



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

EDIVÂNIA SOUZA DE LIMA VASCONCELOS

**CORROSÃO MICROBIOLOGICAMENTE INDUZIDA POR CONSÓRCIO DE
BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO E *Vibrio alginolyticus* EM JUNTAS DE
SOLDA DO AÇO API 5L X80**

Recife-PE
2016

EDIVÂNIA SOUZA DE LIMA VASCONCELOS

**CORROSÃO MICROBIOLOGICAMENTE INDUZIDA POR CONSÓRCIO DE
BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO E *Vibrio alginolyticus* EM JUNTAS DE
SOLDA DO AÇO API 5L X80**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco como parte do requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Alice Gomes de Andrade Lima

Recife-PE
2016

- V331c Vasconcelos, Edivânia Souza de Lima.
Corrosão microbiologicamente induzida por consórcio de bactérias redutoras de sulfato e *Vibrio alginolyticus* em juntas de solda do aço API 5L X80 / Edivânia Souza de Lima Vasconcelos. - Recife: O Autor, 2016.
101 folhas, il., gráfs., tabs.
- Orientador: Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho.
Coorientadora: Profa. Dra. Maria Alice Gomes de Andrade Lima.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2016.
Inclui Referências.
1. Engenharia Mecânica. 2. BRS. 3. *Vibrio alginolyticus*. 4. Aço API 5L X80. 5. Juntas de solda. 6. Corrosão. I. Urtiga Filho, Severino Leopoldino. (Orientador). II. Lima, Maria Alice Gomes de Andrade. (Coorientadora). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2016-155

26 de fevereiro de 2016.

“CORROSÃO MICROBIOLOGICAMENTE INDUZIDA POR CONSÓRCIO DE
BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO E *Vibrio alginolyticus* EM JUNTAS
DE SOLDA DO AÇO API 5L X80”

EDIVÂNIA SOUZA DE LIMA VASCONCELOS

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE MATERIAIS E FABRICAÇÃO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE

Prof. Dr. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO
ORIENTADOR/PRESIDENTE

Profª Drª MARIA ALICE GOMES DE ANDRADE LIMA
COORDENADORA

Prof. Dr. JORGE RECARTE HENRÍQUEZ GUERRERO
COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO (UFPE)

Profª Drª MARIA ALICE GOMES DE ANDRADE LIMA (UFPE)

Prof. Dr. CEZAR HENRIQUE GONZALEZ (UFPE)

Prof. Dr. FLÁVIO JOSÉ DA SILVA (UFPE)

Profª Drª FRANCISCA PESSOA DE FRANÇA (UFRJ)

Profª Drª SARA HORÁCIO DE OLIVEIRA MACIEL (UFPE)

Aos meus pais, Arlindo Macário e Terezinha, que acreditaram em mim. Ao meu marido Emílio e nossos filhos, Pedrinho e Luiza, que são o meu combustível.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Jesus, o Alfa e o Ômega, autor e consumidor da minha fé, presente em todos os momentos;

Aos meus pais, que me apoiam e me encorajam;

Ao meu marido, Emílio, por segurar “a barra” com as crianças, enquanto eu estudo;

À minha tia, Itamar, por acreditar em mim e investir na minha formação;

Aos meus filhinhos, Pedro Emílio e Luíza Emily, que são a minha fonte de inspiração;

Ao professor, Dr. Severino Urtiga, pelo incentivo ao conhecimento;

À professora, Dra. Maria Alice, por me proporcionar mais uma conquista;

Ao professor Cezar Gonzalez, pelo acompanhamento de toda pesquisa;

Às professoras Sara Horácio e Magda Vieira, pela ajuda e transmissão de conhecimento;

Ao professor Maxime Montoya por toda ajuda prestada;

Ao professor Ricardo Sanguinetti e seus alunos, pela ajuda com o aço utilizado;

A toda equipe de biocorrosão, Edikarla, Pulkra, Diana, Jéssica, Flávia e Ivanilda;

À Conceição Andrade, amiga e auxiliadora de todas as horas;

A Diniz Lima, por seu apoio em toda parte mecânica;

Aos professores do Programa de Pós-Graduação da Engenharia Mecânica;

A todas as professoras do Laboratório de Microbiologia por todo empenho em nos ensinar o melhor;

Ao Instituto Federal de Pernambuco (IFPE), por me conceder afastamento para elaboração deste trabalho;

Ao PRH-PB203, PETROBRAS e ANP, por todo financiamento prestado a esta pesquisa.

Corrosão microbiologicamente induzida por consórcio de bactérias redutoras de sulfato e *Vibrio alginolyticus* em juntas de solda do aço API 5L X80

RESUMO

A exploração da energia de petróleo e gás é um campo de importância atual no desenvolvimento da economia mundial a qual tem tomado gradualmente o centro das atenções nos ambientes econômico e científico, elevando a demanda por tecnologias no desenvolvimento de materiais mais resistentes como os aços da classe API. As plataformas de prospecção e produção de petróleo no mar, oleodutos e gasodutos em operação, são fabricados a partir de chapas com diferentes processos de soldagem. Estes equipamentos, quando submersos em água do mar, estão susceptíveis a corrosão por fatores diversos como zona termicamente afetada e salinidade. Esse conjunto de fatores pode enfraquecer o material, principalmente na região da junta de solda podendo ocasionar a nucleação e propagação de trincas em regiões preferenciais. A degradação de materiais metálicos pode tornar-se ainda mais severa quando houver associação do meio corrosivo com micro-organismos os quais se aderem às superfícies e, através do seu metabolismo modificam as condições do meio podendo comprometer a durabilidade e desempenho dos materiais. Neste trabalho foi obtida uma melhor compreensão sobre a ação das bactérias redutoras de sulfato e do *Vibrio alginolyticus* isoladamente e em consórcio, na corrosão de corpos de prova com juntas de solda do aço API 5L X80 em presença de água do mar. Para tanto, foram expostos corpos de prova do aço X 80 em sistemas contendo água do mar estéril, acrescida dos respectivos micro-organismos, além de um sistema abiótico. Foram feitas quantificações de bactérias sésseis e planctônicas, determinação das taxas de corrosão, ensaio de impacto Charpy e tração, observação das superfícies por microscópio eletrônico de varredura (MEV). Os resultados mostraram que a adesão microbiana e as taxas de corrosão não foram afetadas pela presença da solda e que os micro-organismos provocaram um efeito passivante, na corrosão por perda de massa, porém a observação das superfícies por MEV mostrou ataque por corrosão localizada. Quanto às propriedades mecânicas, os corpos de prova com solda, expostos ao sistema contendo *Vibrio alginolyticus* apresentara uma queda na absorção de energia, mostrando um enfraquecimento do material nessas condições.

Palavras-chave: BRS. *Vibrio alginolyticus*. Aço API 5L X80. Juntas de solda. Corrosão.

Microbiologically induced corrosion by consortium of sulfate-reducing bacteria and *Vibrio alginolyticus* in steel weld joints API 5L X80

ABSTRACT

The exploitation of oil and gas energy is a current important field in the development of the world economy which has gradually taken center stage in the economic and scientific environments, increasing the demand for technologies in the development of more resistant materials such as grade steels API. The platforms of oil exploration and production offshore, oil and gas pipelines in operation are made from sheets with different welding processes. These devices, when submerged in seawater, are susceptible to corrosion by several factors such as heat affected zone and salinity. This set of factors can weaken the material, especially in the solder joint in the region may cause the nucleation and propagation of cracks in preferred regions. Deterioration of metallic materials may become even more severe when the corrosive environment associated with micro-organisms which adhere to surfaces and through metabolism modifying the conditions of the environment can compromise alter the durability and performance of the materials. In this work we obtained a better understanding of the action of sulfate-reducing bacteria and *Vibrio alginolyticus* alone and in consortium, the corrosion test specimens with steel solder joints API 5L X80 in the presence of seawater. For both, it was exposed X 80 steel specimens in water the barren sea, plus the respective micro-organisms, as well as an abiotic system. measurements were made of sessile and planktonic bacteria, determination of corrosion rates, Charpy impact test and pull, observation of surfaces by scanning electron microscope (SEM). The results showed that the microbial adhesion and corrosion rates were not affected by the presence of solder, and that micro-organisms caused a passivating effect on the corrosion weight loss, but the observation of the surface by SEM showed attack by pitting. As for the mechanical properties, the samples with solder, exposed to the system containing *Vibrio alginolyticus* presented a drop in energy absorption, showing a weakening of the material in these conditions.

Keywords: BRS. *Vibrio alginolyticus*. Steel API 5L X80. Solder joints. Corrosion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1- Soldagem pelo processo SMAW.	24
Figura 2.2- Soldagem pelo processo GTAW.	25
Figura 2.3- Soldagem pelo processo CTAW.....	25
Figura 2.4- Tensão residual devido a processos metalúrgicos durante a soldagem.	28
Figura 2.5- Equipamento para ensaio de tração.	29
Figura 2.6- Curva carga alongamento.	29
Figura 2.7- Corpo de prova de Charpy.	30
Figura 2.8- Dispositivo de ensaio de Impácto.	31
Figura 2.9- Aparência da fratura.....	31
Figura 2.10- Porcentagem de concentração de H_2S , HS^- e S_2 em função do pH.....	36
Figura 2.11- Corrosão Microbiologicamente Induzida na superfície do metal	38
Figura 2.12- MEV do aço API X80.....	40
Figura 2.13- Variação da taxa de corrosão.	41
Figura 2.14 - Aspectos topológicos da electroquímica da corrosividade das BRS	44
Figura 2.15- MEV das superfícies expostas ao consórcio microbiano.....	45
Figura 3.1 – Aço utilizado para a confecção dos corpos de prova	47
Figura 3.2 - Material com a geometria da solda.....	48
Figura 3.3 - Ponto da coleta da água no porto do Recife.....	50
Figura 3.4 - Inóculo de BRS a partir da água do mar.....	52
Figura 3.5 - Árvore filogenética baseada em sequência do rDNA 16s.	53
Figura 3.6 - <i>Vibrio alginolyticus</i> em Postgate E (a) e <i>V. alginolyticus</i> em meio TCBS	55
Figura 3.7 - Biorreator usado nos ensaios	55
Figura 3.8 - Retirada dos corpos de prova para análise.....	57
Figura 3.9 - Meio (a) negativo para BRS; meio (b) positivo para BRS....	58

Figura 3.10 - Placa contendo <i>Vibrio alginolyticus</i>	59
Figura 3.11 - Máquina de impacto onde foram realizados os ensaios.....	61
Figura 3.12 - Perfil das regiões de medição da microdureza.....	61
Figura 3.13- Máquina de tração e posicionamento dos corps de prova... ..	62
Figura 4.1- Concentração dos micro-organismos planctônicos.....	64
Figura 4.2 - Quantificação das BRS sésseis.	65
Figura 4.3- Quantificação do <i>Vibrio alginolyticus</i>	66
Figura 4.4 - Taxas de corrosão BRS e BRS+Vb	67
Figura 4.5- Taxas de corrosão nos sistemas Vb e Abo.....	68
Figura 4.6- Taxas de corrosão nos corpos de prova com e sem solda.....	71
Figura 4.7- Espectros de DRX.....	73
Figura 4.8 - Mev do metal como recebido.....	75
Figura 4.9 - MEV do corpo de prova do sistema Abo sem solda.....	76
Figura 4.10 - MEV do corpo de prova do sistema Abo com solda	77
Figura 4.11 - MEV do corpo de prova do sistema Vb sem solda.....	78
Figura 4.12 - MEV do corpo de prova do sistema Vb com solda	79
Figura 4.13 - MEV do corpo de prova do sistema BRS sem solda	80
Figura 4.14 - MEV do corpo de prova do sistema BRS com solda.....	81
Figura 4.15 - MEV do corpo de prova do sistema BRS+Vb comm solda	82
Figura 4.16 - MEV do corpo de prova do sistema BRS+Vb sem solda	83
Figura 4.17 - Microestrutura dos corpos de prova.....	84
Figura 4.18 - Localização da fratura nos corpos de prova com e sem solda.....	86
Figura 4.19 - Fratura dos corpos de prova com e sem solda	86
Figura 4.20 - Comparação entre as tensões de escoamento	87

Figura 4.21 - Tensão máxima de ruptura	88
Figura 4.22 - Deformação.....	89
Figura 4.23 - MEV da fratura do corpo de prova como recebido	90
Figura 4.24 - MEV da fratura dos corpos de prova expostos aos sistemas	91
Figura 4.25 - Energia absorvida no impacto	92
Figura 4.26 - MEV das fraturas do ensaio de impacto	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Especificação dos aços para dutos.....	22
Tabela 2.2 - Vantagens, limitações e aplicações da soldagem FCAW.....	26
Tabela 2.3 – Classificação da Corrosividade.....	34
Tabela 3.1 - Composição química do aço API 5L X80.....	48
Tabela 3.2 - Parâmetros da soldagem	49
Tabela 3.3 – Exame físico-químico da água do mar.	50
Tabela 3.4 – Composição do meio Posgate E.	51
Tabela 3.5 - Composição do meio TCBS Agar.....	55
Tabela 3.6– Composição da solução redutora	57
Tabela 4.1 – Classificação da corrosividade no sistema BRS+Vb.....	69
Tabela 4.2 – Classificação da corrosividade no sistema BRS	69
Tabela 4.3 – Classificação da corrosividade no sistema Vb.....	69
Tabela 4.4 – Classificação da corrosividade no sistema Abo.....	70
Tabela 4.5 – Microdureza dos corpos de prova.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abo– Sistema abiótico.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas.

AISI - *American Iron and Steel Institute* (Instituto Americano de Ferro e Aço).

API – American Petroleum Institute

ASTM - *American Standardization of Testing and Methods* (Normalização Americana de Testes e Métodos).

BRS – Bactérias redutoras de sulfato.

(BRS+Vb)/cs – Bactérias redutoras de sulfato mais vibrio em corpo de prova com solda

(BRS+Vb)/ss – Bactérias redutoras de sulfato mais vibrio em corpo de prova sem solda

CMI- Corrosão microbiologicamente induzida.

CST- Corrosão sob tensão.

EPS- Substâncias poliméricas extracelulares.

MB – Metal base

NACE - National Association of Corrosion Engineers

NBR - Norma Brasileira

NMP – Número mais provável

SAE - *Society of Automotive Engineers* (Sociedade dos Engenheiros Automotivos)

UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

Vb – Vibrio

(Vb)/cs – Vibrio em corpo de prova com solda

(Vb)/ss – Vibrio em corpo de prova sem solda

ZF – Zona fundida

ZTA – Zona termicamente

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	16
1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Objetivos.....	19
1.1.1 Objetivo Geral	19
1.1.2 Objetivos específicos.....	19
CAPÍTULO II	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 Aços.....	20
2.1.1 Aços de Alta Resistência e Baixa Liga	20
2.1.2 Aços da Classe API	21
2.2 Soldagem	23
2.2.1 Soldagem a Arco com Eletrodo Revestido	23
2.2.2 Soldagem a Arco com Proteção Gasosa	24
2.2.3 Soldagem a Arco com Gás Tungstênio	25
2.2.4 Soldagem a Arco usando Arame Tubular	25
2.3 Tensões Residuais em Solda	27
2.4 Carbono Equivalente	28
2.5 Ensaios Mecânicos	28
2.5.1 Ensaio de Tração	29
2.5.2 Ensaio de Impacto Charpy	30
2.6 Corrosão	32
2.6.1 Cálculos de Taxas de Corrosão	33
2.6.2 Corrosão em Juntas de Solda	34
2.6.3 Corrosão em Meio Contendo H ₂ S	35

2.6.4 Corrosão Microbiologicamente Induzida	37
2.6.5 Micro-organismos Relacionados à Corrosão.....	39
2.6.6 Bactérias Redutoras de Sulfato.....	39
2.6.7 Teoria da Despolarização Catódica	41
2.6.8 <i>Vibrio alginolyticus</i>	44
2.7 Técnicas de Caracterização de Micro-organismos	46
CAPÍTULO III	47
3 MATERIAL E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	47
3.1 Corpos de Prova	47
3.1.1 Carbono Equivalente e Parâmetros de soldagem	49
3.2 Fluido do Processo.	49
3.3 Micro-organismos.....	51
3.3.1 Cultivo e Isolamento das BRS.....	51
3.3.2 Cultivo e Isolamento do <i>Vibrio Alginolyticus</i>	52
3.3.3 Extração e Sequenciamento do rDNA 16 S	52
3.4 Sistemas Estáticos	55
3.5 Quantificação Celular	56
3.5.1 Quantificação dos Micro-organismos Planctônicos	56
3.5.2 Quantificação dos micro-organismos Sésseis	57
3.5.3 Quantificação das BRS.....	58
3.5.4 Quantificação do <i>Vibrio alginolyticus</i>	58
3.6 Taxas de Corrosão	59
3.7 Análise por Difração de Raios X.....	59
3.8 Análises das Superfícies dos Cupons.	60

3.9 Ensaio de Impacto Charpy	60
3.10 Ensaio de Microdureza.....	61
3.11 Ensaio de Tração	61
3.12 Caracterização Microestrutural.....	62
CAPÍTULO IV.....	63
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1 Monitoramento Microbiológico	63
4.1.1 Quantificação de Micro-organismos Platônicos.....	63
4.1.2 Quantificação de Micro-organismos Sésseis.....	64
4.2 Resultados da Taxa de Corrosão	67
4.3 Resultados da Difração de Raios X	71
4.4 Imagens por MEV das Superfícies expostas aos meios corrosivos.....	74
4.5 Caracterização Microestrutural	84
4.6 Resultados da Microdureza	85
4.7 Resultados do Ensaio de Tração	85
4.8 Resultados do Ensaio Charpy	92
CAPÍTULO V	94
5 CONCLUSÕES.....	94
5.1 Sugestões Para Trabalhos Futuros	94
6 REFERÊNCIAS	95

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda no transporte de gás, petróleo e seus derivados, bem como, instalações industriais de um modo geral, vêm tornando cada vez mais exigentes as especificações de tubos e equipamentos metálicos (ALABBAS, 2013). O estudo dos comportamentos mecânico e microestrutural dos aços, para fabricação de tubos e equipamentos, permitem o conhecimento dos mesmos quanto a sua integridade em uso, o que é de grande importância para toda a indústria como a de petróleo, gás, térmicas, e outras (JIN *et al.*, 2010). Propriedades, como resistência mecânica, soldabilidade, tenacidade à fratura e ductilidade, além de propriedades como: resistência à corrosão em presença de gás sulfídrico (H_2S) vem sendo aperfeiçoadas com o contínuo desenvolvimento dos aços microligados da classe API. Essas propriedades dependem do controle da composição química e dos parâmetros de processamento do aço (CHIAVERINI, 2012).

Os aços da classe API são amplamente utilizados para fabricação de tubos destinados ao transporte de gás, água e óleo nas indústrias de petróleo e gás natural. Os tubos de aço X80 são amplamente usados no transporte de petróleo e gás devido à sua boa resistência mecânica (NIAKAN, 2010). No entanto, estão sujeitos à incidência de fraturas frágeis e trincas secundárias, quando solicitados mecanicamente em ambiente rico em sulfetos.

As plataformas de prospecção e produção de petróleo, oleodutos e gasodutos, em operação, são fabricados a partir de chapas com diferentes processos de soldagem, o procedimento de soldagem envolvido na produção e junção de tubos e equipamentos pode modificar a microestrutura do metal de base, na região da junta de solda e, consequentemente, as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, podendo tornar essa região mais susceptível a danos por corrosão (ALI, 2014).

Tem-se reportado que a maioria dos acidentes na indústria, principalmente a de petróleo, está relacionada com defeitos originados nas juntas de solda, ou com a interação de defeitos no metal base com defeitos em soldas, o que se deve provavelmente à presença de microestruturas com menor tenacidade e ocorrência de campo de tensões, aplicadas ou residuais.

Equipamentos e dutos, quando em presença de água do mar, estão também susceptíveis a corrosão microbiologicamente induzida (CMI). Micro-organismos presentes neste meio podem se aderir às superfícies e desencadear, através do seu metabolismo, processos de CMI. O mecanismo desse processo envolve o crescimento de micro-organismos, quase que exclusivamente bactérias, embora existam exemplos de corrosão atribuídos a fungos e a algas, em uma superfície formando biofilmes, que agregados de maneira não uniforme, podem promover aceleração de processos corrosivos (VIDELA, 2005; GENTIL, 2012).

Devido à variedade de ambientes, que podem proporcionar crescimento de bactérias, algas ou fungos, muitos são os utilitários e equipamentos que podem sofrer corrosão microbiológica, principalmente dutos e tanques de armazenamento de combustíveis, que na parte inferior possuem pouca aeração, sendo regiões preferenciais para o crescimento de micro-organismos anaeróbios (MACHADO et al, 2005).

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) são relatadas, pela literatura, como os principais micro-organismos associados a processos de CMI em materiais metálicos em uso (ZARASVAND, 2014). Elas estão amplamente distribuídas na natureza, podendo ser encontradas em diferentes ambientes como solo, águas doces e salgadas, sedimentos, fontes hidrotermais, lamas vulcânicas, ambientes geotérmicos, águas de reservatórios, rizosfera de plantas, assim como na boca e intestino de muitos animais, incluindo o homem (MUYER, 2008). Elas reduzem o íon sulfato ocasionando a produção de sulfetos, bissulfetos e gás sulfídrico, potenciais agentes da corrosão localizada dos materiais ferrosos (ALABBAS, 2013). Estão associadas ao surgimento de pites de corrosão podendo induzir a propagação de defeitos em dutos, equipamentos e sistemas da indústria do petróleo (SHERRY, 2013).

As BRS podem ser encontradas em todas as instalações de produção de petróleo e gás, desde o subsolo profundo ao longo da refinaria até o sistema de entrega. Os ambientes dentro dos sistemas de dutos normalmente são anaeróbios ou têm baixas concentrações de oxigênio, permitindo assim a BRS ser o principal contribuinte para CMI (MORI, 2010).

As indústrias de petróleo e gás são seriamente afetadas pelos sulfetos gerados pelas BRS, já que com o aumento do teor de enxofre ocorre a acidificação dos reservatórios, gerando assim problemas de segurança e saúde, riscos ambientais, graves perdas econômicas e a corrosão de equipamentos (LIU, 2015).

Vários estudos têm se focado na importância do consórcio microbiano nos processos de CMI, principalmente na combinação entre micro-organismos aeróbios e anaeróbios. Os micro-organismos aeróbios, através do seu metabolismo, criam regiões com aeração diferencial propiciando o desenvolvimento dos anaeróbios, como as bactérias redutoras de sulfato (BRS), podendo ocasionar corrosão por aeração diferencial. Micro-organismos como o *Vibrio alginolyticus*, que é anaeróbio facultativo presente em sistemas com água do mar, consomem oxigênio criando condições favoráveis ao crescimento das BRS que são anaeróbias aerotolerantes.

A literatura trata da importância dos vibrios como agentes formadores de biofilmes e intensificadores de corrosão (CHENG, 2009). O *Vibrio alginolyticus* é relatado como formador de biofilme e causador de corrosão generalizada em superfícies de aço carbono. Em consórcio com BRS destrói a camada passiva de sulfeto de ferro acelerando o processo de corrosão localizada (VIDELA, 1987).

Devido a crescente demanda no transporte de gás, petróleo e seus derivados, bem como, instalações industriais de um modo geral, em meio marinho, torna-se fundamental o estudo da corrosão microbiologicamente induzida e propriedades mecânicas desses materiais em presença de água do mar.

O foco deste trabalho foi a elaboração de tese fundamentada no estudo da corrosão microbiologicamente induzida e propriedades mecânicas do aço X80, imerso em água do mar e o seu desenvolvimento está estruturado em seis capítulos.

No primeiro capítulo, é apresentada a importância e os objetivos da pesquisa. No segundo é apresentada uma revisão da literatura na área de objeto de estudo, onde são abordados conceitos relativos a materiais, equipamentos e monitoramento dos processos de corrosão e CMI nos diversos segmentos da indústria.

No terceiro capítulo, são descritos os materiais e metodologias, aplicadas na pesquisa. São apresentados: os formatos e composição dos corpos de prova utilizados; o fluido do processo e a montagem de sistemas estáticos para ensaio de simulação de corrosão; os procedimentos de quantificação microbiológica; perda de massa; ensaios mecânicos e análises microscópicas.

No quarto capítulo são apresentados os resultados e discussão, com relação à quantificação microbiológica; taxa de corrosão; ensaios mecânicos e análises microscópicas. O quinto capítulo traz as conclusões da pesquisa e sugestões para trabalhos futuros. No sexto capítulo são listadas as referências bibliográficas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve por objetivo principal obter uma melhor compreensão sobre a ação das bactérias redutoras de sulfato e do *Vibrio alginolyticus* isoladamente e em consórcio, na corrosão de corpos de prova com juntas de solda do aço API 5L X80 em presença de água do mar.

1.1.2 Objetivos Específicos

1. Isolamento de bactérias redutoras de sulfato e do *Vibrio alginolyticus* a partir da água do mar proveniente da região portuária do Recife;
2. Montagem de sistemas estáticos contendo corpos de prova e micro-organismos em água do mar para monitoramento da corrosão;
3. Quantificação de micro-organismos aderidos às superfícies expostas aos meios corrosivos;
4. Cálculos de perdas de massa dos corpos de prova para determinação de taxas de corrosão;
5. Observação das superfícies por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para verificar possível ataque corrosivo;
6. Investigação de possíveis perdas de propriedades no material exposto à corrosão;

CAPÍTULO II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços

Os aços são definidos como ligas de ferro carbono, contendo um percentual de carbono que pode variar, geralmente, de 0,008 a 2,110 e outros elementos resultantes de seu processo de fabricação ou adicionados para obtenção de propriedades desejadas (CHIAVERINI, 2012).

Nas últimas décadas, a demanda por petróleo e gás aumentou drasticamente, e tubos de aço de graus eficientes e de baixo custo, são necessários para transportar esse aumento da demanda. O desenvolvimento de tecnologia de aço de alta resistência proporciona significativa vantagem econômica para operadores de gasodutos através de um aumento da pressão (isto é, mais volume e, portanto mais receitas) de óleo e gás transmitido com tubos de menor espessura de parede (JIN et al., 2010).

2.1.1 Aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL)

Os aços classificados como de alta resistência e baixa liga (ARBL), são aços que possuem baixo teor de carbono, inferior a 0,30% e baixo teor de liga. Estes aços possuem aspectos físicos, químicos e econômicos que favorecem seu emprego em tubulações de longos trechos.

Os aços ARBL foram desenvolvidos com composição química específica, para proporcionar melhoras nas propriedades mecânicas através de pequenas adições de elementos de liga, obtendo-se limite de escoamento acima de 40 psi (276 MPa) na condição laminado, tendo como característica uma boa relação resistência mecânica e tenacidade. Estes aços atendem diversos setores da indústria devido ao seu elevado limite de resistência, boa tenacidade a baixas temperaturas, boa conformabilidade e boa soldabilidade devido ao baixo carbono equivalente (SOEIRO, 2013).

A norma *American Petroleum Institute for specification for line pipe steel – API 5L* (2008), determina que para aplicação em tubos, a composição química dos aços ARBL deve

conter pelo menos os seguintes elementos: C, Si, Mn, P, S, V, Nb, Ti, sendo que, o teor máximo da soma de nióbio, vanádio e titânio deve ser de 0,12%, a 0,15%.

Na especificação API 5L, existem vários requisitos que devem ser atendidos, sendo os principais o limite de escoamento (LE), limite de resistência (LR), composição química, principalmente quanto ao teor de carbono, tecnologia de fabricação do aço, tecnologia da fabricação dos tubos, e outros (CRUZ, 2012).

2.1.2 Aços da Classe API

Os aços da classe API estão inseridos nos aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL). São Aços microligados com baixo teor de carbono que podem conter pequenas quantidades de elementos de liga como, manganês, alumínio, vanádio, titânio e outros, em quantidades inferiores a 0,1%. Na sua forma original apresenta estrutura ferrítica-perlítica, possuem maior resistência mecânica e boa soldabilidade, quando comparados com outros aços de baixo carbono (CHIAVERINI, 2012).

A especificação 5L “Specification for Line Pipe” refere-se a tubos sem costuras “seamless” e com costura “welded”. O objetivo desta especificação é proporcionar normas para tubos de uso apropriado para o transporte de gás, água e óleo em ambas as indústrias de petróleo e gás natural os quais são especificados segundo a norma API em função da sua aplicação e resistência mecânica. Estes aços apresentam excelente soldabilidade, permitindo altas velocidades de transporte de calor durante a soldagem (API 5L, 2010).

Na Década de 80, o desenvolvimento do processo de laminação controlada, com resfriamento acelerado, permitiu a produção de materiais com grau X80, microligado com nióbio e vanádio, com baixo teor de carbono e boa soldabilidade. Em 1992, na Alemanha, foi feita a primeira construção de duto com 250 km de comprimento, utilizando exclusivamente este aço (GRAY, 1999). A adição de elementos de liga como molibdênio, cobre e níquel, associados com processos modificados de resfriamento controlado, possibilitaram o desenvolvimento de graus superiores ao X80 como o X100 e o X120 (GRAY, 1999).

Os tubos para serem classificados segundo a classe API devem obedecer aos requisitos de propriedades mecânicas, composição química, dimensional, peso e outros. A propriedade que determina o grau do tubo é o limite de escoamento em psi, podendo ser classificado como grau A25, A, B e X. Os graus A25 e X são seguidos de dois dígitos que

determinam o valor mínimo de escoamento especificado. Os graus X abrangidos por esta especificação são X42, X46, X52, X56, X60, X65, X70, X80 e graus acima, e todos os graus intermediários. A Tabela 2.1 mostra esta especificação (API 5L, 2010).

Tabela 2.1- Especificação dos aços para dutos

Grau	Limite de Escoamento Mínimo		Limite de Resistência Mínimo	
	psi	MPa	psi	MPa
B	35.000	241	60.000	414
X42	42.000	290	60.000	414
X46	46.000	317	63.000	434
X52	52.000	359	66.000	455
X56	56.000	386	71.000	490
X60	60.000	414	75.000	517
X65	65.000	448	77.000	531
X70	70.000	483	82.000	565
X80	80.000	552	90.000	621

Recentemente foram instalados aços de alta resistência (API 5L X80 e X100) em gasodutos no Norte do Canadá, Mar do norte e Sub-Mar japonês. Jin et al. (2010) estudando a indução de trincas por hidrogênio destes aços, concluíram que eles apresentam fraturas frágeis com grande incidência de trincas secundárias. Os autores relatam que estas trincas são provenientes do efeito fragilizante do hidrogênio, uma vez que o metal se encontrava dentro do domínio de imunidade, segundo Pourbaix (JIN, 2010; POURBAIX, 1963).

Bueno et al. (2004), estudando a integridade de dutos contra corrosão, relataram a incidência de corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio em aços API com a imposição de 300 mV, abaixo do potencial de corrosão, em ensaios de tração sob taxa de deformação.

Alabbas *et. al.*(2013) estudaram a influência do biofilme, formado por BRS, na corrosão microbiologicamente induzida no aço X80 e encontraram taxas de corrosão elevadas, em torno de 1,52 mm/ano.

2.2 Soldagem

A soldagem é um dos mais importantes processos industriais de fabricação de peças metálicas. Processos de soldagem e processos afins são também utilizados na recuperação de peças desgastadas, para a aplicação de revestimentos de características especiais sobre superfícies metálicas e para corte. O sucesso da soldagem está associado a diversos fatores e, em particular, com a sua relativa simplicidade operacional. Por outro lado, apesar desta simplicidade, não se pode esquecer que a soldagem pode ser muitas vezes um processo “traumático” para o material, envolvendo, em geral, a aplicação de uma elevada densidade de energia em um pequeno volume do material, o que pode levar a importantes alterações estruturais e de propriedades dentro e próximo da região da solda (MODENESI, 2012).

No processo de soldagem há uma combinação envolvendo três diferentes composições químicas, que são o metal de adição, e cada um dos metais de base a serem unidos pelo processo. A junta de solda resultante pode se comportar de modo diferente dos metais de base durante o processo de fabricação subsequente ou em serviço (LIU, 2002).

O procedimento de soldagem envolvido na montagem dos equipamentos pode modificar as propriedades mecânicas do metal de base, na região da zona termicamente afetada (ZTA), assim como as propriedades metalúrgicas e de resistência à corrosão (KONG, 2013).

Os processos de soldagem mais utilizados pela indústria são do tipo por fusão ao arco elétrico. Segundo a norma API 1104 (2007), os processos que podem ser utilizados na soldagem de tubulação são: Processo SMAW (Shielded Metal Arc Welding), soldagem com eletrodo revestido; processo GMAW (Gas Metal Arc Welding), conhecido como processo MIG/MAG (Metal Inert/Activ Gas); processo GTAW (Gas Tugsten Arc Welding), conhecido como processo TIG (Tugsten Inert Gas) e o processo FCAW (Flux Cored Arc Welding), soldagem utilizando arame tubular.

2.2.1 Soldagem a arco com eletrodos revestidos (SMAW - *Shielded Metal Arc Welding*)

É um processo no qual a coalescência dos metais é obtida pelo aquecimento destes com um arco estabelecido entre um eletrodo especial revestido e a peça. O eletrodo é formado por um núcleo metálico ("alma"), recoberto por uma camada de minerais e/ou

outros materiais (revestimento). A alma do eletrodo conduz a corrente elétrica e serve como metal de adição. O revestimento gera escória e gases que protegem da atmosfera a região que está sendo soldada e estabilizam o arco. O revestimento pode ainda conter elementos que são incorporados à solda, influenciando sua composição química e características metalúrgicas. A figura 2.1 ilustra o processo (MODESNESI, 2012).

O equipamento necessário ao processo consiste de porta-eletrodo, cabos e fonte de energia, que pode ser de corrente contínua (CC) ou alternada (CA), dependendo do tipo de eletrodo e material a ser soldado (MODESNESI, 2012).

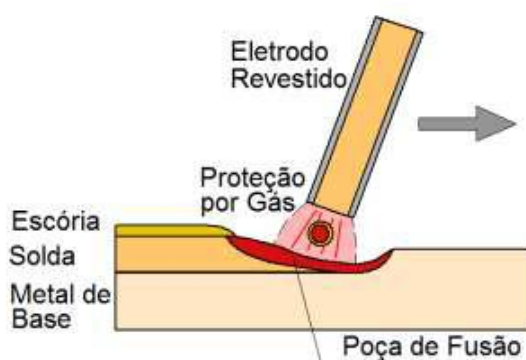


Figura 2.1 Soldagem SMAW (MODENESI, 2012).

2.2.2 Soldagem a arco com proteção gasosa (GMAW - *Gas Metal Arc Welding*)

É um processo de soldagem a arco que produz a coalescência dos metais pelo aquecimento destes com um arco elétrico, estabelecido entre um eletrodo metálico contínuo (e consumível) e a peça, conforme Figura 2.2. A proteção do arco e poça de fusão é obtida por um gás ou mistura de gases. Se este gás é inerte, o processo é também chamado de MIG (Metal Inert Gas). Se o gás for ativo, o processo é chamado de MAG (Metal Active Gas) (MODENESI, 2012).

O processo é normalmente operado de forma semi-automática e apresenta elevada produtividade. A transferência de metal através do arco se dá, basicamente, por três mecanismos: aerosol (spray), globular e curto-circuito, dependendo de parâmetros operacionais, tais como o nível de corrente, sua polaridade, diâmetro e composição do eletrodo, composição do gás de proteção e comprimento do eletrodo (MODENESI, 2012).

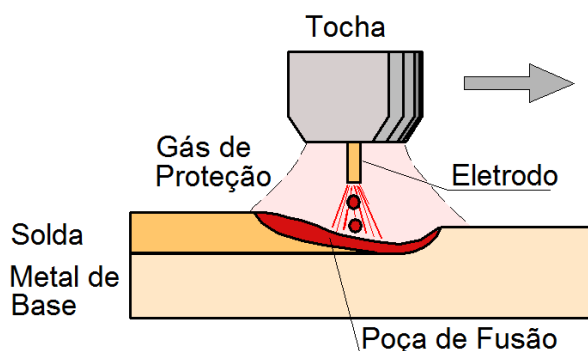


Figura 2.2 Soldagem GMAW (MODENESI, 2012)

2.2.3 Soldagem a arco com gás tungstênio (GTAW - *Gas Tungsten Arc Welding*)

É um processo no qual a coalescência dos metais é obtida pelo aquecimento destes por um arco, estabelecido entre um eletrodo não consumível de tungstênio e a peça. A proteção do eletrodo e da zona da solda é feita por um gás inerte, normalmente o argônio, ou mistura de gases inertes argônio e Hélio (MODENESI, 2012).

O processo GTAW é considerado o mais controlável dos processos de soldagem a arco, podendo ser realizado de forma manual ou mecanizada, utilizar metal de adição ou não. A figura 2.3 mostra esquematicamente o processo.

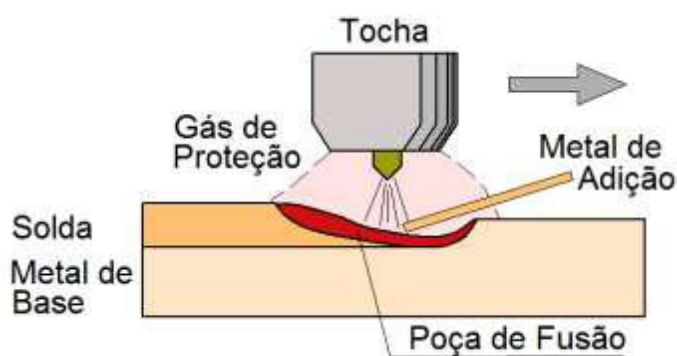


Figura 2.3 Soldagem GTAW (MODENESI, 2012).

2.2.4 Soldagem a arco com Arame Tubular (Flux Cored Arc Welding - FCAW)

É um processo no qual a coalescência dos metais é obtida pelo aquecimento destes por um arco, entre um eletrodo tubular contínuo e a peça. O eletrodo tubular apresenta

internamente um fluxo que desempenha as funções de estabilizar o arco e ajustar a composição da solda.

Este processo apresenta duas variações principais: soldagem auto-protegida, em que o fluxo interno fornece toda a proteção necessária na região do arco, e soldagem com proteção gasosa, em que a proteção é fornecida por um gás, semelhante ao processo GMAW. Em ambas as formas, o processo é normalmente operado de maneira semi-automática, utilizando basicamente o mesmo equipamento do processo GMAW (MODENESI, 2012).

Arames tubulares com gás de proteção para a soldagem de aços carbonos foram desenvolvidos no início da década de 50, nas décadas de 60 e 70 foi observado um crescimento da aplicação desse processo nos Estados Unidos, ocorrendo o mesmo com o Japão na década de 80. Em 1972 foram desenvolvidos arames tubulares de pequeno diâmetro, constituídos de fluxo não metálicos (flux-cored wires). Arames tubulares autoprotégidos (self-shielded wires) tornaram-se disponíveis logo após a introdução dos arames tubulares com gás de proteção externa, e ambos ganharam larga aceitação para aplicações específicas na indústria (FORTES, 2004). A Tabela 2.2 mostra as vantagens, limitações e principais aplicações do processo.

Tabela 2.2 – Vantagens, limitações e aplicações da soldagem FCAW (MODENESI, 2012).

Vantagens e limitações	Aplicações
Elevada produtividade e eficiência.	Soldagem de aços carbono, baixa e alta liga.
Soldagem em todas as posições.	Soldagem de fabricação e de manutenção.
Custo relativamente baixo.	Soldagem de partes de veículos.
Produz soldas de boa qualidade e aparência.	Soldagem de montagem no campo.
Equipamento relativamente caro.	
Pode gerar elevada quantidade de fumos.	
Necessita limpeza após soldagem.	

2.3 Tensões Residuais em Solda

A soldagem também é responsável pelo surgimento de tensões residuais no material, que são formadas na estrutura como o resultado de contrações diferenciais que ocorrem quando o metal de solda se solidifica e arrefece até à temperatura ambiente (MODENESI, 2012). A soldagem introduz entrada elevada de calor para o material a ser soldado; Como resultado das distribuições de calor não uniforme, deformações plásticas e transformações de fase ocorrem no material. Essas mudanças geram diferentes padrões de tensões residuais na região de solda e na zona termicamente afetada (ZTA) (ZHANG, 2010). Cada mecanismo gerador de tensão e os seus efeitos sobre a distribuição de tensões residuais estão mostrados na Figura 2.4. As tensões residuais induzidas pelo encolhimento da região fundida são normalmente de tração. Tensões residuais induzidas por transformação ocorrem nas partes da ZTA, onde a temperatura exceder os valores críticos para transformações de fase. Quando o efeito de transformação de fase é dominante, tensões residuais de compressão são formadas nas áreas transformadas (ROSSINI, 2012).

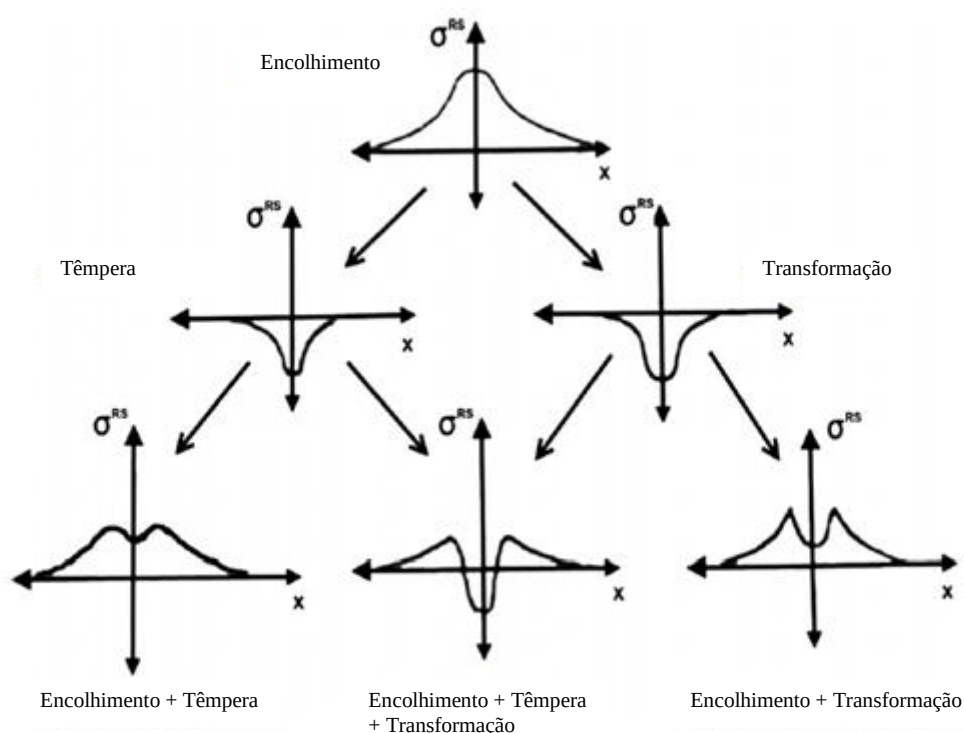


Figura 2.4- Tensões residuais devido a processos metalúrgicos, durante a soldagem (ROSSINI, 2012)

Alguns estudos realizados em aços de alta resistência e de baixa liga confirmam que, independentemente do processo de soldagem utilizado, apresenta-se uma variação da dureza na região adjacente ao metal fundido, cuja extensão é função dos parâmetros de soldagem. Neste tipo de junções tem sido observadas regiões de martensita não revenida de alta dureza (>500 HV) com uma extensão entre 2mm e 3 mm (MOHANDS, 1999 e ZHANG, 2010).

2.4 Carbono Equivalente

O carbono é um dos elementos que mais influencia na temperabilidade e soldabilidade dos aços. Segundo Fernandes (2011), a soldabilidade dos tubos fabricados com aços da classe API aumenta com a diminuição do teor de carbono equivalente. Para que não haja temperabilidade no aço a ordem de grandeza do carbono equivalente máximo deve estar em torno de 0,43%, de acordo com a equação recomendada pelo “International Institute Of Welding” (IIW) e de 0,25% de acordo com a equação proposta por Ito e Bessoy (1968), que determina o fator “Parâmetro crítico de metal” (Pcm).

Para aços com teores de carbono acima de 0,12%, o carbono equivalente deve ser calculado usando a Equação (2.1), recomendada pelo IIW. Para teores abaixo de 0,12% deve-se usar a Equação (2.2), recomendada por Ito e Bessoy (1968) e aceita pela IIW e pela Norma API 5L (2010).

$$CE = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr + Mo + V}{5} + \frac{Ni + Cu}{15} \quad \text{Equação (2.1)}$$

$$Pcm = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn + Cvc + Cr}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B \quad \text{Equação. (2.2)}$$

2.5 Ensaios Mecânicos

A utilidade de um metal específico é determinada pelo clima e as condições nas quais ele será empregado. Um material utilizado em um oleoduto em ambiente de baixa temperatura deve apresentar desempenho bem diferente de outro material empregado em caldeiras, por exemplo. Torna-se evidente que, antes que um metal seja recomendado para uma aplicação específica, devem ser avaliadas as propriedades físicas e mecânicas do metal de base e do metal de solda projetados para a junta a ser soldada. Técnicas de ensaios mecânicos devem ser aplicadas com o intuito de avaliar tais propriedades (ESAB, 2005).

2.5.1 Ensaio de Tração

A resistência à tração é um dos mais importantes fatores na seleção do material, especialmente se for membro estrutural, parte de uma máquina ou de um vaso de pressão. O ensaio de tração é realizado conforme está mostrado na Figura 2.5. O corpo de prova é usinado para as dimensões exatas estabelecidas por norma e preso à máquina de tração em ambas as extremidades. Ele é então tracionado até o ponto de ruptura e as informações são registradas num gráfico. O teste de tração fornece quatro informações básicas: Limite de escoamento; Limite de resistência e Alongamento (ESAB, 2005).

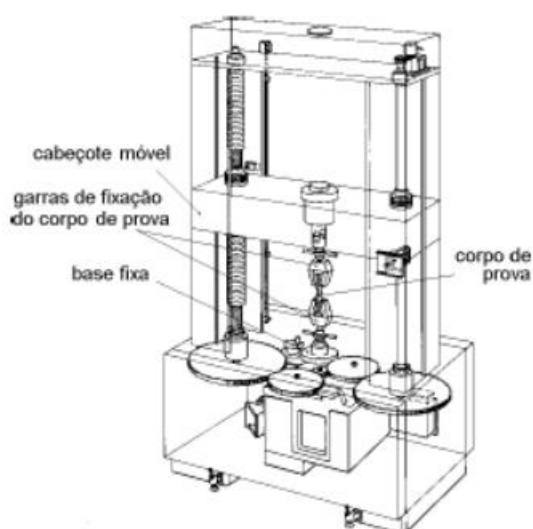


Figura 2.5 Equipamento para ensaio de tração (IBRAHIM, 2006)

Limite de escoamento: Quando um metal é tracionado até seu limite de escoamento, ele sofre um aumento no comprimento, porém retorna as suas dimensões originais quando cessa o esforço ao qual havia sido submetido. Dizemos que esteve sob o regime elástico, representado pela letra A da Figura 2.6. À medida que a carga aumentar, o metal atingirá um ponto além do qual o corpo de prova não mais retornará a sua dimensão original, quando cessar a carga (ESAB, 2005).



Figura 2.6 - Curva carga–alongamento (ESAB, 2005)

Limite de resistência: Uma vez que o metal excedeu seu limite de escoamento, continuará a se deformar e, se a carga for subitamente aliviada, não retornará a sua forma original, mas permanecerá com uma deformação residual. Esse fenômeno é denominado deformação plástica e está representado pela letra B da Figura 2.6. A deformação plástica aumenta para promover um alívio nas tensões trativas, tornando-se necessário que a carga continue aumentando para continuar deformando plasticamente o metal. Finalmente chega-se a um ponto em que o metal não consegue mais sofrer deformação plástica e a carga atinge seu valor máximo. Dizemos que o material atingiu sua capacidade máxima de encruamento. A tensão limite de resistência é definida como o ponto em que o corpo de prova atinge a carga máxima, durante o ensaio de tração. A unidade dessa grandeza é N/mm^2 ou MPa (ESAB, 2005).

-Alongamento: Antes que um corpo de prova de tração seja colocado na máquina duas marcas devem ser feitas a uma determinada distância na parte útil do corpo de prova. Após a fratura do corpo de prova a distância entre as marcas é medida e o alongamento é calculado tomando-se como referência a distância original entre as duas marcas, conforme mostrado na Figura 2.6. O valor do alongamento é calculado em percentual (%) do comprimento inicial e fornece uma indicação da ductilidade do metal à temperatura ambiente (ESAB, 2005).

2.5.2 Ensaio de Impacto Charpy

O ensaio de impacto Charpy tem sido extensivamente usado nos ensaios mecânicos de produtos de aço e em pesquisa por mais de quatro décadas. O ensaio de impacto Charpy está relacionado com o comportamento do material sujeito a carregamento dinâmico (altas taxas de carregamento) e a um estado triaxial de tensões associado a um entalhe em V. As características essenciais para um ensaio de impacto são: um corpo de prova adequado, um suporte no qual o corpo de prova é colocado, um martelo com energia cinética conhecida e um dispositivo de medição da energia absorvida na quebra do corpo de prova. O corpo de prova padrão conforme a especificação ASTM E23 pode ser visto na Figura 2.7.



Figura 2.7 - Corpo de prova de impacto Charpy (ESAB, 2005)

O dispositivo de ensaio e o suporte para colocação do corpo de prova são mostrados na Figura 2.8. O corpo de prova é colocado no suporte por meio de um dispositivo de centralização. O martelo preso a uma altura determinada para fornecer uma energia cinética conhecida no momento do impacto com o corpo de prova é liberado e rompe o corpo de prova na região do entalhe, continuando sua trajetória até certa altura. A medição da energia absorvida no impacto é feita por meio de um cursor que acompanha o martelo em todo o seu curso até seu retorno, indicando a diferença entre a energia inicial e a energia final do martelo.

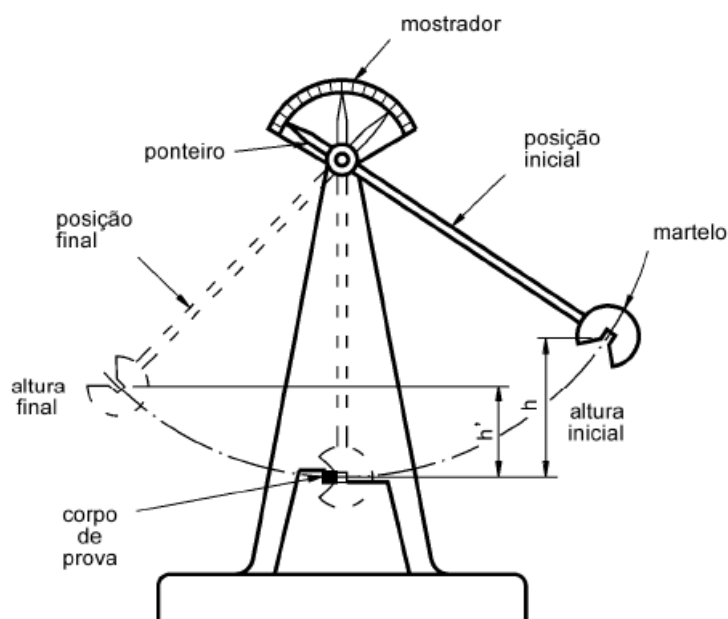


Figura 2.8 - Dispositivo de ensaio de impacto Charpy (ESAB, 2005).

Após o ensaio, além da energia absorvida, pode ser verificada a aparência da fratura, que pode apresentar aspectos de clivagem, forma de fratura mais frágil, e de cisalhamento, forma de fratura dúctil, conforme mostra a Figura 2.9.

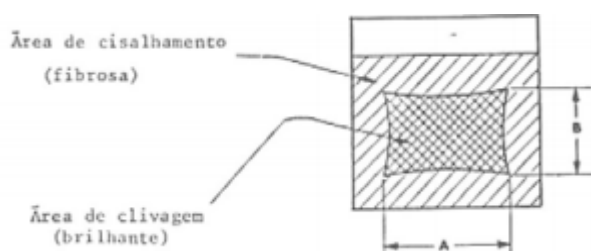


Figura 2.9 - Aparência da fratura (ESAB, 2005)

Uma característica dos ensaios de impacto Charpy é a dispersão de resultados. Por isso, um resultado de ensaio é considerado normalmente como a média dos resultados de três ensaios executados a uma mesma temperatura. Em alguns casos, realizam-se cinco ensaios a uma temperatura, desprezando-se os valores máximo e mínimo e tomando-se como resultado a média dos três valores intermediários (ESAB, 2005).

2.6 Corrosão

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. A deterioração causada pela interação entre o material e o meio em que se encontra leva a alterações prejudiciais e indesejáveis, sofridas pelo material, tais como: desgaste, transformações químicas ou modificações estruturais, tornando o material inadequado para o uso (GENTIL, 2012).

Dentre os diversos materiais que podem sofrer a corrosão tem-se o aço carbono que é o mais usado na indústria de maneira geral. Cerca de 20% do aço produzido destina-se a reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações corroídas. As indústrias de petróleo e petroquímicas são as que mais sofrem ataque de agentes corrosivos que causam prejuízos em toda a cadeia produtiva, desde sua extração até o refino (REIS, 2011).

As reações de corrosão são do tipo redox espontâneas nas quais um metal é atacado por alguma substância no seu ambiente e é convertido em um composto não desejado. Para quase todos os metais, a oxidação é um processo termodinamicamente favorável. Quando o processo de oxidação não é inibido de alguma forma, ele pode ser muito destrutivo (FRAUCHES, 2013).

A corrosão causa danos em quase todos os setores da atividade humana. A consequência destes pode ser apenas de ordem econômica, como é o caso de tubulações residenciais, veículos, eletrodomésticos etc., acarretando prejuízos econômicos devido a manutenção ou substituição dos materiais corroídos. Em outros casos, a corrosão poderá ocasionar graves acidentes com consequências sérias, tanto para a preservação da natureza, quanto do homem, como, por exemplo, perfuração de tubulação de condução de gases

combustíveis podendo causar incêndios ou contaminação, queda de pontes e viadutos (PANOSSIAN, 1993).

As perdas econômicas causadas por corrosão tem sido objeto de vários estudos. Basicamente têm-se dois tipos de custos causados por corrosão: os diretos e os indiretos. Os custos diretos referem-se tanto aos custos corretivos (substituição de estruturas, equipamentos ou tubulações corroídas), quanto preventivos (utilização de materiais mais resistentes à corrosão, inibidores e de revestimentos protetores e aplicação de sistemas de proteção catódica). Os custos indiretos referem-se, por exemplo, aos custos de interrupção de uma unidade produtora, ou de energia elétrica e perda de produtos como petróleo, gás ou água, devido, neste caso, a vazamentos em tubulações por corrosão (PANOSSIAN, 1993).

Cabe ainda considerar a importância social da corrosão, principalmente, com relação a fatores de segurança. Muitos acidentes podem ocorrer por falhas imprevisíveis devido à corrosão de componentes e equipamentos industriais (caldeiras, vasos de pressão), de meios de transporte (automóvel, avião) e de estruturas (pontes, edifícios).

A importância do estudo da corrosão está, portanto, consubstanciada em:

- Manter a integridade física dos equipamentos e instalações industriais;
- Garantir a máxima segurança operacional, evitando-se paradas operacionais não programadas, lucros cessantes etc.
- Garantir a máxima segurança industrial, evitando-se acidentes, problemas de poluição e outros.
- Aumentar a vida útil dos metais pela escolha do material ou proteção anticorrosiva mais adequado para uma determinada aplicação (PANOSSIAN, 1993).

2.6.1 Cálculo de Taxa de corrosão

A taxa de corrosão constitui um parâmetro de grande importância para o acompanhamento do processo corrosivo em qualquer sistema, seja este livre ou com presença de micro-organismos (TORRES, 2005).

O valor da taxa de corrosão para corpos de prova metálicos, em mm/ano pode ser calculado através da Equação 2.3 apresentada a seguir (GENTIL, 2012):

$$Tx = 3,65 \cdot 10^5 \cdot \Delta m / A \cdot t \cdot \rho \quad \text{Equação} \quad (2.3)$$

Onde:

Tx- taxa de corrosão (mm/ano)

Δm – Perda de massa (mg)

A – área da superfície (mm²)

t – tempo de exposição (dias)

ρ – massa específica (g/cm³)

A classificação da corrosão é feita de acordo com a NACE-RP-07-75, que classifica a corrosividade dos meios em função da taxa de corrosão, conforme Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Classificação da corrosividade em função da taxa de corrosão

Taxa de Corrosão uniforme (mm/ano)	Corrosividade
< 0,025	Baixa
0,025 a 0,12	Moderada
0,13 a 0,25	Alta
> 0,25	Severa

2.6.2 Corrosão em juntas de solda

Uma junta de solda apresenta, geralmente, uma resistência à corrosão similar ao metal de base. Contudo, variações de composição química e alterações metalúrgicas e geométricas resultantes da soldagem podem favorecer o aparecimento de problemas de corrosão em algumas situações. Para algumas combinações material e ambiente, tensões residuais de soldagem também favorecem problemas específicos de corrosão. Nestes casos, falhas prematuras e, eventualmente, catastróficas associadas com problemas de corrosão podem ocorrer em equipamentos ou estruturas, se uma seleção e controle adequados de materiais e procedimentos de soldagem não forem realizados (MODENESI, 2012).

Devido à área relativamente pequena da região da solda, a corrosão pode se tornar particularmente importante quando a zona fundida, ou a zona termicamente afetada forem

mais anódicas do que o restante da estrutura. Por exemplo, juntas soldadas de aço carbono expostas à água do mar podem sofrer corrosão tanto na ZTA como na ZF, em ambientes úmidos contendo CO_2 , o ataque é, em geral, confinado à ZTA (CARY, 1979).

De um modo geral, um aumento no teor de liga, principalmente Ni e Cu, na zona fundida tornará esta mais catódica do que o metal de base. Um excesso destes elementos, contudo, pode não resolver o problema ao deslocar a corrosão para regiões da ZTA. Consumíveis de soldagem capazes de fornecer cerca de 0,5% Ni e 0,5% Cu na solda são comumente utilizados para evitar a corrosão em aços C e C-Mn (NOBLE, 1991).

2.6.3 Corrosão em meio contendo H_2S

A partir dos anos de 80 houve um incremento na prospecção e refino de petróleos pesados e mais agressivos, com elevados teores de compostos nitrogenados, o que fez com que a partir deste período houvesse um aumento num dos considerados mais danosos mecanismos de corrosão: os danos por hidrogênio em meios úmidos contendo H_2S (CHAVEZ JR et al., 2002).

Sulfeto de hidrogênio, mercaptanas, e outros compostos contendo enxofre estão presentes em muitos dos produtos brutos provenientes do petróleo e nos gases tratados pelas refinarias. H_2S é especialmente perigoso porque estimula e acelera a corrosão, que leva a perda das propriedades de plasticidade dos aços levando a trincas (LIU, 2015).

O H_2S dissolvido na água, tende a contribuir para a redução de seu pH, tornando-a mais agressiva quanto à corrosão. O sulfeto de ferro resultante do processo corrosivo é um ótimo condutor de elétrons e é catódico em relação ao aço nu, formando com este um par galvânico, o que tende a acelerar a corrosão. A presença simultânea de H_2S e O_2 causa a lenta oxidação do ácido, com formação de água e enxofre elementar, o que tende a aumentar a corrosividade do meio (LASEBIKAN, 2011).

As ocorrências de fragilização pelo hidrogênio na parte interna do duto estão relacionadas com fluidos que contém altos teores de H_2S , o qual funciona como um agente catalisador, favorecendo a fragilização pelo hidrogênio. Quando o H_2S presente na solução se dissocia, o ânion HS^- age como um envenenador catalítico da reação de recombinação dos átomos de hidrogênio. Deste modo o hidrogênio atômico não sofre recombinação e consequentemente não se forma o gás hidrogênio (H_2), favorecendo assim o aumento da

concentração de hidrogênio atômico que se difunde para o interior do metal (GUEDES, 1997).

A estabilidade do H_2S depende da acidez do meio (pH). Ao se observar a Figura 2.10, para um pH menor que 7 e fração total de sulfetos igual a 1 g/L, a forma mais predominante é o H_2S . Já na região acima de pH 7 têm-se a predominância relativa do HS^- . Valores mais altos de pH diminuem o processo difusivo do hidrogênio e seu efeito fragilizante (SILVA, 2007).

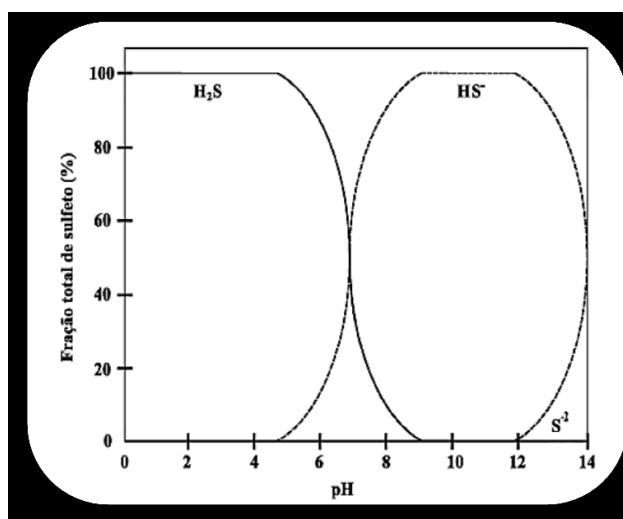


Figura 2.10 – Porcentagem de concentração das espécies H_2S , HS^- e S_2 , em função do pH em meio aquoso (SILVA, 2007).

A preocupação com a corrosão por ácido sulfúrico tem aumentado na indústria de petróleo e gás por causa da recente política sobre a transformação de H_2S e os diversos óxidos de enxofre, produzidos durante a extração de petróleo e de sua refinação em ácido sulfúrico concentrado (PANOSIAN, 2012).

Nas últimas décadas, muitos pesquisadores têm estudado o efeito do sulfeto biogenicamente derivado da BRS, sobre o comportamento da corrosão de vários substratos metálicos e várias condições experimentais (JOHNSTON, 2012).

A literatura relata que a atividade bacteriana, relacionada à redução de sulfato, é responsável por mais do que 75% da corrosão em poços de produção de petróleo e de gás, e é provável que mais de 50% das falhas de dutos e cabos enterrados são devido às atividades metabólicas dos micro-organismos relacionados com enxofre (ENNING, 2012).

2.6.4 Corrosão microbiologicamente induzida

Os micro-organismos desempenham um papel importante na formação de produtos de corrosão e nas propriedades e parâmetros químicos da camada de corrosão. Quando o processo corrosivo ocorre na presença de micro-organismos é denominado de corrosão microbiologicamente induzida (CMI) ou biocorrosão (LI, 2015).

A biocorrosão ocorre por diversos mecanismos, algumas teorias sobre possíveis mecanismos envolvem tanto o tipo de micro-organismos como as condições ambientais do experimento. Em ambientes marinhos, até ligas conhecidas como bem resistentes estão sujeitas a sofrer ataques corrosivos de forma localizada, devido à presença de micro-organismos que formam biofilmes (MACHUCA, 2013).

A literatura relata casos em que a atividade microbiana acelera processos corrosivos e casos em que retarda as taxas de corrosão (JAVED e PILLAY, 2014). A Corrosão microbiologicamente induzida é um dos processos de degradação mais prejudicial para o aço empregado em oleodutos e materiais. Nestes processos os micro-organismos fixam-se na superfície do material e através do seu metabolismo produzem substâncias poliméricas extracelulares (EPS), formando assim uma estrutura coesa conhecido como biofilme, que pode acelerar o processo corrosivo corroendo o substrato metálico (CHEN, 2014).

Os biofilmes são constituídos por células imobilizadas sobre o substrato e por polímeros extracelulares, produzidos pelos micro-organismos, e podem estar presentes tanto em fluxos turbulentos como em águas paradas, sobre diversos tipos de superfícies metálicas, apresentando geralmente uma espessura em torno de 20-80 nm (VIDELA, 2005 e LI, 2015).

Estudando o efeito do oxigênio na formação de biofilmes em superfícies metálicas, Kaksonen et al. (2013) chegaram à conclusão de que um biofilme desenvolvido em condições anaeróbias é mais agressivo para as ligas do que um biofilme desenvolvido sob condições aeróbias. Segundo Machuca (2013) as ligas expostas a condições anaeróbias exibem áreas mais profundas e mais amplas de ataque do que as ligas expostas a condições aeróbias.

Durante o metabolismo, colônias de micro-organismos aeróbios são capazes de produzir regiões anaeróbias, devido ao consumo de oxigênio durante a respiração,

promovendo assim, um gradiente de concentração de oxigênio, acelerando as reações de corrosão que continuarão mesmo com a morte dos micro-organismos (EDSTRON, 2012).

Pela adsorção de substâncias orgânicas a superfície do metal em contato com o meio aquoso, forma-se um “filme condicionador”, em seguida, por forças eletrostáticas, os micro-organismos, que estão presentes no meio, são atraídos para a superfície do substrato e se aderem, iniciando a formação do biofilme, resultante do consumo de nutrientes e síntese de substâncias extracelulares. Sob a superfície do metal, que está recoberta por produtos biológicos, ocorrem reações que podem resultar na modificação no comportamento passivo do metal desencadeando processos corrosivos (Figura 2.11).

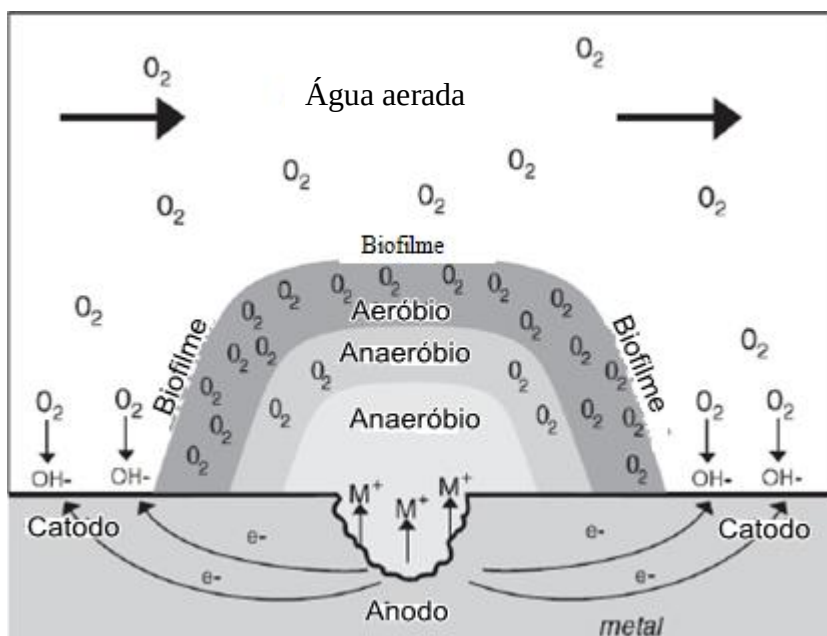


Figura 2.11- Corrosão microbológica sob superfície metálica (EDSTROM, 2012)

Os dutos são considerados ambientes adequados em que micro-organismos (de todos os três domínios da vida, bactérias, Archaea e Eucarya) vivem porque os componentes essenciais para o seu metabolismo estão presentes nesses ambientes. Micro-organismos heterotróficos precisam de nutrição compreendendo basicamente de quatro principais componentes de crescimento: uma fonte de carbono, água, um doador e um aceptor de elétrons. Hidrocarbonetos atuam como uma excelente fonte de alimento (tanto como fonte de carbono como doador de elétrons) para uma grande variedade de bactérias (YUAN, 2013).

2.6.5 Micro-organismos relacionados à corrosão

Estima-se que aproximadamente 20% do dano anual devido à corrosão em metais são resultantes de atividade microbiana, dos quais uma parte é devido à corrosão por micro-organismos aeróbios, como as bactérias oxidantes de ferro e por anaeróbios, como bactérias redutoras de sulfato e bactérias redutoras de ferro (YUAN, 2013).

Nos biofilmes, os micro-organismos formam um consórcio bem estruturado onde vários grupos microbianos são encontrados: bactérias aeróbias, dentre elas *Pseudomonas aeruginosa*, bactérias oxidantes de ferro, bactérias oxidantes do enxofre e bactérias anaeróbias, as bactérias redutoras de sulfato (BRS) e o *Vibrio alginolyticus* (CHENG, 2009; VIDELA, 1987). No entanto, em situações práticas, os processos de CMI são resultantes de interações sinérgicas de diferentes consórcios microbianos, que coexistem no ambiente e são capazes de afetar os processos electroquímicos através de seus metabolismos (GU, 2012).

2.6.6 Bactérias redutoras de sulfato

Por várias razões, as BRS foram reconhecidas como o principal contribuinte para CMI em sistemas de gasoduto, principalmente devido ao seu estilo de vida anaeróbio e a produção contínua de sulfeto de hidrogênio que é um composto corrosivo (YUAN, 2013).

As BRS são micro-organismos anaeróbios aerotolerantes e utilizam sulfato como um receptor de elétrons terminal, para produzir sulfeto de hidrogênio (H_2S) como um subproduto metabólico (PENG, 2014). São amplamente distribuídas na natureza e têm um papel importante no ciclo biogeoquímico do enxofre e na degradação da matéria orgânica em diferentes ambientes anaeróbios (VENZLAFF, 2013). Como doadores de elétrons, utilizam quase todos os compostos orgânicos, desde ácidos orgânicos de cadeia curta até hidrocarbonetos do petróleo, algumas espécies também são capazes de utilizar H_2 (LIAMLEAM e ANNACHATRE, 2007). Elas reduzem o íon sulfato ocasionando a produção de sulfetos, bissulfetos e gás sulfídrico (H_2S), potenciais agentes da corrosão anaeróbia do ferro (LONG, 2015). Possuem a capacidade de reduzir simultaneamente o nitrato e tiosulfato e obter a sua energia a partir de nutrientes orgânicos, tal como lactato. Elas podem crescer em uma gama de pH a partir de, pelo menos, 4,0-9,5 e tolerar a pressão até 500 atm (JAVAHERDASHTI, 2008).

As BRS representam um grupo de micro-organismos capazes de utilizar o sulfato, em condições anaeróbias, comoceptor final de elétrons para o processo de respiração anaeróbia. Em culturas puras, desenvolvem-se em ambientes em que o potencial de oxirredução (Eh) esteja abaixo de -100 mV. Liu (2015), estudando biofilmes formados por BRS na superfície do aço carbono, exposto a água de processo, observou biofilmes de cerca de $750\text{ }\mu\text{m}$ a $1000\text{ }\mu\text{m}$ abaixo da interface água-biofilme, revelando a redução do sulfato na zona mais profunda do biofilme.

Alabbas et al. (2013) estudaram a CMI do aço API 5L X80 causada por BRS em uma linha de tubulação. O consórcio de BRS foi cultivado a partir de amostra de água, obtidas de um poço de petróleo, localizado em Louisiana, nos EUA. Eles observaram, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a presença de colônias de micro-organismos na superfície do aço, após 30 dias de imersão conforme Figuras 2.12(a) e (b). Após a retirada do filme foi constatada a presença de pites de corrosão, com geometria semelhante ao micro-organismo, como mostra a Figura 2.12(c).

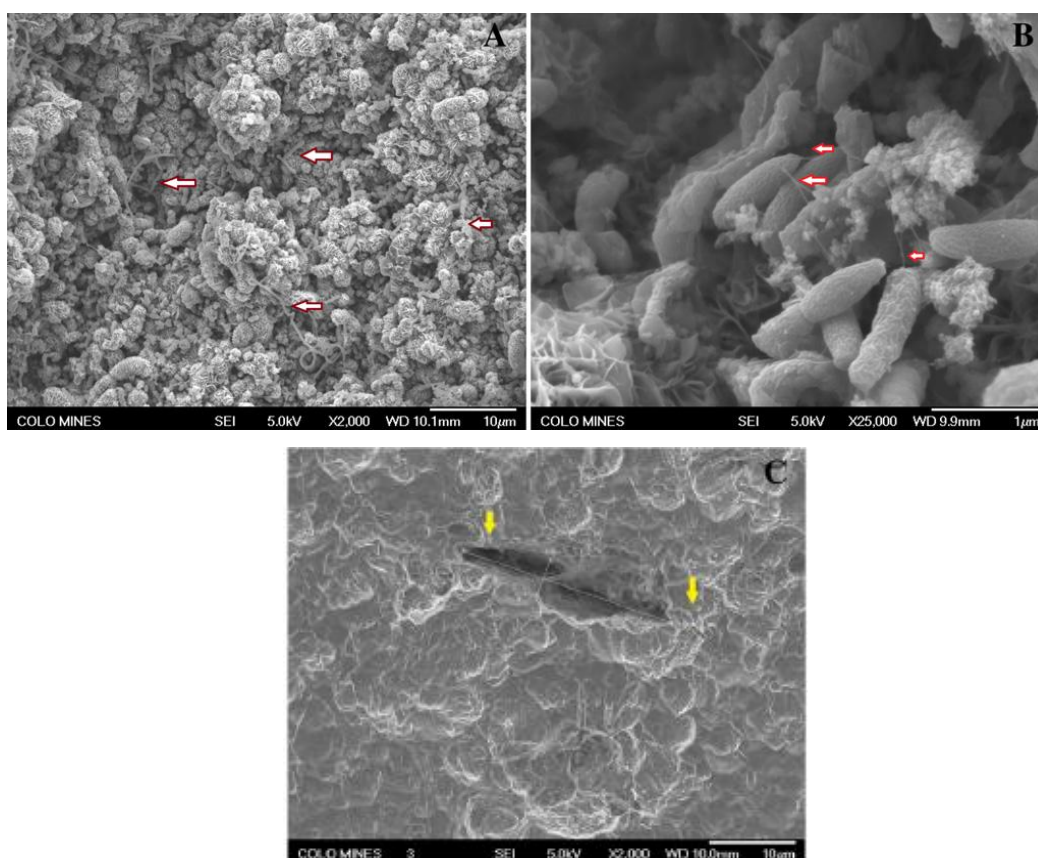


Figura 2.12- MEV da superfície do Aço API X 80. (a)Aumento de 2000X e (b) aumento de 25000X; (c) superfície após a retirada do biofilme (ALABBAS, 2013)

Alabbas *et al.* (2013) também estudaram a taxa de corrosão influenciada por BRS no aço X80 em sistemas biótico e abiótico por 30 dias consecutivos, em diferentes intervalos. Eles constataram que, em sistema abiótico a taxa de corrosão aumenta, inicialmente, porém estabiliza, adquirindo comportamento passivante. Enquanto que, no sistema biótico, acontece o inverso, um comportamento passivante, inicialmente, seguido de um comportamento corrosivo com aumento na taxa de corrosão, conforme Figura 2.13.

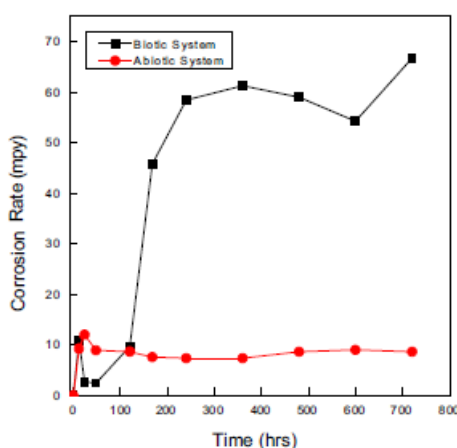


Figura 2.13 – Variação da taxa de corrosão do aço API X80 em sistema abiótico e em sistema contendo BRS (ALABBAS, 2013)

2.6.7 Teoria da despolarização catódica pelas BRS

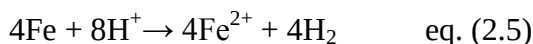
A reação fundamental, na qual as BRS atuam, consiste no consumo de hidrogênio que é depois utilizado para efetuar a redução dos íons sulfato havendo, portanto, uma participação direta dos micro-organismos na reação que conduz ao processo de corrosão (VIDELA, 1981).

Conforme a teoria da despolarização catódica de Von Wolzogen Kuhr e Van Derem Flugt publicada em 1961. O hidrogênio molecular na área catódica pode ficar adsorvido ao material metálico, polarizando-o e, assim, reduzindo a velocidade do processo corrosivo. Essa teoria diz que a remoção do hidrogênio na área catódica da superfície do ferro por ação das BRS, bactérias que utilizam o hidrogênio livre (como o hidrogênio catódico), ou hidrogênio combinado de compostos orgânicos, aliada a redução de sulfato a sulfeto, pode ser responsável pela corrosão severa do ferro em solos e em meios aquosos. As BRS, utilizando o hidrogênio adsorvido na redução de sulfato, aumentariam de fato a taxa de corrosão, fazendo com que a reação catódica ocorresse em maior velocidade, evitando a

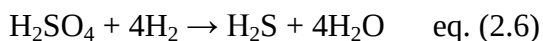
etapa de recombinação dos átomos de hidrogênio adsorvidos, o que exige grande energia de ativação (BETOVA, 2010).

Os produtos de corrosão resultantes seriam, portanto, sulfeto de ferro e hidróxido de ferro. A sequência das reações pode ser apresentada da seguinte forma:

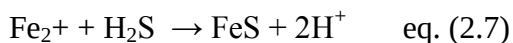
Anodo



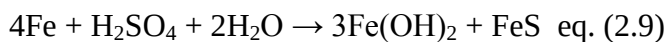
Catodo



Os produtos de corrosão seriam formados através das equações 2.7 e 2.8



A reação total pode, então, ser escrita conforme equação 3.9 abaixo;



Venzlaff (2013) faz uma abordagem do uso de ferro metálico pelas BRS como o único doador de elétrons para redução do sulfato e ganho de energia no crescimento, onde há a captação de elétrons diretamente do metal, através da camada de corrosão que funciona como um semicondutor. Um modelo microbiológico simplificado de tais captações de elétrons é mostrado na Figura 2.14 (a). As células ligadas reduzem o sulfato (no transporte para dentro da célula para a ativação da adenosina 50 - fosfosulfato) com elétrons derivados do ferro onde a via condutora é o sulfeto ferroso, e as proteínas associadas à célula redox ativas (por exemplo, citocromos). As proteínas específicas envolvidas no estudo da corrosividade das BRS ainda são desconhecidas. A Figura 2.14(b) apresenta o potencial redox de equilíbrio de meia célula, associada a reações sob as condições estudadas de um sistema em água do mar. Potenciais redox de equilíbrio são determinados por sulfato e bicarbonato dissolvidos, carbonato ferroso cristalino e sulfeto ferroso (aqui assumido, em vez de sulfeto de ferro amorfo). Para maior comodidade, todos

os potenciais redox são mostrados para o pH 7. É resumido o acoplamento eletroquímico de semi-reações que são relevantes neste processo. Apesar de o consumo microbiano ser eficaz, o fluxo de elétrons a partir da dissolução do ferro precipitado (FeS contido FeCO_3) é conduzido para dentro da célula bacteriana. Proteínas específicas da membrana externa (OM), periplasma (PP), e a membrana citoplasmática (CM) permitem o transporte de elétrons para as enzimas redutoras de sulfato (SR). O esquema indica também pontes de íons (IB), o citoplasma (CP), enzima para a ativação de sulfato (SA) e proteína para absorção de sulfato (SU). O esquema não inclui a conservação de energia bioquímica (acoplamento energético) e biossíntese de massa celular, como assimilação de CO_2 .

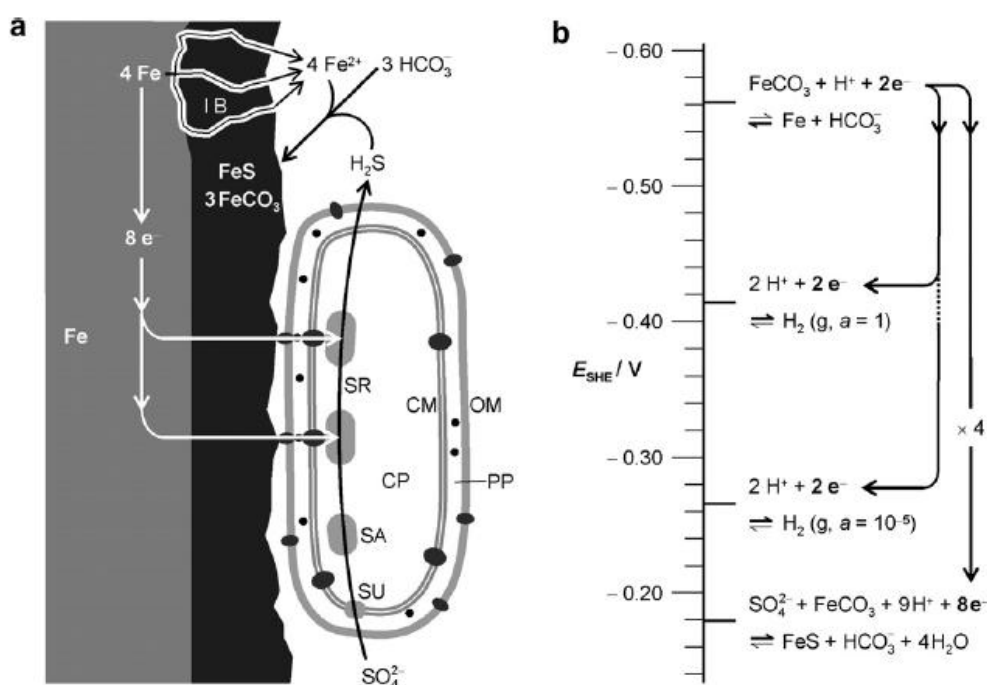


Figura 2.14 - Aspectos topológicos da electroquímica da corrosividade das BRS (VENZLAFF, 2013).

2.6.8 *Vibrio alginolyticus*

O gênero *Vibrio* envolve várias espécies fenotipicamente semelhantes. Dos organismos halofílicos, o *V. alginolyticus* é a espécie mais comumente isolada do ambiente marinho e é o principal responsável por toxinfecção alimentar (CHAN, 1989; MUSTAPHA, 2013). Eles foram assinalados na Bélgica em 1968 por Olsen e Hansen, onde foi identificada uma linhagem com características incomuns, como encapsulamento e imobilidade (LIU, 2015).

O *Vibrio alginolyticus* é uma bactéria Gram-negativa halofílica, anaeróbia facultativa e tem sido reconhecida como um agente patogênico oportunista, tanto em humanos quanto em animais marinhos. Na costa do sul da China, *Vibrio alginolyticus* é a espécie dominante encontrado tanto na água do mar quanto em animais marinhos criados em cativeiro (NEWTON, 2012).

Videla et al. (1987) estudaram a corrosão localizada do aço carbono, causada por *Vibrio alginolyticus*, isoladamente e em consórcio com as BRS. Eles isolaram o *Vibrio alginolyticus* a partir de água coletada do Mar del Plata na Argentina e as BRS a partir de água de sistema de resfriamento da destilação de petróleo. Realizando testes eletroquímicos, pode-se observar uma queda do potencial de corrosão no metal exposto ao consórcio microbiano, quando comparado ao mesmo exposto ao *Vibrio alginolyticus*, isoladamente. Ao observar as superfícies dos corpos de prova expostos ao consórcio microbiano, através de microscópio eletrônico de varredura (MEV), pode-se identificar um biofilme, pouco compacto, com a presença rachaduras o que é característico de biofilmes aceleradores de corrosão localizada como mostra a Figura 2.15(a). A presença de colônias de *Vibrio algiolyticus* foi observada na superfície, como mostra a Figura 2.15(b). Após a retirada do filme foi constatada a presença de micropites de corrosão em conjunto com corrosão generalizada, mostrado na Figura 2.15(c).

O *Vibrio* isoladamente é capaz de corroer o aço, porem o processo corrosivo é intensificado, quando se adiciona BRS, durante a fase logarítmica de crescimento. Segundo Videla, nesta fase o *Vibrio alginolyticus* tem a capacidade de romper o filme passivo, possibilitando a adesão das BRS, que induzirão o processo de corrosão localizada (VIDELA, 1987).

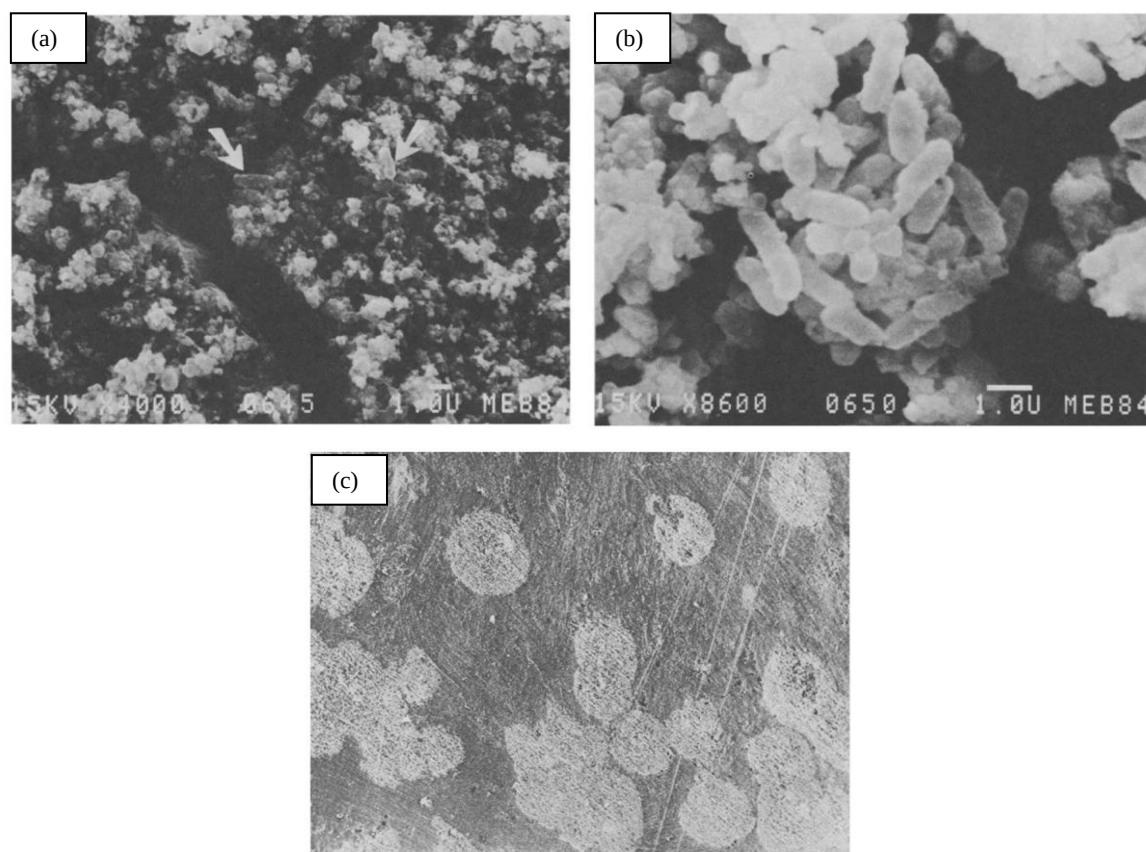


Figura 2.15 - MEV da superfície do metal expostos ao consórcio microbiano. (a) Biofilme com produto de corrosão e colônia isoladas. Aumento de 4000 x; (b) colônias do *Vibrio alginolyticus* na superfície do aço. Aumento de 8600 X; (c) superfície do aço, depois de retirado o biofilme. Aumento de 200 X (VIDELA, 1987).

Cheng (2009) estudando a corrosão microbiologicamente influenciada do aço inoxidável por bactéria marinha, *Vibrio natriegens*, concluiu que o biofilme apresentava destacamento ao longo do tempo. Micrografia e EDX revelaram um biofilme poroso sobre a superfície de cupons expostos ao micro-organismo e a ocorrência de corrosão localizada debaixo do biofilme, após a remoção do mesmo. Os resultados eletroquímicos mostraram que potencial de circuito aberto (OCP), do aço inoxidável, foi deslocado para valores menores na presença da bactéria, mostrando uma maior tendência do aço para ser oxidado.

Rolletn et al. (1991) descobriram que as BRS podem encontrar condições favoráveis de crescimento em superfícies metálicas em presença do *Vibrio natriegens*. As *Desulfovibrio vulgaris* desenvolveram um extenso biofilme que passou a induzir ou aumentar a corrosão em superfícies metálicas. Os estudos de Dowling et al. (1998) compararam os efeitos corrosivos do *Vibrio natriegens* em consócio com BRS, sobre o aço

carbono em cultura de fluxo contínuo. Foi observado um aumento na corrosão do aço, quando exposto ao consórcio microbiano em sistema aeróbio.

2.7 Técnicas de PCR (*polymerase chain reaction*) para identificação de micro-organismos

Técnicas que se baseiam na análise de DNA e RNA bacterianos são rotineiramente utilizadas com o intuito de determinar a presença e distribuição de espécies bacterianas individuais, em comunidades complexas como nos biofilmes bacterianos (SANTEGOEDS et al., 1998). Pesquisas que utilizam tecnologias como PCR, DGGE, PCR quantitativa e de sondas de DNA tem se mostrado promissoras nos estudos de detecção e monitoramento de bactérias na Corrosão Microbiologicamente Induzida (VIDELA, 2005). Atualmente está disponível um grande banco de dados da sequência do gene rRNA 16S de microrganismos graças ao progresso da ecologia microbiana e avanços em técnicas moleculares (VIDELA, 2005).

A amplificação por PCR (*Polymerase Chain Reaction*) e análise das sequências das regiões codificantes de rDNA 16S fornece o quadro mais geral para estudos de diversidade microbiana natural e abundância (DHILLON et al., 2003).

As técnicas moleculares têm colaborado expressivamente para pesquisas envolvendo comunidades bacterianas, proporcionando métodos rápidos e com elevada sensibilidade e precisão para analisar tais microrganismos e seus respectivos genes, permitindo, desta forma, uma caracterização das comunidades de microrganismos degradadores de hidrocarbonetos, além dos mecanismos de acesso e captação das substâncias pelas células microbianas. Contribui também, para o crescimento dos bancos de dados, oferecendo confiabilidade aos pesquisadores em afirmar que uma determinada espécie encontra-se na comunidade pesquisada (TONINI, 2008).

A sequência do genoma bacteriano é o termo de comparação por excelência, mas na impossibilidade da sua completa determinação, tem sido válida a análise sistemática da sequência da subunidade rDNA 16S ou da sequência do gene que codifica esta estrutura no DNA genômico. O sequenciamento do gene que codifica o rDNA 16S permite proceder à elaboração de árvores filogenéticas, onde se podem colocar vários grupos evolutivos de bactérias próximos e observar as suas relações de ancestralidade.

Quando a sequência do gene de rDNA 16S de várias estirpes apresenta valores superiores a 95% são considerados como membros da mesma espécie.

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nesta pesquisa foram avaliados parâmetros tais como: agressividade do meio, adesão microbiana, taxa de corrosão e resistência mecânica. Foram isolados micro-organismos e montados sistemas estáticos com BRS e *Vibrio aginolyticus*, isoladamente e em consórcio, além de um sistema abiótico.

3.1 Corpos de Prova

O metal utilizado no estudo foi proveniente de um tubo de aço API 5L X 80 com 864 mm de diâmetro, 235 mm de comprimento e 19 mm de espessura. Este tubo foi produzido pela USIMINAS a partir de chapas, conformadas por laminação controlada sem resfriamento acelerado. Para confecção dos corpos de prova, o tubo foi seccionado conforme a Figura 3.1 e unido por solda pelo processo de Soldagem a arco elétrico com Arame Tubular (Flux Cored Arc Welding - FCAW). Após este processo foram confeccionados corpos de prova conforme Figura 3.2.



Figura 3.1- Secção do tubo utilizado para confecção dos corpos de prova

A análise da composição química do aço API 5L X80, utilizado na pesquisa, foi realizada na empresa SIMISA (Cabo de Santo Agostinho – PE) e sua composição química está apresentada na Tabela 3.1.

Os corpos de prova foram cortados no sentido longitudinal da laminação e transversal ao cordão de solda conforme Figura 3.2. Foram confeccionados corpos de prova com solda (cs) e sem solda (SS), para testes de tração, impacto Charpy e para ensaio de corrosão.

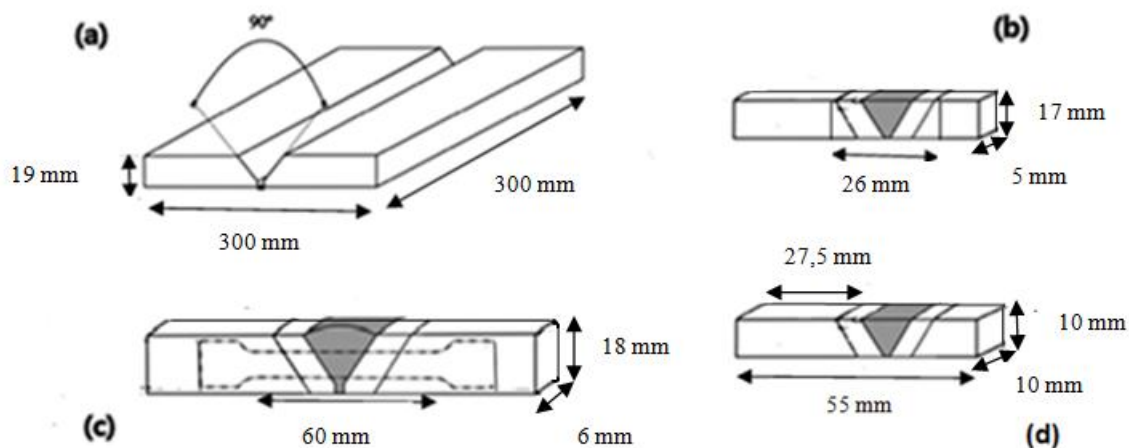


Figura 3.2- Material com a geometria da solda (a); corpo de prova para ensaio de corrosão (b); corpo de prova de tração (c) e corpo de prova de Charpy (IMAN, 2014).

Tabela 3.1- Composição química do aço API 5L X80

Elemento	Composição (%)
C	0,08
Si	0,28
Mn	1,76
P	0,013
S	0,02
Cr	0,17
Ni	0,01
Mo	0,19
Cu	0,01
Al	0,037
V	0,23
W	0,005
Ti	0,019
Ni	0,074

Antes de serem utilizados no experimento, os corpos de prova foram submetidos ao processo de jateamento abrasivo, para uniformização das superfícies. Em seguida, foi realizado um processo de limpeza superficial com álcool isopropílico durante 5 segundos e posteriormente, em acetona por mais 5 segundos. Após o tratamento de limpeza, os corpos-de-prova foram secos com jato de ar, mantidos em dissecador por 20 minutos e pesados, antes de serem dispostos nos biorreatores (DANTAS, 1988).

3.1.1 Carbono equivalente e parâmetros da soldagem

A partir da composição química do material foi calculado o carbono equivalente usando a equação de Ito e Bessyo (1968), uma vez que o percentual de carbono foi inferior a 0,12%. O valor encontrado para o carbono equivalente foi de 0,44%. Os parâmetros da soldagem estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2- Parâmetros da soldagem

Nº de passes	Tensão de soldagem (V)	Corrente de soldagem (A)	Velocidade média de soldagem (mm/s)	Aporte térmico (KJ/mm)
9	20,8 - 21,1	208 - 248	5,07	0,783-0,916

3.2 Fluido do Processo

No experimento foi utilizada água do mar, coletada na Região Portuária do Recife. O fluido foi coletado de uma única vez em bobona de 20L, por meio de um barco de pesca, no mês de junho, em período chuvoso. Foi escolhido um ponto de coleta situado após os arrecifes (Figura 3.3), em mar aberto, pois a área do porto, antes dos arrecifes, recebe água dos rios Capibaribe e Beberibe, o que ocasiona uma grande variação nos parâmetros físico-químicos, principalmente em período de chuva.

Uma alíquota de 1L, da água coletada, foi destinada para análise físico-química, a qual foi realizada no Laboratório de Análises Minerais, Solos e Água da UFPE. O restante da água, 19L, foi esterilizado em autoclave a 121 °C por 20 minutos, e mantidos em geladeira até serem adicionados nos biorreatores do experimento.



Figura 3.3 – Ponto de coleta da água no Porto o Recife. Foto: CEPE

Na tabela 3.3 estão apresentados os principais componentes e parâmetros físico-químicos da água coletada.

Tabela 3.3 - Exame físico-químico da água do mar

Parâmetros analisados	Resultado
pH (potenciométrico)	7,96
Cor aparente (UH)	<1,00
Turbidez (UT)	1,00
Sólidos totais dissolvidos (mg/L)	27.000,00
Condutividade Elétrica a 20° C (µS/cm)	54.000,00
Alcalinidade de Carbonatos (mg/L)	52,00
Alcalinidade de bicarbonato (mg/L)	80
Dureza total (mg/L em CaCO ₃)	6.500,00
Magnésio (mg/L)	1.361,92
Sódio (mg/L)	10.285,69
Cálcio (mg/L)	561,12
Potássio (mg/L)	400,00
Cloretos (mg/L)	19.000,00
Sulfatos (mg/L)	2.830,00
Nitrito (mg/L)	0,039
Nitrato (mg/L)	2,53
Ferro Total (mg/L)	0,47

3.3 Micro-organismos

Os micro-organismos utilizados no estudo foram obtidos a partir de cultivos sucessivos de amostra da água do mar coletada na Região Portuária do Recife.

3.3.1 Cultivo e Isolamento das BRS

Para o cultivo das BRS foram inoculadas amostras da água do mar em tubos, tipo penicilina, contendo meio Postgate E modificado com composição descrita na Tabela 3.4. Da cultura crescida, apresentada na Figura 3.4(a), foram feitas estrias por esgotamento em meio sólido de Postgate E, em placas, as quais foram adicionadas em jarra de Gaspak contendo envelope de cádmio e encubadas em estufa a 30° C por 7 dias. Após esse tempo, foi observado o crescimento do micro-organismo, conforme a Figura 3.4(b). A partir da cultura crescida foram selecionadas colônias isoladas as quais foram inoculadas em Postgate líquido e incubadas por cinco dias a 30° C, mostrado na Figura 3.4(c). Esta cultura foi utilizada no experimento.

Tabela 3.4. Composição do meio Postgate E modificado

Componente	Quantidade
KH ₂ PO ₄	0,5 g/L
NH ₄ Cl	1,0 g/L
CaCl ₂ .6H ₂ O	1,0 g/L
MgCl ₂ .7H ₂ O	2,0 g/L
NaCl	30,0 g/L
FeSO ₄ .7H ₂ O	0,5 g/L
Extrato de levedo	1,0 g/L
Ácido ascórbico	0,1 g/L
Ágar	1,9 g/L
Lactato de sódio	7 mL
Resazurina 0,025%	4 mL

Para preparação do meio de cultura, os componentes foram diluídos em água destilada completando 1L de solução, o pH foi ajustado para 7,6 e a condição de

anaerobiose foi obtida através da purga do meio com nitrogênio, por 30 minutos, seguida da adição em frascos tipo penicilina com tampas de borracha e lacres metálicos. O meio foi esterilizado a 121°C, por 20 minutos.

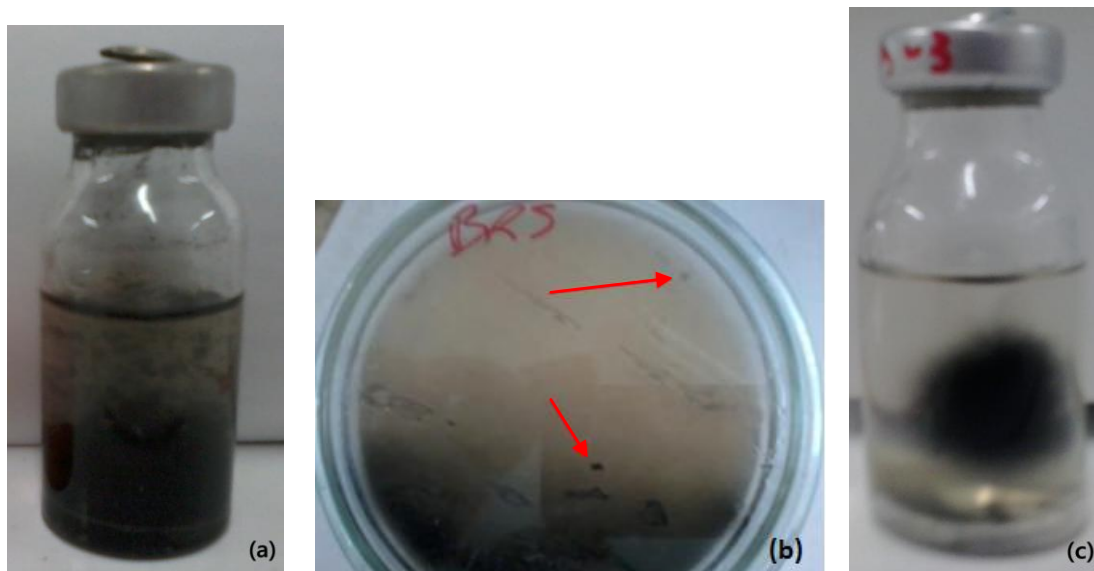


Figura 3.4 – Inóculo de BRS a partir da água do mar (a); BRS crescida em placa com células isoladas (b) e cultura em meio líquido após isolamento (c).

3.3.2 Cultivo e isolamento do *Vibrio alginolyticus*

Após três dias de incubação do inóculo da água do mar, para isolamento da BRS, foi observado o crescimento de colônias amareladas acima do meio. Estas colônias foram inoculadas em meio líquido de Postgate E e incubado por três dias a 35 ° C. Após esse período, estas amostras foram levadas ao Departamento de Antibióticos da UFPE, para sequenciamento do rDNA 16S.

3.3.3 Extração e Sequenciamento do rDNA 16S

A Extração do DNA foi realizada sobre a cultura crescida em meio Postgate durante 72 h a 35 ° C (Figura 3.6(a)). Subsequentemente, a amostra foi transferida para tubos tipo Eppendorf e centrifugada (3 min a 9168 x g) e a extração do DNA foi realizada usando o kit Assistente de Purificação de DNA Genômico (Promega®), de acordo com as instruções do fabricante. A sequência de DNA foi avaliada por eletroforese em gel de agarose e o gene do rDNA 16S foi amplificado por reação em cadeia da polimerase (PCR),

usando oligonucleotídios universais (FD1 5'AGAGTTTGATCCTGGCTCAG- 3'; RD1 AAGGAGGTGATCCAGCC 5'-3 '). A mistura reacional composta por 50 mg de DNA, 5 pmol de cada oligonucleotídio, dNTPs 200 mM, MgCl₂ 1,5 mM, 1x tampão, e a polimerase de 1 L Platinum Taq DNA (Invitrogen Life Technologies, Carlsbad, CA, EUA), para um volume final de 25 µL . As condições reacionais foram: 5 min de desnaturação a 94 ° C, seguido de 25 ciclos de 1 min a 94 ° C, 30 s a 52 ° C, e 2 min a 72 ° C; e uma extensão final de 10 min a 72 ° C. O produto de amplificação foi analisado por eletroforese em gel de agarose a 1,2%, e a amostra foi enviada para o sequenciamento.

A amostra foi sequenciada por Macrogen (Seoul - Coréia) e esta sequência foi comparada com todas as seqüências no GenBank utilizando o software BLAST do Centro Nacional de Informações sobre Biotecnologia (www.ncbi.nlm.nih.gov). A sequência foi alinhado com o software Clustal e a árvore filogenética foi construída utilizando mega 6.0 (Figura 3.5). A topologia foi avaliada por análise de bootstrap (1000 resamplings). Feito o sequenciamento do rDNA16s, foi constatado ser o *Vibrio alginolyticus* com 99% de similaridade com o banco de dados.

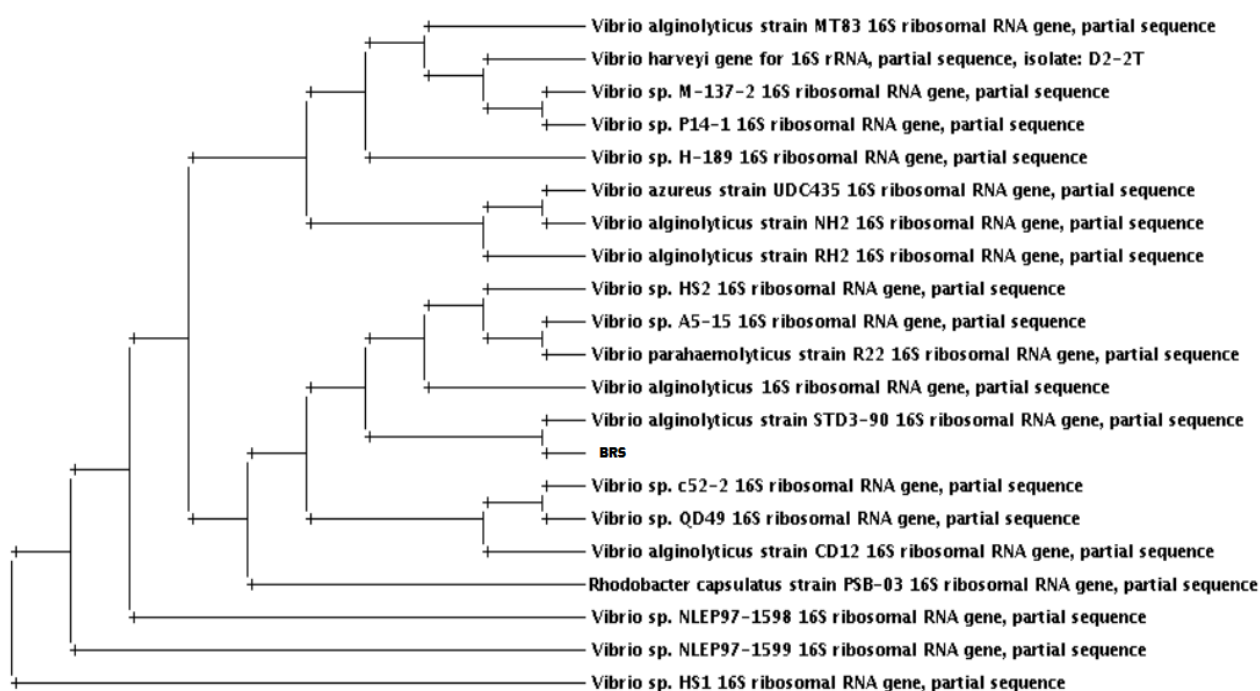


Figura 3.5 - Árvore filogenética baseada em sequências de rDNA ribossomal 16S, descreitas para o *Vibrio alginolyticus*.

Uma vez constatada a presença do *Vibrio alginolyticus*, a cultura foi inoculada em meio de TCBS Agar, mostrado na Figura 3.6(b), que é um meio apropriado para esse tipo de micro-organismo. A composição do meio TCBS Agar está descrita na Tabela 3.5.

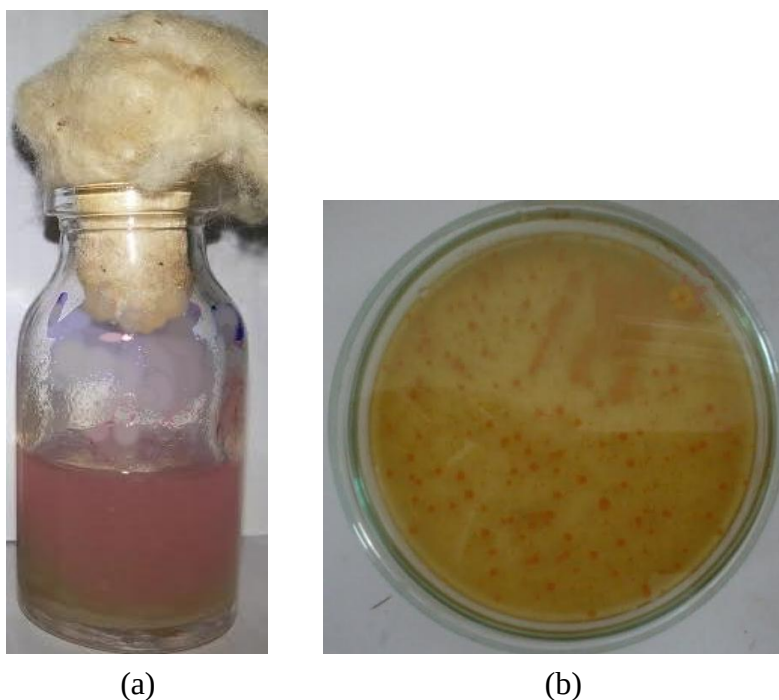


Figura 3.6 – *Vibrio alginolyticus*. Em Postgate E (a) e em meio TCBS (b).

Tabela 3.5 - Composição do meio TCBS Agar (KOBAYASHI *et. al.* 1963)

Componente	Quantidade
Peptona proteose	10,0 g/L
Tiosulfato de sódio	10,0 g/L
Bile de boi	8,0 g/L
NaCl	10,0 g/L
Azul de bromotimol	0,040 g/L
Citrato de sódio	10,0 g/L
Extrato de levedo	5,0 g/L
Sacarose	20,0 g/L
agar	15 g/L
Citrato férrico	1,0g/L
Azul de timol	0,40 g/L

Para preparação do meio os componentes foram diluídos em água destilada completando 1L de solução. O pH foi ajustado para $8,6 \pm 0,2$, seguida da adição em erlemayer e esterilização a 121°C , por 20 minutos.

3.4 Sistemas Estáticos

Os experimentos foram conduzidos em sistemas estáticos constituídos por biorreatores em vidro de 3,0 L, apresentando volume útil de 2,5 L, com tampa rosqueada de plástico conforme mostra a Figura 3.7. Os corpos de prova foram presos à tampa do biorreator usando fios de nylon. Cada biorreator estéril contendo os corpos de prova foi preenchido com água do mar estéril acrescido de 10 mL das culturas microbianas. Foi também preparado um sistema abiótico. Todos os sistemas foram purgados com nitrogênio N_2 por 30min, com o intuito de reduzir o oxigênio presente tornando-o anaeróbico. Os períodos de análise foram de 30, 60 e 104 dias.

Para o desenvolvimento do estudo foram montados os seguintes sistemas:

- Bactérias Redutoras de sulfato (BRS);
- Bactérias Redutoras de sulfato + *Vibrio alginolyticus* (BRS + Vb);
- *Vibrio* (Vb); Sistema abiótico (Abo).



Figura 3.7 - Biorreator

3.5 Quantificação Celular

Para facilitar a representação das variáveis nos sistemas, foram utilizadas as seguintes nomenclaturas:

- BRS(BRS+Vb)/cs – BRS em consórcio sobre corpo de prova com solda;
- BRS(BRS+Vb)/ss – BRS em consórcio sobre corpo de prova sem solda;
- BRSc/s – BRS isoladamente sobre corpo de prova com solda;
- BRSS/s – BRS isoladamente sobre corpo de prova sem solda;
- Vb(BRS+Vb)/cs – Vibrio em consórcio sobre corpo de prova com solda;
- Vb(BRS+Vb)/ss – Vibrio em consórcio sobre corpo de prova sem solda;
- Vb/cs – Vibrio isoladamente sobre corpo de prova com solda;
- Vb/ss – Vibrio isoladamente sobre corpo de prova sem solda.

3.5.1 Quantificação de Micro-organismos Planctônicos

Após sete dias do início do experimento, retirou-se uma alíquota de 10 mL do fluido, para quantificar os micro-organismos planctônicos, a fim de se verificar a adaptação dos mesmos às condições dos sistemas.

A partir dessa alíquota foram feitas diluições decimais sucessivas de 1 mL, em tubos, tipo penicilina, contendo solução redutora com a composição descrita na Tabela 3.6. As diluições foram inoculadas em meios adequados para a quantificação de cada um dos grupos microbianos. As BRS foram quantificadas através da técnica do número mais provável (NMP), onde 1 mL de cada diluição em triplicata foi inoculada em meio Postgate E e incubadas a 35 °C, por um período de 28 dias (KOCH, 1981; HARRISON Jr. 1982). O *Vibrio alginolitycus* foi quantificado em unidades formadoras de colônia (UFC), pela técnica de espalhamento em profundidade (pour-plate), onde tomou-se 1,0 mL de cada diluição, em triplicata, e distribui-se em placas de petri, previamente esterilizadas. Em seguida, adicionou-se o meio TCBS Agar, fundido e esfriado a 45 °C, às placas contendo a suspensão diluída da amostra. O material foi homogeneizado efetuando-se movimento descrevendo o número oito (PELCZAR, 1996).

Após a solidificação do meio, as placas tampadas foram invertidas e incubadas em estufas na temperatura de 35 °C por 72 h.

Tabela 3.6 - Composição da solução redutora

Componente	Quantidade
Tioglicolato de sódio	0,124 g/L
Ácido ascórbico	0,1 g/L
NaCl	30 g/L
Rezazurina (0,025%)	4,0 ml/L

Os componentes do meio foram diluídos em água destilada completando 1L de solução, o pH foi ajustado para 7,6 e a condição de anaerobiose foi obtida através da purga do meio com nitrogênio, por 30 minutos, seguida da adição em frascos tipo penicilina com tampas de borracha e lacres metálicos. O meio foi esterilizado a 121°C, por 20 minutos.

3.5.2 Quantificação de Micro-organismos Sésseis

Em período de 30, 60 e 104 dias, foram retirados cupons, em triplicata, dos sistemas (Figura 3.8), dos quais dois foram raspados com o auxílio de espátula estéril em solução redutora, com composição mostrada na Tabela 3.6, a fim de se obter uma suspensão celular.



Figura 3.8 - Retirada dos cupons, assepticamente para análises

A partir desta suspensão foram feitas diluições decimais sucessivas de 1m L, em tubos tipo penicilina contendo solução redutora. As diluições foram inoculadas em meios

adequados para a quantificação de cada um dos grupos microbianos, conforme já descrito na quantificação dos micro-organismos planctônicos.

3.5.3 Quantificação das Bactérias Redutoras de sulfato (BRS)

Após o período de incubação foi determinado o crescimento da BRS, o qual foi evidenciado pela presença de um precipitado negro característico do sulfeto de ferro, conforme mostrado na Figura 3.9(b). A quantificação foi feita através da técnica do número mais provável (NMP) e o resultado foi dividido pela área do corpo de prova, sendo expresso em NMP/cm² (KOCH, 1981; HARRISON Jr. 1982).



Figura 3.9 - Meio (a) negativo para BRS; meio (b) positivo para BRS

3.5.4 Quantificação do *Vibrio alginolyticus*

Após o período de incubação foram feitos os cálculos adequados procedendo à contagem das unidades formadoras de colônias (UFC), levando-se em conta diluição e volume, para determinação da quantidade de micro-organismos presentes. O resultado foi dividido pela área do corpo de prova, sendo expresso em NMP/cm² (Figura 3.10).

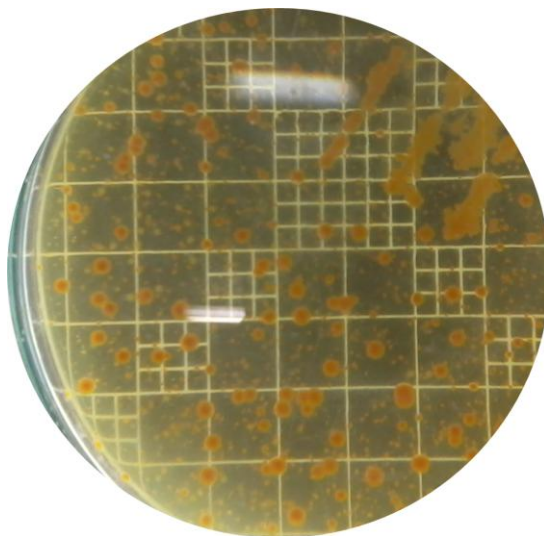


Figura 3.10 - Placa contendo colônias de *Vibrio alginolyticus*

3.6 Taxas de corrosão

Os corpos de prova, destinados a cálculos de taxa de corrosão, foram retirados dos sistemas e triplicata. Depois de raspados fora submetidos ao processo de decapagem, seguindo a norma NACE (NACE, 2005), que consiste na imersão do cupom em solução ácida de HCl a 37,5% em 1:1 de H₂O por 5min, imersão em solução saturada de bicarbonato por 1min., imersão em isopropanol e acetona, secagem em secador e pesagem em balança analítica, com incerteza de décimo de miligrama, até estabilização da massa. Por este processo foi feita a curva de decapagem e determinado o ponto crítico para cálculos das taxas de corrosão seguindo a fórmula apresentada por Gentil (GENTIL, 2012).

3.7 Análises por Difração de Raios X

Após a retirada de todos os corpos de prova dos sistemas, no final de 104 dias de experimento, foi feita uma filtração do fluido, utilizando um sistema de filtração à vácuo, os produtos de corrosão obtidos foram secos a 40° C , em estufa, para serem analisados por Difração de Raios X. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural da UFPE, em um Difratorômetro XRD - 700 da SHIMADZU.

3.8 Análises das superfícies dos cupons

Com o objetivo de avaliar possíveis mudanças nas superfícies, devida ao processo corrosivo, os cupons usados para determinação das perdas de massa, antes de serem expostos nos sistemas e após a retirada do biofilme, tiveram suas superfícies observadas através de microscópio eletrônico de varredura (MEV). A microscopia foi realizada no Laboratório de Microscopia e Caracterização Microestrutural da UFPE. O microscópio utilizado foi o TM 3000 da HITACHI.

3.9 Ensaio de Impacto Charpy

Os ensaios de impacto Charpy foram realizados em corpos de prova com e sem solda, como recebido e após serem expostos aos sistemas bióticos por períodos de 104 dias. Foi utilizado o ensaio Charpy tipo A, seguindo a norma da ASTM A 370 (2011). Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente no Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural da UFPE, em uma máquina de impacto JB-W500, com uma escala de energia de absorção de 500 J, mostrada na Figura 3.11.



Figura 3.11 - Máquina JB-W500 para ensaio de impacto

3.10 Ensaio de Microdureza

Foi utilizado o método de Microdureza Vickres, utilizando uma carga de 200 gf com tempo de permanência de 15s, conforme a norma ASTM E384-05. Foram feitas três medidas de cada região: zona fundida (ZF), ZTA e Metal base (MB), conforme a Figura 3.11, e calculada a dureza média de cada região.



Figura 3.12 - Perfil das regiões de medição da microdureza.

3.11 Ensaaios de tração

Os testes de tração foram feitos em corpos de prova, com e sem solda, como recebidos e após 104 dias de imersão nos sistemas bióticos, com o intuito de verificar uma possível perda de propriedades do aço API 5LX80 após os períodos de imersão. Os testes seguiram a norma ASTM E 8M-04, com uma taxa de deformação de 2 mm/s e foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos da UFPE, em uma máquina da marca EMIC com célula de carga de 100 kN, mostrada na Figura 3.13.

Para ensaios de tração, em juntas de solda, a norma API 1104 (API 5L, 2007), estabelece os critérios de aceitabilidade:

1. O limite de resistência à tração da junta soldada fosse maior ou igual ao limite mínimo de resistência especificado para o metal de base;
2. O corpo de prova fratura fora da solda e atinge o valor mínimo de resistência à tração requerida pela especificação;
3. O corpo de prova fratura na solda ou zona de fusão e o limite de resistência seja, maior ou igual ao valor mínimo especificado para o material de base.

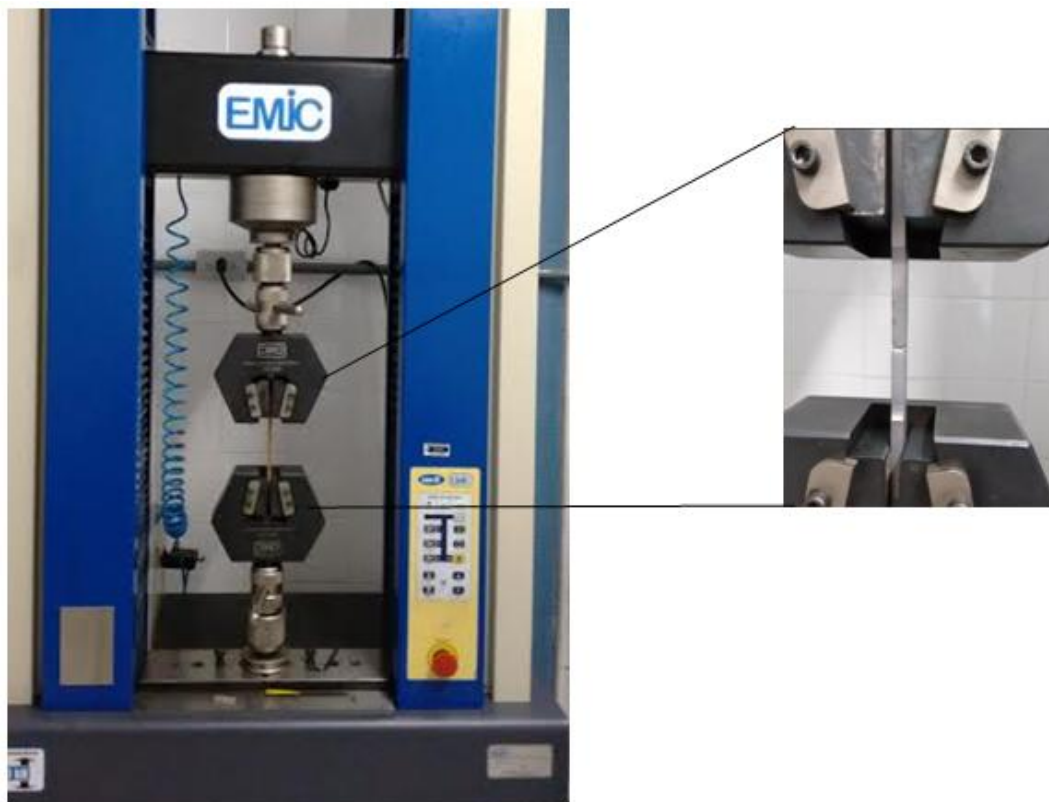


Figura 3.13- Máquina de tração e posicionamento do corpo de prova

3.12 Caracterização microestrutural

Tanto para o metal base quanto para as juntas soldadas a análise microestrutural foi feita pelo método convencional onde as amostras foram lixadas com granulometria de 220 μm a 800 μm e polidas com pasta de diamante de 6 μm e 3 μm . Em seguida foi feito ataque com solução de Nital (ácido nítrico em álcool) a 2%, por 5 a 10 segundos. A microscopia óptica foi realizada no Laboratório de caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica, utilizando o microscópio Olympus BX51.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Monitoramento Microbiológico

4.1.1 Quantificação dos Micro-organismos Planctônicos

Os resultados da quantificação de micro-organismos planctônicos estão apresentados na Figura 4.1. As BRS, quando inoculadas isoladamente, apresentaram uma concentração em NMP/mL na ordem de 10^5 , superando em uma ordem de grandeza a sua concentração quando em consócio, com o *Vibrio alginolyticus* que foi de 10^4 . Caso semelhante ocorreu com o *Vibrio alginolyticus*, quando inoculado isoladamente, apresentou uma concentração na ordem de 10^9 UFC/mL, superando em cinco ordens de grandeza o seu valor quando em consócio com as BRS que foi de 10^5 . O *Vibrio alginolyticus*, em sistema isoladamente, apresentou uma concentração significativamente superior aos demais micro-organismos. Isso se deve, provavelmente, a presença de oxigênio inicialmente disponível, visto ser esse micro-organismo anaeróbio facultativo (VIDELA, 1987).

A competitividade por nutrientes, provavelmente provocou uma limitação no crescimento dos micro-organismos, quando estes foram inoculados em consócio. No entanto, a condição de aeração diferencial, devido ao metabolismo do *Vibrio alginolyticus*, pode modificar essa limitação, quando da adesão ao substrato (COSTERTON, 1986 e EDSTRON, 2012).

A quantidade de bactérias presente no fluido é de fundamental importância para a colonização microbiana inicial da superfície sólida, pois, quando as bactérias se aderem ao substrato elas se tornam independentes das que ficam dispersas no fluido (FERRIS, 1989).

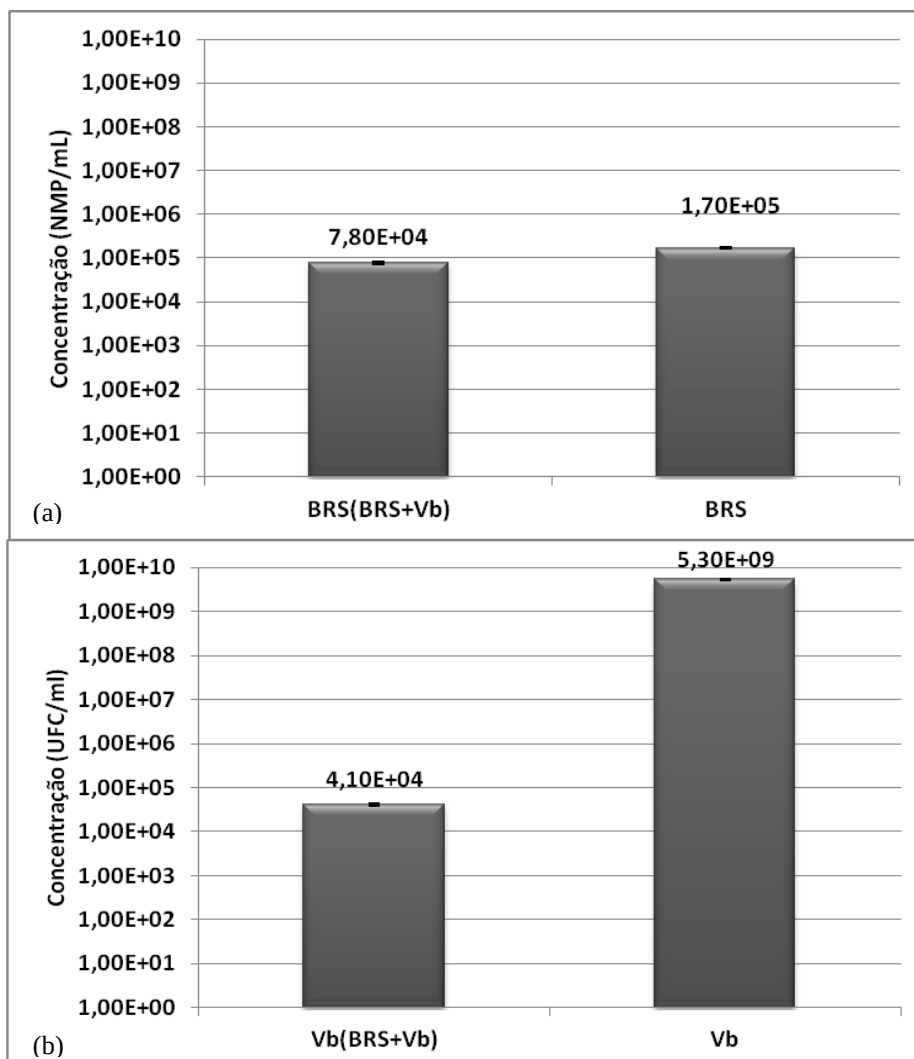


Figura 4.1- Quantificação de micro-organismos plactônicos. BRS, em consórcio e isoladamente (a); *Vibrio aginolyticus*, em consórcio e isoladamente (b).

4.1.2 Quantificação dos micro-organismos sésseis

A Figura 4.2 mostra a concentração das BRS ao longo do experimento. Estes micro-organismos apresentaram uma concentração crescente, no sistema em que foram inoculadas em consórcio com o vibrio, Figura 4.2(a), chegando a ordem de 10^8 , para o período de 104 dias. Isoladamente, as BRS apresentaram uma concentração decrescente, entre os períodos de 30 e 60 dias, onde a concentração diminuiu em uma ordem de grandeza, porém permaneceu constante, entre 60 e 104 dias, conforme Figura 4.2(b). Por ser anaeróbia as BRS tendem a adaptar-se melhor em consórcio com micro-organismos consumidores de oxigênio, pois estes criam condições favoráveis ao seu desenvolvimento (PENG, 2014).

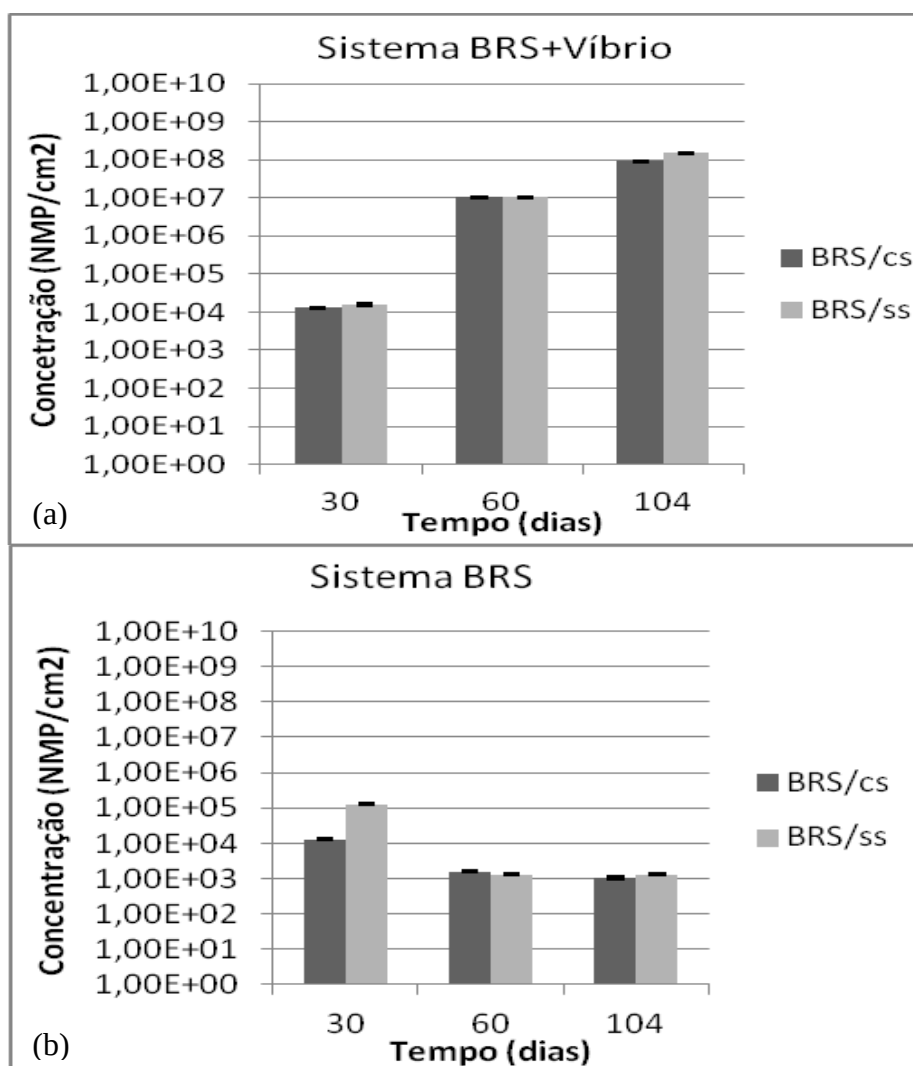


Figura 4.2 – Concentração de BRS, em corpos de prova com e sem solda. Em consórcio (a) e isoladamente (b)

A Figura 4.3 apresenta a concentração celular do *Vibrio aginolyticus* ao longo do tempo. Este micro-organismo, em consórcio, aos 30 dias de experimento, conforme a Figura 4.3(a), apresentou adesão superior ao apresentado pelas BRS, nas mesmas condições, apresentado na Figura 4.2(a)), porém ao contrário do ocorrido com as BRS, teve sua concentração diminuída, de 10^5 para 10^3 aproximadamente, entre 30 e 60 dias, permanecendo constante, entre 60 e 104 dias. Segundo Videla 1978, em consórcio com as BRS, o *Vibrio alginolyticus* no seu metabolismo, consome oxigênio e libera substâncias poliméricas extracelulares (EPS), produzindo biofilmes na superfície do substrato, criando assim, condições favoráveis ao crescimento das BRS na interface substrato-biofilme. Porém, posterior a esse fenômeno, a concentração do *Vibrio alginolyticus* tende a cair, pela

competitividade de nutrientes ou até mesmo devido a produção de H_2S pelas BRS que pode ser tóxico para outros micro-organismos.

O *Vibrio alginolyticus*, quando inoculado isoladamente, representado pela Figura 4.3(b), apresentou comportamento típico dos micro-organismos durante o seu metabolismo: fase de crescimento, latência e morte (PELCZAR, 1996). Embora nesse sistema tenha sido observada a maior concentração de micro-organismos planctônicos, a adesão microbiana ao substrato foi relativamente baixa.

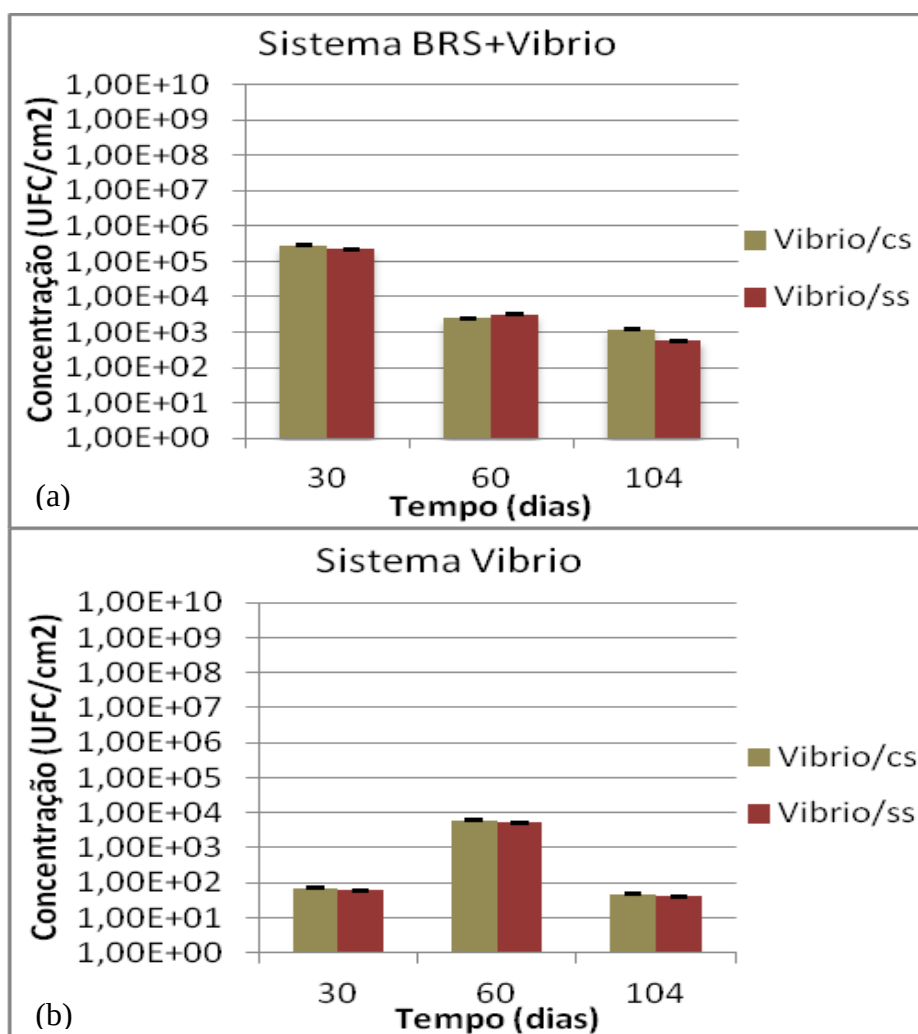


Figura 4.3 - Concentração de *Vibrio alginolyticus*, em corpos de prova com e sem solda. Em consórcio(a) e isoladamente (b)

Em se tratando da adesão microbiana à superfície, com e sem solda, não foi observada variação significativa em qualquer das condições estudadas. Embora no sistema BRS isoladamente, aos 30 dias, tenha se observado uma variação de aproximadamente uma ordem de grandeza, para este parâmetro. Esta variação pode está relacionada a erros

na operação. Este fenômeno foi também observado por Flint et al (2000), que estudando a influência do substrato na adesão microbiana, observaram que a presença da solda, apesar de ser uma região preferencial para ataque corrosivo, não influencia a adesão microbiana.

4.2 Resultados das Taxas de Corrosão

As figuras 4.4 mostram as taxas de corrosão nas superfícies dos corpos de prova expostos ao consórcio microbiano e às BRS isoladamente.

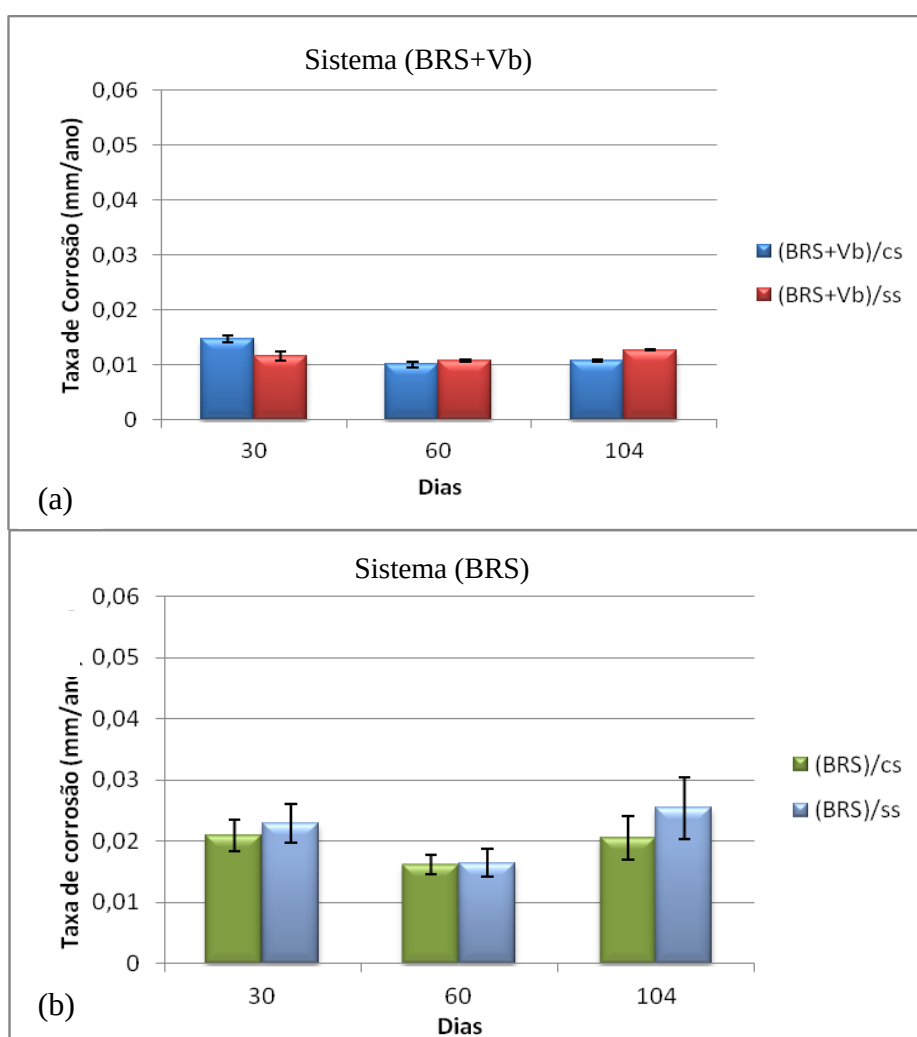


Figura 4.4- Taxas de corrosão. Sistema com BRS e *Vibrio alginolyticus* em consórcio (a) e sistema com apenas BRS (b).

As taxas de corrosão no sistema contendo os micro-organismos em consórcio apresentaram os menores valores, conforme mostrado na Figura 4.4(a). Houve um decréscimo na condição com solda, entre 30 e 60 dias, permanecendo constante entre 60 e

104 dias de imersão. Na condição, com solda, a taxa de corrosão não apresentou variação significativa, sendo classificada como baixa corrosividade, conforme mostrado na Tabela 4.1. No sistema contendo BRS apenas, as taxas de corrosão foram superiores, quando comparadas ao sistema contendo este micro-organismo em consócio com o vibrio, Porém, em ambas as condições, com e sem solda, considerando os desvios, as taxas permaneceram praticamente inalteradas entre os períodos de 30 e 60 dias, sendo classificadas como baixa. Nos períodos entre 60 e 104 dias, chegou à classificação moderada, nos corpos de prova sem solda, conforme mostra a Tabela 4.2.

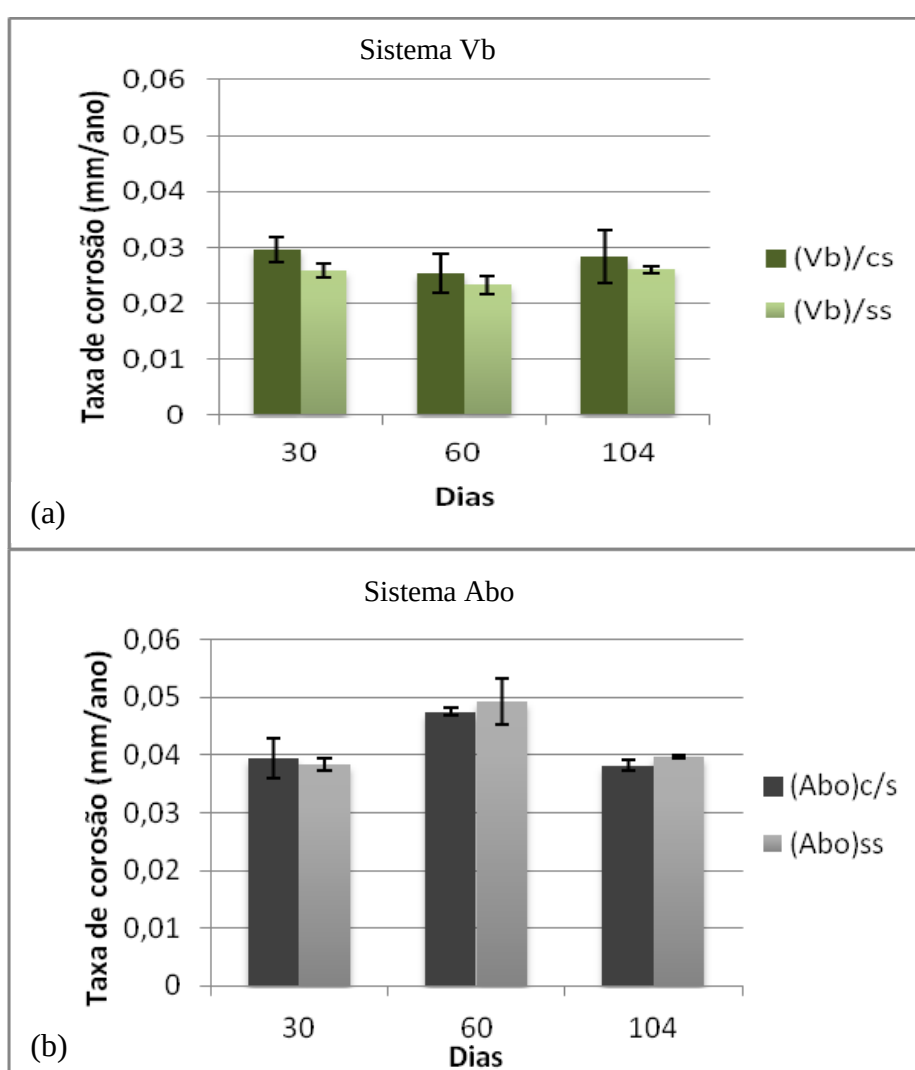


Figura 4.5 – Taxas de corrosão no sistema *Vibrio alginolyticus*, isoladamente (a); sistema abiótico (b)

As Figuras 4.5 mostram o comportamento das taxas de corrosão, nos corpos de prova expostos ao *Vibrio alginolyticus*, isoladamente, mostrado na Figura 4.5(a), e expostos ao sistema abiótico, mostrado na Figura 4.5(b).

Conforme a Figura 4.5(a), a taxa de corrosão no sistema contendo o vibrio isoladamente, foi a maior dentre os sistemas bióticos. Contudo, considerando os desvios, permaneceram praticamente inalteradas, nas condições com e sem solda e nos períodos estudados. Conforme mostrado na Tabela 4.3, este sistema foi classificado, segundo a NACE, com corrosividade moderada, em quase todas as condições, sendo baixa apenas na condição sem solda no período de 60 dias.

O sistema abiótico apresentou taxas de corrosão superiores aos demais, conforme Figura 4.5(b). Em ambas as condições, com e sem solda a taxa cresceu entre 30 e 60 dias, voltando ao valor inicial em 104 dias. De acordo com a NACE, a corrosividade do meio foi classificada como moderada em todas as condições de estudo (Tabela 4.4).

Tabela 4.1 – Classificação da corrosividade no sistema BRS+Vb

Período (dias)	τ (c/s)	Classificação	τ (s/s)	Classificação
30	0,01474	Baixa	0,0117	Baixa
60	0,01012	Baixa	0,01072	Baixa
104	0,01087	Baixa	0,01269	Baixa

Tabela 4.2 – Classificação da corrosividade no sistema BRS

Período (dias)	τ (c/s)	Classificação	τ (s/s)	Classificação
30	0,02089	Baixa	0,02288	Baixa
60	0,01614	Baixa	0,01638	Baixa
104	0,02057	Baixa	0,02538	Moderada

Tabela 4.3 – Classificação da corrosividade no sistema Vb

Período (dias)	τ (c/s)	Classificação	τ (s/s)	Classificação
30	0,02967	Moderada	0,02592	Moderada
60	0,02536	Moderada	0,02333	Baixa
104	0,02838	Moderada	0,02606	Moderada

Tabela 4.4 – Classificação da corrosividade no sistema Abo

Período (dias)	τ (c/s)	Classificação	τ (s/s)	Classificação
30	0,03945	Moderada	0,03832	Moderada
60	0,04746	Moderada	0,049259	Moderada
104	0,03821	Moderada	0,03962	Moderada

A Figura 4.6, apresenta as taxas de corrosão em função dos períodos e, em todas as condições estudadas, separadas pelo parâmetro com e sem solda.

Na Figura 4.6 pode-se observar que o sistema mais agressivo, relativo à taxa de corrosão por perda de massa, foi o sistema Abo, seguido dos sistemas Vb e BRS, vindo por último o consórcio (BRS+Vb), em corpos de prova com ou sem solda, mostrados na Figura 4.6(a) e Figura 4.6(b). A presença da solda não foi um fator determinante para o processo de corrosão do aço estudado, apesar de ser uma região preferencial para ataque corrosivo (FLINT, 2000).

A associação do ambiente agressivo, no caso, água do mar com a formação de pilha de corrosão, pode ter acelerado o processo eletroquímico de corrosão, no sistema abiótico (GENTIL, 2012). Porém, esse comportamento pode se inverter, uma vez que os produtos de corrosão insolúveis se aderem a superfície formando um filme compacto, gerando uma camada com característica passivante. Em sistema biótico a taxa de corrosão por perda de massa aumenta, inicialmente, porém tende diminuir e estabilizar-se, adquirindo comportamento passivante (ALLABAS et al., 2013).

Os corpos de prova expostos aos sistemas bióticos apresentaram comportamento passivo, quando em comparação com o sistema abiótico. Segundo Allabas et.al (2013), em sistema biótico um comportamento passivante, inicialmente, é seguido de um comportamento corrosivo com aumento na taxa de corrosão, podendo levar ao surgimento de pites de corrosão.

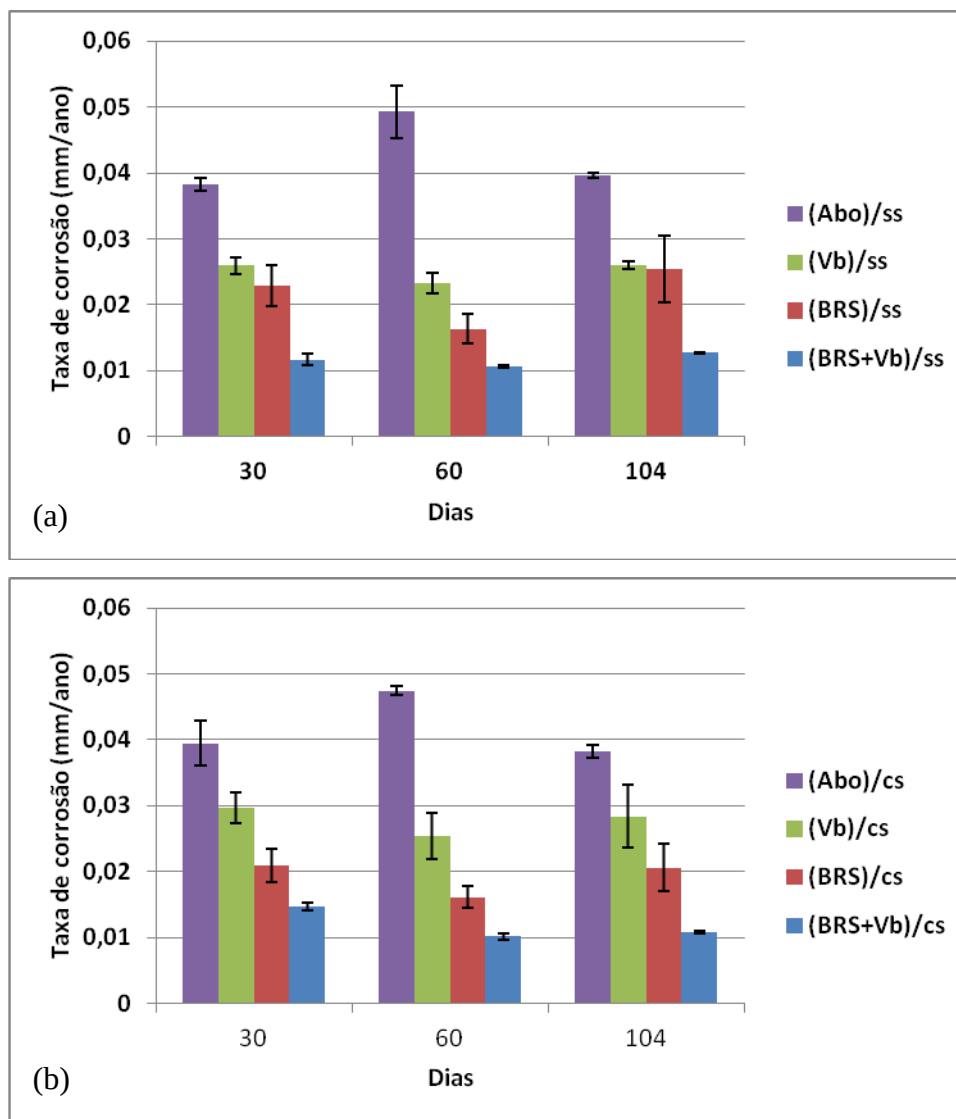


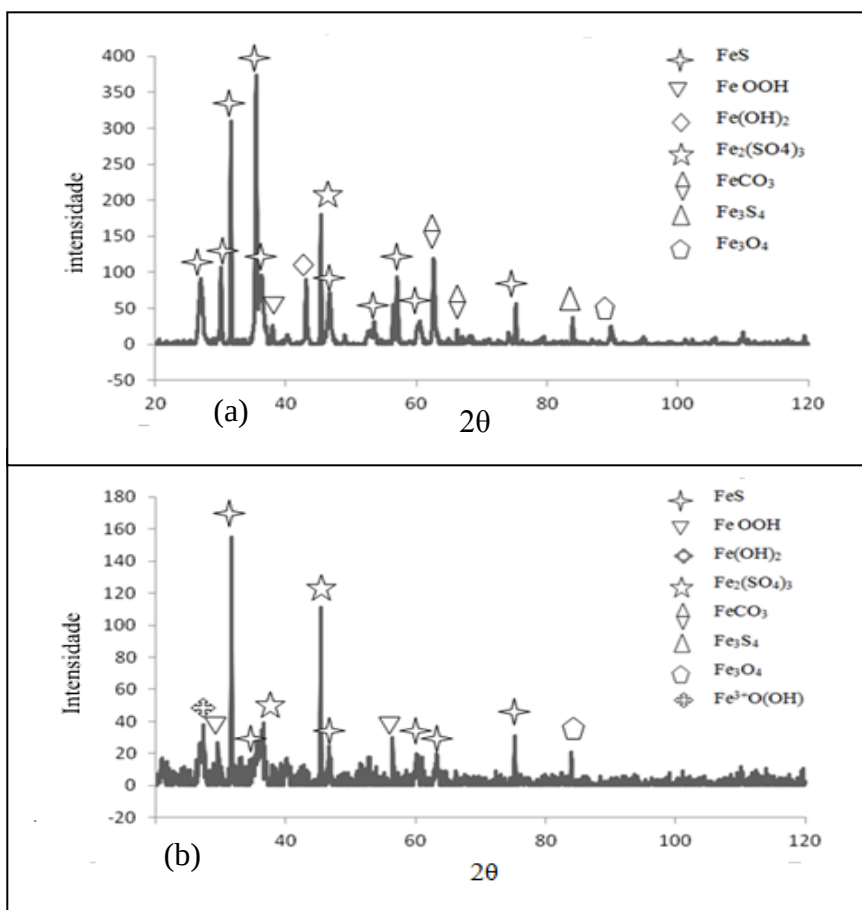
Figura 4.6 - Taxas de corrosão dos sistemas sem solda (a) e com solda (b)

A presença do biofilme formado pelos micro-organismos proporcionou uma situação de passivação do metal. Sheng, Ting, Pehkonen (2008) estudando uma espécie de BRS isolada da água do mar, verificaram a formação de um biofilme compacto o que segundo eles funciona como película protetora na superfície do metal. A baixa perda de massa em sistema contendo BRS, pode ser atribuída à formação de um filme passivante de FeS que confere à superfície metálica uma certa proteção contra o ataque corrosivo (NASCIMENTO, 2003).

4.3 Resultados da Difração de Raios X

O espectro de DRX dos produtos de corrosão dos sistemas, onde foram expostos os corpos de prova do aço X80, em água do mar, adicionada de respectivos micro-organismos

estão representados na Figura 4.7. Todos os espectros apresentaram sulfeto de ferro (FeS), porem no sistema contendo BRS isoladamente, mostrado na Figura 4.7.(a), e no sistema em consórcio com o *Vibrio alginolyticus*, mostrado na Figura 4.7(b), foi observada uma intensidade significativa deste produto de corrosão. A formação de filmes de sulfetos na presença de BRS é uma consequência do metabolismo deste micro-organismo (ENNING, 2012). A camada de sulfeto formada não é estável e pode se dissolver, dependendo do nível de saturação da solução, podendo assim, funcionar como passivante ou acelerador de processo corrosivo (VENZLAFF, 2013 e ZARASVAND, 2014). Os filmes protetores podem falhar devido ao crescimento microbiano volumoso e a oxidação do meio (ALABBAS, 2013).



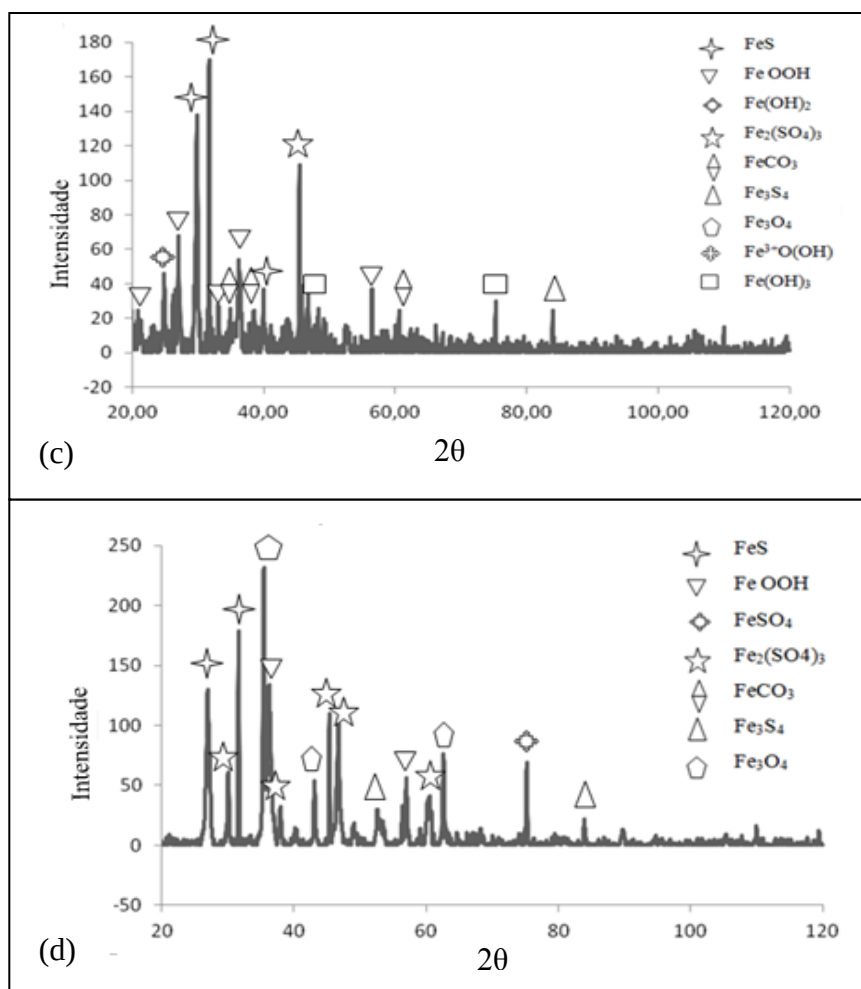


Figura 4.7 - Representação dos espectros de DRX, dos respectivos sistemas: BRS (a), BRS + Vb (b), Vb (c) e Abo (d).

É observada também a presença, em todos os sistemas, de siderita (FeCO_3), em sistema biótico é produzido na conversão de fonte de carbono (Lactato) em piruvato (ENNING, 2012). O hidróxido de ferro (II) - Fe(OH)_2 , foi encontrado em todos os sistemas exceto no sistema Vb, mostrado na Figura 4.7(c). Em sistemas com BRS o Fe(OH)_2 é produto resultante da despolarização catódica por esse micro-organismo (BETOVA, 2010). O óxido hidróxido de ferro (III) - (FeOOH), ocorre, de forma bastante significativa no sistema abiótico, Figura 4.7(d). Greigita (Fe_3S_4) e sulfato de ferro (III) - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, também foram encontrados em todos os sistemas. O sulfato de ferro (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ocorreu em todos os sistemas, porem foi mais frequente no sistema Abo.

4.4 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura

São apresentadas a seguir as imagens da superfície dos corpos de prova usados para cálculos das taxas de corrosão, antes de serem expostos aos sistemas e após 104 dias de imersão, quando retirados os produtos de corrosão e passados pelo processo de decapagem ácida. As imagens foram feitas com aumentos de 100x e 800x, respectivamente.

Na Figura 4.8 é apresentada a superfície do corpo de prova, antes de ser exposto aos sistemas.

No sistema Abo (Fig.4.9 e Fig.4.10), são observados aspectos característicos de corrosão uniforme. Este fato está relacionado com a taxa de corrosão moderada, encontrada para esse sistema.

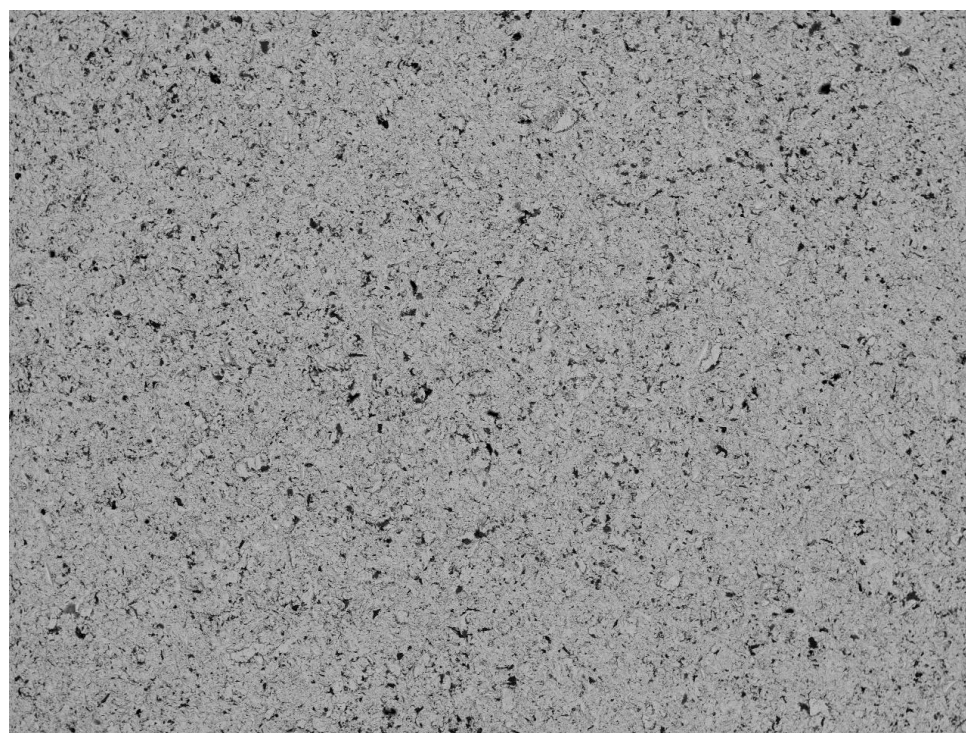
As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam as superfícies do sistema Vb, onde é possível observar aspectos de corrosão uniforme, juntamente com pontos de corrosão localizada. Segundo Videla (1987), o *Vibrio alginolyticus* é capaz de formar biofilmes e promover a corrosão do aço carbono. Este fato está associado com a taxa de corrosão entre moderada e baixa encontrada no sistema contendo o vibrio, isoladamente.

Na superfície exposta ao sistema BRS isoladamente, conforme Figuras 13 e 14 e ao consórcio (BRS+Vb) (Figuras 15 e 16), pode-se constatar aspectos de cavidades em forma de alvéolos, típicas de corrosão localizada (ALABBAS, 2013 e SHERRY, 2013). Por meio da escala do microscópio pode-se fazer uma medição do raio destas cavidades. Estas superfícies apresentam pouco ou nenhum aspecto de corrosão generalizada, porém, aspectos de prováveis pites de corrosão podem ser vistos (CHEN, 2015).

Os biofilmes produzidos por vibrios, em superfícies metálicas, tendem a ser pouco compactos e porosos apresentando destacamento durante a sua formação, o que pode acarretar a ocorrência de corrosão localizada por baixo do biofilme (CHENG, 2009).

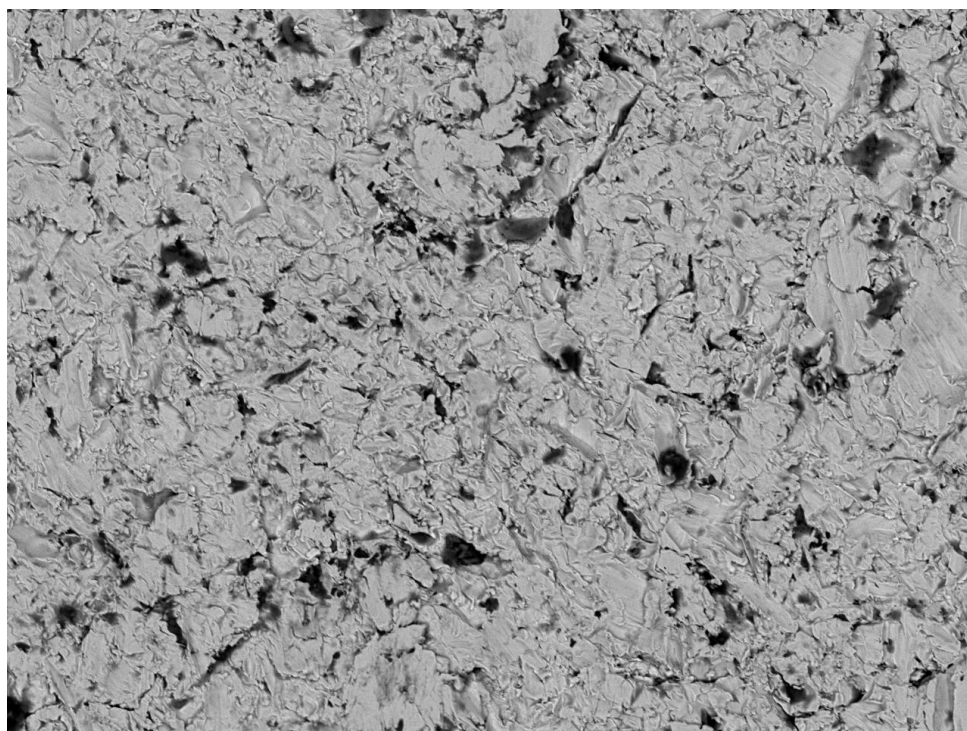
Em ambientes marinhos, até ligas conhecidas como bem resistentes estão sujeitas a sofrer ataques corrosivos de forma localizada, devido à presença de micro-organismos que formam biofilmes (MACHUCA, 2013).

O *Vibrio* isoladamente é capaz de corroer o aço, porém o processo corrosivo pode mudar de comportamento, quando se adicionam BRS, durante a sua fase logarítmica de crescimento. Segundo Videla (1987) nesta fase o *Vibrio alginolyticus* tem a capacidade de romper o filme passivo, causando corrosão generalizada e possibilitando a adesão das BRS, que induzirão o processo de corrosão localizada.



2016-02-04 A D8.9 x100 1 mm

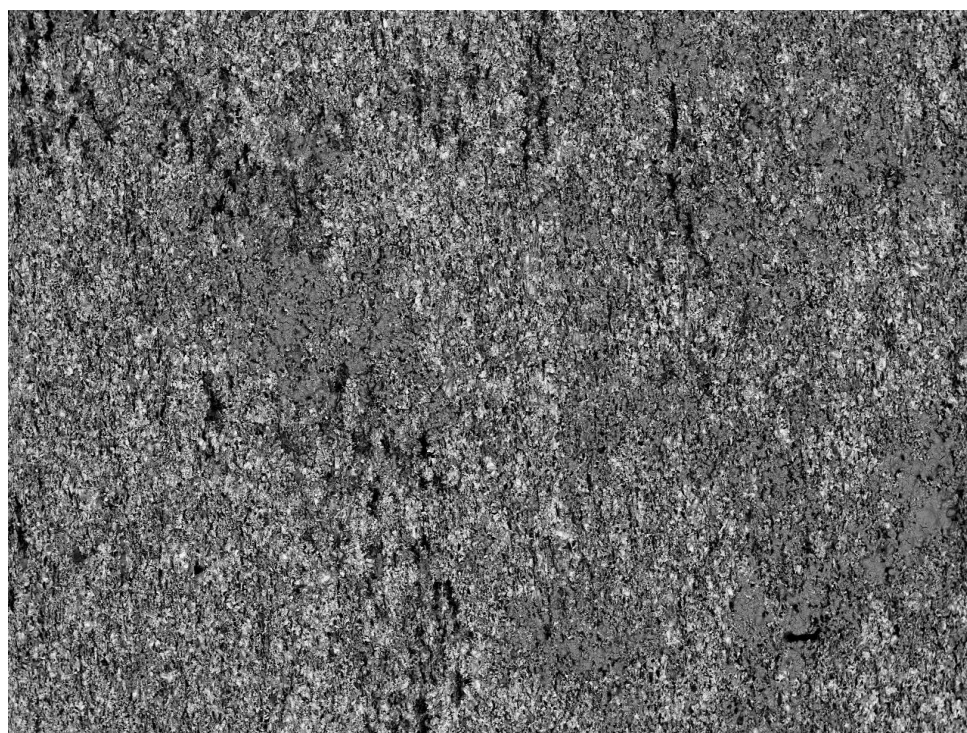
DEMEC \ CTG



2016-02-04 A D8.9 x800 100 um

DEMEC \ CTG

Figura 4.8 – MEV do metal como recebido



2016-02-04 A D8.5 x100 1 mm

DEMEC \ CTG



2016-02-04 A D8.4 x800 100 um

DEMEC \ CTG

Figura 4.9 – MEV do corpo de prova do sistema (Abo), sem solda

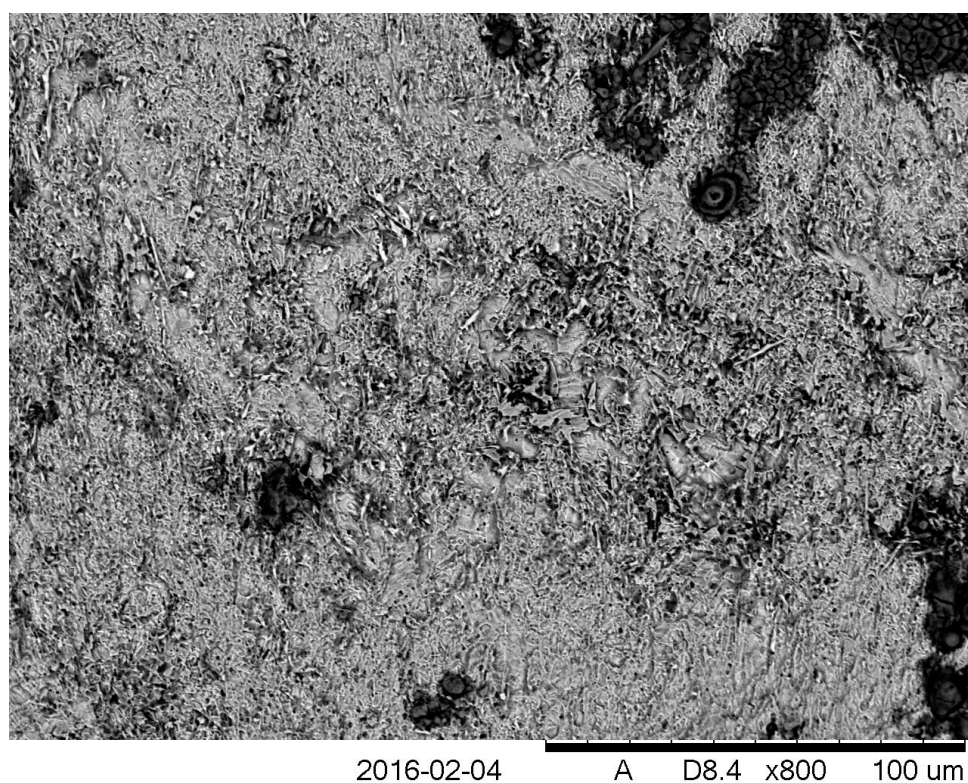
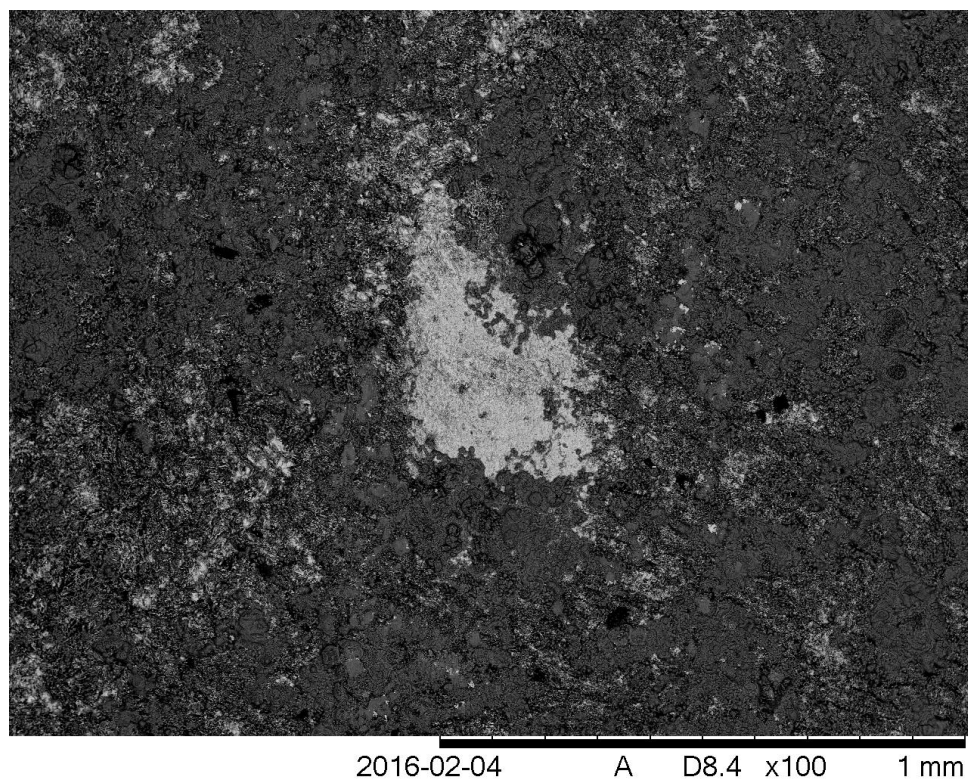
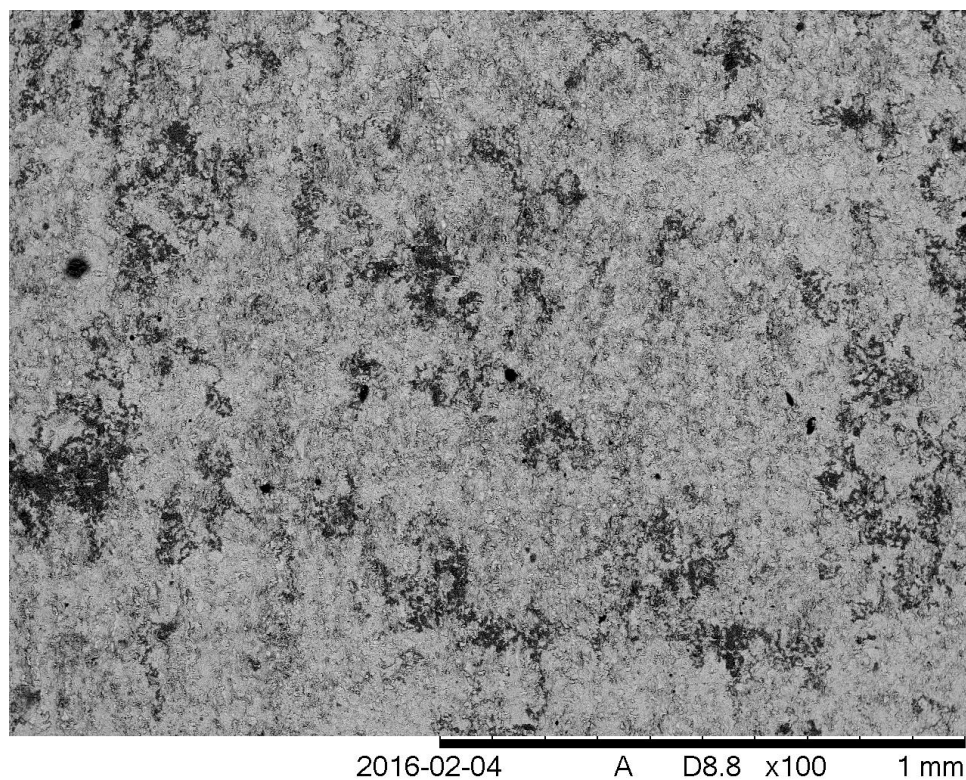
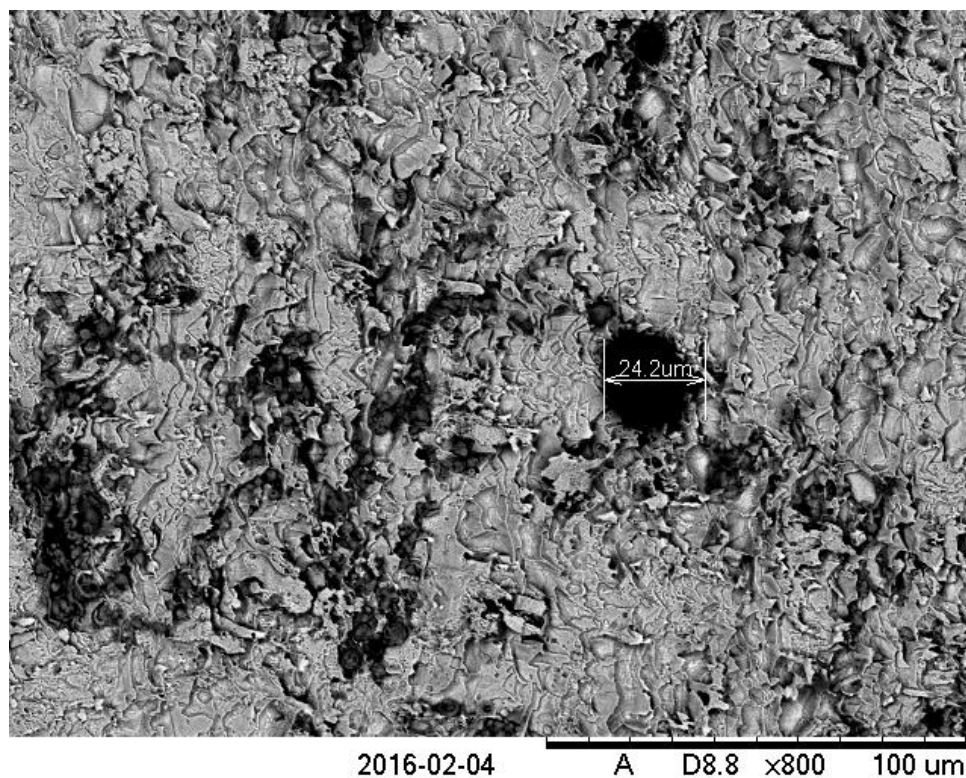


Figura 4.10 – MEV do corpo de prova do sistema Abo, com solda



DEMEC \ CTG



DEMEC \ CTG

Figura 4.11 – MEV do corpo de prova do sistema Vb, sem solda

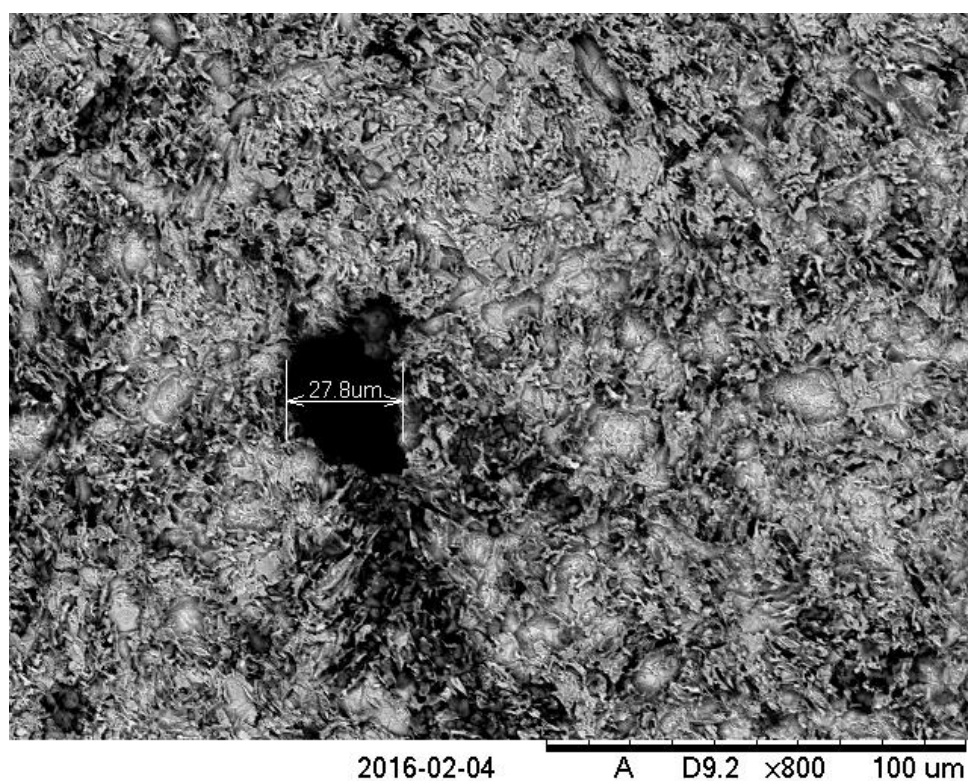
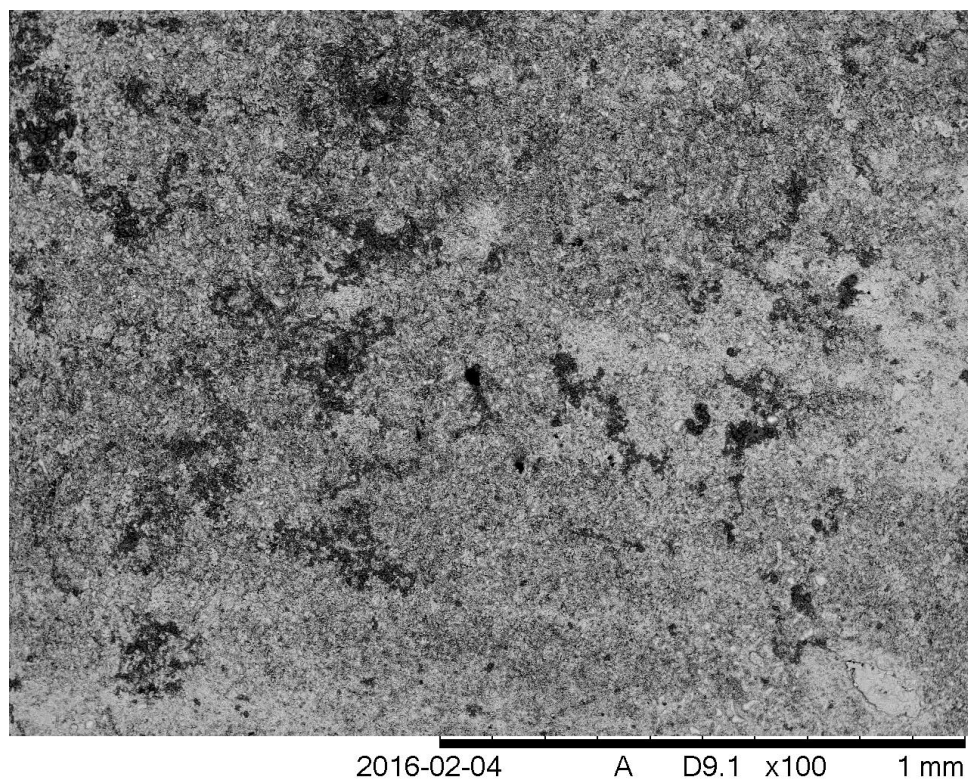
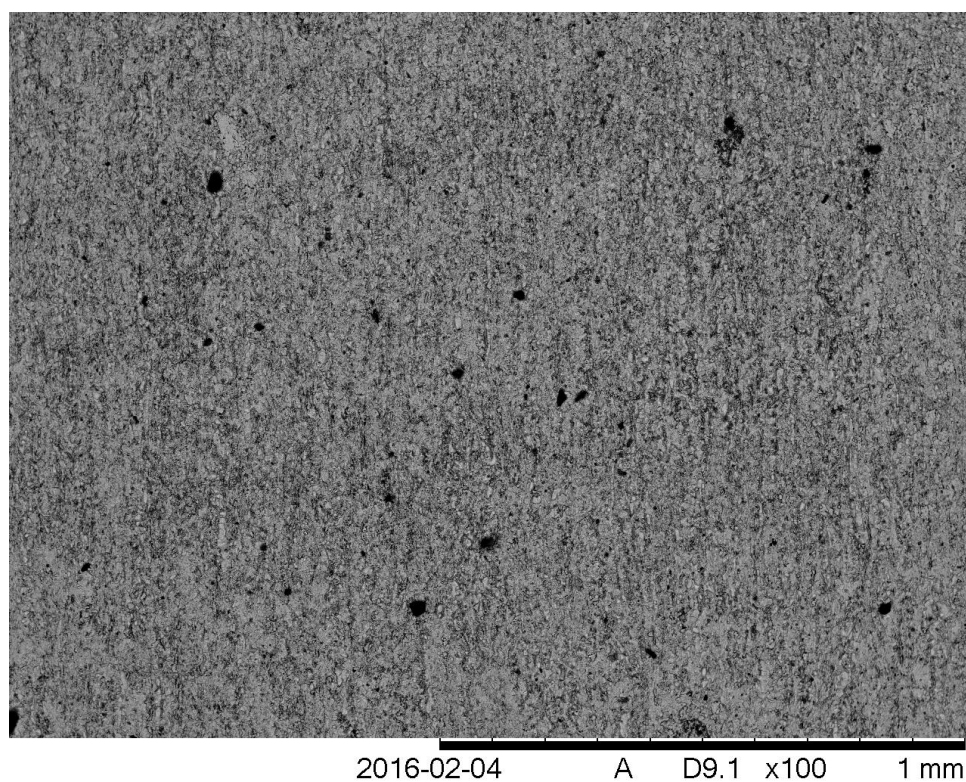
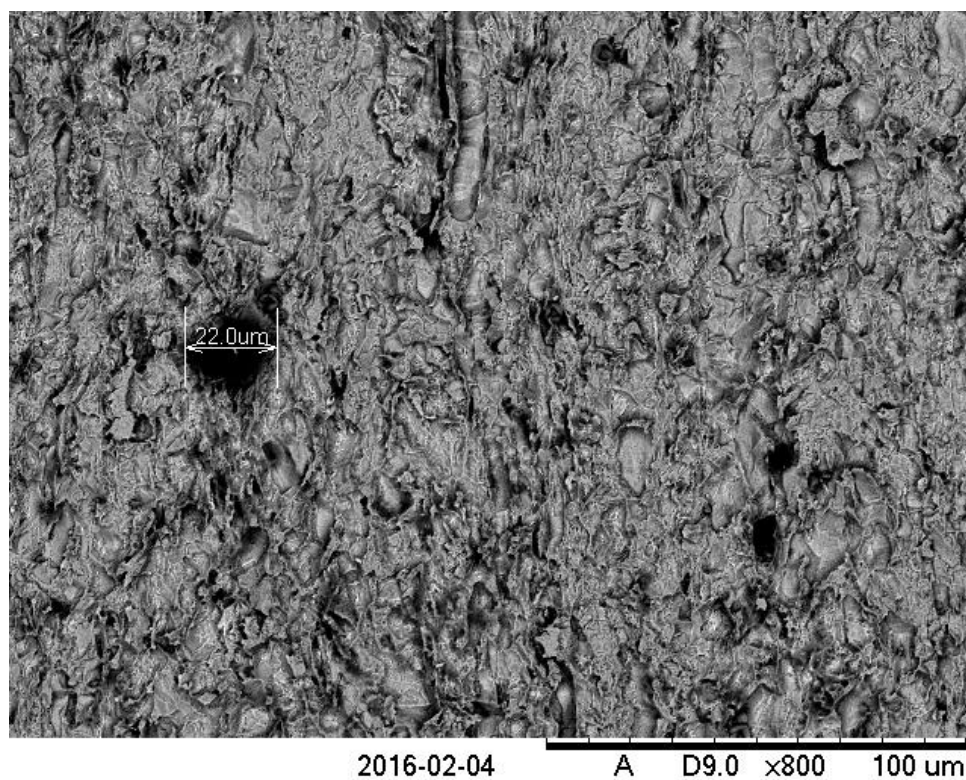


Figura 4.12 – MEV do corpo de prova do sistema Vb, com solda

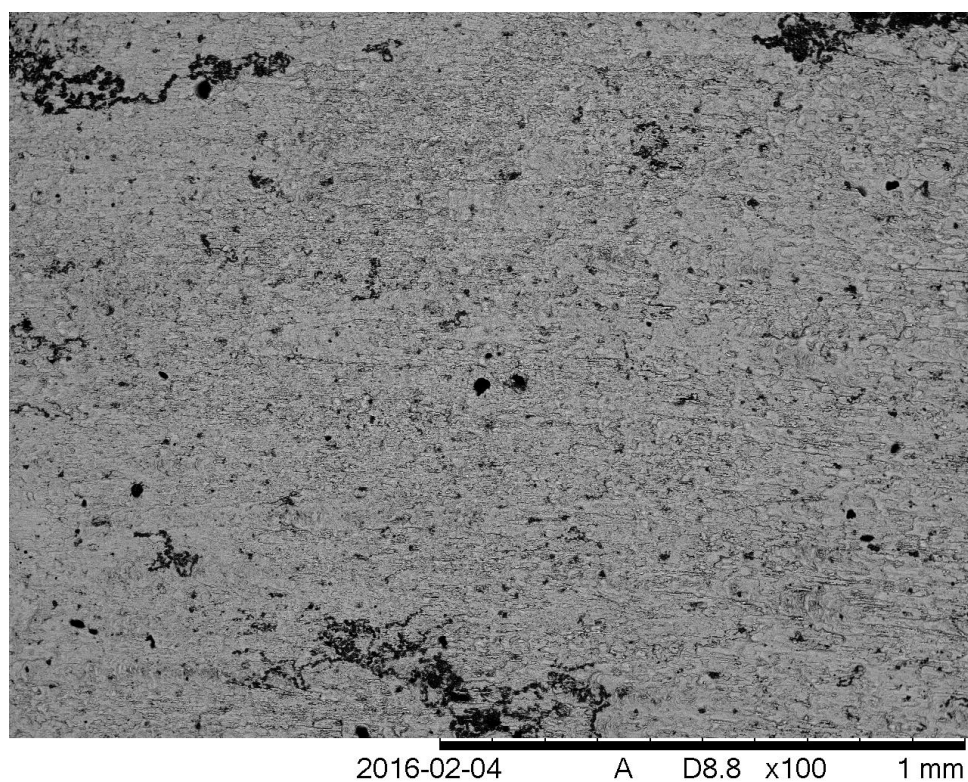


DEMEC \ CTG

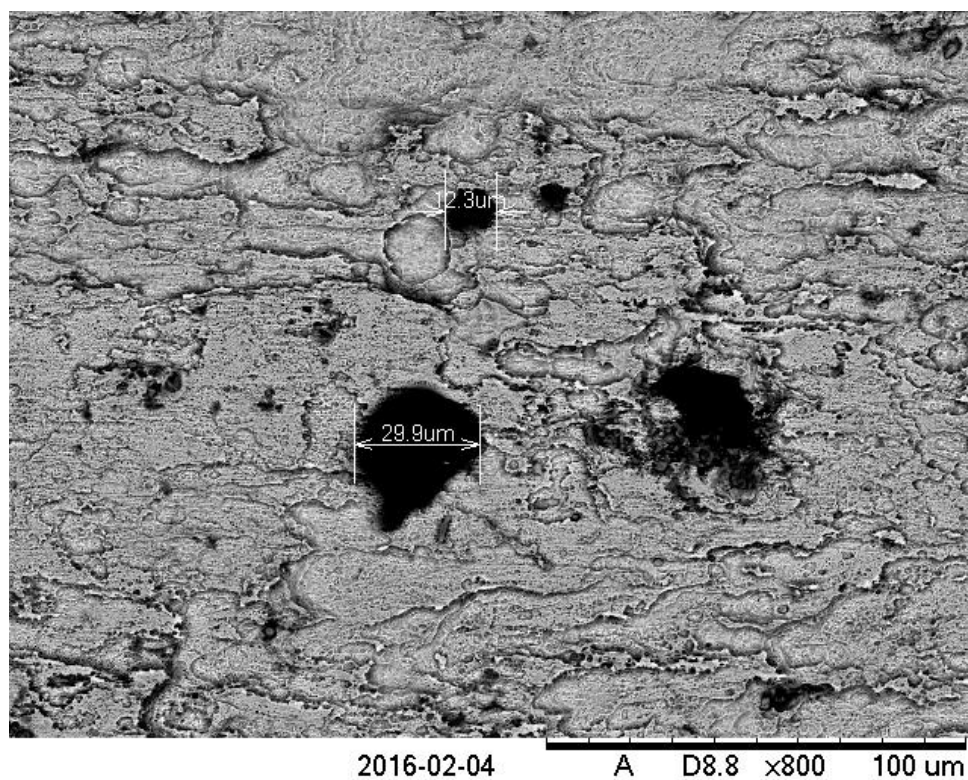


DEMEC \ CTG

Figura 4.13 – MEV do corpo de prova do sistema BRS, sem solda

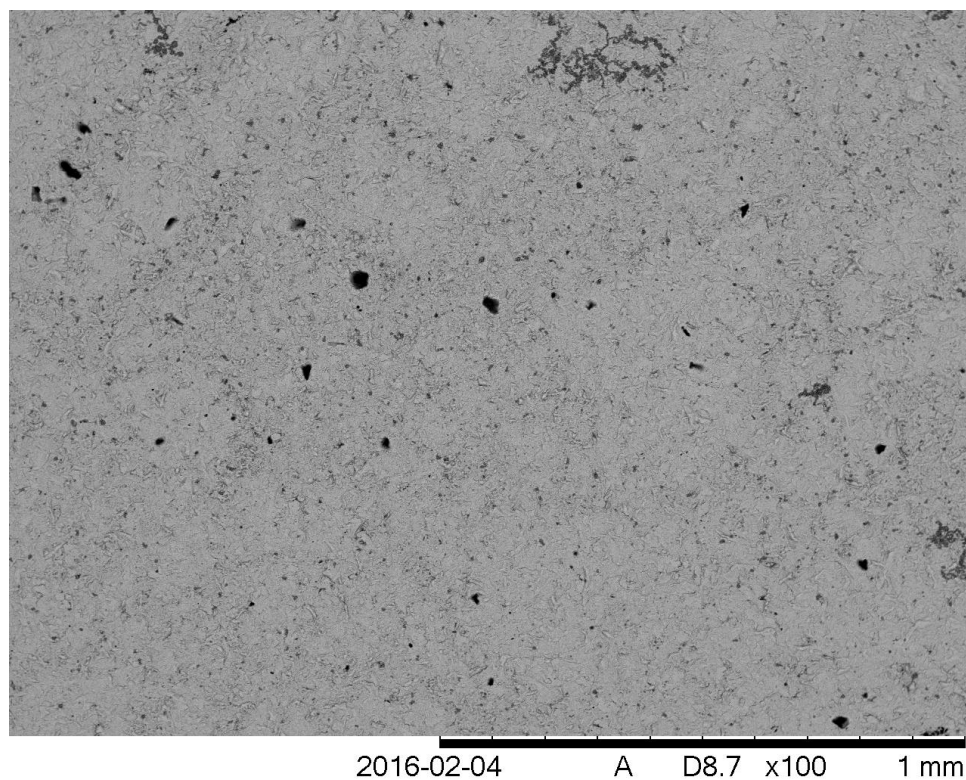


DEMEC \ CTG

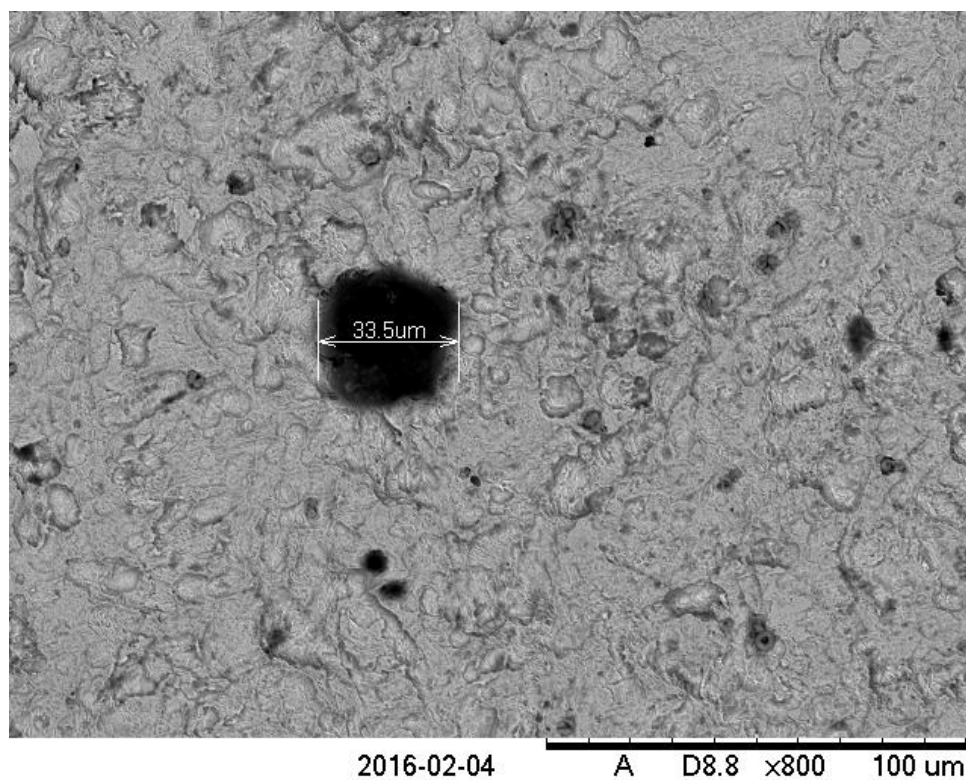


DEMEC \ CTG

Figura 4.14 – MEV do corpo de prova do sistema BRS, com solda

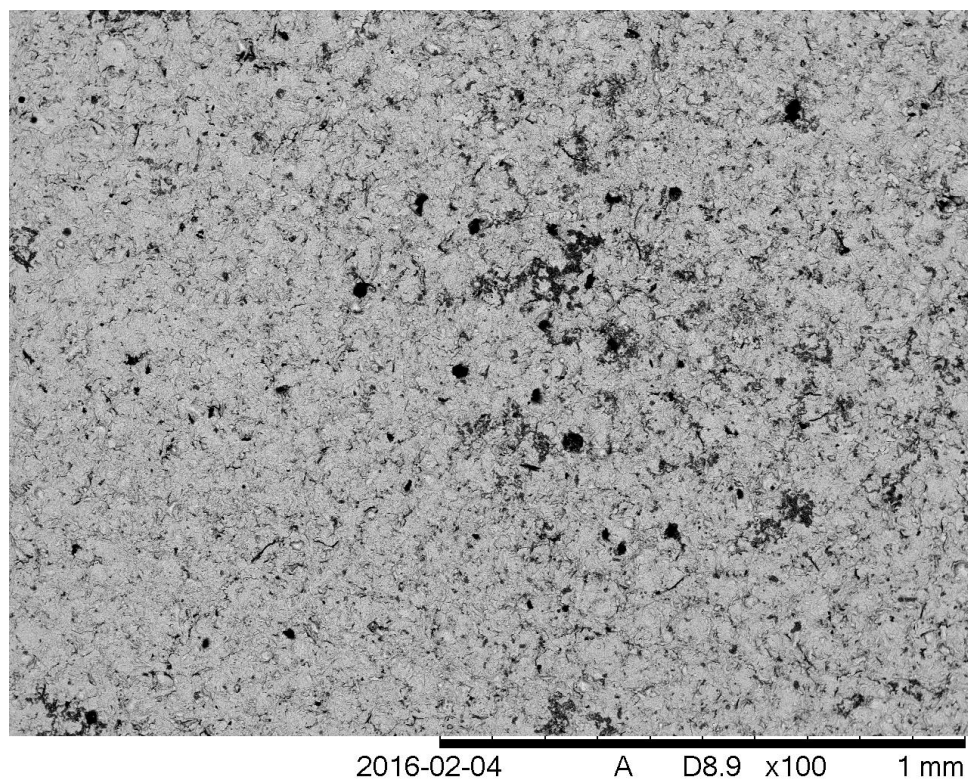


DEMEC \ CTG

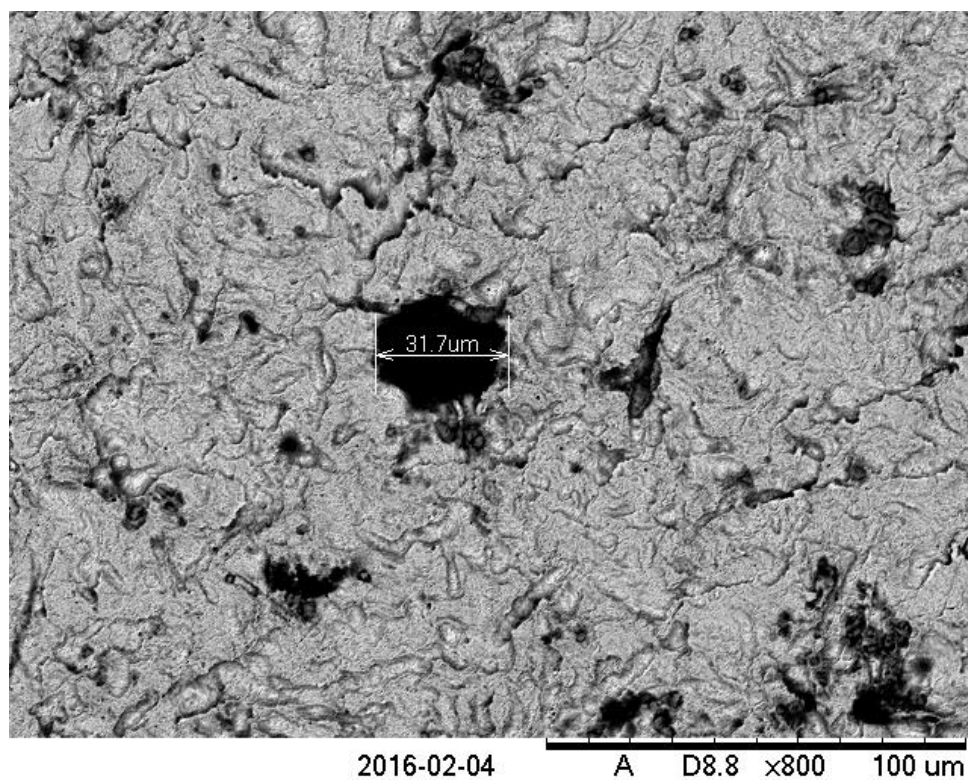


DEMEC \ CTG

Figura 4.15 – MEV do corpo de prova do sistema, BRS + Vb sem solda



DEMEC \ CTG



DEMEC \ CTG

Figura 4.16 – MEV do metal do sistema, BRS + Vb com solda

4.5 Caracterização Microestrutural

A Fig.4.17 apresenta as respectivas microestruturas por microscopia óptica dos corpos de prova como recebidos.

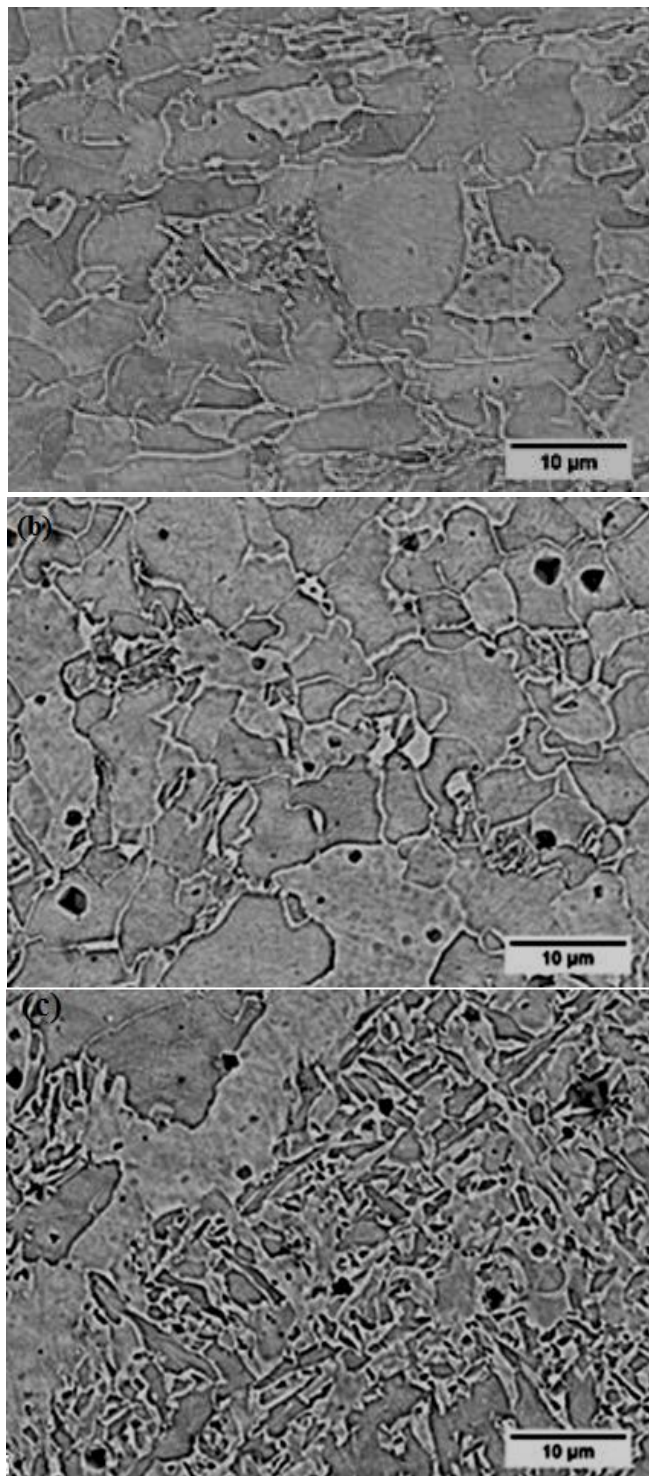


Figura 4.17- Microestrutura da superfície dos corpos de prova. 300X. (a) MB, (b) ZTA e (c) ZF

O metal de base apresenta matriz ferrítica poligonal com perlita, conforme mostra a Figura 4.17(a). A ZTA apresenta uma estrutura bainítica granular com formação de MA (martensita austenita) nas lamelas, mostrado na Figura 4.17(b). A zona fundida apresenta matriz ferrítica, conforme a Figura 4.17(c).

4.6 Resultados do Ensaio da Microdureza

A Tabela 4.1 mostra a média das medidas da microdureza. Segundo a norma NACE MR0175, a dureza de um aço carbono e sua junta não deve exceder 248 HV. Se esse valor for excedido o aço não é adequado para trabalho em ambientes ácidos, pois é considerado susceptível a corrosão sob tensão (CST).

Como se pode ver, o valor da dureza não excedeu 248 HV o que tornaria o aço não adequado para trabalho em ambientes ácidos.

Tabela 4.5 - Microdureza do corpo de prova

Região	Dureza HV	Desvio padrão
MB	213,81	0,08
ZTA	210,18	0,02
ZF	200,78	0,14

4.7 Resultados dos ensaios de Tração

Nos ensaios de tração foi observada a variação nos seguintes parâmetros: Limite de resistência, limite de escoamento e deformação. Tais parâmetros foram analisados, apenas para os corpos de prova expostos aos sistemas bióticos, após o período total do experimento, no caso 104 dias.

Os corpos de prova sem solda apresentaram fratura com característica dúctil, em todas as condições de estudo. Pode-se observar a aparência de deformação plástica antes da fratura, conforme a Figura 4.19(a).

Os corpos de prova com solda fraturaram na região da zona fundida, sofrendo colapso, conforme a Figura 4.18, com limites de resistência e escoamento, inferiores ao limite mínimo do aço X80, especificado pela norma API 1104, que são, 621 MPa e 552 MPa, respectivamente.

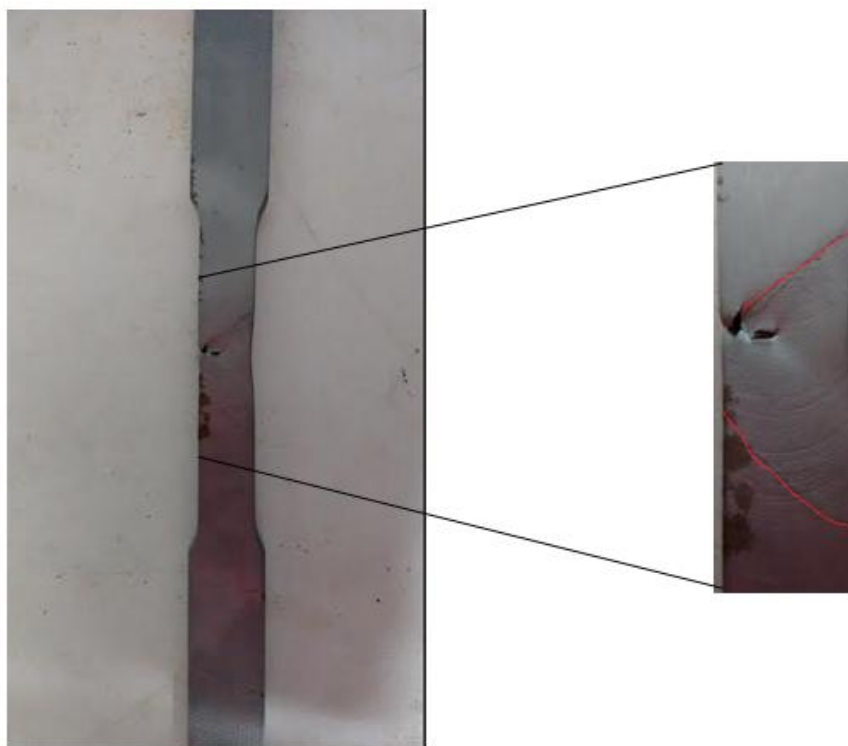


Figura 4.18- Posição da fratura dos corpos de prova de tração, com solda



Figura 4.19- Fratura dos corpos de prova de tração, com solda (a) e sem solda (b)

Para mostrar os resultados dos testes de tração utilizaram-se as seguintes nomenclaturas:

- (MB)s/s – Metal base, como recebido, sem solda
- (MB)c/s – Metal base, como recebido, com solda
- (BRS)s/s – Metal exposto a BRS sem solda
- (BRS)c/s – Metal exposto a BRS com solda
- (BRS+Vb)s/s - Metal exposto a BRS+Vb sem solda

- (BRS+Vb)c/s - Metal exposto a BRS+Vb com solda
- (Vb)s/s – Metal exposto ao Vibrio sem solda
- (Vb)c/s – Metal exposto ao Vibrio com solda

As Figuras 4.20(a) e 4.20(b), apresentam as tensões de escoamento nas condições de estudo. Pode-se constatar que a tensão de escoamento permaneceu praticamente constante, quando comparado o corpo de prova como recebido (MB) com os que foram expostos aos sistemas. Porém, com relação a presença da solda, os corpos de prova com solda, mostrados na Figura 20(b), apresentaram um limite de escoamento cerca de 20% inferior ao limite de escoamento do corpo de prova sem solda.

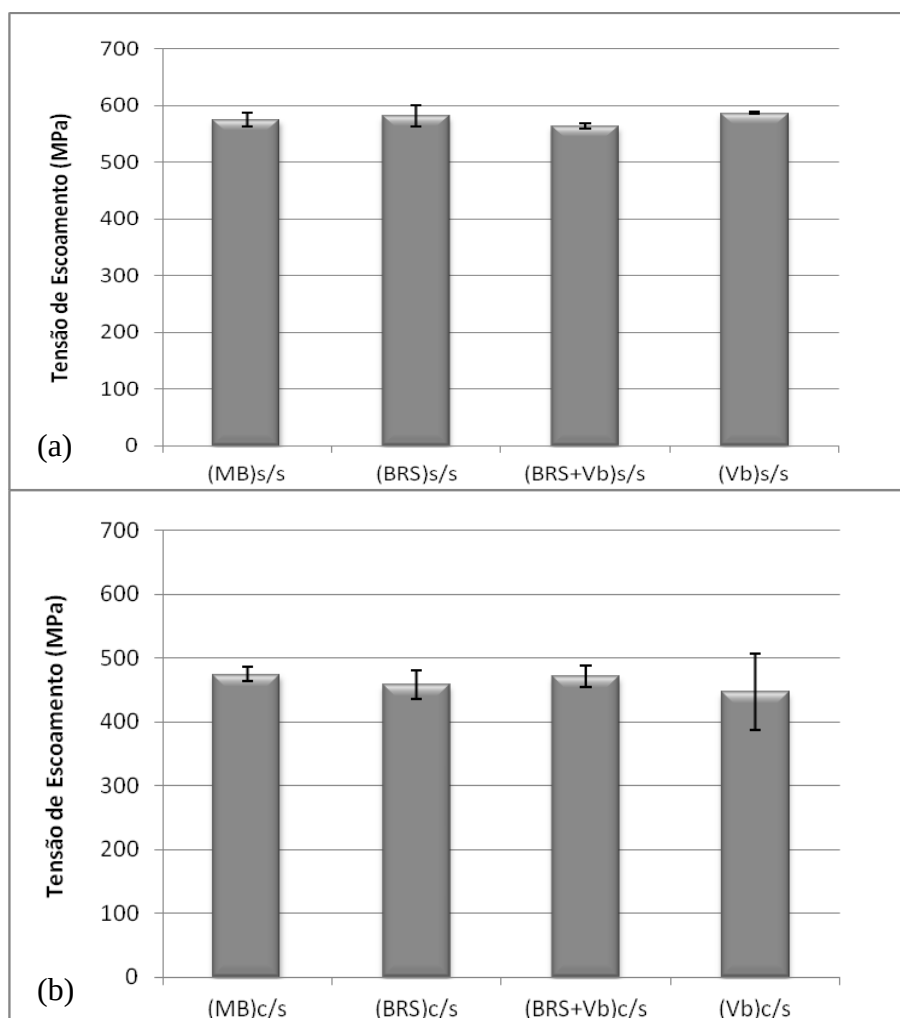


Figura 4.20 – Comparação entre as tensões de escoamento nos corpos de prova. Sem solda (a) e com solda (b).

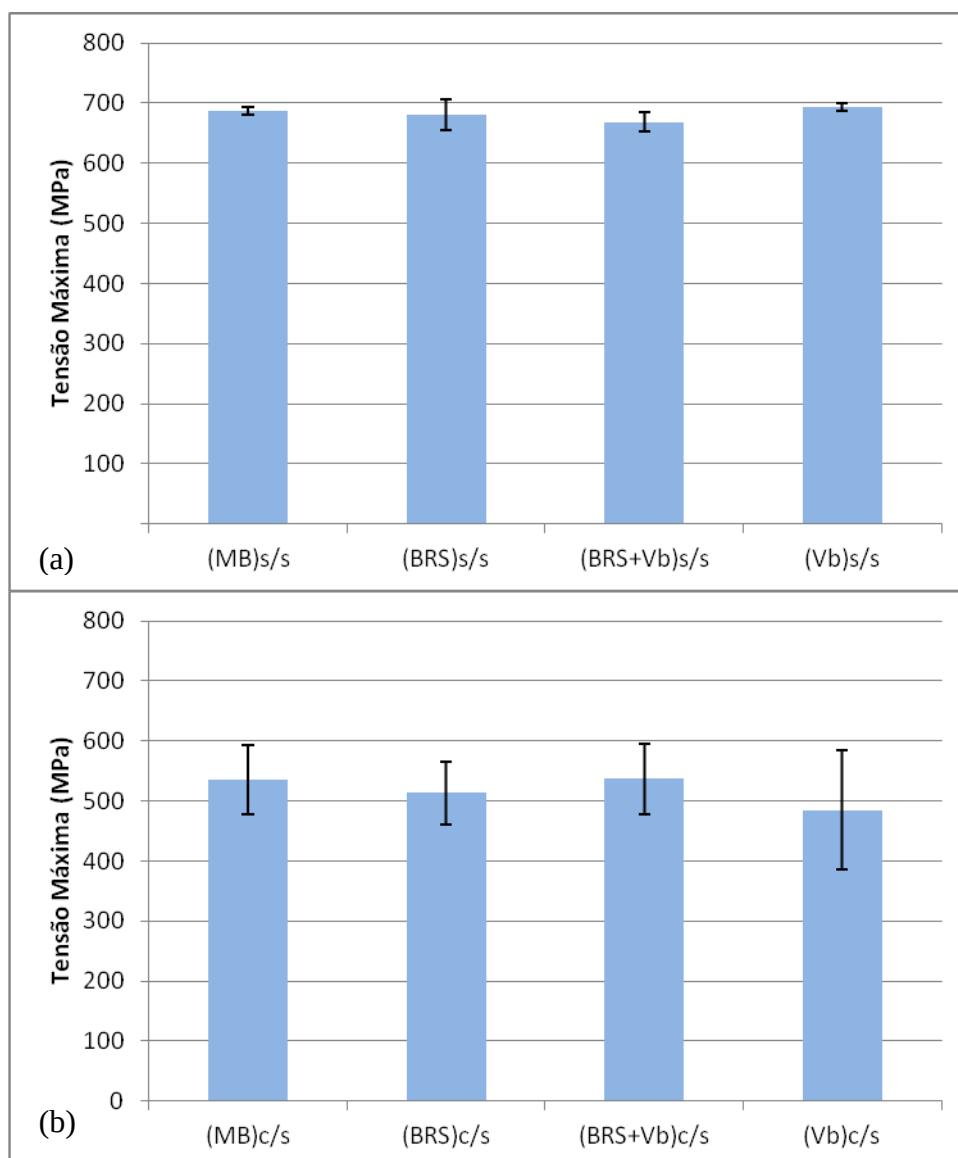


Figura 4.21 – Tensão máxima de ruptura

Com relação à tensão máxima de ruptura, mostrada nas Figuras 4.21 e a deformação mostrada nas Figuras 4.22, o mesmo fenômeno se repete, não houve variação significativa, nestes parâmetros. Nas condições estudadas, o material não sofreu dano nas suas propriedades, ou seja, o processo corrosivo não afetou as propriedades de tração do aço em estudo.

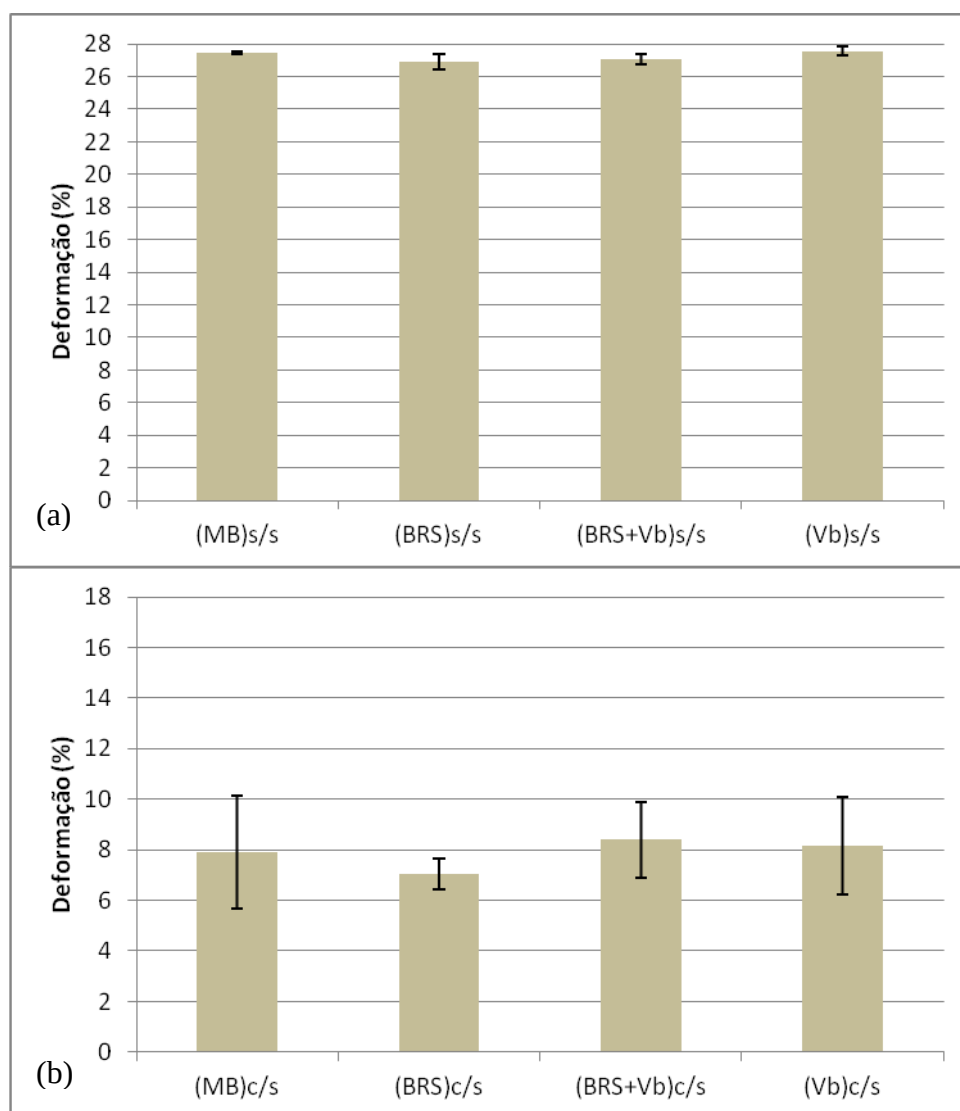
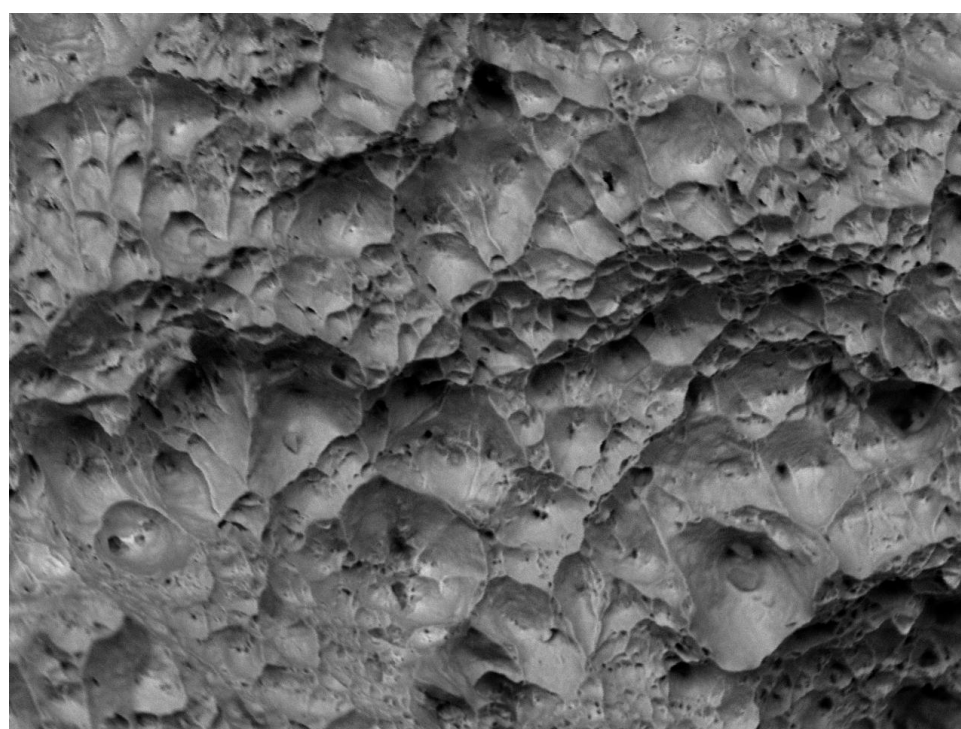


Figura 4.22 – Deformação nos corpos e prova. (a) Sem solda e (b) com solda

Os corpos de prova sem solda, em qualquer das condições estudadas, sofreram deformação elástica antes de se romper, conforme apresentado na Figura 4.22(a). Este alongamento é característico de material dúctil, o que é confirmado com as micrografias da Figura 4.23(a) e da Figura 4.24(a).

Os corpos de prova com solda, do metal base, como recebido, ou após serem expostos aos sistemas corrosivos, sofreram pouca deformação elástica, apresentando fratura frágil, o que se pode comprovar com as micrografias das superfícies das fraturas, mostrado na Figura 4.23(b) e na Figura 4.24(b)

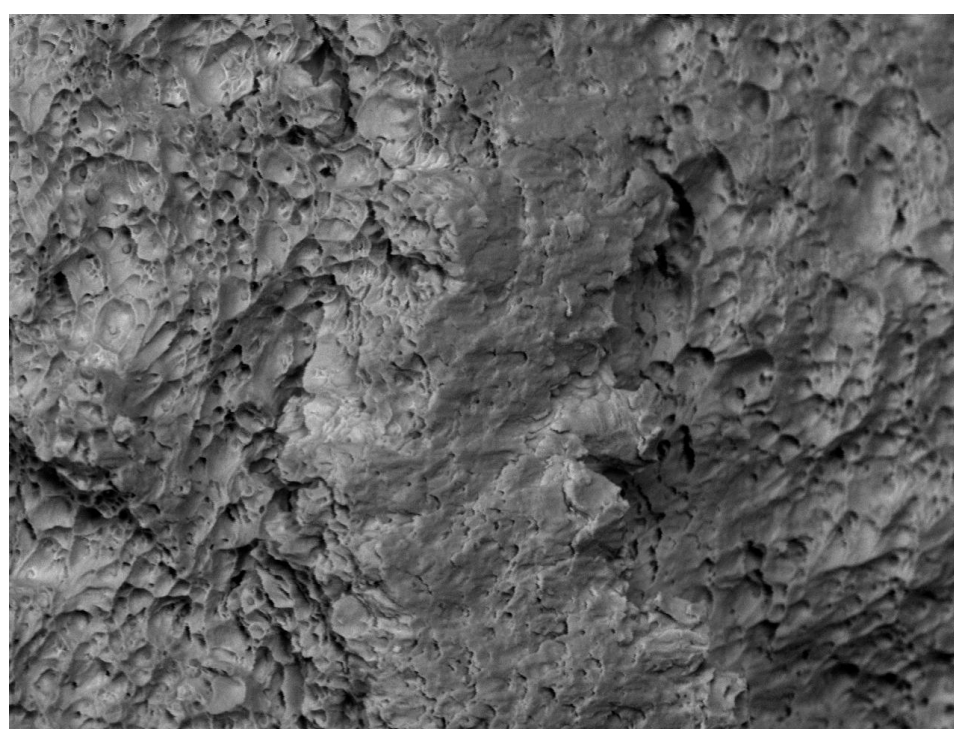


2016-02-15

A SD10.2 x1.5k 50 um

DEMEC \ CTG

(a)



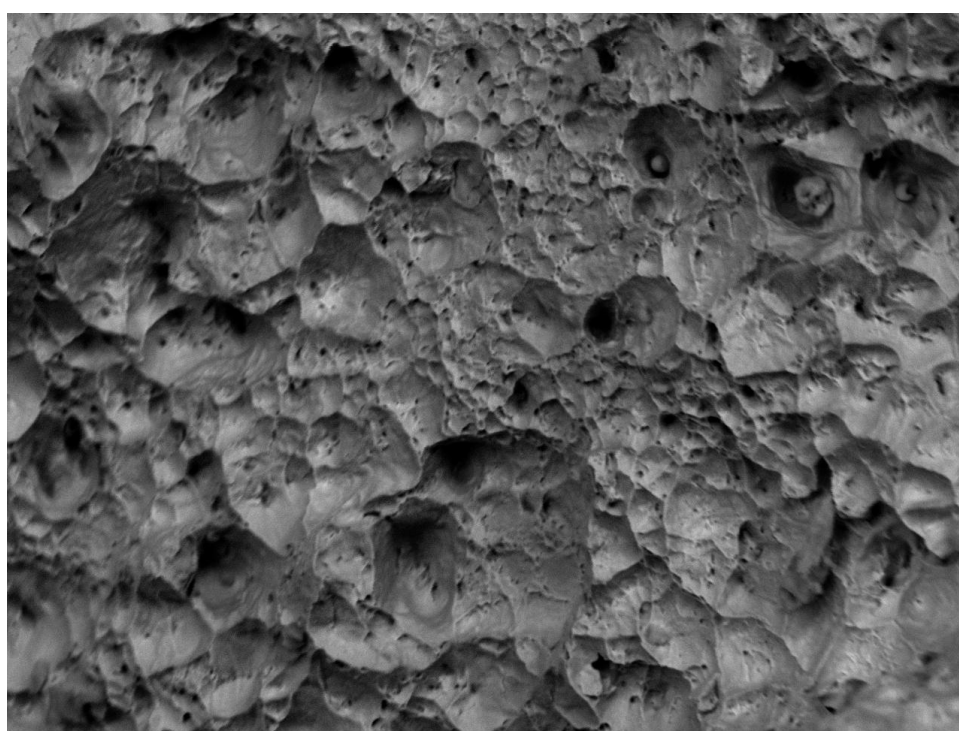
2016-02-15

A SD11.2 x1.5k 50 um

DEMEC \ CTG

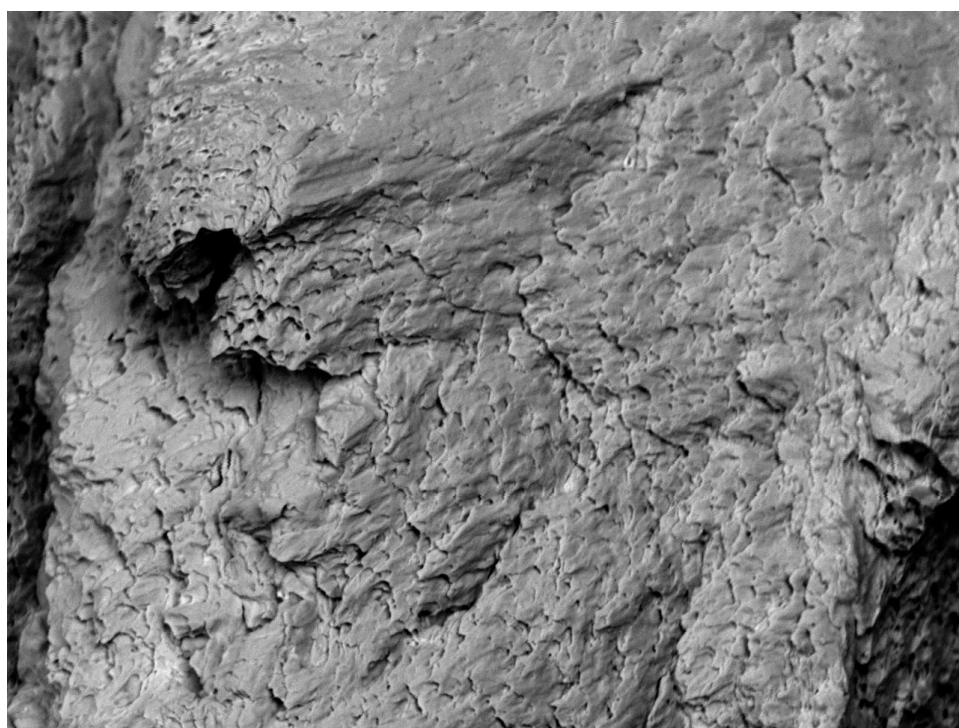
(b)

Figura 4.23 – MEV do Corpo de prova como recebido: Sem solda (a) e com solda (b)



DEMEC \ CTG

(a)



2016-02-15

A SD9.2 x1.5k 50 um

DEMEC \ CTG

(b)

Figura 4.24 – MEV da fratura do corpo de prova exposto à corrosão. (a) sem solda e (b) com solda

Tanto no material sem solda, como recebido, mostrado na Figura 4.23(a), quanto no material sem solda após expostos nos sistemas, mostrado na Figura 4.24(a), pode-se observar a formação de coalescência de microcavidades (dimples) esféricas característico de fratura dúctil. É possível que tenha havido uma combinação de fratura por cisalhamento e ruptura por rasgamento, devido à presença de dimples arredondados e alongados característicos de rasgamento trativo (XUE, 2011).

Nos corpos de prova com solda como recebido, mostrado na Figura 23(b) ou após expostos aos sistemas, mostrado na Figura 24(b), foi observado aspectos de fratura frágil em todas as condições de estudo. É possível verificar aspectos de clivagens na superfície de fratura. Anderson (1995) define a fratura por clivagem como a propagação rápida de uma trinca ao longo de um plano cristalográfico específico. Segundo o autor, a clivagem pode ser frágil, porém ela pode ser precedida por uma ampla escala de fluxo plástico e crescimento dúctil da trinca.

4.8 Resultados dos Ensaios de Impacto Charpy

Na Figura 4.25 é apresentado o gráfico da energia absorvida por unidade de área nos ensaios de impacto. Mesmo com uma carga de 500 J os corpos de prova não se romperam, revelando que o material mostrou-se dúctil nas condições estudadas.

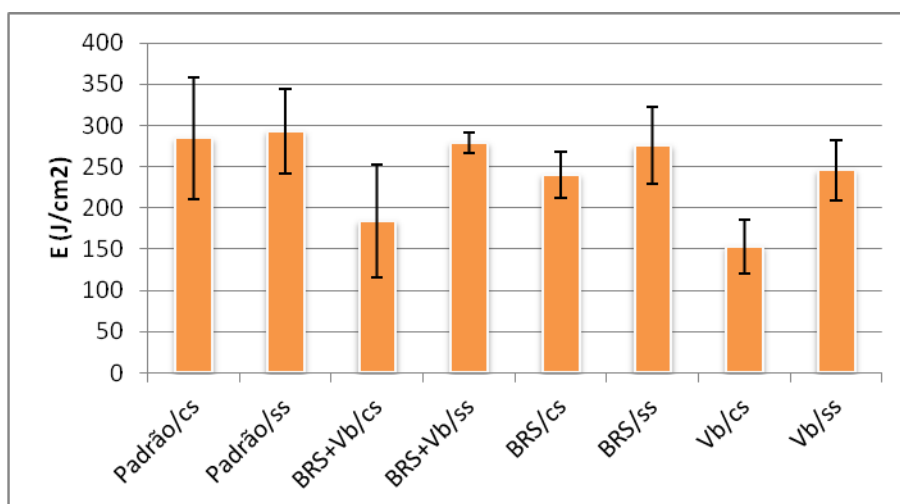


Figura 4.25 – Representação gráfica da energia absorvida por unidade de área dos corpos de prova como recebidos e após 104 dias de imersão nos sistema bióticos

É observada uma queda na absorção de energia nos corpos de prova com solda após exposição nos sistemas, sendo mais acentuada esta queda no corpo de prova exposto ao

sistema Vb. O procedimento de soldagem envolvido na produção e junção de tubos e equipamentos pode modificar a microestrutura do metal de base, na região da junta de solda e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, podendo tornar essa região mais susceptível a danos por corrosão (ALI, 2014).

A Figura 4.26 mostra a morfologia da fratura. Em corpos de prova, sem solda, apresentados nas Figuras 4.26(a e c), observa-se a presença de microcavidades (dimples), com grandes diâmetros. Isso se deve ao coalescimento de microcavidades o que é característica de fratura dúctil. É possível ter havido uma combinação de fratura por cisalhamento e ruptura por rasgamento, devido à presença de dimples arredondados e alongados característicos de rasgamento trativo (XUE, 2011).

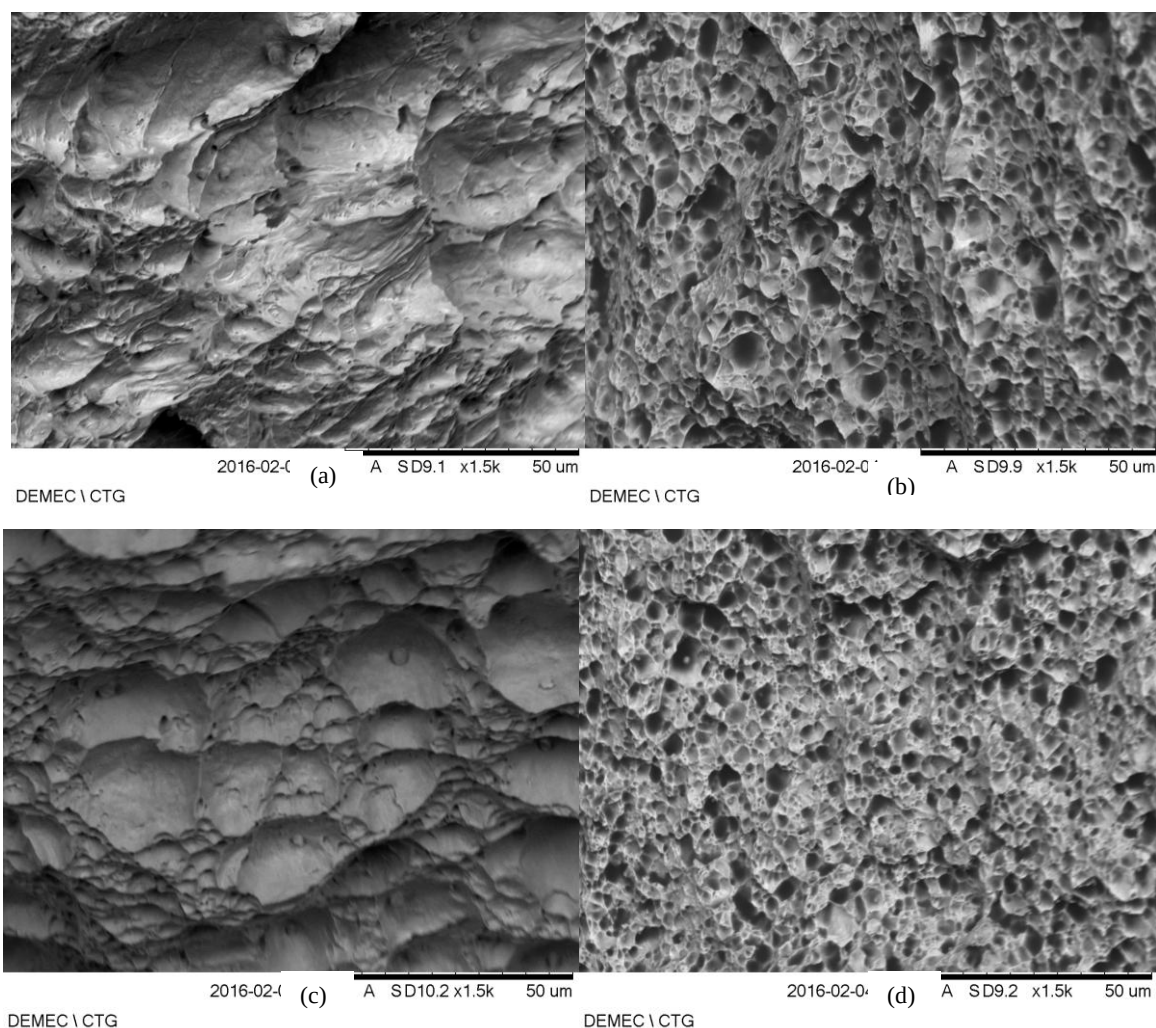


Figura 4.26 - MEV das superfícies das fraturas do ensaio de impacto dos corpos de prova como recebido, sem solda (a); como recebido, com solda (b) após processo de corrosão, sem solda (c); após processo de corrosão, com solda (d).

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

- O método de cultivo dos micro-organismos mostrou-se adequado ao seu crescimento;
- O *Vibrio alginolyticus* pode ser encontrado em culturas positivas de BRS a partir de inóculo de água do mar em Postgate E;
- As BRS apresentaram maior adesão à superfície quando em consórcio com o *Vibrio alginolyticus* do que isoladamente;
- A solda não interferiu na adesão dos micro-organismos à superfície dos cupons;
- Dentre os sistemas bióticos, a taxa de corrosão foi mais acentuada no sistema contendo o *Vibrio alginolyticus* isoladamente;
- O sistema abiótico apresentou as maiores taxas, porém com o passar do tempo, apresentou características passivantes;
- Os sistemas bióticos apresentaram inicialmente características passivantes, porém com biofilmes mais maduros, o processo corrosivo foi acelerado.
- A solda provocou uma redução na ductilidade do aço X80 em estudo;
- A presença da BRS, isoladamente ou em consórcio com o *Vibrio alginolyticus*, não interferiu nas propriedades mecânicas do aço X80, nas condições de estudo.
- Em sistema contendo apenas o *Vibrio alginolyticus* houve uma queda na absorção de energia pelos corpos de prova com solda no ensaio Charpy.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

As conclusões aqui apresentadas podem ser enriquecidas com a inclusão de novos parâmetros tais como:

- Avaliação em sistema dinâmico;
- Quantificação de H₂S produzido pelas BRS;
- Monitoramento do pH ao longo do experimento;
- Variar a concentração de micro-organismos;
- Realizar a contagem de pites de corrosão.

6 REFERÊNCIAS

ALABBAS, F. M., WILLIAMSON, C.b, BHOLA S. M., SPEAR, J. R., OLSON, D. L., MISHRA, B. , KAKPOVBIA, A.E.. **Influence of sulfate reducing bacterial biofilm on corrosion behavior of low-alloy, high-strength steel (API-5L X80)**. International Biodeterioration & Biodegradation 78 (2013) 34 – 42.

ANDERSON, T.L. **Fracture mechanics: fundamentals and applications**. 2.ed. CRC Press, 1995. 688p.

ALI, I. A., FARZAM , M., GOLOZAR, M. A., DANAEI, I. **The effect of repeated repair welding on mechanical and corrosion properties of stainless steel 316L**. Materials and Design 54 (2014) 331–341.

API 1104: **Welding of Pipelines and Related Facilities**. Washington, 20nd ed. July 2007, p. 73.

API 5L: **Specification for Line Pipe**. Washington, 42nd ed., p. 153. October 2010.

ASTM A370 - **Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of steel Products**, 2011.

ASTM E8M. **Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials**. USA: American Society for Testing and Materials, 2004.

ASTM E 23, “ **Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials**”, 2007. P.28.

ASTM Standard G1-03, in: **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003, p. 02.

ASTM E- 384, “**Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials**”, 2005.

BETOVA, I., BOJINOV, M., HYÖKYVIRTA, O., SAARIO, T. **Effect of sulphide on the corrosion behaviour of AISI 316L stainless steel and its constituent elements in simulated Kraft digester conditions**. Corros. Sci. 52 (2010) 1499–1507.

BOCKEMUHL, J , TRIEMER, A. **Ecology and Epidemiology of *Vibrio parahaemolyticus* on the Coast of Togo**. *Bulletin of the World Health Organization*, v. 51, n. 4, p. 353-360, 1974.

BUENO, A. H. S.; PONCIANO, J.A.C. **Plano de gerenciamento de integridade de dutos contra corrosão**. *Corrosão e Proteção*, v. 5, n. 22-3, p. 23-8, jul/ago. 2008.

CARY, H.B. **Modern Welding Technology**, Pretice-Hall, 1979, pp. 487-489.

CEPE - **Companhia Editora de Pernambuco**. Disponível em: <WWW.cepe.com.br> acesso em: 15/03/2016.

CHAN, K.-Y, WOO, ML, LAM, L.Y, FRENCH, GL. ***Vibrioparahaemolyticus and other Halophilic Vibrios Associated with Seafood in Hong Kong.*** *Journal of Applied Bacteriology*, v. 66, n. 1, p. 57-64, 1989.

CHAVEZ Jr, L. A. G.; JÓIA, C. J. B. M.; MATTOS, O. R. **Técnicas Eletroquímicas e respectivos parâmetros que viabilizem a monitoração da integridade de equipamentos utilizados no refino de petróleo.** 6ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos – COTEQ. Salvador, 2002.

CHEN, Y., TANG, Q., SENKO, J. M., CHENG, G., NEWBY, B., CASTANEDA, H., JU, L. K. **Long-term survival of *Desulfovibrio vulgaris* on carbon steel and associated pitting corrosion.** *Corrosion Science* 90 (2015) p.89–100.

CHEN, Y., HOWDYSHELL, R. S. HOWDYSHELL, L.-K. JU. **Characterizing pitting corrosion caused by a long-term starving sulfate-reducing bacterium surviving on carbon steel and effects of surface roughness.** *Corrosion* 70 (2014) 767–780.

CHENG S., TIAN J., CHEN S., LEI Y., CHANG X., LIU T., YIN Y. **Microbially influenced corrosion of stainless steel by marine bacterium *Vibrio natriegens*:** *Corrosion behavior Materials Science and Engineering C* 29 (2009) 751–755.

CHIAVERINI, V., **Aços e ferros fundidos.** 7. Ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração (ABN), 2012. p600.

COSTERTON, J.W. et al. **Bacterial biofilms in nature and disease.** *Annual Reviews of Microbiolog*, v.41, p. 435-464, 1986.

CRUZ, C. M., MORILLA, J. C. UNISANTA - Science and Technology, p. 20 - 24, Vol. 1, No 1, 2012 Página 21

DANTAS E. **Geração de vapor e água de refrigeração, falhas – tratamentos – limpeza química.** Rio de Janeiro: Ecolab, 1988. 305p.

DHILLON A., TESKE UM, DILLON J. , STAHL DA. **Molecular characterization of sulfate-reducing bacteria in the Guaymas Basin.** *Appl Environ Microbiol.* 2003 May; 69(5):2765-72.

DOWLING, N.E., GUEZENNEC, J., LEMOINE, M.L., TUNLID, A., WHITE, D.C., *Corrosion* 44 (1988) 869.

EDSTROM. **The Key to Understanding and Controlling Bacterial Growth in Automated Animal Drinking Water Systems.** Disponível em:
<www.edstrom.com/file.aspx?DocumentId=21> Acesso em 15 de janeiro de 2016.

ENNING D., VENZLAFF H., J. GARRELF, H.T. DINH, V. MEYER, K. MAYRHOFFER, A.W. HASSEL, M. Stratmann, and F. **Widdel, Marine Sulfate-**

Reducing Bacteria Cause Serious Corrosion of Iron Under Electroconductive Biogenic Mineral Crust, Environ. Microbiol., 2012, 14(7), p 1772–1787

ESAB, **Apostila de Metalurgia da Soldagem**, 2005

FERNANDES, P. E. A. **Avaliação da Tenacidade à fratura na Zona Afetada pelo Calor (ZAC) do Aço API 5L X80 Soldados pelos Processos SMAW e FCAW**. São Paulo, 2011. 110p. Tese de Doutorado (Engenharia Naval e Oceânica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

FERRIS, F. G. **Metal Interactions with Microbial Biofilms in Acidic and Neutral pH Environments**. Appl Microbiol., v. 55, p. 1249-1257. 1989.

FLINT, S. H., BROOKS, J. D., BREMER, P.; **Properties of the Stainless steel Substrate, Influencing the adhesion of Thermo-resistant streptococci**. Jornal of Food Engineering, v. 43, p. 235-242, 2000.

FORTES, C.; ARAÚJO, W. **Arames Tubulares OK, Brasil, Assistência Técnica Consumíveis** – Desenvolvimento e Pesquisa – ESAB Br, p. 46. Maio 2004.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; Echevarria, A. **A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos**. Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (2), 293-309. Data de publicação na Web: 20 de dezembro de 2013).

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 2012

GRAY, J.M. **Recent Developments in Plate and Linepipe Steels**. In: SinoBrazilian Symposium: Niobium in Steels and Alloys. Proceedings. CBMM. Beijing, 1999, 15-62.

GU, T., **New understandings of biocorrosion mechanisms and their classifications**, J. Microb. Biochem. Technol. 4 (2012) iii–vi.

GUEDES, M. **Avaliação da fragilização pelo hidrogênio em juntas soldadas de um aço carbono-manganês**. 1997. 93 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1997.

HARRISON JR., A.P. **Microbial succession and mineral leaching in a artificial coal spoil**. Applied and Environmental Microbiology, v.131, p.68-76, 1982.

IBRAHIM, R. C. **Introdução à Mecânica da Fratura** (2006). Escola Politécnica – Universidade de São Paulo

JAVAHERDASHTI, R., 2008. **Microbiologically Influenced Corrosion: An Engineering Insight**. Springer-Verlag, London, UK, pp. 29 e 66.

JAVED M.A., STODDART P.R., PALOMBO E.A., MCARTHUR S.L., WADE S.A., **Inhibition or acceleration: bacterial test media can determine the course of microbiologically influenced corrosion**. Corros. Sci. 86 (2014) 149–158.

JIN, T.Y., LIU, Z.Y., CHENG, Y.F., 2010. **Effect of non-metallic inclusions on hydrogeninduced cracking of API5L X100 steel.** International Journal of Hydrogen Energy 35, 8014e8021.

JOHNSON, H.C., BAROSS, JA, LISTON, J. ***Vibrio parahaemolyticus* and its Importance in Seafood Hygiene.** *Journal of the American Veterinary Medical Association.* v.159, n.11, p.1470-1473, 1971.

JOHNSTON, S.L., VOORDOUW, G. **Sulfate-reducing bacteria lower sulfur-mediated pitting corrosion under conditions of oxygen ingress,** *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 9183–9190. [12-17].

KAKSONEN A. H., HEIDERSBACH, K. **Effect of oxygen and biofilms on crevice corrosion of UNS S31803 and UNS N08825 in natural seawater.** *Corrosion Science* 67 (2013) 242–255.

KONG De-jun, WU Yong-zhong, LONG Dan. **Stress Corrosion of X80 Pipeline Steel Welded Joints by Slow Strain Test in NACE H₂S Solutions.** *JOURNAL OF IRON AND STEEL RESEARCH, INTERNATIONAL.* 2013, 20(1): 40-46.

LASEBIKAN, B. A.; AKISANYA, A. R.; DEANS, W. F.; MACPHEE, D. E. **The effect of hydrogen sulphide on ammonium bisulphite when used as an oxygen scavenger in aqueous solutions.** *Corrosion Science* 2011.

LI, X., WANG , H., HU, C., YANG, M., HU, H., NIU, J. **Characteristics of biofilms and iron corrosion scales with ground and surface waters in drinking water distribution systems.** *Corrosion Science* 90 (2015) 331–339.

LIAMLEAM, W.; ANNACHHATRE, A. P. **Electron donors for biological sulfate reduction.** *Biotechnology Advances*, v. 25, n. 5, p. 452-463, 2007.

LIU, S. **Critical Concerns of Welding Hight Strenght Steel Pipes: X80 and Beyond, Application And evaluation of Hight-Grade Linepipes in Hostile Enviromentes.** *Pipe Dreamer's Conferece*, Yokohoma, Japan, November 2002, p.27

LIU X-F, CAO Y, ZHANG H-L, CHEN Y-J, HU C-J. 2015. **Complete genome sequence of *Vibrio alginolyticus* ATCC 17749T.** *Genome Announc* 3(1):e01500-14. doi:10.1128/genomeA.01500-14. Copyright.

LIU , H., YU,T., LIU, Y. **Sulfate reducing bacteria and their activities in oil sands process-affected water biofilm.** *Science of the Total Environment* 536 (2015) 116–122.

MACHADO, J. P. S. E.; SILVA, C. C.; GOMES, R. F.; MARTINS, S. C. S.; MELO, V. M. M.; SANT'ANA, H. B. e SOBRAL – SANTIAGO, A. V. C. **Avaliação da Corrosão Microbiológica no Aço Inoxidável AISI 444 por Micro-organismos Presentes em Amostras de Petróleo.** *Revista Matéria*, v. 10, n. 2, p. 258 – 264, 2005.

MACHUCA L.L., BAILEY S.I., GUBNER R., WATKIN E.L.J., GINIGE M.P., KAKSONEN A.H., HEIDERSBACH K. **Effect of oxygen and biofilms on crevice**

corrosion of UNS S31803 and UNS N08825 in natural seawater. Corrosion Science Volume 67, February 2013, Pages 242–255.

MARTINS, J. I. F. P. **A corrosão: a outra perspectiva de abordagem.** Corrosão e Proteção de Materiais 2012, 31, 59.).

MARTINS, M. et., al. **Sulfate-reducing bacteria as new microorganisms for biological hydrogen production** . international journal of hydrogen energy. 38 (2013) 2294 – 2301.

MODENESI, P. J. **Soldabilidade dos aços transformáveis.** Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minerais. Belo Horizonte, Março de 2012.

MOHANDAS T. MADHUSUDHAN REDDY G., B. SATISH KUMAR. **Heat-affected zone softening in high strength low-alloy steels.** Journal of Material Proc. Tech, Holland, v.88, n.1-3, p.284-294, 1999.

MORI, K., TSURUMARU, H., HARAYAMA, S. **Iron corrosion activity of anaerobic hydrogen-consuming microorganisms isolated from oil facilities.** J. Biosci. Bioeng. 110 (2010) 426–430.

MUSTAPHA, S., MOULAY, MUSTAPHA, E. M., NOZHA, C. **Vibrio Alginolyticus: An Emerging Pathogen of Foodborne Diseases.** International Journal of Science and Technology Volume 2 No. 4, April, 2013.

MUYER, G., STAMS, A. J. M. **The ecology and biotechnology of sulphatereducing bacteria.** Nature, 2008.

NACE RP-01-69- Recommended Prattice “**Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems**” National Association of Corrosion Engineers. Julho, 2002.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. NACE-RP-07-75: **preparation, installation, analysis, and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations.** Houston, 2005. 19 p.

NEWTON, A., KENDALL, M., VUGIA, DJ., HENAO, OL., MAHON, BE. 2012. Increasing crossmark January/February 2015 Volume 3 Issue 1 e01500-14 Genome Announcements genomea.asm.org 1 rates of vibriosis in the United States, 1996 –2010: review of surveillance data from 2 systems. Clin Infect Dis 54(Suppl 5):S391–S395.

NIAKAN, H., NAJAFIZADEH, A. Mater. Sci. Eng. A. 2010; 527 (21): 5410-5414.

NOBLE, D.N. "**Understanding and preventing corrosion in welded joints**", Welding & Metal Fabrication, 59, (6), 1991, pp. 293-298..

PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, N. L.; SOUSA, R. M. F.; PIMENTA, G. S.; MARQUES, L. B. S. **Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review.** Corrosion Science, 2012.

PANOSSIAN, Z. **Manual de Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**, 1993.

PELCZAR Jr. J. M.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. 2.ed. São Paulo: Makron Books, 1996. v.I.

PENG QI A,B, DUNZHANG A,N, YIWANA TALANTA. **A novel sulfate-reducing bacteria detection method based on inhibition of cysteine protease activity**. 129(2014)270–275.

PILLAY C., LIN J. **The impact of additional nitrates in mild steel corrosion in a seawater/sediment system**. Corros. Sci. 80 (2014) 416–426.

POSTGATE, J. R. **The sulphate-reducing bacteria**. 2. ed. Cambridge: University Press, 1984. 209 p. R.F. Jack, D.B. Ringelberg, D.C. White, Corros. Sci. 33 (1992).

REIS, M. I. P.; DA SILVA, F. C.; ROMEIRO, G. A.; ROCHA, A. A.; FERREIRA, V. F. **Deposição mineral em superfícies: problemas e oportunidades na indústria do petróleo**. Revista Virtual de Química 2011, 3, 2. [Link]

ROMERO, M. F.; RINCÓN, O. T.; SANZ, M.; RINCÓN, L. B.; OCANDO, CAMPOS, W.; BRACHO, M. **Evaluation of Cathodic Protection in presence of Sulfate Reducing Bacteria mixed cultures**” CORROSION/08. Houston, TX: NACE, 2008.

ROSSINI N. S. Dassisti M., K.Y. Benyounis b, A.G. Olabi. **Methods of measuring residual stresses in components**. Materials and Design 35 (2012) 572–588.

SAKAZAKI, R , GOMEZ, CL Sebal, M. **Taxonomical Studies of the Socalled NAG Vibrios**. Japanese Journal of Med1cal Science and Biology, v 20, p. 265-280, 1967.

SANTEGOEDS C. M.; FERDELMAN, T. G.; MUYZER, G.; DE BEER, D. **Structural and functional dynamics of sulfate-reducing populations in bacterial biofilms**. Applied and Environmental Microbiology, v. 64, n. 10, p. 3731 – 3739, 1998.

SHENG, X.; TING, Y.P.; PEHKONEN, S. O. **The influence of ionic strength, nutrients and pH bacterial adhesion to metals**. Jornal of Colloid and Interface Science, v. 321, p. 256 – 264, 2008.

SHERRY A., GRAY N.D., DITCHFIELD A.K., AITKEN C.M., JONES D.M., RÖLING W.F.M., HALLMANN C., LARTER S.R. , BOWLER B.F.J. , HEAD I.M. **Anaerobic biodegradation of crude oil under sulphate-reducing conditions leads to only**. **International Biodeterioration & Biodegradation** 81 (2013) 105 e 113.

SILVA, A. G.S.G ; PONTE, H. A. ; PASHCHUK, A. ; MARINO, C. E. B. **The sduty of Electrochemical Behavior of the Nb/Nb2O5 System for Hydrogen Sensor**. EUROMAT 2007, 2007.

SOEIRO JR, J. C.; ROCHA, D. B.; BRANDI, S. D. Uma breve revisão histórica do desenvolvimento da soldagem dos aços API para tubulações. **Revista Soldagem & Inspeção**, v. 18, n. 2, p. 2-10, jun 2013.

TONINI, H. KAMINSKI, P. E.; COSTA, P. 2008. **Relationship of Brazil nut seed yield to Crow morphometrics and competition indexes**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, 43(11): 1509 – 1516 (in Portuguese, with abstract in English).

TORRES, E. S. **Potencialidade de PIGs na Remoção de Biofilmes Formados em Dutos**. Tese de Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

VENZLAFF, H.; ENNING, D. ; SRINIVASAN, J.; MAYRHOFE, KARL J.J. ; WALTER, A. H.; WIDDEL, F.; STRATMANN, M. **Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria**. Corrosion Science 66 (2013) 88–96.

VIDELA, H. A. **Biotecnologia: Corrosão Microbiológica**, Volume 4, São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1981.

VIDELA, H. A., GAYLARDE, C. C. **Localised Corrosion Induced by a Marine Whjo**. International Biodeterioration 23 (1987) 91-104.

VIDELA. H.A. & HERRERA, L.K. **Microbiologically influenced corrosion: looking to the future**. International Microbiology 8:169- 180, 2005.11.

WANG, Yong-xing, ZHAO Wei-min, HUA Ai, et al. **Effects of Strain on the Corrosion Behaviour of X80 Steel**. Corrosion Science, 2011, 53 (9) : 2761.

XUE H B, CHENG Y F. **Characterization of Inclusions of X80 Pipeline Steel and Its Correlation With Hydrogen-Induced Cracking**. Corrosion Science, 2011, 53(4): 1201.

YUAN, S., LIANG , B.,V, Y., PEHKONEN , S.O. **Surface chemistry and corrosion behaviour of 304 stainless steel in simulated seawater containing inorganic sulphide and sulphate-reducing bacteria**. Corrosion Science 74 (2013) 353–366).

ZARASVAND, K. A.L., RAI,V. R. **Microorganisms: Induction and inhibition of corrosion in metals*** International Biodeterioration & Biodegradation 87 (2014) 66e74.

ZHANG, X.Y., GAO, H. L., BI, Z.Y.U.E, et al. **Effects of Welding Heat Input on Microstructure and Properties of Welding Seam in X80 Grade Welded Pipe [J]** . Journal of Materials Engineering, 2010, 54(9): 66.