inativos (repassivados). Na presença de biofilmes microbianos alguns dos pites iniciados se mantêm ativos. Os pites ativos na presença de bactérias propagaram e espalharam-se até que uma grande área da amostra tornou-se anódica. Os autores propuseram que os biofilmes microbianos podem inibir a migração de íons agressivos, como cloreto, do interior de pites ou então inibir a migração de íons de inibição, como fosfato e íons de hidróxido, a partir da solução para os pites (FRANKLIN; WHITE, 1991).

MELCHERS, (2013) apresentou um modelo bimodal para a corrosão de metais em atmosfera marinha, apresentado na Figura 13.

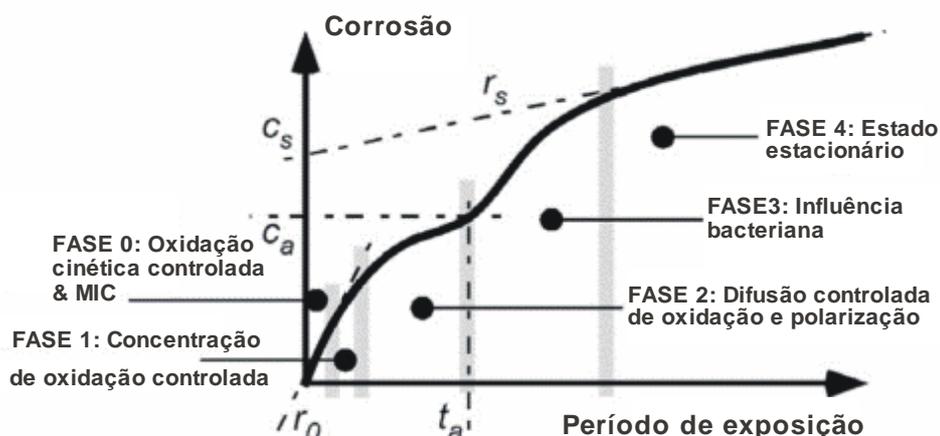


Figura 13- Modelo bimodal para perdas de corrosão (e tamanho máximo de pite) em ambiente marinho como função do tempo de exposição. Fonte: (MELCHERS, 2013)

O primeiro modal consiste de uma fase muito curta (0), durante a qual inicia-se a corrosão e, também, a superfície do metal é colonizada por microrganismos formando um biofilme. Na fase 1, a taxa de corrosão é controlada pela taxa de difusão de oxigênio a partir da água ou umidade imediatamente adjacente à superfície do metal ("controle de concentração"), enquanto que na fase 2, a taxa de corrosão é controlada pela taxa de difusão do oxigênio no meio pelo aumento da espessura de produtos de corrosão na superfície do metal. Isto produz a atenuação característica da taxa de corrosão. Eventualmente, por volta de  $t_a$ , onde a fase 3 é iniciada, os óxidos cresceram o suficiente para desenvolver condições anóxicas sobre grande parte da superfície corroída. Isso, então, fornece as condições através das quais a corrosão por pites agressiva, auto catalítica, pode ocorrer sob os produtos da oxidação e onde a atividade microbiológica anaeróbica também pode ocorrer dentro de nichos anóxicos no biofilme/ produto. A Fase 4 representa a condição de corrosão a longo prazo, provavelmente em estado estacionário (MELCHERS, 2013).

Este modelo foi aplicado eficazmente para aços carbono, aço baixa liga, ferro fundido cinzento e aço fundido expostos a um ambiente marinho, de água doce e atmosférico em condições reais. A Figura 14 apresenta esta avaliação para aço carbono, onde se observa a aderência do modelo proposto por Melchers com dados reais.

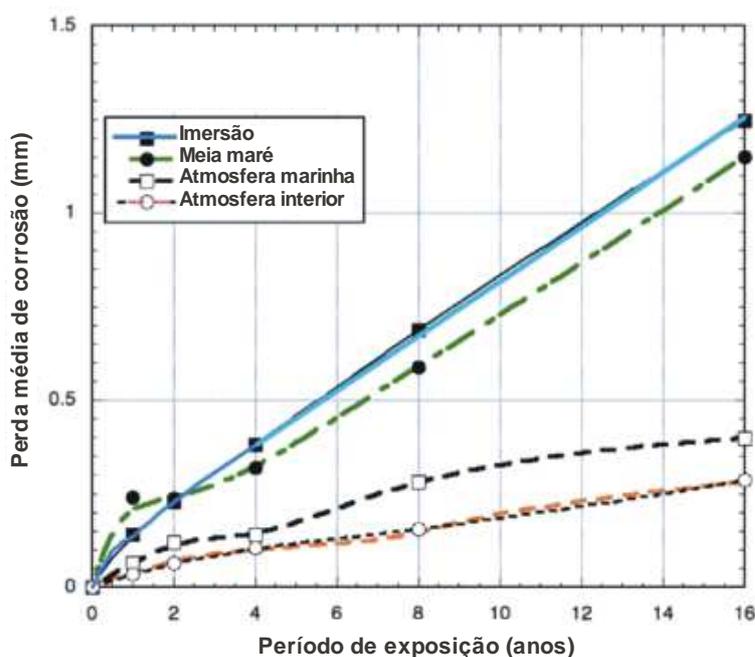


Figura 14 - Perda de corrosão x tempo para aço carbono em diferentes exposições a ambientes marinhos. Fonte: (SOUTHWELL, ALEXANDER, 1970 e SOUTHWELL, BULTMAN, ALEXANDER, 1976)

### 3.7.2.

#### Corrosão por frestas

Corrosão por frestas é caracterizada pela presença de uma célula de aeração diferencial, havendo disponibilidade diferenciada de oxigênio entre dois pontos de um metal que conduz a formação de uma célula eletroquímica (GENTIL, 2011).

A corrosão por frestas é altamente influenciada pela presença de oxigênio no eletrólito, sendo mais severa em condições anaeróbias, conforme observado em experimentos realizados com aço em água do mar constantemente aerada e desaerada (MACHUCA et al., 2013).

Tal como apontado no processo de formação de pites, a presença da fresta gerará uma célula de diferenciação sobre a superfície com a área oclusa se tornando anódica em relação à superfície exposta do lado de fora da fresta, o

que pode resultar na dissolução ativa dentro da fresta. Assim, a repassivação de pites metastáveis é menos provável na fresta do que na superfície exposta pelo mesmo mecanismo de limitação de transporte de massa, favorecendo a estabilização de eventos de nucleação dentro da fresta. Estes resultados estão de acordo com resultados de um estudo anterior sobre o papel dos íons oxidantes na corrosão por frestas (Sawford et al, 2002 apud MACHUCA et al., 2013).

Estudos de potencial de pite em frestas em material aço inoxidável confirmaram estreita ligação entre corrosão por pite e corrosão por fresta (crevice), e sugerem que a corrosão por “crevice” é, na realidade, nada mais que formação de pites lateralizados que ocorre em célula oclusa (ALVAREZ; GALVELE, 2010). Apesar da identificação deste fator para aços inoxidáveis, podemos sugerir o mesmo para aços carbono.

Em meios bióticos, a presença física de um biofilme atua como uma barreira de difusão que retarda o movimento de espécies a partir de uma solução em direção à superfície de metal e a partir da interface metal-biofilme para a solução.(MACHUCA et al., 2013). A Tabela 3 apresenta o efeito de microrganismos sobre a profundidade máxima de corrosão em frestas.

**Tabela 3 - Profundidade máxima média de corrosão por frestas encontradas em superfícies polarizadas eletroquimicamente. Fonte: (MACHUCA et al., 2013)**

<i>Material</i>	<i>Experimento</i>	<i>Profundidade máxima de fresta (<math>\mu\text{m}</math>)</i>
<i>UNS S31803 Duplex</i>	Teste Aeróbico	25-32
	Controle Aeróbico	18-20
	Teste Anaeróbico	55-60
	Controle Anaeróbico	45-52
<i>UNS N08825 Incoloy</i>	Teste Aeróbico	88-95
	Controle Aeróbico	70-75
	Teste Anaeróbico	180-196
	Controle Anaeróbico	150-160

Com base nos mecanismos fundamentais de corrosão por frestas, a CIM pode envolver uma ou mais das seguintes características: (MACHUCA et al., 2013)

- a. Restrição microbiana do processo de repassivação na parede da fresta devido ao consumo de espécies oxidantes no eletrólito necessário para preservação do filme passivo (VIDELA, 1995);
- b. A estabilização de pites metaestáveis, mantendo uma solução concentrada de eletrólito no pite na parede da fresta;
- c. As atividades metabólicas dos microrganismos do biofilme limitando o transporte de massa para a fresta, facilitando, assim, a formação de células de concentração diferencial.

A adesão preferencial de microrganismos em áreas fora da fresta também pode sugerir que os microrganismos aceleram as reações catódicas na superfície da fresta através do consumo de espécies oxidantes (MACHUCA et al., 2013).

### **3.7.3.**

#### **Corrosão sob tensão**

Em muitas aplicações de engenharia, corrosão por pites é o precursor de corrosão sob tensão (SCC), pois proporciona a combinação necessária de localmente haver uma solução agressiva quimicamente e um concentrador de tensões característico (HORNER et al., 2011).

O processo de formação de trincas a partir de pites envolve: a iniciação do pite, crescimento do pite, a transição de um pite a uma microtrinca, crescimento de microtrincas e crescimento da trinca (HORNER et al., 2011). Cargas cíclicas, quando combinadas com dissolução anódica localizada, facilitam a transição pite para trinca nas regiões de maior concentração de tensão. Isto ocasiona a iniciação de trincas, tanto do fundo quanto na superfície de pites (ESLAMI et al., 2010). Um diagrama esquemático mostrando um resumo do mecanismo de iniciação SCC é mostrado na Figura 15.

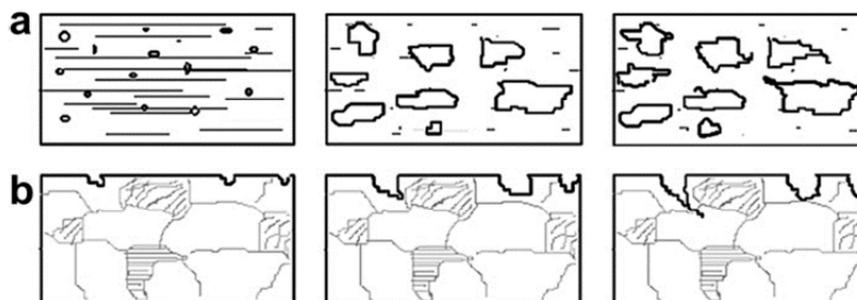


Figura 15- Esquema apresentando mecanismo de iniciação de SCC de: a) superfície dos pites, b) fundo dos pites. Fonte:(ESLAMI et al., 2010).

Em relação à transição pite-para-trinca, Horner et al, (2011) tiveram sucesso na realização de imagem utilizando técnicas tomográfica e MEV. É possível visualizar esta transição na Figura 16.

Existem dois tipos de corrosão sob tensão (SCC) na superfície exterior de um duto enterrado. Eles são referidos como:

1. Corrosão sob tensão em pH elevado

Geralmente produz trincas intergranulares e ocorre apenas em um intervalo de potencial catódico relativamente estreito, na presença de um ambiente de carbonato / bicarbonato e de um pH maior do que 9. É considerado como sendo controlada por dissoluções anódicas e o contorno de grão é mais susceptível de dissolução do que os próprios grãos, de modo que é o local onde as trincas se formam (KENTISH, 1985 SUTCLIFFE, 1972 apud PAN et al., 2006).

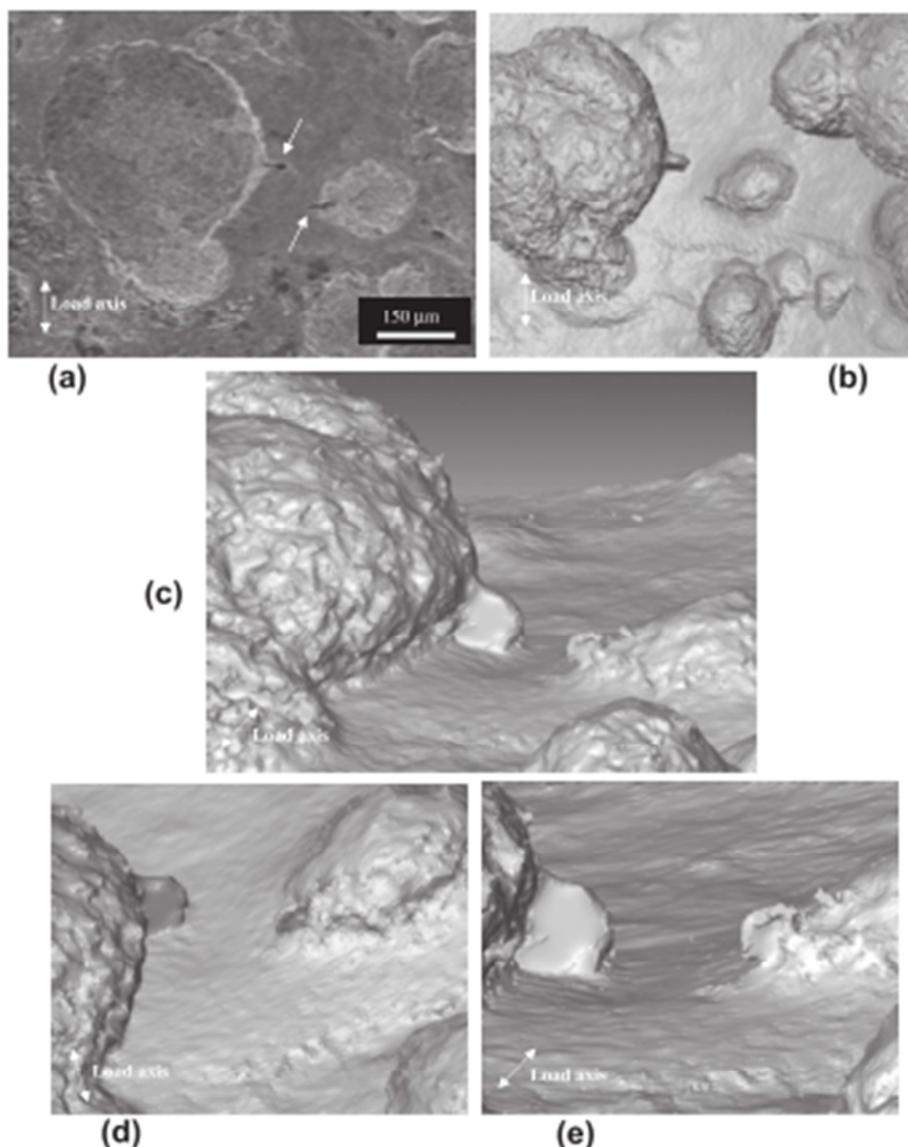


Figura 16 - a) Microscopia eletrônica de varredura (modo de detecção de elétrons secundários) de espécime contendo a transição pit-trinca em solução aerada contendo 15ppm  $\text{Cl}^-$  a  $90^\circ\text{C}$  por 668h, carregado com 90%  $\sigma_{0,2}$ . b-e) Reconstrução das trincas identificadas em a) através de tomografia 3D. Fonte: (HORNER et al. 2011)

## 2. SCC em pH quase neutro.

Ocorre para pH na faixa de 6-8 e é geralmente transgranular. Pode ser encontrado em meio com alto conteúdo de  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ . (ZHANG et al., 2009). Não há definição clara para seu mecanismo de formação. Parkins et al (2000), considera que o mecanismo de quase neutro SCC envolve dissolução e a absorção de hidrogênio no aço, no entanto, a evidência em apoio de hidrogênio desempenhando um papel no processo global de crescimento foi circunstancial, ao invés de direta. Gonzalez - Rodriguez et al (2002) consideraram que o

mecanismo da SCC em API X -80 aço em solução de 0.01MNaHCO<sub>3</sub> foi dominado pela ruptura do filme e dissolução anódica. Park et al (2002) indicou que SCC transgranular em solução de bicarbonato de pH baixo foi desenvolvida por um mecanismo de transição de pite para trinca (PAN et al., 2006).

A presença de bactérias redutoras de sulfato (BRS) em locais submetidos a SCC é particularmente interessante. Experimentos na presença de soluções e solos ricos em BRS mostraram crescimento de trincas mesmo sob condições de baixa carga (MALIK; PRAKASH; ANDIJANI, 1996).

Sulfeto é conhecido por acelerar a corrosão, aumentar a absorção de hidrogênio e, quando presentes em quantidades suficientes produzirá um filme de sulfeto de ferro (FeS) uniforme, em condições anaeróbias. A presença de sulfetos não só altera a taxa de crescimento da trinca, como também o mecanismo de trincamento, sendo observada bifurcação de trincas e trincas intergranulares, sendo estes indicativos de um papel importante no crescimento de trincas, possivelmente envolvendo hidrogênio (BEEN; KING; SUTHERBY, 2008; MALIK; PRAKASH; ANDIJANI, 1996).

#### **3.7.4.**

#### **Fragilização pelo hidrogênio**

Considerando-se que a corrosão é interação físico química (usualmente de natureza eletroquímica) entre um metal e seu meio que resulta em alterações nas propriedades do metal, a fragilização por hidrogênio é um dos mecanismos de corrosão mais críticos. Muito embora não haja perda de massa para este mecanismo, muitas vezes esta perda é associada devido à interação com outros mecanismos de corrosão. A fragilização pelo hidrogênio ocorre pela permeação do hidrogênio atômico ao longo da espessura do metal. O hidrogênio atômico interage com defeitos pontuais, lineares e volumétricos do material e ocasionam a fragilização do metal.

O papel das bactérias na fragilização de materiais metálicos por hidrogênio não é totalmente compreendido. Durante o crescimento das

bactérias, os processos de fermentação produzem ácidos orgânicos e hidrogênio molecular. Este hidrogênio pode ser adsorvido na superfície do material, causando polarização. Algumas bactérias (particularmente as *methanogens*, *sulfidogens* e *acetogens*) também podem utilizar o hidrogênio metabolicamente. Competição por hidrogênio entre espécies microbianas determina a capacidade de hidrogênio a permear matrizes metálicas, favorecendo o início de formação de trincas (GU, 2012).

Ford et al.(1990) e Walsh et al (1989) estudaram os efeitos do hidrogênio microbiano na permeação de H<sub>2</sub> por meio de paládio e aço. Eles foram capazes de correlacionar a permeação de hidrogênio através das membranas com o ciclo de crescimento bacteriano. Os autores descobriram que o hidrogênio permeado aumentou com a produção de ácidos orgânicos no aço. O sulfeto de hidrogênio atuou aumentando a permeabilidade do hidrogênio através de paládio. Os resultados destes estudos indicaram que, além de provocar deterioração acelerada de metais, as bactérias podem também estar envolvidas na perda de ductilidade de metal, aumentando assim a corrosão sob tensão ( SCC ) (FRANKLIN; WHITE, 1991).

### 3.8.

#### Prevenção da corrosão

A fim de evitar e controlar a biocorrosão e bioincrustação em um sistema industrial, é importante entender as condições operacionais do sistema. Por isso, a avaliação dos parâmetros biológicos e abióticos são essenciais para a implementação de medidas de prevenção e controle.

É importante ressaltar que ao selecionar o tipo de tratamento os aspectos característicos do sistema como por exemplo, aberto ou fechado, a geometria, o material estrutural utilizado, as características da água, também devem ser considerados (VIDELA, 2002).

Os métodos de prevenção da corrosão tradicionais são revestimentos, proteção anódica e catódica, aditivos químicos, seleção de materiais e melhoria do projeto. No caso específico de corrosão microbiológica devem ser destacados ainda procedimentos de limpeza, e processos biológicos de mitigação da corrosão.

#### 3.8.1.

##### Métodos físicos

A regra básica para prevenção e controle da biocorrosão em sistemas industriais é manter o sistema industrial limpo.

Limpeza mecânica pode ser usada para remover os depósitos formados pela biocorrosão e, se aplicados corretamente, são efetivos na remoção da maioria dos depósitos biológicos, bem como os óxidos de superfície do metal. Limpeza mecânica envolve qualquer método capaz de remoção física dos depósitos formados sobre a superfície. Inclui escovação, passagem de pigs e a utilização de esferas de limpeza ou hidrojato, lixa, marteletes entre outros (VIDELA, 2002).

Existem outros métodos não químicos de prevenção da CIM, como, por exemplo, o uso de radiação ultravioleta, ultrassom e campo elétrico.

A radiação ultravioleta – (UV) é um processo que não possibilita a morte de bactérias, mas o seu material genético (ADN) é alterado de modo que a sua reprodução é impedida (JAVAHERDASHTI, 2008).

O método de ultrassom (US) de alta potência, gera uma pressão acústica em induz a formação de bolhas de cavitação no fluido, matando os microrganismos presentes (JAVAHERDASHTI, 2008).

No caso do campo elétrico pulsado, o fluido é submetido a campos de alta intensidade (na ordem  $kV\ cm^{-1}$ ) com pulsos elétricos de curta duração (ms ou  $\mu s$ ), repetidos muitas vezes (constituindo o número de pulsos) com a finalidade de inativar enzimas e destruir microrganismos (LIMA et al., 2012).

### 3.8.2.

#### Químico

Em geral, a limpeza química é aplicada após a limpeza mecânica, sendo a primeira mais efetiva, tanto no desempenho quanto no custo, principalmente em com zonas remotas e áreas preferencias para ataque localizado (LAVANIA et al., 2011). Compostos apropriados para a limpeza química podem ser ácidos minerais, ácidos orgânicos fracos e agentes quelantes (VIDELA, 2002).

Associados aos ácidos, agentes dispersantes poliméricos podem ser aplicados para eliminar depósitos incrustantes, porém, há a degradação destes pela ação de microrganismos (VIDELA, 2002).

Tradicionalmente utilizados na prevenção da corrosão, inibidores de corrosão tem sua eficácia reduzida em meios sujeitos a CIM devido à degradação microbiana. Entretanto foi relatado que alguns inibidores foram capazes de controlar ou até evitar biocorrosão inibindo a adesão microbiana às superfícies metálicas (VIDELA; HERRERA, 2009).

### 3.8.3.

#### Biocida

O uso de biocidas no controle de biofilmes é comumente praticado (EL-SHAMY et al., 2009). Os biocidas são compostos individuais (ou uma mistura de compostos) capazes de matar ou inibir o crescimento microbiano. Compostos biocidas podem ser inorgânicos ou orgânicos (VIDELA, 2002). A Tabela 4 apresenta exemplos destes biocidas.

**Tabela 4 - Biocidas comumente utilizados em sistemas de água industrial. Fonte: (VIDELA, 2002)**

---

<i>Biocidas oxidantes:</i>	
CLORO: eficaz contra bactérias e algas; depende do pH; gama de concentração: 0.1-0.2ppm (tratamento	contínuo)
DIÓXIDO DE CLORO: eficaz contra bactérias; a menor medida contra fungos e algas; independente do pH;	
gama de concentração: 0.1-1.0ppm	
BROMO: eficaz contra bactérias e algas; ampla gama de pH; gama de concentração: 0.05-0.1ppm	
OZÔNIO: eficaz contra bactérias e biofilme; depende do pH; gama de concentração: 0.2-0.5ppm	
<i>Biocidas não-oxidantes:</i>	
METILENO-BIS(TIOCIANATO): eficaz contra bactérias; hidrólise a pH superior a 8.0; gama de concentração: 1.5-8.0ppm	
ISOTIAZOLONAS: eficaz contra bactérias, algas e biofilme; não depende do pH; gama de concentração: 0.9-10ppm	
QUATS: eficaz contra bactérias e algas; surfactantes ; gama de concentração: 8-35ppm	
GLUTARALDEÍDO: eficaz contra bactérias, algas, fungos e biofilmes; ampla gama de pH;	
gama de concentração: 10-70ppm	
THPS: eficaz contra bactérias, algas e biofilme; não depende do pH; muito baixa toxicidade ambiental;	
gama de concentração: 10-90ppm (THPS como ativos)	

---

Em função da alta resistência de biofilmes bacterianos, a utilização de biocidas pode ser problemática devido à ação corrosiva direta de certos biocidas sobre o metal. (ARAUJO-JORGE; COUTINHO; AGUIAR, 1992). Biocidas não são tão eficazes contra organismos sésseis se comparados com sua eficiência contra uma população planctônica (EL-SHAMY et al., 2009).

### 3.8.4.

#### Revestimento

Em geral, o revestimento é um bom método de proteção desde que seja contínuo. Qualquer descontinuidade no revestimento cria um sítio preferencial para o ataque localizado ocorrer. Para a prevenção da CIM estes devem cumprir os seguintes requisitos: não devem ser alterados por ataque bacteriano e não devem liberar produtos corrosivos durante a degradação. Revestimentos podem reduzir macrodeposição e podem diminuir o risco de biocorrosão, baixando a energia de superfície do substrato tornando, assim, a aderência bacteriana mais difícil. Tintas anti-incrustantes são utilizadas como um controle bacteriano, em particular quando o uso de biocidas é restrito (por exemplo, sistemas abertos) (VIDELA, 2002).

### 3.8.5.

#### Proteção catódica

A proteção catódica consiste na aplicação de um potencial tal que o material não sofrerá a corrosão. Para prevenção de CIM, utiliza-se o critério de -0,95 V (eletrodo de referência Vs Cu- CuSO<sub>4</sub>) para proteger o aço. Apesar de muito utilizado há relatos de que este potencial pode não ser suficiente para proteger o material (JAVAHERDASHTI, 2008).

Outro ponto importante refere-se ao uso conjunto de proteção catódica e revestimentos, no qual o fenômeno de descolamento catódico do revestimento pode ocorrer. Nestas regiões onde houve descolamento, a proteção catódica não é efetiva, além de ser um local preferencial para o crescimento de microrganismos anaeróbicos, tal como as BRS (XU et al., 2011).

### 3.8.6.

#### Biológico

Do ponto de vista ambiental, é importante encontrar novas formas de prevenção da corrosão, sendo as baseadas em microbiologia as mais consideradas, num mecanismo de exclusão biocompetitiva, onde um grupo bacteriano é utilizado no controle de outro grupo.

A técnica mais utilizada tem sido o uso de bactérias redutoras de nitrato, que competem pelos nutrientes com as BRS. Outros exemplos de controle microbiano são:

- a. Uso de *Thiobacillus denitrifican* que podem oxidar compostos reduzidos de enxofre em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para diminuir a corrosão por BRS .
- b. Quando há *Pseudomonas* e BRS no meio, *Pseudomonas* podem inibir a corrosão, (ZHANG; WEN; CAO, 2011)
- c. Uso de bactérias magnéticas parece ser possível, a fim de remover as bactérias planctônicas não magnéticas, que agravam a corrosão.
- d. Algumas bactérias fotossintéticas podem remover H<sub>2</sub>S para controlar a corrosão (JAVAHERDASHTI, 1999).

### 3.9.

#### Seleção de materiais

Uma estratégia que é de grande importância é a seleção criteriosa de materiais a serem utilizados em sistemas industriais. Para selecionar de forma adequada é necessária a determinação dos mecanismos possíveis de corrosão daquele sistema, bem como do comportamento dos materiais submetidos aos mecanismos em questão. Devem ainda ser consideradas outras propriedades

dos materiais, como as propriedades mecânicas, e o custo benefício, considerando custos eventuais de manutenção por causa da corrosão.

### 3.9.1.

#### **Influência do material**

Materiais metálicos, poliméricos e cerâmicos estão sujeitos à adesão bacteriana e desenvolvimento de um biofilme. A degradação do material dependerá da biota existente, seus metabólitos e a relação destes com os mecanismos de corrosão/degradação. Podemos citar a degradação do concreto pelas bactérias oxidantes do sulfato e a biodeterioração de tintas e polímeros por fungos.

Logo, não há um material que seja 100% resistente aos microrganismos e que possa ser aplicado em qualquer sistema e qualquer biota, porém há materiais mais vulneráveis que outros.

Um material com elevada toxicidade é o zinco, quando aplicado como revestimento metálico sobre o aço visa a proteção da corrosão, produzindo o aço galvanizado. Este tipo de aço é frequentemente utilizado na construção de torres de refrigeração e tanques de água. Mesmo com este revestimento protetor, foram apresentados relatos de corrosão localizada ocasionada por BRS (ILHAN-SUNGUR; ÇOTUK, 2010).

O aço carbono é um dos materiais mais suscetíveis à CIM, em comparação com os aços inoxidáveis. O aço inoxidável SS316 é mais resistente do que o SS304 (JAVAHERDASHTI, 2008).

A susceptibilidade do aço inoxidável está relacionada com a composição química. Uma forma de avaliar susceptibilidade de um aço inoxidável é determinando o Cr equivalente; no qual se avalia a resistência a corrosão localizada. Existem diversas fórmulas para determinação do Cr equivalente ou resistência à formação de pites (Pitting Resistance Equivalent Number – PREN), entre elas:

$$\text{PREN}=[\text{Cr}] = \% \text{ Cr} \times 3,3\% \text{ Mo} \times 15 \times \% \text{ N}$$

Aços com valores de  $\text{PREN} > 32$  são considerados resistentes à corrosão pela água do mar. Observa-se que o papel do molibdênio é muito importante, portanto aços com alto teor de deste elemento químico possuem melhor desempenho em ambientes agressivos (IBARS; MORENO; RANNINGER, 1992).

No entanto, elementos de liga podem às vezes ter outros impactos, afetando a forma como o metal reage com o meio ambiente a partir do ponto de vista de corrosão microbiana. Por exemplo, tem sido relatado (Walsh et al., 1993 apud Javaherdashti, 2008) que, ao aumentar o teor de enxofre como um elemento de liga, a probabilidade da formação de tubérculos também aumenta, e que o molibdênio pode reduzir a viabilidade bacteriana (Percival et al., 2001 apud Javaherdashti, 2008). Lopes et al. investigaram os fatores que podem ajudar a adesão de *Desulfovibrio Desulfovibrio* em superfícies metálicas e não metálicas (Lopes et al. 2005 apud Javaherdashti, 2008), tendo demonstrado que a adesão em superfícies de níquel é relativamente mais significativa, o que mostra que as bactérias têm uma forte tendência para colonizar as superfícies de níquel.

### 3.9.2.

#### **Influência da microestrutura**

Como mencionado previamente, a adesão microbiana é influenciada pela natureza da superfície metálica e da película de passivação formada. A microestrutura dos materiais metálicos tem influência direta sobre as cargas superficiais, bem como sobre a composição e espessura dos filmes passivadores.

Este efeito ao longo do tempo é reduzido devido à influência das espécies químicas e biológicas no ambiente. A estrutura da comunidade bacteriana é muito variável durante os primeiros dias de exposição, mas torna-se estável e menos distinguível com base no tipo de superfície (MACHUCA et al., 2013).

Poucos dados encontram-se disponíveis com relação ao papel da microestrutura na CIM em aços carbono, entretanto este foi amplamente estudado para aços inoxidáveis. Assim sendo, será feita uma abordagem considerando pontos principais da corrosão de aços inox para serem comparados, dentro de suas limitações com os aços microligados neste estudo.

Para aços inoxidáveis austeníticos, a adesão das bactérias e o ataque de corrosão se iniciam e prosseguem seguindo as áreas de ferrita nas fronteiras de grão austenita. A principal diferença entre as duas fases está na liga: ferrita contém quantidades significativas de cromo, uma vez que é essencialmente um elemento de formação de ferrita. Austenita também contém cromo, mas em quantidades menores do que os de ferrita e, adicionalmente, o níquel que é, essencialmente, elemento formador da austenita. No entanto, por causa da sensitização, zonas estreitas, empobrecidas de cromo, foram detectadas nos limites das fases. Como passividade da superfície de aço inoxidável é altamente dependente do teor de cromo e baseia-se na formação de uma película fina de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , é provável que as referidas zonas empobrecidas de cromo não sejam passíveis de passivação. Uma vez que a região é atacada, há o surgimento de uma rugosidade em microescala que pode permitir a fixação de bactérias em todas as regiões de ferrita e a criação de células de concentração de oxigênio nessas áreas (HUTTUNEN-SARIVIRTA et al., 2012).

Foi encontrada uma relação entre a CIM e sensitização de aços inoxidáveis medido de acordo com a ASTM A-262 (1990) Prática A. Embora os resultados indiquem que a falta de sensitização não significa que a CIM não irá ocorrer, tem-se observado que, em geral, a sensitização é um fator relacionado com o nível de corrosão (CIM) em zonas termicamente afetadas de soldas. De cinco casos de ZTA não sensitizada, em apenas um destes foram encontrados pites. Dos sete casos ZTA sensitizada, cinco desenvolveram pites (Borenstein, 1988 *apud* IBARS; MORENO; RANNINGER, 1992).

É importante ter a certeza que a sensitização seja impedida, ou seja, que não haja regiões empobrecidas com cromo. Isto significa que deve ser realizado um tratamento térmico adequado (IBARS; MORENO; RANNINGER, 1992). Além de tratamento térmicos para prevenir a sensitização, foi observado que temperaturas altas de recozimento aplicados para eliminar ou reduzir as linhas de deformação podem melhorar a resistência do aço inoxidável austenítico ao CIM (IBARS; MORENO; RANNINGER, 1992).

Para aços inoxidáveis martensíticos pouca informação encontra-se disponível. Estudo realizado com o 410SS aponta que a maior resistência a ataques localizados foi apresentada pelo material no estado de temperado, seguido pelo estado recozido e, finalmente, pela condição de temperado e revenido. Estes resultados indicam que há alguma relação com a estabilidade dos carbonetos. Quanto mais estáveis os carbonetos, maior será o potencial de pite, e vice-versa, ao passo que quanto carbonetos menos estáveis obtidos por têmpera e revenimento de baixa temperatura, menor o potencial de pite. O estado de têmpera tem a menor quantidade de carbonetos precipitados e maior potencial de corrosão por pite. (IBARS; MORENO; RANNINGER, 1992). Em qualquer caso, os aços inoxidáveis martensíticos parecem possuir uma resistência mais baixa do que os aços inoxidáveis austeníticos (IBARS; MORENO; RANNINGER, 1992).

A resistência à corrosão das fases principais individuais (isto é, austeníticos e ferríticos) de aços inoxidáveis duplex é decidida pelo histórico termomecânico, bem como a natureza do ambiente corrosivo. Deve ser ressaltado que o envelhecimento térmico pode criar mudanças mais deletérias na microestrutura e, portanto, torná-la mais susceptível aos ataques localizados provenientes da CIM (ANTONY et al., 2010).

A fase austenita da microestrutura duplex é mais suscetível ao ataque sob influência das BRS, mas as chances de depletação de cromo na fase ferrita, pela formação de fases indesejáveis e compostos durante tratamento térmico, podem causar o ataque em fase ferrítica pelas BRS e seus metabólitos (ANTONY et al., 2010)

Outro fator importante que tem um impacto muito grande em um sistema vulnerável à CIM é a soldagem. Para aplicações de engenharia, a soldagem é um dos métodos mais frequentemente aplicados para a união de partes metálicas (JAVASHERDASHTI, 2008).

De acordo com Kurissery et al. (2004), o primeiro estudo relatando soldas como pontos preferenciais para a colonização microbiana remonta a 1950. A mudança na textura e da rugosidade da superfície é um fator importante para a iniciação da adesão microbiana. Os possíveis efeitos da soldagem sobre aceleração da CIM em superfícies metálicas podem ser (HUTTUNEN-SARIVIRTA et al., 2012; IBARS; MORENO; RANNINGER, 1992; JAVASHERDASHTI, 2008), descritos como:

- a. Variação da rugosidade da superfície, de modo que a colonização bacteriana pode ser facilitada por ancoragem sobre as superfícies ásperas.
- a. Mudança da composição química da superfície e microestrutura da linha de fusão e zona termicamente afetada (ZTA) e facilitação da segregação de elementos de liga, portanto, tornando a superfície mais receptiva.
- b. Tensões residuais
- c. Geração de uma superfície heterogênea de modo que a formação de células eletroquímicas na superfície pode tornar-se muito mais fácil.
- d. Presença de inclusões e fases secundárias.
- e. Presença de escória, não eliminada durante a limpeza da solda.

Se os tratamentos térmicos pós-soldagem (como alívio de tensões, usinagem e esmerilhamento da área soldada) são ignorados, há chances de que a soldagem, através de uma série de alterações que são introduzidas no material de origem, promoverá colonização preferencial de microrganismos (JAVAHERDASHTI, 2008).

### **3.10.**

#### **Aços API 5L**

A possibilidade de corrosão localizada é uma consideração importante do projeto tubulações e dutos de aço utilizados na indústria de petróleo e gás. Há uma extensa dependência de proteção catódica e revestimentos de proteção à corrosão, mas esta ainda aparece como uma das principais causas de falha no ambiente offshore marinho, talvez porque as atuais medidas anti-corrosão nem sempre são suficientes (CHAVES; MELCHERS, 2011).

Outros aspectos que podem atuar nos processos corrosivos são o meio externo – seja atmosfera; água; ou solo; meio interno – fluido (água, gás, óleo, a sua temperatura e pH, a sua velocidade, teor de sólidos, etc.), características do

material e processo de fabricação e montagem incorretos, tais como teste hidrostático (JAVAHERDASHTI, 2008).

Os aços utilizado na fabricação da tubulações e dutos são geralmente classificados conforme a norma API 5L (Specification for line Pipe Steel) em função da sua aplicação e resistência mecânica. A API (“American Petroleum Institute”) foi fundada em 1919 com a função de normalizar as especificações de engenharia referentes a equipamentos de perfuração e produção. Este instituto, ao longo dos anos, tornou-se o principal representante dos segmentos da indústriam petrolífera, tais como exploração, produção, transporte, refino, comercialização e marketing nos Estados Unidos (VALIM, 2005).

O objetivo da norma API 5L é estabelecer requisitos para tubos apropriados para o uso no transporte de gás, água e óleo nas indústrias de petróleo e gás natural, seja onshore ou offshore, para transmissão, distribuição e sistemas de utilidade.

A propriedade que determina o grau do tubo é o limite de escoamento em Ksi, podendo ser classificado como A25, A, B e X. Os graus A24 e X são seguidos de dois dígitos que determinam o valor mínimo de escoamento especificado. Estes graus de aços, apresentados na Figura 17, contemplam uma evolução dos materiais para tubulações com alterações tanto de composição química, quanto de processo fabril.

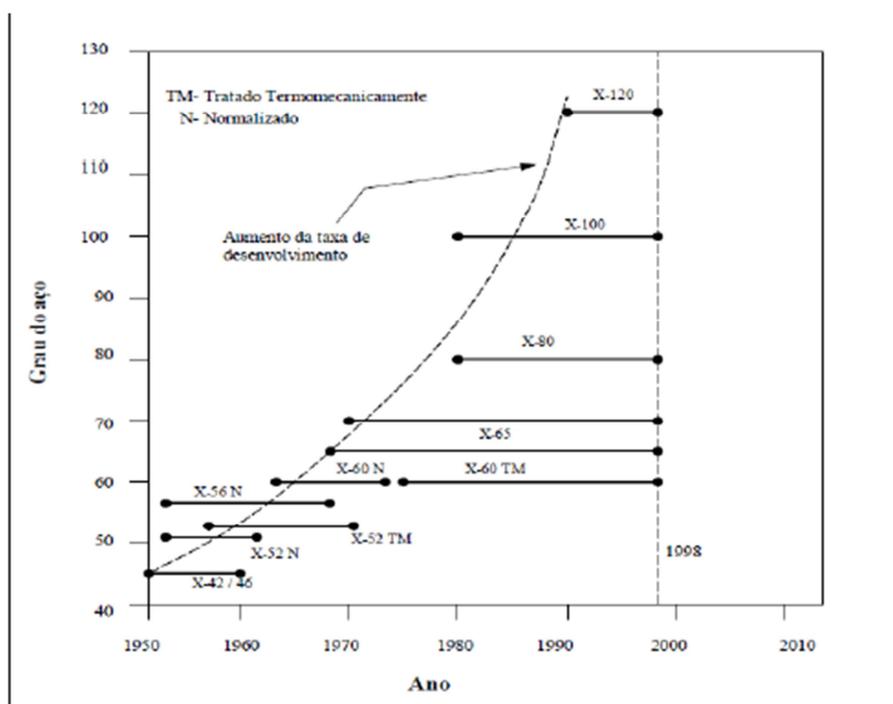


Figura 17 - Evolução dos Aços API. Fonte: (GRAY, 1987)

A especificação referente ao limite de resistência tem sido feita através da razão elástica (LE/LR). Em um aço de grau X-65 este valor será de 0,85, para o aço grau X-70 ou superior, o valor da razão elástica passa para 0,90. O motivo da especificação da razão elástica é evitar fratura no sistema de tubulações durante os testes hidrostáticos necessários à aprovação do sistema (VALIM, 2005). As Tabela 5 e Tabela 6 apresentam os requisitos de composição química e propriedades mecânicas para estes materiais.

Tabela 5 - Composição Química dos Aços API 5L - PSL2. Fonte: (API 5L)

Grau	Carbono Máximo <sup>a</sup>	Manganês Máximo <sup>a</sup>	Fósforo Máximo	Enxofre Máximo	Titânio Máximo	Outros
Sem Costura						
B	0,24	1,20	0,025	0,015	0,04	b, c
X42	0,24	1,30	0,025	0,015	0,04	c, d
X46, X52, X56	0,24	1,40	0,025	0,015	0,04	c, d
X60, X65, X70, X80	0,24	1,40	0,025	0,015	0,06	c, d
Soldado						
B	0,22	1,20	0,025	0,015	0,04	b, c
X42	0,22	1,30	0,025	0,015	0,04	c
X46, X52, X56	0,22	1,40	0,025	0,015	0,04	c
X60	0,22	1,40	0,025	0,015	0,04	c
X65	0,22	1,45	0,025	0,015	0,06	c
X70	0,22	1,65	0,025	0,015	0,06	c
X80	0,22	1,85	0,025	0,015	0,06	c

Notas

- a Para cada redução de 0,01% abaixo do máximo especificado para o carbono, um aumento de 0,05% acima do máximo especificado para manganês
- b Nióbio, Vanádio ou Titânio podem ser usados se acordado com o comprador e fornecedor.
- c A Soma de Nióbio, Vanádio e Titânio não deve exceder a 0,15%.

Tabela 6 - Tensão requerida para PSL2. Fonte: (API 5L)

Grau	Resistência ao Escoamento Mínimo		Resistência ao Escoamento Máximo		Resistência à Tração Mínimo		Resistência à Tração Máximo		Alongamento Mínimo <sup>2</sup> %
	kSI	MPa	kSI	MPa	kSI	MPa	PSI	MPa	
B	35	241	65	448	60	414	110	758	A
X42	42	290	72	496	60	414	110	758	A
X46	46	317	76	524	63	434	110	758	A
X52	52	359	77	531	66	455	110	758	A
X56	56	386	79	544	71	490	110	758	A
X60	60	414	82	561	75	517	110	758	A
X65	65	448	87	600	77	531	110	758	A
X70	70	483	90	621	82	565	110	758	A
X80	80	552	100	690	90	621	120	827	A

a Alongamento mínimo em 2" (50,8 mm) conforme equação 2.1

Em função do aumento da severidade das condições de operação no de transporte de petróleo e derivados, há a necessidade de materiais para dutos mais avançados. A alta temperatura e pressão e composição dos fluidos, leva à necessidade de propriedades mecânicas avançadas.

Propriedades como: resistência, tenacidade à fratura, ductilidade, resistência a corrosão e resistência a fragilização pelo hidrogênio, H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> vêm sendo obtidas com o contínuo desenvolvimento de aços microligados da classe API. Estas propriedades dependem do controle da composição química e de processamento termomecânico do aço.

Aços denominados ARBL (Alta Resistência Baixa Liga) são obtidos a partir da adição de elementos de liga microligantes e a utilização de controle do processamento termomecânico de laminação. A prática de laminação controlada, associada ao resfriamento controlado, com a combinação ajustada de temperatura e grau de deformação a quente, aumentam os valores de resistência mecânica e a tenacidade de aços microligados com Nb, Ti e/ou V (FERNANDES, 2011).

Aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) foram desenvolvidos com quantidades muito baixas de carbono (0,05-0,10 wt. %), bem como do nível total de elementos de liga, menor que 1 wt. %. Aços ARBL geralmente contém Mn até 2 wt. %. Elementos de liga como Nb, B, V, Ti e Mo são normalmente utilizados favorecendo os mecanismos de endurecimento que são, geralmente, endurecimento por precipitação e refinamento de grãos (MOHAMMADI; ELIYAN; ALFANTAZI, 2012).

### **3.10.1.**

#### **Corrosão de tubos API**

Um dos mecanismos de corrosão mais estudados em tubos API 5L é a corrosão sob tensão (ALIZADEH; BORDBAR, 2013). Isto se deve ao ambiente de solo em que dutos enterrados estão submetidos, propício a esse fenômeno, e à potencialidade de catástrofe deste mecanismo por causa da dificuldade em

sua detecção. Deve ser ressaltada como mencionado no capítulo 3.7.3, a influência do CIM sobre este fenômeno.

### 3.10.1.1.

#### Fatores que influenciam a taxa de corrosão

O problema de corrosão de dutos e tubulações tem atraído mais atenção uma vez que campos de petróleo e gás mais agressivos têm sido explorados com considerável quantidade de H<sub>2</sub>S e gás CO<sub>2</sub>. Além do petróleo advindo dos poços, com a reinjeção do CO<sub>2</sub> encontrado, a tendência é o aumento do teor deste gás com o amadurecimento da produção. A presença de H<sub>2</sub>S causa trincamento induzido por hidrogênio e corrosão sob tensão por sulfeto de dutos e tubulações e também induz a corrosão geral e localizada (ZHANG et al., 2012).

Ren et al (2012) avaliaram a corrosão sob tensão de juntas soldadas de X-80, onde observou-se que a ZTA apresentou ductilidade limitada em comparação com o resto do conjunto soldado em solução simulada de solo. Foi postulado que a taxa de corrosão, obtida por perda de massa maior na ZTA, é impulsionada por dissolução anódica preferencial com a dureza local e grãos grosseiros aumentando os efeitos de concentração de tensões e propagação de trincas (REN, 2012).

A resistência à corrosão dos aços ao H<sub>2</sub>S depende não apenas da limpeza do aço mas também de a sua microestrutura. Pode-se citar, Zhao et al. (2005) que identificaram que aços com ferrita acicular apresentam melhor resistência a corrosão sob tensão induzida por sulfeto do que aqueles com uma microestrutura martensítica. Carneiro et al.(2003) mostraram que microestruturas bainita / martensita refinadas, homogeneizadas, temperados e revenidas exibem o melhor desempenho contra SSC quando comparado com microestruturas de como temperados e ferríticos.

Estudo apresentado por Lucio-Garcia, et al. (2009), de avaliação da resistência à corrosão por H<sub>2</sub>S de aço Fe -C- Mn com laminação controlada com diferentes tratamentos térmicos, identificou que a microestrutura martensítica

tem a maior taxa de corrosão, até duas ordens de magnitude maior do que para o aço ferríticos-bainíticos ou ferríticos, devido ao tamanho de grão e precipitados. A menor taxa de corrosão foi obtida a partir de aço com uma microestrutura ferrítica.

O tratamento térmico também tem seu efeito na corrosão generalizada. Estudo feito por Alizadeh e Bordbar (2013) em juntas soldadas de tubos API X-70 identificou que crescimento de grão e aumento da fração de volume de bainita e também formação de ferrita primária na matriz de aço devido ao processo de tratamento térmico pós soldagem levou à formação de uma camada de produto de corrosão menos protetora e, portanto, redução da resistência à transferência de carga no material de base. Já na ZTA e metal de solda o tratamento térmico levou à redução do tamanho de grão, da fração de volume de bainita e também de defeitos e tensão locais, tornando a geração de camada de produto de corrosão eficaz, com menor densidade de defeitos (porosidades e fissuras). Apesar de a formação de ferrita primária na ZTA e no metal de solda reduzir a resistência à corrosão do aço, nestes casos, as remoções das tensões locais, de defeitos e do tamanho de grão, foram determinantes para a modificação das propriedades de proteção da camada de produtos de corrosão. Além disso, a distribuição uniforme das fases conduziu à redução da velocidade de reação anódica e catódica local permitindo a geração de uma camada uniforme de produtos de corrosão, que advém da conversão da corrosão localizada para corrosão generalizada na interface de aço e a camada de produtos de corrosão (ALIZADEH; BORDBAR, 2013).

Chaves e Melchers (2011) avaliaram o desenvolvimento com o tempo da profundidade máxima de pite em função do tempo e sua variabilidade de corrosão localizada ao longo da solda longitudinal de dutos de aço X56 expostos à água do mar natural. As Figuras 18 a 20 apresentam os resultados de profundidade de pite ao longo dos anos e a Figura 21 a variabilidade após 3 anos.

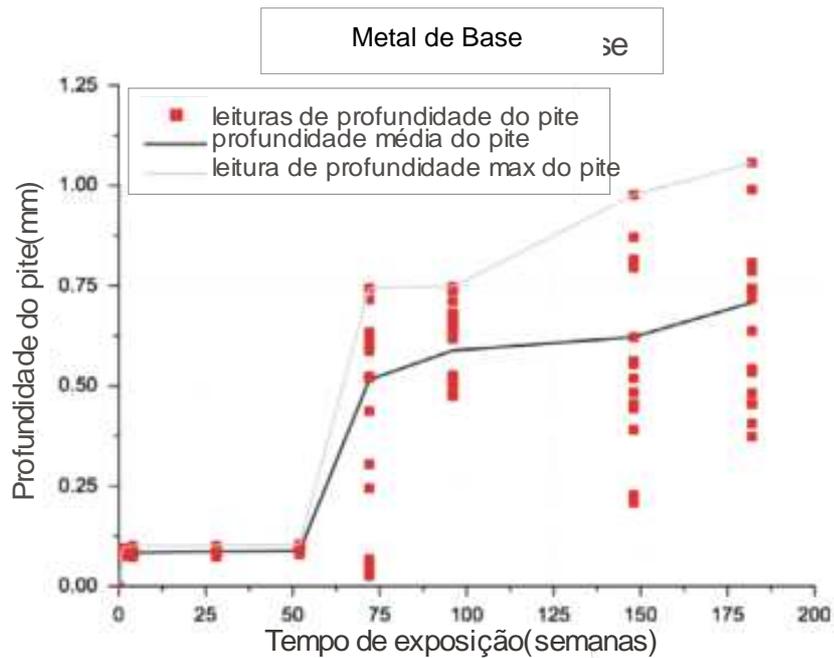


Figura 18 - Profundidade de pite ao longo do tempo apresentando os dados de pite mais profundo, média e máximo para o metal base. Fonte: (CHAVES; MELCHERS, 2011)

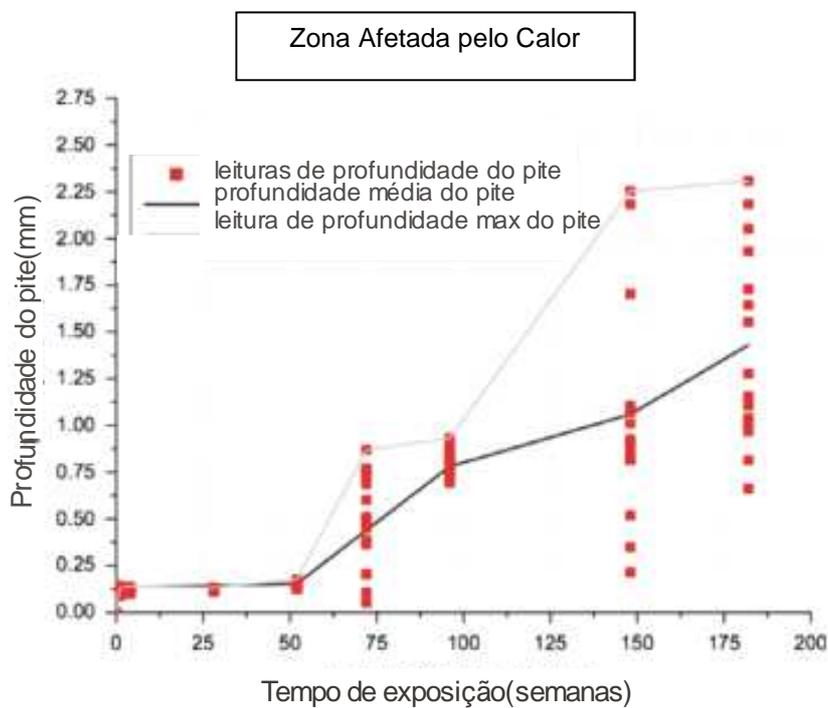


Figura 19 - Profundidade de pite ao longo do tempo apresentando os dados de pite mais profundo, média e máximo para a ZTA. Fonte: (CHAVES; MELCHERS, 2011)

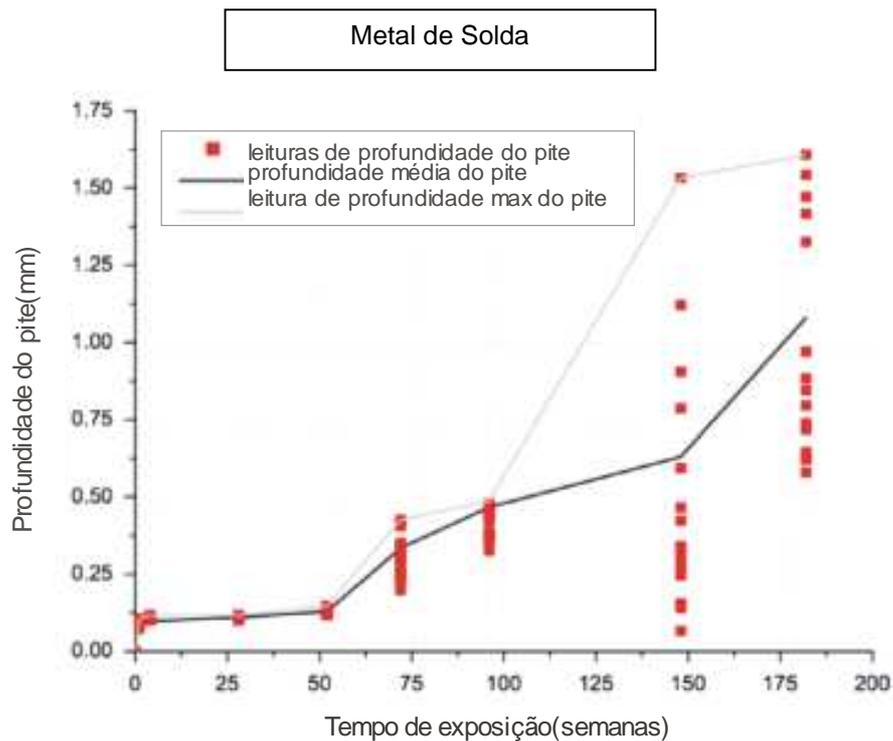


Figura 20 - Profundidade de pite ao longo do tempo apresentando os dados de pite mais profundo, média e máximo para o metal de solda. Fonte: (CHAVES; MELCHERS, 2011)

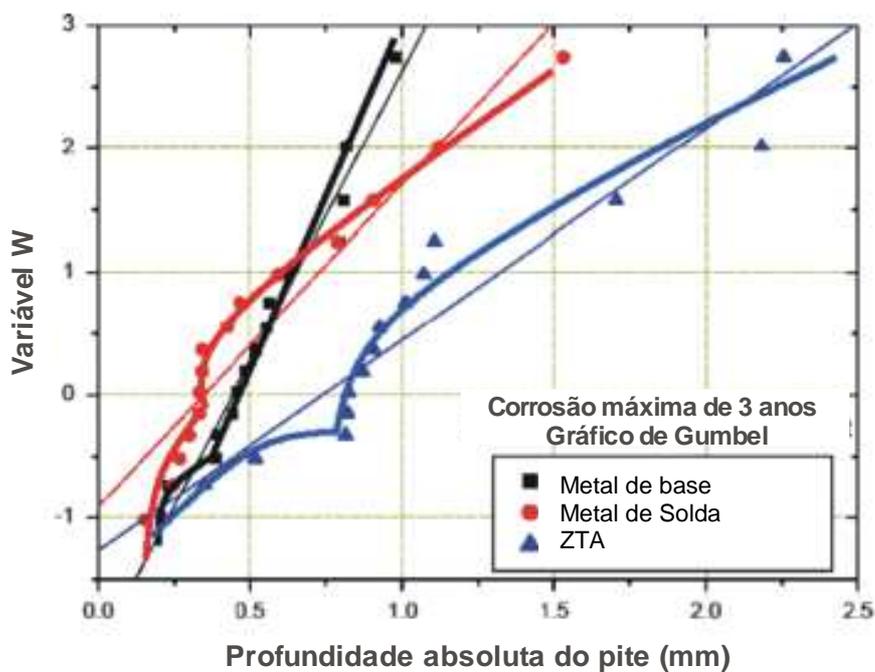


Figura 21 - Gráfico de Gumble apresentando a variabilidade de profundidade máxima de pite por 3 anos de exposição.

Observa-se a presença de pites de profundidade máxima na ZTA cerca de 25% maior do que para o metal de base e solda no período de 0-55 semanas de exposição, passando, então, a aumentar rapidamente para cerca de 50-100% maior para exposições até 3,5 anos. Estudos anteriores relacionaram isto à microestrutura diferenciada, onde o maior número de inclusões é claramente apresentado na ZTA. Variações microestruturais localizadas são bem conhecidas como locais potenciais para a iniciação de pite, entretanto não podem explicar a pequena diferença inicial na profundidade de pite máxima (de 0-55 semanas) com posterior grande diferença entre a ZTA e os outros, após cerca de 55 semanas. Chaves e Melchers (2011) propuseram que esta alteração na taxa se deve ao desenvolvimento de condições de corrosão anódicas em nichos localizados que se desenvolveram a partir de microdefeitos estruturais pré-existentes que são significativamente mais numerosos e agrupados na ZTA, tendo ainda relação com a CIM nestes nichos anódicos. Isso também explica a diferença relativamente pequena, em profundidade máxima de pite, entre as zonas no início do período de exposição.

Alabbas et al. (2013) avaliaram cupons de aço carbono API 5L grau X80 na presença e ausência de um consórcio de BRS com relação a CIM. A presença do biofilme produziu diferentes produtos de corrosão, em termos de composição, estrutura, e condutividade, onde níveis substanciais de sulfetos foram detectados. A corrosão do aço foi mais intensa na condição biótica se comparada com o controle abiótico. Além disso, o biofilme alterou o comportamento da cinética do sistema. A natureza da corrosão foi localizada e associada à heterogeneidade química relacionada à presença de carbonetos no X80, o que resultou em uma maior probabilidade de ocorrência da CIM.

A biocorrosão do aço API X-70 foi avaliada em sistema bifásico contendo óleo bruto e água produzida, em condições estáticas em imersão contínua por 90 dias. Apesar da corrosividade observada ser moderada para a região com apenas água produzida e baixa para a região de interface e a com somente óleo, observou-se a ocorrência do mecanismo de corrosão localizada em todas as três regiões investigadas. O trabalho de Vieira (2012) demonstra que a zona interfacial em sistemas bifásico contendo óleo/água produzida é a região mais favorável para o desenvolvimento microbiano (VIEIRA, 2012).

### 3.11.

#### O presente trabalho

Esta dissertação de mestrado visa avaliar a influência de microrganismos sobre materiais amplamente utilizados em dutos e tubulações industriais. Materiais tubulares conforme especificação API de diferentes graus foram testados: B; X65 e X80. O aço API grau B é o mais utilizado em tubulações industriais na indústria do petróleo, local onde o aço X-65 vem encontrando um certo espaço em condições operacionais mais críticas.

O aço X-65 constitui a maior parte da malha dutoviária. O aço API X80, é um aço ARBL, que, na atualidade, vem sendo o mais considerado em projetos de dutos, por possuir mais alta resistência.

Buscou-se considerar um meio controlado, contendo características de corrosividade e fluidez, bem como microrganismos, passíveis de serem encontrados no ambiente natural. A escolha para se trabalhar em um consórcio de microrganismos de diferentes tipos (BRS, BPA e BPF) se deu por causa da ação sinérgica das mesmas, apontada por estudos prévios (FRANKLIN; WHITE, 1991; JAVAHERDASHTI, 2008).