

5.

Discussão e resultados

5.1.

Caracterização elementar do material testado

Foi realizada análise da composição química dos aços estudados conforme procedimento descrito no item 4.1. Os resultados desta análise encontram-se na Tabela 20, a qual é possível comparar com o especificado pela norma API 5L.

Tabela 20 - Análise química elementar dos aços estudados

<i>Material</i>	<i>X80</i>		<i>X65</i>		<i>Gr. B</i>	
	Especificado	Valor Real	Especificado	Valor Real	Especificado	Valor Real
<i>C</i> máx.	0.22	0.028	0.22	0.024	0.22	0.062
<i>Mn</i> máx.*	1.85	1.58	1.65	1.48	1.20	1.82
<i>P</i> máx.	0.025	0.016	0.025	0.015	0.025	0.19
<i>S</i> máx.	0.015	0.0059	0.015	0.0050	0.015	0.0054
<i>Ti</i> máx.	0.04	0.014	0.06	0.012	0.06	0.012
<i>Nb+V+Ti</i> Máx.	0.15	0.0591	0.15	0.0178	0.15	0.0524
<i>Si</i>		0.30		0.28		0.31
<i>Cr</i>		0.18		0.18		0.19
<i>Mo</i>		0.0091		0.0082		0.14
<i>Ni</i>		<0.0080		<0.0080		<0.0080
<i>Al</i>		0.032		0.030		0.032
<i>Cu</i>		0.013		0.013		0.013
<i>Nb</i>		0.041		0.0033		0.036
<i>V</i>		0.0041		0.0025		0.0044
<i>Sn</i>		0.0055		0.0045		0.0046
<i>Mg</i>		0.0047		0.0071		0.0065
<i>B</i>		0.0012		0.0010		0.0012
<i>Fe</i>		97.8		97.9		97.3

* Para cada redução de 0.01% abaixo do máximo especificado para o carbono, um aumento de 0.05% acima do máximo especificado para o manganês é permitido.

5.2.

Comportamento de aços API submetidos à água do mar sintética contendo cultura mista de bactérias

Este subitem apresenta os resultados das análises dos aços API expostos à água do mar sintética com uma cultura mista de bactérias pré determinada, conforme descrito no item 4.3. e resumido na tabela abaixo.

Tabela 21 - Ensaios contendo cultura mista de bactérias

Ensaio	Descriutivo
Ensaio contendo cultura mista de bactérias	1 Aços expostos a fluido de processo com adição de 0,2% de inóculo de bactérias (BPA; BRS; BPF) obtidos da primeira coleta
	2 Aços expostos a fluido de processo com adição de 0,2% de inóculo de bactérias (BPA; BRS; BPF) obtidos da segunda coleta
	3 Aços expostos a fluido de processo com adição de 0,2% de inóculo de bactérias (BPA; BRS; BPF) obtidos da terceira coleta

5.2.1.

Caracterização química do fluido de processo

A fim de entender o comportamento dos aços API estudados é importante à avaliação dos parâmetros biológicos e abióticos do fluido de processo utilizado neste estudo. Devem ser caracterizadas as condições químicas do fluido, tendo em vista a avaliação de nutrientes disponíveis e os produtos metabólicos formados, bem como os parâmetros biológicos, ou seja, a presença em suspensão das bactérias dos diferentes grupos microbianos avaliados.

O fluido de processo foi avaliado, no decorrer dos ensaios, a partir de alíquotas retiradas no início destes e nos mesmos tempos de retirada dos cupons. Análises realizadas buscaram avaliar as alterações químicas resultantes do processo corrosivo, visando correlacionar com a quantidade de nutrientes disponíveis e a bioatividade.

As medidas de temperatura mostraram que foi possível a manutenção da temperatura do fluido próximo as condições ótimas para o crescimento dos grupos bacterianos estudados, de $29^{\circ}\pm1^{\circ}\text{C}$, conforme apresentado na Figura 34. Deve-se mencionar que as bactérias estudadas são classificadas pela faixa de temperatura à qual sobrevivem como mesófilas, sendo ativas entre 15°C e 45°C , para as quais as condições ótimas de temperatura estão entre 30 e 37°C conforme Brooks (2012).

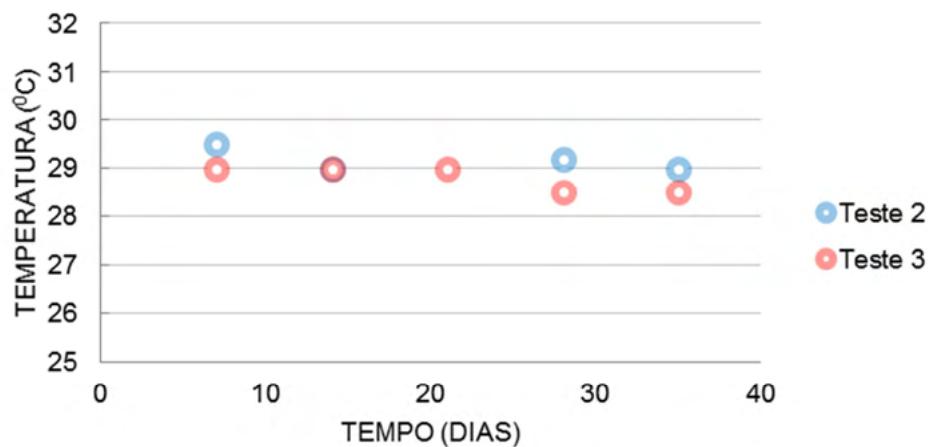


Figura 34 - Gráfico de temperatura pelo tempo

Medidas de oxigênio dissolvido que foram realizadas nos ensaios 2 e 3, encontram-se na Figura 35. Relaciona-se o oxigênio dissolvido com a atividade microbiana aeróbica. Segundo Brooks et al (2012), com frequência, para microrganismos aeróbicos, a difusão de oxigênio é um fator limitante para o crescimento das bactérias, principalmente em concentrações celulares altas ($10^9/\text{ml}$).

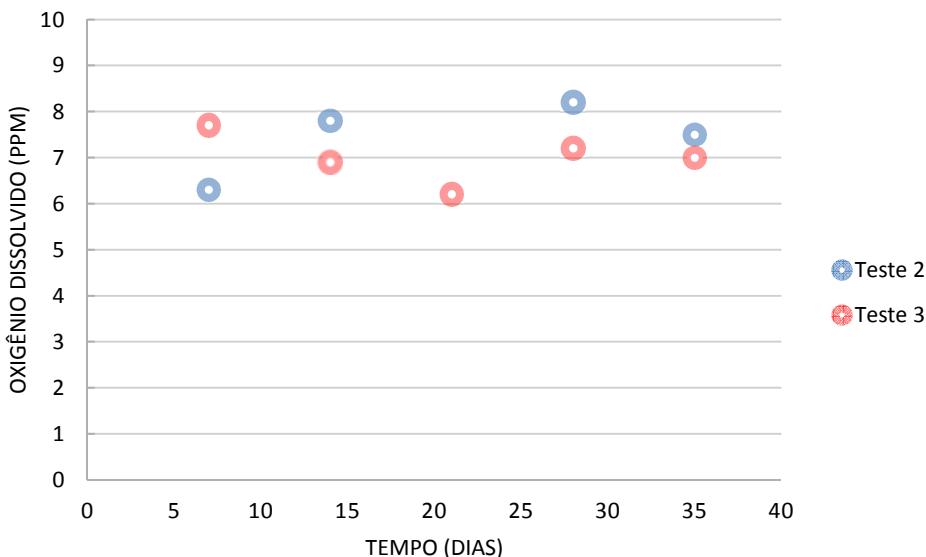


Figura 35 - Gráfico do oxigênio dissolvido ao longo do tempo

Foi realizado o acompanhamento do pH ao longo dos ensaios, nos quais se observou o aumento da alcalinidade do meio, conforme Figura 36. Esta alcalinidade pode ser associada ao efeito das bactérias redutoras de sulfato através do consumo de sulfato e da produção de sulfeto, aumentando a alcalinidade. (BAUMGARTNER et al., 2006). Observa-se maior valor de pH no tempo de 21 dias, e posterior redução deste valor. A redução pode ser explicada pela combinação de dois fatores. O primeiro por causa da reposição de cerca de 5% do fluido de processo, com ph em torno de 7, a cada ponto de retirada visando à manutenção do sistema, e o segundo fator devido à redução da atividade microbiana. Desta forma, o aumento da alcalinidade entre 14 e 35 dias indica atividade metabólica das BRS.

Ainda com relação ao pH, tem-se que microrganismos apresentam uma faixa de pH ótimo, onde a grande maioria cresce mais adequadamente em pH de 6,0 a 8,0 sendo, portanto, neutrófilos (BROOKS et al, 2012). Este é o caso das bactérias precipitantes do ferro, que têm crescimento ótimo em ph próximo a 7,2. (XU et al., 2008). A alteração do pH para valores acima de 8 é mais uma das razões para a redução da quantidade desta bactéria ao longo do tempo de exposição (Figura 38).

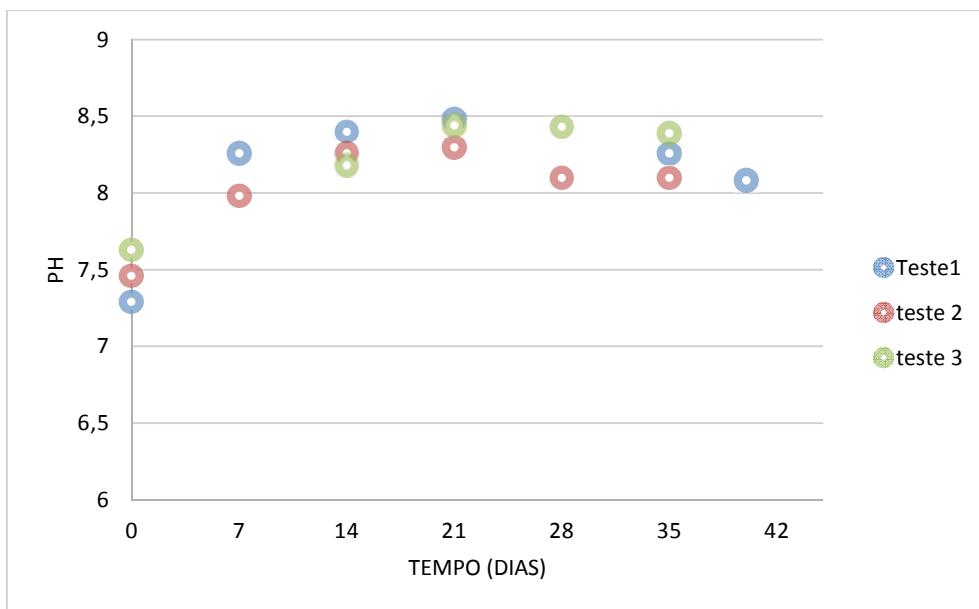


Figura 36 - Gráfico de pH ao longo do tempo para os ensaios contendo cultura mista de microrganismos (Teste 1, Teste 2 e Teste 3).

A análise de cromatografia de íons foi realizada conforme procedimento descrito no item 4.4.2. e identificou o consumo do sulfato pela ação metabólica das bactérias redutoras de sulfato (Figura 37 e Tabela 22). O valor de sulfato diminui ao longo do período de exposição atingindo um mínimo e permanecendo ao redor de 250mg/L até 40 dias. Observa-se que o valor de sulfato para o tempo de 35 dias é cerca de 5% do valor ao início do ensaio, condizente com a quantidade de sulfato proveniente da reposição do fluido de processo.

Tabela 22 – Análise de sulfato por cromatografia de íons do fluido de processo (mg/L)

Teste	0	7	14	21	28	35	40
1	-	245,8	<0,1	<0,1	-	114,2	201,6
2	2641,5	214,4	<0,1	<0,1	150,9	185,3	-
3	2782,4	1549,5	923,7	376,7	311,4	373,9	-

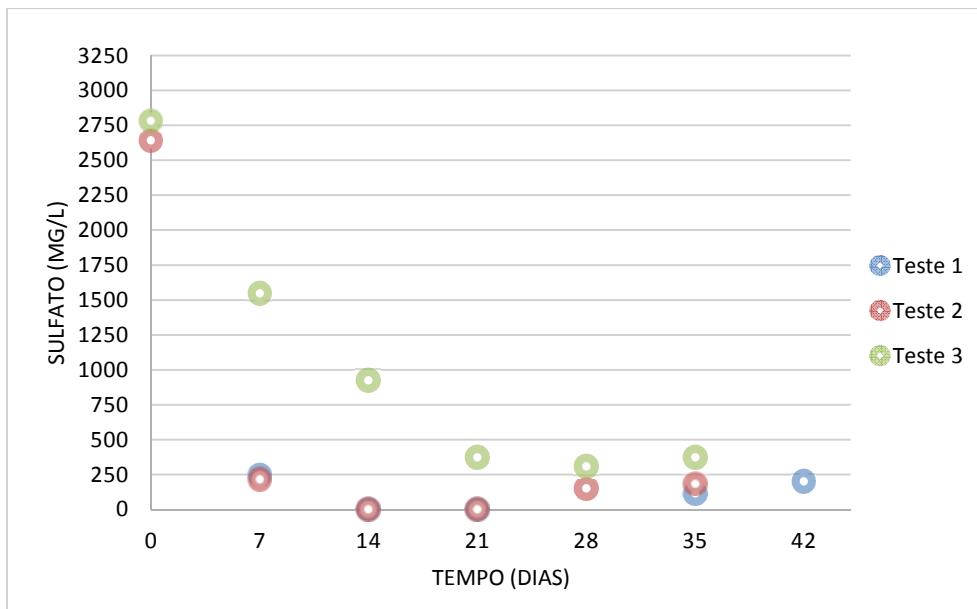


Figura 37 - Monitoramento de íons sulfato por cromatografia de íons

Foi realizada também análise de carbono orgânico total, cujos resultados estão apresentados na Tabela 23. Como mencionado à análise foi realizada no fluido de processo inicial e no fluido de processo depois do fim do ensaio. Os dados obtidos são um indicativo do metabolismo dos microrganismos presentes. Observa-se que, em todos os ensaios o carbono orgânico foi consumido em mais que 50%.

Tabela 23 - Análise de carbono orgânico total (ppm)

Ensaio	INICIAL	FINAL
1	6900	2325,4
2	7999,4	3315,2
3	7182,6	1846

5.2.2.

Quantificação microbiana

Para avaliação do desenvolvimento microbiano no fluido de processo houve a retirada de alíquotas do fluido contido no sistema dinâmico em diferentes tempos (15 min, 7 dias, 14 dias, 21 dias, 28 dias e 35 dias), sendo que para o primeiro ensaio (teste 1) não houve a retirada da alíquota no período de 28 dias. Tal fato deveu-se à inserção de corpos de prova após ter decorrido o período de 12 dias do início do teste e à retirada da alíquota acompanhar a retirada dos cupons. Os cupons inseridos posteriormente nestes ensaios foram expostos por um período de 28 dias, o que ocasionou um acréscimo de cinco dias a duração do ensaio, havendo, portanto, uma retirada de alíquota com 40 dias apenas para este ensaio.

Para avaliação da formação do biofilme houve a quantificação microbiana das bactérias sésseis existentes no biofilme formado sobre os corpos de prova retirados do sistema dinâmico em diferentes tempos (7 dias, 14 dias, 21 dias, 28 dias e 35 dias).

Foram quantificados três grupos bacterianos: BRS; BPA e BPF. A média dos resultados obtidos na contagem das bactérias para os ensaios em triplicata encontram-se detalhada no ANEXO A.

Observou-se que a metodologia de isolamento dos grupos bacterianos para posterior inoculação no fluido de processo foi eficaz, tendo em vista a alta concentração dos grupos bacterianos estudados no início do processo. Como mencionado previamente, as condições dos fluidos de processo não foram idênticas, de modo que é esperada certa dispersão nos resultados provenientes da quantificação microbiana das bactérias sésseis, representados pela barra de erros dos gráficos (Figura 38, Figura 39 e Figura 40).

É importante ressaltar que, para o tempo de 7 dias, obteve-se, em um dos ensaios, o valor máximo de quantificação utilizada para o grupo das BRS (aço API 5L Gr. B, X-65 e X-80) e BPA (aço API 5L Gr. B e X-80) equivalente ao máximo previsto pelas diluições realizadas na metodologia de quantificação de NMP, de modo que este valor pode estar sendo subestimado.

A Figura 38 apresenta graficamente os resultados da quantificação do grupo de bactérias redutoras de sulfato. A quantificação identificou valores altos

de NMP/ml no tempo equivalente a zero dia, indicando que este grupo bacteriano apresentava ampla atividade.

Devido às condições controladas, o fluido de processo proporcionou condições adequadas para o crescimento microbiano havendo, com 7 dias, crescimento acima da diluição realizada, provavelmente por causa da ampla disponibilidade de nutrientes. Ligeira queda foi identificada com o decorrer do período do ensaio, possivelmente em função do consumo nutricional.

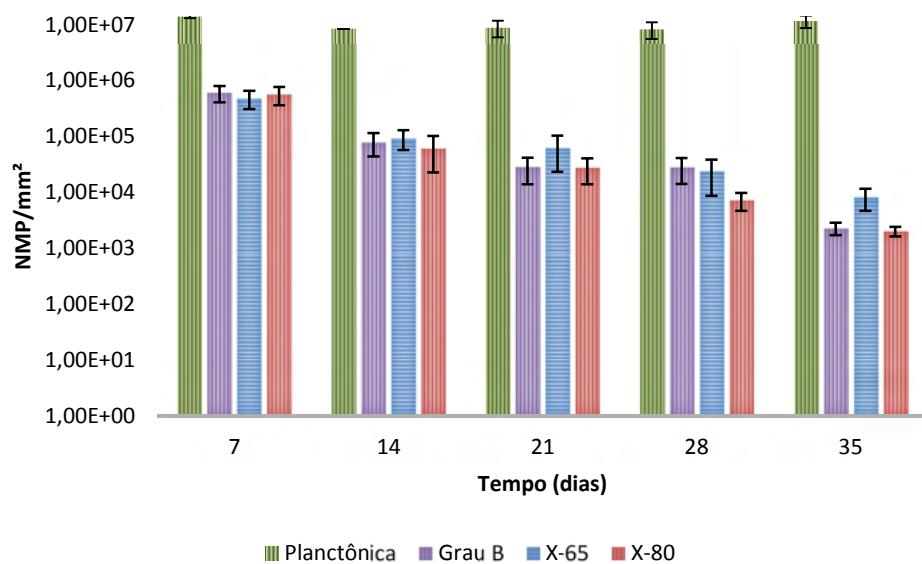


Figura 38 - Quantificação de bactérias planctônicas e sésseis anaeróbicas do grupo BRS ao longo do tempo para aços API 5L

A quantificação de bactérias sésseis do grupo das BRS apresentou uma queda ao longo do tempo do ensaio para valores de 0,5% do valor inicial para todos os materiais, indicando que a colonização da superfície se dá em períodos inferiores a 7 dias e que, com a restrição nutricional advinda do consumo dos nutrientes do fluido e do aumento da espessura do biofilme, há a redução do número de BRS. Com relação aos diferentes materiais observou-se uma quantidade ligeiramente superior de bactérias redutoras de sulfato para o aço API 5L X-65.

A Figura 39 apresenta graficamente os resultados da quantificação das BPA. Tal qual o grupo das bactérias redutoras de sulfato, as bactérias produtoras de ácidos planctônicas tiveram crescimento após 7 dias de exposição acima do nível de detecção, tendo se mantido com altos valores ao longo de

todo o tempo ensaiado. Para as bactérias sésseis, observou-se que houve oscilação da quantidade de BPA ao longo do período, porém estas se mantiveram altamente ativas no biofilme. O menor valor foi identificado após 28 dias de exposição. Dentre os materiais houve uma quantidade ligeiramente inferior para o material API X-65.

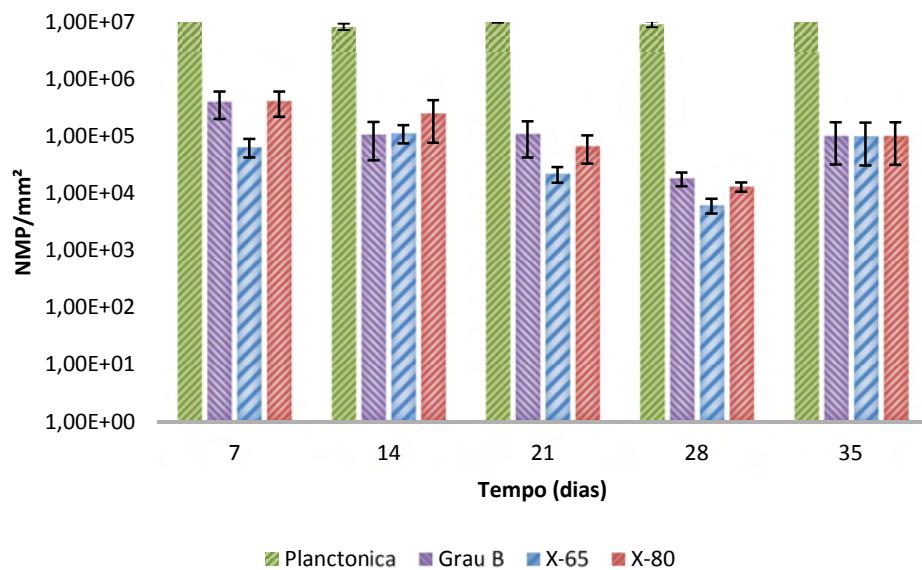


Figura 39 - Quantificação de bactérias planctônicas e sésseis facultativas do grupo BPA ao longo do tempo para aços API 5L

A Figura 40 apresenta graficamente os resultados da quantificação do grupo das bactérias precipitantes do ferro. A quantificação inicial identificou altos valores de unidades formadoras de colônias, havendo, ao longo do tempo, queda deste grupo bacteriano devido à redução da disponibilidade de nutrientes, em especial de seu acceptor de elétrons o Fe^{+2} . Deve ser considerado que, ao longo do ensaio, houve a remoção das amostras de aço, ocasionando a redução de fontes produtoras de Fe^{+2} pelo processo corrosivo (STAROSVETSKY et al., 2008). Ainda deve ser mencionado que, ao longo dos ensaios, forma-se sobre o substrato metálico um biofilme cada vez mais espesso contendo produtos de corrosão e bactérias, havendo a necessidade de migração de íons para o fluido, o que propicia uma fonte nutritiva para as BPF. Visto que a oxidação de Fe^{+2} é rápida em condições naturais, os microrganismos não têm de competir com processos químicos para o Fe^{+2} (GU 2012), reduzindo ainda mais esta disponibilidade nutricional.

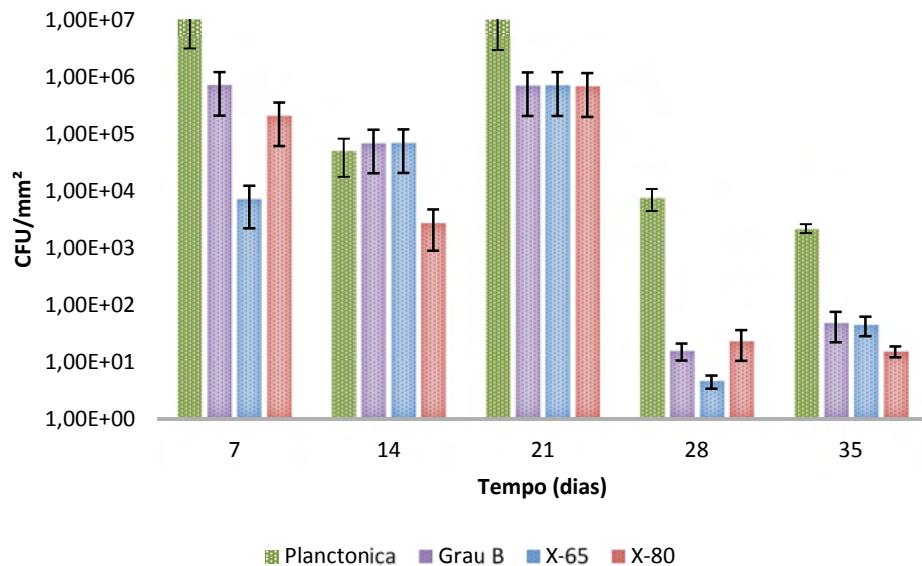


Figura 40- Quantificação de bactérias planctônicas e sésseis aeróbicas do grupo BPF ao longo do tempo para aços API 5L

Com relação aos diferentes aços, foi identificado que o material X-65 apresentou quantidade de BPF com tendência ligeiramente inferior aos demais materiais. Tal diferenciação pode ser ocasionada pelo seu posicionamento no suporte durante os ensaios (Figura 29), porém, estudo anterior em mesmo sistema não suportou tal conclusão (ANDRADE, 2013). Outra razão para a diferenciação da quantificação microbiana para o API 5L X-65 seria a natureza do substrato metálico e sua a carga de superfície (APILFINEZ; GUTIDRREZ; DFAZ, 1998), entretanto, tal efeito ao longo do tempo é reduzido devido à influência das espécies químicas e biológicas no ambiente, tornando-se pouco distingível com a maturidade do biofilme (MACHUCA et al., 2013).

A Figura 41 apresenta os resultados de análise quantitativa de todos os grupos bacterianos avaliados para observação do comportamento do consórcio de bactérias planctônicas. Observa-se comportamento similar das BRS e BPA, enquanto que as BPF tem queda para valores de 0,03% do valor quantitativo inicial devido à redução de disponibilidade nutricional.

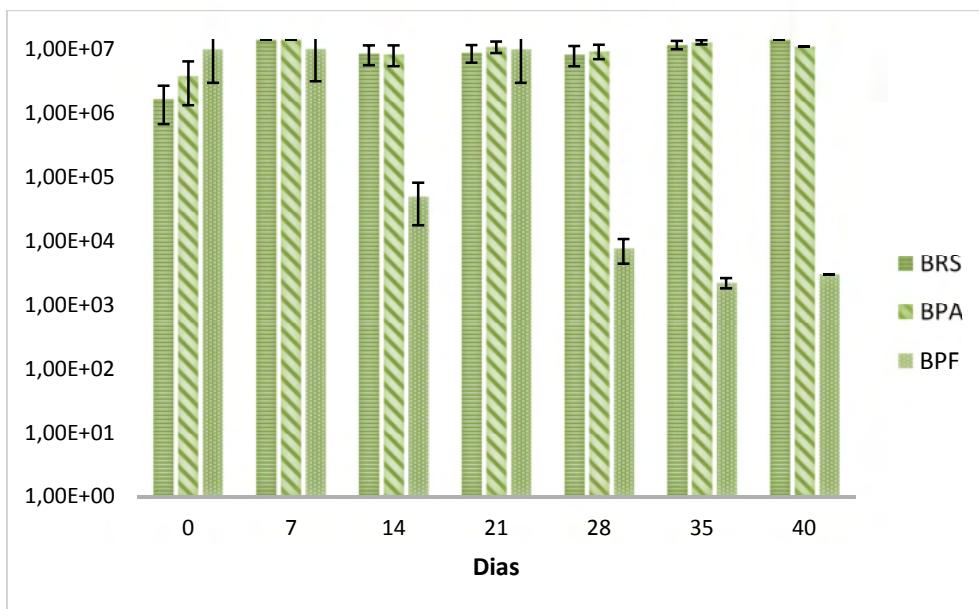


Figura 41 – Comparativo entre grupos bacterianos planctônicos quantificados ao longo do tempo de exposição.

A Figura 42, Figura 43 e Figura 44 apresentam os resultados de análise quantitativa de todos os grupos bacterianos avaliados para observação do comportamento do consórcio de bactérias no biofilme de cada substrato. Nos gráficos comparativos não é possível determinar uma distinção clara entre os diferentes substratos dos consórcios formados, porém demonstra claramente a cinética do biofilme e a relação entre os grupos bacterianos dentro de um biofilme. Observa-se uma tendência de queda na quantidade de microrganismos ao longo do tempo, sendo a mais pronunciada para as BPF, seguida das BRS e por último pelas BPA. Durante a passagem de tempo de 28 dias para 35 dias o cenário se modifica, havendo novamente o crescimento das bactérias produtoras de ácidos. Uma das explicações para tal ocorrência é a biocompetição entre os grupos bacterianos, na qual ao atingir um nível inferior de atividade para BPF e BRS, não há mais a inibição do crescimento das BPA.

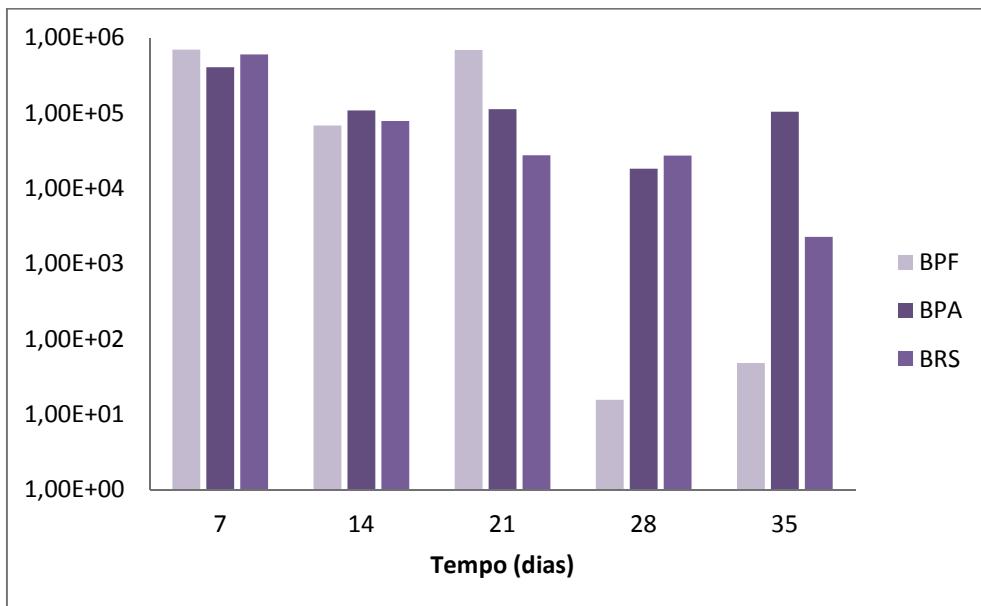


Figura 42 – Comparativo entre grupos bacterianos quantificados ao longo do tempo de exposição para o material API 5L Gr. B.

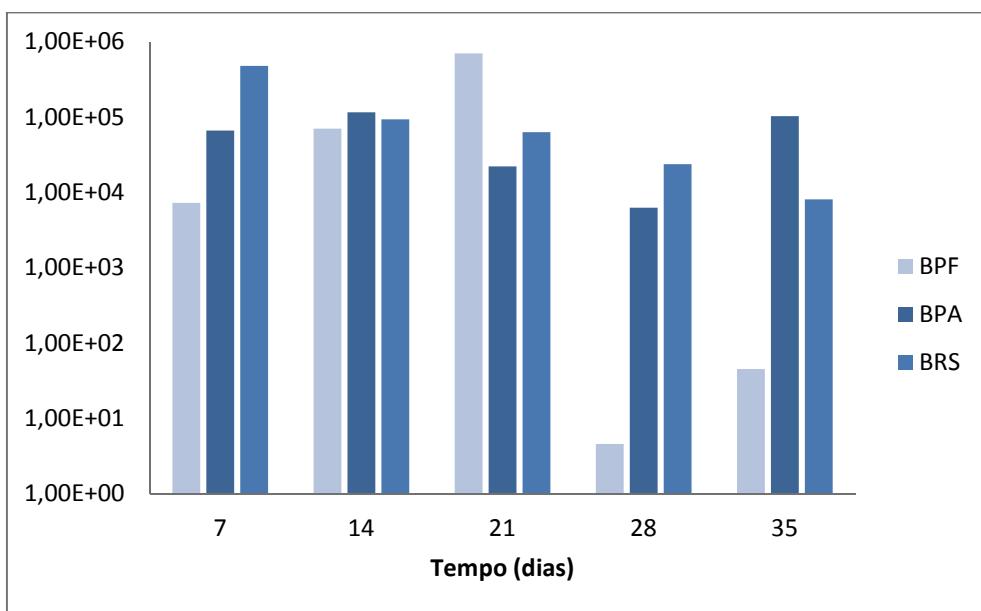


Figura 43 – Comparativo entre grupos bacterianos quantificados ao longo do tempo de exposição para o material API 5L X-65.

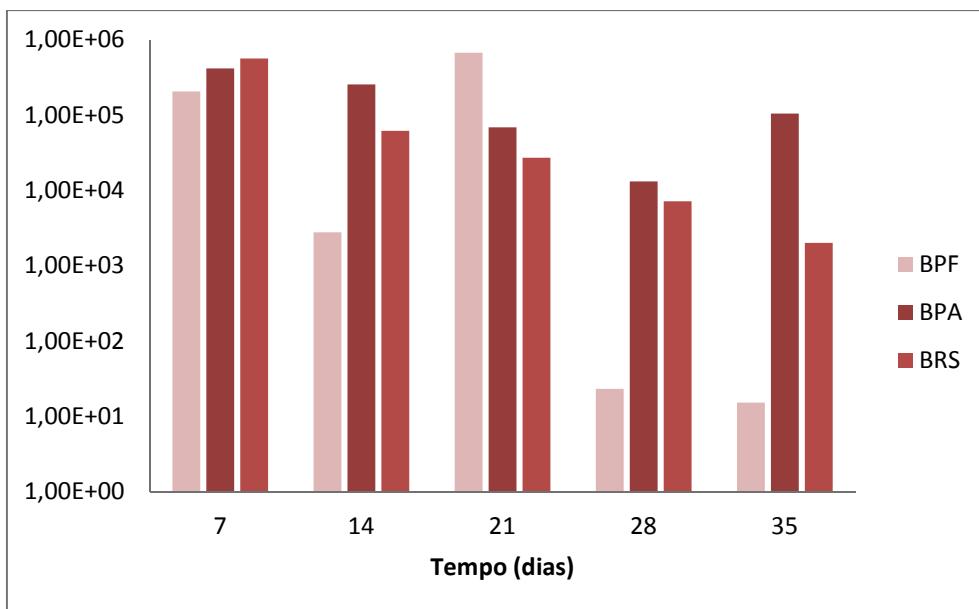


Figura 44 – Comparativo entre grupos bacterianos quantificados ao longo do tempo de exposição para o material API 5L X-80.

5.2.3.

Análise por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de energia

Os corpos de prova retirados em cinco diferentes tempos (7, 14, 21, 28 e 35 dias) foram processados e analisados por MEV para todos os três ensaios.

5.2.3.1.

Análise do desenvolvimento do biofilme

O desenvolvimento do biofilme na superfície dos diferentes aços é mostrado através de imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 500X, apresentadas na Figura 45.

Observa-se a formação de biofilme nas amostras referentes a 7 dias de exposição para todos os aços, com o curto período de exposição. Com 21 dias, observa-se que o biofilme encontra-se maduro, atingindo ao seu quinto estágio (JAVAHERDASHTI, 2008), onde ocorre desprendimento do biofilme. Isto é mais bem evidenciado no terceiro ensaio, onde houve evidências de destacamento do biofilme, apresentado nas imagens a.5 e b.5 da Figura 45.

Na imagem b.4 da Figura 45 é possível observar uma estrutura de biofilme diverso em uma área específica. A morfologia de um biofilme é característica da microcolônia presente na região. Desta forma é possível concluir que houve a formação de microcolônia no material contendo expressões microbianas diversas, e, possivelmente, influência no processo corrosivo diferenciado. (JAVAHERDASHTI, 2011).

É possível verificar o trincamento da camada passiva com o aumento da espessura do biofilme nas imagens a.3; c.3; a.4; a.5 e c.5 da Figura 45. Tal trincamento pode ocasionar a formação de células de aeração diferencial (JAVAHERDASHTI, 2008), o que promove a corrosão localizada. Outro defeito da camada passiva é observado na imagem b.5 da Figura 45, havendo um “buraco” no mesmo.

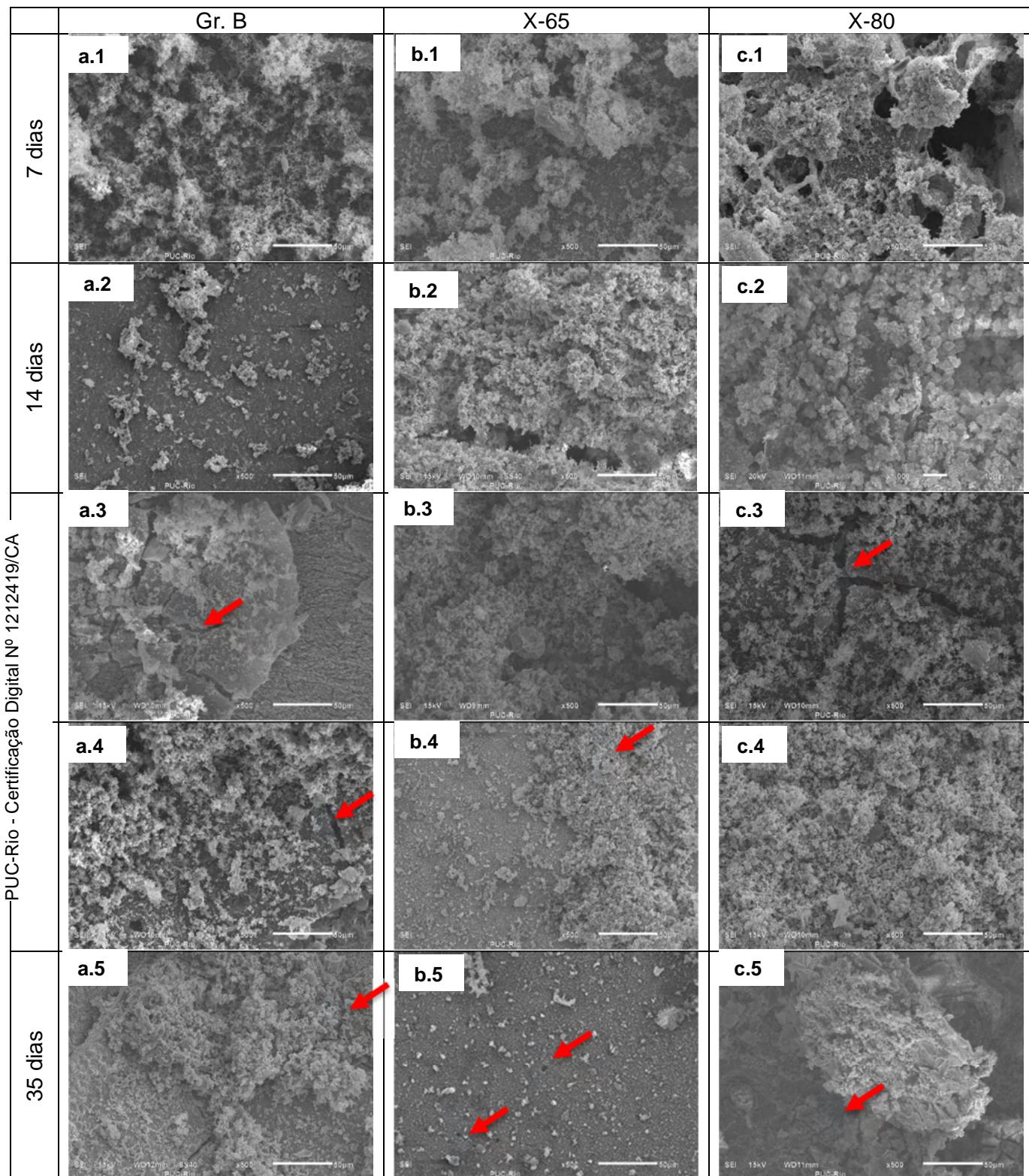


Figura 45 - Imagens da superfície dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura por elétrons espalhados com aumento nominal de 500X representativos para os ensaios contendo cultura mista de microrganismos. (a) API 5L Grau B, (b) API 5L X-65 e (c) API 5L X-80. (1) após 7 dias, (2) após 14 dias, (3) após 21 dias, (4) após 28 dias e (5) após 35 dias de exposição.

5.2.3.2.

Análise dos microrganismos presentes no biofilme

A avaliação dos microrganismos presentes no biofilme, os exopolímeros por eles excretados e os produtos de corrosão, foram avaliados através de imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura em amostras retiradas do sistema dinâmico após diferentes tempos de exposição (7, 14, 21, 28 e 35 dias).

Sete dias de Exposição

Imagens representativas após sete dias de exposição estão apresentadas na Figura 46. É possível observar não apenas a formação de biofilme em todos os aços estudados, como também a presença de bactérias nas formas vibrio, bacilo e cocos. As BRS têm morfologia de vibrio (JAVAHERDASHI, 2011) e as BPF e BPA têm forma de cocos e bacilos. Também é observada a presença de exopolímeros. Verifica-se um vibrio expelindo o EPS na imagem b.1 da Figura 46, e trincas na camada passivadora na imagem b.2.

Quatorze dias de exposição

Imagens representativas dos microrganismos encontrados após 14 dias de exposição estão na Figura 47.

A morfologia dos biofilmes é bem percebida nas imagens de aumento nominal 5.000X da Figura 47, onde os interstícios estão presentes e é possível observar que a estrutura de matriz celular formada por EPS, bactérias viáveis e não viáveis, não é densa, havendo canais para a circulação de nutrientes e íons entre microcolônias (PENDYALA, 1996) permitindo o contínuo desenvolvimento do biofilme e a manutenção do processo corrosivo.

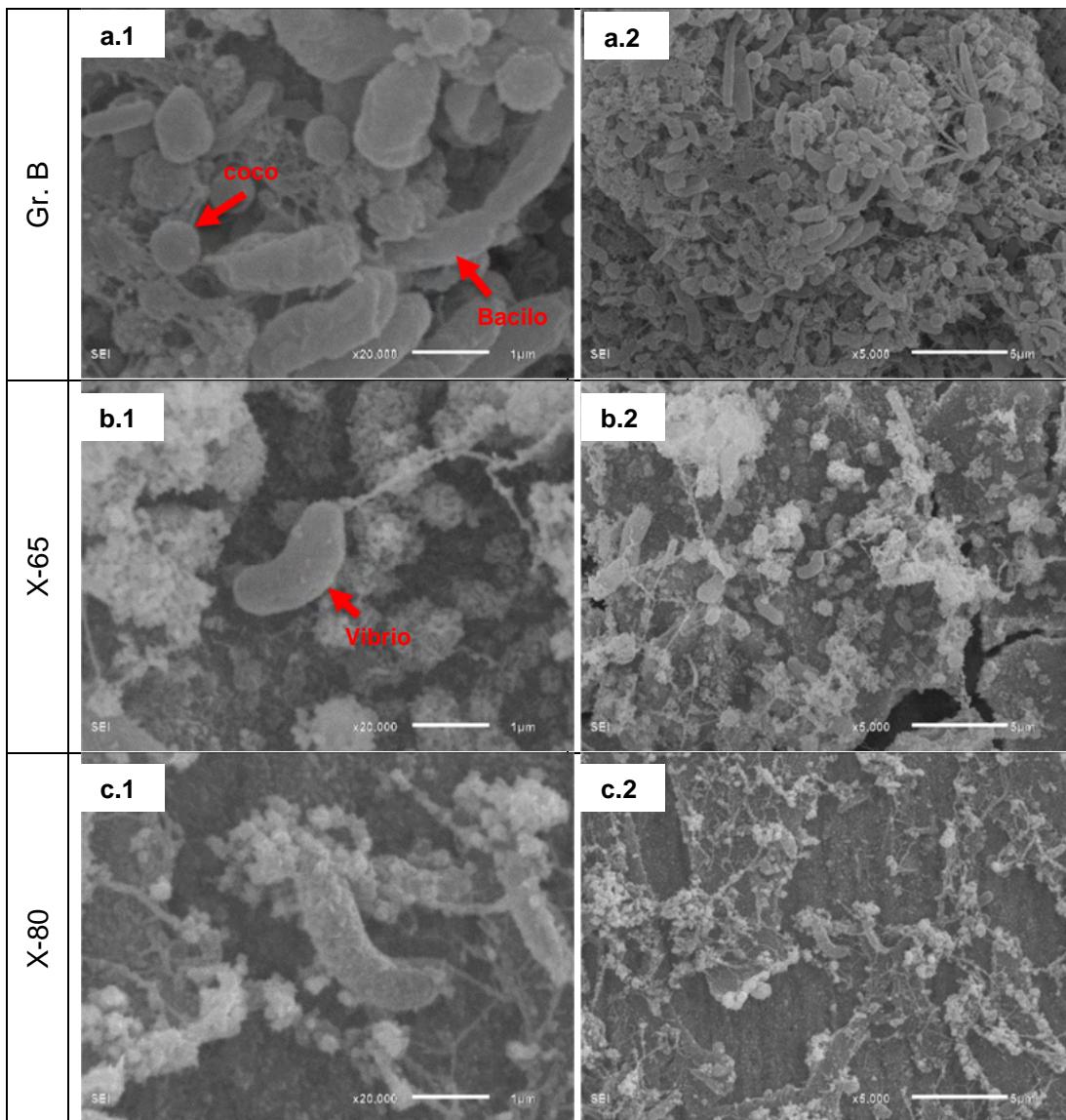


Figura 46 - Imagens da superfície dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura por elétrons espalhados após 7 dias de exposição representativos para os ensaios contendo cultura mista de microrganismos. (1) Aumento nominal de 20.000 X (2) Aumento nominal de 5.000 X. (a) API 5L Grau B, (b) API 5L X-65 e (c) API 5L X-80.

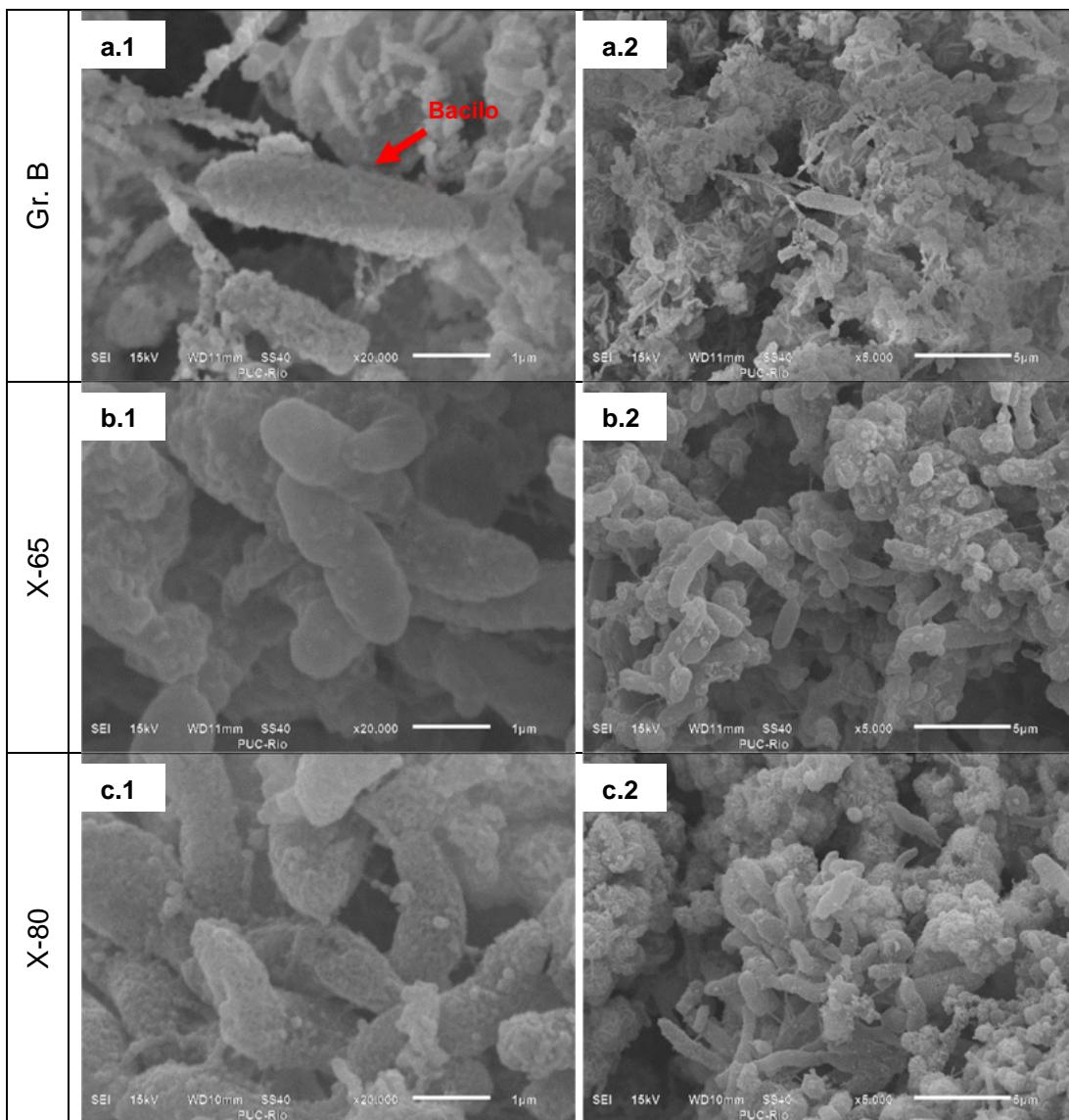


Figura 47 - Imagens da superfície dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura por elétrons espalhados após 14 dias de exposição representativos para os ensaios contendo cultura mista de microrganismos. (a) Aumento nominal de 20.000 X (b) Aumento nominal de 5.000 X. (1) API 5L Grau B, (2) API 5L X-65 e (3) API 5L X-80.

Vinte um dias de exposição

Imagens representativas dos microrganismos encontrados após 21 dias de exposição estão na Figura 48. Nas imagens “a” e “c” da Figura 48 observam-se bactérias aderidas a produtos de corrosão, com biofilme em formação. Como destacado no capítulo 5.2.3.1, com vinte um dias já se observa destacamento do biofilme, sendo possível visualizar a recolonização da superfície por bactérias sésseis ou planctônicas.

Na imagem b.1. da Figura 48 observa-se que as estruturas bacterianas se encontram em deterioração, sendo integradas ao biofilme. A bactéria morta servirá de fonte de carbono para o desenvolvimento das bactérias viáveis.

Vinte oito dias de exposição

Imagens representativas dos microrganismos encontrados após 28 dias de exposição estão na Figura 49. Neste período de exposição, as bactérias não são encontradas de forma tão abundante quanto períodos anteriores e ampla quantidade de produtos de corrosão é identificada para todos os ensaios e aços estudados. Este resultado é condizente com os dados de quantificação microbiana obtidos.

Trinta e cinco dias de exposição

Imagens representativas dos microrganismos encontrados após 35 dias de exposição estão na Figura 50. Tal qual na exposição de 28 dias, poucas bactérias são identificadas e grande quantidade de produtos de corrosão é observada. Falhas na camada formada por produtos de corrosão são observadas na imagem b.2. Bactérias em deterioração são apresentadas nas imagens “a” e as imagens “b” não apresentam bactérias, apenas exopolímeros e produtos de corrosão.

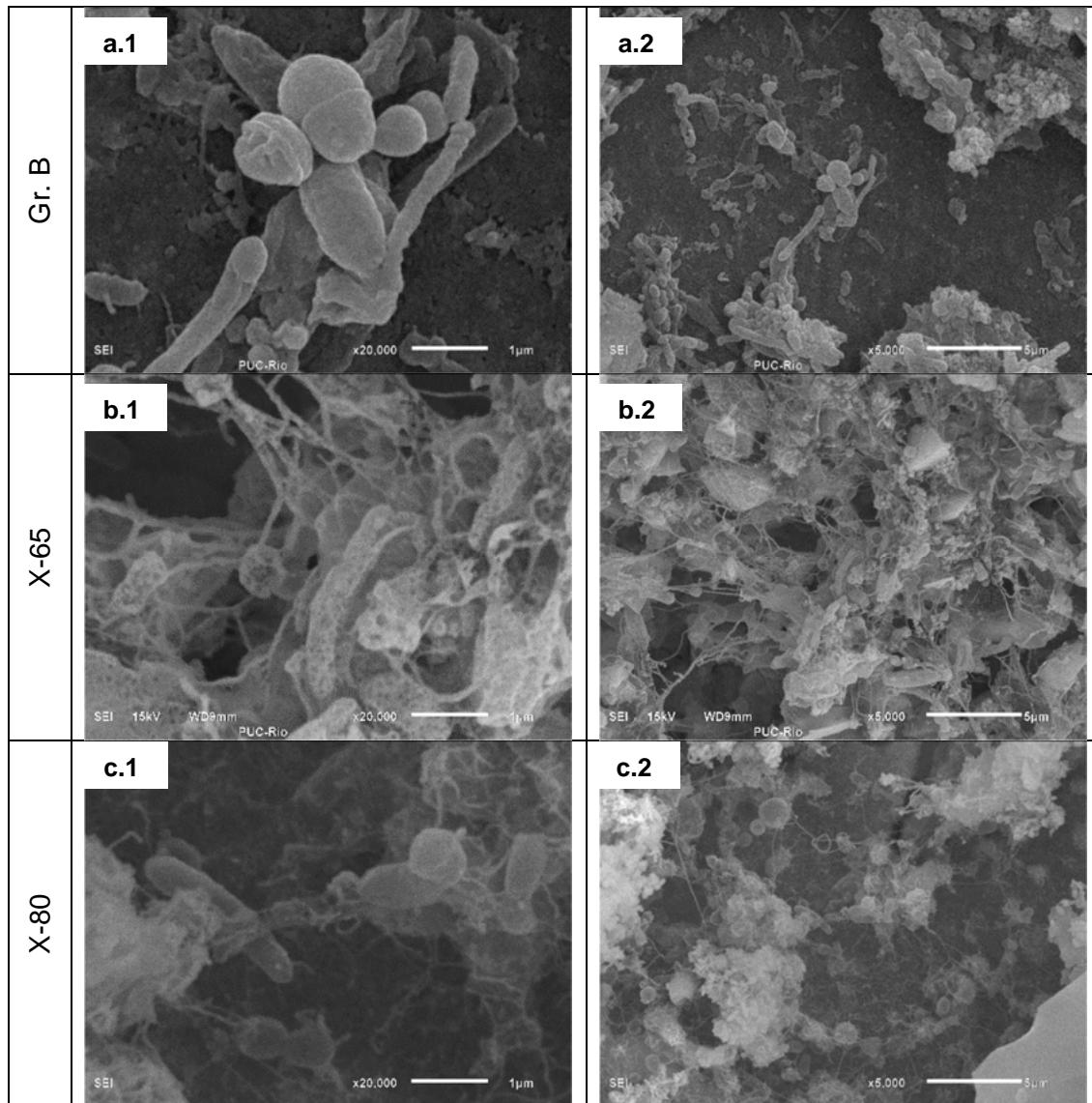


Figura 48 - Imagens da superfície dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura por elétrons espalhados após 21 dias de exposição representativos para os ensaios contendo cultura mista de microrganismos. (a) Aumento nominal de 20.000 X (b) Aumento nominal de 5.000 X. (1) API 5L Grau B, (2) API 5L X-65 e (3) API 5L X-80.

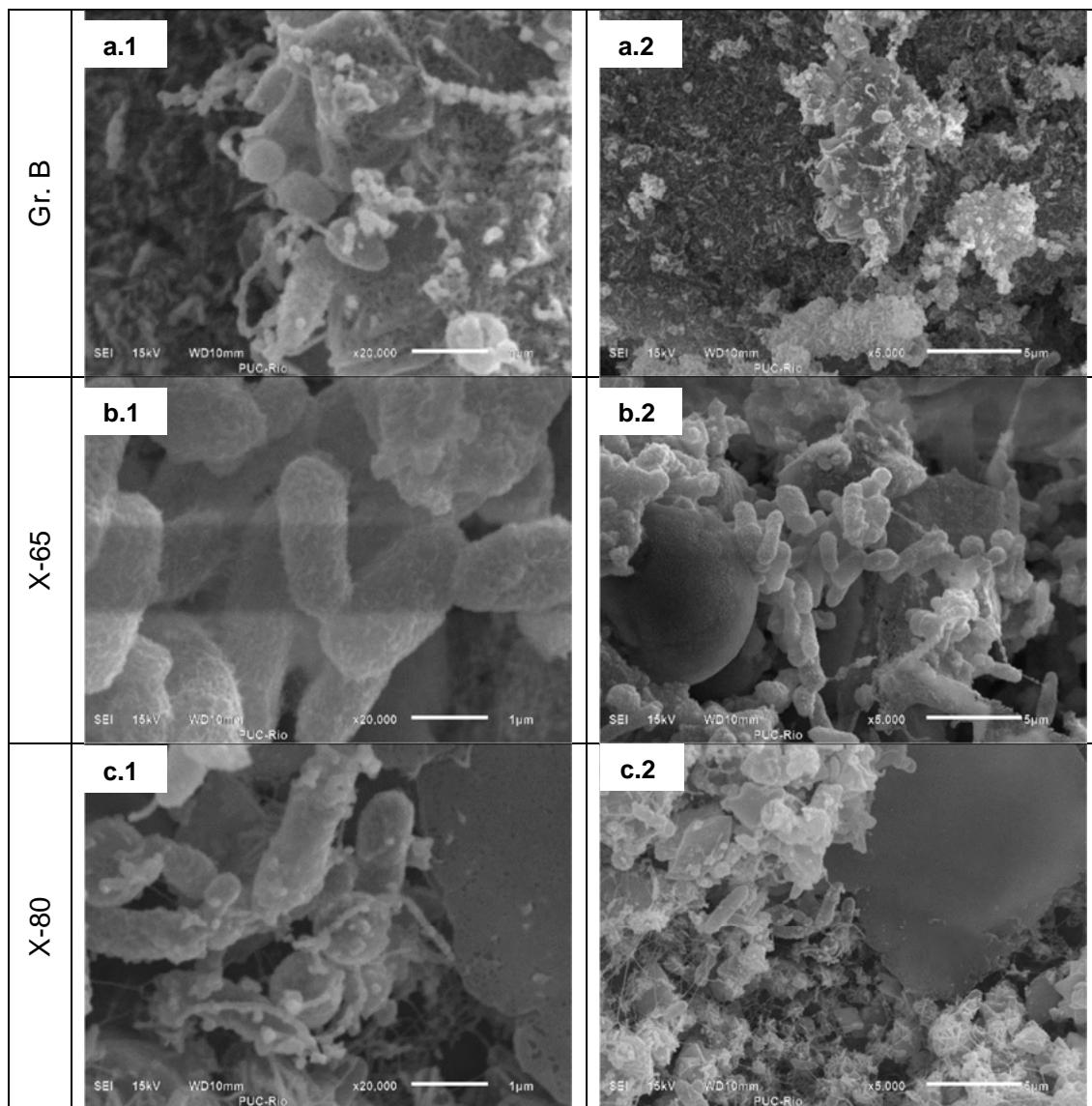


Figura 49 - Imagens da superfície dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura por elétrons espalhados após 28 dias de exposição representativos para os ensaios contendo cultura mista de microrganismos. (a) Aumento nominal de 20.000 X (b) Aumento nominal de 5.000 X. (1) API 5L Grau B, (2) API 5L X-65 e (3) API 5L X-80.

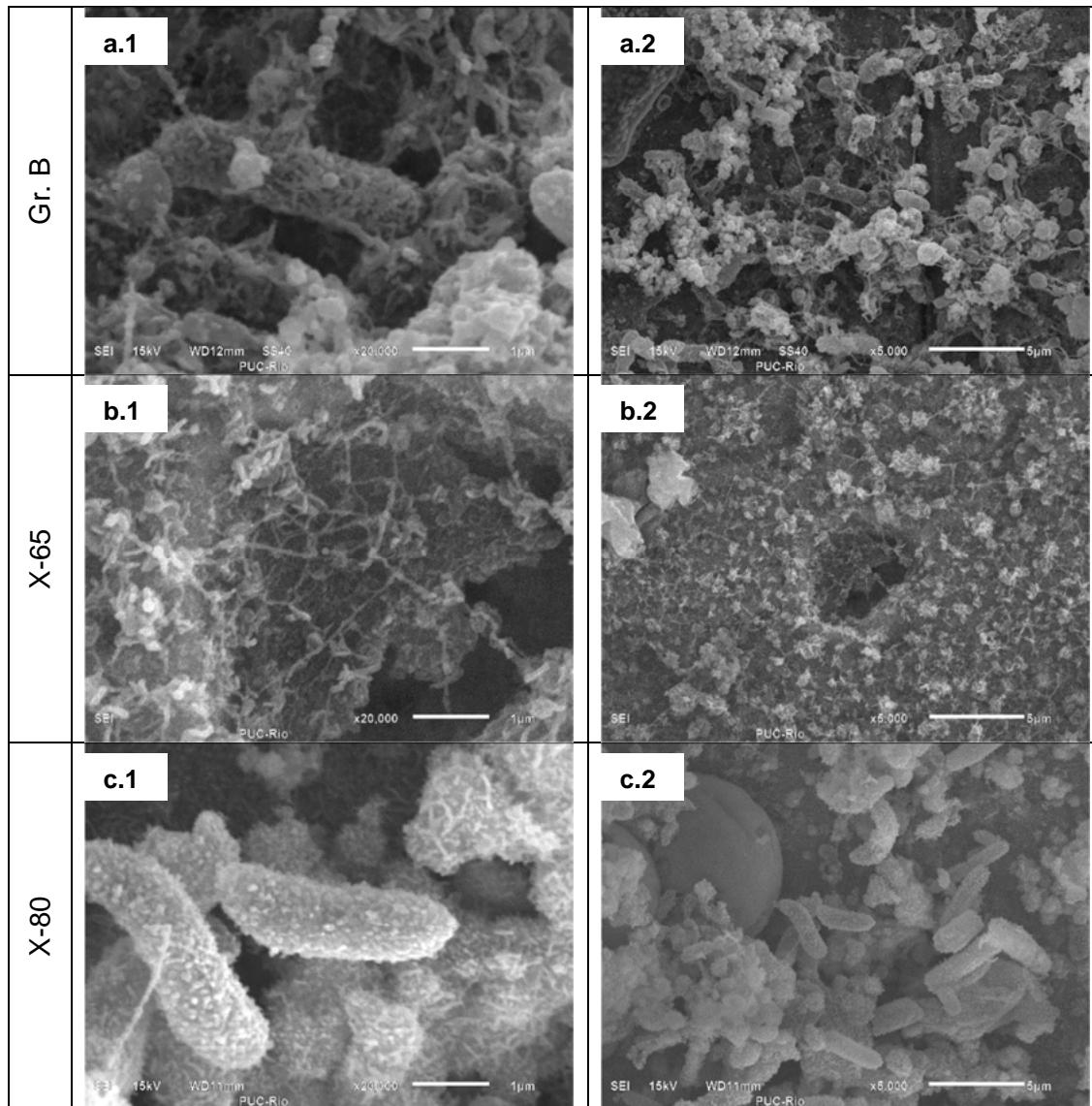


Figura 50 - Imagens da superfície dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura por elétrons espalhados após 35 dias exposição representativos para os ensaios contendo cultura mista de microrganismos. (a) Aumento nominal de 20.000 X (b) Aumento nominal de 5.000 X. (1) API 5L Grau B, (2) API 5L X-65 e (3) API 5L X-80.

5.2.3.3.

Caracterização dos produtos de corrosão

Medidas de espectroscopia de dispersão de energia de raios-x (EDS) foram realizadas visando à análise elementar de estruturas diversas apresentadas nos produtos de corrosão formados nos corpos de prova retirados do sistema dinâmico após diferentes tempos de exposição (7, 14, 21, 28 e 35 dias). O Anexo B apresenta os espectros de EDS obtidos nas análises.

A Figura 51 apresenta os produtos de corrosão, formados após sete dias de exposição, avaliados para os diferentes aços estudados. Detectou-se produtos contendo Fe, O e S, que indicam a presença de sulfetos, e de óxidos de ferro.

Como apresentado por Cartaneda e Benetton (2008), o principal produto de corrosão quando o aço é exposto a ambientes contendo BRS é o sulfeto de ferro (Fe_xS_y), e são apresentadas diferentes formas cristalinas e propriedades físicas de filme segundo as condições do biofilme.

Observado para o API 5L X-80, Figura 51 “d”, alta presença do elemento S, indicativo da presença de enxofre elementar.

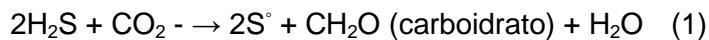
A presença do enxofre elementar tem amplo efeito sobre o processo corrosivo, havendo sido estabelecido que o enxofre elementar em contato com a água molhado pode causar ataque severo no aço de carbono. A acidificação em sistemas aquosos contendo enxofre tem sido relatada, com a reação do enxofre formando com espécies tais como H_2S , H_2SO_2 , H_2SO_3 , H_2SO_4 e polissulfetos (HAITAO FANG, YOUNG, & NEŠIĆ, 2009)

Sendo estabelecido seu papel no processo corrosivo, é importante verificar a origem da presença do enxofre elementar no meio estudado.

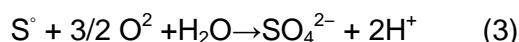
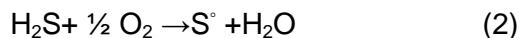
Agentes químicos e biológicos contribuem para a transformação do enxofre a partir de um estado para outro conforme apresentado no ciclo do enxofre (TANG et al., 2009).

Sulfeto pode existir em diferentes formas, tais como H_2S , HS^- e S^{2-} com o pH sendo um fator determinante na proporção das espécies iônicas (TANG et al., 2009).

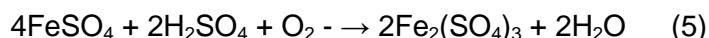
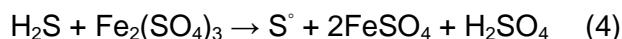
Na abordagem direta, bactérias oxidantes do sulfeto usam o sulfeto existente no meio como doador de elétrons e o convertem em enxofre ou sulfato (TANG et al., 2009). Estas bactérias podem armazenar o sulfeto elementar produzido na forma de glóbulos dentro da célula ou fora da célula. Este processo se dá segundo a equação (1)



O oxigênio também tem seu efeito como aceitor de elétrons, podendo causar a reação de produção do enxofre elementar.



Na abordagem indireta, a formação do enxofre elementar ocorre pela ação das bactérias oxidantes do ferro, num processo de duas etapas



No primeiro passo, o ferro férrico serve como um agente oxidante para converter o sulfeto a enxofre elementar (4). Os íons ferrosos produzidos são, então, oxidados ao estado férrico utilizando bactérias oxidantes de ferro (BPF), tais como *Acidithiobacillus ferrooxidans* seguindo a equação (5) (PARK et al., 2014 e TANG et al., 2009).

Observa-se assim mais um efeito do consorcio de microrganismos estudado, onde é estabelecido o papel das BPF na produção do enxofre elementar e produção na produção de íons sulfato.

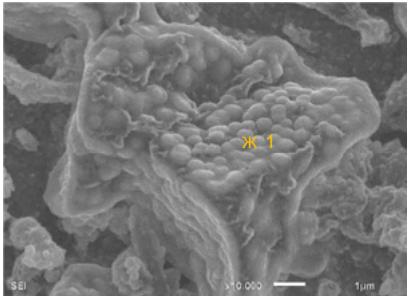
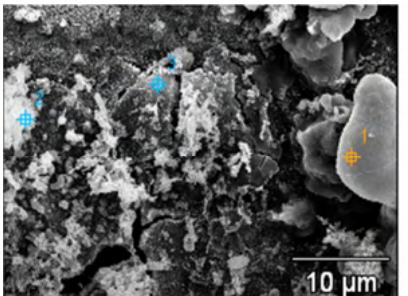
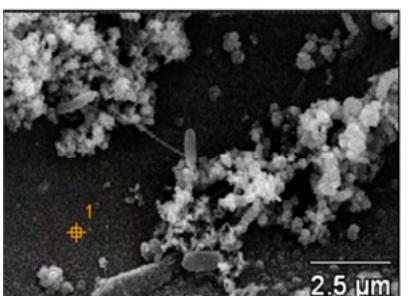
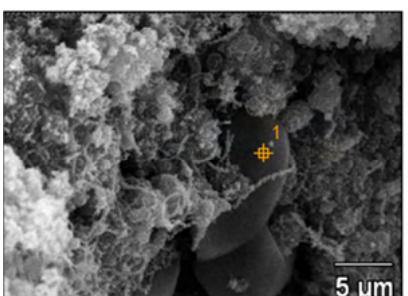
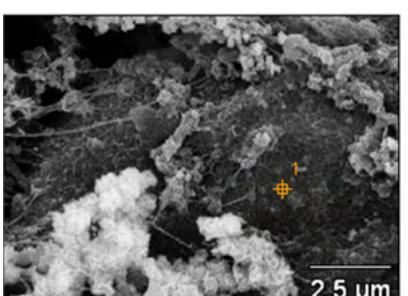
 <p>SEI x10 000 1 μm</p>	<p>a) Aço estudado: API 5L grau B</p> <p><i>Principais elementos detectados espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i></p> <p>Fe-S</p>
 <p>10 μm</p>	<p>b) Aço estudado: API 5L X-65</p> <p><i>Principais elementos detectados espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i></p> <p>Fe-S</p>
 <p>2.5 μm</p>	<p>c) Aço estudado: API 5L X-65</p> <p><i>Principais elementos detectados espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i></p> <p>Fe-O-C</p>
 <p>5 μm</p>	<p>d) Aço estudado: API 5L X-80</p> <p><i>Principais elementos detectados espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i></p> <p>S</p>
 <p>2.5 μm</p>	<p>e) Aço estudado: API 5L X-80</p> <p><i>Principais elementos detectados espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i></p> <p>Fe-S-O</p>

Figura 51 – Imagens da superfície dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura apresentando a indicação do produto de corrosão caracterizado quimicamente por EDS da após 7 dias de exposição representativos para os ensaios contendo cultura mista de microrganismos

A Figura 52 apresenta os produtos de corrosão, formados após quatorze dias de exposição, avaliados para os diferentes aços estudados.

Observou-se nas amostras produtos contendo Fe-O e Fe-S e Mg-Si-O, que indicam a presença de sulfetos, e de óxidos de ferro. O sal precipitado provavelmente é proveniente do fluido de processo, que ao ter suas condições alteradas ao longo do tempo de exposição, permitiu a formação deste composto.

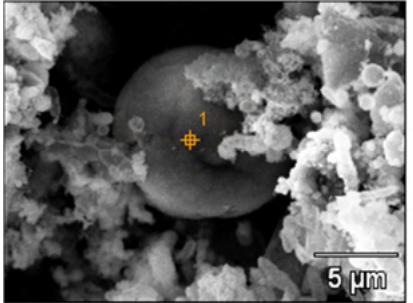
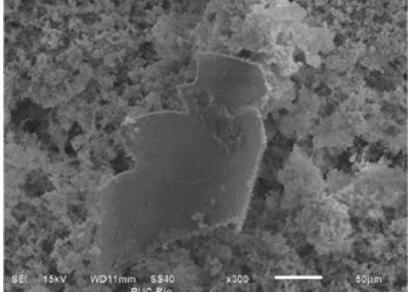
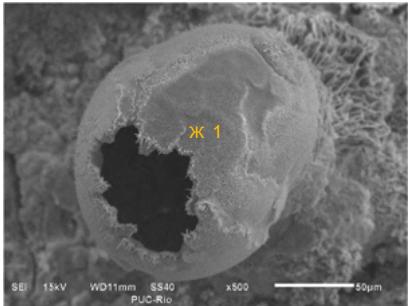
	<p><i>a) Aço estudado:</i> API 5L grau B</p> <p><i>Principais elementos detectados espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i> Fe-O</p>
	<p><i>b) Aço estudado:</i> API 5L Grau B</p> <p><i>Principais elementos detectados espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i> O-Si-Mg</p>
	<p><i>c) Aço estudado:</i> API 5L X-65</p> <p><i>Principais elementos detectados espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i> Fe-S</p>

Figura 52 – Imagens da superfície dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura apresentando a indicação do produto de corrosão caracterizado quimicamente por EDS da apóis 14 dias de exposição representativos para os ensaios contendo cultura mista de microrganismos

A Figura 53 apresenta os produtos de corrosão, formados após vinte um dia de exposição, avaliados para os diferentes aços estudados. Observou-se nas amostras produtos contendo Fe-O-S, que indicam a presença de sulfetos, e de óxidos de ferro.

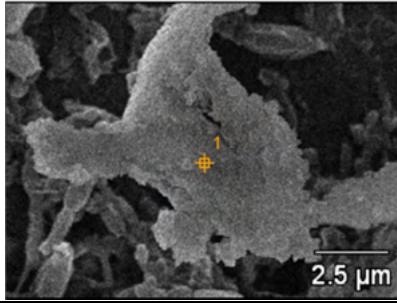
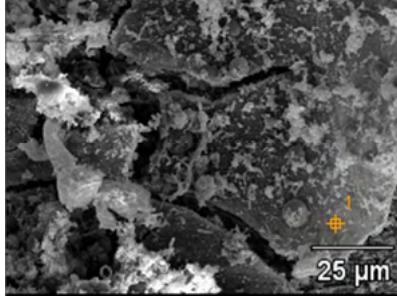
	<p>a) Aço estudado: API 5L grau B</p> <p><i>Principais elementos detectados no espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i></p> <p>Fe-O-S</p>
	<p>b) Aço estudado: API 5L Grau B</p> <p><i>Principais elementos detectados no espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i></p> <p>Fe-O-S, além de C e Si em menor quantidade</p>

Figura 53 – Imagens da superfície dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura apresentando a indicação do produto de corrosão caracterizado quimicamente por EDS da após 21 dias de exposição representativos para os ensaios contendo cultura mista de microrganismos

A Figura 54 apresenta os produtos de corrosão, formados após vinte um dia de exposição, avaliados para os diferentes aços estudados. Observou-se nas amostras a formação de precipitados contendo Mg-Si-O, Fe-O e Fe-O-S-P. Deve ser ressaltado o papel do fósforo no processo corrosivo induzido por bactérias redutoras de sulfato. Um dos mecanismos propostos para a ação corrosiva destas bactérias propõe que se a camada de sulfeto de ferro (FeS) se quebra, ou é impedida, um composto de fósforo volátil, produzido pela ação do H₂S sobre compostos de fósforo, provocará a corrosão do ferro produzindo ferro fosforado como um produto de corrosão (JAVAHERDASHTI, 1999).

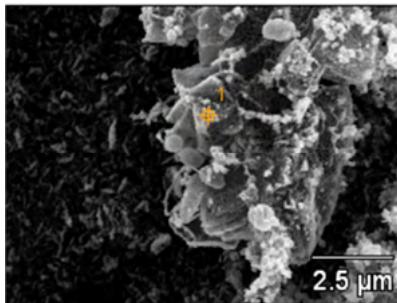
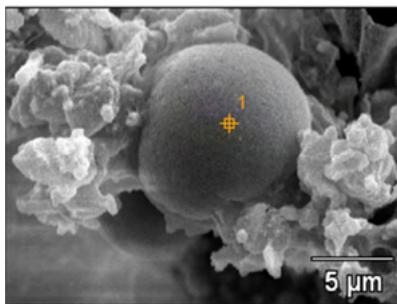
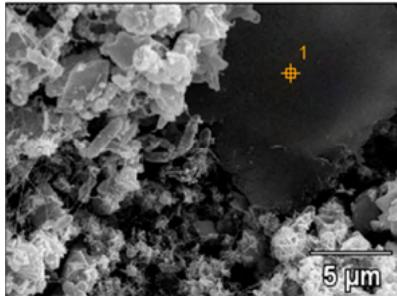
	<p><i>a) Aço estudado:</i> API 5L grau B</p> <p><i>Principais elementos detectados espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i></p> <p>Fe-O, além de S e P em menor quantidade</p>
	<p><i>b) Aço estudado:</i> API 5L X-65</p> <p><i>Principais elementos detectados espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i></p> <p>Fe-O</p>
	<p><i>b) Aço estudado:</i> API 5L X-80</p> <p><i>Principais elementos detectados espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i></p> <p>Mg-Si-O</p>

Figura 54 – Imagens da superfície dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura apresentando a indicação do produto de corrosão caracterizado quimicamente por EDS da após 28 dias de exposição representativos para os ensaios contendo cultura mista de microrganismos

A Figura 55 apresenta os produtos de corrosão, formados após vinte um dia de exposição, avaliados para os diferentes aços estudados. Observado este período de exposição nas amostras verificadas, alta concentração do elemento S, indicativo da presença de enxofre elementar.

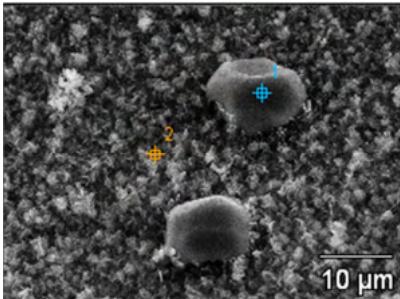
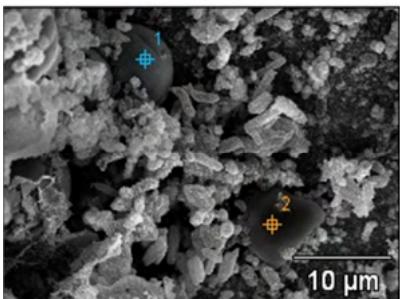
	<p><i>a) Aço estudado:</i> API 5L X-65</p> <p><i>Principais elementos detectados espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i></p> <p>S</p>
	<p><i>b) Aço estudado:</i> API 5L X-80</p> <p><i>Principais elementos detectados espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i></p> <p>S</p>

Figura 55 – Imagens da superfície dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura apresentando a indicação do produto de corrosão caracterizado quimicamente por EDS da após 28 dias de exposição representativos para os ensaios contendo cultura mista de microrganismos

5.2.4.

Análise morfológica da corrosão

Após a devida remoção dos produtos de corrosão, conforme apresentado no item materiais e métodos (item 4.7), os corpos de prova foram analisados por microscopia óptica para a verificação da morfologia, densidade e taxa de corrosão por pites. Esta análise apresenta o comportamento de corrosão destes materiais quando submetidos ao meio ensaiado.

5.2.4.1.

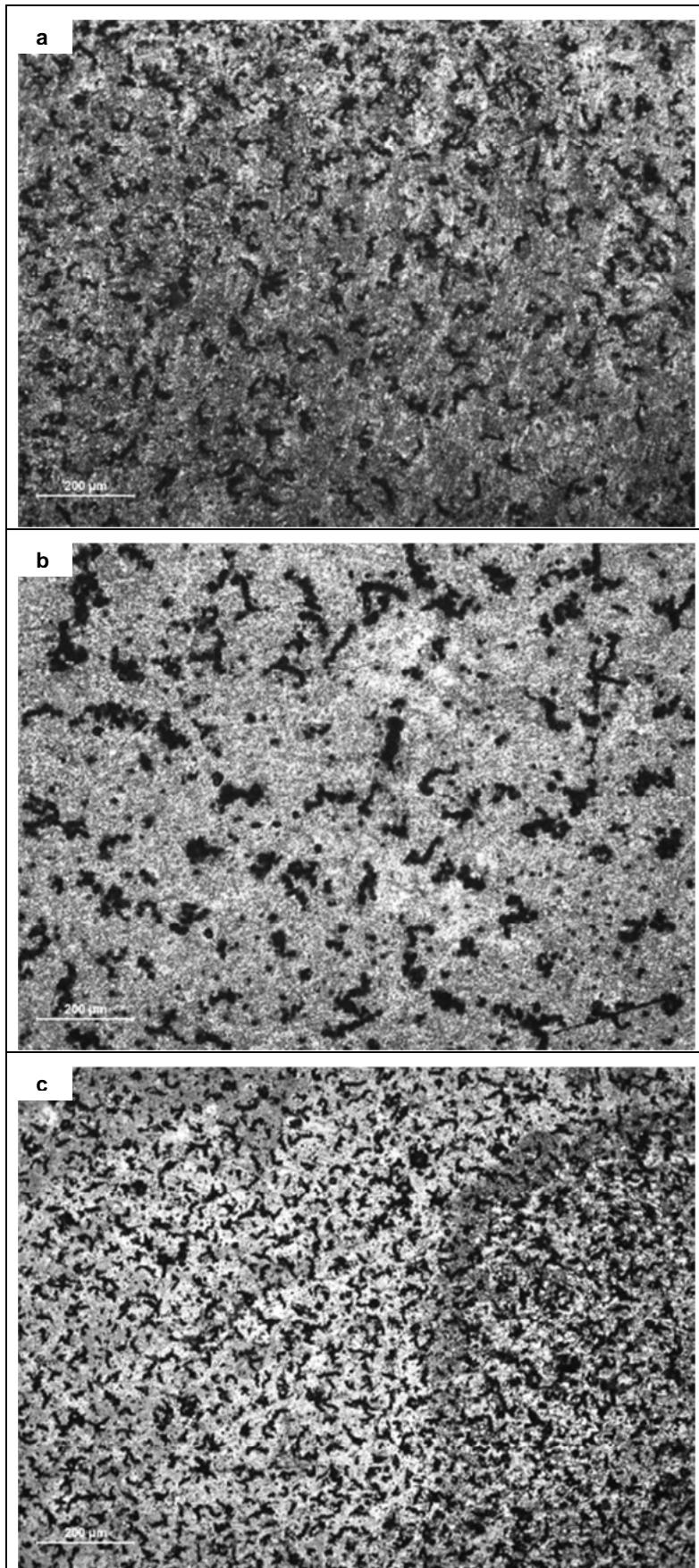
Morfologia

A forma de corrosão apresentada pelos materiais foi localizada, na forma de pites. A Figura 56 apresentam imagens representativas da superfície dos aços estudados após a remoção dos produtos de corrosão. A inibição da corrosão uniforme é condizente com a análise de produtos de corrosão, na qual sulfetos de ferro foram identificados. Segundo Javaherdashti (1999) a camada de sulfeto de ferro (FeS) formada sobre a superfície do ferro devido à ação das BRS, coíbe a reação de corrosão, porém, se há a quebra do filme instável, são formadas células de aeração diferencial e a corrosão localizada é promovida.

Foi observada ampla formação de micro pites, com morfologia circular e em cadeias, que segundo Rometo et al (2005) é indicativa da à ação de BRS em aço carbono. A Figura 56 apresenta as formações de cadeias de pites para todos os aços deste estudo.

Ao longo do tempo de exposição, foi observado que há a estabilização e crescimento de pites metaestáveis, e que os demais micropites são eliminados. O colapso drástico da camada protetora relacionado ao produto de corrosão pode possibilitar a troca de íons da solução constante no pite com o meio, possibilitando repassivação espontaneamente (ZHENG et al., 2013).

Observaram-se, ainda, formações de zonas preferenciais para o desenvolvimento de pites como apresentado na Figura 57. A presença destas zonas pode ser causada pela formação de células de aeração diferencial, seja devido a depósitos irregulares de biofilmes. (VIDELA, 1995), seja pela presença de fissuras nos produtos de corrosão, conforme observado (Figura 45) na análise por Microscopia Eletrônica de Varredura. Deve ser ressaltado que a imagem é representativa para todos os aços estudados.



PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212419/CA

Figura 56 - Imagens dos corpos de prova por microscopia ótica com objetiva de 10X após 21 dias de exposição. (a) API 5L Grau B, (b) API 5L X-65 e (c) API 5L X-80. Amostras referentes ao terceiro ensaio

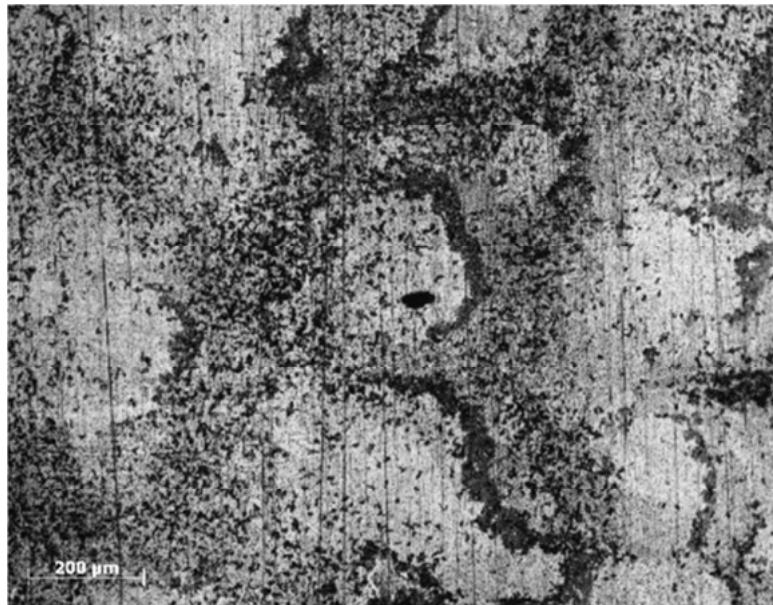


Figura 57 - Imagens dos corpos de prova após 28 dias por microscopia ótica com objetiva de 10X. Amostra referente ao primeiro ensaio, material API 5L X-65.

Observou-se, em todos os materiais estudados, formação de uma região onde a característica morfológica de corrosão era diferenciada para todos os materiais (Figura 58 e Figura 59). Nesta região, a corrosão uniforme está associada a pites, sendo mais agressiva do que nas zonas adjacentes.

Uma das hipóteses para esta região de corrosão mais intensa é a presença de um biofilme com constituição diferenciada, em termos de concentração de metabólitos e quantidade de microrganismos. A imagem b.4 da Figura 45 apresenta um estrutura de biofilme mais densa, enquanto que em outras áreas, esta cobertura de biofilme apresenta-se bem esparsa, o que corrobora com esta hipótese. A morfologia de corrosão diferenciada é função da alteração de gradientes de oxigênio, fruto da respiração microbiana, e barreiras difusoriais originadas dentro da matriz do biofilme e da indução de modificações locais drásticas na interface solução / biofilme / metal, que modificam o tipo e a velocidade das reações de corrosão (VIDELA, 1995). Sendo assim, uma possibilidade, a corrosão diferenciada em função da não uniformidade do biofilme.

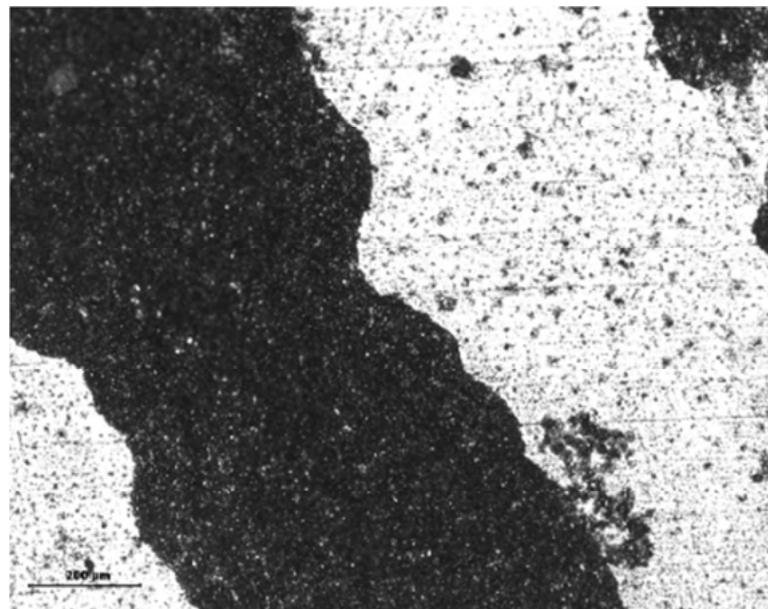


Figura 58 – Imagem de microscopia ótica (objetiva 10X) de superfícies de corpos de prova após 35 dias de ensaios. API 5L X-65. Amostra referente ao primeiro ensaio.

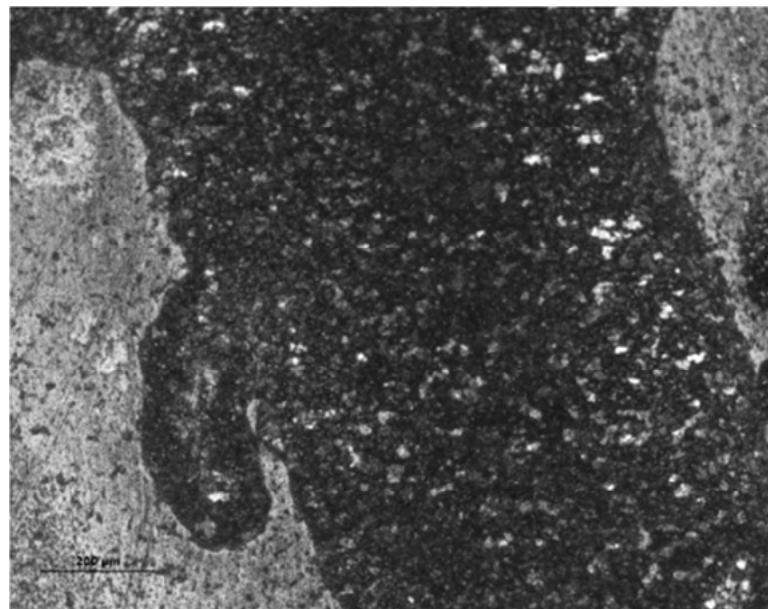


Figura 59 - Imagem de microscopia ótica (objetiva 10X) de superfícies de corpos de prova após 35 dias. API 5L X-80. Amostra referente ao primeiro ensaio.

5.2.4.2.

Extensão e severidade

Os cupons de testes foram avaliados quanto à densidade, abertura e profundidade de pites. Segundo a ASTM G46, os cupons foram classificados como A-5, B-1 e C-1, o que indica alta densidade e pequeno tamanho e profundidade.

Devido ao curto período de tempo no qual os aços foram expostos ao fluido de processo, mesmo sob condições controladas visando uma aceleração do processo, não foi possível a formação de pites de grande profundidade, devendo-se considerar os pites identificados como micro pites.

A densidade de pites por metro quadrado para cada tipo de aço é apresentada na Tabela 24, onde os dados representam a média dos valores nos três ensaios contendo cultura mista de microrganismos realizados. Para a medida de densidade dos pites, os pites unidos em cadeias foram considerados como um único pite.

Tendo em vista os materiais estudados serem aço carbono, e, portanto, não terem espontaneamente a formação de uma camada passivadora, era esperado que, em meio propício, fosse formada alta densidade de micropites. São considerados meios propícios àqueles que contêm íons agressivos (Tabela 2), que, no caso estudado, seriam o Cl^- e SO_4^{2-} (ALVAREZ; GALVELE, 2010).

Tabela 24 - Valores de densidade de pites/m² verificados

	Grau B	X-65	X-80
7	7,38E+07	8,54E+07	1,75E+08
14	1,33E+08	1,39E+08	2,66E+08
21	2,82E+08	2,00E+08	4,37E+08
28	5,51E+07	4,81E+08	2,80E+08
35	3,98E+08	6,17E+07	4,77E+08

Observa-se pelo gráfico na Figura 60 que ocorre um aumento da densidade de pites até 21 dias, coerente com a formação de filmes maduros. Em 28 dias esta densidade é reduzida para os aços API 5L X80 e Grau B, o que pode

ser correlacionado tanto com a junção de pites devido a maior diâmetro de abertura quanto com o destacamento dos biofilmes, não havendo destacamento para o X65, no qual a densidade de pites é aumentada e então ocorre o destacamento. Em 35 dias de exposição, ocorre destacamento para o X65.

As análises quantitativas microbiológicas são mais um indicativo da razão das variações dos parâmetros de densidade de pite após 28 e 35 dias de exposição. Foi observado que há redução de microrganismos quantitativo microbiano, o que pode estar relacionado com destacamento de biofilmes maduros, bem como há variação de relação entre os grupos bacterianos, havendo maior quantidade de BPA e BRS e menor de BPF do que em períodos de exposição inferior, o que pode ter efeitos sobre as reações de corrosão (Figura 42, Figura 43 e Figura 44). Para o aço X-65 identificou-se diferentes quantidades de microrganismos que os demais aços, o que poderia ocasionar seu comportamento diferenciado.

O aço micro ligado API 5L X-80 apresentou maior densidade de pites que os demais aços estudados, o que pode ser devido a características microscópicas da superfície do metal, apresentando sítios preferenciais de nucleação de pites (CHAVES; MELCHERS, 2011).

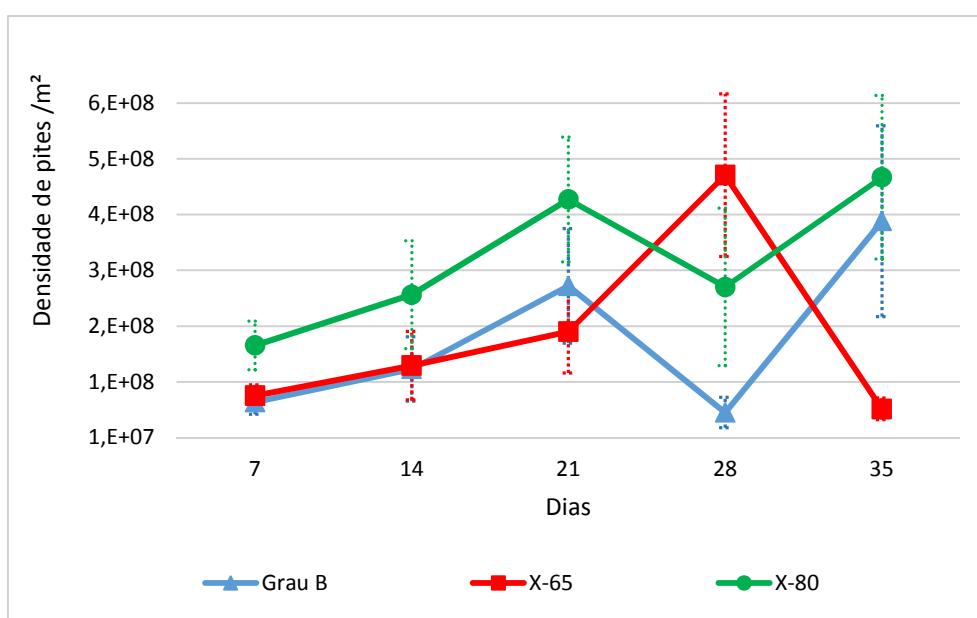


Figura 60 - Densidade de pites ao longo do tempo de exposição

A abertura dos pites está apresentada na Tabela 25. Observa-se (Figura 61 e Figura 62) um aumento na largura dos pites para o período de 14 dias e posterior redução de sua área de abertura. Tal fato, possivelmente, está associado com a presença de pites metaestáveis, pois os pites instáveis tendem a aumentar de tamanho sem aumento da profundidade. Conforme TOTEMEIER (2003) caso o transporte de ânions agressivos saindo do pite seja eficiente, há uma forte probabilidade de que o pite seja repassivado. Logo, maiores áreas possibilitam a troca iônica, facilitando a repassivação dos pites. A maior área detectada refere-se ao material API 5L grau B, seguido pelo X-65 e por último o material X-80.

Tabela 25 - Valores de tamanho de pites verificados (μm^2)

	Máximo			Média		
	Grau B	X-65	X-80	Grau B	X-65	X-80
7	2,37E+04	2,37E+04	6,06E+03	3,10E+03	3,12E+03	2,71E+03
14	6,01E+04	4,94E+04	6,02E+04	7,16E+03	6,07E+03	5,60E+03
21	2,65E+04	3,52E+04	9,16E+03	4,31E+03	3,52E+03	2,09E+03
28	3,12E+04	1,30E+04	8,22E+03	2,79E+03	1,75E+03	2,08E+03
35	1,67E+04	5,08E+04	5,07E+03	2,06E+03	8,26E+03	1,19E+03

Analisando a largura média dos pites em função do tempo de exposição ao fluido, fica evidente que o crescimento de largura de pite aumenta até 14 dias de exposição e se reduz ao longo do tempo. Este fato pode ser explicado pela presença, mesmo que inibida, de leve corrosão uniforme.

Os micropites ao longo do tempo de exposição se propagam metaestavelmente podendo formar um pite com propagação estável, ou ser repassivado (ZHENG et al., 2013). A frequência de nucleação para pites estáveis é função da frequência de nucleação de pites metaestáveis e da probabilidade de repassivação (ALVAREZ; GALVELE, 2010).

Para o aço carbono por não ocorrer a formação de filme passivador estável, a corrosão uniforme ocorre mesmo em pites repassivados. Estes terão sua abertura aumentada ao longo do tempo, modificando sua morfologia para alveolar. Com as regiões adjacentes sendo corroída, sua profundidade com relação à superfície é diminuída até que o mesmo não tenha mais a característica de corrosão localizada.

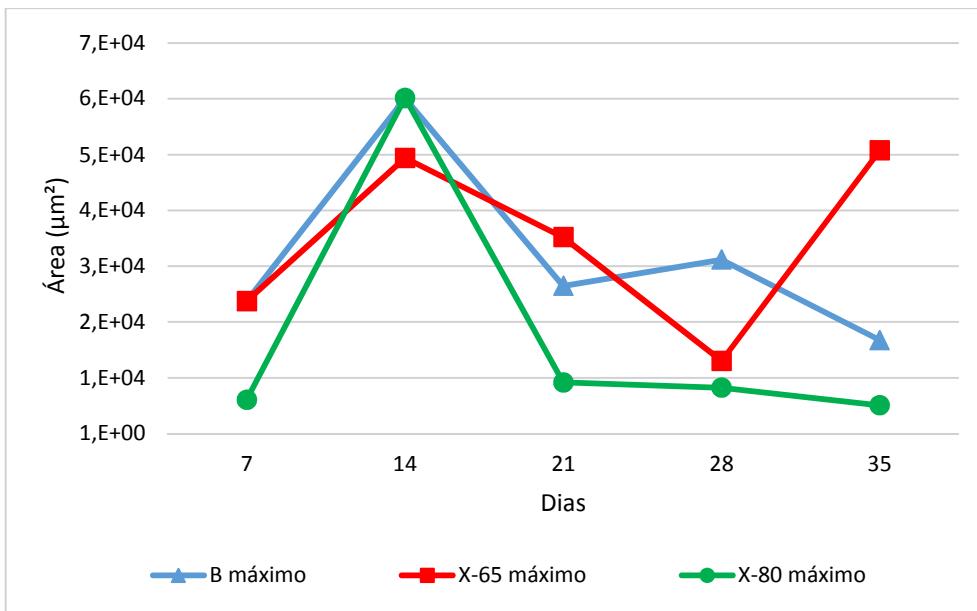


Figura 61 – Abertura máxima dos pites ao longo do período de exposição

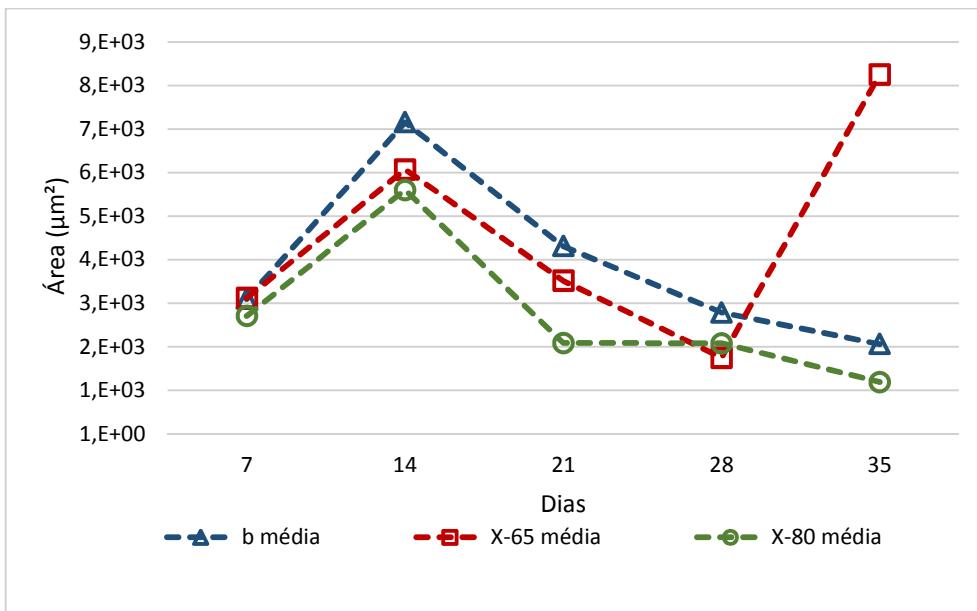


Figura 62 – Abertura média dos pites ao longo do período de exposição

O material API 5L X-65 apresentou aumento da área após 35 dias de exposição. Este comportamento diferenciado representa uma anomalia devido à formação diferenciada do biofilme (Figura 58). Como mencionado esta formação tem apresentado corrosão uniforme associada à corrosão por pites, onde amplo efeito de transição pite para corrosão uniforme pode ser detectado (Figura 63).

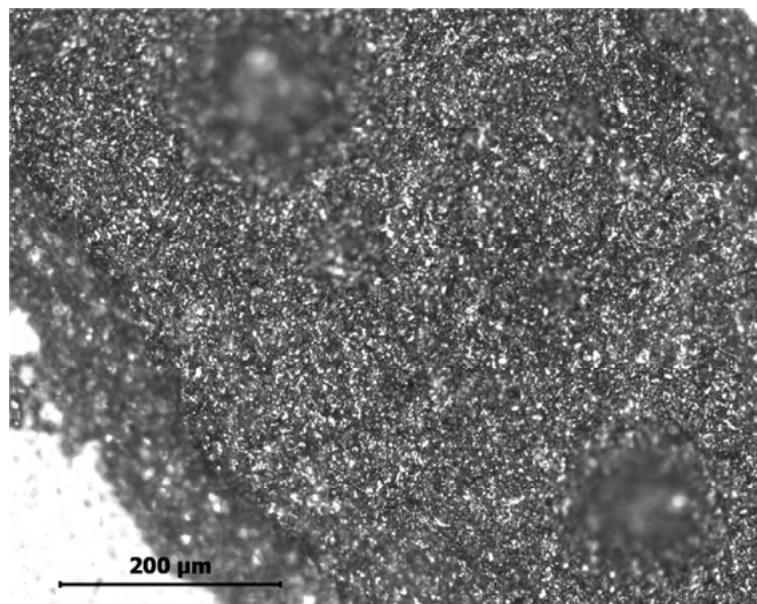


Figura 63 - Imagem de microscopia ótica (objetiva de 20X) de superfície de corpo de prova após 35 dias de ensaio. API 5L X-65. Amostra referente ao primeiro ensaio

A Tabela 26 apresenta o valor do pite mais profundo e a taxa de corrosão por pites associada ao mesmo. A taxa de corrosão localizada foi calculada de acordo com a norma NACE RP 0775-99, de acordo com a seguinte relação:

$$\text{Taxa de pites } \left(\frac{\text{mm}}{\text{ano}} \right) = \frac{365 \times \text{profundidade máxima de pite}}{\text{tempo de exposição}}$$

Tabela 26 – Valores obtidos de profundidade de pite e taxa de corrosão localizada

	Máximo (μm)			Taxa de Corrosão (mm/ano)		
	Grau B	X-65	X-80	Grau B	X-65	X-80
7	23,15	28,70	32,03	1,21	1,50	1,67
14	59,38	45,40	28,18	1,55	1,18	0,73
21	54,28	47,18	34,40	0,94	0,82	0,60
28	74,10	33,05	38,50	0,97	0,43	0,50
35	63,70	72,63	34,40	0,66	0,76	0,36

A profundidade de pites apresentada aumentou ao longo do tempo para todos os materiais, com oscilação, como apresentado na Figura 64.

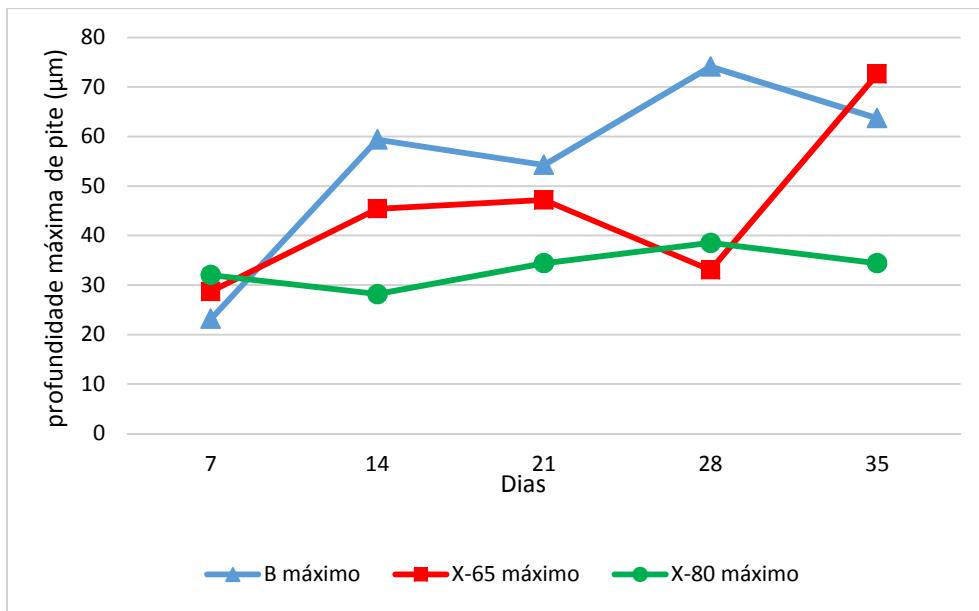


Figura 64- Gráfico de profundidade de pite e taxa de corrosão localizada ao longo do período de exposição

A Figura 65 apresenta ao longo do tempo a variação da taxa de corrosão. Esta inicia-se com valores altos, sendo reduzida com o tempo e se estabilizando em valores próximos a 0,6 para o API 5L grau B; 0,5 mm/ano para X-65 e 0,4 mm/ano para o X-80. Conforme a NACE RP-07-75 (Tabela 27) estes valores são classificados como corrosividade severa.

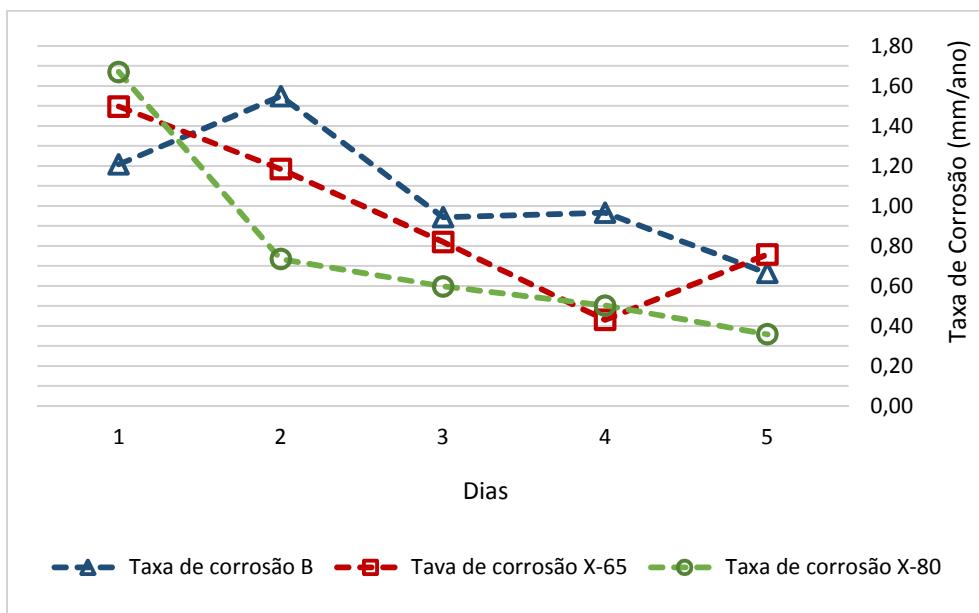


Figura 65- Gráfico de profundidade de pite e taxa de corrosão localizada ao longo do período de exposição

O efeito de redução da taxa de corrosão é explicado pela formação de produtos de corrosão e do biofilme sobre a superfície. O aço quando exposto ao sistema encontra-se polido, sem a presença de filme passivado, havendo portanto o contato direto do fluido com o substrato. Ao longo do período de exposição há aumento da espessura do biofilme e formação de produtos de corrosão (sulfetos de ferro e óxidos de ferro) que irão desacelerar o processo corrosivo (JAVAHERDASHTI, 1999).

Tabela 27 – Classificação de corrosividade (NACE RP -7-75)

Corrosão uniforme (mm/ano)	Corrosão por Pite (mm/ano)	Corrosividade
<0,025	<0,13	Baixa
0,025 a 0,12	0,13 a 0,20	Moderada
0,13 a 0,25	0,21 a 0,38	Alta
>0,25	>0,38	Severa

A relação entre os fatores densidade, abertura e profundidade para os diferentes aços estudados estão apresentados nas Figura 66, Figura 67 e Figura 68 onde se observa correlação entre os diferentes parâmetros observados.

Não é observado para os aços Grau B e X-80 relação direta entre os parâmetros, o que não ocorre para o aço X-65, onde é possível determinar relação entre profundidade e abertura, com ambas aumentando com taxas similares. Para os demais aços, há aumento da profundidade enquanto o tamanho diminui com o tempo.

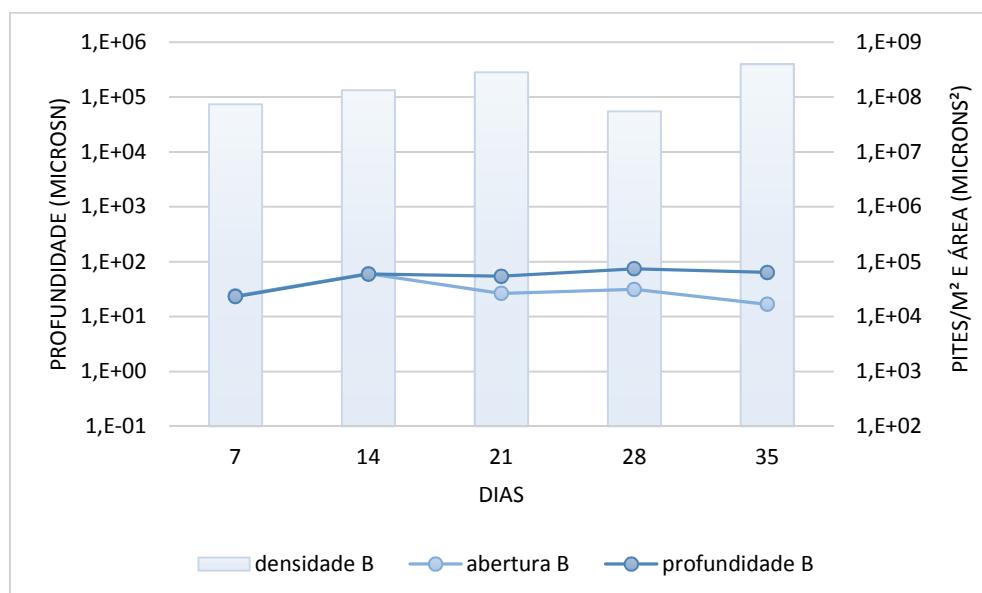


Figura 66- Gráfico correlacionando a densidade, profundidade e abertura de pites ao longo do período de exposição para o aço API 5L Grau B.

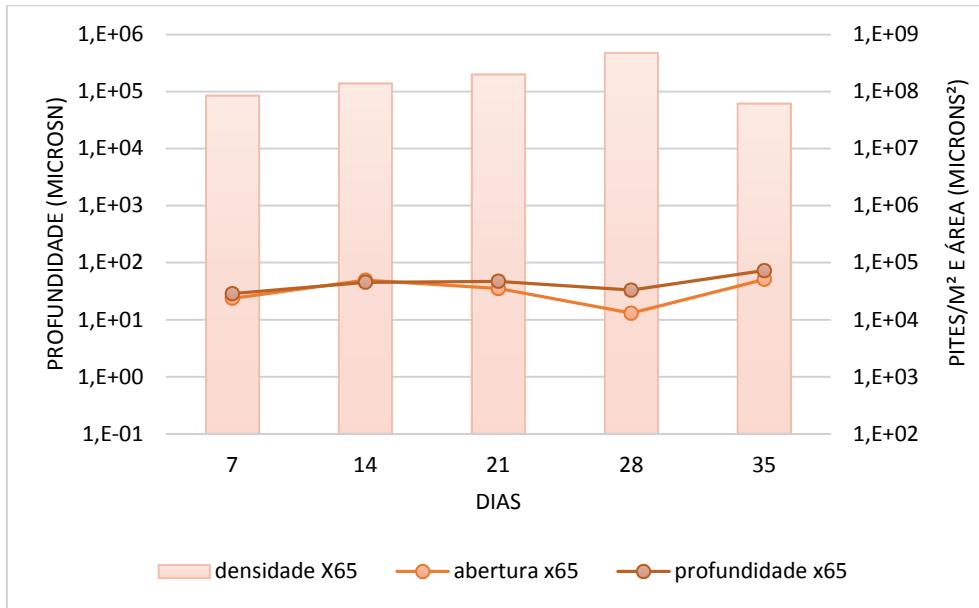


Figura 67- Gráfico correlacionando a densidade, profundidade e abertura de pites ao longo do período de exposição para o aço API 5L X-65.

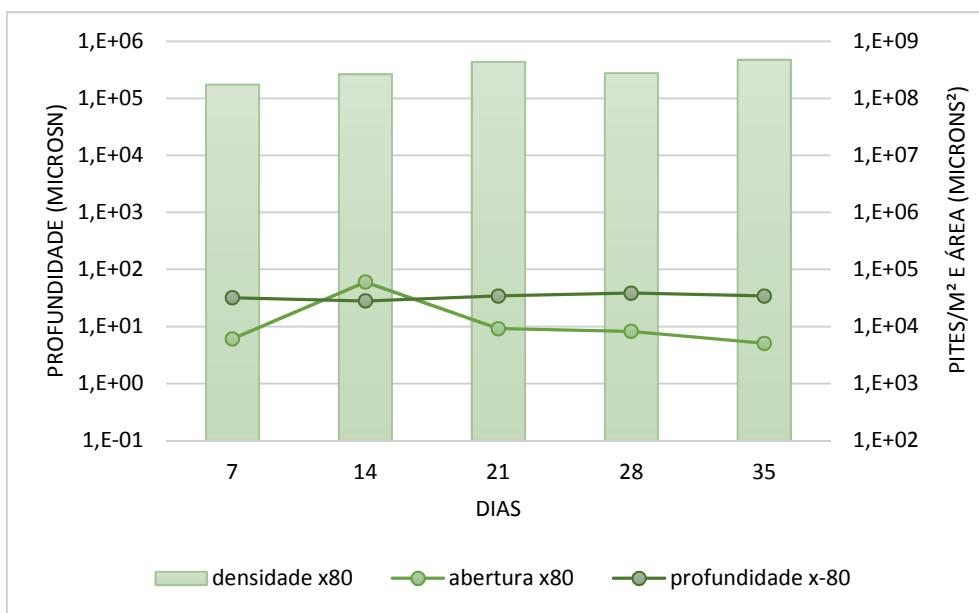


Figura 68- Gráfico correlacionando a densidade, profundidade e abertura de pites ao longo do período de exposição para o aço API 5L X-80.

Considerando os resultados, caso o meio estudado se tratasse de um fluido de processo real, onde fosse requerida a seleção entre os aços estudados o mais adequado para seu transporte, a escolha seria o material X-80. O aço API 5L grau B é desconsiderado, visto alta densidade de pites e alta taxa de corrosão. Já o material API 5L X-65, ao se considerar o tempo de exposição de trinta e cinco dias, observa-se comportamento diferenciado levando a altos

valores de taxa de corrosão localizada. Tal fato alinha a correlação direta entre os parâmetros profundidade e abertura, vistos na Figura 67 levam a tal aço não ser o selecionado. Finalmente, a decisão recai sobre o API 5L X-80, que apesar de densidade de pites alta, tem a menor taxa de corrosão localidade entre os três materiais.

5.2.5.

Avaliação da influência da microestrutura

Após a quantificação dos pites, os corpos de prova expostos durante 7 e 14 dias foram polidos e atacados para revelação da microestrutura, objetivando correlacionar os pontos preferenciais de iniciação de pites com a microestrutura.

Foram realizadas análises para todos os ensaios, porém apenas os representativos de locais preferenciais para cada aço são apresentados a seguir.

5.2.5.1.

API 5L Grau B

As Figura 69 à Figura 72 são representativas do material API 5L Grau B, o qual apresenta microestrutura ferrítica com tamanho de grão variando de 2 a 15 μm .

Conforme Chaves e Melchers (2011) os sítios de nucleação de pites são relacionados a características microscópicas de superfície. Heterogeneidades físicas ou químicas do material, incluindo as fases intermetálicas, inclusões não metálicas, limites de grãos, discordâncias, defeitos ou locais danificados mecanicamente são pontos preferenciais para nucleação de pites. Observa-se neste aço que os pites são nucleados principalmente nos contornos de grão.

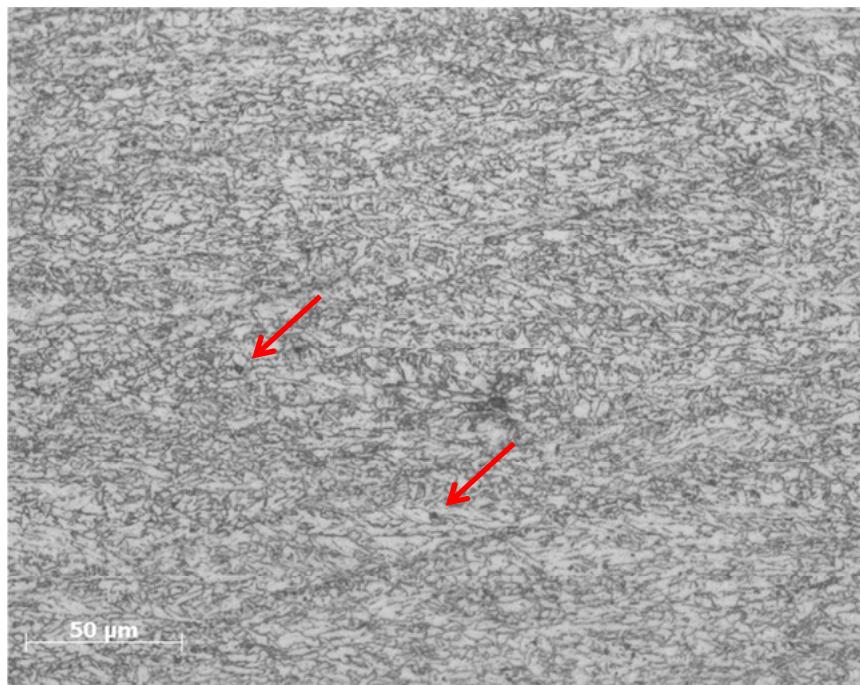


Figura 69 - Imagem de microscopia ótica (objetiva de 50X) de superfície de corpo de prova API 5L grau B após exposição de 7 dias para o segundo ensaio. Pite identificado pela seta.

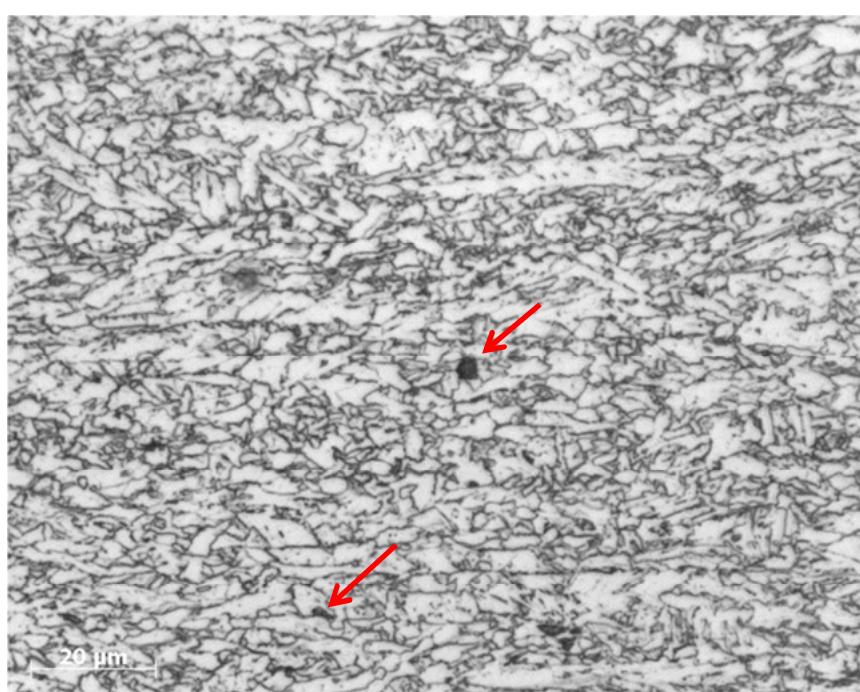


Figura 70 - Imagem de microscopia ótica (objetiva de 100X) de superfície de corpo de prova API 5L grau B após exposição de 7 dias para o segundo ensaio. Pite identificado pela seta.

Na Figura 71 e Figura 72 podem ser observados pites nucleados tanto em contornos de grão, quanto em locais danificados mecanicamente, como por exemplo, em risco remanescente do polimento prévio a exposição do corpo de

prova. Nestas imagens é possível observar mais claramente a morfologia da corrosão localizada onde há a formação de pites redondos em cadeias.

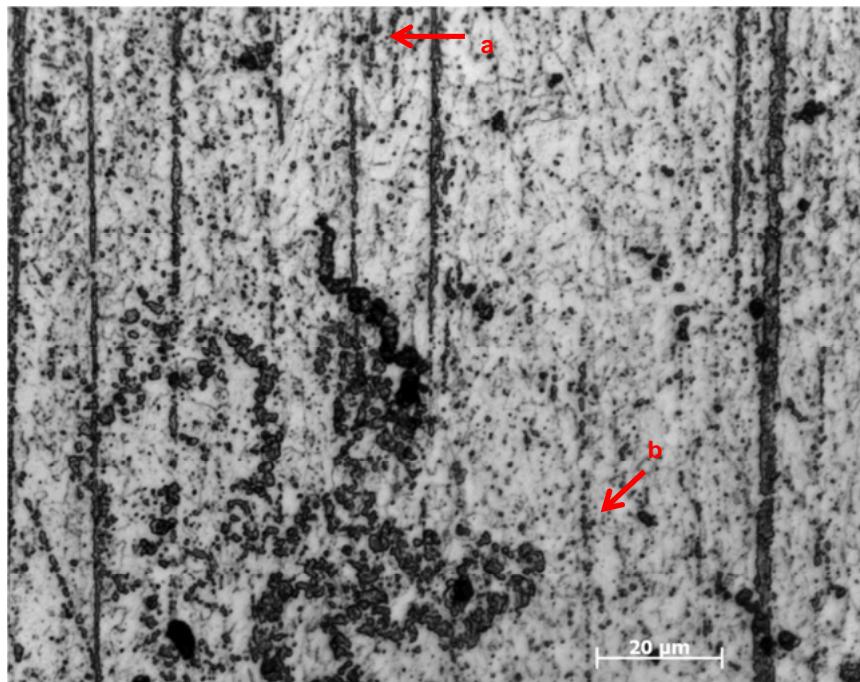


Figura 71 - - Imagem de microscopia ótica (objetiva de 100X) de superfície de corpo de prova API 5L grau B após exposição de 14 dias para o primeiro ensaio. Indicação apresenta (a)pite nucleado em local de dano mecânico (b) pite nucleado em contorno de grão.

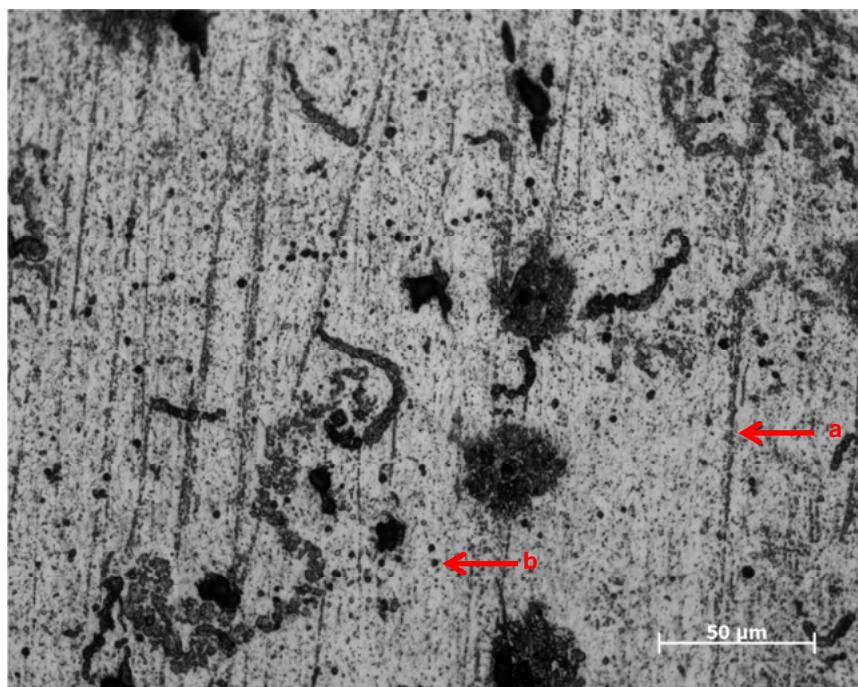


Figura 72 - - Imagem de microscopia ótica (objetiva de 50X) de superfície de corpo de prova API 5L grau B após exposição de 14 dias para o primeiro ensaio. Indicação apresenta (a)pite nucleado em local de dano mecânico (b) pite nucleado em contorno de grão.

5.2.5.2.

API 5L X65

O aço API 5L X65, apresenta microestrutura ferrítica, com tamanhos de grão entre de 5 a 25 μm , também tem como local preferencial de nucleação da corrosão os contornos de grão como apresentado nas Figura 73 a Figura 76. Há a presença de micro pites em locais de corrosão no meio de grão, relacionados a presença de pequenos carbetas dispersos, porém com pites de menor severidade do que os apresentados nos contornos.

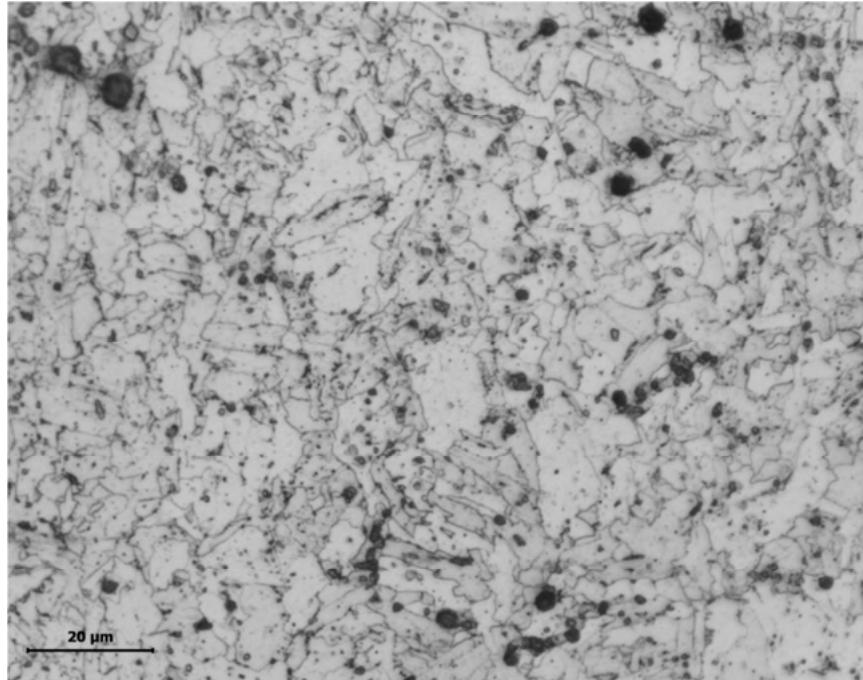


Figura 73 - Imagem de microscopia ótica (objetiva de 50X) de superfície de corpo de prova API 5L X-65 após exposição de 7 dias para o primeiro ensaio.

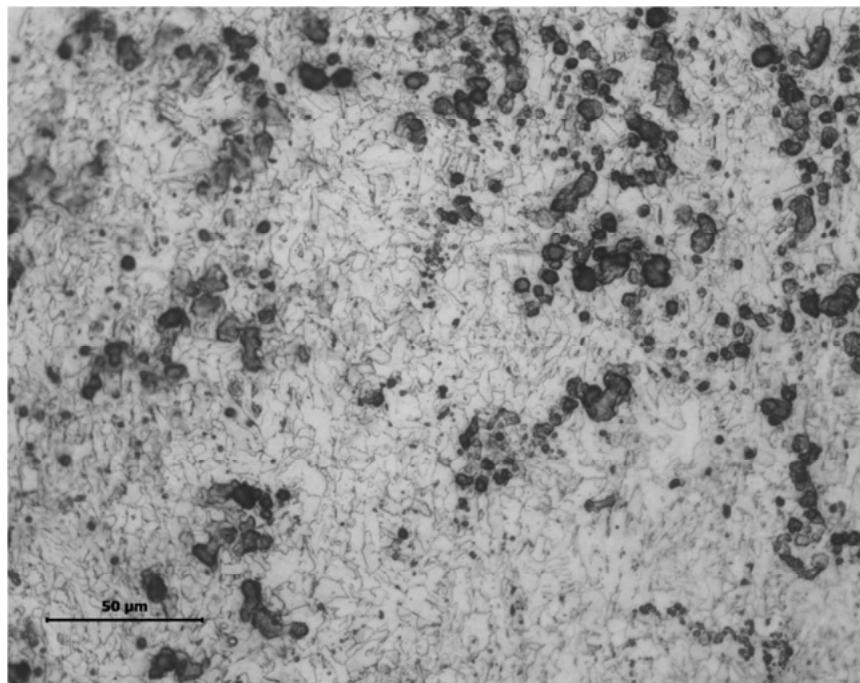


Figura 74 - Imagem de microscopia ótica (objetiva de 100X) de superfície de corpo de prova API 5L X-65 após exposição de 7 dias para o primeiro ensaio.

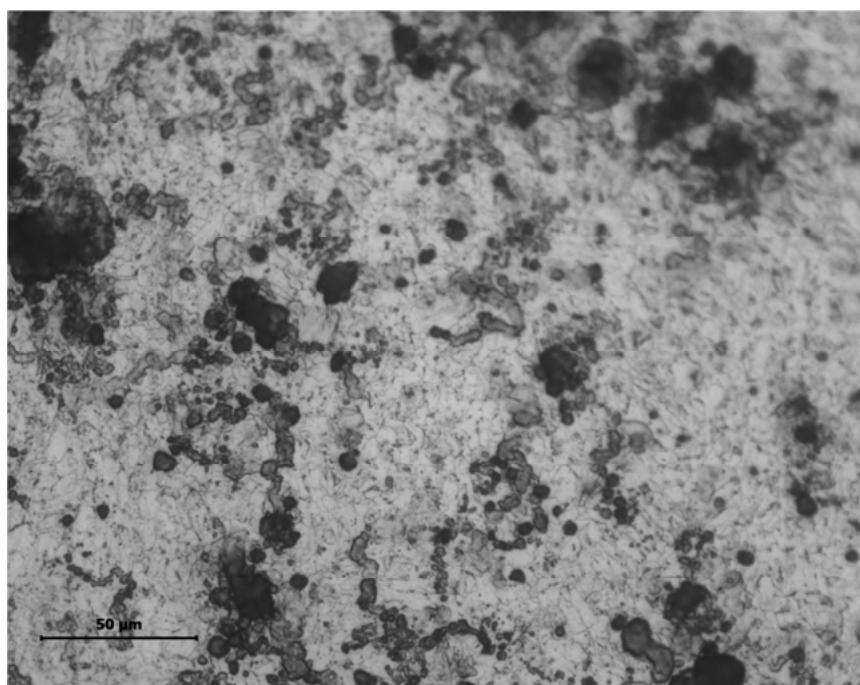


Figura 75 - Imagem de microscopia ótica (objetiva de 50X) de superfície de corpo de prova API 5L X-65 após exposição de 14 dias para o primeiro ensaio.

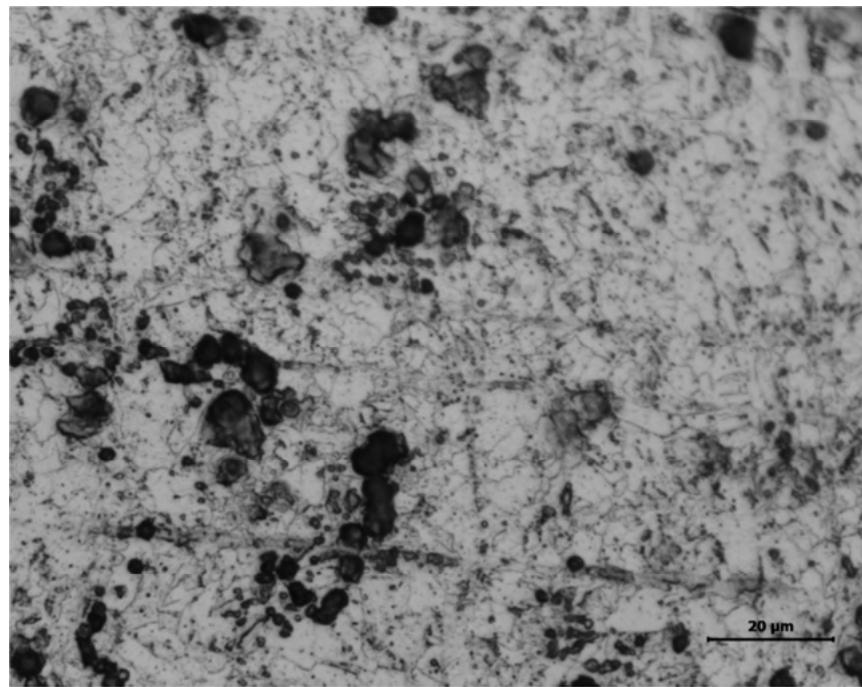


Figura 76 - - Imagem de microscopia ótica (objetiva de 100X) de superfície de corpo de prova API 5L X-65 após exposição de 14 dias para o primeiro ensaio.

5.2.5.3.

API 5L X-80

As imagens apresentadas (Figura 77 à Figura 80) são representativas do material API 5L X-80.

Este material a depender da composição química do aço e tratamento termomecânico pode formar uma gama diferente de microconstituintes como ferrita, perlita, bainita ou martensita (BATISTA, 2007). Comumente a microestrutura para aços produzidos no Brasil é ferrita primária e bainita com pequena quantidade de martensita com austenita retida (AM) (ROCHA, 2010). Para a devida determinação do microconstituente MA é necessário a avaliação da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura, o que não foi previsto neste estudo (Ballesteiros, 2010).

Identifica-se que para este aço os sítios de nucleação de pites são os contornos de grão, principalmente relacionados uma microestrutura específica (fase escura nas micrografias). Ainda é possível observar o surgimento de pites dentro dos grãos, o que pode estar relacionado a microconstituintes da microestrutura, fator sugerido por Alabbas et al. (2013).

O fato de observação de pites preferencialmente em uma das microestruturas, em detrimento a outra, indica a possível formação de pilha na estrutura, o que pode ocasionar corrosão seletiva. A relação de corrosão seletiva com o CIM não é novo (ALABBAS et al., 2013), tendo sido detectado para aços inoxidáveis duplex. (ANTONY et al., 2010). No entanto maior investigação é necessária para suportar tal hipótese e identificar o microconstituente.

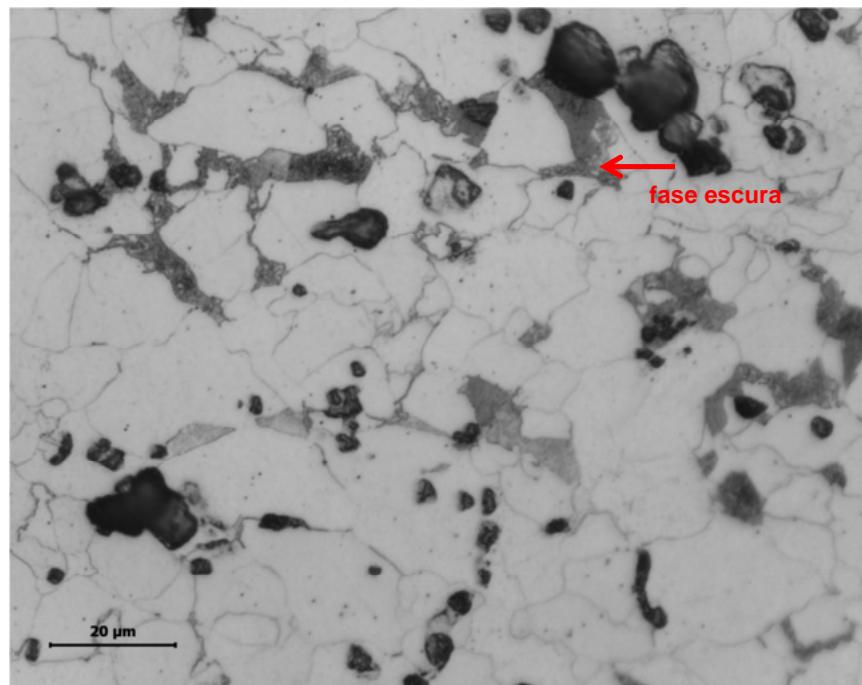


Figura 77 - Imagem de microscopia ótica (objetiva de 100X) de superfície de corpo de prova API 5L X-80 após exposição de 7 dias para o primeiro ensaio.

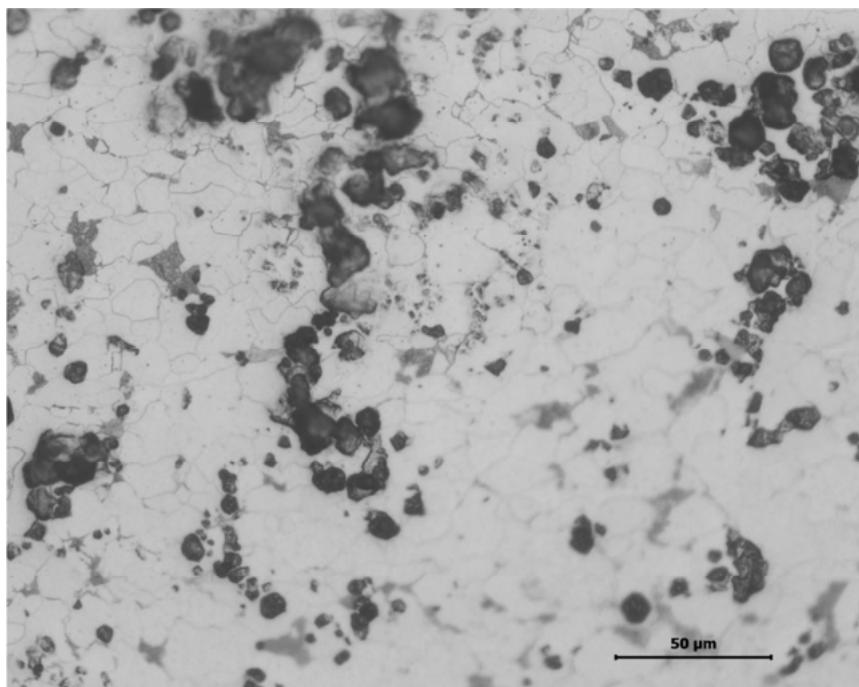


Figura 78 - - Imagem de microscopia ótica (objetiva de 50X) de superfície de corpo de prova API 5L X-80 após exposição de 7 dias para o primeiro ensaio.

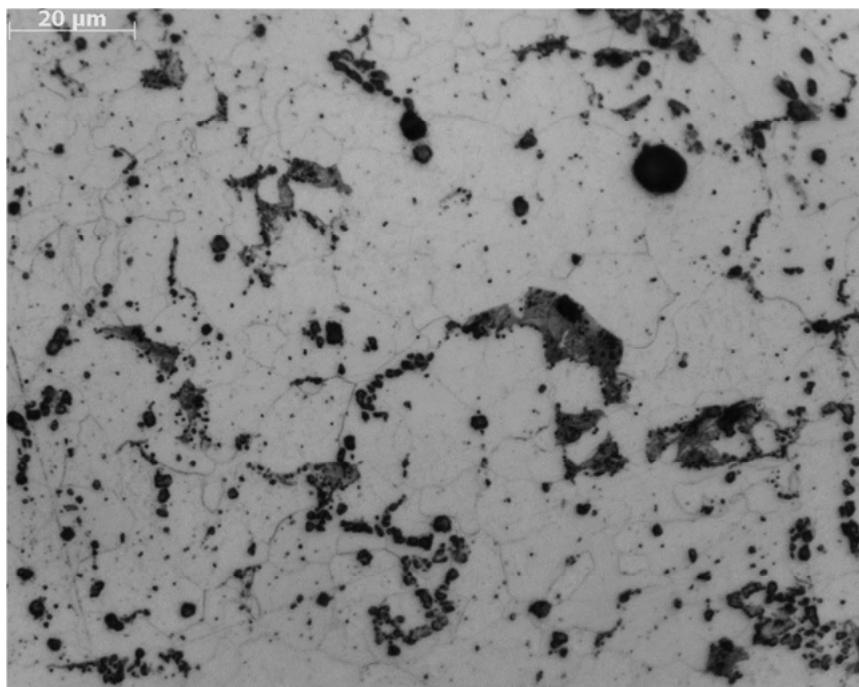


Figura 79 - Imagem de microscopia ótica (objetiva de 100X) de superfície de corpo de prova API 5L X-80 após exposição de 14 dias para o segundo ensaio.

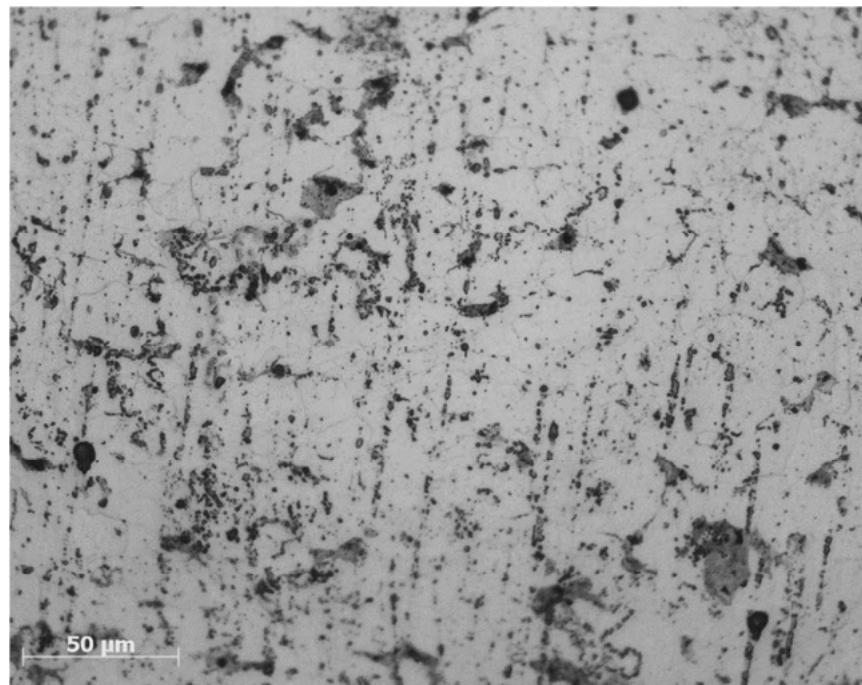


Figura 80 - - Imagem de microscopia ótica (objetiva de 50X) de superfície de corpo de prova API 5L X-80 após exposição de 14 dias para o segundo ensaio.

5.3.

Comportamento dos aços API submetido a água do mar sintética sem adição de microrganismos

Para avaliação da manutenção das condições do fluido de processo referente ao quarto ensaio, foi realizada a retirada de alíquotas do fluido contido no sistema dinâmico em diferentes tempos (15 min, 7 dias, 14 dias, 21 dias, 28 dias e 35 dias) e a avaliação qualitativa do crescimento microbiano.

Observou-se que o processo utilizado para desinfecção do fluido não foi capaz de eliminar todos os microrganismos. Foi observado o crescimento microbiano para as bactérias aeróbicas e para as bactérias produtoras de ácido. Já para as BRS houve indícios de crescimento bacteriano, mas não houve resultado positivo para nenhum dos períodos de tempo estudados (Figura 81). A Tabela 28 apresenta os resultados desta avaliação qualitativa.

Tabela 28 - Análise qualitativa das bactérias planctónicas do fluido de processo em condições de controle

Teste	0	7	14	21	28	35
BRS	Negativo	Negativo	Negativo	Negativo	Negativo	Negativo
BPA	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo
BPF	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo

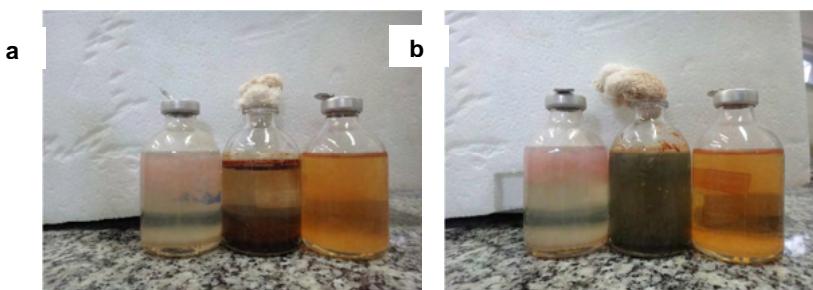


Figura 81 – Foto do resultado da medida qualitativa do fluido de processo para os períodos de exposição de 14 dias (a) e 28 dias (b).

5.3.1.

Caracterização química do fluido de processo

A Figura 82 apresenta os resultados de medida de pH para 4º ensaio realizado. Observa-se que o pH ficou entre 7,5 e 7,9, mantendo-se razoavelmente constante ao longo do tempo ensaiado. A presença de microrganismos aeróbicos em baixa concentração é bem diferenciada do ensaio biótico (com adição proposital de microrganismos), onde houve aumento do pH ao longo do ensaio para valores de 8,5 (Figura 36).

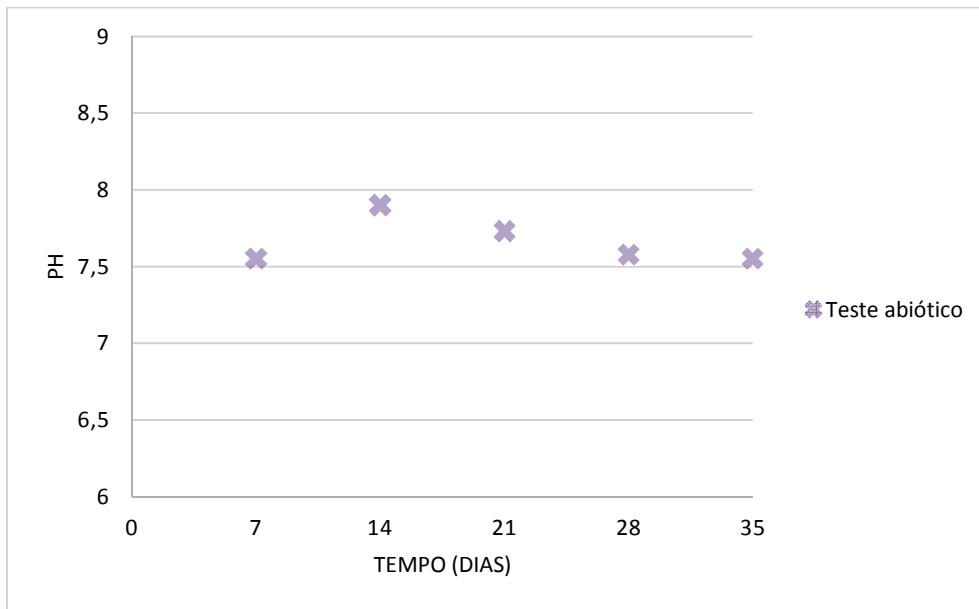


Figura 82 - Gráfico de pH ao longo do tempo de exposição.

Análise de cromatografia de íons feita conforme procedimento descrito no item 4.2.2. Os valores de sulfato oscilaram em torno de 2500 ml/L de sulfato, com variação prevista devido a heterogeneidades do sistema. O fato de não haver consumo de sulfato comprova o identificado na avaliação qualitativa das bactérias presentes, onde não houve atividade para a bactéria redutora de sulfato.

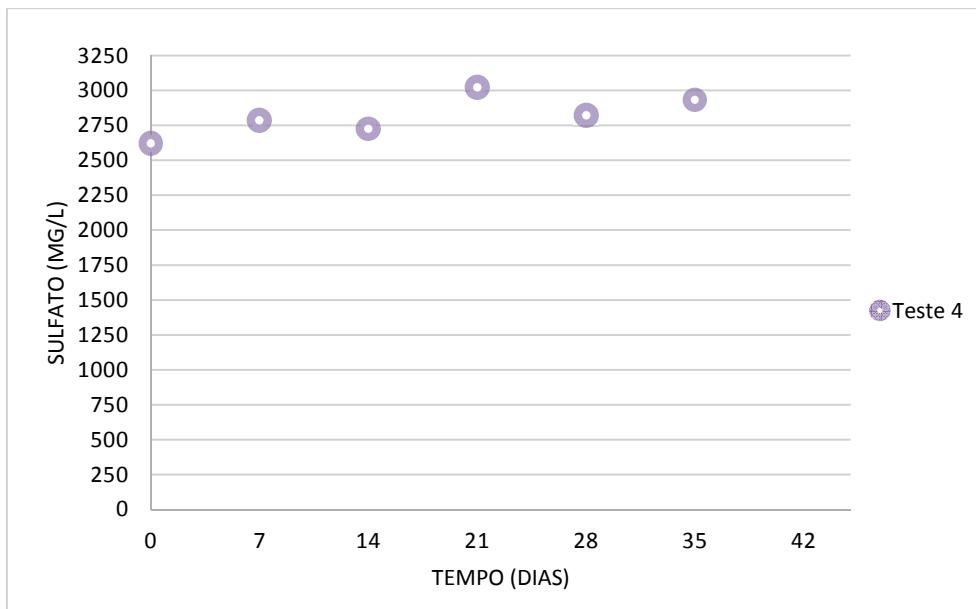


Figura 83 - Monitoramento de sulfato ao longo do experimento

5.3.2.

Análise por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de energia

5.3.2.1.

Análise do desenvolvimento do Biofilme

O desenvolvimento do biofilme nos diferentes aços é apresentado na Figura 84.

Pode ser observado que o biofilme está presente em todas as amostras avaliadas. Observa-se principalmente após 28 dias de exposição ocorre intensa formação de produtos de corrosão e fissuras nos mesmos. Para a imagem a.1

da figura de referência observa-se a presença de “buracos”, que podem indicar locais onde há corrosão localizada.

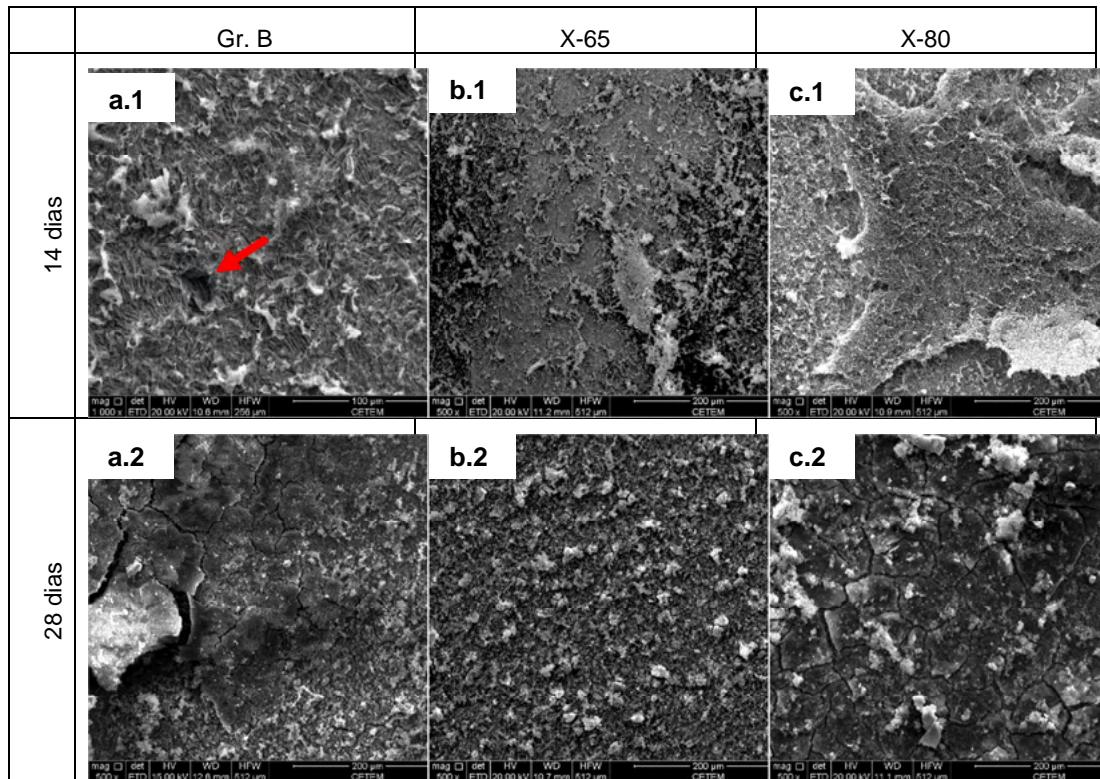


Figura 84 - Imagens da superfície dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura por elétrons espalhados com aumento nominal 500X. (a) API 5L Grau B, (b) API 5L X-65 e (c) API 5L X-80. (1) após 14 dias, (2) após 28 dias de exposição.

5.3.2.2.

Análise da presença de microrganismos no biofilme

A avaliação dos microrganismos presentes no biofilme, os exopolímeros por eles excretados e os produtos de corrosão foram realizados através de imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura em amostras retiradas do sistema dinâmico após diferentes tempos de exposição (14 dias e 28 dias).

Quatorze dias de Exposição

Imagens representativas dos microrganismos encontrados após 14 dias de exposição estão representadas na Figura 85. É possível observar presença de bactérias nas formas bacilo e cocos (no detalhe na Figura 85 a.1; b.1 e c.1). Não forma identificadas bactérias na forma vibrio, o que é coerente com os dados qualitativos microbiológicos que mostram que não existem BRS no sistema. A presença de bactéria do tipo cocos é muito inferior às bactérias na forma de bacilo para este período de exposição.

Identifica-se na imagem b.1 trincas na camada de produtos de corrosão, e a imagem c.1 apresenta um coco em divisão celular.

Comparando este ensaio, com os três primeiros realizados, observa-se que o exopolímeros formado tem estrutura diferenciada, sendo menos intenso e mais fino que o apresentado no consórcio contendo bactérias redutoras de sulfato. Tal fato indica que a estrutura do exopolímero é função de sua das bactérias produtora, e assim o microambiente formado é diferente, visto este ser função da natureza físico química do expolímero (CHRISWTENSEN E CHARACKLIS, 1990). Deve ser ressaltado que exopolímeros são ácidos e podem conter grupos funcionais capazes de se ligar a íons metálicos (GU, 2012). Do ponto de vista de corrosão, há a formação de diferentes estruturas de biofilmes que ocasionaram efeitos diferentes na interface metal/biofilme (AL-DARBI; AGHA; ISLAM, 2005).

Vinte oito dias de exposição

Imagens representativas dos microrganismos encontrados após 14 dias de exposição estão representadas na Figura 86. É possível observar nas mesmas a presença de bactérias nas formas bacilo e cocos, nas imagens de aumento de 20.000x. Destaca-se a alta presença de bactérias na forma de cocos para este período de maior duração de exposição. A presença maior destas bactérias pode ser explicada pelo seu metabolismo lento (XU et al., 2008) e a presença de condições ideais de pH e íons ferrosos para seu crescimento.

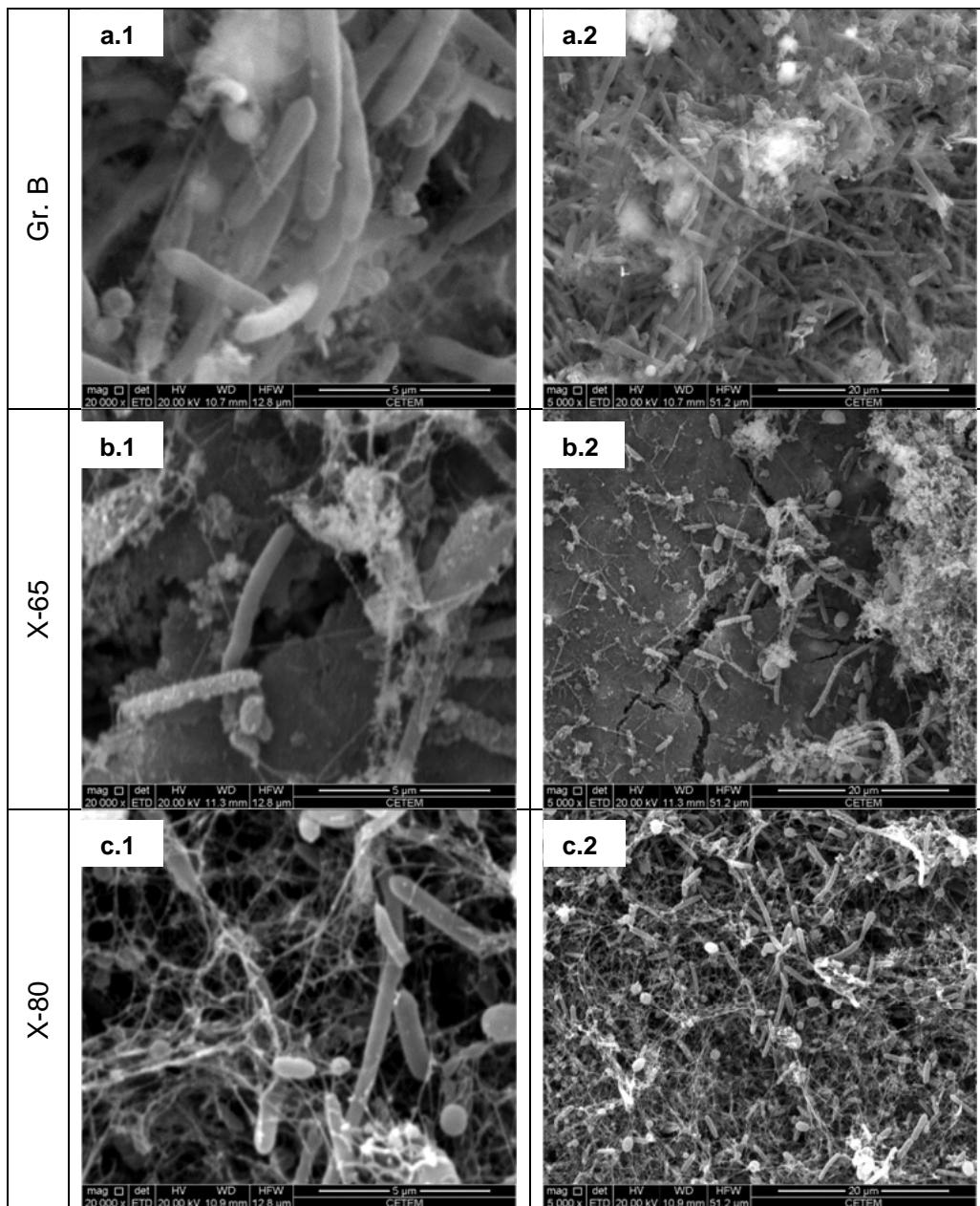


Figura 85 - Imagens da superfície dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura por elétrons espalhados após 14 dias de exposição. (1) Aumento nominal de 20.000 X (2) Aumento nominal de 5.000 X. (a) API 5L Grau B, (b) API 5L X-65 e (c) API 5L X-80.

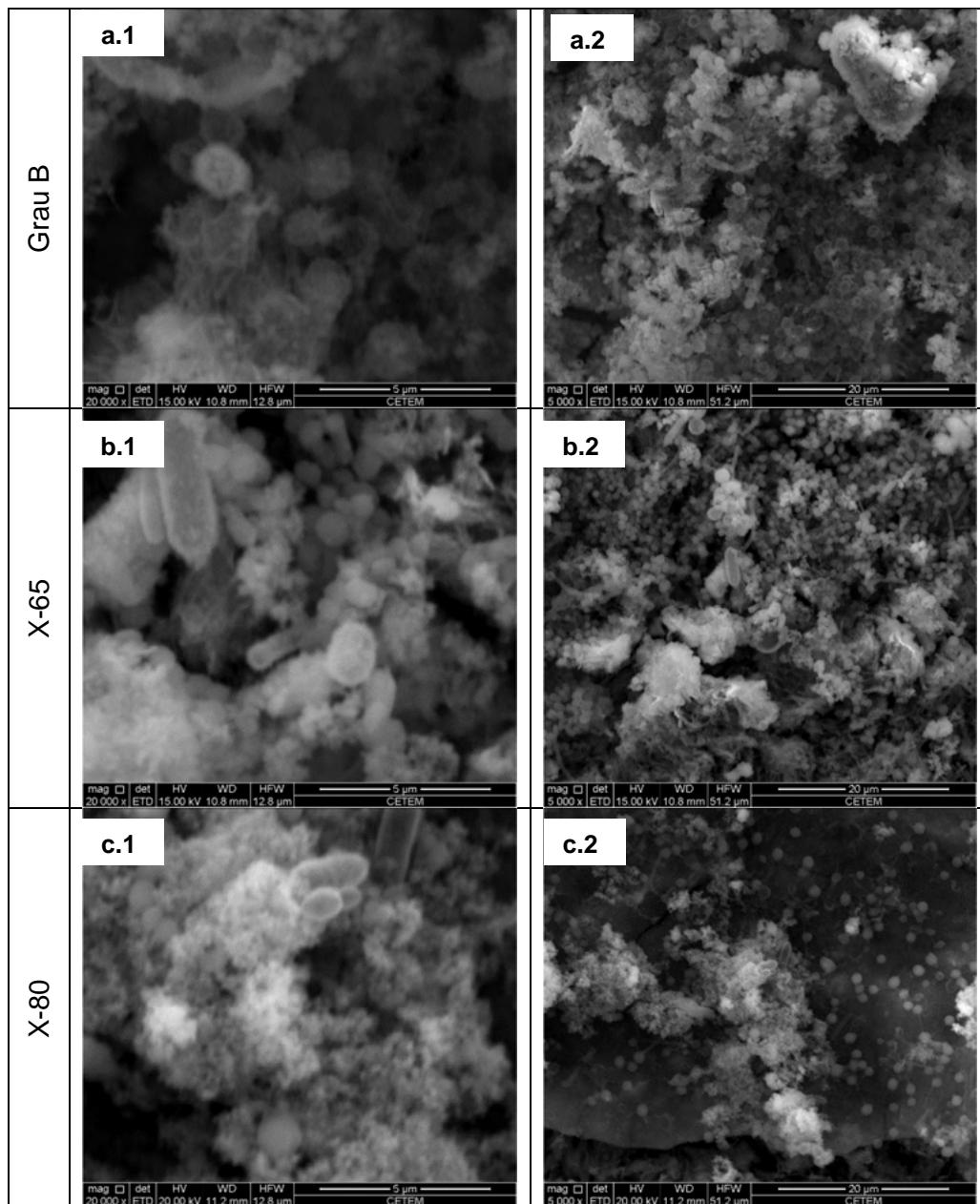


Figura 86 - Imagens da superfície dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura por elétrons espalhados após 28 dias de exposição. (1) Aumento nominal de 20.000 X (2) Aumento nominal de 5.000 X. (a) API 5L Grau B, (b) API 5L X-65 e (c) API 5L X-80.

5.3.2.3.

Caracterização dos produtos de corrosão

Medidas de espectroscopia de dispersão de energia de raios-x (EDS) foram realizadas visando à análise elementar de estruturas diversas apresentadas nos produtos de corrosão formados nos corpos de prova retirados do sistema dinâmico após diferentes tempos de exposição (14, e 28 dias). O Anexo B apresenta os espectros de EDS obtidos nas análises.

A Figura 87 apresenta os produtos de corrosão, formados após quatorze dias de exposição, avaliados para os diferentes aços estudados. Observado na superfície das amostras produtos compostos principalmente de Fe-O, indicando a presença de óxidos de ferro.

A Figura 88 apresenta os produtos de corrosão, formados após vinte e oito dias de exposição, avaliados para os diferentes aços estudados. Observado na superfície das amostras produtos compostos principalmente de Fe-O, indicando a presença de óxidos de ferro.

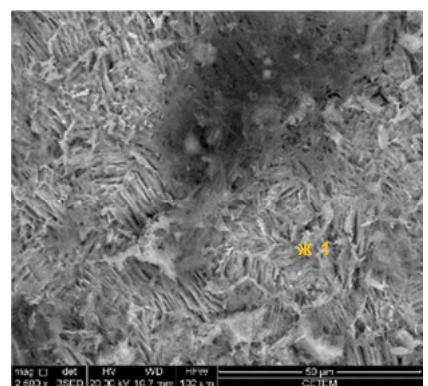
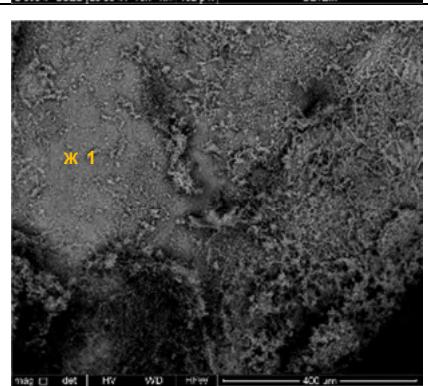
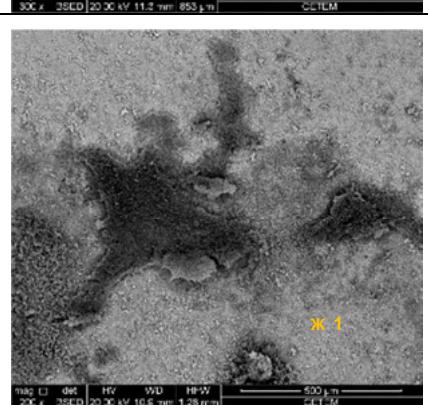
	<p><i>a) Aço estudado:</i> API 5L grau B</p> <p><i>Principais elementos detectados espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i></p> <p>Fe-O</p>
	<p><i>b) Aço estudado:</i> API 5L X-65</p> <p><i>Principais elementos detectados espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i></p> <p>Fe-O</p>
	<p><i>e) Aço estudado:</i> API 5L X-80</p> <p><i>Principais elementos detectados espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i></p> <p>Fe-O</p>

Figura 87 – Imagens da superfície dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varrerura apresentando a indicação do produto de corrosão caracterizado quimicamente por EDS da após 14 dias de exposição representativos para o ensaio sem adição de microrganismos

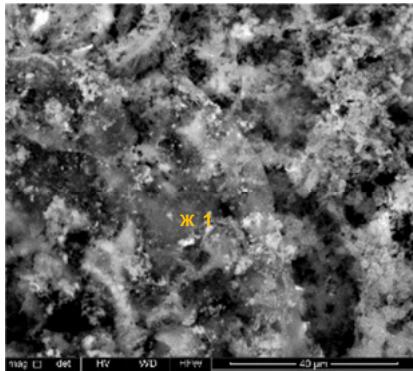
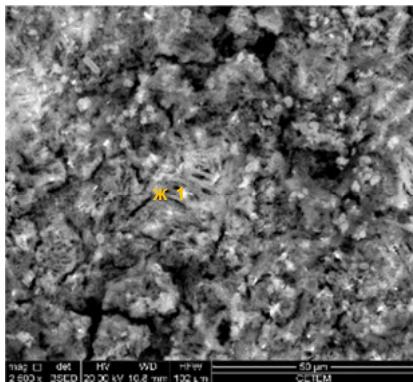
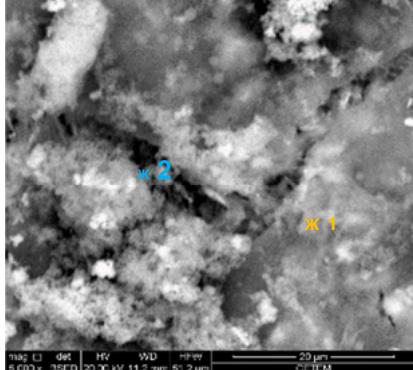
 <p>Map Li det HV WB mPw 2 600 x 35ED 20.0 kV 10.8 nm 95.5 µm</p> <p>CLTEM</p> <p>40 µm</p>	<p><i>a) Aço estudado:</i> API 5L grau B</p> <p><i>Principais elementos detectados no espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i> Fe-O</p>
 <p>Map Li det HV WB mPw 2 600 x 35ED 20.0 kV 10.8 nm 102.5 µm</p> <p>CLTEM</p> <p>50 µm</p>	<p><i>b) Aço estudado:</i> API 5L X-65</p> <p><i>Principais elementos detectados no espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i> Fe-O</p>
 <p>Map Li det HV WB mPw 8 000 x 35ED 20.0 kV 11.2 nm 61.2 µm</p> <p>CLTEM</p> <p>20 µm</p>	<p><i>e) Aço estudado:</i> API 5L X-80</p> <p><i>Principais elementos detectados no espectro de EDS nos produtos de corrosão:</i> Fe-O</p>

Figura 88 – Imagens da superfície dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varrerura apresentando a indicação do produto de corrosão caracterizado quimicamente por EDS da após 14 dias de exposição representativos para o ensaio sem adição de microrganismos

5.3.3.

Análise morfológica da Corrosão

Os corpos de prova utilizados na quantificação microbiana foram analisados após a devida remoção dos produtos de corrosão em microscópio óptico para a verificação da morfologia dos pites, densidade de pites e taxa de corrosão por pites. Esta análise apresenta o comportamento de corrosão destes aços quando submetidos ao meio abótico ensaiado.

5.3.3.1.

Morfologia

A forma de corrosão apresentada pelos aços foi uniforme, contendo baixa densidade de pites. As imagens representativas dos aços corroídos após a remoção dos produtos de corrosão encontram-se na Figura 89.

Não foi detectado áreas preferencias de corrosão, em toda a área dos cupons apresentando a mesma forma de corrosão para todos os aços estudados.

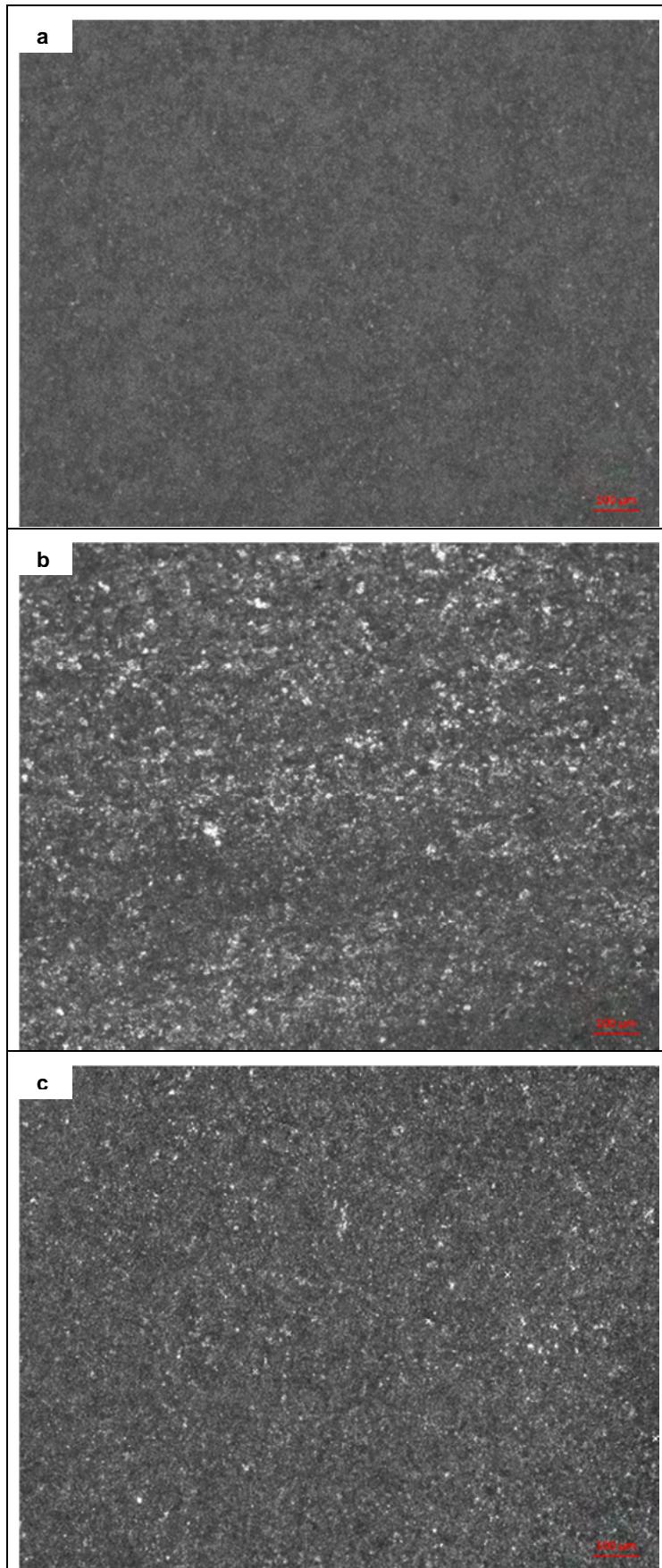


Figura 89 - Imagens dos corpos de prova por microscopia ótica com objetiva de 10X após 21 dias de exposição. (a) API 5L Grau B, (b) API 5L X-65 e (c) API 5L X-80.

5.3.3.2.

Extensão e severidade

Os cupons de testes foram avaliados quanto a densidade, abertura e a maior profundidade de pites.

A Tabela 29 apresenta a classificação conforme ASTM G46 dos cupons de testes estudados de cada um destes parâmetros, enquanto que a Tabela 30 apresenta os valores dos dados obtidos para densidade de pites.

Tabela 29 – Classificação dos corpos de prova conforme ASTM G46

	Grau B	X-65	X-80
7	A5-B1-C1	A5-B1-C1	A5-B1-C1
14	A5-B1-C1	A5-B1-C1	A5-B1-C1
21	A4-B1-C1	A5-B1-C1	A5-B1-C1
28	A5-B1-C1	A5-B1-C1	A5-B1-C1
35	Corrosão uniforme	A5-B1-C1	A5-B1-C1

Os cupons foram classificados como A-5, B-1 e C-1, o que indica alta densidade e pequeno tamanho e profundidade para os materiais de maior resistência mecânica. Já o material API 5L grau B apresentou menor densidade de pites, apresentando ainda apenas corrosão uniforme.

Tabela 30 - Valores de densidade de pites/m² verificados

	Grau B	X-65	X-80
7	5,57E+06	1,19E+07	1,45E+08
14	1,22E+06	2,71E+06	4,07E+05
21	1,81E+05	5,52E+06	5,93E+06
28	5,97E+06	3,21E+06	4,25E+06
35	0,00E+00	6,79E+06	1,01E+07

Para todos os materiais a maior densidade de pites encontrada foi para o período de exposição de 7 dias (Figura 90). Maior densidade de pites foi apresentada para o material API X-80. Os valores iniciais de densidade de pites do X-80 reduziram-se após 14 dias de exposição, tornando novamente a se elevar com o tempo. O aço carbono API 5L grau B, apresentou redução na densidade de

pites após três semanas de exposição, e com cinco semanas, não houve a identificação de corrosão localizada.

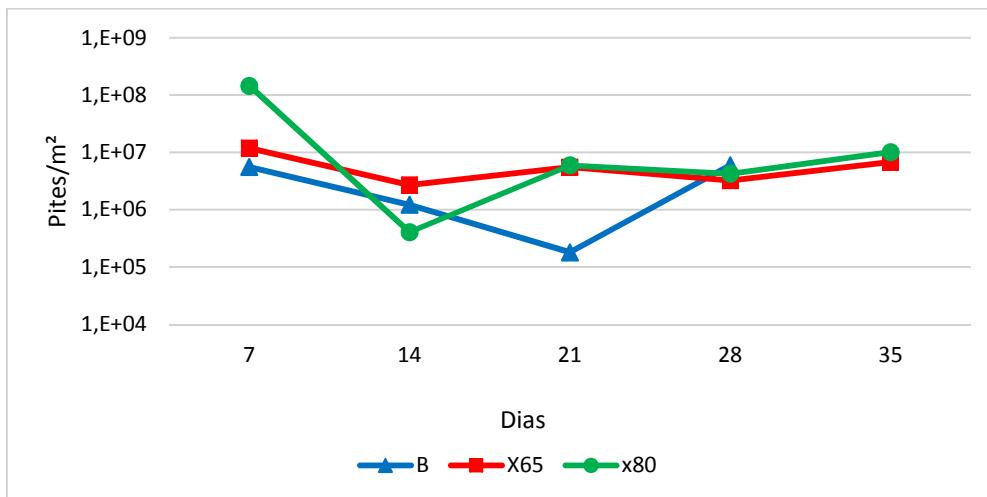


Figura 90 - Densidade de pites ao longo do tempo de exposição

Outro parâmetro medido foi à abertura dos pites, apresentada na Tabela 31, Figura 91 e Figura 93. Não houve grande variação entre os aços e o tempo de exposição, porém ampla variação foi detectada para o aço X65 após 21 dias de exposição e para o aço Grau B após 28 dias de exposição. No caso do X-65, ao observarmos os dados apresentados, detecta-se que a grande abertura detectada foi localizada (Figura 92 imagem a), possivelmente em local contendo defeito no material. Já para o Grau B, o brusco aumento de área é identificado para todos os pites, sendo característico da passagem da corrosão localizada por pites para uma corrosão alveolar e posteriormente uniforme localizada (Figura 92 imagem b).

Tabela 31 - Valores de tamanho de pites verificados (μm^2)

	Máximo			Média		
	Grau B	X-65	X-80	Grau B	X-65	X-80
7	1,16E+03	1,94E+03	4,31E+03	4,19E+02	8,31E+02	6,77E+02
14	3,09E+03	8,19E+02	5,96E+02	1,49E+03	2,63E+02	3,29E+02
21	7,57E+02	1,92E+04	2,20E+03	5,50E+02	2,23E+03	3,94E+02
28	3,20E+04	1,59E+03	3,53E+03	9,56E+03	6,37E+02	1,00E+03
35	0,00E+00	1,47E+03	1,12E+03	0,00E+00	8,14E+02	4,85E+02

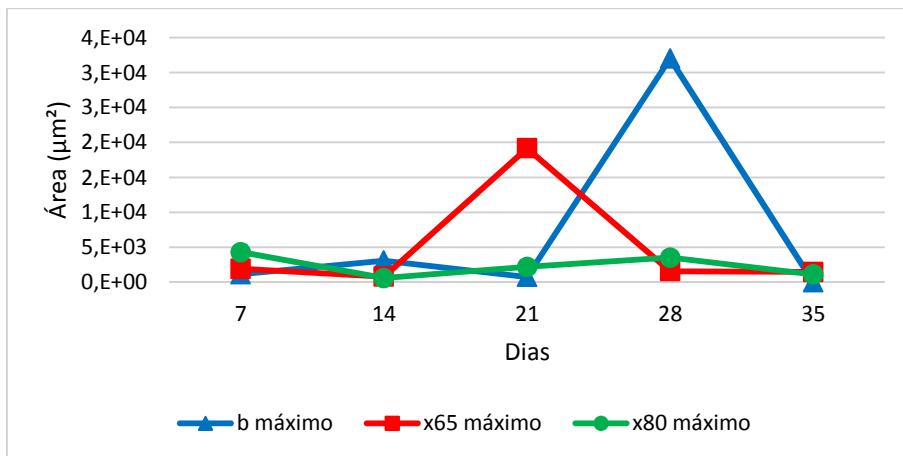


Figura 91 - Abertura máxima dos pites ao longo do período de exposição

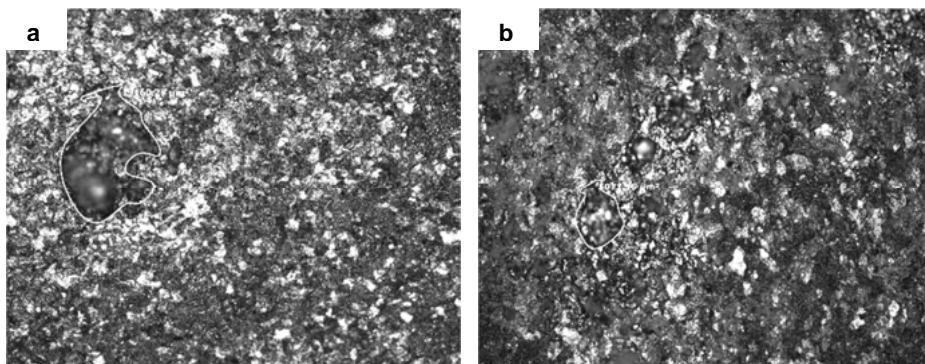


Figura 92 - Imagens dos corpos de prova por microscopia ótica com objetiva de 20X. (a) API 5L X-65 após 21 dias de exposição (b) API 5L grau B após 28 dias de exposição.

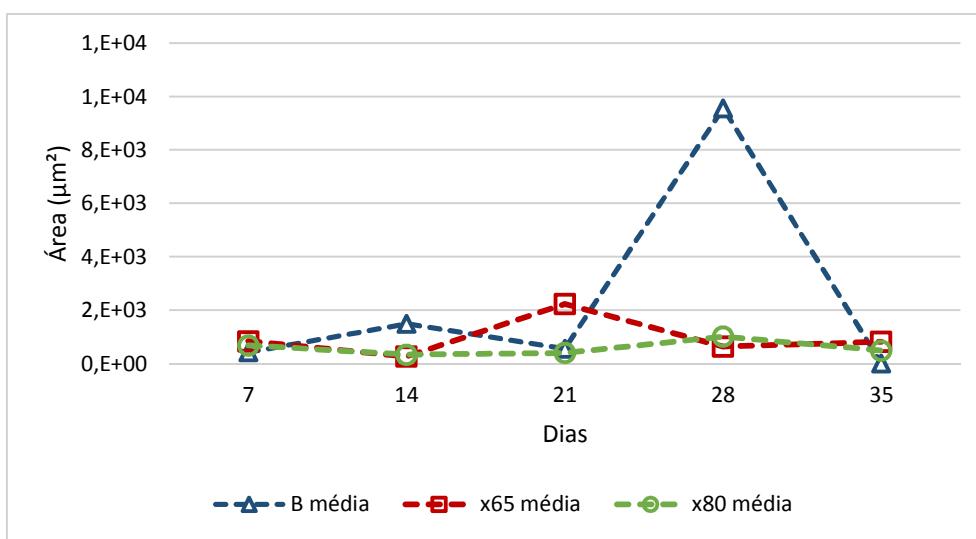


Figura 93 - Abertura média dos pites ao longo do período de exposição

A Tabela 32 apresenta o valor do pite mais profundo, a média dos pites e a taxa de corrosão por pites associada à mesma. A taxa de corrosão localizada foi calculada de acordo com a norma NACE RP 0775-99 de acordo com a seguinte relação:

$$\text{Taxa de pites } \left(\frac{\text{mm}}{\text{ano}} \right) = \frac{365 \times \text{profundidade máxima de pite}}{\text{tempo de exposição}}$$

Tabela 32 – Valores obtidos de profundidade de pite e taxa de corrosão localizada

	Máximo (μm)			Taxa de Corrosão (mm/ano)		
	Grau B	X-65	X-80	Grau B	X-65	X-80
7	21,30	33,83	27,55	1,11	1,76	1,44
14	27,00	19,58	19,10	0,70	0,51	0,50
21	18,05	39,95	27,78	0,31	0,69	0,48
28	37,35	26,05	31,00	0,49	0,34	0,40
35	0,00	21,20	22,43	0,00	0,22	0,23

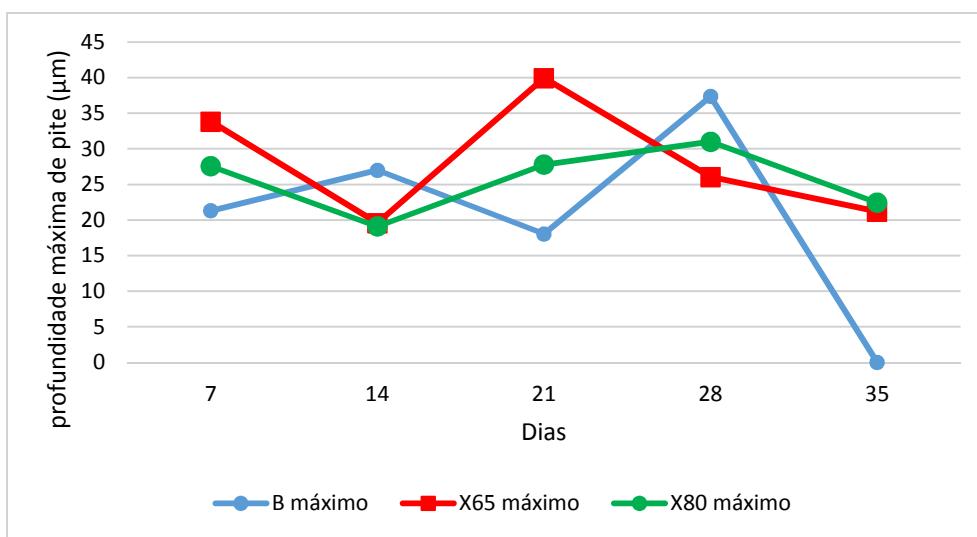


Figura 94- Gráfico de profundidade de pite ao longo do período de exposição

A Figura 94 e a Figura 95 apresentam graficamente a profundidade máxima de pite e taxa de corrosão localizada ao longo do tempo respectivamente. Observa-se ampla variação na profundidade máxima de pite, porém a taxa de corrosão associada a esta profundidade é coerente com os valores encontrados. Observa-se valores altos iniciais de corrosão localizada com posterior tendência a estabilização desta taxa. O aço X-80 e X-65 neste meio tem comportamento

similar de evolução da taxa de corrosão, tendendo a valores de corrosividade moderados no meio em questão (~0,20mm/ano). Já o aço grau B tem sua taxa de corrosão localizada diminuída ao longo do tempo, apresentando com 35 dias de exposição corrosão uniforme.

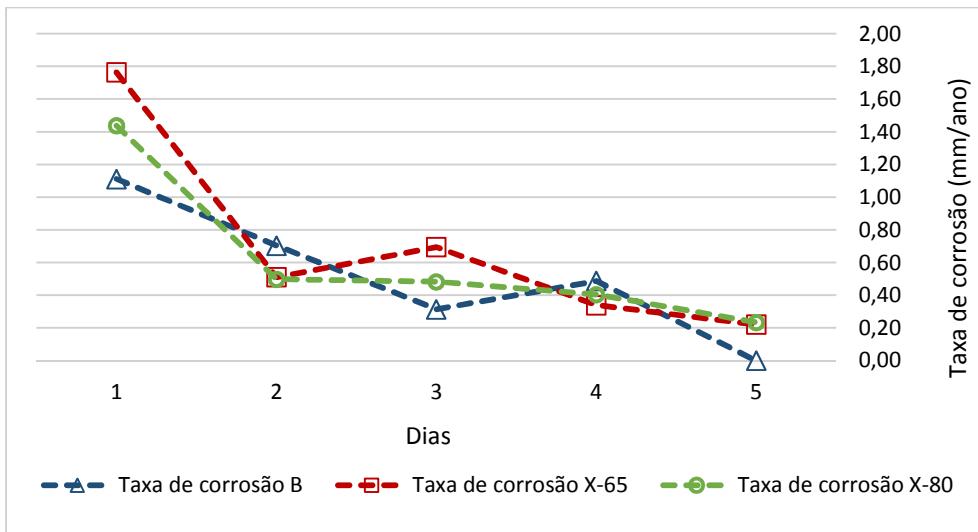


Figura 95- Gráfico de taxa de corrosão localizada ao longo do período de exposição

Ao analisarmos os parâmetros morfológicos da corrosão por pite devemos considerar a ação competitiva entre a corrosão uniforme e a corrosão localizada, em específico para os aços carbono. Neste caso ensaio específico observa-se que a corrosão uniforme não foi inibida e para o material grau B foi preponderante com tempo de exposição superior.

A relação entre os fatores densidade, abertura e profundidade para os diferentes aços estudados estão apresentados nas Figura 96, Figura 97 e Figura 98 onde se observa correlação entre os diferentes parâmetros observados. Segundo Ribeiro et al (2005) diferentes características microestruturais levaram a um crescimento diferenciado, onde haverá maior aumento da abertura (tamanho) ao longo do tempo em material laminado, pelos grãos estarem deformados, e em material tratado termicamente, devido a maior quantidade de precipitados, os pites crescem mais rapidamente em profundidade.

Nos aços estudados observa-se que há certa relação estreita entre os parâmetros morfológicos de pite, principalmente abertura e densidade, porém é não clara uma tendência de aumento do tamanho ou da profundidade ao longo do tempo de exposição para nenhum os materiais X-65 e X-80. Para o aço grau

B há maior aumento da abertura do que da profundidade, o que é condizente com a sua tendência à corrosão uniforme.

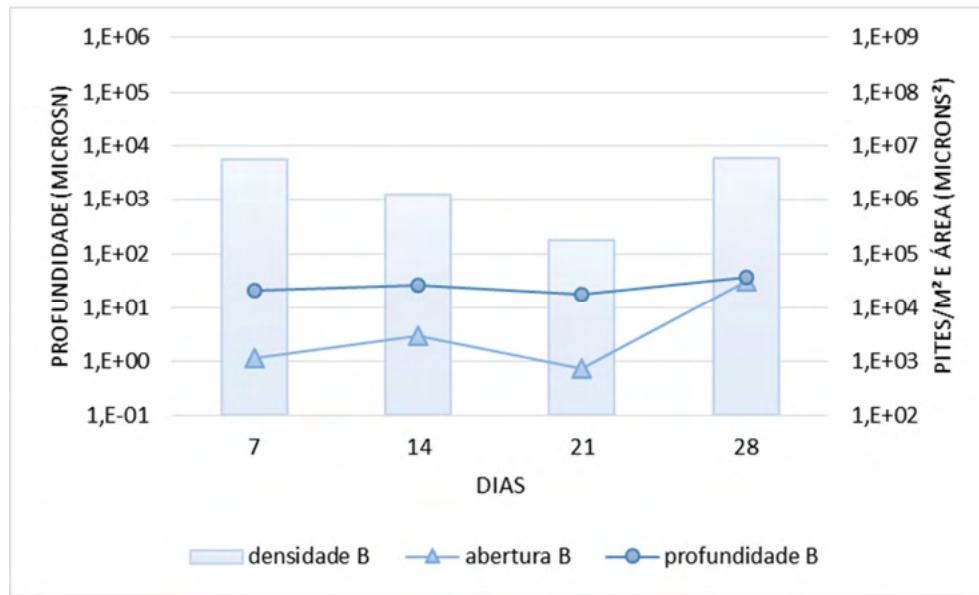


Figura 96- Gráfico correlacionando a densidade, profundidade e abertura de pites ao longo do período de exposição para o aço API 5L Grau B.

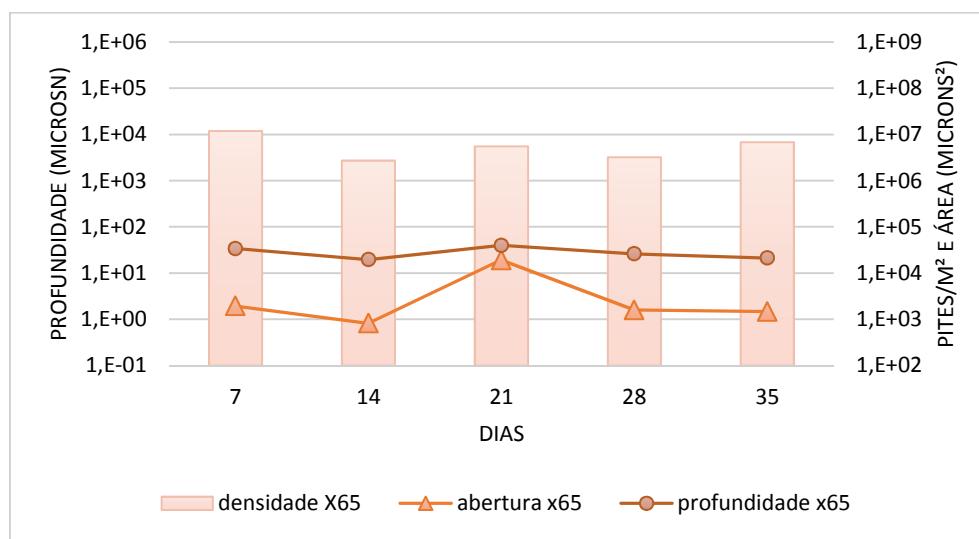


Figura 97- Gráfico correlacionando a densidade, profundidade e abertura de pites ao longo do período de exposição para o aço API 5L X-65.

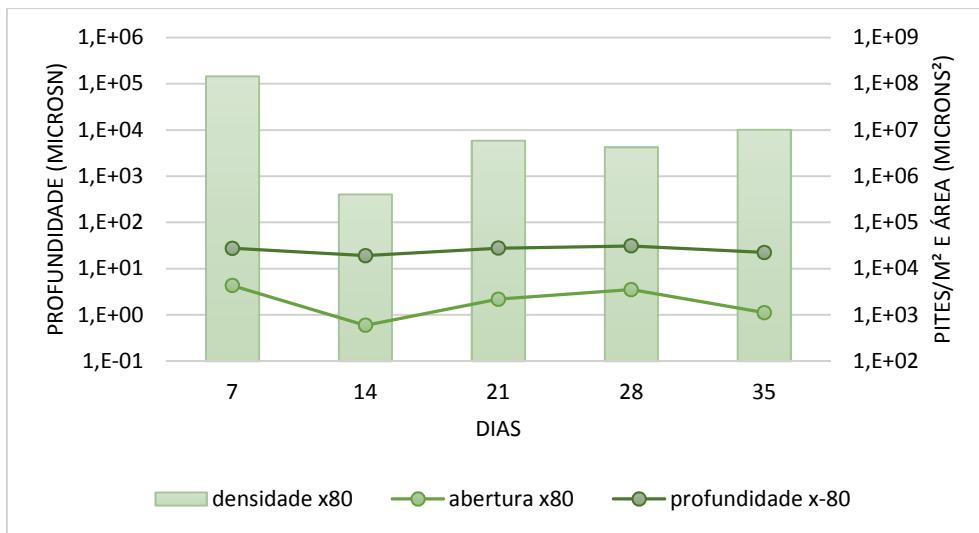


Figura 98- Gráfico correlacionando a densidade, profundidade e abertura de pites ao longo do período de exposição para o aço API 5L X-80.

Avaliando os dados obtidos durante a análise de pites para o ensaio sem adição de microrganismos observa-se uma menor severidade e extensão quando comparado com os ensaios com cultura mista de microrganismos, no entanto observou-se a presença de efeitos indicativos da corrosão induzida por microrganismos.

A partir deste resultado, pode-se concluir que a realização de tratamentos paliativos, sem consideração de todas as espécies existentes no sistema e sem a devida limpeza das superfícies é ineficaz para a exclusão da CIM.