



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DIANA MAGALHÃES FRAZÃO

**ESTUDO DO REVESTIMENTO DE ÓXIDO DE NIÓBIO VIA ASPERSÃO
TÉRMICA COMO ALTERNATIVA DE PROTEÇÃO À CORROSÃO E
BIOCORROSÃO EM SUBSTRATO DE AÇO CARBONO EXPOSTO A UM
SISTEMA BIFÁSICO COM ÓLEO DIESEL/ÁGUA DO MAR**

Recife

2022

DIANA MAGALHÃES FRAZÃO

**ESTUDO DO REVESTIMENTO DE ÓXIDO DE NIÓBIO VIA ASPERSÃO
TÉRMICA COMO ALTERNATIVA DE PROTEÇÃO À CORROSÃO E
BIOCORROSÃO EM SUBSTRATO DE AÇO CARBONO EXPOSTO A UM
SISTEMA BIFÁSICO COM ÓLEO DIESEL/ÁGUA DO MAR**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho.

Coorientadora: Dra. Ivanilda Ramos de Melo.

Recife

2022

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz CRB-4 / 2222

- F848e Frazão, Diana Magalhães.
Estudo do revestimento de óxido de nióbio via aspersão térmica como alternativa de proteção à corrosão e biocorrosão em substrato de aço carbono exposto a um sistema bifásico com óleo diesel / água do mar / Diana Magalhães Frazão. 2022.
154 f: figs., tabs., abrev. e siglas.
- Orientador: Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho.
Coorientadora: Dra. Ivanilda Ramos de Melo.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Recife, 2022.
Inclui referências.
1. Engenharia mecânica. 2. Corrosão. 3. Biocorrosão. 4. Revestimento de óxido de nióbio. 5. Aço carbono A36. I. Urtiga Filho, Severino Leopoldino (Orientador). II. Melo, Ivanilda Ramos de (Coorientadora). III. Título.
- UFPE
- 621 CDD (22. ed.) BCTG / 2022 - 416

DIANA MAGALHÃES FRAZÃO

**ESTUDO DO REVESTIMENTO DE ÓXIDO DE NIÓBIO VIA ASPERSÃO
TÉRMICA COMO ALTERNATIVA DE PROTEÇÃO À CORROSÃO E
BIOCORROSÃO EM SUBSTRATO DE AÇO CARBONO EXPOSTO A UM
SISTEMA BIFÁSICO COM ÓLEO DIESEL/ÁGUA DO MAR**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Aprovada em: 30 / 08 / 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Magda Rosângela Santos Vieira
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Sara Horácio de Oliveira Maciel
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esta tese à memória de meu grande pai, José Frazão, que sempre me incentivou a jamais desistir. À minha mãe, Tika, como forma de gratidão a sua nobreza em me colocar no mundo e dar todo respaldo para a minha trajetória. À minha querida filha Ágatha, embora criança, ensinou-me a ter discernimento e paciência para seguir nesta jornada. E a Carlos Dias, esposo, companheiro e amigo, que nunca desistiu de estar ao meu lado, mesmo diante de todos os percalços de uma vida de doutorado.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por sempre manter a luz acesa no fim do túnel, iluminando a minha caminhada e me conduzindo sempre pelo caminho do bem.

Aos meus pais, José Frazão e Francisca Ferraz de Medeiros, que plantaram em mim a memória de ensinamentos que irão me guiar por toda a vida.

À minha filha, Ágatha Frazão, por manter viva a esperança de que cada dia será melhor que o outro.

Ao meu esposo Carlos Dias, sempre pelo amor, dedicação, paciência, ensinamentos e sabedoria.

À minha base familiar, que sempre me deu discernimento para saber o quanto sou feliz, mantendo-me firme em minha jornada.

Às minhas amigas Jeane, Jesuane e Fernanda, que mesmo com todas as suas dificuldades sempre me ajudaram, zelando pelo bem mais precioso, minha filha.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, pelos ensinamentos e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Severino Urtiga, pela orientação, aprendizado e experiência adquiridos em seus laboratórios COMPOLAB-LBC/LITPEG e INTM.

À Dra. Ivanilda Ramos, pela orientação, paciência, companheirismo, amizade e apoio intelectual prestado ao longo deste trabalho.

À Prof. Dra. Magda Vieira, pela orientação e contribuições oferecidas ao desenvolvimento do trabalho.

À Prof. Dra. Sara, que me ajudou com seus contatos, ao Prof. Dr. Rogério, pela disponibilidade e ensinamentos, ao Prof. Dr. Ladimir Carvalho e à Galvanisa Ltda, pelo apoio à pesquisa com a doação de materiais.

Aos companheiros de trabalho, Larissa, Mycael, Paulo, Vanessa, Nicolás, Maria Isabel, Rafael, Natália, Camila, Edkarlla e Ivana, pela ajuda, paciência e boas gargalhadas que demos juntos. E à Pulkra, por ter me incentivado desde o mestrado.

Aos técnicos, Walter, Rubens e principalmente Janaína, que contribuíram com seus conhecimentos para o desenvolvimento deste projeto.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco – FACEPE, pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal de Pernambuco, por colaborar com a ampliação dos meus conhecimentos.

A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido e não na vitória propriamente dita (GANDHI; MAHATMA, 1948).

RESUMO

Nas indústrias petrolífera e naval há uma grande preocupação com os processos de corrosão e biocorrosão, por se tratar de um ambiente rico em cloretos, com ação de compostos sulfurosos na composição do petróleo e seus derivados. A utilização de revestimentos à base de nióbio por aspensão térmica, para aplicação em presença de fluidos corrosivos vem surgindo como alternativa de proteção. O pentóxido de nióbio possui características que proporcionam aplicações em revestimentos para proteção contra a corrosão. Poucos são os estudos sobre as características de revestimentos de pentóxido de nióbio aplicados por aspensão térmica para proteção de substratos metálicos. No entanto, o Brasil é o detentor das duas maiores reservas mundiais do minério de nióbio com interesse no desenvolvimento de novas aplicações. Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo realizar o estudo do revestimento de óxido de nióbio via aspensão térmica como alternativa de proteção à corrosão e biocorrosão em substrato de aço carbono ASTM A36 exposto a um sistema bifásico com óleo diesel S10/água do mar, durante 120 dias. Inicialmente, foi avaliado o comportamento de resistência à corrosão do aço carbono e a corrosividade do sistema bifásico associado ao processo de biodegradação da fase oleosa através de testes eletroquímicos de potencial de circuito aberto (OCP), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e polarização linear (LP). Posteriormente, foi avaliado o processo de biodegradação e a agressividade do meio através das análises físico-químicas no óleo diesel e na água do mar. Também foi realizada a quantificação dos micro-organismos planctônicos em água do mar. A eficiência antiaderente dos micro-organismos e anticorrosiva do revestimento foi avaliada através da quantificação dos micro-organismos sésseis nos biofilmes e foram realizados ensaios de perda de massa, MEV, topografia e rugosidade através do microscópio confocal laser. Os resultados indicaram que a presença de água no sistema contendo óleo diesel é um agravante que promove a biodegradação do combustível e, conseqüentemente, agrava o processo de corrosão na superfície do aço. As análises morfológicas mostraram a presença de microcavidades e deposição de uma camada não homogênea de produtos de corrosão e biofilme na superfície do revestimento, que apresentou corrosividade baixa comparado ao aço sem revestimento. Este resultado mostrou que o óxido de nióbio minimizou os processos corrosivos no substrato, mas não impediu a adesão dos micro-organismos.

Palavras-chave: corrosão; biocorrosão; revestimento de óxido de nióbio; aço carbono A36.

ABSTRACT

In the oil and naval industries, there is a great concern with the processes of corrosion and biocorrosion, because it is an environment rich in chlorides, with the action of sulfur compounds in the composition of petroleum and its derivatives. The use of niobium-based coatings by thermal spray for application in the presence of corrosive fluids has emerged as an alternative for protection. Niobium pentoxide has characteristics that provide applications in coatings for corrosion protection. There are few studies on the characteristics of niobium pentoxide coatings applied by thermal spray to protect metallic substrates. However, Brazil is the holder of the two largest world reserves of niobium ore with interest in the development of new applications. Thus, the present work aims to study the niobium oxide coating via thermal spray as an alternative to corrosion and biocorrosion protection on ASTM A36 carbon steel substrate exposed to a biphasic system with diesel oil S10/seawater, for 120 days. Initially, the corrosion resistance behavior of carbon steel and the corrosivity of the two-phase system associated with the process of biodegradation of the oil phase were evaluated through electrochemical tests of open circuit potential (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear polarization (LP). Subsequently, the biodegradation process and the aggressiveness of the medium were evaluated through physicochemical analyzes in diesel oil and sea water. The quantification of planktonic microorganisms in seawater was also performed. The anti-adherent and anti-corrosion efficiency of the microorganisms of the coating was evaluated through the quantification of the sessile microorganisms in the biofilms and tests of mass loss, SEM, topography and roughness were carried out through the laser confocal microscope. The results indicated that the presence of water in the system containing diesel oil is an aggravating factor that promotes the biodegradation of the fuel and, consequently, worsens the corrosion process on the steel surface. The morphological analyzes showed the presence of micro cavities and deposition of an inhomogeneous layer of corrosion products and biofilm on the surface of the coating, which showed low corrosivity compared to uncoated steel. This result showed that niobium oxide minimized the corrosive processes on the substrate but did not prevent the adhesion of microorganisms.

Keywords: corrosion; biocorrosion; niobium oxide coating; A36 carbon steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Aplicação de revestimento por aspersão térmica.	24
Figura 2 -	Estrutura lamelar de um revestimento aspergido.	25
Figura 3 -	Tipos de porosidade que podem estar presentes no revestimento aspergido termicamente.	26
Figura 4 -	Diagrama de fases nióbio/oxigênio (Nb-O).	29
Figura 5 -	Diagrama de equilíbrio potencial/pH para o sistema Nb/H ₂ O, 25°C.	30
Figura 6 -	Esquema do processo de corrosão na superfície do ferro.	35
Figura 7 -	Diagrama de Pourbaix para o ferro: equilíbrio potencial-pH para o sistema Fe-H ₂ O a 25°C.	38
Figura 8 -	Processo de biocorrosão promovido por alguns tipos de bactérias corrosivas (a, b, c, d, e).	46
Figura 9 -	Fluxograma geral da metodologia adotada.	55
Figura 10 -	(a) Corpo de prova em aço carbono ASTM A36 usado nos testes eletroquímicos. (b) Diagrama representativo.	56
Figura 11 -	Imagens do reator. (a) Vista superior da tampa. (b) Vista superior do reator. (c) Vista lateral da célula eletroquímica.	58
Figura 12 -	Componentes do sistema bifásico óleo diesel S10/solução salina de NaCl (3.5% p/v).	59
Figura 13 -	(a) Imersão dos corpos de prova diretamente em óleo. (b) Célula eletroquímica.	61
Figura 14 -	Corpos de prova em aço carbono ASTM A36 usinados. (a) Revestido com óxido de nióbio. (b) Sem revestimento.	63
Figura 15 -	Reatores contendo corpos de prova em aço carbono ASTM A36 revestidos e sem revestimento. (a) Visão geral dos reatores. (b) Detalhes de como os corpos de prova e os fluidos ficaram posicionados.	66
Figura 16 -	(a) Diagramas de Nyquist. (b) Diagramas de Bode Fase e Bode Módulo.	78
Figura 17 -	Evolução da camada de depósitos na superfície do aço carbono ASTM A36 (a, b, c, d, e, f).	80
Figura 18 -	Micrografias de aço carbono ASTM A36. (a) Presença de células bacterianas. (b) Produtos de corrosão. (c) Corrosão localizada.	82

Figura 19 - Valores pontuais dos potenciais de circuito aberto para o aço carbono ASTM A36 imerso em óleo diesel S10 ao longo de 30 dias.....	83
Figura 20 - EIS do aço carbono exposto em diesel S10 contaminado com água salina. (a) Diagramas de Nyquist. (b) Diagramas de Bode Módulo e Bode Fase.....	85
Figura 21 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço carbono ASTM A36.....	88
Figura 22 - Quantificação microbiológica em água do mar. (a) Água em contato com aço revestido. (b) Água em contato com aço sem revestimento.	99
Figura 23 - Quantificação microbiológica nas superfícies do aço, dispostas na base dos reatores. (a) Biofilme aderido ao aço revestido. (b) Biofilme aderido ao aço sem revestimento.....	102
Figura 24 - Quantificação microbiológica nas superfícies do aço, dispostas na interface óleo/água dos reatores. (a) Biofilme aderido ao aço revestido. (b) Biofilme aderido ao aço sem revestimento.....	105
Figura 25 - Taxa de corrosão do aço revestido com óxido de nióbio imerso na base, na interface e no topo do reator.	108
Figura 26 - Taxa de corrosão do aço sem revestimento imerso na base, na interface e no topo do reator.	109
Figura 27 - Micrografias. (a) Pó de Óxido de Nióbio. (b) Espessura do revestimento de Óxido de Nióbio.....	114
Figura 28 - Micrografias padrão do aço carbono ASTM A36. (a) Metal sem revestimento. (b) Metal revestido com óxido de nióbio.....	115
Figura 29 - Micrografias dos corpos de prova revestidos com óxido de nióbio aos 30 dias de imersão.	117
Figura 30 - Micrografias dos corpos de prova sem revestimento aos 30 dias de imersão. .	118
Figura 31 - Micrografias dos corpos de prova revestidos com óxido de nióbio aos 60 dias de imersão.	119
Figura 32 - Micrografias dos corpos de prova sem revestimento aos 60 dias de imersão. .	120
Figura 33 - Micrografias dos corpos de prova revestidos com óxido de nióbio aos 90 dias de imersão.	121
Figura 34 - Micrografias dos corpos de prova sem revestimento aos 90 dias de imersão. .	122
Figura 35 - Micrografias dos corpos de prova revestidos com óxido de nióbio aos 120 dias de imersão.....	123
Figura 36 - Micrografias dos corpos de prova sem revestimento aos 120 dias de imersão.	124

Figura 37 - Topografias dos corpos de prova em aço carbono ASTM A36. (a) Imagem padrão do aço sem revestimento. (b) Imagem padrão do aço revestido.....	128
Figura 38 - Perfis de rugosidade dos corpos de prova em aço carbono ASTM A36. (a) Imagem padrão do aço sem revestimento. (b) Imagem padrão do aço revestido.....	129
Figura 39 - Topografias e perfis de rugosidade dos corpos de prova em aço carbono ASTM A36. (a) Aço sem revestimento aos 60 dias de imersão em água do mar. (b) Aço revestido aos 60 dias de imersão nos voláteis.	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Tipos de porosidade e as respectivas características dos poros.	26
Tabela 2 -	Composição química do aço carbono ASTM A36.....	57
Tabela 3 -	Divisão dos reatores em função de corpos de prova revestidos e sem revestimento, ao longo do tempo de imersão.....	67
Tabela 4 -	Classificação da Corrosividade.	74
Tabela 5 -	Inspeção visual do aspecto e cor para o óleo diesel S10.	90
Tabela 6 -	Análise da cor ASTM do óleo diesel S10.....	91
Tabela 7 -	Teor de biodiesel em óleo diesel S10.	91
Tabela 8 -	Teor de enxofre total no óleo diesel S10.	92
Tabela 9 -	Estabilidade à oxidação em óleo diesel S10.	93
Tabela 10 -	Teor de água em óleo diesel S10.....	94
Tabela 11 -	Resultados físico-químicos da água do mar.....	96
Tabela 12 -	Resultados da classificação de corrosividade para o aço carbono ASTM A36.	109
Tabela 13 -	Valores dos diâmetros e profundidades do processo de corrosão localizada para os corpos de prova sem revestimento.	132
Tabela 14 -	Valores dos diâmetros e profundidades do processo de corrosão localizada para os corpos de prova revestidos.....	133
Tabela 15 -	Rugosidade dos corpos de prova revestidos e sem revestimento. (*)	134

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
AT	Aspersão Térmica
ASTM	<i>American Society of Testing and Materials</i>
BEP	Barril Equivalente de Petróleo
BX	Percentual X de Biodiesel Misturado ao Diesel
B100	Biodiesel Puro
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
CMI	Corrosão Microbiologicamente Induzida
COMPOLAB-LBC	Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural e Laboratório de Biocorrosão e Corrosão
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>
EN	<i>European Standards</i>
EUA	Estados Unidos da América
FACEPE	Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco
FAME	<i>Determination of Fatty Acid Methyl Ester</i>
HVOF	<i>High Velocity OxyFuel Flame</i>
IMO	Organização Marítima Internacional
ITEP	Instituto de Tecnologia de Pernambuco
LAC	Laboratório de Combustíveis
LITPEG	Instituto de Petróleo e Energia
LP	<i>Linear Polarization</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPE	Material Polimérico Extracelular
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>
NBR	Norma Brasileira
NMP	Número Mais Provável
OCP	<i>Open Circuit Potential</i>
PCA	<i>Plate Count Agar</i>
PPM	Partes Por Milhão
PTA	Plasma de Arco Transferido
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
S10	10 mg de Enxofre por kg de Diesel
UFC	Unidade Formadora de Colônias
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
ULSD	<i>Ultra Low Sulfur Diesel</i>
U.S. EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
WBE	<i>Wire Bundle Electrode</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
1.1	OBJETIVOS.....	20
1.1.1	Objetivo Geral.....	20
1.1.2	Objetivos Específicos	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	REVESTIMENTOS.....	22
2.2	ASPERSÃO TÉRMICA	23
2.3	NIÓBIO.....	27
2.4	AÇO CARBONO ASTM A36	31
2.5	CORROSÃO EM MATERIAIS METÁLICOS.....	33
2.5.1	Processo de corrosão em meio aquoso.....	36
2.5.2	Análise do processo corrosivo no Diagrama de Pourbaix	37
2.6	BIOCORROSÃO EM MATERIAIS METÁLICOS	39
2.6.1	Bactérias que promovem a biocorrosão	40
2.6.1.1	Bactérias Produtoras de MPE.....	41
2.6.1.2	Bactérias Produtoras de Ácidos.....	42
2.6.1.3	Bactérias Oxidantes de Enxofre.....	42
2.6.1.4	Bactérias Precipitantes de Ferro	43
2.6.1.5	Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS).....	43
2.7	MÉTODOS PARA COMBATE À CORROSÃO E BIOCORROSÃO EM METAIS.....	46
2.8	BIODEGRADAÇÃO DO ÓLEO DIESEL S10.....	47
2.8.1	Biodiesel e sua utilização em adição ao diesel	51
2.8.2	Estabilidade de armazenamento do biodiesel	52
3	MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1	FASE 1 E FASE 2	55
3.1.1	Corpos de prova para os ensaios eletroquímicos	56
3.1.2	Ensaio eletroquímico.....	57
3.2	FASE 1: ESTUDO DA CORROSÃO EM AÇO CARBONO ASTM A36.....	57
3.2.1	Caracterização Morfológica da Superfície.....	59
3.3	FASE 2: BIODEGRADAÇÃO DO ÓLEO DIESEL S10.....	60

3.4	FASE 3: POTENCIALIDADE DE APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO DE ÓXIDO DE NIÓBIO	61
3.4.1	Preparação dos corpos de prova.....	62
3.4.2	Monitoramento em óleo Diesel S10 e água do mar	64
3.4.3	Montagem dos Reatores.....	64
3.4.4	Processo de Desmontagem dos Reatores	67
3.4.5	Processo de remoção dos fluidos.....	67
3.4.6	Processo de remoção dos corpos de prova	68
3.5	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS NO ÓLEO DIESEL S10	69
3.5.1	Aspecto e Cor	69
3.5.2	Cor ASTM.....	70
3.5.3	Teor de Biodiesel.....	70
3.5.4	Teor de Enxofre Total.....	70
3.5.5	Estabilidade à Oxidação	70
3.5.6	Teor de Água.....	71
3.6	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS NA ÁGUA DO MAR.....	71
3.7	QUANTIFICAÇÃO DOS MICRO-ORGANISMOS PARA ESTUDO DO PROCESSO DE BIOCORROSÃO	71
3.8	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS PROCESSOS DE CORROSÃO E BIOCORROSÃO	73
3.8.1	Ensaio de Perda de Massa para obter a taxa de corrosão.....	74
3.8.2	Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	75
3.8.3	Topografia e Rugosidade através do Microscópio Confocal Laser.....	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1	FASE 1: RESULTADOS DA CORROSÃO EM AÇO ASTM A36.....	77
4.1.1	Desenvolvimento do filme formado na superfície	79
4.1.2	Análise Morfológica da Superfície.....	81
4.2	FASE 2: RESULTADOS DA BIODEGRADAÇÃO EM ÓLEO DIESEL S10	83
4.2.1	Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	83
4.2.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	84
4.2.3	Polarização Linear (LP).....	87
4.3	FASE 3: RESULTADOS DA POTENCIALIDADE DE APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO DE ÓXIDO DE NIÓBIO	89

4.3.1	Análises físico-químicas em óleo diesel S10	89
4.3.1.1	Aspecto e Cor	89
4.3.1.2	Cor ASTM.....	90
4.3.1.3	Teor de Biodiesel.....	91
4.3.1.4	Teor de Enxofre Total	92
4.3.1.5	Estabilidade à Oxidação	93
4.3.1.6	Teor de Água.....	94
4.3.2	Resultados das análises físico-químicas em água do mar	95
4.3.3	Resultados da quantificação dos micro-organismos	98
4.3.3.1	Quantificação dos micro-organismos planctônicos em água do mar.....	98
4.3.3.2	Quantificação dos micro-organismos sésseis no biofilme	101
4.3.4	Morfologia do processo corrosivo	107
4.3.4.1	Taxa de Corrosão.....	108
4.3.4.2	Resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura.....	114
4.3.4.3	Topografia e Rugosidade em Microscópio Confocal Laser	127
4.3.4.3.1	<i>Resultados da Análise de Topografia</i>	127
4.3.4.3.2	<i>Resultados da Análise de Rugosidade</i>	133
5	CONCLUSÃO	138
5.1	PERSPECTIVAS.....	140
	REFERÊNCIAS	141

1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas encontrados nas indústrias petrolíferas e naval são os processos de corrosão e corrosão microbiologicamente induzida (CMI), com destaque para os processos de extração e refino de petróleo, que incluem as etapas de processamento, armazenamento, transporte e distribuição de produtos. Problemas dessa natureza são causados por íons cloretos presentes no ambiente onde estes processos ocorrem e pelo ataque de compostos naftênicos e sulfurosos presentes na composição do petróleo (SONG et al., 2016; SENOCAK et al., 2022).

Esses processos podem causar perdas econômicas diretas, com custos e manutenção, prejuízos ambientais e de segurança operacional, e/ou indiretas, com paralisações causadas através de acidentes, perda de produto e de eficiência das estruturas metálicas (GENTIL, 2011; BELÉM, 2019).

O uso de revestimentos aplicados por aspersão térmica (AT) como proteção anticorrosiva em ambientes “*offshore*”, vem sendo investigado ao longo das duas últimas décadas pela capacidade desses materiais protegerem catodicamente o aço e possuírem resistência mecânica superiores aos sistemas de pintura. O revestimento obtido caracteriza-se pela sua elevada aderência, baixa porosidade e boas propriedades mecânicas (HELLEIS et al. 2018; TABAKOV et al., 2021).

No Brasil estão localizadas as duas maiores reservas de minério de nióbio do mundo. Este metal está entre os materiais estudados como alternativa de revestimento por aspersão térmica, por ser dúctil e de fácil fabricação, que apresenta elevada resistência à sulfurização, resistência mecânica e resistência à corrosão (TUSSOLINI et al., 2014; BELÉM, 2019).

O revestimento com o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), que visa proteção por barreira pode ser uma excelente alternativa para aumentar a vida útil de equipamentos industriais e diminuir custos de reparação ou trocas de componentes degradados. Para tanto, há a necessidade de investigar a camada de Nb_2O_5 , a fim de se obter uma melhor compreensão de como as características desse revestimento influenciam na proteção contra corrosão e biocorrosão de substratos metálicos (BELÉM, 2019).

Geralmente, os metais usados para armazenamento, transporte e distribuição de combustíveis são feitos em aço carbono, que é pouco resistente à corrosão, o que torna essencial o uso de revestimentos na superfície. Este material é amplamente utilizado na engenharia devido ao seu baixo custo e boas propriedades mecânicas (VIANA, 2019).

O aço carbono ASTM A36 é um exemplo de aço utilizado na fabricação de tanques de armazenamento de combustíveis, que são submetidos a frequentes e severos processos de corrosão, principalmente no interior dos tanques. Estes processos ocorrem devido à propensão à oxidação na ausência de um revestimento superficial de proteção, com destaque para os ambientes petrolíferos que são altamente agressivos (VIANA, 2019).

O processo de biocorrosão em ambientes petrolíferos também é um grave problema para este setor industrial. Há uma grande preocupação de engenheiros de processo quanto à biodegradação do combustível, devido à presença de micro-organismos. Esta preocupação está relacionada ao acúmulo de água em uma camada inferior no tanque de armazenamento, que está contribuindo para a degradação do biocombustível e, conseqüentemente, alterando as características do diesel para favorecer a corrosão (KOVÁCS et al., 2015).

Os navios utilizam uma série de tanques para o armazenamento do biocombustível, da mesma forma que ocorre o transporte de diesel por vias marítimas. Para manter a estabilidade do navio, é necessário um sistema projetado, para que o reator seja contrabalanceado com água do mar, para substituir o combustível consumido e compensar a perda de peso do reator, automaticamente. Porém, quando o reator é reabastecido, resíduos de água salgada podem permanecer no fundo do tanque, provocando uma contaminação de combustível e corrosão da superfície do tanque exposta à mistura óleo/água salgada (LEE et al., 2010).

Com a diminuição do teor de enxofre no óleo diesel S10 o combustível se tornou mais sensível à contaminação por micro-organismos, pois reduziu as propriedades bactericidas naturais, sendo agravado com a adição de biodiesel. Essa contaminação microbiana de combustíveis é a causa de graves problemas na qualidade do produto, bem como, da corrosão de estruturas metálicas em contato com os combustíveis (AMBROZIM et al., 2009).

Portanto, o presente estudo é de extrema relevância como uma proposta de investigação das propriedades antiaderente dos micro-organismos e anticorrosivas do revestimento à base de nióbio depositado por aspensão térmica como alternativa de proteção à corrosão e biocorrosão em substrato de aço carbono exposto a um sistema bifásico com óleo diesel/água do mar.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a eficiência antiaderente dos micro-organismos e anticorrosiva do revestimento de óxido de nióbio via aspensão térmica como alternativa de proteção à corrosão e biocorrosão em aço carbono ASTM A36 exposto a um sistema bifásico com óleo diesel S10/água do mar, ao longo de 120 dias.

1.1.2 Objetivos Específicos

O presente trabalho foi desenvolvido de acordo com os seguintes objetivos específicos:

- a) avaliar o comportamento de resistência à corrosão do aço carbono ASTM A36 exposto à imersão em sistema bifásico, contendo diesel S10 e solução salina de NaCl (3,5% p/v), por meio de ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e MEV;
- b) avaliar a agressividade do sistema bifásico associada ao processo de biodegradação da fase oleosa, através de ensaios eletroquímicos de Potencial de Circuito Aberto (OCP), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e Polarização Linear (LP);
- c) investigar o processo de corrosão e biocorrosão em corpos de prova de aço carbono ASTM A36 sem revestimento e revestidos com óxido de nióbio depositado por aspensão térmica ao longo de um período de 120 dias de imersão em sistemas bifásicos com óleo diesel S10/água do mar, através da taxa de corrosão e do estudo morfológico;
- d) identificar aspectos relativos aos processos de biodegradação do combustível através de análises físico-químicas do óleo diesel S10, como aspecto e cor, cor ASTM, teor de biodiesel, teor de enxofre total, estabilidade à oxidação e teor de água;
- e) avaliar os principais parâmetros relacionados aos processos de corrosão através de análises físico-químicas da água do mar, obtendo os teores de alcalinidade de bicarbonatos, demanda bioquímica e química de oxigênio, sólidos dissolvidos totais, sulfatos e ferro total;
- f) monitorar a influência microbiana na água do mar e no biofilme aderido à superfície metálica exposta às três regiões (água do mar, interface óleo/água do mar, voláteis), através da quantificação dos principais grupos microbianos sésseis e planctônicos: bactérias aeróbias e anaeróbias totais, bactérias aeróbias e anaeróbias produtoras de ácidos, fungos, bactérias precipitantes do ferro e bactérias redutoras de sulfato;

- g) avaliar a corrosividade do meio através da taxa de corrosão nos corpos de prova revestidos com óxido de nióbio e sem revestimento e investigar as morfologias do processo de corrosão na superfície do material metálico, através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e topografia e rugosidade através da microscopia confocal laser.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A teoria é fundamentada com base na literatura que aborda aspectos correspondentes à utilização de revestimento de óxido de nióbio depositado por aspensão térmica, usando como substrato o aço carbono ASTM A36.

Os fundamentos teóricos também relatam a utilização do aço e os processos de corrosão e biocorrosão em materiais metálicos, bem como o processo de biodegradação do óleo diesel e do biodiesel em contato com a água do mar.

2.1 REVESTIMENTOS

O uso de revestimentos em superfícies tem como finalidade diminuir a taxa de desgaste e aumentar a resistência à corrosão, sendo utilizados em aplicações que requerem isolamento térmico e elétrico, além de compatibilidade biológica (DAVIS, 2004; GENTIL, 2011).

Os materiais utilizados como revestimentos podem ser metais/ligas, cerâmicos, polímeros e compósitos. A finalidade de operação é que irá definir qual material será utilizado. Revestimentos metal/cerâmicos são aplicados em componentes metálicos industriais que requerem proteção contra o desgaste e corrosão, presentes em setores aeroespaciais, indústria petroquímica, entre outros (WANG et al., 2014; SCHÜTZ et al., 2015; NAHVI; JAFARI, 2016).

O desenvolvimento de pesquisas em ciência de revestimentos e tecnologia de superfície sustentam-se no alto desempenho a um custo relativamente baixo e em reduzir os resíduos perigosos que são produzidos em alguns tipos de revestimentos, que resultam na poluição do ar e da água. É constante a busca por novos materiais de revestimentos e processos de aplicação que atendam os requisitos de operação aliados ao conceito sustentável (MAKHLOUF; TIGINYANU, 2011).

Existem alguns métodos empregados para a aplicação de um revestimento em substrato, cujas partículas podem estar no estado (FAUCHAIS et al., 2014):

- a) gasoso: *Physical Vapor Deposition* - PVD (vaporiza o material sólido por calor ou *sputtering* e condensa o vapor sobre a superfície do substrato para formar o filme fino sólido) e *Chemical Vapor Deposition* - CVD (usa gases ou precursores em estado de vapor e o filme depositado a partir de reações químicas sobre superfície do substrato);
- b) solução: deposição química, eletroquímica e sol-gel;

- c) fundido/semifundido: soldagem, laser, aspersão térmica por combustão (*High Velocity OxyFuel Flame* - HVOF, D-Gun, *Flame Spray*) e aspersão térmica por descarga elétrica (arco elétrico, plasma e Plasma de Arco Transferido - PTA).

A escolha do método de aplicação do revestimento depende principalmente da dimensão e tipo do substrato, do nível de adesão requerido, do material a ser aplicado, da disponibilidade e custo do equipamento (FAUCHAIS et al., 2014).

Revestimentos com espessura inferior a 20 μm são aplicados por meio dos métodos PVD e CVD, para utilização em dispositivos ópticos, eletrônicos e ferramentas de corte. Revestimentos superiores a 20 μm são aplicados por soldagem, deposição química ou eletroquímica e aspersão térmica. Neste caso, são utilizados como revestimentos para barreira térmica, resistência à corrosão e ao desgaste, ou para restaurar partes de equipamentos industriais desgastados (JAZI, 2012).

Dentre as diversas tecnologias de revestimento existentes atualmente, o processo de aspersão térmica apresenta a maior variedade de materiais que podem ser aplicados, variedade de espessuras e as possíveis características protetoras do revestimento (JAZI, 2012).

Pesquisas nesta vertente crescem anualmente, envolvendo investimentos significativos em diversos setores industriais, além dos investimentos públicos nesta área (MATHEWS et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2017).

2.2 ASPERSÃO TÉRMICA

A aspersão térmica vem se destacando nos últimos anos, dentre os processos de obtenção de revestimentos, por apresentar depósitos resistentes a processos de degradação. Quando comparada com outras tecnologias apresenta menor custo, maior taxa de produção e menor impacto ambiental, podendo substituir processos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente (DAVIS, 2004; FAUCHAIS et al., 2014).

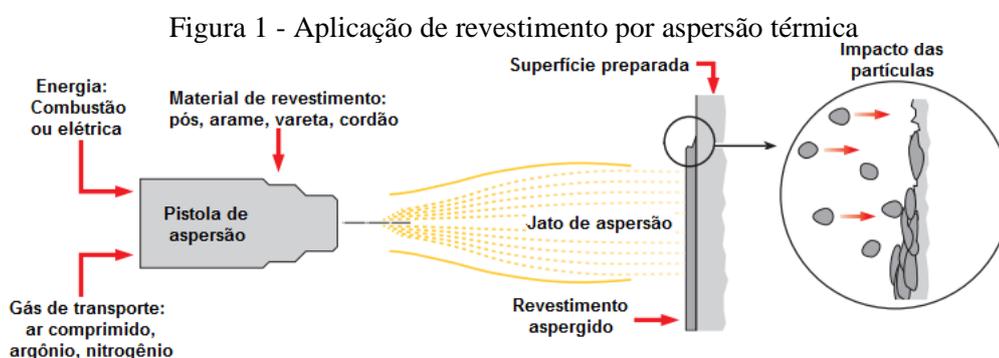
Este é um método econômico para restaurar a dimensão de componentes após a degradação induzida em operação e para obter superfícies resistentes ao desgaste e/ou à corrosão, sem distorcer as propriedades do material base (TAN et al., 1999).

Com o avanço tecnológico houve o desenvolvimento de novos equipamentos e materiais para utilização na aspersão térmica, criando inúmeras oportunidades dentro da engenharia de superfície. É um método eficaz em termos de custo para preparar revestimentos amplamente utilizados em diversos setores: aeroespacial, automotivo, indústria elétrica e eletrônica,

aplicações médicas, papel e celulose, petróleo e indústrias químicas, fabricação de cerâmica e vidro (FAUCHAIS et al., 2014).

O material utilizado para aplicação dos revestimentos pode ser sólido (cordão, arame ou vareta) ou em pó, nano ou micro estruturado. O equipamento utilizado no processo, chamado pistola de aspersão, utiliza gases combustíveis ou arco elétrico para gerar o calor sobre os materiais de aplicação, que são acelerados por um gás ou ar comprimido. Estes gases impactam no substrato limpo e rugoso, formando um depósito com alta aderência, por meio de ação mecânica, química, física ou uma combinação dessas (LIMA; TREVISAN, 2007).

A Figura 1 apresenta de forma esquemática o processo de aspersão térmica.

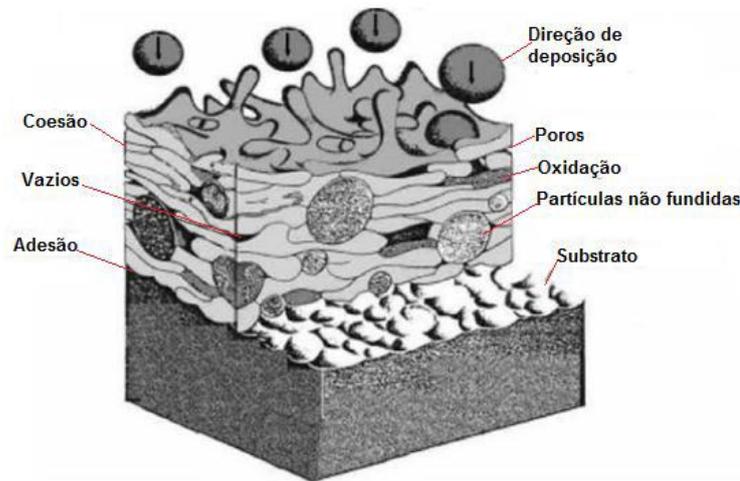


Fonte: Metco, 2016.

Os revestimentos aplicados por aspersão podem apresentar as seguintes características: poros, óxidos e estruturas distintas. Estas estruturas dependem do tipo de material de revestimento e do processo utilizado para deposição, no qual podem ter variações na temperatura do processo e na velocidade das partículas.

A Figura 2 apresenta a seção transversal típica de um revestimento depositado por aspersão térmica.

Figura 2 - Estrutura lamelar de um revestimento aspergido



Fonte: Mendes, 2010.

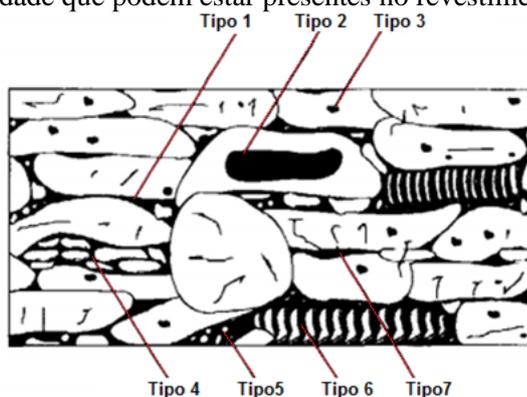
A porosidade presente nos revestimentos é uma das propriedades mais importantes na aspersão térmica, pois pode permitir que substâncias líquidas ou gasosas penetrem na camada até o substrato, acelerando o processo de degradação do metal base (PANOSSIAN, 2001).

A presença excessiva de poros no revestimento é considerada um fator crítico em relação à proteção do substrato. A formação de porosidade é controlada extensivamente pela temperatura e velocidade das gotículas. Porém, existem casos em que a porosidade é desejada, como em próteses de implantes médicos, que permite que a matéria óssea cresça no revestimento, acelerando a cicatrização do paciente e reduzindo o tempo de recuperação (DAVIS, 2004).

A porosidade do revestimento está em função das características das partículas, do grau de fusão das gotas aspergidas e do ângulo que impactam no substrato. O controle desses parâmetros pode auxiliar no aspecto da porosidade final do revestimento. Contudo, é importante preparar a superfície que irá receber o depósito. A etapa de preparação das superfícies é de extrema importância para garantir a aderência adequada sobre o substrato e apresentar a resistência desejada, livre de impurezas residuais (PAREDES; AMICO; D'OLIVEIRA, 2006).

A Figura 3 e a Tabela 1 mostram os tipos e as causas da porosidade (VREIJLING, 1998).

Figura 3 - Tipos de porosidade que podem estar presentes no revestimento aspergido termicamente



Fonte: Vreijling, 1998.

Tabela 1 - Tipos de porosidade e as respectivas características dos poros

Tipo	Características dos poros
1	Formado entre as lamelas, causado pela disposição de partículas separadas. Este tipo é relacionado com tamanho e forma das partículas e o tipo de material de aspersão.
2	Ocasionado pela turbulência do fluxo de gás que gera bolsões de gás.
3	Bolha de gás, causada quando há dissolução do gás no metal fundido.
4	É causado pela desintegração de partículas sólidas proveniente do impacto.
5	Ocorre quando partículas parcialmente evaporadas sofrem condensação, geralmente contendo resíduos de pó.
6	Ocorre durante a solidificação do revestimento, formando uma morfologia texturizada, podendo surgir um rompimento da estrutura de revestimento.
7	Apresentam-se como micro trincas nas lamelas, originadas por solidificação, carga externa, resfriamento entre outros.

Fonte: Vreijling, 1998.

A preparação da superfície é realizada de acordo com as seguintes etapas:

- a) a limpeza deve ser realizada para retirar qualquer corpo estranho presente na superfície que interfira na aspersão, como óleo, graxa, ferrugem e outros tipos de impurezas. Essa etapa deve garantir um substrato limpo por meio de processos químico, térmico ou mecânico. Os graus de limpeza são Sa2, Sa2.1/2 e Sa3;
- b) na rugosidade superficial é realizado processo de jateamento abrasivo ou mecânico antes da aspersão para gerar rugosidade superficial suficiente para garantir uma ligação entre o revestimento e o substrato. Um dos principais jateamentos abrasivos é com o uso de óxidos inertes à base de alumínio garantindo superfícies rugosas e, conseqüentemente, excelente adesão do revestimento;
- c) o preaquecimento do substrato pode ser realizado utilizando a chama redutora da própria pistola de aspersão. Tem como finalidade retirar qualquer substância retida no substrato por meio da queima ou volatilização. Favorece a redução de tensões

resíduas que influenciam na adesão e coesão da camada. Ainda, podem interferir no desempenho do revestimento, quando se trata de resistência à corrosão ou oxidação.

Após a etapa de preparação superficial, é importante conhecer o processo utilizado na aplicação do revestimento. Os processos de aspersão térmica podem ser classificados segundo diversos critérios: forma do material (pós, arames, varetas ou cordões flexíveis), aceleração das partículas (ar comprimido ou gás inerte) e aquecimento das partículas (combustão ou eletricidade).

A velocidade das partículas na aplicação é um fator importante para obtenção de camadas com estrutura densa, onde processos de maior velocidade, chamados supersônicos, como HVOF, D-Gun e *Cold Spray* possibilitam a obtenção de revestimentos com maior densidade. Já processos com menor velocidade, como o *Flame Spray* e o Arco Elétrico, apresentam camadas com maior porosidade (GOMES, 2016).

O processo de aspersão térmica apresenta diversas variáveis, como tamanho e velocidade das partículas, temperatura do processo, taxa de alimentação do pó, distância de aspersão, entre outros. O controle dessas variáveis garante a estrutura ideal do revestimento aplicado (CINCA; GUILMANY, 2012).

2.3 NIÓBIO

Segundo dados do Departamento Nacional de Produção Mineral de 2016, o Brasil é o maior produtor de nióbio, com cerca de 98,2% das reservas mundiais e os outros 1,8% pertencem ao Canadá e outros países. No Brasil, as reservas estão concentradas nos estados de Minas Gerais (Araxá e Tapira), Amazonas (São Gabriel da Cachoeira e Presidente Figueiredo) e Goiás (Catalão e Ovidor), sendo Araxá e Catalão as duas principais cidades que se destacam na produção de nióbio (BRASIL, 2016; BELÉM, 2019).

Com 96,3% das reservas em Minas Gerais, a Companhia brasileira de Metalurgia e Mineração detém a maior parte da extração e produção de nióbio nacional. No Brasil, estão localizadas as duas maiores reservas de nióbio do mundo, e por essa razão, estudos de aplicação do nióbio têm sido incentivados (MOTTA, 2011).

O nióbio e suas ligas vêm sendo utilizados em muitas aplicações industriais: aços e metais reativos, em projetos de proteção catódica para equipamentos de perfuração, casco de navios, pontes e tanques de estoque subterrâneos, supercondutores, turbinas de foguetes, rebites

de aeronaves, lâmpadas de sódio a vapor, joias e lanças de oxigênio para oxidação sob pressão de minérios (MARIANO; PAREDES, 2010).

Nos últimos 15 anos, o nióbio tem sido aplicado cada vez mais em processos químicos e vem sendo estudado como revestimento em materiais metálicos expostos a condições corrosivas, como em ambientes “*offshore*”. Sua excelente resistência à corrosão em ácidos e outros meios corrosivos, o torna um material valioso nas manufaturas de equipamentos químicos e metalúrgicos (MARIANO; PAREDES, 2010; MOTTA, 2011).

A principal aplicação do nióbio é como elemento de liga em aços baixa liga e alta resistência, utilizados em tubulações de grandes diâmetros, usados em diversos segmentos de ramo de atuação, petroquímica, construção civil, automobilística, entre outros. O nióbio apresenta versatilidade, vantagens econômicas, além de possuir alta disponibilidade em longo prazo. É muito utilizado a fim de aumentar a resistência mecânica do aço sem alterar as propriedades do metal (LIMA, 2010; MOTTA, 2011; BELÉM, 2019).

A produção nacional vem crescendo devido ao aquecimento no mercado de ferroligas, provocado pela elevada expansão do PIB dos países asiáticos e pelo aumento da produção mundial de aço bruto. O nióbio possui valor de mercado mais próximo ao do níquel, metal amplamente empregado em aços inoxidáveis e superligas (MOTTA, 2011).

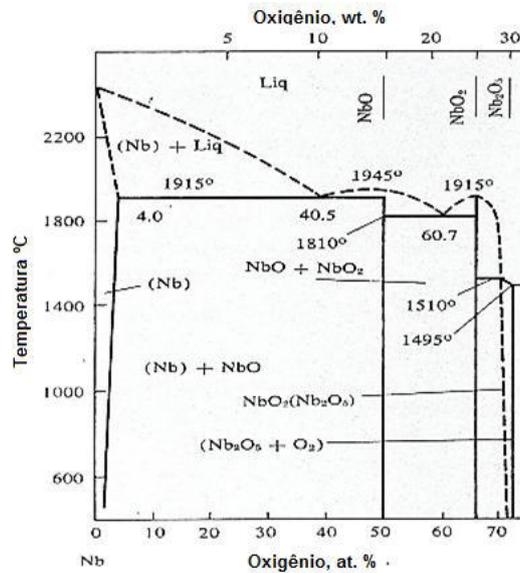
Em relação à qualidade dos revestimentos aplicados por aspersão térmica, deve-se controlar o surgimento excessivo de tensões residuais, que podem desfavorecer as propriedades mecânicas dos revestimentos em operação (MOTTA, 2011).

Poucos estudos específicos nesta área foram desenvolvidos, demandando maior conhecimento dos parâmetros de processo e sua relação com as propriedades da aplicação de revestimentos por aspersão térmica de nióbio sobre substrato de aço carbono (MOTTA, 2011).

O nióbio possui boa resistência a cloretos, não sofrendo ataque em solução de cloreto férrico 10% à temperatura ambiente. Porém, quando se aplica ligas à base de nióbio em temperaturas muito elevadas, seu uso é limitado por apresentar baixa resistência à oxidação (MOTTA, 2011; BELÉM, 2019).

O diagrama de fases nióbio/oxigênio (Nb-O) é apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Diagrama de fases nióbio/oxigênio (Nb-O)



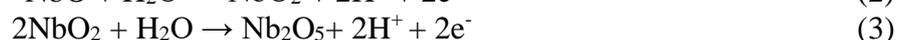
Fonte: Lyakishev, 1984.

A reação do nióbio com oxigênio modifica as propriedades mecânicas de tração e aumenta a dureza. A introdução de oxigênio no nióbio faz com que haja um aumento significativo na força de ligação interatômica (BELÉM, 2019).

O nióbio pertence ao grupo de metais refratários, com elevado ponto de fusão (2468 °C), elevada resistência à corrosão e capacidade de formar camadas de óxidos protetores, formando uma camada passiva que pode ser composta de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅ – varia do branco ao preto), dióxido de nióbio (NbO₂ – preto) ou óxido de nióbio (NbO – marrom escuro ou preto) ou uma mistura dos três. A excelente resistência à corrosão do nióbio em diversos meios é atribuída à presença de um filme superficial de óxido estável (Nb₂O₅), protetor e fortemente aderente que se forma instantaneamente ao ar (MOTTA, 2011; RANI et al., 2014).

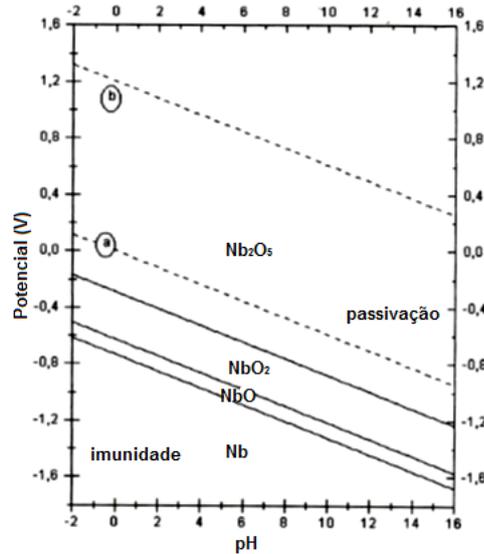
Os óxidos NbO₂ e NbO são instáveis em água e soluções aquosas. Entretanto, o Nb₂O₅ é resistente em presença de ácido nítrico e clorídrico, sendo completamente resistente a corrosão ao ácido nítrico a 70% em 250°C. Em soluções de ácido sulfúrico e ácido fosfórico com baixas concentrações apresenta boa resistência à corrosão. Entretanto, em soluções alcalinas concentradas e em ácido fosfórico e fluorídrico é atacado (MOTTA, 2011).

As reações abaixo descrevem a formação destes óxidos, através das Equações 1, 2 e 3:



O diagrama de Pourbaix representado na Figura 5, mostra as condições de estabilidade termodinâmica do sistema Nb-H₂O a 25°C. O diagrama é um método gráfico que apresenta uma possibilidade de prever condições que podem ocorrer corrosão, imunidade ou passivação (GENTIL, 2011).

Figura 5 - Diagrama de equilíbrio potencial/pH para o sistema Nb/H₂O, 25°C



Fonte: Pourbaix, 1974.

Verifica-se o domínio do Nb₂O₅ em toda a faixa de pH e a tendência de passivação, tanto em meios oxidantes quanto em meios redutores. A camada passiva contribui para reduzir a aceleração de hidrogênio monoatômico, o qual pode ser absorvido quando o metal é exposto através de falhas na camada de oxidação, sofrendo fragilização devido à precipitação dos hidretos (MOTTA, 2011).

Sobre as propriedades do nióbio, pode-se destacar a formação espontânea de um filme de Nb₂O₅, o qual é aderente e resistente a uma ampla faixa de variação de pH e potenciais, além de apresentar uma boa manutenção de sua passividade em presença de meios oxidantes e redutores. Porém, as propriedades físicas e mecânicas deste material são amplamente influenciadas pela pureza do metal. Mesmo pequenas quantidades de impurezas intersticiais causam degradação de suas propriedades (MARIANO; PAREDES, 2010; MOTTA, 2011).

O fato de o nióbio ser mais nobre que o substrato de aço, requer controle rigoroso nos processos de aspersão térmica quanto à formação de defeitos como porosidade, devido à formação de pilhas galvânicas desfavoráveis entre os materiais (MOTTA, 2011).

As condições de estabilidade termodinâmica do sistema Nb-H₂O são influenciadas pela presença de água e soluções aquosas, isentas de substâncias que formam complexos solúveis com o nióbio. A região denominada imunidade corresponde à estabilidade do nióbio metálico (Nb) e a região de passivação representa a estabilidade dos óxidos de nióbio.

Pode ser observado no diagrama que o dióxido de nióbio (NbO₂) apresenta estabilidade na região abaixo da linha (a). Porém, em presença de solução aquosa ácida, básica ou neutra, o NbO₂ tende a oxidar e formar o Nb₂O₅.

Verifica-se o domínio do Nb₂O₅ em toda a faixa de pH e a tendência à passivação em meios oxidantes e redutores, ou seja, o Nb₂O₅ é o óxido mais termodinamicamente estável desse sistema.

Os óxidos de nióbio, por possuírem diferentes propriedades, podem ser utilizados em diferentes aplicações tecnológicas, como células solares, condensadores eletrolíticos sólidos, dispositivos fotossensíveis. Também podem ser aplicados como biomateriais em implantes metálicos (PAULINE; RAJENDRAN, 2017).

Portanto, as propriedades de resistência à corrosão estão diretamente relacionadas à camada protetora de óxido que pode ser formada sobre a superfície do nióbio quando é exposto a ambientes contendo oxigênio (SOWA et al., 2014).

Entre os óxidos de nióbio, o Nb₂O₅ é o material que vem chamando a atenção devido às suas características químicas e físicas únicas, como alta estabilidade química, propriedades que variam em função da sua rede cristalina, biocompatibilidade, além de ser um dos principais óxidos de nióbio, apresentando alta resistência à corrosão em meios ácidos e alcalinos (RANI et al., 2014; KALISZ et al., 2015; IDREES et al., 2016).

Em aplicações que requerem proteção contra a corrosão em superfícies metálicas, revestimentos de Nb₂O₅ são uma boa opção, por apresentarem alta resistência corrosiva, sem modificar características como ductilidade e tenacidade do aço (RODRIGUES et al., 2014; LIU et al., 2016).

2.4 AÇO CARBONO ASTM A36

Na engenharia e na indústria, o aço carbono representa um dos materiais mais importantes para serem utilizados nesses setores, pois suas propriedades mecânicas são suficientes para várias demandas e ainda possuem características elétricas ou magnéticas (ZORTÉA, 2020).

Aços ASTM (*American Society for Testing and Materials*) são prioritariamente utilizados em estruturas metálicas. Neste conjunto de aços encontra-se o A36, o qual é um aço estrutural, com baixo teor de carbono, sendo classificado assim por ter menos de 0,3% de carbono por peso em sua composição (máximo 0,3 % p) (LUZ, 2022).

Esta característica permite que o aço A36 seja facilmente usinado, de boa soldabilidade e baixa resistência mecânica, favorecendo a sua utilidade como um aço de uso geral. Este aço é diferenciado dos outros por possuir propriedades mecânicas bem delimitadas (VIANA 2019; LUZ, 2022).

O aço ASTM A36 é uma liga ferro/carbono, que tem aplicação estrutural, sendo utilizado em pontes, galpões, torres eólicas, estruturas de equipamentos, passarelas, edifícios e plataformas de petróleo (usado em larga escala em aplicações marítimas, produção e refino). Sua composição química influencia diretamente nas propriedades metalúrgicas dos metais. No caso do aço, além do teor de carbono, verificam-se outros elementos de liga (manganês, silício, enxofre), que estão relacionados à resistência mecânica e à corrosão (VIANA, 2019).

De uma forma geral, a utilização dos metais tornou-se fundamental, em todos os aspectos, com os avanços tecnológicos, devido às diferentes propriedades, dentre elas: químicas, mecânicas, elétricas, de biocompatibilidade, entre outras (MARQUES, 2018).

De acordo com o Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços (2016) Essas inúmeras aplicações permitem que o consumo de metais seja um indicador de desenvolvimento econômico de um país. Nos países industrializados, por exemplo, o consumo per capita desses metais é em torno de 3 a 6 vezes maior quando comparado com os países em desenvolvimento.

Entretanto, existem algumas limitações quanto à aplicação desses metais, apesar da sua vasta utilização. Uma dessas limitações é a susceptibilidade à corrosão, pois é um grande problema que impacta diretamente na aplicação de materiais metálicos. Principalmente, em ambientes costeiros que apresentam altas concentrações de íons Cl^- dispersos na atmosfera. E este fenômeno ocorre porque a corrosão também é um fenômeno eletroquímico influenciado diretamente pela área de contato entre o material metálico e a atmosfera corrosiva (MARQUES, 2018).

O aço é um material altamente condutivo, composto por micro pilhas, que fazem o transporte de elétrons dos ânodos para os cátodos. Quando submetidos a tratamentos térmicos ou mecânicos, como é o caso do encruamento, tendem a diminuir o tamanho do grão, diminuindo também a resistência à corrosão. Isso ocorre porque os grãos ficam alongados, após a deformação plástica, com grande tendência à corrosão e às tensões residuais. Dessa forma,

grãos pequenos geram muitos contornos de grãos, que são as regiões preferenciais para ocorrer o processo de corrosão (VIANA, 2019).

Existe um agravante na utilização do aço carbono ASTM A36 quando exposto à atmosfera, devido à propensão à oxidação. As pequenas quantidades de carbono em sua composição e o fato de ser balanceado com ferro (99% Fe), entre outros elementos de liga, são fatores que promovem o processo de corrosão. Principalmente, na ausência de um revestimento superficial de proteção (ROCHA FILHO et al., 2017; VIANA, 2019).

Portanto, uma das maiores limitações desse aço baixo carbono é a sua susceptibilidade a ambientes marítimos, pois sua resistência à corrosão é relativamente baixa (ROCHA FILHO et al., 2017).

2.5 CORROSÃO EM MATERIAIS METÁLICOS

Uma das melhores definições para o fenômeno da corrosão é a “deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos” (GENTIL, 2011).

A corrosão também pode ser definida como um processo espontâneo de deterioração do metal originado por reações com o meio circundante. A água ou a umidade é um dos fluidos mais comuns presentes no meio. Muitos problemas associados à corrosão e aos depósitos estão relacionados à água. Gases dissolvidos (oxigênio, dióxido de carbono, amônia, cloro), íons dissolvidos (cálcio, magnésio, cloretos, sulfatos, bicarbonatos) e sólidos suspensos tornam a água ainda mais agressiva, favorecendo o processo de corrosão (ZORTÉA, 2020).

A deterioração do material causado pelo meio corrosivo também pode sofrer processo de desgaste, variações químicas ou até mesmo modificações estruturais, tornando o seu uso inadequado. Os problemas de corrosão ocorrem com frequência nas mais variadas atividades industriais, nos meios de transportes, nos meios de comunicação, na medicina e em obras de arte, resultando em inúmeros prejuízos a longo prazo (GENTIL, 2011; ZORTÉA, 2020).

A corrosão é um processo espontâneo, no qual acontecem transformações dos materiais metálicos, modificando o tempo de vida útil e o seu desempenho, podendo gerar acidentes irreparáveis. Esses danos podem atingir custos elevados, tanto diretos quanto indiretos, acarretando desperdícios de investimento e falhas na segurança de processo, com risco de acidentes ambientais e perdas de vidas humanas provocadas por poluição e contaminações (GENTIL, 2011; MARQUES, 2018; ZORTÉA, 2020).

A corrosão metálica pode ter um grande impacto na economia de cada país, pois são necessários altos custos financeiros para evitar este processo. Em 2021, os custos relacionados à corrosão foram equivalentes a R\$ 259 bilhões para o Brasil.

A deterioração de tanques de armazenamento e oleodutos causados por processos de corrosão pode resultar em micro vazamentos, levando à contaminação e, consequentes desastres ambientais previstos como crime pela lei brasileira de crimes ambientais (HANSSON, 2010).

Para ter um melhor entendimento do processo de corrosão em superfícies metálicas é interessante observar que, geralmente, os metais são encontrados na natureza sob a forma de compostos como óxidos e sulfetos metálicos. Há uma tendência do metal em reagir de forma espontânea com os líquidos ou gases do meio no qual se encontra para retornar a sua condição de estabilidade (GENTIL, 2011; MARQUES, 2018).

Um exemplo desta situação é o ferro presente em um aço, que reage com o ar ou a água para formar a “ferrugem”. Este processo é a formação do óxido de ferro hidratado, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, o qual está tendendo a retornar ao seu estado natural que é o composto comumente encontrado na natureza, hematita (Fe_2O_3) (GENTIL, 2011).

Quando exposto ao ar ou à umidade, o ferro se oxida facilmente por possuir potencial de redução menor que o do oxigênio. Este processo ocorre devido à reação de óxido-redução, na qual há um elemento que sofre oxidação (perda de elétrons) e um outro que sofre redução (ganho de elétrons), devido à diferença de potencial (MARQUES, 2018).

A umidade do ar tem a função de eletrólito, que é um fator primordial para que ocorra o processo de corrosão eletroquímica. Uma fina película de eletrólito, formada pela umidade atmosférica, promove a corrosão com o equilíbrio das reações catódicas e anódicas. A reação anódica é caracterizada pela dissolução do metal em íons metálicos, já a reação catódica é considerada como a reação de redução do oxigênio (GENTIL, 1996; MARQUES, 2018).

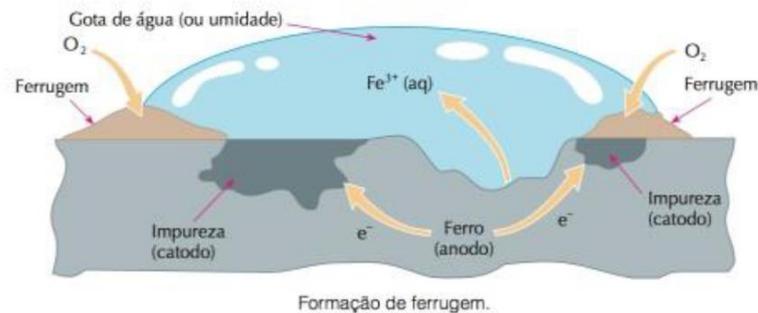
As Equações 4 e 5 do ferro mostram as reações anódicas e catódicas, respectivamente (MARQUES, 2018; GENTIL, 1996).



O oxigênio atua como agente oxidante, sofrendo redução e o ferro metálico atua como agente redutor, sofrendo oxidação. Na reação de óxido-redução há a existência do contato elétrico entre o cátodo e o ânodo, onde há a passagem de elétrons. Por meio do eletrólito (gotículas de água ou umidade) ocorre o transporte dos íons (ROBERGE, 2000).

A Figura 6 apresenta um esquema do processo de corrosão do ferro.

Figura 6 - Esquema do processo de corrosão na superfície do ferro



Fonte: Marques, 2018.

A heterogeneidade na superfície metálica promove diferença de potencial, levando ao surgimento de micro células eletroquímicas. As reações catódicas podem ocorrer a depender do meio exposto. É o que ocorre com o aço carbono em meios ácidos fortes ou ácidos fracos, neutros e alcalinos desaerados, como mostra a Equação 6 (GENTIL, 2011; ZORTÉA, 2020):



Em meios fracamente ácidos e aerados ocorre a reação da Equação 7:



Todas essas substâncias formadas pelas reações das Equações (4, 5, 6, 7) podem permanecer dissolvidas no fluido ou formar produtos com diferentes solubilidades, ocorrendo duas situações distintas durante o processo de corrosão do ferro (ZORTÉA, 2020; GENTIL, 2011; PANOSSIAN, 1993):

- a) no primeiro caso, a corrosão ocorre sem a interposição de precipitados na interface metal/meio, pois os produtos de corrosão do ferro são completamente dissolvidos no meio;
- b) no segundo caso, a corrosão ocorre com a interposição de uma barreira na interface metal/meio. Assim, a taxa de corrosão dependerá da efetividade da camada de proteção ou barreira na interface metal/meio. Além disso, a composição e estrutura do metal terá pouca influência na velocidade de corrosão.

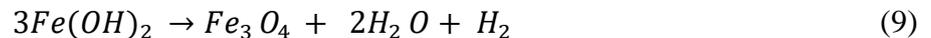
2.5.1 Processo de corrosão em meio aquoso

Em se tratando da presença da água, a sua corrosividade é significativamente afetada pelas concentrações de espécies dissolvidas e pelas variáveis do processo, tais como: fatores eletroquímicos, físicos, químicos, biológicos e metalúrgicos. Além de outros fatores como: pH, dureza, gases dissolvidos e temperatura da água. Também é preciso levar em consideração o tipo de metal utilizado, a concentração de oxigênio na água e os micro-organismos presentes no meio (PRINCE, 1994; FERRAZ, 2007; ZORTÉA, 2020).

Para a água neutra pura, os íons hidroxila da reação do cátodo e íons ferrosos da reação do ânodo reagem para formar hidróxido ferroso, de acordo com a Equação 8 (GENTIL, 2011):



Se houver vestígios de oxigênio na água, o hidróxido ferroso ou hidróxido de ferro II sofrerá oxidação com coloração verde. Se houver deficiência de oxigênio, ocorrerá a formação de magnetita, conforme a Equação 9:



Caso haja oxigênio suficiente no meio, o hidróxido ferroso será oxidado em hidróxido férrico, de acordo com a Equação 10:



O hidróxido férrico ou hidróxido de ferro III tem coloração variando de laranja a vermelho e é popularmente conhecido por ferrugem (GENTIL, 2011).

Tanto o hidróxido ferroso quanto o hidróxido férrico, compostos na superfície do metal, constituirão uma barreira à difusão do oxigênio, sendo que o $4Fe(OH)_3$ é mais eficaz devido à sua menor solubilidade. Normalmente, existe uma camada interna de hidróxido ferroso e uma camada externa de hidróxido férrico sob o metal (PONTE, 2003).

Diante do exposto, a natureza dos produtos de corrosão descritos pertence ao sistema ferro/água aerada. Contudo, em diferentes condições, haverá outros compostos, produtos das reações com hidróxidos, cloretos, sulfatos, fosfatos, dentre outros. Logo, a eficácia dessas

barreiras protetoras contra a difusão de oxigênio dependerá das propriedades e natureza desses produtos formados (JAMBO; FÓFANO, 2008).

A corrosão também pode auxiliar para que ocorram casos benéficos de grande importância industrial. É o que ocorre, por exemplo, com o aço carbono que pode passivar e ter um bom desempenho em determinados meios, tais como: ácido sulfúrico concentrado, solução de hidróxido de amônio e solução de hidróxido de sódio (PANOSSIAN, 1993). Ou a oxidação dos aços inoxidáveis, com formação de películas ou filmes que têm função protetora e a fosfatização de superfícies metálicas que permite melhor aderência das tintas (GENTIL, 2011).

Dessa forma, o composto metálico formado pode agir como uma barreira entre o meio corrosivo e o metal, diminuindo a velocidade de corrosão. É possível observar que a corrosão, geralmente, ocorre na superfície metálica, possibilitando ser controlada pelas propriedades dos produtos de corrosão (GENTIL, 2011).

Estudos relacionados à evolução da taxa de corrosão e às propriedades do filme formado, a partir dos produtos de corrosão em aços carbono, afirmam que essa película possui extrema importância no processo corrosivo. Suas características são determinantes na cinética e na morfologia da corrosão, pois regulam a passagem das espécies químicas agressivas presentes no meio até o substrato. Sendo assim, a proteção do metal é definida pela estrutura e composição da camada protetora, enquanto sua destruição pontual é a principal causa de pontos com formação de corrosão localizada (ZHOU et al., 2017).

Portanto, a taxa de corrosão nos aços é influenciada pela composição química e microestrutura do material. A microestrutura pode influenciar a forma como os produtos da corrosão vão aderir e estabilizar sobre o metal, modificando a resistência à corrosão (LÓPEZ et al., 2003; PAOLINELLI et al., 2008).

2.5.2 Análise do processo corrosivo no Diagrama de Pourbaix

Para ter conhecimento sobre as condições que podem favorecer o processo de corrosão, imunidade ou possibilidade de passivação foi desenvolvido um método gráfico que relaciona potencial e pH, conhecido por diagramas de Pourbaix. Esses diagramas representam vários equilíbrios químicos e eletroquímicos que podem existir entre o metal e o eletrólito líquido. Porém, não é possível prever a velocidade de reações de corrosão (POURBAIX, 1963).

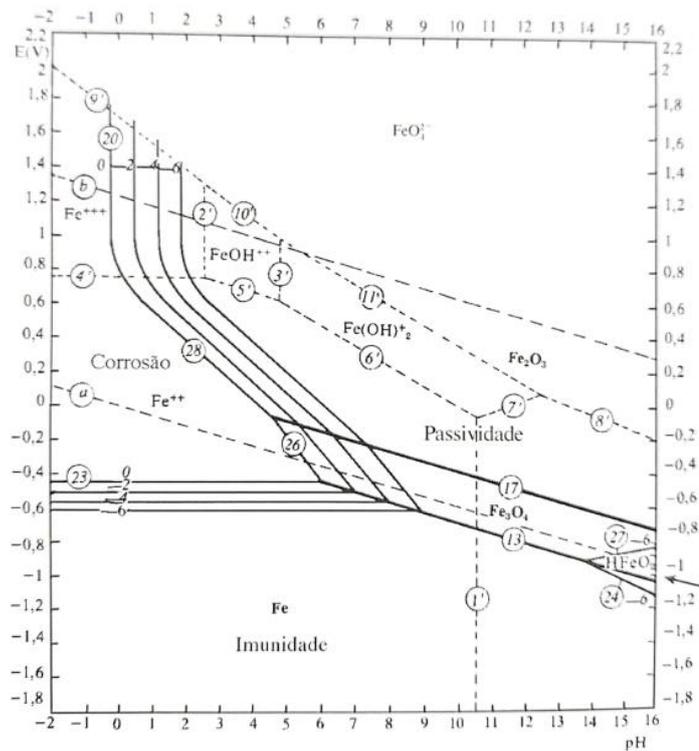
Nesses diagramas são realizadas correlações entre as coordenadas cartesianas, nas quais os parâmetros de potencial do eletrodo são comparados em relação ao pH (eixo da abscissa) e

ao potencial de eletrodo padrão de hidrogênio (E_H) (eixo da ordenada), o qual possui valor de potencial de oxidação e de redução igual a zero (GENTIL, 2011).

Sabe-se que a corrosão em aços carbono decorre a partir da dissolução do ferro. Dessa forma, é importante conhecer os diagramas de Pourbaix para os estudos em aço carbono, que viabilizam em um sistema ferro/água uma previsão das prováveis fases de equilíbrio em um sistema eletroquímico (GENTIL, 2011).

A Figura 7 representa as possíveis reações entre o ferro e a água, a 25°C e sob pressão de 1 atm, para valores usuais de pH e diferentes valores de potencial de eletrodo (GENTIL, 2011).

Figura 7 - Diagrama de Pourbaix para o ferro: equilíbrio potencial-pH para o sistema Fe-H₂O a 25C



Fonte: Gentil, 2011.

O diagrama permite estabelecer algumas considerações, prevendo as regiões de corrosão, imunidade e passivação (GENTIL, 2011):

- existem regiões onde o ferro está dissolvido, principalmente sob a forma de íons (Fe^{2+} , Fe^{3+} , $HFeO_2^-$) e regiões, nas quais o metal é estável, onde há a presença do metal puro e de seus óxidos;
- o processo de corrosão do metal acontecerá nas áreas em que ocorre o equilíbrio (regiões dos íons), que são definidas como regiões de corrosão. O ferro se dissolverá

até que a solução atinja a concentração de equilíbrio. Isso ocorrerá se o pH e o potencial de eletrodo, na interface metal/solução, corresponderem à região onde os íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} são estáveis;

- c) nas condições da região inferior do diagrama, o ferro não sofrerá processo de corrosão, pois é uma região de imunidade, por serem as áreas de estabilidade do metal puro;
- d) o processo de passivação do metal ocorrerá na interface, que é a região de estabilidade de um óxido, por exemplo, Fe_2O_3 , o qual se encontra de forma compacta e aderente à superfície, formando uma barreira protetora contra o processo corrosivo. As áreas de estabilidade dos óxidos são as regiões de passivação.

2.6 BIOCORROSÃO EM MATERIAIS METÁLICOS

A Biocorrosão ou Corrosão Microbiologicamente Induzida (CMI) é a deterioração de um metal influenciado por micro-organismos. Este processo ocorre através da fixação de bactérias ao metal, por liberação de metabólitos e formação de biofilmes na superfície do material. Estes eventos alteram as condições eletroquímicas na interface metal/solução e induzem ou aceleram o processo de corrosão (VIDELA et al., 2005; SHI et al., 2011).

O acúmulo de material orgânico na superfície do metal, também conhecido por bioacumulação ou bioincrustação, resulta na formação de biofilmes, incluindo detritos celulares, material polimérico extracelular (MPE) e micro-organismos, que são características básicas do processo de corrosão microbiologicamente induzida (VIDELA, 2003; BEECH et al., 2005).

O biofilme é formado após a adsorção de moléculas orgânicas e inorgânicas na superfície do material. Durante este processo, as bactérias sésseis irão aderir, crescer e produzir material polimérico extracelular na superfície metálica. Uma vez formada esta película, novas reações irão ocorrer ou as reações cinéticas existentes serão alteradas, acelerando o processo de degradação do metal (ÓTOOLE et al., 2000).

Nos biofilmes, as populações microbianas apresentam interdependência funcional e promovem coletivamente atividades microbianas, que provavelmente não ocorreriam apenas para uma das espécies que compõem o biofilme (KUHN et al., 2002).

A formação de um biofilme compreende o seguinte modelo (BEECH et al., 2005; MORIKAWA, 2006):

- a) formação de um filme, através da adsorção de moléculas orgânicas e inorgânicas no metal, que modifica a distribuição de carga na superfície metálica e serve como fonte nutricional para bactérias, facilitando a aderência de micro-organismos flutuantes presentes no líquido;
- b) adesão e multiplicação de bactérias aeróbias formando micro colônias;
- c) produção de material polimérico extracelular por algumas bactérias sésseis. Este material captura íons essenciais ao crescimento das bactérias, sendo utilizados como meio de fixação. Além de protegê-las contra biocidas, interferindo nos mecanismos de corrosão e favorecendo a criação de áreas de aeração diferenciais. Também servem como fonte nutricional em caso de baixa disponibilidade de nutrientes;
- d) colonização por células microbianas flutuantes aeróbicas, que consumirão oxigênio pela respiração, criando ambiente anaeróbico local no biofilme, conforme exigido por bactérias anaeróbias estritas;
- e) aumento da espessura do biofilme, o que pode favorecer o desprendimento das camadas externas.

O processo de corrosão por aeração diferencial ocorre devido à distribuição desigual do biofilme no metal com regiões aeradas (ao redor do biofilme) e regiões não aeradas (abaixo do biofilme). A presença do biofilme diminui o teor de oxigênio, atingindo níveis de anaerobiose quase total (GENTIL, 2011).

2.6.1 Bactérias que promovem a biocorrosão

Do ponto de vista estrutural, as bactérias são organismos procarióticos mais simples, porém do ponto de vista bioquímico e metabólico são mais complexas, permitindo a adaptação aos mais variados tipos de habitat. Estes micro-organismos podem viver e se reproduzir em regiões com variações dos seguintes parâmetros: pH (entre 0,5 e 13), temperaturas (de -12 °C a 110 °C) e sob pressões de até 1400 bar (BLACK, 2002).

Cerca de 98% dos micro-organismos que compõem os biofilmes são bactérias e a maioria das bactérias relacionadas ao processo de corrosão faz parte do ciclo do enxofre na natureza (DONLAN; COSTERTON, 2002).

Este ciclo consiste em micro-organismos capazes de metabolizar compostos de enxofre de duas maneiras (COETSER; CLOETE, 2005):

- a) quimioautotrófica: as bactérias usam elétrons de compostos inorgânicos (H_2S , S e Fe^{2+}) como fonte de energia, usando o CO_2 como sua principal fonte de carbono;
- b) quimio-heterotrófica: as bactérias utilizam elétrons especificamente a partir de átomos de hidrogênio de compostos orgânicos como fonte de energia.

Esta última categoria de micro-organismos pode utilizar vários compostos como receptores finais da cadeia respiratória, como nitrato, nitrito, sulfato, Fe^{3+} , enxofre e piruvato. A ação dos micro-organismos nos processos de corrosão pode ocorrer por um ou mais dos seguintes fatores (TORTORA et al., 2002; GENTIL, 2011):

- a) influência direta na velocidade das reações anódicas e catódicas;
- b) modificação da resistência dos filmes existentes nas superfícies metálicas causados por produtos do metabolismo microbiano;
- c) formação de meios corrosivos devido à geração de ácidos;
- d) formação de tubérculos que permitem o surgimento de células de aeração diferencial;
- e) ação combinada de bactérias.

As bactérias envolvidas no processo de biocorrosão são as produtoras de MPE, bactérias produtoras de ácidos, bactérias oxidantes de enxofre, bactérias precipitantes de ferro e bactérias redutoras de sulfato (BRS). As BRS são responsáveis por grande parte dos danos causados pela corrosão microbiana e é por este motivo que a maioria dos estudos relacionados à biocorrosão está focada nas BRS (RAJASEKAR et al., 2007).

Os micro-organismos associados à biocorrosão são amplamente distribuídos e encontrados em água doce, água do mar, sistemas industriais e tanques de armazenamento, entre outros. Além de influenciar a propagação de todos os tipos de corrosão por metais (SHI et al., 2011).

A seguir estão descritas as informações sobre algumas bactérias que causam corrosão, bem como seus danos:

2.6.1.1 Bactérias Produtoras de MPE

As primeiras bactérias a iniciarem o processo de formação de biofilme são as bactérias produtoras de MPE, devido ao metabolismo aeróbio e anaeróbio facultativo. Essas bactérias alteram as características eletroquímicas da superfície do metal, criando um ambiente favorável para a adesão de outros micro-organismos. Este processo estimula a formação de biofilme e favorece a biocorrosão, devido à capacidade de excreção de MPE (ANTONY et al., 2008).

Inicialmente, as bactérias produtoras de MPE, por realizarem um metabolismo aeróbico, consomem oxigênio ao longo do tempo, fornecendo condições ideais para bactérias anaeróbicas. Este MPE é formado por proteínas, polissacarídeos, lipídios e ácidos nucleicos, que protege as células microbianas contra íons metálicos e ação biocida. Além disso, ajuda a aprisionar outras espécies microbianas, contribuindo assim para o aumento da espessura do biofilme. O principal gênero do produtor de MPE são as bactérias pseudomonas (RAMPONI et al., 2007; ANTONY et al., 2008).

2.6.1.2 Bactérias Produtoras de Ácidos

As bactérias aeróbicas são capazes de produzir ácidos orgânicos de cadeia curta (ácidos acético, fórmico, láctico, propiônico e butírico), como produtos do seu metabolismo a partir do metabolismo fermentativo de materiais orgânicos (BOGAN et al., 2004).

Os ácidos orgânicos servem como substratos para as BRS, acelerando o processo de corrosão, além de reduzir o pH do meio. Além disso, a grande quantidade de ácido orgânico produzido atua por despolarização do metal, iniciando o processo corrosivo local (KEASLER et al., 2010).

Portanto, essas bactérias também estão no processo inicial de formação do biofilme, devido ao metabolismo aeróbico. Esses micro-organismos estão presentes em diversos ambientes, tais como, estandes de gás e óleos (ZHU; ZURICH, 2008).

2.6.1.3 Bactérias Oxidantes de Enxofre

As bactérias oxidantes de enxofre são micro-organismos aeróbicos e anaeróbicos facultativos que obtêm a energia necessária para o crescimento a partir da oxidação de compostos inorgânicos de enxofre, como: sulfeto, sulfito e tiosulfato (TANG et al., 2009).

Seu metabolismo oxidativo resulta na produção de ácido sulfúrico que promove a acidificação do ambiente. Essa alta acidez proporciona grande agressividade ao meio (WARSCHEID; BRAAMS, 2000).

Em relação às fontes de carbono e energia, as bactérias oxidantes do enxofre podem crescer a partir de CO₂ e compostos inorgânicos ou obter compostos orgânicos como fonte de energia e carbono (TANG et al., 2009).

2.6.1.4 Bactérias Precipitantes de Ferro

As bactérias precipitantes de ferro, também chamadas de ferrobactérias, são micro-organismos aeróbicos pertencentes a um grupo grande e diversificado, que obtêm a energia necessária para o seu metabolismo a partir da oxidação do ferro. Sendo assim, há a formação de hidróxidos de ferro que geralmente formam precipitados insolúveis nas superfícies, promovendo regiões com diferentes níveis de oxigênio (VIDELA, 2003; COETSER; CLOETE, 2005).

Estas bactérias possuem a capacidade de oxidar o íon ferroso (Fe^{2+}) a íon férrico (Fe^{3+}), produzindo precipitados de óxido ou hidróxido férrico. Estes precipitados possuem coloração castanho-amarelada ou alaranjada, podendo ficar aderidos às superfícies metálicas (GENTIL, 2011).

Os micro-organismos oxidantes do íon ferro criam ambientes fortemente corrosivos para o ferro e suas ligas, pelo aumento da concentração de íons cloreto e da formação de cloreto de ferro ácido. O ataque causado por esse tipo de corrosão é grave, já que ocorre predominantemente por pites (VIDELA, 2003).

Essas bactérias são encontradas nas águas de rios, lagos e produção de petróleo. Sua presença pode ser detectada por um grande acúmulo de precipitado férrico como produto de corrosão. Esse acúmulo ou incrustação inorgânica leva a problemas em equipamentos industriais, como bloqueios em oleodutos (VIDELA, 2003; COETSER; CLOETE, 2005).

2.6.1.5 Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS)

Dentre os grupos de micro-organismos responsáveis por facilitar a corrosão, destacam-se as bactérias redutoras de sulfato (BRS). Estas são bactérias estritamente anaeróbicas, embora algumas cepas apresentem tolerância a baixas concentrações de oxigênio (MARANGONI, 2010).

As BRS são micro-organismos capazes de oxidar vários compostos orgânicos de baixo peso molecular. Dentre eles estão os ácidos alifáticos mono- ou dicarboxílicos, álcoois, hidrocarbonetos e compostos aromáticos (PALLUD; VAN CAPELLEN, 2006; DOLLA et al., 2006).

Geralmente, a presença destas bactérias está associada a problemas de biocorrosão, as quais são encontradas em tanques de armazenamento e transporte de petróleo e gás. Grandes

quantidades produzidas de H_2S formadas em tubulações se originam da atividade metabólica de bactérias redutoras de sulfato (MOUGIN et al., 2007).

Em adição, a presença da água proporciona condições favoráveis para o desenvolvimento de micro-organismos, que estão envolvidos no processo de deterioração de superfícies metálicas, sendo as BRS apontadas como o principal grupo responsável pelos casos mais graves de biocorrosão (VIDELA, 2003; BEECH et al., 2005).

Um fator interessante é que ocorre crescimento das BRS durante a recuperação secundária de óleo, onde há injeção de água do mar, rica em sulfato. Além disso, seu crescimento deve-se também às condições anaeróbias existentes no biofilme, devido à deposição de produtos de corrosão, em adição à presença dos micro-organismos (HUBERT; VOORDOUW, 2007).

As BRS usam os íons sulfato ou outros compostos sulfurosos (tiosulfato, sulfito, dentre outros) como receptores de elétrons. Essa capacidade de utilizar sulfato como receptor final de elétrons é um processo de redução restrito às BRS. Sua atividade metabólica, nos diversos ambientes, libera no meio vários compostos de enxofre (sulfetos, bissulfetos e sulfetos de hidrogênio, tiosulfatos) que são corrosivos para o ferro e suas ligas (MOUGIN et al., 2007; MARANGONI, 2010).

Esses ânions de enxofre em contato com o aço formam um filme de mackinawita (FeS), sulfeto rico em ferro, mas pouco protetor para a superfície. Através de reações biológicas e eletroquímicas, este filme se transforma em finas camadas de sulfeto de ferro mais estáveis, tais como greigita (Fe_3S_4), esmetita ($Fe_x^{3+}S_4$), ou pirrotita ($Fe_x^{3+}S$) (VIDELA, 2003; MARANGONI, 2010).

Considerando as inúmeras perdas econômicas relacionadas à atividade metabólica destas bactérias, muitas pesquisas têm sido direcionadas à prevenção e controle da corrosão na indústria petroquímica. Esses estudos são direcionados ao uso de inibidores metabólicos, como molibdato, nitrato e nitrito (MOUGIN et al., 2007; TANG et al., 2009).

Além da aplicação de biocidas, que ajudam no controle da atividade metabólica e subsequente inibição da produção biogênica de H_2S , que está relacionada à acidificação de petróleo e gás, causando um grande impacto econômico na indústria de petróleo (TANG et al., 2009).

Existem vários mecanismos que contribuem para conter o processo de formação biogênica de H_2S , usando inibidores metabólicos (HUBERT et al., 2005):

- a) competição entre BRS e bactérias heterotróficas redutoras de nitrito ou nitrato por doadores comuns de elétrons, resultando em exclusão competitiva de BRS;

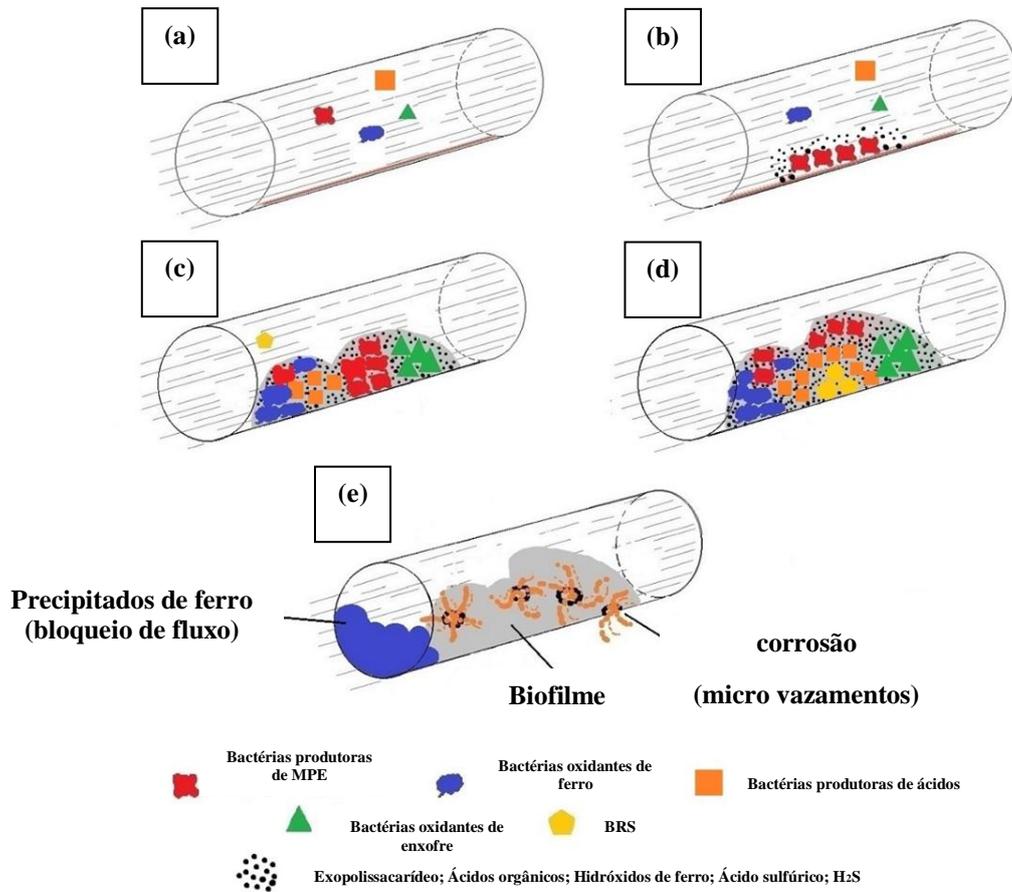
- b) aumento do potencial redox, devido à presença de intermediários de redução de nitrato (óxido nitroso e óxido nítrico), uma vez que a produção biológica de H_2S ocorre apenas com baixo potencial redox;
- c) alteração do metabolismo energético de algumas BRS, reduzindo nitrato em vez de sulfato;
- d) bactérias oxidantes de sulfeto e redutoras de nitrato ou nitrito usam o nitrato ou nitrito para reoxidar o H_2S , resultando na remoção do H_2S .

As BRS são bactérias responsáveis por grande parte dos danos causados pela corrosão microbiana. Porém, o uso de inibidores metabólicos, amplamente utilizados na indústria de petróleo, para conter os processos de biocorrosão, tem sido associado ao aumento do risco de corrosão em superfícies metálicas (HUBERT et al., 2005).

A Figura 8 apresenta um modelo do processo de biocorrosão promovido por alguns tipos de bactérias corrosivas descritas anteriormente (MOURA et al., 2013):

- a) na Figura 8 (a), encontram-se as bactérias corrosivas aeróbias de água doce, água do mar, sistemas industriais ou tanques de armazenamento. Estas bactérias atingem a tubulação e possuem um filme orgânico e inorgânico condicionador na superfície;
- b) na Figura 8 (b), as bactérias produtoras de MPE são presas às paredes da tubulação e produzem exopolissacarídeos, substância que proporciona um ambiente favorável para a adesão de outros micro-organismos;
- c) na Figura 8 (c) há adesão de outros grupos de bactérias corrosivas às paredes da tubulação. Estas bactérias liberam seus metabólitos, evoluindo para uma microcolônia, através da divisão celular, havendo consumo do oxigênio disponível. A ação das bactérias precipitantes do ferro resulta em grande acúmulo de precipitação férrica, levando ao bloqueio na tubulação. E a ação das bactérias oxidantes do enxofre resulta na liberação de ácido sulfúrico, promovendo a acidificação do meio ambiente;
- d) na Figura 8 (d), a baixa concentração de oxigênio e os ácidos orgânicos liberados pelas bactérias produtoras de ácidos favorecem a ligação e o desenvolvimento de bactérias redutoras de sulfato, que produzem sulfeto de hidrogênio (H_2S), acelerando o processo de corrosão e reduzindo o pH;
- e) na Figura 8 (e) apresenta um oleoduto corroído parcialmente e bloqueado por precipitados de ferro com micro vazamentos, contendo biofilme bacteriano.

Figura 8 - Processo de biocorrosão promovido por alguns tipos de bactérias corrosivas (a, b, c, d, e)



Fonte: Adaptado de Moura et al., 2013.

2.7 MÉTODOS PARA COMBATE À CORROSÃO E BIOCORROSÃO EM METAIS

As consequências graves da corrosão podem ser controladas, em grande medida, pela seleção de materiais altamente resistentes à corrosão. O fator de custo associado favorece a utilização de materiais metálicos baratos, juntamente com métodos de prevenção de corrosão eficientes em muitas aplicações industriais (SAJI, 2010).

Neste aspecto, os inibidores de corrosão têm ampla significância como inibidores individuais ou como componente em formulações químicas. Consequentemente, a substituição de alguns inibidores químicos tóxicos e caros por inibidores obtidos de fontes naturais é necessária (DENG; LI, 2012).

Sabe-se que a corrosão existe, simbolicamente, na prática do desenvolvimento do produto de petróleo. Os antioxidantes são usados para controlar a oxidação de maneira eficaz, e proporcionar proteção contra a corrosão. Já os inibidores de corrosão protegem contra a

oxidação por absorção persistente em locais reativos de superfícies metálicas potencialmente catalíticas (KOVÁCS et al., 2015).

Esta passivação através da formação de uma camada monomolecular do grupo funcional, por meio de absorção física ou química na superfície metálica, evita o contato direto com o substrato ativado e com o substrato líquido e protege a superfície metálica contra a corrosão (KOVÁCS et al., 2015).

Os métodos utilizados para prevenir a biocorrosão atuam inibindo o crescimento ou a atividade metabólica dos micro-organismos, alterando o ambiente, no qual ocorre o processo de corrosão (VIDELA et al., 2005).

Entre os principais métodos utilizados nas indústrias encontram-se os processos físicos, biocidas, revestimentos protetores (anti-incrustantes) e inibidores de corrosão. Estes últimos são altamente tóxicos. Esses métodos são geralmente combinados para minimizar a exposição do metal à ação da biocorrosão (VIDELA 2003; ACOSTA-DIAZ et al., 2011).

Contudo, revestimentos anti-incrustantes e inibidores de corrosão podem ter sua eficácia reduzida, devido à metabolização por certas espécies de bactérias (RAJASEKAR et al., 2007).

Portanto, os problemas ambientais estão associados à biocorrosão, através do uso de biocidas, que são substâncias antimicrobianas capazes de prevenir, inibir ou eliminar os micro-organismos (VIDELA et al., 2005).

2.8 BIODEGRADAÇÃO DO ÓLEO DIESEL S10

O óleo diesel é um recurso energético global usado principalmente para aquecimento e transporte. Caminhões comerciais, equipamentos de construção, todas as locomotivas de carga e embarcações marítimas são alimentados por motores a diesel. Tendo como referência os Estados Unidos da América (EUA), as previsões indicam que o consumo de diesel irá aumentar em mais de 111 milhões de litros/dia, até 2040. A preferência no uso do diesel ocorre por ser mais denso em termos de energia e oferecer melhor economia de combustível (AKTAS et al., 2017).

Apesar do consumo de petróleo seguir elevado ainda por muitos anos, sua participação na matriz energética mundial vem reduzindo ano após ano. No Brasil, mesmo com uma matriz energética mais verde que a média mundial, não será diferente. Desde 1º de janeiro de 2020, a Organização Marítima Internacional (IMO) proibiu todos os navios em alto mar de queimar óleo combustível com teor de enxofre superior a 0,5% (FAN et al., 2020; ZIS; CULLINANE, 2020; GONÇALVES, 2020).

O consumo de óleo diesel no Brasil apresentou tendência de crescimento desde o início do milênio até o ano de 2014, ano que o Brasil mais consumiu óleo diesel. Neste ano, foram consumidos 354 milhões de BEP (Barril Equivalente de Petróleo) deste combustível. A partir de então, o consumo começou a diminuir em virtude da crise política e econômica brasileira até 2018. Em 2019, o Brasil consumiu 316 milhões de BEP de óleo diesel, crescimento de 2,2% comparado ao ano anterior (GONÇALVES, 2020).

As importações, por outro lado, aumentaram a partir de 2015, saindo de 44 milhões de barris para 82 milhões de barris, em 2019. Nesse período, a dependência externa desse combustível saltou de 11,6% em 2015, para 24,1% em 2019 (GONÇALVES, 2020).

Na proteção ao meio ambiente, cada vez mais são utilizadas fontes renováveis de combustíveis, mas ainda há muita dependência no consumo do óleo diesel. Para que ele seja utilizado, sem causar grandes danos ao meio ambiente, é necessário que esteja de acordo com algumas exigências dos órgãos competentes. Em 1996, a U.S. EPA (*United States Environmental Protection Agency*) exigiu que o teor de enxofre do diesel fosse inferior a 15 ppm para produzir diesel com teor de enxofre ultrabaixo (ULSD – *ultra low sulfur diesel*) (AKTAS et al., 2017; KILBANE, 2007).

De acordo com o Instituto Combustível Legal (ICL) o diesel foi ganhando novas propriedades, devido às menores emissões de gases poluentes ao meio ambiente no último século. A evolução e a sustentabilidade no consumo do diesel no Brasil foi se desenvolvendo também pela saúde humana. O diesel foi introduzido no Brasil em 1956, com o uso do S1800 (1800 ppm - partes por milhão de enxofre no diesel), poluindo muito mais. Posteriormente, veio o S500, sendo utilizado nas grandes cidades e em paralelo foi sendo utilizado o S1800 nos interiores. Depois foi utilizado o S50 e hoje em dia, tem-se o S10, poluindo bem menos. De 1990 a 2012 a redução foi de 98% nos motores diesel (LEITÃO, 2019).

No entanto, enquanto a diminuição da emissão de enxofre estiver vinculada a mandatos regulatórios, o nível de dependência societária do diesel inevitavelmente resultará em lançamentos acidentais, pois com o uso deste combustível, aumentará seu consumo e, conseqüentemente, seu transporte, favorecendo mais acidentes. Os derramamentos de combustível nas vias navegáveis dos EUA, relacionados com o transporte, totalizaram mais de 32 milhões de litros entre 1990 e 2011. As conseqüências associadas à dependência generalizada do diesel são mais complexas do que as correlações com as emissões atmosféricas (RAMSEUR, 2012; AKTAS et al., 2017).

A liberação ambiental dos combustíveis está associada ao processo de biocorrosão na infraestrutura do aço carbono, devido aos combustíveis biodegradarem, por serem fonte de

carbono e de energia para os micro-organismos. Ocorre proliferação de comunidades microbianas que favorecem a biocorrosão, em ação conjunta com a corrosão, nas paredes das tubulações, tanques e outros equipamentos (AKTAS et al., 2010; LENHART et al., 2014; LIANG et al., 2016; LIANG et al., 2017).

Com a ULSD houve um aumento em relação aos processos de corrosão de infraestruturas, devido à possibilidade do diesel se tornar mais corrosivo com a redução do teor de organossulfureto do combustível, impactando sobre o seu caráter antimicrobiano, tornando a formulação resultante mais suscetível ao ataque de micro-organismos (HELDRETH; TUROS, 2005).

Diante desses questionamentos, houve divergências nas opiniões de pesquisadores, de acordo com alguns estudos mais específicos. Foi o que ocorreu com Lyles et al. (2013). Este grupo de pesquisadores examinou o efeito do teor variável de enxofre na estabilidade do combustível em sistemas marinhos. Eles descobriram que o teor de enxofre, do gasóleo mostrado, não influenciou significativamente na taxa de biodegradação de hidrocarbonetos anaeróbicos ou no metabolismo de sulfato, durante fases progressivas de refinação de petróleo.

Por outro lado, Gaylarde et al. (1999) relataram que uma das principais questões da indústria do petróleo seria a contaminação microbiana dos combustíveis armazenados, devido à deterioração da qualidade do combustível e ao comprometimento da infraestrutura de abastecimento.

Porém, estudos sobre micro-organismos em vários ULSDs revelaram que as bactérias eram classificadas como aeróbias obrigatórias ou facultativas e, que não estavam associadas à biocorrosão metálica. Dessa forma, a concentração bacteriana nesses combustíveis, provavelmente não tinha contribuições substanciais para subsequentes problemas de biocorrosão (SUFLITA et al., 2012).

Além destes relatos diversificados dos resultados, é importante considerar que as formulações do combustível também foram alteradas quando regulamentos ambientais, em vários países, exigiram a mistura de ésteres de metil de ácidos graxos (*FAME – fatty acid methyl esters*) com petrodiesel. Este foi um esforço para estender o fornecimento de combustível e reduzir o consumo de carbono líquido (PRINCE et al., 2008; AKTAS et al., 2010).

As propriedades químicas coloidais dos ésteres metílicos de ácidos graxos controlam e melhoram a eficiência de refinação do biocombustível. No entanto, a separação de fases raramente é perfeita em tecnologias de biodiesel e a água pode permanecer no produto final, em uma forma finamente dispersa (KOVÁCS; BALL, 2012).

No entanto, estudos mostraram que esses componentes de combustível eram instáveis, tanto para as condições aeróbicas quanto para as anaeróbicas. Aktas et al. (2010) relataram que a biodegradação de FAME acentuava a perda de sulfato em incubações marinhas, bem como a deposição de sulfetos reduzidos, produção de ácidos graxos e biocorrosão metálica.

Em concordância, Fazal et al. (2010) informaram que o biodiesel era mais corrosivo em peças de motores de alumínio, cobre e aço inoxidável, relativos ao petrodiesel. Esse comportamento mostra que componentes instáveis em combustíveis podem impactar a integridade da infraestrutura de materiais metálicos.

Aktas et al. (2017) estudaram a biodegradação anaeróbia de comunidades microbianas marinhas em diesel, com baixo teor de enxofre, juntamente com a relação desse metabolismo com a biocorrosão do aço carbono. Eles observaram que a biodegradação era provavelmente uma função de diferenças de composição de hidrocarboneto e, que os combustíveis mais instáveis comprometeriam diferencialmente a biocorrosão.

Sob outra perspectiva, também houve divergência quanto aos resultados obtidos com o uso do biocombustível. Fernandes et al. (2013) relataram que os aços galvanizados e de carbono provaram compatibilidade com o biodiesel. Não houve nenhuma propriedade específica do biodiesel que tenha sido significativamente afetada pelo armazenamento por 56 dias. Concluiu-se que a presença de ar e o aumento da temperatura exerceram maior influência do que as consequências iniciadas por hidrólises.

A descrição de Lee et al. (2010) também mostrou esse comportamento. Os componentes do biodiesel exerceram proteção contra contaminação microbiológica e contra corrosão, sob condições de armazenamento. Porém, as forças de coesão foram mais fracas em temperaturas mais elevadas, favorecendo um maior processo corrosivo.

De acordo com Jung et al. (2006), os antioxidantes a base de amina podem influenciar no armazenamento e na estabilidade à oxidação e, também, podem melhorar as propriedades antidesgaste. A proteção antidesgaste é semelhante, quando se trata de ésteres metílicos de ácidos graxos C_{14} - C_{24} , pois o grupo éster funcional polar aderido ao metal, em adição à cadeia de hidrocarbonetos apolar promove a lubrificação.

Contrariamente aos resultados de influência protetora do biodiesel, Hu et al. (2012) efetuaram ensaios de imersão a 43°C e, concluíram que, o mecanismo de corrosão é principalmente controlado por reações químicas. As taxas de corrosão do aço carbono imerso em componentes diesel contendo biodiesel eram quase dez vezes maiores do que as taxas de corrosão somente em óleo diesel.

Fazal et al. (2011) realizaram em seus experimentos processos de imersão de corpos de prova em amostras de diesel e biodiesel, à temperatura de 50°C e 80°C. Eles observaram um aumento significativo da taxa de corrosão e do teor de ferro do óleo, durante um período de 50 dias de armazenamento. Esses pesquisadores concluíram que os mecanismos de corrosão contribuíram para a instabilidade à oxidação do combustível. A presença de componentes de biodiesel foi identificada para influenciar o aumento da taxa de corrosão.

Conclusões semelhantes foram obtidas por Leung et al. (2006), através da avaliação da degradação característica do produto a temperaturas de armazenamento mais altas.

As observações e os resultados de Maru et al. (2009) estão relacionados a uma tendência 30 vezes maior de absorção de água no biodiesel do que no diesel de petróleo. Embora o teor de água aceito, de acordo com as especificações para o biodiesel comercial padrão seja de até 500 ppm, este teor pode estar presente em forma dissolvida ou dispersa em biodiesel.

Diante dessas informações é possível observar que há divergência nas opiniões quanto à variação no teor de enxofre associada aos processos de biodegradação do combustível e, conseqüentemente, aos processos de corrosão nas superfícies metálicas. Além disso, a adição de biodiesel ao diesel pode acelerar este processo de biodegradação. Portanto, faz-se necessário ter um melhor conhecimento sobre o que é o biodiesel, como ele é utilizado e todos os fatores envolvidos no processo de biodegradação.

2.8.1 Biodiesel e sua utilização em adição ao diesel

A seguir encontram-se definições para o biocombustível, segundo alguns pesquisadores. Para Knothe et al. (2006); Deyab (2016), o biodiesel é um biocombustível, por ser derivado de fontes biológicas renováveis, produzido através de óleos vegetais ou gorduras animais, por meio da reação de transesterificação. Esta reação ocorre na presença de um catalisador (geralmente básico) com um álcool (metanol ou etanol) para produzir ésteres alquílicos, correspondentes da mistura de ácidos graxos, que são encontrados no óleo ou na gordura.

Singh et al. (2012) tiveram opinião semelhante informando que o biodiesel é uma mistura de monoésteres alquílicos de cadeia linear, realizada através da reação de transesterificação dos triacilgliceróis, originados de óleos e gorduras, juntamente com alcoóis de cadeia curta, tendo como coproduto o glicerol. Para os autores, apesar de outros alcoóis poderem, por definição, gerar produtos com características próximas às do diesel petrolífero, muitas das especificações hoje existentes foram definidas de tal forma, que apenas os ésteres metílicos possam ser classificados como biodiesel.

O biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos C₁₄-C₂₄, cuja produção tem-se tornado um componente essencial para os combustíveis usados em motores de diesel automotivo. A princípio, a ideia é refinar petróleo, produzir e comprar remessas de biodiesel, para formular produtos de combustíveis comerciais, tendo em vista a combinação mais econômica de componentes disponíveis. Porém, existem algumas restrições e circunstâncias econômicas que influenciam as decisões de armazenamento ou uso (KNOTHE et al., 2006).

O biodiesel está atualmente em uso regular como combustível alternativo para substituir total ou parcialmente o óleo diesel derivado do petróleo convencional (petrodiesel) (XU et al., 2014).

As proporções de biodiesel adicionadas ao diesel de petróleo aumentam a qualidade do combustível diesel, reduzindo os valores de emissão dos gases ambientalmente perigosos, que são liberados como resultado da queima. Além de tornar o diesel confiável para armazenamento, transporte e uso, devido à presença do biocombustível elevar o ponto de fulgor, minimizando os riscos (AYDIN; ÖĞÜT, 2017).

O biocombustível tem sido considerado como uma alternativa viável para o transporte, porque é produzido a partir de recursos renováveis e reduz a dependência dos combustíveis fósseis e emissão de gases poluentes (AYDIN; ÖĞÜT, 2017).

O biodiesel pode ser utilizado na forma pura (B100) ou misturado com o diesel de petróleo, na maioria dos motores a diesel. A sua natureza verde permite a aplicação não só na transportação, mas também em embarcações marinhas e aeronaves. Este biocombustível é considerado quimicamente estável na forma pura, mas pode se tornar mais corrosivo durante o armazenamento, transporte e utilização (MELERO et al., 2010; WANG et al., 2012).

2.8.2 Estabilidade de armazenamento do biodiesel

Segundo Kovács et al. (2015), há uma grande preocupação de engenheiros de processo, na compatibilidade dos componentes de biodiesel, na infraestrutura da refinaria de petróleo, devido a diferenças de processamento, armazenamento e transporte do biocombustível. Esta preocupação está relacionada com a acumulação de uma camada inferior no tanque de armazenamento, que está contribuindo para a degradação do biocombustível e, conseqüentemente, para favorecer a corrosão em superfícies metálicas.

Em estudo realizado por Tang et al. (2008) foi observado na pesquisa de análise de mercado, que houve um quantitativo percentual em falhas quanto ao processo de degradação da mistura diesel/biodiesel. Chegaram a esta conclusão por que identificaram que a estabilidade

oxidativa estava inadequada para mais de 45% de amostras comerciais de combustível diesel com biodiesel em sua composição.

Dessa forma, os engenheiros de corrosão da refinaria associaram esta perda de resistência à oxidação a um complexo processo de degradação no armazenamento e na infraestrutura da cadeia de abastecimento de combustível. Eles expressaram sérias preocupações sobre os tempos de espera prolongados (TANG et al., 2008; KOVÁCS et al., 2015).

E os engenheiros de processo e de corrosão abordaram criticamente a compatibilidade de componentes de biodiesel com histórias diferentes de processamento, armazenamento e distribuição. É possível que o grau de contradição, nos artigos citados a seguir, esteja relacionado com esta diferença de origem biológica e de processamento de óleos e graxas (TANG et al., 2008; KOVÁCS et al., 2015).

Os combustíveis automotivos comerciais contêm aditivos, cuidadosamente misturados, para atender aos padrões de produtos relevantes. Algumas das propriedades das remessas podem ser distintas, devido à origem biológica da matéria-prima, levando a distinções entre as tecnologias, escalas operacionais e rotinas. Assim, os contaminantes em tanques de armazenamento de biodiesel provêm de diferentes embarques de vários fornecedores (KOVÁCS et al., 2015).

Embora haja todas essas variações na logística, desde a matéria-prima até a distribuição, o biodiesel deve resistir à degradação e/ou oxidação ao longo da extensão do armazenamento. Também não deve haver riscos quanto à deterioração do tanque de armazenamento, bem como elementos de construção de transferência e mistura (FATTAH et al., 2014).

Porém, o transporte comercial com embarcações a diesel é responsável por aproximadamente 90% do comércio mundial. Como exemplo desta situação, têm-se os navios militares, que são alimentados com diesel marinho. Uma vez que este diesel é consumido pelo próprio navio, geralmente, os tanques de lastro de combustível são compensados com água salgada. A água do mar é usada para substituir o volume e a perda de massa do combustível, à medida que são consumidos nos motores do navio (LYLES et al., 2013; SUFLITA et al., 2014).

Esses navios utilizam uma série de tanques para o armazenamento do biocombustível, da mesma forma que ocorre o transporte de diesel por vias marítimas. Para manter a estabilidade do navio, é necessário um sistema projetado, para que o reator seja contrabalanceado com água do mar, para substituir o combustível consumido e compensar a perda de peso do reator, automaticamente. Porém, quando o reator é reabastecido, resíduos de água salgada podem

permanecer no fundo do tanque, provocando uma contaminação de combustível e corrosão da superfície do tanque exposta à mistura óleo/água salgada (LEE et al., 2010).

Além disso, a umidade condensada no ambiente marinho, também provoca a corrosão do tanque de combustível, devido ao crescimento microbiano e à liberação de ácidos graxos corrosivos do biodiesel (AKTAS et al., 2010).

A corrosão em recipientes de biodiesel, contaminados com a água do mar, cria grandes desafios nas operações de navios marinhos, mas poucos estudos fornecem informações sobre os mecanismos de corrosão e estratégias de prevenção. Foi relatado recentemente que a água do mar poderia facilitar a corrosão do aço carbono, devido às reações entre cloreto ou sulfeto na superfície do metal. Além disso, o crescimento microbiano acelerado pode provocar a degradação do biodiesel causada pela incrustação biológica (LEE et al., 2010; AKTAS et al., 2010).

O uso do biodiesel misturado ao diesel de petróleo leva a fatores que podem contribuir para o processo corrosivo em superfícies metálicas, sendo eles:

- a) o biodiesel é um éster e faz ligações de hidrogênio com água. Eis a sua capacidade de ser bastante higroscópico quando comparado ao diesel, que é composto por hidrocarbonetos. A água além de promover o crescimento microbiano, favorecendo a corrosão por micro-organismos, atua sobre a corrosão de materiais metálicos, ou provoca a hidrólise do biodiesel, resultando em ácidos graxos e glicerol que aumenta a corrosão metálica (FAZAL et al., 2013);
- b) a presença de impurezas como água, metanol, glicerol e ácidos graxos livres e resíduos de catalisador (Na e K), devido à conversão incompleta ou purificação inadequada, também podem resultar em corrosão metálica (HASEEB et al., 2011);
- c) devido à sua boa lubrificidade, o biodiesel adere melhor às partes metálicas do que o diesel, que em adição aos resíduos metálicos em solução aumentam a degradação do biocombustível e promovem a corrosão metálica (HASEEB et al., 2011).

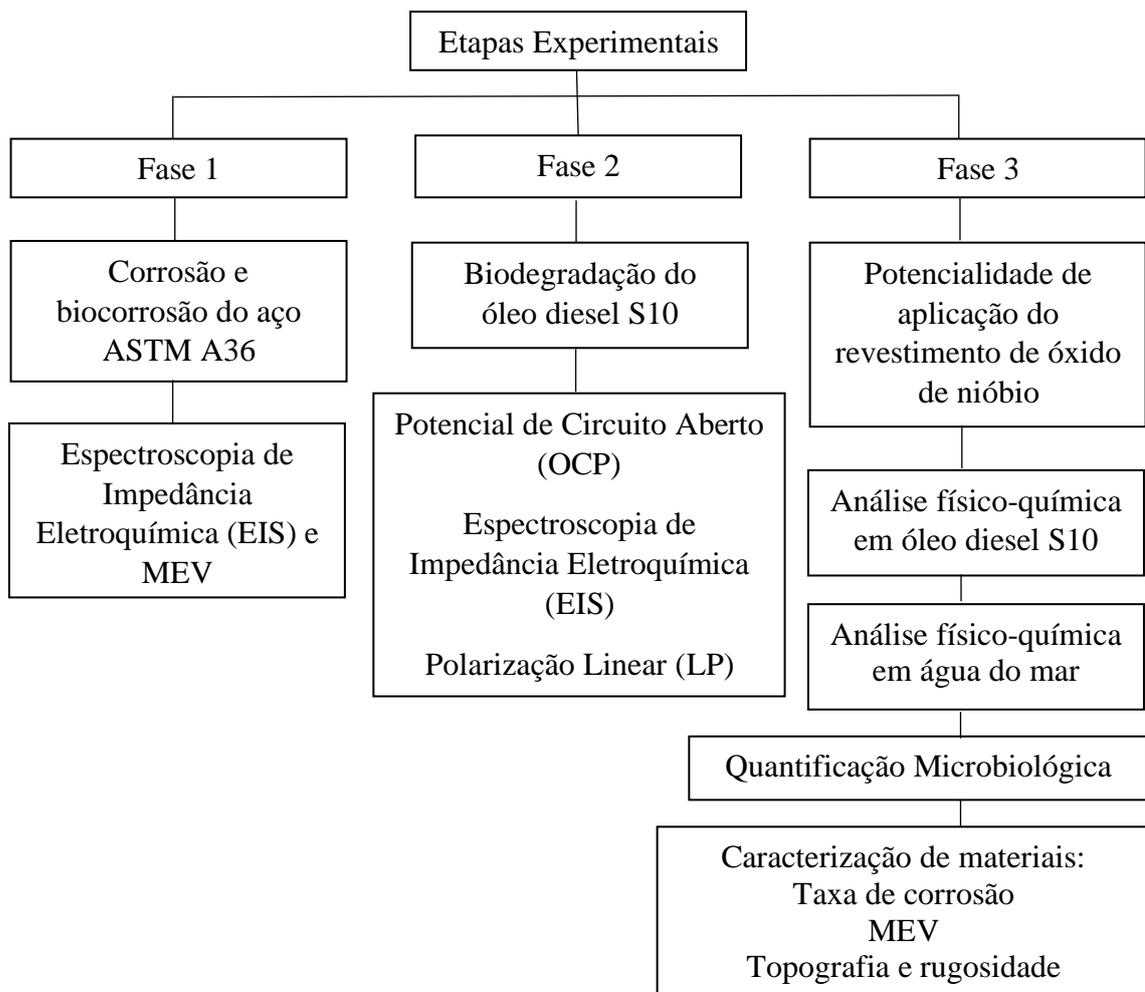
Embora o biodiesel tenha muitas propriedades que auxiliem em bom rendimento como combustível, (ponto de fulgor relativamente alto e boas propriedades lubrificantes em relação ao diesel), algumas dessas propriedades facilitam sua biodegradação e oxidação dos materiais metálicos, que estão em contato. Dessa forma, o estudo da corrosão metálica torna-se extremamente importante, uma vez que muitas das peças de motor de ciclo diesel são compostas por diversos metais como alumínio, cobre, aço inoxidável e ligas de aço carbono (SINGH et al., 2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento experimental teve foco, inicialmente, no estudo dos processos de corrosão e biocorrosão do substrato utilizado na pesquisa (aço carbono ASTM A36) e no processo de biodegradação do diesel, em sistemas bifásicos compostos por diesel/água salina, correspondentes às Fases 1 e 2 dos estudos. A Fase 3 e mais relevante do trabalho visou investigar a potencialidade de aplicação do revestimento de óxido de nióbio via aspersão térmica para a resistência à corrosão e biocorrosão nos fluidos investigados.

A Figura 9 apresenta um fluxograma que sintetiza as fases 1, 2 e 3, constando os diferentes tipos de ensaios e testes realizados, os quais estão detalhados a seguir.

Figura 9 - Fluxograma geral da metodologia adotada



Fonte: a autora, 2022.

3.1 FASE 1 E FASE 2

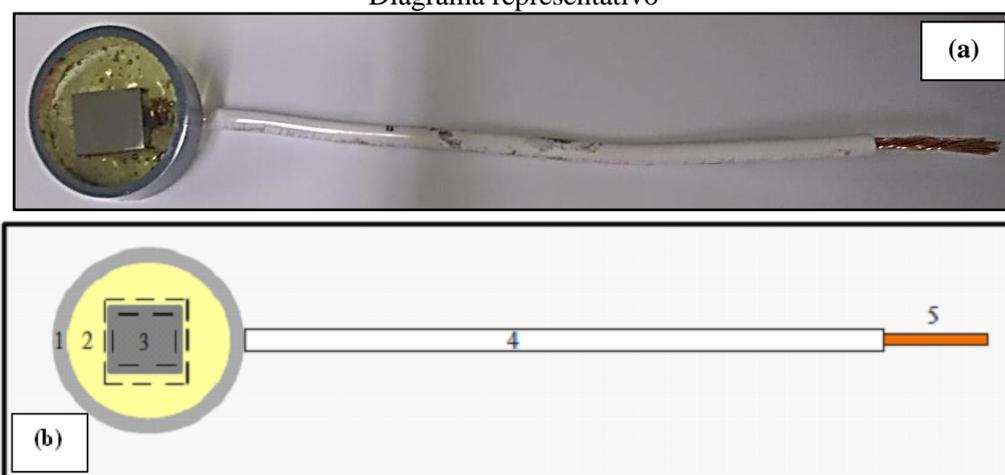
3.1.1 Corpos de prova para os ensaios eletroquímicos

Corpos de prova em aço carbono ASTM A36 foram confeccionados nas dimensões de 11,0 mm x 12,0 mm x 8,0 mm. Estes foram soldados a um fio de cobre e embutidos em resina epóxi. Posteriormente, passaram pelo processo de lixamento com lixas de 220, 330, 400, 600, 800 e 1200.

Em seguida, foram polidos com pasta de diamante de 3 μm e 1 μm , obtendo, ao final, uma área exposta de aproximadamente 100 mm^2 . E para garantir essa região delimitada e corrigir as falhas desse processo foi necessário delimitar a região com fita adesiva de alta aderência.

A Figura 10 apresenta a fotografia do corpo de prova utilizado nos ensaios eletroquímicos e o seu diagrama representativo: 1 - tubo de PVC, 2 - resina epóxi, 3 - área delimitada dos corpos de prova, 4 - fio de cobre encapsulado que foi soldado ao metal, 5 - fio de cobre nu para manter o contato elétrico. A região pontilhada corresponde ao trecho isolado com fita de alta aderência.

Figura 10 - (a) Corpo de prova em aço carbono ASTM A36 usado nos testes eletroquímicos. (b) Diagrama representativo



Fonte: a autora, 2022.

A análise da composição química do aço carbono ASTM A36 foi realizada na Indústria de Fundação SIMISA, em Pernambuco, cujo resultado está descrito na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química do aço carbono ASTM A36

Elemento	C (max)	Mn	Si	P (max)	S	Cu (min)	Fe
Comp. %	0,25	0,80-1,20	0,40	0,04	0,05	0,20	Balanço

Fonte: SIMISA.

3.1.2 Ensaios eletroquímicos

De acordo com Frazão et al. (2019), os testes eletroquímicos foram realizados em dois equipamentos Potenciostato / Galvanostato. Na Fase 1 foi utilizado o de marca AUTOLAB, modelos PGSTAT 100 N e na Fase 2 foi usado o PGSTAT 302 N, ambos controlados pelo software NOVA 1.11, para a aquisição de dados.

Uma célula eletroquímica de três eletrodos foi utilizada em cada Fase: eletrodo de trabalho (corpo de prova de aproximadamente 100 mm²), eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl (sat) e um contraeletrodo de fio de platina. As condições dos testes eletroquímicos para as Fases 1 e 2 são detalhadas a seguir.

3.2 FASE 1: ESTUDO DA CORROSÃO EM AÇO CARBONO ASTM A36

Foram realizados, inicialmente, os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, para analisar o comportamento resistivo da água em contato com o óleo, através da interação entre os fluidos. Também foi possível observar a ação corrosiva na superfície metálica que estava imersa diretamente na água.

Os corpos de prova em aço carbono ASTM A36 foram imersos em sistema bifásico contendo óleo diesel S10 / solução salina de NaCl (3.5% p/v), durante 30 dias de exposição e diretamente expostos à fase aquosa.

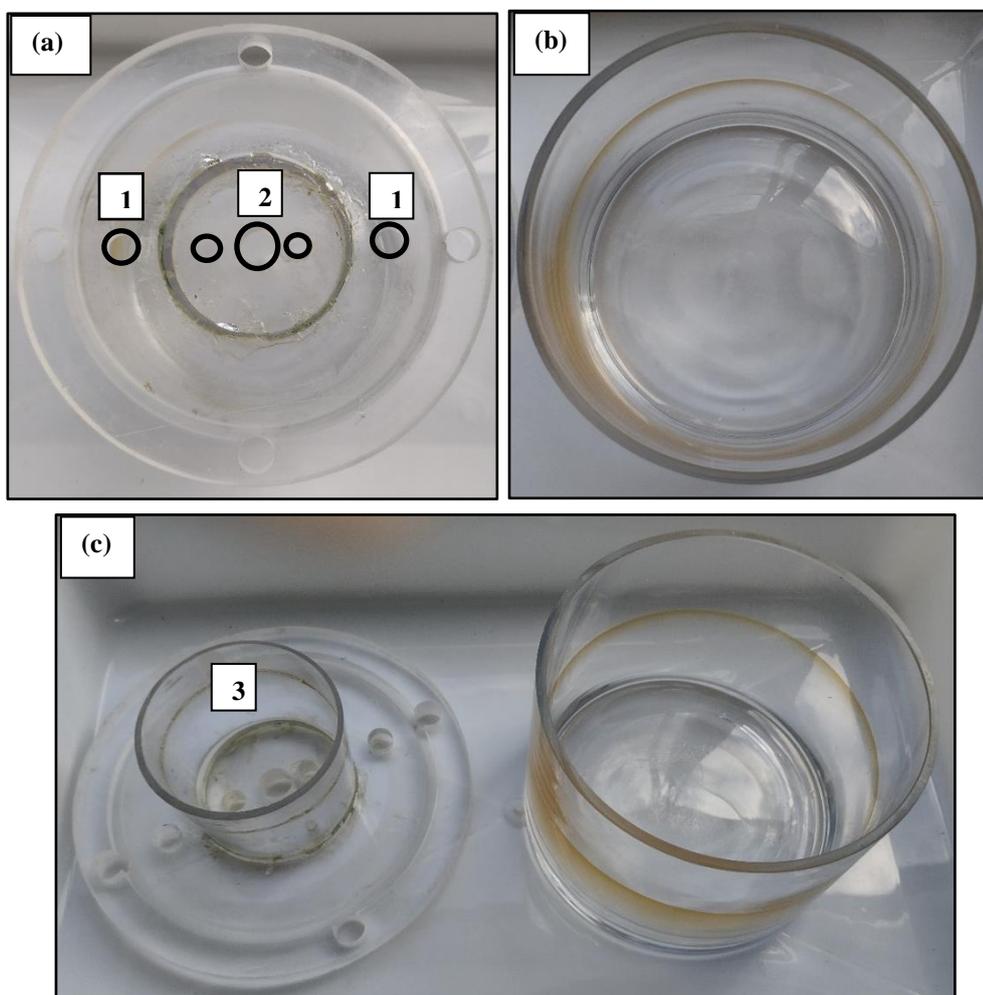
Para a montagem do reator cilíndrico, que também serviu como célula eletroquímica, foi projetada uma tampa acoplada a um cano central de acrílico, que continha metade da altura do reator. Esta tampa possuía um furo entre o diâmetro externo e o cano central para ser adicionado e retirado o óleo, sem que este se depositasse na parte central do reator.

Este cano central continha também uma tampa fixa com mais três furos, cada um para a entrada dos eletrodos. A presença deste cano central foi importante para delimitar as áreas contendo óleo e água e, assim, permitir o monitoramento eletroquímico em solução salina. Além de evitar que os eletrodos fossem contaminados com óleo.

Na Figura 11 é possível observar as imagens do reator. A Figura 11 (a) apresenta a imagem da vista superior da tampa utilizada no reator: 1 – entrada e saída do óleo; 2 – entrada

e saída dos eletrodos. A Figura 11 (b) mostra a vista superior do reator cilíndrico e a Figura 11 (c) apresenta a vista lateral da célula eletroquímica: 3 – cano central de acrílico.

Figura 11 - Imagens do reator. (a) Vista superior da tampa. (b) Vista superior do reator. (c) Vista lateral da célula eletroquímica



Fonte: a autora, 2022.

Inicialmente, foi colocada a água junto com o eletrodo de trabalho, que ficou fixo durante todo o experimento. Em seguida, foi adicionado o óleo, cuidadosamente, com o auxílio de uma seringa, através de um furo lateral (furo 1), para não contaminar a parte central do reator.

Subsequentemente, foram realizadas as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica sem que o corpo de prova (eletrodo de trabalho) fosse retirado. A cada tempo de análise determinado foram adicionados os eletrodos (referência e o contraeletrodo) e após cada análise eles foram retirados do sistema.

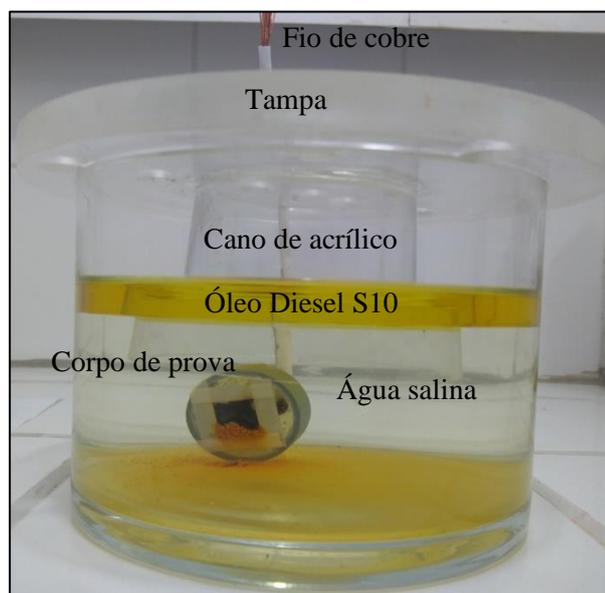
Sabe-se que medidas eletroquímicas são difíceis de serem realizadas em meios altamente resistivos, tal como em óleo diesel S10. Dessa forma, foi necessário realizar medidas

diretamente na água salina. Essas medidas foram realizadas após a imersão em sistema óleo/água, com o corpo de prova diretamente na água após 24h, 48h, 168h (1 semana), 336h (2 semanas), 504h (3 semanas) e 672h (4 semanas).

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas após a superfície do corpo de prova atingir um potencial de equilíbrio estável quando imerso em solução salina. Para a padronização destes ensaios, antes de cada experimento, foi necessário registrar um potencial de circuito aberto de apenas 120s para efetuar a medida de impedância, tempo necessário para atingir o potencial de equilíbrio. Diante desta circunstância foi medido o potencial de corrosão, no valor de $-0,66\text{ V}$, ao longo de uma faixa de frequências de 40KHz a 1mHz, com amplitude de 10mV.

A Figura 12 apresenta o reator cilíndrico ou célula eletroquímica com os seus componentes representativos do processo de imersão em sistema bifásico óleo/água com o corpo de prova imerso diretamente na água.

Figura 12 - Componentes do sistema bifásico óleo diesel S10/solução salina de NaCl (3.5% p/v)



Fonte: a autora, 2022.

3.2.1 Caracterização Morfológica da Superfície

Na Fase 1, a superfície do corpo de prova exposto em solução salina de NaCl (3,5% p/v) foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), marca TESCAN, modelo MIRA 3, software Mira TC.

Esta análise foi realizada para identificar a morfologia presente no filme depositado na superfície do substrato, sendo possível identificar a presença de células de micro-organismos e produtos de corrosão. As análises de MEV também foram realizadas para identificar a ocorrência de corrosão localizada.

Para remover depósitos da superfície, o corpo de prova foi submetido ao processo de decapagem ácida em solução de ácido clorídrico a 26% (p/v), por 10 segundos. Em seguida, a neutralização foi realizada por imersão em solução de NaOH a 10% (p/v), também por 10 segundos e, finalmente, o corpo de prova foi imerso em álcool isopropílico e, depois, em acetona por mais 10 segundos (DANTAS, 1988).

3.3 FASE 2: BIODEGRADAÇÃO DO ÓLEO DIESEL S10

Foram realizados ensaios eletroquímicos indiretos, através de medidas de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização linear para analisar o comportamento resistivo do óleo em contato com a água salina.

Foram usados 6 sistemas bifásicos de imersão em óleo diesel S10/solução salina de NaCl (3.5% p/v). Cada sistema continha um corpo de prova imerso diretamente em óleo, que foi analisado individualmente.

Para a análise do branco, a superfície do corpo de prova foi imersa diretamente em óleo diesel S10 e, em seguida, imediatamente imersa na solução de NaCl usada na célula eletroquímica. Após a imersão nos períodos de 24h, 48h, 168h (1 semana), 336h (2 semanas), 504h (3 semanas) e 672h (4 semanas), os corpos de prova imersos em sistema óleo/água, com o corpo de prova diretamente imerso em óleo foram retirados de seus sistemas, para serem realizadas as medidas eletroquímicas em solução salina.

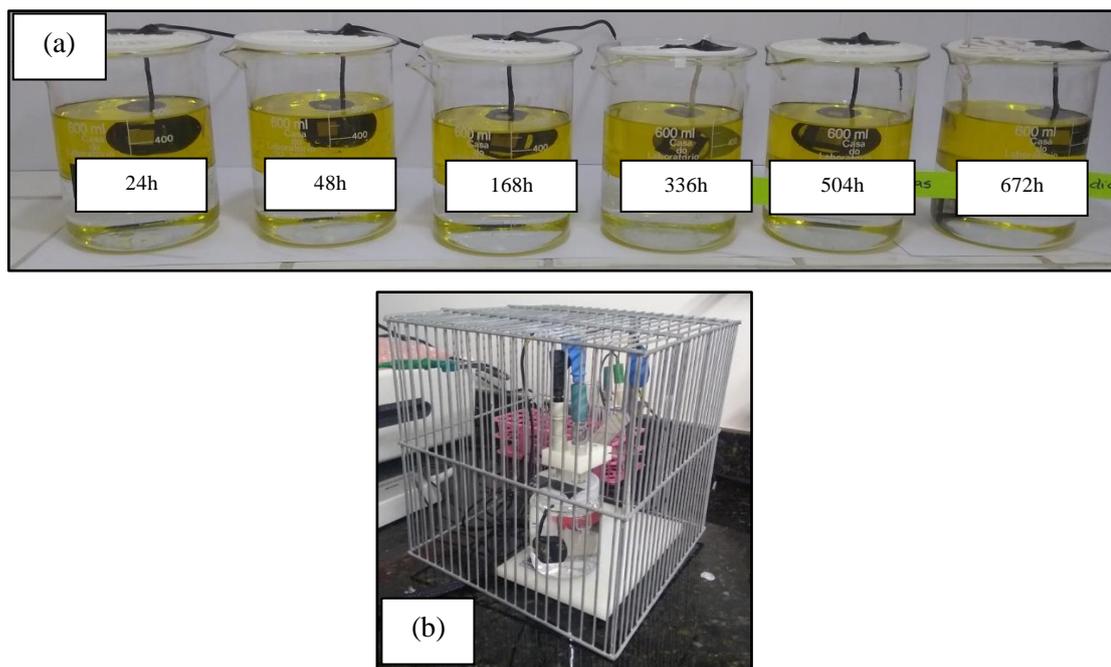
As medições do teste eletroquímico da Fase 2 não foram realizadas diretamente no óleo diesel S10, devido à alta resistividade do meio. Além disso, havia uma limitação sobre o uso de eletrodos comerciais para análise direta em óleo.

O potencial de circuito aberto foi monitorado ao longo de 24h para determinar o potencial de equilíbrio dos sistemas. Medidas de impedância eletroquímica foram realizadas no potencial de corrosão ao longo de uma faixa de frequências de 40KHz a 6mHz, com amplitude de 10mV. As curvas de polarização foram obtidas através da variação de potencial aplicado na faixa de -0,400V a 0,400V vs Ag/AgCl sat, em relação ao potencial de corrosão, numa faixa de varredura de 0,333 mV/s.

Para a padronização dos ensaios de EIS e polarização, antes de cada experimento, o potencial de circuito aberto foi registrado ao longo de 17h. Posteriormente, foi efetuada a medida de impedância e, em seguida, foi realizada a polarização.

A Figura 13 (a) corresponde a uma fotografia representativa das imersões em sistema bifásico óleo/água com os corpos de prova imersos diretamente no óleo. E a Figura 13 (b) representa a célula eletroquímica utilizada para estes ensaios.

Figura 13 – (a) Imersão dos corpos de prova diretamente em óleo. (b) Célula eletroquímica



Fonte: a autora, 2022.

3.4 FASE 3: POTENCIALIDADE DE APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO DE ÓXIDO DE NIÓBIO

Na Fase 3 dos experimentos, os tópicos mostram a preparação dos corpos de prova revestidos com óxido de nióbio e dos corpos de prova sem revestimento, os fluidos estudados, a montagem e desmontagem dos reatores, a remoção dos fluidos e dos corpos de prova.

Também apresenta como foram realizadas as análises físico-químicas em óleo diesel S10 e água do mar e a quantificação dos micro-organismos planctônicos e sésseis, na água do mar e no biofilme aderido à superfície metálica, respectivamente.

Em adição, há a descrição das análises realizadas nas superfícies dos corpos de prova para a caracterização de materiais: taxa de corrosão, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e topografia e rugosidade através do microscópio confocal laser.

3.4.1 Preparação dos corpos de prova

Para a realização da Fase 3 dos experimentos também foi utilizado o aço carbono ASTM A36, que geralmente é aplicado na fabricação de tanques de armazenamento de combustível em setores da indústria petrolífera e naval. A escolha deste material foi importante para simular tanques de armazenamento de combustível em navios que transportam óleo diesel, o qual é usado para consumo e substituído por água do mar para manter a estabilidade da embarcação.

Foi possível avaliar a eficiência antiaderente dos micro-organismos e anticorrosiva do revestimento de óxido de nióbio via aspersão térmica e avaliar os processos de corrosão e biocorrosão na superfície do material, ao longo dos intervalos de 30, 60, 90 e 120 dias.

O aço carbono ASTM A36 foi disponibilizado pela Metalúrgica Galvanisa Ltda, inicialmente usinado nas dimensões 153,0 mm x 74,0 mm x 6,0 mm.

Deste material disponibilizado, 10 passaram pelo processo de jateamento até obter o padrão visual de jateamento grau SA 2 / SA 2.½, que corresponde ao jateamento abrasivo comercial e ao jateamento abrasivo ao metal quase branco, respectivamente, nos quais a carepa de laminação, a ferrugem e material estranho devem ser removidos. Foi recomendado retirar os cantos vivos de cada um para ser revestido com óxido de nióbio, através do processo de aspersão térmica.

Posteriormente, passaram por um processo de limpeza ou desengraxamento, ficando 5s em álcool isopropílico e 5s em acetona, de acordo com a Norma G1-03 (2011).

Estes corpos de prova foram encaminhados ao Departamento de Processos Inorgânicos, no Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro para que pudessem ser revestidos com óxido de nióbio depositado por aspersão térmica. Este procedimento foi realizado sob as diretrizes do professor Ladimir José de Carvalho, em apoio à pesquisa.

Neste processo foi aplicada uma camada base denominada *bonder* sobre o aço carbono ASTM A36. Esta camada corresponde à liga Ni - Al - Mo adicionada ao revestimento de óxido de nióbio.

Após o retorno do material revestido, parte destes corpos de prova passou pelo processo de usinagem com o auxílio da cortadeira, marca Struers, modelo Discotom-10. Este foi o único equipamento viável para cortar sem causar grandes danos ao revestimento. Este equipamento

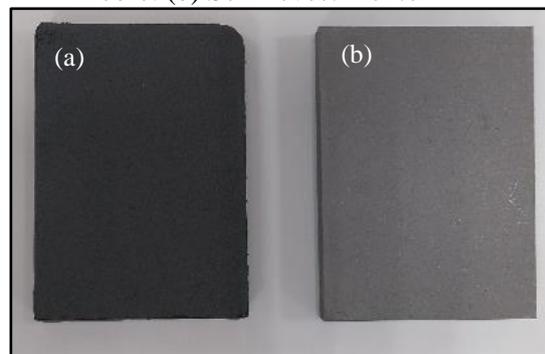
também foi usado para realizar o processo de usinagem nos corpos de prova sem revestimento. No total, foram obtidos 72 corpos de prova (36 com revestimento e 36 sem revestimento) nas seguintes dimensões: 51,0 mm x 37,0 mm x 6,0 mm.

O processo de usinagem possibilitou a presença de faces expostas nos 36 corpos de prova revestidos, sendo necessário vedar essas faces com cola epóxi araldite até obter a cura e, posteriormente, iniciar o processo de imersão.

Após o corte, os 36 corpos de prova sem revestimento também passaram pelo processo de jateamento até obter o padrão SA 2/SA 2.½, como descrito anteriormente.

Uma vez disponibilizados os 72 corpos de prova revestidos e sem revestimento, nas mesmas dimensões, 48 destes sofreram um furo de aproximadamente 2,0 mm de diâmetro para serem dispostos nas alturas correspondentes à interface óleo/água e na região onde se encontravam os voláteis ou topo dos reatores. Os 24 corpos de prova restantes não sofreram furos, pois ficaram dispostos na base dos reatores, na região contendo apenas água do mar. A Figura 14 (a, b) apresenta os corpos de prova usinados revestidos com óxido de nióbio e sem revestimento, respectivamente.

Figura 14 – Corpos de prova em aço carbono ASTM A36 usinados. (a) Revestido com óxido de nióbio. (b) Sem revestimento



Fonte: a autora, 2022.

Os corpos de prova passaram novamente pelo processo de limpeza ou desengraxamento, ficando 5s em álcool isopropílico e 5s em acetona, de acordo com a Norma G1-03 (2011). Depois de 24h em dessecador foram aferidas suas massas em balança analítica, marca Marte, modelo AUW220D, para realizar o estudo de perda de massa em função da massa inicial e final.

Antes do processo de imersão foram realizadas caracterizações morfológicas nas superfícies metálicas revestidas e não revestidas. Através das imagens usadas como imagem padrão foram realizadas comparações com as imagens obtidas ao longo dos 120 dias.

As caracterizações de materiais foram obtidas através do estudo da taxa de corrosão, análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e topografia e rugosidade através do microscópio confocal laser.

Após finalizar todas essas etapas, os corpos de prova novamente passaram pelo processo de limpeza e identificação para submetê-los ao sistema de imersão bifásico óleo diesel S10/água do mar.

Passados 30 dias de imersão foram realizadas análises microbiológicas, através da quantificação dos seguintes micro-organismos sésseis, que aderiram à superfície do metal revestido e sem revestimento: bactérias aeróbias totais, bactérias aeróbias produtoras de ácidos, fungos, bactérias precipitantes de ferro, bactérias anaeróbias totais, bactérias anaeróbias produtoras de ácidos e bactérias redutoras de sulfato.

3.4.2 Monitoramento em óleo Diesel S10 e água do mar

Para manter uma regularidade na coleta dos fluidos estudados foi necessário que a amostra de óleo diesel S10 fosse obtida comercialmente no mesmo dia em que foi coletada a água do mar.

Para avaliar o comportamento no processo de biodegradação do combustível, em virtude da interação com a água do mar, foi necessário realizar análises físico-químicas no óleo diesel S10.

As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis – LAC, situado no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia - LITPEG, na Universidade Federal de Pernambuco – UFPE.

As amostras de água do mar foram coletadas nas proximidades do Porto do Recife, em dia de maré alta, para obter uma boa homogeneidade no teor de sais e demais parâmetros. As análises físico-químicas foram realizadas no Instituto de Tecnologia de Pernambuco – ITEP.

3.4.3 Montagem dos Reatores

Para realizar os ensaios de imersão bifásicos foram fabricados oito reatores, cada um com capacidade para 10 L, nas dimensões 25 cm x 20 cm x 20 cm. Em cada reator havia duas tampas para facilitar o processo de retirada dos corpos de prova. Na primeira tampa, existiam 3 corpos de prova dispostos na altura da interface óleo/água. E na segunda tampa, havia 3 corpos de prova na altura da região dos voláteis ou topo do reator.

Os corpos de prova foram pendurados nas tampas com o auxílio de fios de nylon e todos os reatores foram vedados, nas laterais (externamente), com resina epóxi, para evitar que houvesse vazamento dos fluidos.

Dos oito reatores, quatro foram usados para realizar os sistemas bifásicos, óleo diesel S10/água do mar, com a imersão de corpos de prova de aço carbono revestidos com óxido de nióbio. Os outros quatro reatores foram usados para a imersão de corpos de prova de aço carbono sem revestimento.

A Figura 15 mostra fotografias dos reatores contendo os corpos de prova em aço carbono ASTM A36 revestidos com óxido de nióbio e sem revestimento, nos sistemas de imersão bifásicos óleo diesel S10/água do mar.

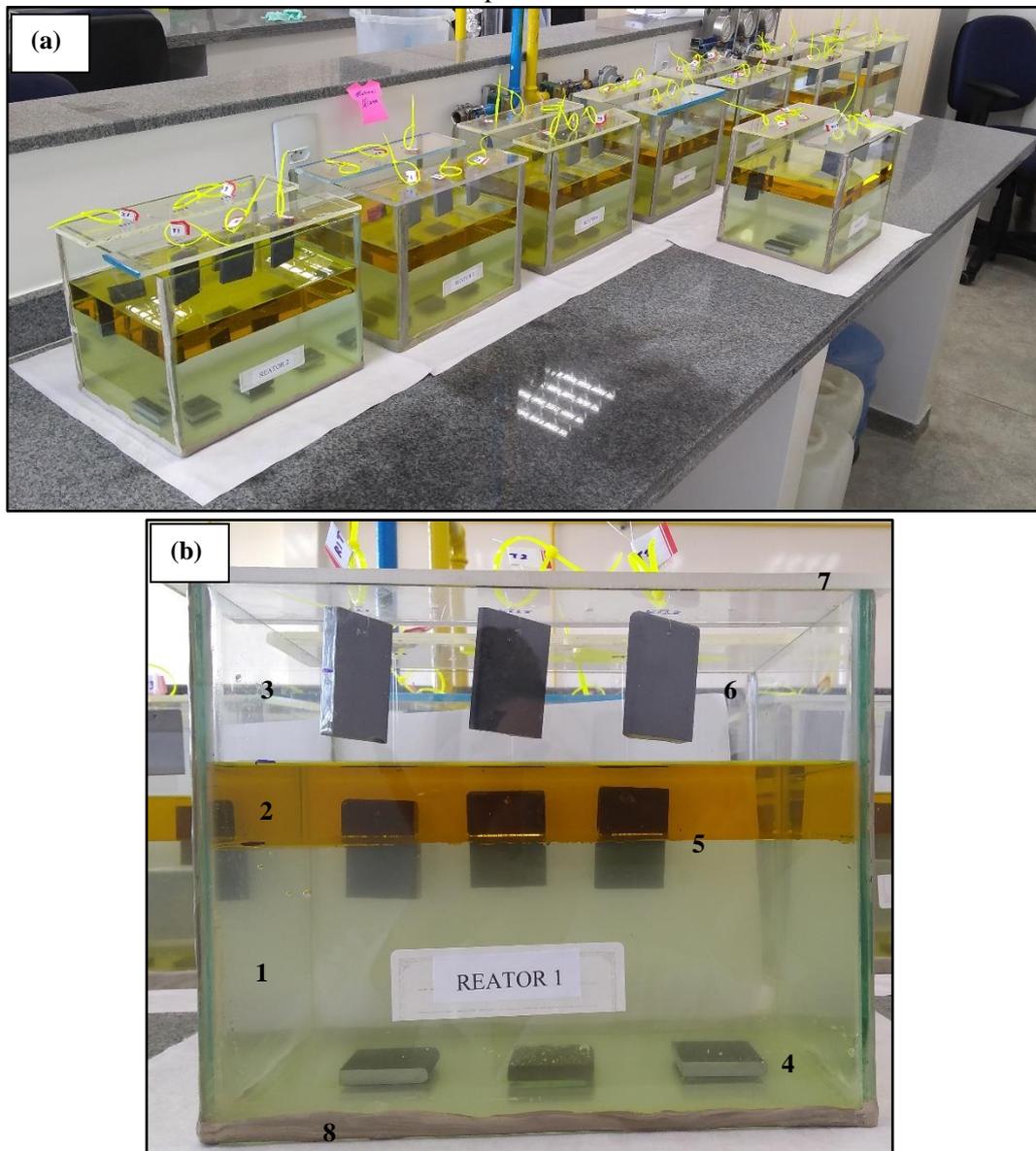
A Figura 15 (a) representa uma visão geral dos reatores. A Figura 15 (b) mostra com mais detalhes como os corpos de prova e os fluidos ficaram posicionados: 1 – água do mar, 2 – óleo diesel S10, 3 – região dos voláteis, 4 – corpos de prova sem furo depositados na região de água do mar, 5 – corpos de prova dispostos na interface óleo/água, 6 – corpos de prova dispostos na região dos voláteis, 7 – tampa de acrílico com furos para suporte com fios de nylon, 8 - resina epóxi.

Inicialmente, foram colocados 3 corpos de prova na base dos reatores, igualmente distanciados e foram adicionados 5 L de água do mar. Foram colocados 3 corpos de prova dispostos na interface, ficando metade destes corpos na água. Com a adição de 2 L de óleo diesel S10 cobriu a outra metade dos corpos de prova que estavam na interface. Finalmente, foram colocados 3 corpos de prova no topo dos reatores.

Como pode ser observado, em cada reator foram colocados 9 corpos de prova: 3 ficaram dispostos na base dos reatores, 3 na altura da interface óleo/água, de maneira que metade ficasse em água do mar e a outra metade imersa em óleo diesel S10 e três ficaram dispostos no topo dos reatores, na presença dos compostos voláteis oriundos do combustível.

Havia 36 corpos de prova revestidos dispostos em quatro reatores e 36 corpos de prova sem revestimento, dispostos em outros quatro reatores. Cada reator foi fechado com papel alumínio para evitar maior dispersão dos voláteis.

Figura 15 - Reatores contendo corpos de prova em aço carbono ASTM A36 revestidos e sem revestimento. (a) Visão geral dos reatores. (b) Detalhes de como os corpos de prova e os fluidos ficaram posicionados



Fonte: a autora, 2022.

A Tabela 3 contém a divisão dos reatores de acordo com o corpo de prova e o tempo de imersão. Os reatores 1, 2, 3 e 4 correspondem às imersões dos corpos de prova revestidos e os reatores 5, 6, 7 e 8 correspondem às imersões dos corpos de prova sem revestimento, com tempos de imersão nos intervalos de 30, 60, 90 e 120 dias, respectivamente.

Tabela 3 - Divisão dos reatores em função de corpos de prova revestidos e sem revestimento, ao longo do tempo de imersão

Corpo de prova		Tempo de imersão
Com revestimento	Sem revestimento	
Reator 1	Reator 5	30 dias
Reator 2	Reator 6	60 dias
Reator 3	Reator 7	90 dias
Reator 4	Reator 8	120 dias

Fonte: a autora, 2022.

3.4.4 Processo de Desmontagem dos Reatores

Como descrito na Tabela 3, foram desmontados 2 reatores após cada tempo de imersão, sendo o primeiro equivalente ao metal revestido e o segundo ao metal sem revestimento. Por exemplo, nos primeiros 30 dias foram retirados os Reatores 1 (com metal revestido) e 5 (com metal sem revestimento) e, assim, sucessivamente.

Cada reator passou pelo processo de remoção de fluidos e de corpos de prova em cinco sub-etapas:

- a) primeira: remoção dos corpos de prova que se encontravam pendurados no topo;
- b) segunda: remoção do óleo diesel S10 para análise físico-química realizada no LAC;
- c) terceira: remoção dos corpos de prova que se encontravam pendurados na interface óleo/água;
- d) quarta: remoção da água do mar, com a distribuição das alíquotas para análise físico-química realizada no ITEP e análise de quantificação microbiológica realizada no COMPOLAB – LBC;
- e) quinta: remoção dos corpos de prova que se encontravam na base do reator.

A seguir, encontra-se a descrição de cada sub-etapa realizada para a desmontagem dos reatores.

3.4.5 Processo de remoção dos fluidos

O processo de remoção da segunda e da quarta sub-etapas correspondem ao óleo diesel S10 e à água do mar, respectivamente.

Antes de iniciar a remoção dos fluidos, todos os recipientes já estavam separados e identificados para as devidas distribuições das alíquotas.

Foram retirados de cada reator, em seu tempo específico de 30, 60, 90 e 120 dias, alíquotas de óleo diesel S10, com o auxílio de um dosador eletropneumático, para obtenção do volume de 1 L de combustível para as análises físico-químicas.

Em seguida, foram retiradas as alíquotas de água do mar, também com o auxílio do dosador eletropneumático, que foi lavado com a própria água do reator, para realizar as análises físico-químicas e microbiológicas.

3.4.6 Processo de remoção dos corpos de prova

O processo de remoção da primeira, terceira e quinta sub-etapas correspondem aos corpos de prova dispostos no topo do reator, na interface e na base, respectivamente.

Os corpos de prova foram sendo removidos um a um, com o auxílio de uma pinça, usada para segurar o corpo de prova e, uma tesoura, usada para cortar o fio de nylon. É importante ressaltar que todos os objetos utilizados foram esterilizados em autoclave. Para cada corpo de prova havia o recipiente identificado para as devidas distribuições.

Para realizar a quantificação dos micro-organismos sésseis foram usados corpos de prova dispostos nas posições de base, interface e topo, os quais foram retirados de cada reator, com o auxílio de uma pinça e, acondicionados, em recipientes estéreis, contendo 30 mL de solução redutora.

Estes corpos de prova passaram pelo processo de raspagem mecânica, o qual foi realizado com o auxílio de pinça e espátula estéreis. Toda a área de cada corpo de prova foi assepticamente raspada para remover os biofilmes da superfície do metal. Esse material acondicionado em solução redutora foi utilizado para realizar a quantificação dos micro-organismos sésseis no biofilme.

Os corpos de prova passaram pelo processo de decapagem ácida, ficando expostos durante 5 minutos em: solução ácida de HCl a 37% (v/v), norma ASTM G1-03 (2011), para realizar a limpeza; solução básica de NaOH a 10% (v/v), para neutralizar; água destilada, para remover resíduos soltos na superfície; álcool isopropílico e acetona, para promover a secagem rápida (DANTAS, 1988).

Os corpos de prova foram transferidos para placas de Petri, previamente identificadas, colocados em dessecador e mantidos, sob vácuo, por 20 minutos e, ao fim deste tempo, estes corpos de prova se mantiveram armazenados no dessecador por 24h. Em seguida, foi efetuada a pesagem ao décimo milésimo de grama a fim de averiguar a variação da massa para obter a taxa de corrosão.

Após o processo de decapagem ácida e pesagem dos corpos de prova foi escolhida uma superfície da base, interface e topo para realizar as análises de MEV e topografia e rugosidade no microscópio confocal laser na superfície do metal sem biofilme.

Os corpos de prova utilizados para passarem pelo processo de fixação do biofilme, depositado nas superfícies do aço carbono revestido e sem revestimento, foram imersos em solução de glutaraldeído 5% em cacodilato, durante 24h. Após o processo de fixação, foram imersos em três banhos de cacodilato 0,1M, por 10 minutos em cada.

Em seguida, foram desidratados em álcool etílico, sequencialmente nas proporções de 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% e 100% (v), por 5 minutos em cada (PENNA et al., 2003). Ao término, também foram colocados em placas de Petri, previamente identificadas, e colocadas em dessecador à vácuo, durante 20 minutos e, ao fim deste tempo, estes corpos de prova se mantiveram armazenados no dessecador por 24h. Em seguida, foram colocados na estufa à 110 °C por 7h, para garantir que o filme depositado se encontrasse sem umidade.

Posteriormente, esses mesmos corpos de prova foram metalizados com ouro, obtendo uma espessura de aproximadamente 15 nm, para identificar a presença de micro-organismos e de produtos de corrosão, através das análises de MEV sobre o biofilme formado nas camadas aderidas às superfícies.

3.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS NO ÓLEO DIESEL S10

As análises físico-químicas no óleo diesel S10 foram realizadas de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, a Norma Brasileira – NBR e as normas da *American Society of Testing and Materials* – ASTM. Além de seguir o padrão BS da *European Standards* – EN (FRAZÃO, 2015).

Todas as caracterizações foram realizadas antes dos experimentos e após os intervalos de 30, 60, 90 e 120 dias de imersão em sistema bifásico óleo diesel S10/água do mar. As análises físico-químicas realizadas no óleo diesel foram: aspecto e cor, cor ASTM, teor de biodiesel, teor de enxofre total, estabilidade à oxidação e teor de água.

3.5.1 Aspecto e Cor

As caracterizações físico-químicas seguiram a norma ABNT NBR 14954:2011, que descreve a determinação de aspecto e cor através da inspeção visual, para obter informações

sobre a qualidade e a possível contaminação dos combustíveis, através da presença de água livre e seus contaminantes em óleo diesel e suas misturas (BX).

3.5.2 Cor ASTM

A determinação da cor ASTM do óleo diesel S10 foi realizada através do método ABNT NBR 14483 - 2015 - Determinação da cor – Método do Colorímetro ASTM, para determinação da aparência de acordo com a norma ASTM D 1500 - 2012 - *Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale)*. Este procedimento técnico descreve o método para determinação visual da cor dos produtos de petróleo, tais como, óleo diesel e suas misturas com biodiesel (BX).

3.5.3 Teor de Biodiesel

Através da metodologia do teor de biodiesel é possível determinar a concentração de biodiesel em óleo diesel de acordo com a norma BS EN 14078:2014 - Produtos de petróleo líquido - Determinação do teor de éster metílico de ácidos graxos (FAME) em meios destilados.

Este Padrão Europeu especifica um método de teste para a determinação do teor de éster metílico de ácido graxo (FAME) em combustível diesel ou combustível doméstico por espectrometria de infravermelho médio.

3.5.4 Teor de Enxofre Total

Este procedimento técnico descreve a determinação de enxofre total através da norma ASTM D 5453 – 2016 - *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy- Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*, em petróleo e produtos de petróleo solúveis em solventes hidrocarbonetos, tais como óleo diesel e biodiesel.

3.5.5 Estabilidade à Oxidação

A determinação da estabilidade à oxidação é realizada através da norma BS EN 15751 – *Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of Oxidation Stability (Accelerated Oxidation Test)*, pelo método de oxidação acelerada a 110 °C.

Este procedimento técnico descreve a determinação da estabilidade à oxidação em combustíveis automotivos, combustível de éster metílico de ácido graxo (FAME) e misturas com o combustível diesel.

3.5.6 Teor de Água

Através da norma ASTM D 6304 - 2016 - *Standard Test Methods for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and additives by Coulometric Karl Fischer Titration* - é possível determinar o teor de água ou umidade em produtos de petróleo.

3.6 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS NA ÁGUA DO MAR

Foram realizadas análises físico-químicas na água do mar antes do processo de imersão e após 120 dias de experimentos.

Os parâmetros analisados foram: alcalinidade de bicarbonatos, demanda bioquímica e química de oxigênio, sólidos dissolvidos totais, sulfatos e ferro total.

3.7 QUANTIFICAÇÃO DOS MICRO-ORGANISMOS PARA ESTUDO DO PROCESSO DE BIOCORROSÃO

Foram realizadas análises de quantificação dos micro-organismos planctônicos, que ficaram dispersos em água do mar. Também foi realizada a quantificação dos micro-organismos sésseis, que aderiram à superfície do metal, revestido com óxido de nióbio e sem revestimento. Estas análises foram realizadas para avaliar o processo de biocorrosão sobre as superfícies.

Este monitoramento foi realizado antes do processo de imersão em sistema bifásico óleo Diesel S10/água do mar e após 30, 60, 90 e 120 dias de imersão.

Para realizar os ensaios foram retiradas unidades analíticas (1 mL) das alíquotas de água e da suspensão celular obtida a partir da raspagem mecânica, após completa homogeneização, para garantir que a porção removida fosse representativa de todo o material.

As alíquotas das amostras foram diluídas em diluições decimais na ordem de 10^{-1} até 10^{-10} , em solução salina (0,85%) e solução redutora. Foram inoculadas para o desenvolvimento dos micro-organismos aeróbios e anaeróbios, respectivamente.

Foram quantificados os micro-organismos aeróbios: bactérias aeróbias totais, bactérias aeróbias produtoras de ácidos, fungos e bactérias precipitantes do ferro. Os meios destinados

para a quantificação destes micro-organismos foram distribuídos em placas de Petri, com exceção das produtoras de ácidos que foram acondicionadas e distribuídas em tubos de ensaio estéreis tamponados com algodão. Os resultados foram expressos em Unidade Formadora de Colônias (UFC) para as quantificações realizadas em placas de Petri e em Número Mais Provável (NMP) para as quantificações realizadas em tubos de ensaio.

Também houve a quantificação dos micro-organismos anaeróbios: bactérias anaeróbias totais, bactérias anaeróbias produtoras de ácidos e bactérias redutoras de sulfato. Para estes micro-organismos, os meios foram purgados com nitrogênio, durante 20 minutos, para obtenção da condição de anaerobiose. Os micro-organismos anaeróbios foram acondicionados em frascos de penicilina, tampados e lacrados e os resultados foram expressos em Número Mais Provável (NMP).

Todos os materiais e meios utilizados para a quantificação microbiana foram esterilizados em autoclave da marca Primatec, modelo Autoclave Vertical CS, à pressão de 1atm e à temperatura de 121°C, por 15 minutos.

Os meios de cultura aeróbios ao serem retirados da autoclave esfriaram à temperatura ambiente e foram armazenados sob refrigeração a 5°C (refrigerador farmacêutico, marca Panasonic, modelo MPR-514). Com exceção dos meios de cultura das bactérias precipitantes do ferro que foram armazenados em ambiente escuro e à temperatura ambiente. E os meios de cultura anaeróbios foram armazenados à temperatura ambiente.

A seguir são apresentadas as produções dos diluentes para os meios de cultura aeróbios e anaeróbios e as composições dos meios para as quantificações:

- a) os micro-organismos aeróbios foram quantificados através de diluições decimais sucessivas em solução salina de 0,85% de NaCl. Os micro-organismos anaeróbios foram quantificados em solução redutora;
- b) as bactérias aeróbias totais foram quantificadas por contagem de Unidade Formadora de Colônias (UFC) em meio de cultura *Plate Count Agar* (PCA) desidratado (*Merck, Darmstadt, Germany*), empregando a técnica *Pour Plate*.

A quantificação foi realizada após 48 horas de incubação a $35 \pm 1^\circ\text{C}$. O pH foi ajustado para $7,0 \pm 0,2$ (SILVA et al., 2005);

- c) as bactérias aeróbias produtoras de ácidos foram quantificadas pela técnica de Número Mais Provável (NMP), em meio caldo vermelho de fenol desidratado (*Himedia, Mumbai, Índia*), suplementado com 1% de sacarose.

A quantificação foi realizada após 48h de incubação, à $35 \pm 1^\circ\text{C}$. O pH foi ajustado para $7,4 \pm 0,2$;

- d) os fungos foram quantificados através da contagem em placa de Unidade Formadora de Colônias (UFC), pela técnica *Pour Plate*, em meio *Sabouraud Dextrose Agar* (*Difco, Becton, USA*).

A quantificação foi realizada após 5 dias de incubação à $25 \pm 1^\circ\text{C}$. O pH foi ajustado para $5,6 \pm 0,2$ (SILVA et al., 2005);

- e) as bactérias precipitantes do ferro foram quantificadas empregando a técnica *Pour Plate*, utilizando-se o meio citrato férrico amoniacal (Videla, 2002).

A quantificação foi realizada após 15 dias de incubação, à $35 \pm 1^\circ\text{C}$. O pH foi ajustado para $6,6 \pm 0,1$ (CETESB, 1992);

- f) as bactérias anaeróbias totais foram quantificadas pela técnica de Número Mais Provável (NMP), em meio fluido tioglicolato de sódio (*Himedia, Mumbai, Índia*).

A quantificação foi realizada após 21 dias de incubação, à $35 \pm 1^\circ\text{C}$. O pH foi ajustado para $7,1 \pm 0,2$ (SILVA et al., 2005);

- g) as bactérias anaeróbias produtoras de ácidos foram quantificadas pela técnica de Número Mais Provável (NMP), em meio caldo vermelho de fenol desidratado (*Himedia, Mumbai, Índia*), suplementado com 1% de sacarose.

A quantificação foi realizada após 48h de incubação, à $35 \pm 1^\circ\text{C}$. O pH foi ajustado para $7,4 \pm 0,2$;

- h) as bactérias redutoras de sulfato (BRS) foram quantificadas pela técnica de NMP, em meio *Postgate - E* modificado.

A quantificação foi realizada após 21 dias de incubação, à $35 \pm 1^\circ\text{C}$. O pH foi ajustado para $7,8 \pm 0,1$ (POSTGATE, 1984).

3.8 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS PROCESSOS DE CORROSÃO E BIOCORROSÃO

Foram realizadas análises nas superfícies do aço carbono ASTM A36 revestido com óxido de nióbio e sem revestimento. Estas análises foram obtidas antes do processo de imersão, para adquirir imagens padrão e, após o período de 30, 60, 90 e 120 dias, para realizar as comparações antes e depois dos processos de imersão.

Estudos de perda de massa foram realizados para obter a taxa de corrosão. Também foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e topografia e rugosidade, através do microscópio confocal laser.

Todas as análises foram realizadas nas superfícies dos corpos de prova revestidos com óxido de nióbio e sem revestimento, que se encontravam na região de base (metal em contato com água do mar), na interface (metal em contato com óleo e água) e no topo (metal em contato com os voláteis) de cada reator.

3.8.1 Ensaios de Perda de Massa para obter a taxa de corrosão

A taxa de corrosão foi calculada através das massas dos corpos de prova obtidas antes e após os períodos de imersão em sistema bifásico óleo diesel S10/água do mar.

A medição da massa nos corpos de prova somente foi realizada após serem submetidos a um tratamento de limpeza (raspagem mecânica e decapagem ácida), para obter a taxa de corrosão através da perda de massa.

Os valores das taxas de corrosão em (mm/ano) foram obtidas a partir da Equação 11, de acordo com a norma G1-03 (2011):

$$\text{Taxa de Corrosão} = \frac{(KxW)}{(AxTxD)} \quad (11)$$

Onde:

- K é uma constante de valor igual a $8,76 \times 10^4$;
- T é o tempo de exposição em horas;
- A é a área da peça metálica em cm^2 ;
- W é a perda de massa em grama (peso inicial – peso final);
- D é a densidade do aço carbono ASTM A36, aproximadamente $7,85 \text{ g/cm}^3$.

De acordo com a Norma NACE RP-07-75 (2005) foi possível avaliar a perda de massa dos corpos de prova através dos níveis de corrosividade para o aço carbono, de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 - Classificação da Corrosividade

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

Fonte: Norma NACE-RP-07-75, 2005.

3.8.2 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma das técnicas mais adequadas para analisar a microestrutura de materiais sólidos. As micrografias foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura, marca TESCAN, modelo MIRA 3, *software* Mira TC.

Após às imersões foram realizadas as micrografias nos corpos de prova depois dos processos de limpeza (raspagem mecânica e decapagem ácida), para obter os processos de corrosão nas superfícies. E foram realizadas sobre as superfícies com biofilme (após processo de fixação) para mostrar a presença de micro-organismos, MPE e produtos de corrosão.

Também foi realizada análise de MEV no pó de óxido de nióbio para avaliar a sua estrutura sem passar pelo processo de aspersão térmica e, portanto, sem estar na forma de revestimento. E foi realizada análise de MEV na espessura do revestimento, para obter a espessura da camada depositada de óxido de nióbio.

3.8.3 Topografia e Rugosidade através do Microscópio Confocal Laser

A microscopia confocal laser é uma técnica utilizada para obter imagens tridimensionais de topografia e rugosidade da superfície do material analisado. As análises foram realizadas através do microscópio confocal laser, marca ZEISS, modelo Axio Imager.Z2m.

As imagens obtidas nos corpos de prova que se encontravam na base, na interface e no topo foram adquiridas de forma aleatória para se obter uma imagem do espaço amostral, de maneira que a área delimitada mostrasse como toda a superfície estava se comportando.

A determinação da rugosidade na superfície dos corpos de prova foi realizada pelo método dos perfis, em modelos 3D, cuja área delimitada correspondeu ao percurso de medição, que foi semelhante ao próprio tamanho do “*cut-off*”. Isso possibilitou a formação de imagens topográficas mais reais, sem a utilização de filtros.

Devido à diferença existente entre a superfície dos corpos de prova revestidos com óxido de nióbio e sem revestimento e, levando-se em consideração a diferença nas superfícies após o processo de corrosão foi necessário realizar uma pré-avaliação para definir o comprimento de onda em função da frequência, para determinar o valor correspondente ao “*cut-off*”, que neste caso correspondeu a 2,5 mm (2500 μm).

As imagens obtidas para os corpos de prova revestidos com óxido de nióbio, por apresentarem valores de rugosidade muito altos, devido à formação de rugosidade sobre as

ondulações existentes nas superfícies, passaram por uma avaliação da rugosidade sobre a ondulação.

As análises de rugosidade para esse estudo foram realizadas de acordo com as normas ABNT NBR ISO 4287 (2002) e ISO 25178 (2012). Os parâmetros adotados para estas análises foram: Lente objetiva 50x, cuja magnificação foi de 500 vezes; *Tile scan* (21x21), *overlap* (10%), *online stitching* e *Z-stack*.

Para obter a menor quantidade de ruídos foi utilizada a lente objetiva de 50x, durante a realização das medições, tornando as respostas de análise mais eficientes. Porém, o orifício de abertura (*pinhole*) desta lente proporcionou uma área de (0,275 x 0,275) mm, que não continha todas as informações de profundidade, não sendo possível a visualização de todos os pontos.

Portanto, foi necessário adicionar dois novos parâmetros: o *tile scan*, que corresponde à área delimitada para a realização da análise, com uma varredura em (X, Y) de aproximadamente (2,5 x 2,5) mm e o *Z-stack*, que mede, pelo menos uma vez, o plano focal e sobrepõe imagens de planos empilhados, caracterizando a varredura em Z.

No *tile scan* há a seleção de dois novos parâmetros: o *overlap*, que corresponde à sobreposição de 10% entre imagens adjacentes e o *online stitching*, que mantém o alinhamento de uma imagem em relação à outra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FASE 1: RESULTADOS DA CORROSÃO EM AÇO ASTM A36

Na Figura 16 (a, b) são apresentados os diagramas de Nyquist ou Colo-Cole e os diagramas de Bodê-bodê ou Bode Fase e Bode Módulo, respectivamente, após os tempos de imersão relacionados aos estudos da Fase 1. Esses diagramas mostram o comportamento do processo de corrosão do aço carbono ASTM A36 exposto ao óleo diesel S10/solução salina de NaCl (3.5% p/v).

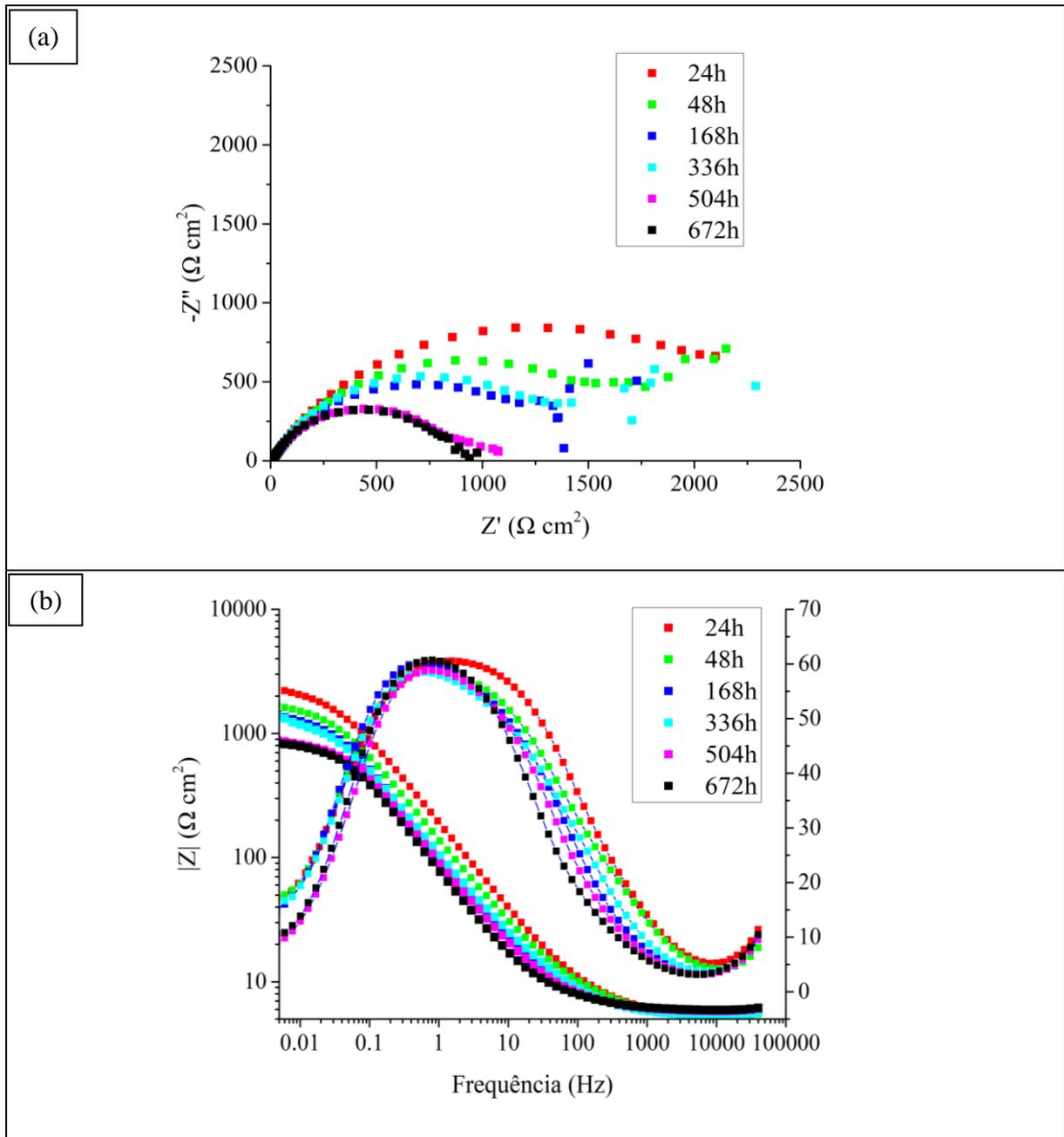
Na Figura 16 (a), há uma diminuição no diâmetro dos arcos capacitivos em função do tempo de exposição ao meio corrosivo. A formação dos semicírculos indica a presença de componentes resistivas e capacitivas, contribuindo para a variação dos valores de impedância. Essas componentes resistivas podem estar associadas ao processo de corrosão acelerado, inicialmente (WOLYNEC, 2003).

O metal estava em contato direto com o eletrólito, meio bastante agressivo, que promoveu rapidamente a formação de uma camada de produtos de corrosão e biofilme, atuando como uma barreira, dificultando o acesso do eletrólito ao substrato. Porém, este filme formado na superfície do aço não era compacto, pois apresentou porosidade e, conseqüentemente, favoreceu a permeação do eletrólito, levando novamente ao processo corrosivo na superfície metálica. O acúmulo de carga na superfície, proveniente dessa permeação estaria dando uma contribuição capacitiva ao sistema (WOLYNEC, 2003).

Na Figura 16 (a, b), nas análises nos Diagramas de Nyquist e Bode, na região de alta frequência, não é possível fazer associações com a natureza do filme ou depósitos formados na superfície do metal, que podem ser solúveis ou insolúveis no meio. É possível enxergar apenas o comportamento do eletrólito. Nesta região, os valores de impedância são muito baixos e próximos, indicando que houve pouca alteração no valor de resistência da solução em função do tempo de imersão. Este comportamento pode estar associado à elevada condutividade do meio.

A Figura 16 (b) mostra os diagramas de Bode Fase e Bode Módulo, sobrepostos, nos quais foi avaliado o comportamento do material em baixas frequências. No gráfico de Bode Módulo houve diminuição do módulo de impedância com o aumento do tempo de exposição ao eletrólito. Esse comportamento está associado à natureza morfológica do filme depositado na superfície metálica.

Figura 16 – (a) Diagramas de Nyquist. (b) Diagramas de Bode Fase e Bode Módulo



Fonte: a autora, 2022.

Houve formação inicial de um depósito mais homogêneo e menos poroso, que dificultou o acesso do eletrólito à superfície. Com o passar do tempo, camadas de filme foram se depositando de forma mais heterogênea. Houve desprendimento desses depósitos, de modo que trechos da superfície do corpo de prova foram novamente expostos ao eletrólito. Os depósitos de camadas porosas foram continuamente formados, contribuindo para a redução do módulo de impedância do sistema (LOPES, 2017).

Ainda na Figura 16 (b), na região de médias frequências, um aumento no valor do ângulo de fase foi observado, que pode ser atribuído ao carregamento da dupla camada elétrica. A formação de camadas porosas de produtos de corrosão, com consequente permeação eletrolítica, devido à exposição superficial, contribuiu para intensificar o desempenho das componentes capacitivas do sistema.

Nesta região, os ângulos tendem a se tornar mais altos. Valores próximos a 90° permitem maior contribuição capacitiva ao módulo de impedância do sistema. Os resultados mostram que inicialmente a permeação por esses poros é menor e se acentua com o aumento do tempo de exposição.

Lopes (2017) analisou os processos de corrosão em aço carbono na indústria de petróleo. Foram realizadas comparações da ação corrosiva da solução 0,1M de Na_2SO_4 sobre o material, para os períodos de imersão de 7 e 30 dias. Os produtos, inicialmente formados na superfície metálica, promoveram uma proteção mais efetiva contra a corrosão, observando valores de potencial superiores.

Para os testes EIS foi observado comportamento semelhante ao encontrado no presente estudo nos diagramas de Nyquist. Houve redução do arco capacitivo para maiores tempos de exposição à solução salina, indicando que os depósitos se tornaram mais suscetíveis à permeação de eletrólitos e, conseqüentemente, ao ataque corrosivo, para maiores tempos de exposição (LOPES, 2017).

Miranda et al. (2006); Duan et al. (2008) também observaram comportamento semelhante. Eles atribuíram a redução dos arcos capacitivos em meios salinos ao processo de biocorrosão. Inicialmente, os micro-organismos ainda estavam se desenvolvendo e, portanto, suas atividades microbianas não eram tão intensas. No decorrer do tempo, as ações dos micro-organismos tornaram-se mais severas, levando ao agravamento do processo de corrosão e, conseqüente redução dos arcos capacitivos.

4.1.1 Desenvolvimento do filme formado na superfície

A Figura 17 mostra a evolução da camada de depósitos na superfície do aço carbono ASTM A36. (a) Após 24h. (b) Após 48h. (c) Após 168h. (d) Após 336h. (e) Após 504h. (f) Após 672h.

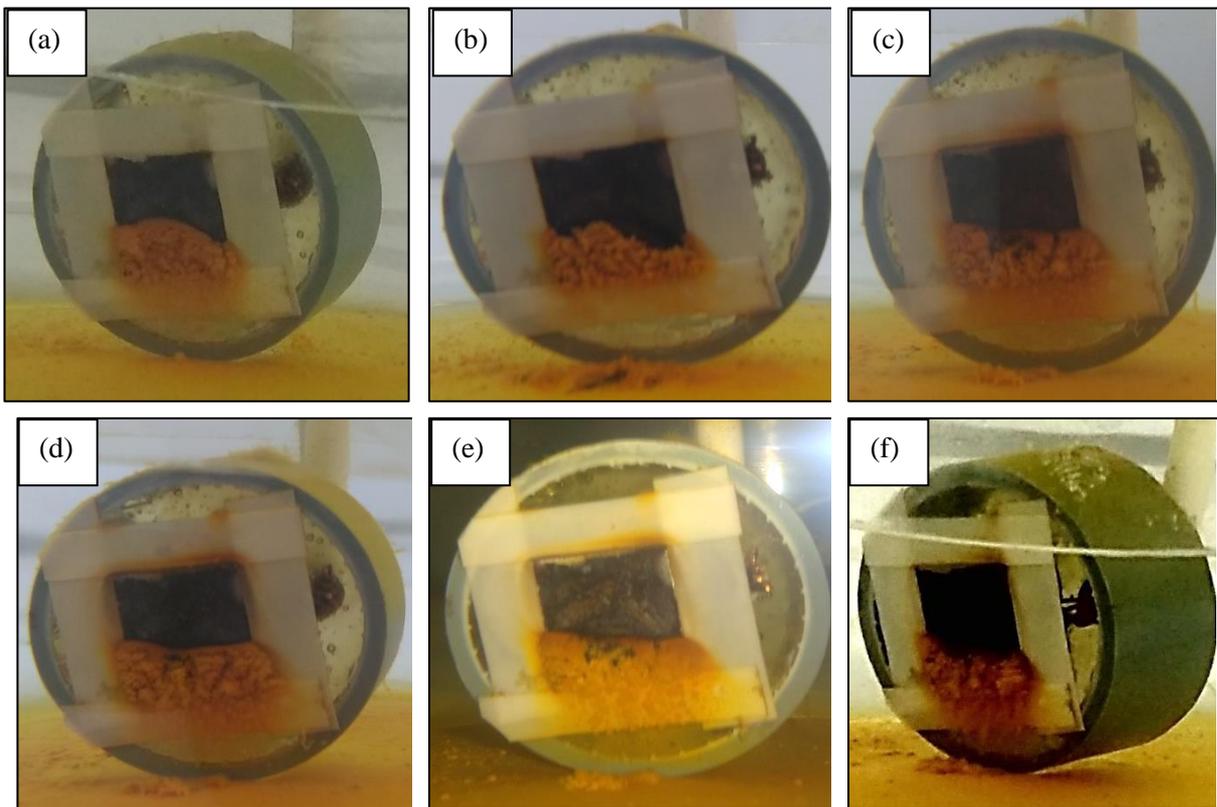
Houve formação de depósitos com duas configurações distintas: a primeira com aparência mais compacta, formada imediatamente acima do substrato (camada preta) e a

segunda, com característica floculante, que aparenta ser mais porosa e sobreposta à primeira camada (camada amarelada).

De acordo com Gentil (2011), este mecanismo de camadas sobrepostas pode ser resultante do processo de corrosão por frestas ou corrosão sob depósito, ocasionados pelo processo de corrosão por aeração diferencial.

Observa-se que o filme mais interno é formado a partir do processo de corrosão, devido à dissolução preferencial da ferrita. Enquanto o filme mais externo resulta da precipitação causada pela elevada concentração de íons no meio corrosivo. Assim, as camadas de depósitos sobrepostas, são resultantes da formação de um filme de sais sobre um filme de produto de corrosão poroso pré-existente (LOPES, 2017).

Figura 17 - Evolução da camada de depósitos na superfície do aço carbono ASTM A36 (a, b, c, d, e, f)



Fonte: a autora, 2022.

A formação de camadas sobrepostas distintas, também foi observada por Lopes (2017), confirmando o mecanismo de formação dos filmes compostos por duas camadas. Ao estudar processos de corrosão na indústria de petróleo foi observado que o processo de corrosão inicial

foi mais intenso, devido à ausência de filmes que ainda não tinham aderido à superfície, em conjunto com a agressividade do meio.

À medida que o processo foi se intensificando houve um aumento na taxa de precipitação dos produtos de corrosão, que conferiram maior proteção ao aço. Esse comportamento foi observado nos primeiros instantes de imersão da amostra. Passados 30 dias, as taxas de corrosão foram superiores, o que representou um desprendimento ou degradação, com formação de um filme de corrosão, que obteve maior porosidade com o tempo de exposição (LOPES, 2017).

Vieira (2013) ao estudar os processos de corrosão e biocorrosão causados por fluidos da indústria de petróleo observou que esses tipos de sistemas são complexos, devido à quantidade de variáveis envolvidas. O tempo de exposição pode interferir na formação da camada, que se torna cada vez mais espessa, de tal maneira que, pode ocorrer um desprendimento, contribuindo para a formação de novas camadas ainda mais porosas. Este mecanismo pode facilitar o acesso do eletrólito ao substrato e favorecer a ocorrência do processo de corrosão, resultando em arcos capacitivos menores para tempos de exposição mais longos.

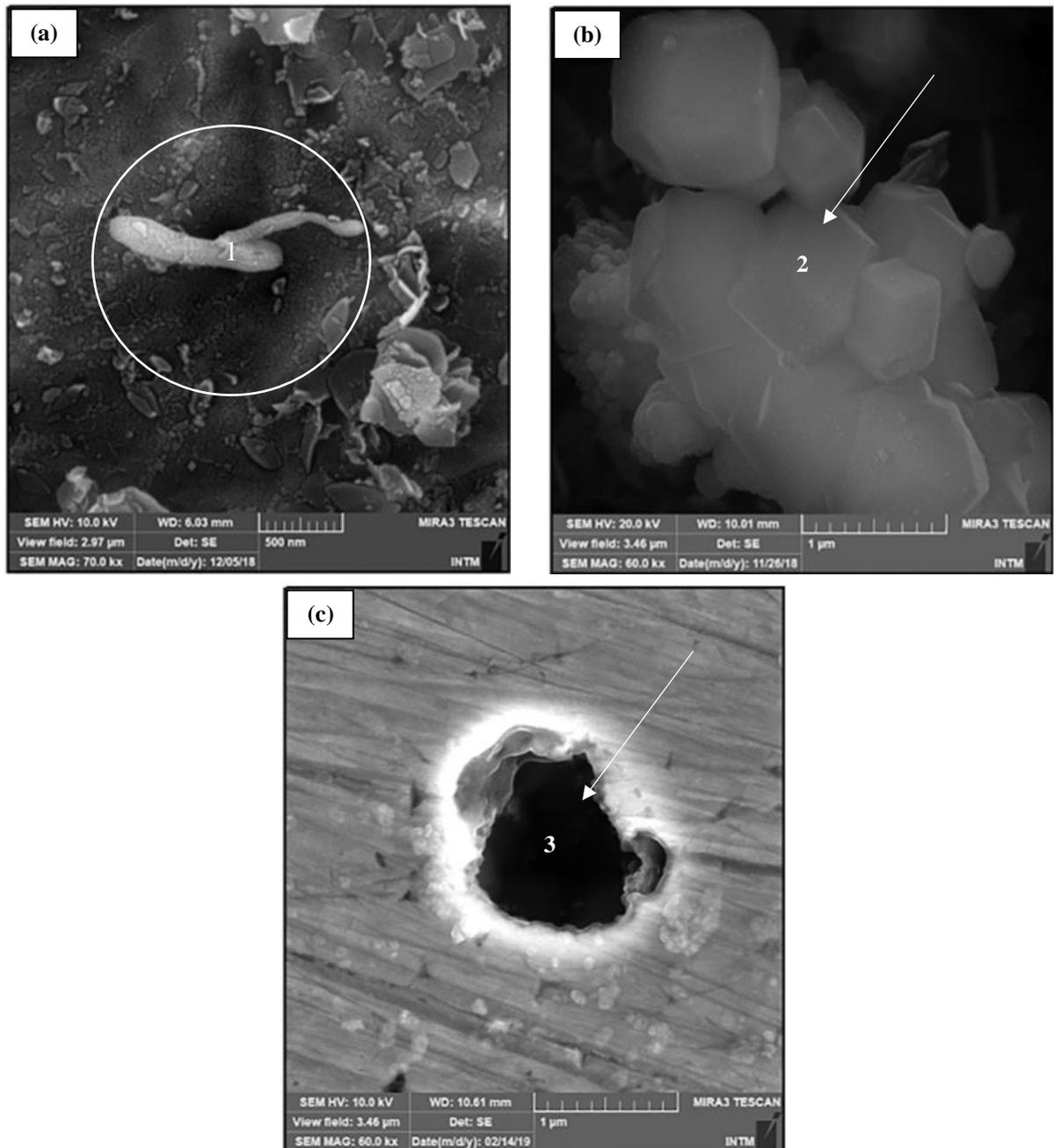
Zhang; Cheng (2009) ao discutir o comportamento inicial do processo de imersão, também encontraram respostas semelhantes em seus estudos. O processo de corrosão inicial foi muito intenso, devido à agressividade do meio, levando à formação de uma camada mais compacta. Ao se formar essa camada resistiva, foi estabelecida uma barreira que dificultou o contato direto entre o eletrólito e o substrato. Segundo os autores, essa barreira física promoveu o aumento da resistência à transferência de carga. Portanto, houve a formação de círculos capacitivos maiores, característica de uma tendência resistiva.

Segundo Tribollet; Orazem (2008) essas camadas depositadas mostram que a interface entre os dois filmes pode ser considerada um plano equipotencial, permitindo assim a separação das duas partes do depósito. O filme mais externo é muito mais espesso que o filme mais interno, que se deposita imediatamente na superfície e possui poucos poros.

4.1.2 Análise Morfológica da Superfície

A Figura 18 mostra a micrografia do depósito formado na superfície do aço carbono ASTM A36, sendo possível observar a presença de células indicadoras de micro-organismos, em forma de bastões (Figura 18 (a1)). Também foi possível detectar produtos de corrosão formados na superfície do metal (Figura 18 (b2)). A presença de água salina promoveu a formação de corrosão localizada na superfície do corpo de prova (Figura 18 (c3)).

Figura 18 - Micrografias de aço carbono ASTM A36. (a) Presença de células bacterianas. (b) Produtos de corrosão. (c) Corrosão localizada



Fonte: a autora, 2022.

Song et al. (2016) estudaram o comportamento da corrosão microbiana em dutos e observaram que havia corrosão localizada severa internamente. A morfologia da corrosão na parede interna da tubulação indicou que os processos de corrosão localizada e generalizada ocorreram devido aos numerosos poços de corrosão na parede interna.

Segundo Gentil (2011); Beimeng et al. (2013), essas características no processo de corrosão podem ser influenciadas e acentuadas pela corrosão microbiologicamente induzida

(CMI). A CMI pode contribuir para a corrosão causada por influência direta na velocidade das reações, além de causar modificações na resistência do filme formado na superfície. Conseqüentemente, pode auxiliar na formação de meios corrosivos e de tubérculos, que permitem o surgimento de células de aeração diferencial.

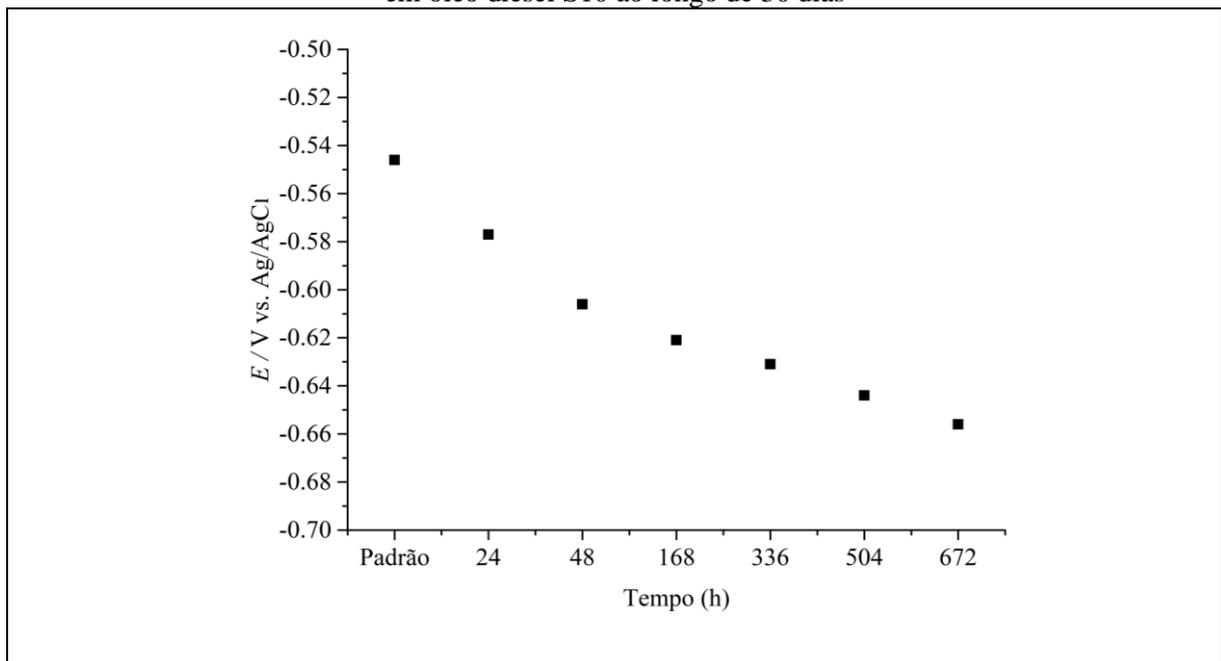
De acordo com Jones; Amy (2002); Maruthamuthu et al. (2011), sistemas semelhantes a tanques de armazenamento de combustível ou sistemas de distribuição, como oleodutos contendo combustível contaminado com água, apresentam abundância de micro-organismos, que direta ou indiretamente aumentam a corrosão localizada. As bactérias podem oxidar uma variedade de produtos químicos presentes no combustível e usá-los como fontes de nutrientes para que cresçam.

4.2 FASE 2: RESULTADOS DA BIODEGRADAÇÃO EM ÓLEO DIESEL S10

4.2.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Na Figura 19 são apresentados os valores pontuais da curva de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão, para o aço carbono ASTM A36 exposto em óleo diesel S10, contaminado com água salina, após 11h de estabilização de potencial.

Figura 19 - Valores pontuais dos potenciais de circuito aberto para o aço carbono ASTM A36 imerso em óleo diesel S10 ao longo de 30 dias



Fonte: a autora, 2022.

Observa-se, inicialmente, que há a presença de um potencial mais nobre (padrão) e à medida que o tempo vai passando esses potenciais vão se tornando mais negativos. A mudança nos valores de potencial de circuito aberto está associada à variação da composição do eletrodo, devido às mudanças na carga superficial.

Houve um processo reacional de corrosão do metal e modificação contínua da interface metal/eletrólito, deixando a composição e a carga do eletrodo também com variações, provavelmente devido à biodegradação da camada de óleo.

A composição do eletrodo está associada ao E° e as mudanças na carga superficial podem promover variação nos valores de OCP. Se essas medidas não foram constantes, pode-se dizer que o óleo interagiu com a superfície, levando à sua degradação (AGOSTINHO et al., 2010; GENTIL, 2011).

Pode ter ocorrido influência reacional dos micro-organismos, que utilizaram o óleo diesel como fonte de carbono e nutrientes para o seu desenvolvimento. O combustível foi perdendo sua eficiência como filme, inicialmente protetor, e favorecendo a passagem do eletrólito até atingir o substrato, levando ao processo de corrosão.

Inicialmente, o óleo diesel S10 estava isento das intempéries do processo de biodegradação, devido ao combustível ser novo. Com o passar do tempo, a contaminação do óleo através da água salina promoveu a biodegradabilidade, em virtude do crescimento e desenvolvimento de micro-organismos (FRAZÃO et al., 2017).

Neste mecanismo, os micro-organismos podem ter usado substâncias químicas presentes no óleo para produzir energia e poder criar um ambiente favorável ao desenvolvimento de outros micro-organismos. O combustível foi perdendo sua eficiência como filme, inicialmente protetor, e favorecendo a passagem do eletrólito até atingir o substrato (VIEIRA, 2013).

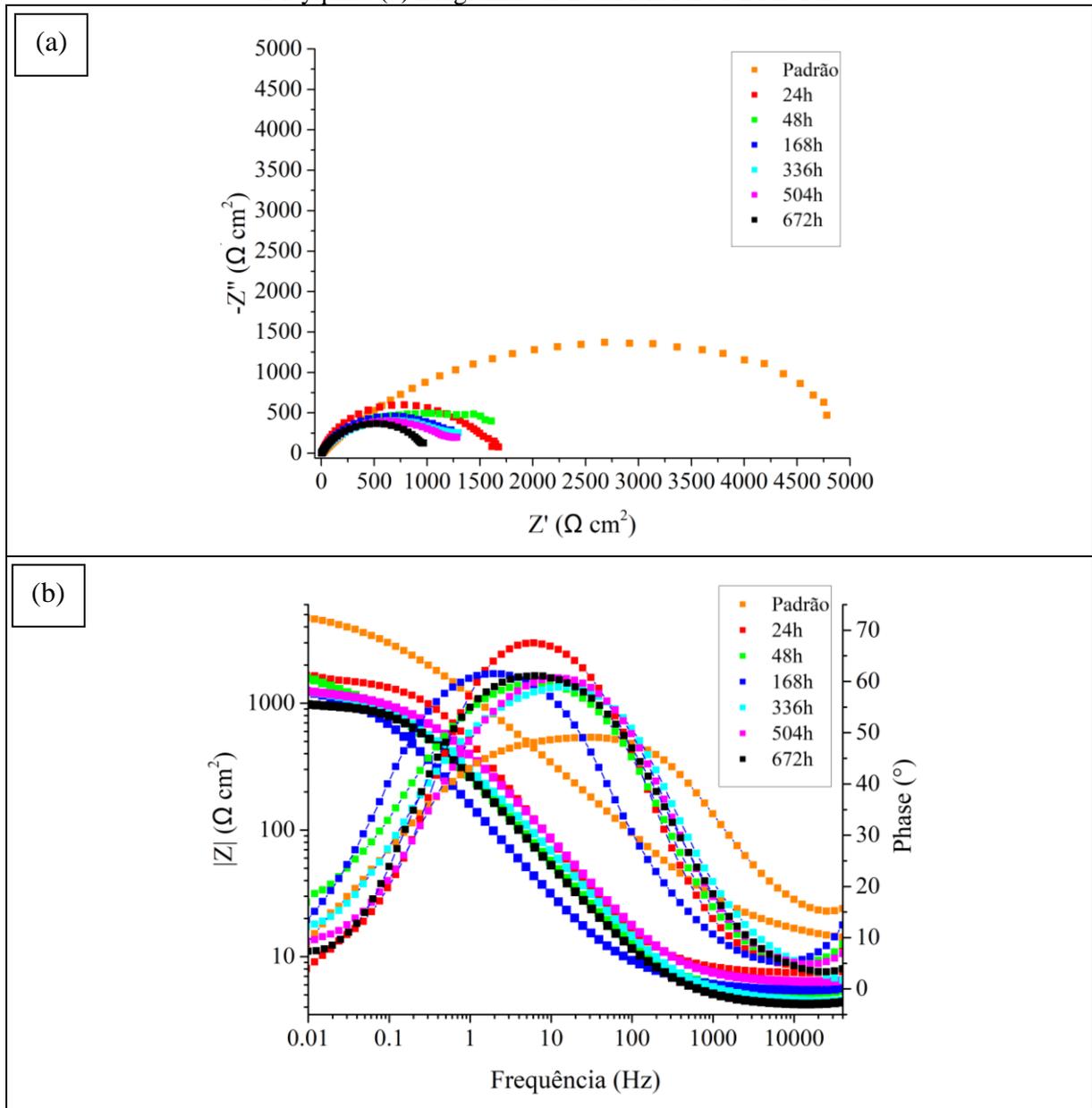
Segundo Gentil 2011, esse comportamento pode estar associado ao crescimento microbiano por deterioração ou corrosão relacionada ao combustível. No entanto, é importante notar que a mudança nos valores de potencial de circuito aberto também pode estar associada à variação da composição do eletrodo, com possível formação de óxido ao longo do tempo, devido à biodegradação da camada de óleo.

4.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Na Figura 20 são apresentados os diagramas de Nyquist e Bode em função do tempo de imersão, para o aço carbono ASTM A36 exposto em óleo diesel S10/solução salina de NaCl

(3.5% p/v). Esses diagramas correspondem à comparação entre a análise padrão e os demais resultados dos testes de imersão.

Figura 20 - EIS do aço carbono exposto em diesel S10 contaminado com água salina. (a) Diagramas de Nyquist. (b) Diagramas de Bode Módulo e Bode Fase



Fonte: a autora, 2022.

Nos diagramas de Nyquist (Figura 20 (a)) ocorreram reduções nos diâmetros dos semicírculos com o aumento do tempo de imersão no óleo. Esse comportamento pode ser atribuído à corrosividade do sistema bifásico associada ao processo de biodegradação da fase oleosa. A atuação de micro-organismos no processo de biodegradação do combustível, com a formação e liberação de compostos podem tornar o meio mais corrosivo.

Na análise padrão, devido ao óleo ser novo houve aumento do arco capacitivo, indicando aumento da resistência à transferência de carga. À medida que o tempo foi passando, este óleo foi perdendo sua eficiência protetora e foi ocorrendo permeação do eletrólito na superfície do metal, levando ao processo corrosivo e diminuindo os arcos capacitivos.

De acordo com Zhang; Cheng (2009), a elevada concentração de óleo em sistemas aquosos promove o aumento do arco capacitivo, indicando aumento da resistência à transferência de carga.

Segundo Deyab; Abd El-Rehim (2014); Deyab et al. (2016); Deyab (2016), esses semicírculos foram atribuídos à transferência de carga e dupla camada da capacitância em função do tempo de exposição. O aumento no tempo de armazenamento levou a uma diminuição nos valores da resistência à transferência de carga, aumentando, assim, a taxa de corrosão. E a capacitância da dupla camada aumentou conforme o tempo de exposição do óleo em contato com a água salina.

Em altas frequências, as análises nos diagramas de Nyquist e Bode Módulo/Bode Fase mostraram variações nos valores de impedância, indicando que houve alteração no valor de resistência da solução em função do tempo de imersão. Esse comportamento confirmou que houve influência na composição dos fluidos (óleo/água) em contato entre si, alterando a condutividade do sistema. Observou-se que o comportamento das curvas foi característico da baixa resistividade atribuída ao processo de biodegradação do combustível, que tornou o meio cada vez mais corrosivo, reduzindo os valores do módulo de impedância.

Na Figura 20 (b), nos diagramas de Bode Módulo e Bode Fase houve uma diminuição no valor do módulo de impedância na região de baixa frequência à medida que o tempo de exposição aumentou. Nesta região, foi possível analisar o comportamento resistivo do material, em virtude da dupla camada elétrica.

A análise padrão apresentou maior valor de módulo de impedância e este é um comportamento característico da resistividade do óleo agindo sobre a superfície metálica, que atuou como barreira protetora, dificultando o acesso do eletrólito, o que contribuiu para aumentar a resistência de polarização do sistema.

Esse óleo foi perdendo sua eficiência protetora e se iniciou o processo de biodegradação, no qual o eletrólito (água salina), bastante agressivo, conseguiu se infiltrar nesta camada de óleo, de forma heterogênea, proporcionando o ataque ao substrato, podendo gerar corrosão localizada.

Matos (2013) analisou resultados eletroquímicos para o aço carbono antes e após a imersão em biodiesel puro, realizados também de forma indireta, durante 10 dias. Ele observou

a presença de arco capacitivo menor para a condição de imersão em óleo, sugerindo que o contato do metal com o biocombustível armazenado durante esse tempo promoveu uma redução na resistência à corrosão do metal base.

Os diagramas de Bode fase, em médias frequências, indicaram a presença de uma constante de tempo bem definida, que pode ser atribuída às reações de corrosão do substrato metálico. Para a amostra imersa em biodiesel puro teve um ligeiro deslocamento no ângulo de fase para menores valores, indicando que a imersão alterou a resistência à corrosão do aço carbono, tornando-o mais susceptível aos processos corrosivos (MATOS, 2013).

Estes comportamentos também podem ser atribuídos à contaminação do biodiesel através da presença da água em contato com o óleo, devido à existência de ácidos graxos livres, que promoveram a hidrólise do biocombustível. Além disso, o aumento no tempo de armazenamento do biodiesel causou uma elevação no teor de acidez, tornando o meio mais agressivo, gerando taxas de corrosão mais altas (DÍAZ-BALLOTE et al., 2009; BOONYONGMANEERAT et al., 2011).

Com o processo de biodegradação, o óleo perde esse caráter de barreira protetora, facilitando a permeação do eletrólito. O contato da água salina e a presença de compostos agressivos do processo de biodegradação do óleo podem levar à corrosão da superfície metálica (DEYAB; ABD EL-REHIM, 2014; DEYAB, 2016).

4.2.3 Polarização Linear (LP)

A Figura 21 mostra as curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono ASTM A36 exposto ao óleo diesel S10/água salina.

Observou-se que houve um deslocamento para valores mais negativos no potencial de corrosão (E_{corr}) para o aço carbono em função do tempo de armazenamento do combustível e consequente aumento na densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). Neste processo houve diminuiu da resistência à polarização na superfície metálica, com ocorrência de processos de corrosão.

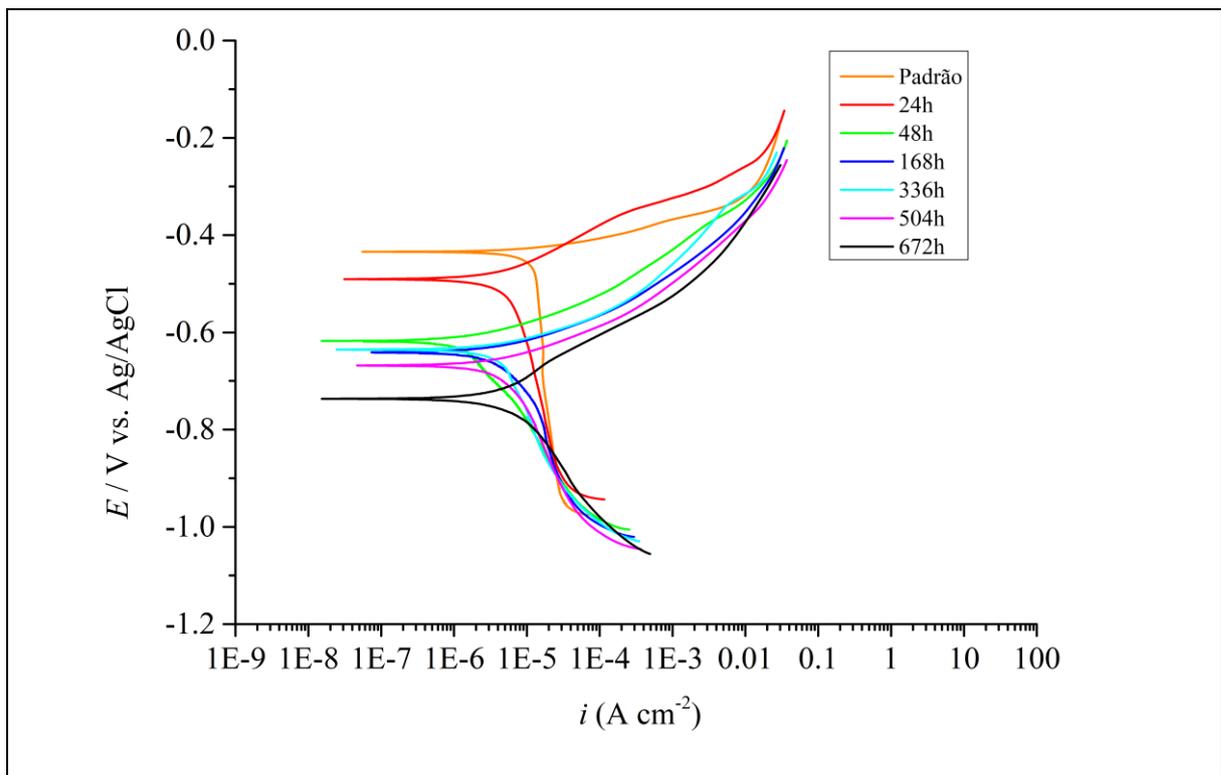
O comportamento desses parâmetros está relacionado à corrosividade do meio, levando à processos corrosivos. Possivelmente ocorreram reações na superfície metálica em contato com o combustível, levando à formação de um filme protetor, que perdeu sua eficiência com o tempo (PATTAMAPROM et al., 2012).

Deyab; Keera (2016) obtiveram resultados semelhantes quando estudaram processos de corrosão e biocorrosão em aço carbono em contato com biodiesel, contaminado com água,

durante 6 meses. Eles observaram que o tempo de imersão proporcionou a biodegradação do biocombustível.

Os resultados nas curvas de polarização apresentaram uma redução nos potenciais de corrosão e aumento na densidade de corrente de corrosão. Com base nessas respostas foi possível observar que as taxas de corrosão do aço carbono aumentaram, indicando um processo corrosivo mais acentuado ao longo do tempo (DEYAB; KEERA, 2016).

Figura 21 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço carbono ASTM A36



Fonte: a autora, 2022.

De acordo com Matos (2013), a análise de polarização potenciodinâmica anódica mostrou que houve um deslocamento para valores mais negativos no potencial de corrosão observado para as amostras imersas em biodiesel, sugerindo que a imersão diminuiu a resistência à polarização na superfície do metálica.

A comparação dos resultados de corrosão e biocorrosão entre o diesel e o biodiesel foi possível devido ao óleo diesel S10 conter 11% de biodiesel em sua composição, que auxiliou no processo de biodegradação.

Esses resultados indicaram que a técnica proposta foi capaz de fornecer dados eletroquímicos importantes sobre o comportamento do metal em meio contendo combustível.

Através desta técnica foi possível obter resultados sobre o potencial de corrosão e a densidade de corrente.

4.3 FASE 3: RESULTADOS DA POTENCIALIDADE DE APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO DE ÓXIDO DE NIÓBIO

Os processos de corrosão e biocorrosão foram analisados em corpos de prova em aço carbono ASTM A36 revestido com óxido de nióbio e sem revestimento, imersos em sistema contendo óleo diesel S10/água do mar.

Os resultados foram apresentados de acordo com a comparação entre às análises iniciais (tempo 0) e os intervalos de 30, 60, 90 e 120 dias de imersão para os corpos de prova que estavam imersos na região contendo água do mar (base do reator), na região contendo óleo/água do mar (interface do reator) e na região com presença de voláteis oriundos do combustível (topo do reator).

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram realizadas análises físico-químicas em óleo diesel S10 e em água do mar. Também foi realizado um estudo da quantificação microbiana na água do mar e no biofilme aderido à superfície do metal. Além de analisar a morfologia do processo corrosivo nos corpos de prova.

4.3.1 Análises físico-químicas em óleo diesel S10

O processo de biodegradação do óleo diesel em contato com o aço carbono ASTM A36 revestido com óxido de nióbio e sem revestimento foi avaliado através das análises físico-químicas: aspecto e cor, cor ASTM, teor de biodiesel, teor de enxofre total, estabilidade à oxidação e teor de água.

4.3.1.1 Aspecto e Cor

De acordo com as especificações da ANP, o diesel deve apresentar-se com aspecto e cor límpidos e isentos de impurezas, pois a presença de materiais em suspensão pode reduzir a vida útil dos filtros, dos combustíveis nos veículos e prejudicar o funcionamento dos motores.

Na Tabela 5 podem ser observados os resultados referentes à inspeção visual do óleo diesel S10, em contato com o aço revestido com óxido de nióbio e em contato com o aço sem revestimento.

Tabela 5 - Inspeção visual do aspecto e cor para o óleo diesel S10.

Tempo (dias)	Resultado		Especificação	Método
	Revestido	Não revestido		
0	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas		
30	Turvo	Turvo	Límpido e isento de impurezas	NBR 14954 - 11
60	Turvo	Límpido e isento de impurezas		
90	Turvo	Límpido e isento de impurezas		
120	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas		

Fonte: a autora, 2022.

Os resultados mostram que, inicialmente, o óleo se apresentou com aspecto e cor límpidos e isentos de impurezas. Posteriormente, houve mudanças devido ao crescimento e desenvolvimento dos micro-organismos, que levaram a um aspecto turvo do combustível, principalmente no óleo em presença de metal revestido.

Houve maior desenvolvimento microbiano nos sistemas em presença do aço revestido, devido à porosidade do revestimento, que contribuiu para uma maior aderência dos micro-organismos e, portanto, levou à turbidez nesses sistemas (item 4.3.3).

Matos (2013) estudou os processos de corrosão e biocorrosão de ligas ferrosas em diesel e biodiesel e observou a olho nu que houve mudança de coloração no combustível, durante os 10 dias de imersão do aço carbono. Ocorreram mudanças nas propriedades do combustível, devido às reações que ocorreram entre o óleo e o metal ou devido aos processos de auto oxidação.

4.3.1.2 Cor ASTM

De acordo com as especificações da ANP, o máximo permitido para a cor ASTM do diesel é o valor 3,0.

Na Tabela 6 podem ser observados os resultados referentes à cor ASTM do óleo diesel S10, em contato com o aço revestido com óxido de nióbio e em contato com o aço sem revestimento.

Tabela 6 - Análise da cor ASTM do óleo diesel S10

Tempo (dias)	Resultado		Especificação	Método
	Revestido	Não revestido		
0	1,5	1,5		
30	1,5	1,5		
60	1,5	1,5	Máx. 3,0	NBR 14483 – 15 ASTM D 1500 - 12
90	1,5	1,5		
120	1,5	1,5		

Fonte: a autora, 2022.

Os resultados permaneceram dentro das especificações para ambas as condições de estudo, embora tenham ocorrido variações na análise de aspecto e cor. Vale salientar que esta análise é visual, enquanto a cor ASTM é realizada no equipamento colorímetro.

Resultado semelhante foi observado por Frazão (2015), em seu estudo sobre do processo de biocorrosão na superfície do aço carbono ASTM A283, exposto em óleo diesel S10 e água doce, cujos resultados apresentaram valor igual a 1,5, ao longo do tempo.

4.3.1.3 Teor de Biodiesel

De acordo com as especificações da ANP, o percentual estabelecido pela legislação vigente admitia valores de 9,5% (v) a 10,5% (v), inicialmente. Porém, as especificações no mês seguinte atualizaram este percentual, passando de 10,5% (v) a 11,5% (v).

O diesel S10 utilizado para o desenvolvimento desta tese encontrava-se em transição de B10 para B11, ou seja, o percentual mínimo de 10% a 11% de biodiesel acrescido ao óleo diesel comercializado.

Na Tabela 7 podem ser observados os resultados referentes ao teor de biodiesel em óleo diesel S10, em contato com o aço revestido com óxido de nióbio e em contato com o aço sem revestimento.

Tabela 7 - Teor de biodiesel em óleo diesel S10

Tempo (dias)	Resultado		Unidade	Especificação	Método
	Revestido	Não revestido			
0	10	10		9,5 – 10,5 (7)	
30	11,4	11,7		10,5 – 15,5 (7)	
60	11,1	11,0	% Vol	10,5 – 15,5 (7)	BS EN 14078 - 14
90	11,5	11,1		10,5 – 15,5 (7)	
120	11,3	11,3		10,5 – 15,5 (7)	

Fonte: a autora, 2022.

As análises mostraram resultados coerentes e, portanto, permaneceram dentro das especificações para ambas as condições de estudo. Estes resultados corroboram com a pesquisa realizada por Frazão (2015), cujos valores apresentaram variações, porém se mantendo dentro das especificações, ao longo do tempo.

4.3.1.4 Teor de Enxofre Total

De acordo com as especificações da ANP, o teor de enxofre total em amostras de diesel deve ser de 15 mg de enxofre por Kg de diesel. Esta determinação é importante para definir a quantidade de enxofre usada para fins de controle da poluição ambiental (SOUZA et al., 2009).

Na Tabela 8 são observados os resultados referentes ao teor de enxofre em óleo diesel S10, em contato com o aço revestido com óxido de nióbio e em contato com o aço sem revestimento.

Tabela 8 - Teor de enxofre total no óleo diesel S10.

Tempo (dias)	Resultado		Unidade	Especificação	Método
	Revestido	Não revestido			
0	2,3	2,3			
30	4,2	4,1			
60	4,4	4	(mg / kg)	Máx. 15,0 (8)	ASTM D 5453 – 16
90	4	4,2			
120	4,5	3,9			

Fonte: a autora, 2022.

É possível observar que todos os resultados estão dentro das especificações, porém ocorreram algumas variações. No geral, o teor de enxofre no óleo em contato com o aço revestido apresentou maiores valores ao longo do tempo. E aos 120 dias tinha valor máximo, comparado aos demais.

Em paralelo, à medida que o teor de enxofre aumentou no óleo diesel S10 houve redução do teor de sulfato nas análises físico-químicas em água do mar, sobretudo para a água em contato com o metal revestido, também aos 120 dias (item 4.3.2).

Este comportamento pode ter ocorrido devido às interações entre os meios (óleo/água) e a maior atividade microbiana nas superfícies do metal revestido, principalmente na presença das BRS. É preciso considerar que baixos teores de enxofre no diesel o torna mais corrosivo, por reduzir suas propriedades antimicrobianas. Além disso, a biodegradação do combustível acentua a perda de sulfato em ambientes marinhos, levando à biocorrosão.

Fração et al. (2017) estudaram o processo de biocorrosão na superfície do aço carbono, exposto em sistema bifásico óleo diesel S10/água doce e monitoraram o processo corrosivo através da biodegradação do combustível. Seus resultados também mostraram que houve interação entre os fluidos, porém de forma inversa. Ao longo do tempo o teor de sulfatos aumentou na água e em paralelo o teor de enxofre reduziu no óleo diesel S10.

Dessa forma, houve processo de biodegradação do combustível devido ao sinergismo entre os fluidos, com troca de nutrientes, pois os micro-organismos podem ter utilizado o combustível como fonte de carbono e energia, biodegradando-o e promovendo o processo de corrosão na superfície do aço (FRAZÃO et al., 2017).

A água contém nutrientes que são necessários para os micro-organismos se desenvolverem. Além disso, o carbono dos hidrocarbonetos são os fatores que mais influenciam o crescimento microbiano em combustíveis derivados do petróleo. Portanto, a consequência é a produção de agentes emulsificantes que promovem o desenvolvimento de micro-organismos na interface óleo/água e aceleraram a decomposição do óleo e sua solubilidade em água (FRAZÃO et al., 2017; SU et al., 2011).

4.3.1.5 Estabilidade à Oxidação

De acordo com as especificações da ANP, o óleo diesel S10 deve apresentar um valor mínimo de 6h de estabilidade oxidativa.

Na Tabela 9 são observados os resultados referentes à estabilidade oxidativa do óleo diesel S10, em contato com o aço revestido com óxido de nióbio e em contato com o aço sem revestimento.

Tabela 9 - Estabilidade à oxidação em óleo diesel S10

Tempo (dias)	Resultado		Unidade	Especificação	Método
	Revestido	Não revestido			
0	22,4	22,4	Tempo médio (h)	Mín. 6	BS EN 15751
30	9,4	15,6			
60	4,8	16,4			
90	7,9	15,5			
120	6,6	11,8			

Fonte: a autora, 2022.

É possível observar que todos os resultados estão dentro das especificações, com exceção da estabilidade oxidativa no óleo em contato com o aço revestido aos 60 dias de

imersão, que apresentou valor inferior a 6h, ficando fora das especificações. Este comportamento mostra que houve biodegradação do óleo diesel S10, que pode estar associado ao crescimento dos micro-organismos, principalmente das BRS.

Fazal et al. (2018) estudaram a influência na instabilidade e corrosividade do biodiesel e sua mistura com o diesel. Observaram que o biodiesel possui natureza auto oxidativa e, por esta razão, é comparativamente mais corrosivo que o diesel de petróleo, podendo alterar as propriedades do combustível.

Pullen; Saeed (2012) e Wang et al. (2012) concluíram que o crescimento microbiano era a principal causa da degradação oxidativa do combustível sob condições de armazenamento. Eles observaram que a corrosão eletroquímica do aço carbono ocorreu quando o combustível foi exposto à água do mar. Perceberam, ainda, que não há como controlar os processos de corrosão e biocorrosão durante o manuseio, armazenamento, transporte e distribuição de combustíveis devido à microbiota nos fluidos.

4.3.1.6 Teor de Água

De acordo com as especificações da ANP, o teor de água no diesel não deve ultrapassar 200 ppm (200 mg de água/kg de diesel). Este procedimento é extremamente importante para a compra, venda e transporte de combustíveis, pois a presença de umidade pode levar à corrosão, bloqueando filtros e, conseqüentemente, diminuindo a lubrificação, podendo auxiliar no crescimento de micro-organismos.

Na Tabela 10 são observados os resultados referentes ao teor de água em óleo diesel S10, em contato com o aço revestido com óxido de nióbio e em contato com o aço sem revestimento.

Tabela 10 - Teor de água em óleo diesel S10

Tempo (dias)	Resultado		Unidade	Especificação	Método
	Reator com metal Revestido	Reator com metal Não revestido			
0	99	99			
30	169	114			
60	1232	168	(mg / kg)	Máx. 200	ASTM D 6304 - 16
90	150	115			
120	168	157			

Fonte: a autora, 2022.

De acordo com as especificações, todos os resultados se encontram abaixo do valor máximo estabelecido, com exceção do teor de água no óleo diesel em contato com o aço revestido, aos 60 dias de imersão, que apresentou comportamento atípico comparado aos demais resultados, mostrando que houve biodegradação do combustível.

Neste mesmo período, quanto menor foi a estabilidade oxidativa do óleo maior foi o teor de umidade, mostrando que a presença de água promoveu a biodegradação do combustível, provavelmente devido ao crescimento microbiano.

Os maiores valores para o teor de água no óleo em contato com o metal revestido podem ter ocorrido devido à superfície do revestimento ser mais porosa, contribuindo para um maior desenvolvimento de micro-organismos que auxiliaram na absorção do teor de umidade.

Este comportamento também mostra que houve absorção da umidade do ar pelo combustível, devido à presença do biodiesel em óleo diesel, pois o biodiesel tem como característica ser bastante higroscópico, absorvendo umidade do ar (KNOTHE et al., 2006).

Numa visão geral, os estudos eletroquímicos mostraram que houve processo de biodegradação do óleo diesel S10 em água salina ao longo do tempo, que corroborou com os resultados do processo de biodegradação do óleo Diesel S10, que estava em contato com a água do mar, através das análises físico-químicas no óleo.

Portanto, os resultados das análises físico-químicas no óleo em contato com o aço revestido mostraram que houve maior propensão ao processo de turvação, com maiores valores do teor de enxofre, menores valores na estabilidade à oxidação e maiores valores do teor de água, apresentando um processo de biodegradação do combustível, provavelmente devido ao maior crescimento de micro-organismos.

4.3.2 Resultados das análises físico-químicas em água do mar

As análises físico-químicas foram realizadas em água do mar em contato com aço carbono ASTM A36 revestido com óxido de nióbio e sem revestimento, antes do processo de imersão (tempo 0) e após 120 dias. Através desse estudo foi possível verificar a presença dos principais parâmetros relacionados aos processos de corrosão e biocorrosão.

Na Tabela 11 estão descritos os resultados obtidos na análise físico-química da água do mar, em contato com o aço revestido com óxido de nióbio e em contato com o aço sem revestimento.

Tabela 11 - Resultados físico-químicos da água do mar

Parâmetro	Tempo 0	120 dias		Método
		Revestido	Não Revestido	
Alcalinidade de bicarbonatos (em CaCO ₃) (mgCaCO ₃ /L)	115	96,5	13	SMEWW 2320 B
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (mgO ₂ /L)	100,6	50,3	100,6	SMEWW 5210 B
Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mgO ₂ /L)	1423	1572	1602	SMEWW 5220 C
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	33814	31128	33491	SMEWW
Sulfatos (mg/L SO ₄)	21835	<0,1	29,95	SMEWW SMWW 3030
Ferro Total (mg/L Fe)	0,28	1,05	10,67	K e 3120 B

Fonte: a autora, 2022.

Os resultados indicam que os valores da composição inicial do meio sofreram variações quando comparados aos 120 dias de imersão, que podem estar relacionadas às interações entre os meios, às reações químicas, ao crescimento dos micro-organismos e ao processo de corrosão. A água do mar propiciou condições mais ativas para o desenvolvimento e crescimento de micro-organismos, que atuaram no processo de biocorrosão (GENTIL, 2011).

A princípio, a alcalinidade de bicarbonatos apresentou-se em maior valor, antes do processo de imersão (115 mgCaCO₃/L). Porém, após 120 dias houve redução deste parâmetro para a água em contato com o metal revestido (96,5 mgCaCO₃/L) e, principalmente, para a água em contato com o aço sem revestimento (13 mgCaCO₃/L).

Possivelmente, o pH da água encontrava-se em valor elevado, aumentando os níveis de bicarbonato e, conseqüentemente, aumentando a alcalinidade, característico da água do mar. Porém, a alcalinidade se tornou muito baixa para a água em contato com o metal sem revestimento.

Provavelmente, a ação das bactérias anaeróbias produtoras de ácidos favoreceu na redução do pH e, conseqüentemente, reduziu a alcalinidade da água aos 120 dias, indicando que o meio se tornou ácido. Esta acidez contribuiu para diminuir as demais populações microbianas e favoreceu as produtoras de ácidos, principalmente nos sistemas que continham aço sem revestimento (item 4.3.3).

A demanda bioquímica de oxigênio é um parâmetro que indica que há muita matéria orgânica presente no meio quando seu valor é elevado. Os resultados mostraram que este

parâmetro se manteve constante para a água em contato com o metal sem revestimento (100,6 mgO₂/L) aos 120 dias, porém reduziu à metade para a água em contato com o metal revestido (50,3 mgO₂/L).

Este comportamento corrobora com o crescimento das bactérias anaeróbias produtoras de ácidos, principalmente na água em contato com o aço sem revestimento, devido à maior quantidade de matéria orgânica deste micro-organismo, mantendo o seu valor elevado.

Através da demanda química de oxigênio foi possível avaliar a quantidade de oxigênio dissolvido consumido em meio ácido. Provavelmente, as bactérias aeróbias produtoras de ácidos foram as que mais contribuíram para consumir o oxigênio presente neste meio, no decorrer dos 120 dias.

As análises de quantificação dos micro-organismos mostraram que houve maior atividade destas bactérias ao longo dos 90 dias em água do mar em contato com o aço revestido, favorecendo para que o resultado se tornasse menor aos 120 dias (1572 mgO₂/L).

Ao contrário das análises microbianas em água do mar em contato com o aço sem revestimento, que apresentaram atividade das bactérias aeróbias produtoras de ácido somente antes do processo de imersão, contribuindo para um menor consumo de oxigênio dissolvido no meio e, conseqüentemente, para um maior valor na demanda química de oxigênio (1602 mgO₂/L), no decorrer de todo o experimento, embora os valores tenham sido muito próximos.

Os sólidos dissolvidos totais incluem sais inorgânicos, tais como: cálcio, magnésio, potássio, sódio, bicarbonatos, cloretos e sulfatos. Também existem pequenas quantidades de matéria orgânica que se dissolvem na água. Isto significa que mais sais dissolvidos e, conseqüentemente, mais íons no meio, contribuem para a existência de uma água mais agressiva.

Embora tenha ocorrido redução ao longo do tempo, o valor dos sólidos dissolvidos totais ainda se manteve maior para a água em contato com o aço sem revestimento (33491 mg/L), devido à agressividade do meio, levando ao processo de corrosão mais intenso na superfície do aço sem proteção e, conseqüentemente, a uma maior quantidade de sólidos dissolvidos.

Este resultado corrobora com o da demanda bioquímica e com a baixa alcalinidade de bicarbonatos na água em contato com o aço sem revestimento, pois apresentou maior acidez.

Para os resultados de sulfatos, observou-se que ocorreu uma brusca redução dos valores, principalmente para a água em contato com o aço revestido (<0,1 mg/L SO₄). Enquanto na análise do teor de enxofre para o óleo diesel S10 em contato com o aço revestido houve um aumento.

De acordo com este comportamento, provavelmente, pode ter ocorrido interação entre os meios, com troca de nutrientes entre os fluidos, pois os micro-organismos, incluindo as BRS que apresentaram grande atividade, podem ter utilizado o sulfato da água como fonte de carbono e energia.

A redução de sulfatos pode ser causada pelo crescimento de BRS, que os consomem para o seu próprio mecanismo e, conseqüentemente, pode contribuir para a presença de enxofre nos produtos de corrosão. Sendo assim, o teor de sulfatos pode estar relacionado com o processo de corrosão, pois um meio contendo sulfatos pode ser altamente agressivo (VIDELA, 2003).

Em relação ao ferro total ocorreu aumento dos valores aos 120 dias, principalmente para a água em contato com o aço sem revestimento (10,67 mg/L Fe), devido à própria oxidação do aço carbono, que alterou o teor de ferro dissolvido no meio. Ao contrário do aço revestido, que se manteve protegido contra a corrosão, sem apresentar grandes quantidades de ferro presente no meio.

Portanto, as análises físico-químicas em água do mar mostraram que a agressividade do meio foi maior para a água em contato com o aço sem revestimento, podendo levar a processos de corrosão mais intensos.

4.3.3 Resultados da quantificação dos micro-organismos

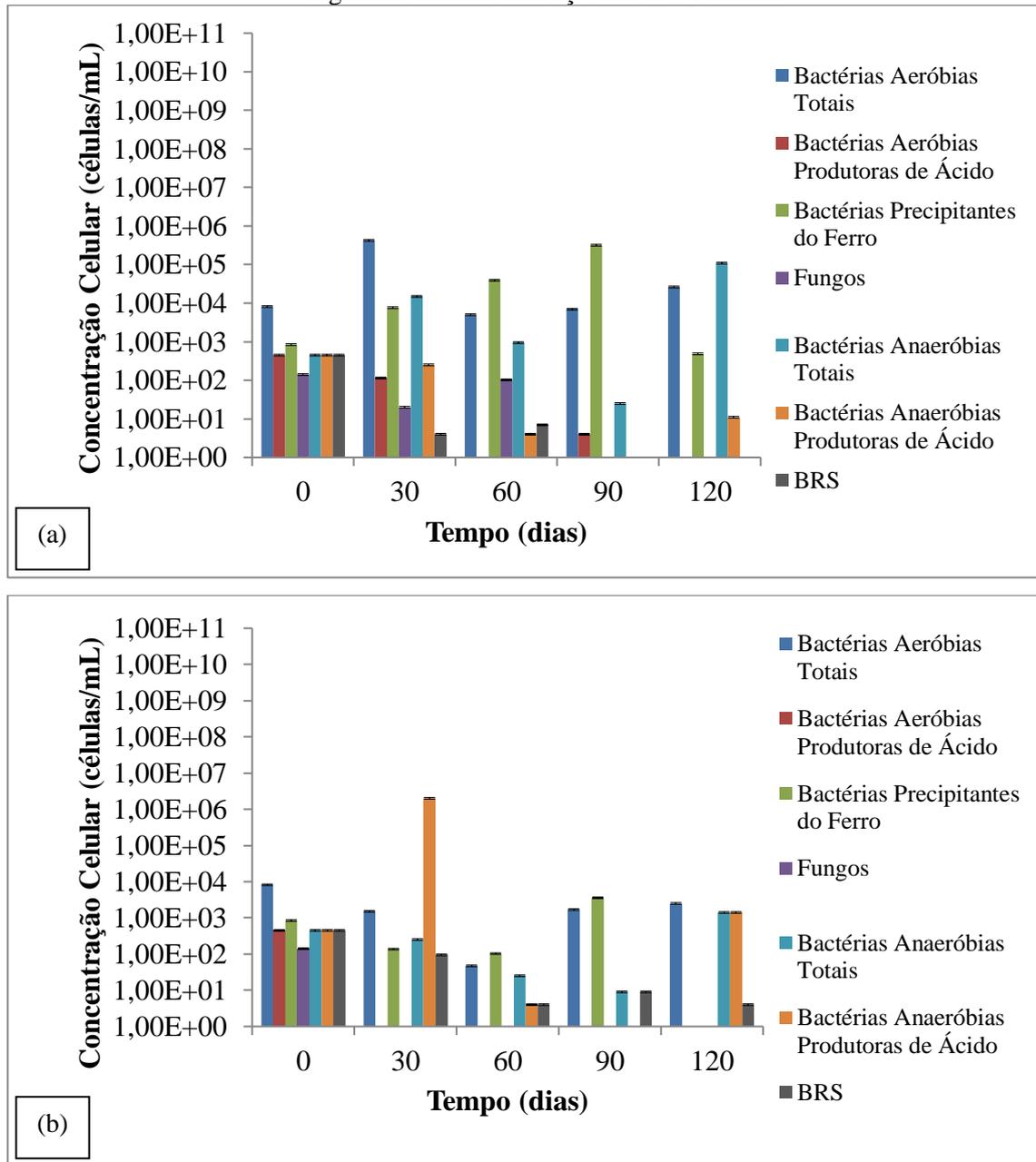
Todos os resultados foram apresentados de acordo com a quantificação dos principais grupos microbianos sésseis e planctônicos: bactérias aeróbias totais, bactérias aeróbias produtoras de ácidos, bactérias precipitantes do ferro, fungos, bactérias anaeróbias totais, bactérias anaeróbias produtoras de ácidos e BRS.

Vale salientar que na quantificação dos micro-organismos realizada para o biofilme aderido à superfície, que estava disposta no topo dos reatores, na presença dos produtos voláteis do combustível, não foi possível detectar a presença de micro-organismos de acordo com a técnica utilizada.

4.3.3.1 Quantificação dos micro-organismos planctônicos em água do mar

Na Figura 22 (a, b) são apresentados os resultados referentes à quantificação microbiológica em água do mar que estava em contato com o aço revestido com óxido de nióbio e que estava em contato com o aço sem revestimento, respectivamente, ao longo de 120 dias.

Figura 22 - Quantificação microbiológica em água do mar. (a) Água em contato com aço revestido. (b) Água em contato com aço sem revestimento



Fonte: a autora, 2022.

De uma forma geral, houve o crescimento dos micro-organismos aeróbios que consumiram parte do oxigênio existente no meio e criaram condições para que as bactérias anaeróbias pudessem se desenvolver.

Em determinados momentos não foi possível detectar a presença de alguns micro-organismos. O que não significa que eles deixaram de existir. Estas variações podem ocorrer, devido às condições em que o meio se encontra: pH, aeração, composição química. Além de

reações catódicas, com redução de oxigênio (em meio aerado e pH aproximadamente neutro) ou redução de prótons (em meio não aerado e pH ácido) (VIDELA, 2003).

A princípio, existe um período de latência para que os micro-organismos se adaptem ao meio e iniciem seu crescimento e reprodução, à medida que utilizam o alimento (substrato) disponível. Quando este alimento se esgota, inicia-se a fase estacionária, na qual o número de células que se forma é igual ao número de células que morrem e, ao final, o número de micro-organismos permanece praticamente constante. E, por fim, pela falta de alimentação constante de nutrientes as células morrem ou se autodigerem (VIDELA, 2003).

Na Figura 22 (a, b), condições em que a água do mar se encontra em contato com o metal revestido e com o metal sem revestimento, respectivamente, é possível observar que todas as bactérias se desenvolveram no tempo inicial (tempo 0), antes do processo de imersão.

Na Figura 22 (a), as bactérias aeróbias totais e as precipitantes de ferro tiveram crescimento máximo aos 30 e 90 dias, cujos valores foram de aproximadamente $4,27 \times 10^5$ UFC/mL e $3,17 \times 10^5$ UFC/mL, respectivamente. As bactérias aeróbias produtoras de ácidos tiveram valor máximo no tempo inicial ($4,50 \times 10^2$ UFC/mL) se desenvolveram aos 30 e 90 dias. E os fungos também se desenvolveram até os 60 dias.

Houve crescimento máximo das bactérias anaeróbias produtoras de ácidos e das BRS que atingiram valores de $4,50 \times 10^2$ NMP/mL para ambas, no tempo inicial. As BRS se desenvolveram até os 60 dias. Também houve crescimento máximo para as anaeróbias totais aos 120 dias, com valor de $1,10 \times 10^5$ NMP/mL.

Na Figura 22 (b), as bactérias aeróbias totais e as precipitantes de ferro tiveram crescimento máximo no tempo inicial e aos 90 dias, cujos valores foram de aproximadamente $8,20 \times 10^3$ UFC/mL e $3,60 \times 10^3$ UFC/mL, respectivamente. As bactérias aeróbias produtoras de ácidos e os fungos se desenvolveram apenas no tempo inicial, cujos resultados foram de $4,50 \times 10^2$ UFC/mL e $1,40 \times 10^2$ UFC/mL, respectivamente.

Porém, as que mais se destacaram foram as bactérias anaeróbias produtoras de ácidos, aos 30 dias ($2,00 \times 10^6$ NMP/mL). As BRS tiveram seu crescimento máximo no tempo inicial ($4,50 \times 10^2$ NMP/mL) e se desenvolveram durante todo o experimento. Também houve crescimento máximo para as anaeróbias totais aos 120 dias, com valor de $1,40 \times 10^3$ NMP/mL, que também se desenvolveram durante todo o processo de imersão.

Estes resultados corroboram com as análises físico-químicas em óleo diesel S10 e em água do mar. Nas análises do teor de enxofre no óleo houve aumento, enquanto nas análises físico-químicas em água do mar, houve redução do teor de sulfato, principalmente para a água em contato com o metal revestido, devido à presença das BRS. Além disso, o maior

desenvolvimento das bactérias anaeróbias produtoras de ácidos na água do mar em contato com o aço sem revestimento favoreceu na redução do pH e, conseqüentemente, reduziu a alcalinidade da água aos 120 dias, indicando que o meio se tornou ácido.

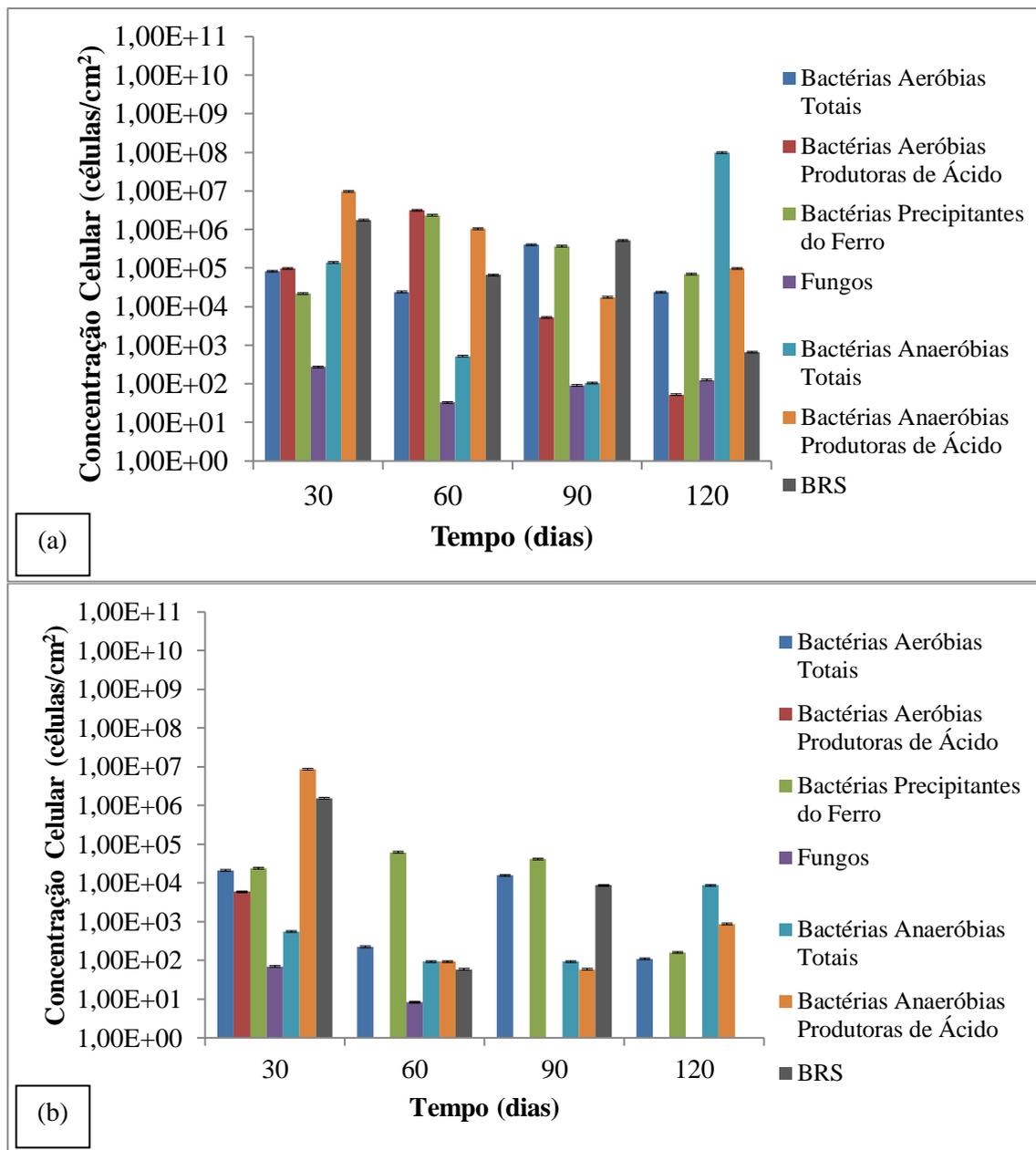
Araújo et al. (2012) analisaram a biocorrosão do aço carbono AISI 1020 em face a proteção de uma tinta pigmentada com óxido de nióbio exposta à água do mar. Os resultados das quantificações planctônicas detectaram elevado número de células microbianas cultiváveis, evidenciando a presença de bactérias aeróbias, bactérias anaeróbias, bactérias precipitantes de ferro e BRS. As bactérias aeróbias foram predominantes e apresentaram o maior crescimento, mantendo-se constante ao longo do tempo.

Ainda de acordo com Araújo et al. (2012), os resultados mostraram que as bactérias anaeróbias na fase planctônicas foram as únicas que apresentaram resistência para todos os produtos testados em diferentes tempos de contato. As BRS e as bactérias aeróbias apresentaram comportamento inativo para a resina, mas para as tintas à base de óxido de nióbio apresentou crescimento quando expostas ao produto por menos tempo.

4.3.3.2 Quantificação dos micro-organismos sésseis no biofilme

Na Figura 23 (a, b) são apresentados os resultados referentes à quantificação microbiológica no biofilme aderido à superfície do aço carbono ASTM A36 revestido com óxido de nióbio e no biofilme aderido à superfície do aço carbono sem revestimento, respectivamente, que ficaram imersos em água do mar (base do reator).

Figura 23 - Quantificação microbiológica nas superfícies do aço, dispostas na base dos reatores. (a) Biofilme aderido ao aço revestido. (b) Biofilme aderido ao aço sem revestimento



Fonte: a autora, 2022.

De uma forma geral, houve crescimento dos micro-organismos aeróbios e anaeróbios durante todo o experimento, em contato com a água do mar, principalmente para o biofilme aderido ao aço revestido, como mostra a Figura 23 (a).

As características físico-químicas e microbiológicas da água do mar permitem que ocorra este comportamento, devido à salinidade, temperatura, concentração de oxigênio e diversidade de espécies. A água do mar é um meio altamente corrosivo, levando à formação da

bioincrustação na superfície metálica, favorecendo a interação ativa entre o processo de corrosão e o biofilme na interface metal/solução (VIDELA, 2003).

Neste mecanismo as bactérias aeróbias iniciaram o processo de crescimento dos micro-organismos, consumindo o oxigênio presente no meio e criando condições para que as bactérias anaeróbias pudessem se desenvolver. Além disso, os micro-organismos excretaram o material polimérico extracelular (MPE), capaz de fixar, proteger e nutrir os micro-organismos, auxiliando no seu desenvolvimento.

A influência microbiana sobre as reações pode ser sinérgica, pois modifica a interface metal/solução para induzir, acelerar e/ou inibir o processo anódico ou catódico que controla a reação de corrosão. Através do processo biológico, os micro-organismos induzem e mantêm o gradiente de concentração de oxigênio pela respiração, que acelera ativamente a reação de corrosão, enquanto a respiração estiver ativa. Caso ocorra a morte dos micro-organismos, o mecanismo de aeração diferencial continua ativo, por menores que sejam os gradientes de concentração de oxigênio entre as camadas depositadas (VIDELA, 2003).

Na Figura 23 (a) é a condição em que há aderência de biofilme na superfície do metal revestido com óxido de níbio em contato com a água do mar. As bactérias aeróbias produtoras de ácidos e as precipitantes de ferro tiveram crescimento máximo aos 60 dias, cujos valores foram de aproximadamente $6,15 \times 10^6$ UFC/cm² e $2,36 \times 10^6$ UFC/cm², respectivamente. As bactérias aeróbias totais tiveram crescimento máximo aos 90 dias ($4,03 \times 10^5$ UFC/cm²) e os fungos aos 30 dias ($2,73 \times 10^2$ UFC/cm²).

As bactérias anaeróbias totais foram as que mais se destacaram aos 120 dias ($9,79 \times 10^7$ NMP/cm²). As anaeróbias produtoras de ácidos e as BRS atingiram valores máximos de $9,79 \times 10^6$ NMP/cm² e $1,75 \times 10^6$ NMP/cm², respectivamente, aos 30 dias.

Na Figura 23 (b) é a condição em que há aderência de biofilme na superfície do metal sem revestimento em contato com a água do mar. As bactérias aeróbias totais e as precipitantes de ferro tiveram crescimento máximo aos 30 e 60 dias, cujos valores foram de aproximadamente $2,11 \times 10^4$ UFC/cm² e $6,23 \times 10^4$ UFC/cm², respectivamente.

As bactérias anaeróbias produtoras de ácidos e as BRS foram as que mais se destacaram, pois atingiram valores de $8,69 \times 10^6$ NMP/cm² e $1,55 \times 10^6$ NMP/cm², respectivamente, aos 30 dias. Também houve crescimento máximo para as anaeróbias totais aos 120 dias, com valor de $8,69 \times 10^3$ NMP/cm².

Comparando as quantificações realizadas até este ponto, é importante observar que houve maior crescimento de micro-organismos nas superfícies dos corpos de prova em aço

carbono ASTM A36 revestidos com óxido de nióbio e que se encontravam dispostos na base dos reatores, ao longo do tempo.

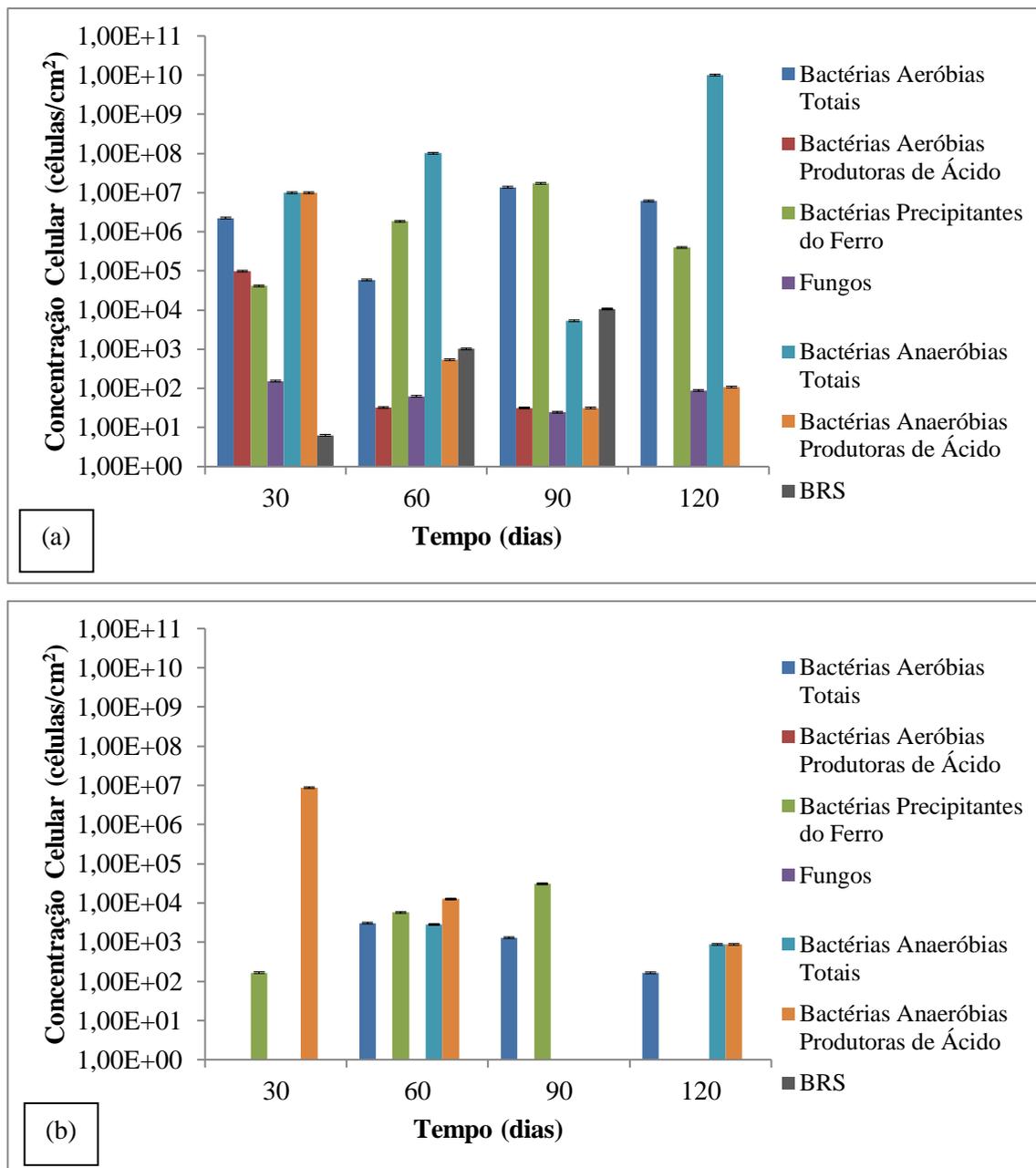
É importante levar em consideração que este sistema é o mesmo da Figura 22 (a). Observa-se, portanto, que à medida que houve menor desenvolvimento dos micro-organismos em água do mar ocorreu aumento na quantificação dos micro-organismos no biofilme aderido ao aço revestido.

Araújo et al. (2012) também observaram que da mesma forma que foi evidenciada a colonização do aço carbono sem revestimento, também foi evidenciada a colonização para o aço revestido com tinta à base de óxido de nióbio, sendo mais rápida neste último caso. Esta colonização foi evidenciada de forma intensa para todas as bactérias em estudo, exceto para as BRS que apresentaram as mesmas concentrações celulares na fase séssil, para o metal revestido com óxido de nióbio e sem revestimento. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento da produção de MPE.

De acordo com Harrison (1982); Ma (2000), quando os micro-organismos estão em contato com meios mais agressivos favorecem para que a produção de MPE seja mais intensa. É o que ocorre quando há aderência às superfícies de ligas metálicas que apresentam metais tóxicos. O fato de o MPE ser negativamente carregado reage com íons metálicos (Pb, Ni, Cd), minimizando a ação tóxica destes elementos.

Na Figura 24 (a, b) são apresentados os resultados referentes à quantificação microbiológica no biofilme aderido à superfície do aço carbono ASTM A36 revestido com óxido de nióbio e no biofilme aderido à superfície do aço carbono sem revestimento, respectivamente, que ficaram imersos na interface do reator, região contendo óleo diesel S10 e água do mar.

Figura 24 - Quantificação microbiológica nas superfícies do aço, dispostas na interface óleo/água dos reatores. (a) Biofilme aderido ao aço revestido. (b) Biofilme aderido ao aço sem revestimento



Fonte: a autora, 2022.

Na Figura 24 (a) é a condição em que há aderência de biofilme na superfície do metal revestido em contato com óleo diesel S10 e água do mar. As bactérias aeróbicas totais e as precipitantes de ferro tiveram crescimento máximo aos 90 dias, cujos valores foram de aproximadamente $1,37 \times 10^7$ UFC/cm² e $1,72 \times 10^7$ UFC/cm², respectivamente.

As bactérias anaeróbicas totais tiveram destaque aos 120 dias, com valor de $1,01 \times 10^{10}$ NMP/cm². As bactérias anaeróbicas produtoras de ácidos tiveram crescimento máximo aos 30

dias ($9,86 \times 10^6$ NMP/cm²). E as BRS tiveram crescimento máximo aos 90 dias ($1,06 \times 10^4$ NMP/cm²).

Na Figura 24 (b) é a condição em que há aderência de biofilme na superfície do metal sem revestimento em contato com óleo diesel S10 e água do mar. As bactérias aeróbias totais e as precipitantes de ferro tiveram crescimento máximo aos 60 e 90 dias, cujos valores foram de aproximadamente $3,06 \times 10^3$ UFC/cm² e $3,06 \times 10^4$ UFC/cm², respectivamente.

As bactérias anaeróbias produtoras de ácidos se destacaram aos 30 dias ($8,75 \times 10^6$ NMP/cm²). As anaeróbias totais atingiram valor máximo de $2,81 \times 10^3$ NMP/cm² aos 60 dias.

As concentrações microbianas estudadas no biofilme formado sobre o aço revestido em contato com a interface (Figura 24 (a)) revelou que o óleo diesel S10 em contato com a água do mar influenciou no desenvolvimento das populações microbianas. Houve maior desenvolvimento dos micro-organismos ao longo do tempo, cuja concentração foi na ordem de grandeza de 10^{10} .

Estes resultados corroboram com as análises físico-químicas em óleo diesel S10 e em água do mar. A maior concentração de micro-organismos ocorreu em água do mar em contato com o aço revestido, proporcionando turbidez nas análises de aspecto e cor.

Em contrapartida, na Figura 24 (b) foi o sistema que menos apresentou crescimento e desenvolvimento de micro-organismos, inclusive muitos não foram possíveis de serem detectados. À medida que as bactérias precipitantes de ferro aumentaram as demais bactérias detectadas tiveram seus valores reduzidos, ao longo do tempo.

Araújo et al. (2012) analisaram a biocorrosão do aço carbono AISI 1020 em face a proteção de uma tinta pigmentada com óxido de nióbio exposto à água do mar. O estudo tinha como objetivo analisar o efeito do aço revestido na prevenção à colonização e à biocorrosão.

Os resultados mostraram que as bactérias precipitantes de ferro apresentaram oscilações durante todo o período. Este comportamento pode estar associado à necessidade de ferro, que é a fonte de energia para este grupo de bactérias. O ferro vai sendo disponibilizado aos poucos, à medida que o processo de corrosão vai avançando.

Com a deposição dos produtos de corrosão, recobrando a superfície dos metais ocorre uma redução na disponibilidade de oxigênio e do íon ferroso para as células microbianas, limitando sua atividade metabólica. Porém, com o processo de deslocamento dos produtos de corrosão novamente a superfície do metal fica exposta ao eletrólito e, conseqüentemente, ao ataque corrosivo. A redução na concentração das células sésseis pode ser consequência da remoção parcial do biofilme em função do seu espessamento (ARAÚJO et al., 2012).

Para a quantificação microbiológica no biofilme aderido à superfície do metal sem revestimento em contato com água do mar verificou-se a presença de todas as espécies monitoradas. Este resultado confirma que o sistema apresentava as condições nutricionais e físicas favoráveis à atividade das bactérias produtoras de MPE e que, uma vez formado o biofilme, foram estabelecidas as condições necessárias para o desenvolvimento das espécies anaeróbias (ARAÚJO et al., 2012).

Para estas condições houve predominância das bactérias heterotróficas aeróbias nos biofilmes formados sobre as superfícies do aço carbono. Em paralelo, as BRS se desenvolveram, porém em menor quantidade. Este comportamento mostra a capacidade dessas espécies de sobreviver na presença de oxigênio, mas precisa ser estabelecida uma condição de anaerobiose para seu desenvolvimento, além do seu crescimento ser mais lento (ARAÚJO et al., 2012).

De acordo com Torres (2001); Gonçalves et al. (2003); Galvão (2008), maior desenvolvimento das BRS está em concordância com os valores referendados na literatura para biofilmes maduros (10^3 a 10^5 NMP/cm²) formados sobre corpos de prova em aço carbono expostos à água do mar, contendo altos teores de matéria orgânica e células microbianas.

Diante das quantificações realizadas para a água do mar e para o biofilme aderido à superfície do metal, principalmente na presença do aço revestido, observou-se um padrão. Os micro-organismos sésseis estão em maiores quantidades do que os planctônicos. Este comportamento pode estar relacionado à rugosidade do revestimento, característico do processo de deposição de óxido de nióbio por aspersão térmica, que contribuiu para a maior aderência dos micro-organismos.

Portanto, o presente estudo demonstrou a capacidade das espécies bacterianas em aderir ao revestimento com óxido de nióbio e colonizá-lo, não sendo possível comprovar o efeito inibitório do óxido de nióbio, principalmente para as BRS, pois favoreceu o seu desenvolvimento no biofilme.

4.3.4 Morfologia do processo corrosivo

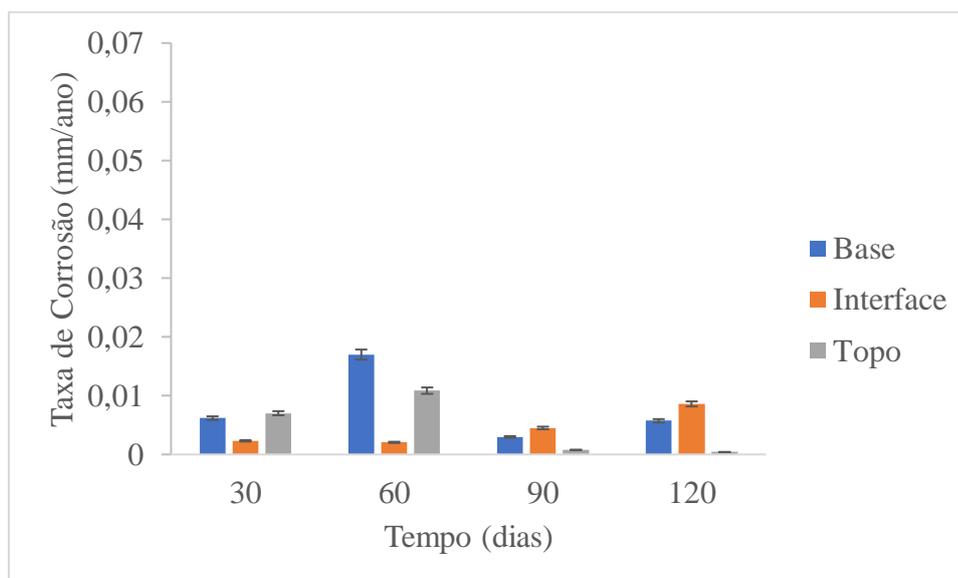
Foi desenvolvido o estudo da taxa de corrosão, obtido através da perda de massa. As análises para caracterização dos materiais foram realizadas através da obtenção das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e topografia e rugosidade obtidas através do microscópio Confocal Laser.

4.3.4.1 Taxa de Corrosão

Uma das formas de mensurar a velocidade do processo corrosivo é através do cálculo da taxa de corrosão. Essa taxa pode ser calculada a partir de medidas gravimétricas realizadas através da imersão do material metálico no meio corrosivo. A taxa de corrosão é um parâmetro usado para obter respostas sobre a intensidade do processo de deterioração da superfície metálica em função do tempo.

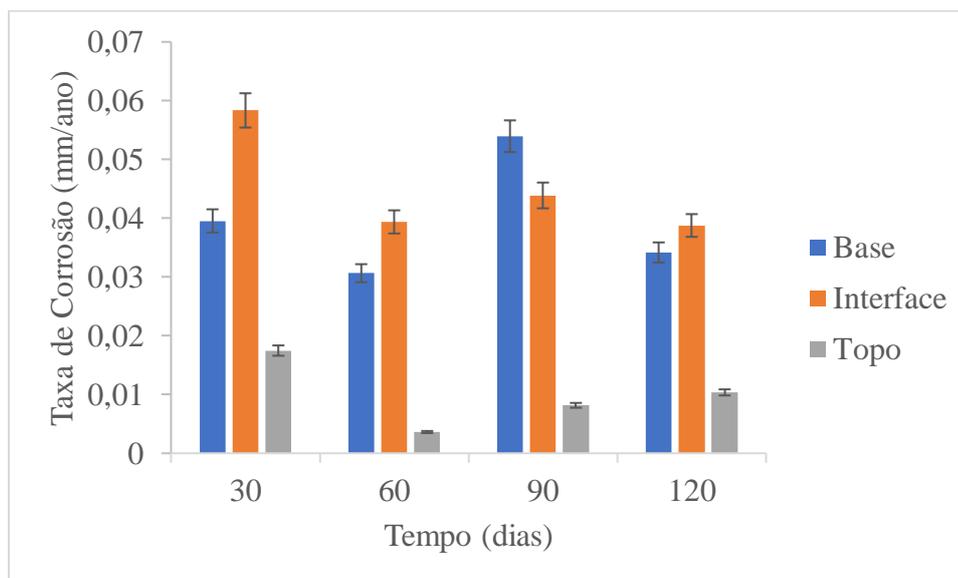
As Figuras 25 e 26 apresentam o comportamento da taxa de corrosão, ao longo do período de exposição aos sistemas bifásicos, sendo possível comparar a agressividade dos meios (água do mar, óleo diesel S10 e voláteis) quanto à superfície revestida e sem revestimento, respectivamente.

Figura 25 - Taxa de corrosão do aço revestido com óxido de nióbio imerso na base, na interface e no topo do reator



Fonte: a autora, 2022.

Figura 26 - Taxa de corrosão do aço sem revestimento imerso na base, na interface e no topo do reator



Fonte: a autora, 2022.

Em se tratando da agressividade do meio versus os níveis de corrosividade, notou-se que taxa de corrosão foi classificada baixa para os corpos de prova revestidos com óxido de nióbio, nas três regiões. E foi classificada corrosividade moderada para os corpos de prova sem revestimento que estavam imersos na base e na interface do reator.

Porém, a corrosividade também foi classificada baixa para os corpos de prova sem revestimento que estavam na presença dos voláteis (topo do reator). A Tabela 12 apresenta os resultados da classificação de corrosividade. Esta classificação do nível de corrosividade foi obtida através da norma NACE-RP-07-75 (Tabela 4 / item 3.8.1).

Regiões de Imersão	Aço revestido com óxido de nióbio	Aço sem revestimento
Base (água do mar)	Baixa	Moderada
Interface (óleo/água)	Baixa	Moderada
Topo (voláteis)	Baixa	Baixa

Fonte: a autora, 2022.

De acordo com os resultados apresentados, observou-se que o revestimento com óxido de nióbio proporcionou resistência à corrosão, pois atuou como barreira protetora, cuja corrosividade apresentou-se muito baixa comparada ao aço sem revestimento.

Um outro ponto importante é a alta concentração de micro-organismos que aderiram à superfície do revestimento, devido à rugosidade característica do processo de aspersão. Fator

importante que propiciou maior aderência microbiana. Este mecanismo também pode ter contribuído para proteger o substrato de aço carbono.

Também é preciso levar em consideração a presença do óleo, junto ao revestimento e ao crescimento microbiano, que contribuiu para que os processos de corrosão na superfície do substrato fossem minimizados, antes do processo de biodegradação do combustível.

As variações nos resultados para o aço revestido (Figura 25) podem estar relacionadas com falhas no revestimento, durante o processo de deposição do óxido de nióbio por aspersão térmica, que favoreceram a ocorrência de corrosão localizada no substrato, através destas falhas.

De acordo com o ciclo de formação do biofilme podem ocorrer deslocamentos das camadas formadas na superfície. Há um dinamismo, devido aos mecanismos de desenvolvimento dos micro-organismos e formação de produtos de corrosão (VIDELA, 2003).

Neste mecanismo há a formação de um biofilme com aderência de micro-organismos e com formação de produtos de corrosão, que atuam como forma de proteção, minimizando o processo corrosivo. Porém, com os deslocamentos, novamente a superfície metálica sofre processos de oxidação. Esta camada de produtos de corrosão possivelmente é porosa, promovendo regiões de heterogeneidades e contribuindo mais uma vez para processos de corrosão localizada (VIDELA, 2003).

De acordo com Araújo et al. (2012), no processo de corrosão inicial há a formação de uma camada de óxido que pode agir como uma barreira entre a superfície metálica e o meio corrosivo, dificultando o processo de corrosão. A presença de produtos de corrosão, grupos bacterianos e a formação de biofilme, pode formar uma barreira entre a superfície do metal e a água do mar.

Para o aço revestido, observa-se que a taxa de corrosão foi mais intensa aos 60 dias de imersão, principalmente para os corpos de prova que estavam imersos na base do reator (água do mar). Este comportamento pode estar associado à agressividade do meio (por se tratar da presença de água do mar com concentrações de sais e íons), às falhas no revestimento (com permeações do eletrólito, levando à formação de corrosão localizada no substrato) e ao ciclo de formação do biofilme (com deslocamento das camadas formadas).

Gentil (2011) informou que os valores da taxa de corrosão podem sofrer influência de características químicas (presença de gases dissolvidos, salinidade e pH), características físicas (velocidade, temperatura e pressão) ou características biológicas (micro-organismos e macro-organismos), que podem contribuir para promover alterações nas respostas da taxa de corrosão, devido à agressividade de um meio corrosivo.

Helleis et al. (2018) estudaram a proteção contra a corrosão do aço carbono SAE 1020 promovida por um revestimento a base de nióbio. Os resultados indicaram proteção contra a corrosão para os materiais revestidos. Houve a deposição de uma camada não homogênea e amorfa de óxidos de nióbio na superfície do aço carbono. Dessa forma, o revestimento protegeu o substrato contra a corrosão.

Comportamento semelhante também foi observado por Utri et al. (2016), em seus estudos sobre um revestimento a base de nióbio para proteção contra a corrosão de aço carbono (SAE 1020). Estes pesquisadores obtiveram resultados que demonstraram que a camada de nióbio protegeu o aço.

Conclusões semelhantes ocorreram com Araújo et al. (2012), que analisaram a biocorrosão do aço carbono AISI 1020 em face a proteção de uma tinta pigmentada com óxido de nióbio exposto à água do mar. Os resultados apresentaram proteção contra a corrosão para os corpos de prova que estavam pigmentados com óxido de nióbio e sem danos em sua superfície. Porém, para os corpos de prova revestidos que continham defeitos na superfície apresentaram indicações de corrosão embaixo do revestimento ao longo do tempo.

Araújo et al. (2012) também observaram que houve deposição de produtos de corrosão, crescimento de micro-organismos e consequente formação de biofilme na superfície do revestimento de óxido de nióbio. A remoção parcial do biofilme pelo fluido em circulação em função do espessamento do biofilme, favoreceu o recobrimento da superfície dos metais. Contudo, o arraste de depósitos bióticos e abióticos pelo fluxo aquoso expôs novamente a superfície do metal ao ataque corrosivo, por mecanismos de aeração diferencial.

Os resultados destas pesquisas corroboram com as respostas encontradas nesta tese. Embora o metal esteja revestido com óxido de nióbio, a presença de defeitos oriundos do processo de aplicação do revestimento sobre a superfície do aço pode promover ataque localizado na superfície.

A Figura 26 mostra que a taxa de corrosão foi mais intensa para o aço sem revestimento. Este é um comportamento típico do processo de corrosão em superfícies sem proteção, principalmente para o aço imerso na base (em contato com a água do mar) e na interface do reator (em contato com óleo e água).

Inicialmente, a oxidação foi mais intensa aos 30 dias, visto que a superfície estava totalmente vulnerável ao ataque das espécies iônicas existentes no meio agressivo. Com a formação de produtos de corrosão e crescimento de micro-organismos que aderiram à superfície metálica foi criada uma camada protetora que reduziu o processo de corrosão aos 60 dias.

Esta camada provavelmente porosa favoreceu o surgimento de regiões heterogêneas que contribuíram para o deslocamento e surgimento de superfícies expostas novamente ao ataque do eletrólito, possibilitando mais uma vez o processo corrosivo aos 90 dias e posterior proteção aos 120 dias.

Apesar da taxa de corrosão ter se apresentado com valores muito próximos (de 0,03 mm/ano a 0,06 mm/ano), para os corpos de prova sem revestimento e imersos na base do reator (água do mar) e na interface (água e óleo), observou-se que o processo de corrosão mais intenso ocorreu para os corpos de prova que estavam imersos na interface do reator.

Este comportamento pode estar associado não somente à agressividade do meio, como foi apresentado nas análises físico-químicas da água do mar, mas também à interação existente entre os fluidos. Esta interação promoveu uma condição mais favorável ao desenvolvimento dos micro-organismos e, conseqüente biodegradação do combustível. Estes fatores podem ter contribuído para o processo de corrosão mais agressivo na superfície metálica, corroborando com os resultados apresentados anteriormente.

Segundo Vieira (2013); Lopes (2017), esse comportamento pode estar associado à ocorrência de depósitos de partículas sólidas, produtos de corrosão e à aderência de micro-organismos que promovem uma barreira física, inibindo o acesso do eletrólito ao substrato, durante os primeiros 30 dias.

De acordo com Argolô (2017), o surgimento de novos ciclos corrosivos, promovendo aumentos nas taxas de corrosão ao longo do tempo, podem ocorrer através de um possível deslocamento na camada de produtos de corrosão dos corpos de prova, contribuindo para um maior contato entre os íons agressivos do meio e a superfície do aço. Além disso, a formação de um filme de produtos de corrosão não uniforme também pode provocar corrosão por diferença de concentração, aumentando a velocidade do processo corrosivo.

Márquez (2016) avaliou a resistência à corrosão em aço carbono ASTM 572 GR50 exposto a óleo cru, água do mar e misturas de óleo/água do mar em condições estáticas e dinâmicas. Através de seus estudos foi possível observar a evolução da taxa de corrosão em função do tempo de imersão nos fluidos corrosivos para os sistemas estáticos.

Os resultados apresentaram maiores valores da taxa de corrosão para o sistema contendo água do mar, sendo atribuído este comportamento à elevada condutividade do meio em conjunto com a presença de elevadas quantidades de íons cloretos (MÁRQUEZ, 2016).

De acordo com Fonseca et al. (2020) os meios contendo íons cloreto, pH ácido e a presença de gases como o SO₂ e SO₃ podem ser considerados dentre os mais agressivos,

resultando numa elevada taxa de corrosão dos materiais. Essas condições são facilmente encontradas em atmosfera marinha e nas atmosferas industriais.

Valores menores da taxa de corrosão foram encontrados para o sistema contendo óleo cru, devido à baixa condutividade apresentada pelo óleo. Esta característica impediu que houvesse fluxo dos elétrons no meio. Além disso, a formação de um filme oleoso sobre a superfície metálica também permitiu a diminuição do ataque corrosivo no material (LIU et al., 2014; MÁRQUEZ, 2016).

Ainda de acordo com Márquez (2016), os corpos de prova submetidos ao sistema contendo mistura de óleo/água do mar mostraram valores de taxa de corrosão menores quando comparado com o sistema contendo apenas água do mar. Este comportamento pode ser atribuído à formação de um filme protetor gerado na superfície da parte do corpo de prova submersa no fluido oleoso. Este filme protetor impediu o acesso do eletrólito ao metal e, conseqüentemente, promoveu uma diminuição na cinética reacional do processo corrosivo.

Por outro lado, Para Fazal et al. (2018), os resultados mostraram que a taxa de corrosão da superfície metálica imersa em biodiesel se intensificou com o aumento do tempo de imersão. Eles também observaram que quanto maior foi o percentual de biodiesel em óleo diesel maiores foram as taxas de corrosão com o tempo de imersão, devido à higroscopicidade do biodiesel, favorecendo o desenvolvimento de micro-organismos.

De acordo com Eckert (2015), a atividade dos micro-organismos sésseis em sistema de armazenamento de combustível ou sistemas de distribuição está rigorosamente relativa à condição de fluxo do fluido. Em baixas velocidades de fluxo ou em sistemas estáticos, o grau de CMI não é tão acentuado, o que promove baixas taxas de corrosão. Isso acontece porque, sem um fluxo exacerbado do fluido, não há turbulência.

Para Stoodley et al. (1998); Urquidí-Macdonald et al. (2014), em sistemas estáticos não há transporte de nutrientes e oxigênio para os biofilmes. Dessa forma, não há tensão de cisalhamento na superfície metálica, o que promove uma remoção mais lenta de produtos de resíduos metabólicos de bactérias estabelecidas no biofilme.

Diferentemente, do que pode ocorrer quando o sistema é dinâmico, como é o caso de oleodutos, onde as bactérias ligadas à parede interna da tubulação são significativamente influenciadas pela velocidade do fluido (WEN et al., 2007).

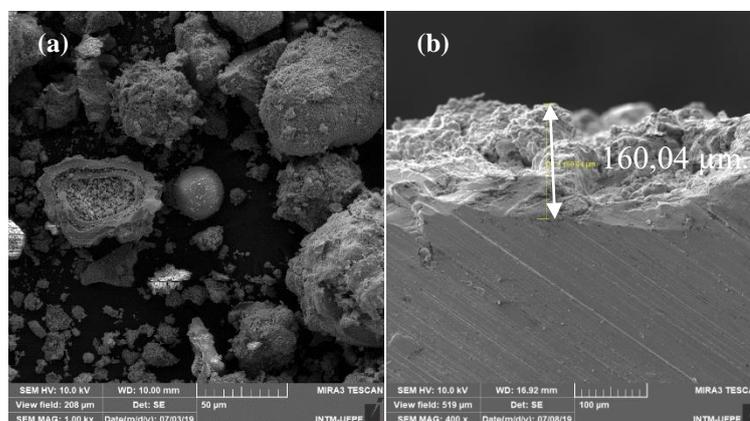
De acordo com Matos (2013), a presença de micro-organismos também pode promover a formação de biofilme em superfícies de aço carbono em imersões aquosas, com ataque generalizado, o que caracteriza a corrosão mais uniforme ao longo do tempo.

4.3.4.2 Resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível identificar a morfologia do processo de corrosão e de biocorrosão nas superfícies dos corpos de prova em aço carbono ASTM A36 expostos aos meios contendo óleo Diesel S10/água do mar.

As características do revestimento foram obtidas através das micrografias do pó de óxido de nióbio (Figura 27 (a)) e da espessura do revestimento depositado por aspersion térmica (Figura 27 (b)).

Figura 27 - Micrografias. (a) Pó de Óxido de Nióbio. (b) Espessura do revestimento de Óxido de Nióbio



Fonte: a autora, 2022.

De acordo com a Figura 27 (a) é possível observar que o pó de óxido de nióbio apresentou variações quanto ao tamanho do grão. Esta característica pode ter permanecido durante o processo de revestimento depositado por aspersion térmica. As variações no tamanho dos grãos provavelmente possibilitaram a formação de uma camada de revestimento com heterogeneidades na superfície e propiciou uma maior rugosidade. Dessa forma, estas propriedades contribuiriam para a formação de uma superfície mais porosa.

Através da Figura 27 (b) é possível identificar a espessura do revestimento de óxido de nióbio, que apresentou valor de aproximadamente 160,04 μm.

É possível perceber que o revestimento depositado encontra-se com heterogeneidades na superfície, apresentando outras regiões com menores espessuras do revestimento. Esta característica pode ter comprometido a sua eficiência como camada protetora contra a corrosão. Esta camada irregular pode ter auxiliado na exposição do substrato (aço carbono) ao eletrólito em algumas regiões, por se tratar de uma superfície porosa, comprometendo a integridade das propriedades, levando ao processo de corrosão localizada.

Revestimentos à base de óxido de nióbio apresentam resultados bastante satisfatórios de resistência à corrosão, mesmo quando sujeitos à meios corrosivos. Porém, quando há falhas no revestimento podem levar à formação de corrosão localizada (pite), através do mecanismo de aeração diferencial.

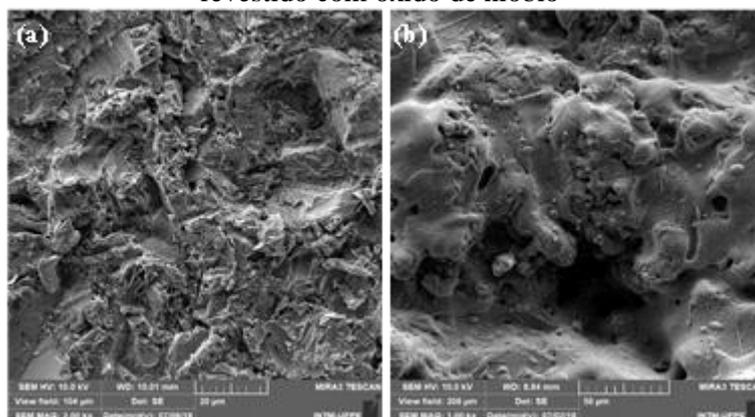
Santandrea et al. (2018) estudaram diagramas E-pH aplicados a revestimentos à base de pentóxido de nióbio, através de uma simulação computacional dos diagramas. No diagrama clássico de Pourbaix para o nióbio foram encontradas apenas áreas de imunidade da espécie Nb e passivação das espécies NbO, NbO₂ e Nb₂O₅, o que garante a resistência do nióbio ao meio estudado. Porém, em outras simulações foi observada a presença de íons dissolvidos (Nb³⁺ e NbO³⁻), mostrando que ocorreram áreas de corrosão do nióbio.

A presença de áreas passivas no diagrama E-pH não garante a proteção contra a corrosão. Elementos químicos que apresentam a formação de uma camada passiva, como é o caso do nióbio, podem apresentar imperfeições e ocorrer corrosão localizada (pite) (SANTANDREA et al., 2018).

A presença de poros e falhas no revestimento podem aumentar a velocidade de corrosão no substrato de aço carbono, devido à nucleação de corrosão local, com presença de pequena área anódica e grande área catódica, levando à corrosão localizada (GENTIL, 2011).

A Figura 28 (a, b) apresenta as micrografias padrão dos corpos de prova em aço carbono ASTM A36 para o metal sem revestimento e para o metal revestido com óxido de nióbio.

Figura 28 - Micrografias padrão do aço carbono ASTM A36. (a) Metal sem revestimento. (b) Metal revestido com óxido de nióbio



Fonte: a autora, 2022.

Na Figura 28 (a, b) verificou-se que há uma distinção significativa na aparência, estrutura e morfologia da superfície dos corpos de prova sem revestimento e revestidos com óxido de nióbio, respectivamente.

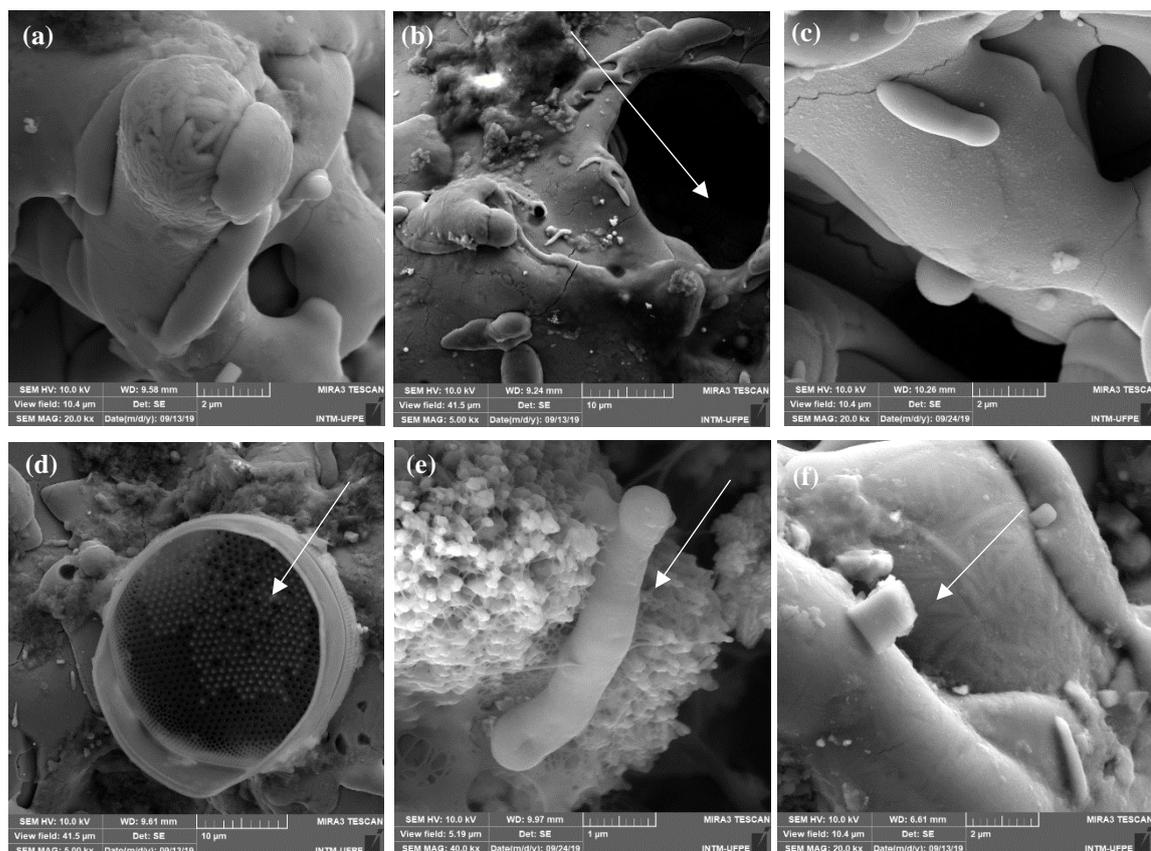
A Figura 28 (a) apresenta irregularidades características do processo de jateamento na superfície dos corpos de prova sem revestimento. A Figura 28 (b) apresenta heterogeneidades características do processo de deposição do revestimento por aspersão térmica na superfície do substrato. Estas superfícies não homogêneas contribuíram para que houvesse processos de corrosão nas superfícies do aço carbono e falhas ou imperfeições no revestimento.

As Figuras 29 a 36 mostram as micrografias referentes ao aço revestido e sem revestimento e imerso na base, interface e topo do reator, durante 30, 60, 90 e 120 dias de imersão. Após processo de limpeza na superfície: (a) Base do reator, contendo água do mar. (b) Interface do reator, contendo óleo e água do mar. (c) Topo do reator, contendo voláteis. Com presença de biofilme aderido à superfície: (d) Base do reator, contendo água do mar. (e) Interface do reator, contendo óleo e água do mar. (f) Topo do reator, contendo voláteis.

Nas Figuras 29 (a, b, c), verifica-se que nas três regiões de imersão há a presença de falhas no revestimento, devido às microcavidades existentes. Observa-se que a superfície foi modificada em termos da aparência e morfologia, com alongamento de algumas estruturas existentes na superfície do revestimento.

Nas Figuras 29 (d, e, f) é possível observar a riqueza de detalhes no processo de formação do biofilme, com presença de bactérias, como as diatomáceas na Figura 29 (d) e bastonetes na Figura 29 (e). Além da produção de uma estrutura em forma de rede, que é o material polimérico extracelular, principalmente na Figura 29 (e), cujo MPE é importante para fixar e nutrir os micro-organismos. Também há a presença de cristais que são os produtos de corrosão (Figura 29 (f)).

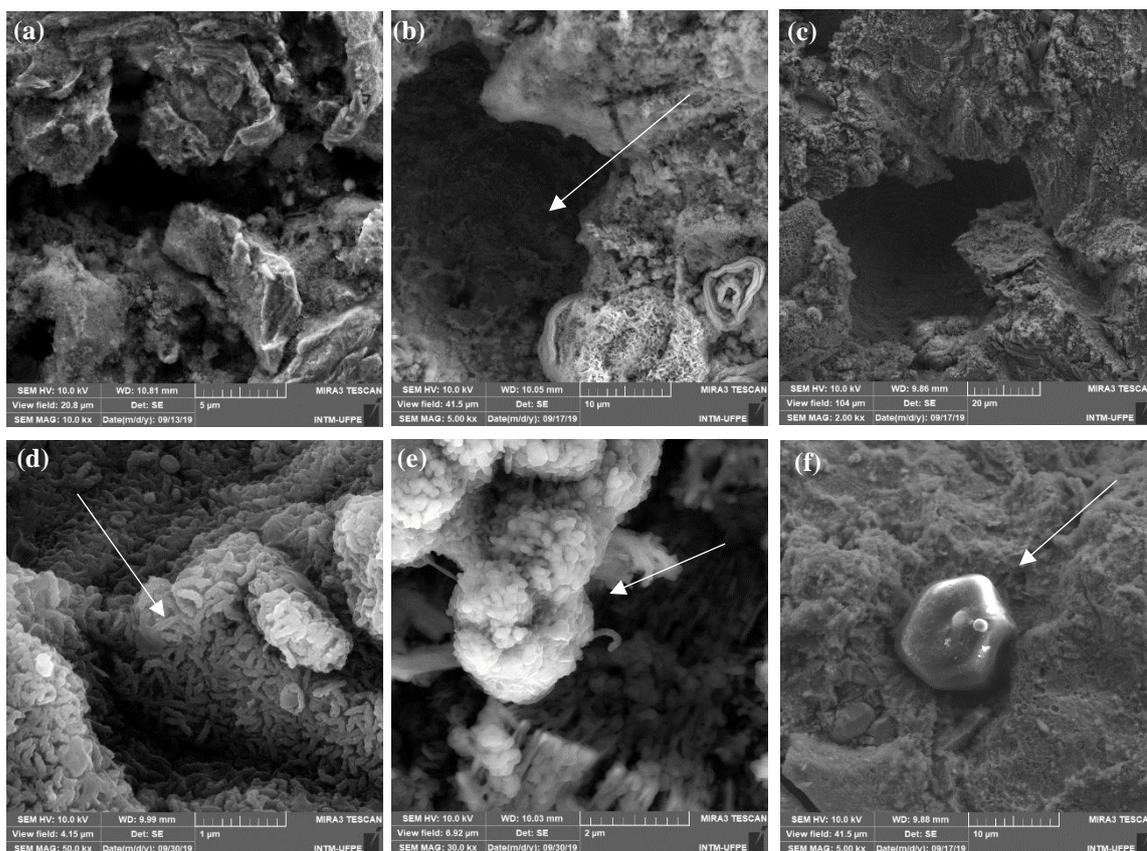
Figura 29 - Micrografias dos corpos de prova revestidos com óxido de nióbio aos 30 dias de imersão



Fonte: a autora, 2022.

Nas Figuras 30 (a, b, c) há a presença de microcavidades características do processo de corrosão. As Figuras 30 (d, e, f) referem-se ao processo de formação de camadas de produtos de corrosão nas superfícies do aço carbono, não sendo possível detectar claramente a presença de micro-organismos mais expostos. Isto pode ter ocorrido, devido ao processo de corrosão acelerado inicialmente, pois o metal encontrava-se em contato direto com o eletrólito. Também é possível observar a presença de cristal de óxido, na Figura 30 (f).

Figura 30 - Micrografias dos corpos de prova sem revestimento aos 30 dias de imersão

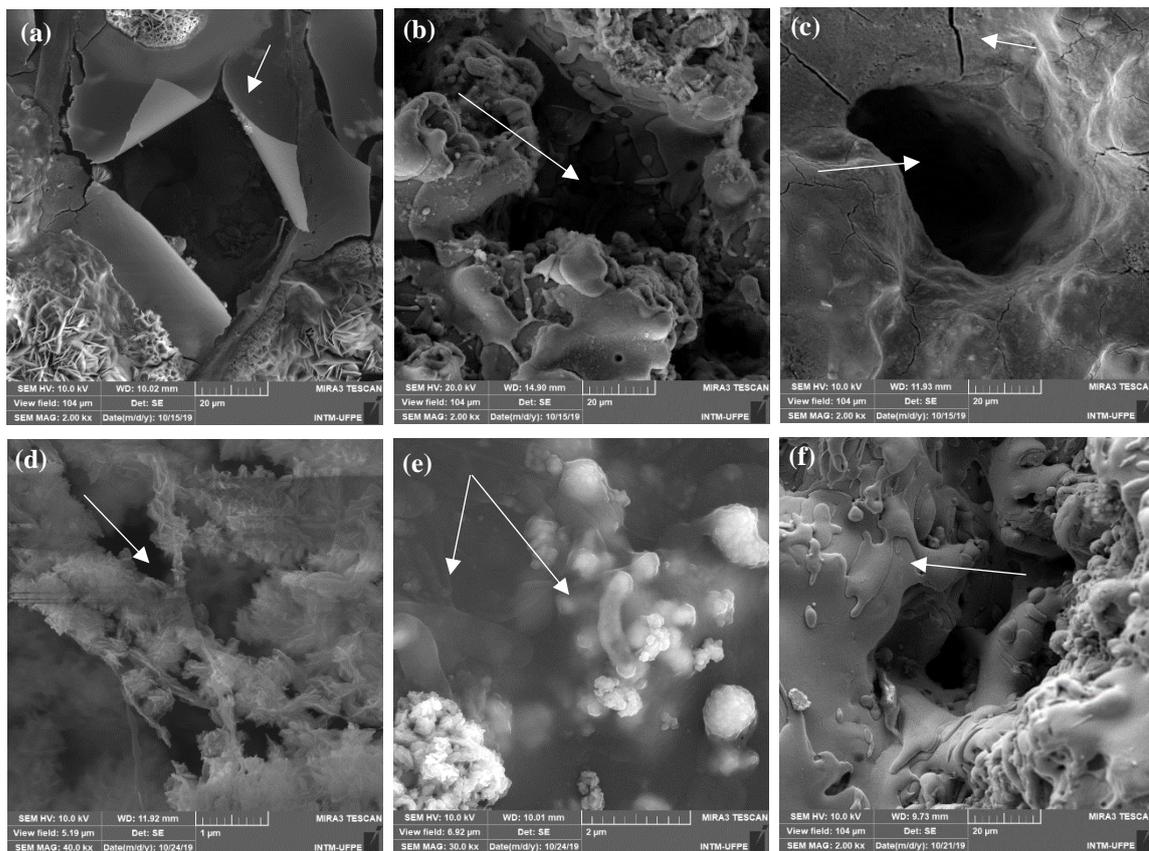


Fonte: a autora, 2022.

Nas Figuras 31 (a, b, c) há falhas ou imperfeições no revestimento, presença de microcavidades, cujas superfícies mostram um processo de deslocamento e formação de escamas (Figura 31 (a)). Também há presença de fissuras sobre a superfície (Figura 31 (c)). A ocorrência destas fissuras pode ser devido ao metal não estar imerso em um fluido líquido, estando mais exposto às intempéries dos produtos voláteis.

Nas Figuras 31 (d, e, f) é possível observar a formação de biofilme, com presença de células bacterianas (Figura 31 (e)), produtos de corrosão (Figura 31 (d)), além da presença de alongamento na estrutura do óxido de nióbio (Figura 31 (f)).

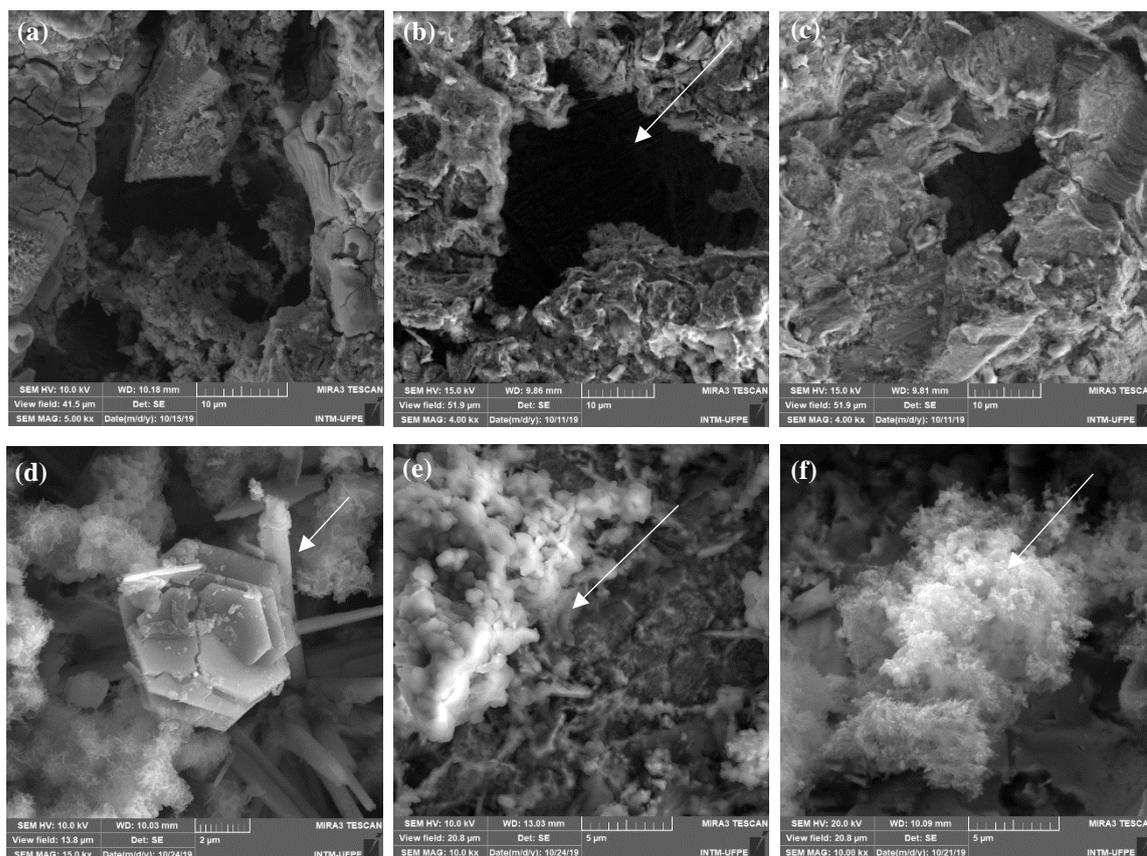
Figura 31 - Micrografias dos corpos de prova revestidos com óxido de nióbio aos 60 dias de imersão



Fonte: a autora, 2022.

Nas Figuras 32 (a, b, c) há processo de corrosão com perda de material. As Figuras 32 (d, e, f) referem-se à deposição de materiais oriundos do processo corrosivo, principalmente na Figura 32 (d), com presença de aglomerados de cristais.

Figura 32 - Micrografias dos corpos de prova sem revestimento aos 60 dias de imersão

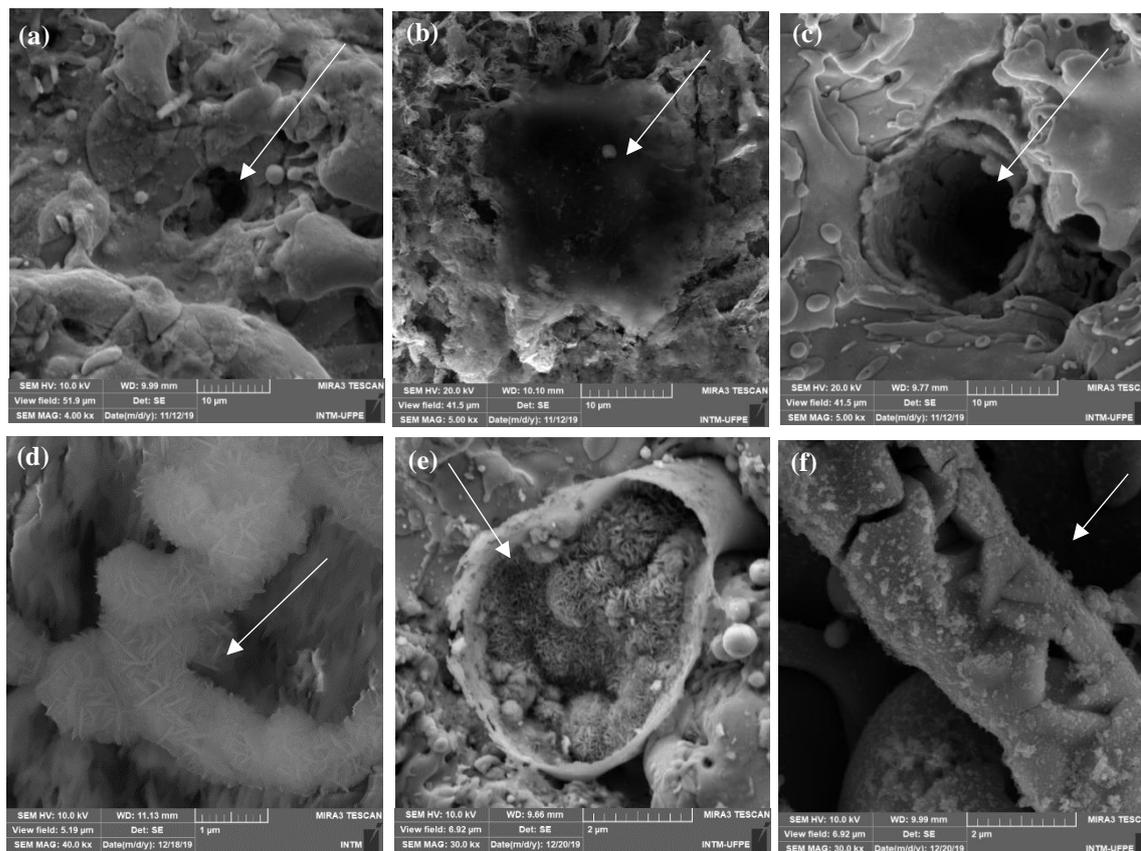


Fonte: a autora, 2022.

Nas Figuras 33 (a, b, c), verifica-se a presença de imperfeições no revestimento, com microcavidades que parecem com alvéolos (Figura 33 (b)) e pites (Figura 33 (a, c)). Provavelmente, uma destas microcavidades pode ter atingido o substrato, tornando-o exposto ao eletrólito e promovendo o processo de corrosão localizada.

Nas Figuras 33 (d, e, f) é possível observar estruturas provenientes do processo de formação do biofilme, com deposição de camadas de produtos de corrosão.

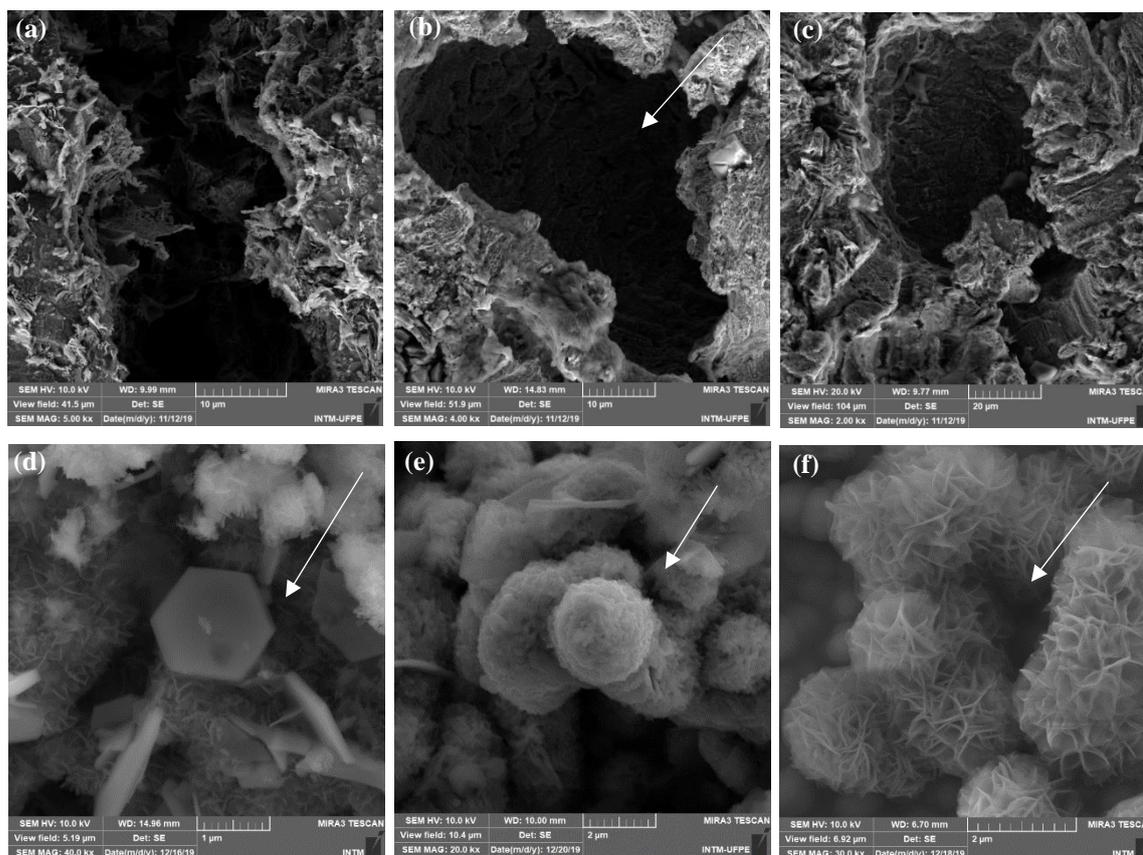
Figura 33 - Micrografias dos corpos de prova revestidos com óxido de nióbio aos 90 dias de imersão



Fonte: a autora, 2022.

Nas Figuras 34 (a, b, c), verifica-se que nas três regiões de imersão processos de corrosão continuam ocorrendo e nas Figuras 34 (d, e, f) há a existência de produtos de corrosão e formação de cristais provenientes deste processo.

Figura 34 - Micrografias dos corpos de prova sem revestimento aos 90 dias de imersão

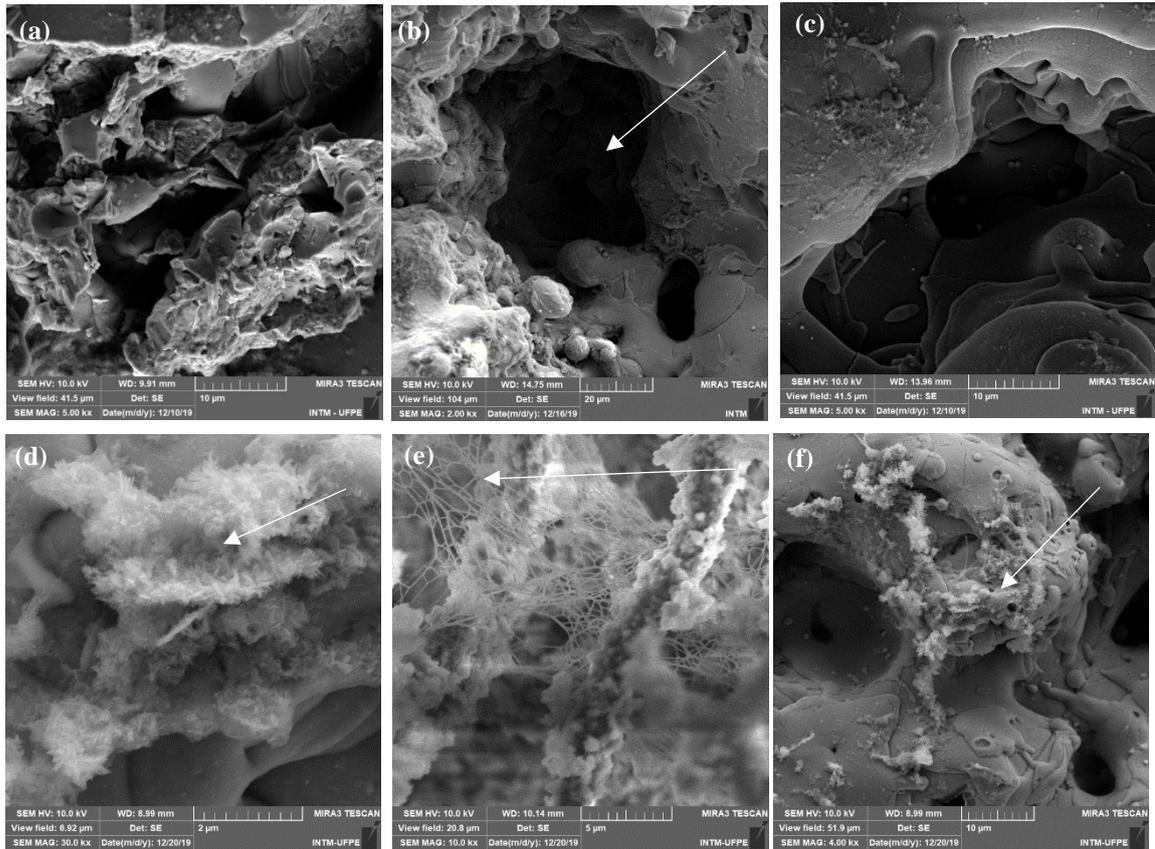


Fonte: a autora, 2022.

Nas Figuras 35 (a, b, c), verifica-se que há a presença de falhas no revestimento, com microcavidades.

As Figuras 35 (d, e, f) referem-se ao processo de biocorrosão nas superfícies do revestimento. É possível observar a formação de biofilme, com presença de MPE, principalmente na Figura 35 (e), além da presença de produtos de corrosão nas Figuras 35 (d, f).

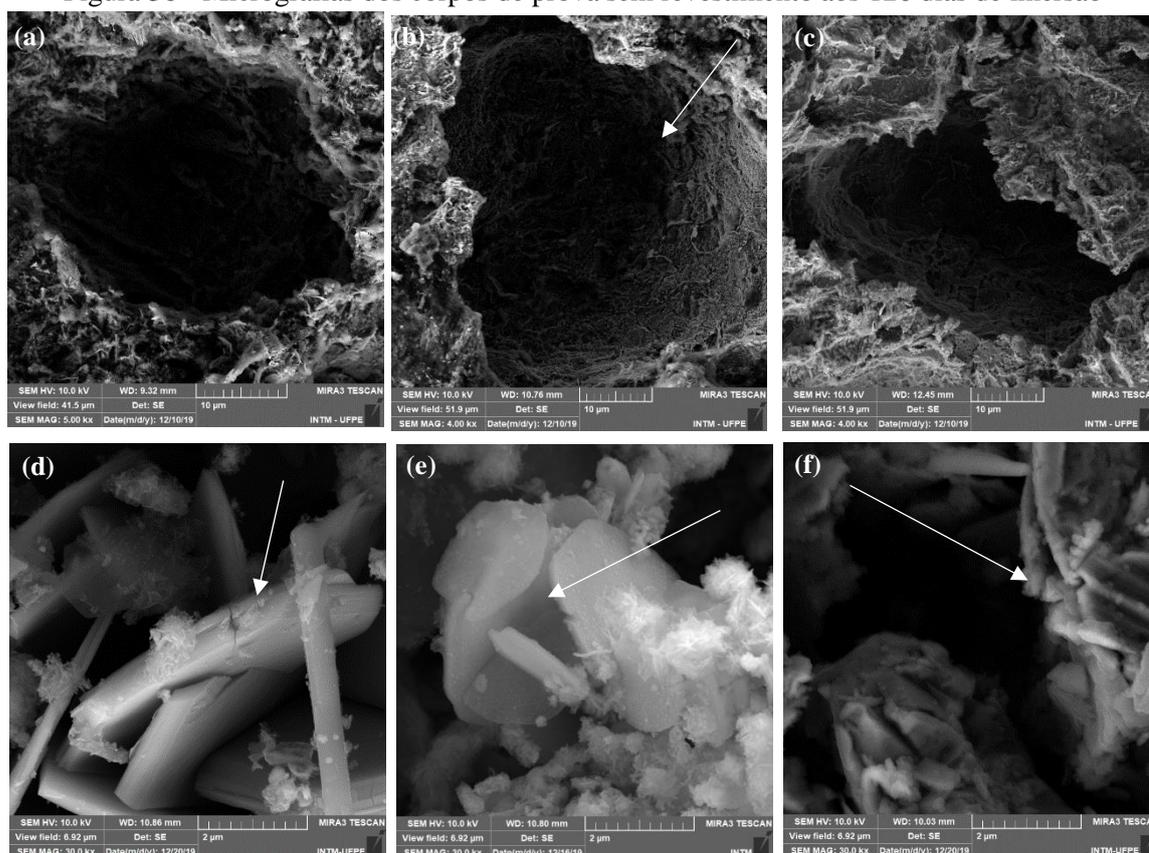
Figura 35 - Micrografias dos corpos de prova revestidos com óxido de nióbio aos 120 dias de imersão



Fonte: a autora, 2022.

Nas Figuras 36 (a, b, c), verifica-se que nas três regiões há processo corrosivo. E nas Figuras 36 (d, e, f) é possível observar a existência de produtos de corrosão em forma de cristais.

Figura 36 - Micrografias dos corpos de prova sem revestimento aos 120 dias de imersão



Fonte: a autora, 2022.

Diante de todas as observações, foi possível perceber que houve falhas ou imperfeições na superfície do aço carbono ASTM A36 revestido com óxido de nióbio, ao longo do tempo. Estas falhas auxiliaram nos processos de corrosão localizada, apresentando microcavidades, que têm aparência de alvéolos e pites. Além de deslocamentos, formação de escamas e presença de fissuras, com modificação da morfologia, apresentando alongamento de algumas estruturas.

A deposição heterogênea do revestimento, devido ao processo de aspersão térmica, favoreceu à formação de uma superfície porosa, que proporcionou maior aderência dos micro-organismos. Este comportamento mostrou que o revestimento não apresentou ação antiaderente para os micro-organismos. Estes resultados estão de acordo com a quantificação microbiana, principalmente nas superfícies do aço revestido com óxido de nióbio.

O aço carbono sofreu processo de oxidação ao longo do tempo, levando à formação de uma camada superficial heterogênea de produtos de corrosão, promovendo regiões com presença de corrosão localizada. Estas discussões corroboram com os resultados da taxa de corrosão, que mostrou ser maior para o aço sem revestimento.

Houve uma variação nos produtos depositados nas superfícies. Ficou mais evidente a presença de células bacterianas e MPE nas superfícies do metal revestido, principalmente na presença de óleo diesel S10 e água do mar. Em contrapartida, os produtos de corrosão, com presença de cristais, se desenvolveram mais nas superfícies dos corpos de prova sem revestimento. Este comportamento não implica dizer que não houve formação dos produtos de corrosão nas superfícies revestidas ou, ainda, que não houve formação de biofilme, com crescimento de micro-organismos, nas superfícies do aço carbono.

O processo de corrosão foi mais intenso para o aço sem camada protetora, pois estava em contato direto com água do mar, que é um eletrólito bastante agressivo. Em paralelo, o crescimento dos micro-organismos ficou mais evidente nas superfícies revestidas, como sinal de que estas superfícies propiciaram maior aderência das bactérias.

Vale salientar que o objetivo do uso do revestimento com óxido de nióbio é inibir ao máximo processos corrosivos intensos na superfície do substrato (aço carbono), atuando como forma de camada protetora. Apesar das falhas, o revestimento continuou protegendo o aço, visto que a nucleação de corrosão local não causou grandes danos à estrutura, como foi observado nos resultados da taxa de corrosão.

Carvalho (2004), estudou o comportamento do revestimento à base de nióbio aplicado por aspersão térmica em aço carbono. Seus resultados mostraram que o revestimento de óxido de nióbio apresentou-se quimicamente inerte aos agentes corrosivos que provocam corrosões severas.

No entanto, existem poucas informações sobre a ação do óxido de nióbio como agente antimicrobiano e sua eficácia nos processos de aderência, colonização e, conseqüente formação da biocorrosão. E neste trabalho ficou claro que houve imperfeições no revestimento, que levaram à formação de corrosão localizada e aderência de biofilme.

Song et al. (2016) realizaram análises de MEV na superfície metálica, contendo biofilme e produtos de corrosão. Estas análises avaliaram a deposição dos micro-organismos e a diversidade bacteriana. Seus resultados indicaram que o óleo contaminado com água promoveu o crescimento de bactérias que se desenvolveram e cobriram toda a superfície metálica.

Araújo et al. (2012) avaliaram copos de prova sem revestimentos e revestidos com tinta à base de óxido de nióbio em aço carbono AISI 1020 exposto à água do mar, para analisar o efeito do aço revestido na prevenção à colonização e à biocorrosão. As análises de MEV mostraram que o metal sem revestimento sofreu maior processo de corrosão localizada, com formação de pites e esta corrosão tem correlação com a presença de micro-organismos.

Pode ocorrer corrosão localizada mediante os metabólicos originados da atividade bacteriana. Embora este tipo de corrosão não promova grande perda de massa, compromete ainda mais as funções a que o metal se destina. Portanto, pode-se afirmar que a presença de várias espécies bacterianas sobre o aço carbono intensifica o processo corrosivo, colocando em risco a vida útil do metal (ARAÚJO et al., 2012).

Por outro lado, os corpos de prova revestidos mostraram a ocorrência de algum tipo de ataque na superfície. Araújo et al. (2012) informaram que este comportamento pode estar associado à presença de defeitos oriundos do processo de aplicação e secagem da tinta sobre a superfície metálica. Eles observaram que a quantidade de áreas de corrosão localizada foi mais intensa nas regiões que ocorreram presença de comunidades bacterianas. Portanto, maiores áreas de ataque e maiores densidades de pites estão relacionadas à presença de micro-organismos, quando o aço carbono revestido com tinta à base de óxido de nióbio é exposto à água do mar.

Quando o aço carbono fica exposto à água do mar, pode ocorrer corrosão por pite, com abertura de fendas na estrutura metálica, devido ao surgimento de células de aeração diferencial, além da corrosão galvânica. Tudo isto está relacionado à presença das atividades dos micro-organismos. Além disso, o processo de corrosão inicia-se instantaneamente, com liberação de íons, levando à formação do óxido metálico. Este por sua vez, cria uma barreira entre o eletrodo e a água do mar (LITTLE; WAGNER, 1997; VIDELA, 2003; GENTIL, 2011).

Segundo Videla (2003), quando há aderência dos micro-organismos na superfície de um material, naturalmente ocorrem mudanças na interface bioeletroquímica sólido/solução, acelerando o processo corrosivo. Esta interface depende das variáveis eletroquímicas e das variações biológicas. A primeira controla a corrosão e a segunda condiciona a existência do biofilme.

De acordo com Gentil (2011), a formação de pites é caracterizada pela presença da corrosão localizada na superfície do material, em regiões limitadas e que apresentam uma profundidade considerável. A taxa de propagação dos pites está relacionada às reações autocatalíticas que se processam em seu interior. Observa-se que o eletrólito do interior do pite tende a ser mais concentrado que o eletrólito que circunda o metal.

Sabe-se que a corrosão por pites depende de alguns fatores, sendo eles: potencial eletroquímico, quantidade de íons cloreto no meio, temperatura, inclusões não metálicas, oxigênio dissolvido, transporte de massa, rugosidade superficial, presença de micro-organismos, dentre outros (VIDELA, 2003; SCHMUKI et al., 2005).

Araújo et al. (2012) observaram que a corrosão mais intensa pode ser atribuída, especificamente, à formação de biofilmes e à atividade dos micro-organismos neles presentes, devido à geração de agentes corrosivos (ácidos orgânicos e inorgânicos) e por mecanismos de aeração diferencial. A formação de pites também pode estar relacionada à presença de sulfeto de hidrogênio (H_2S) produzido pelas BRS. Quanto maior a concentração do sulfeto (H_2S), maior será a dissolução do metal, pois os micro-organismos comprometem a estrutura do material metálico.

Portanto, é possível observar que o mesmo comportamento ocorreu no desenvolvimento desta tese. Provavelmente, os ácidos produzidos pelos micro-organismos aceleraram o processo corrosivo, dissolvendo os óxidos formados que estavam atuando como filme passivo da superfície do metal. Além de acelerar a velocidade de corrosão, podendo induzir a formação de pites.

4.3.4.3 Topografia e Rugosidade em Microscópio Confocal Laser

As análises de topografia e rugosidade foram importantes para avaliar não somente a morfologia do processo corrosivo, na superfície dos corpos de prova em aço carbono ASTM A36. Esse estudo também foi interessante para avaliar a deposição do revestimento sobre o aço e o seu comportamento em meio à agressividade dos fluidos (óleo e água do mar) ao longo dos tempos de imersão.

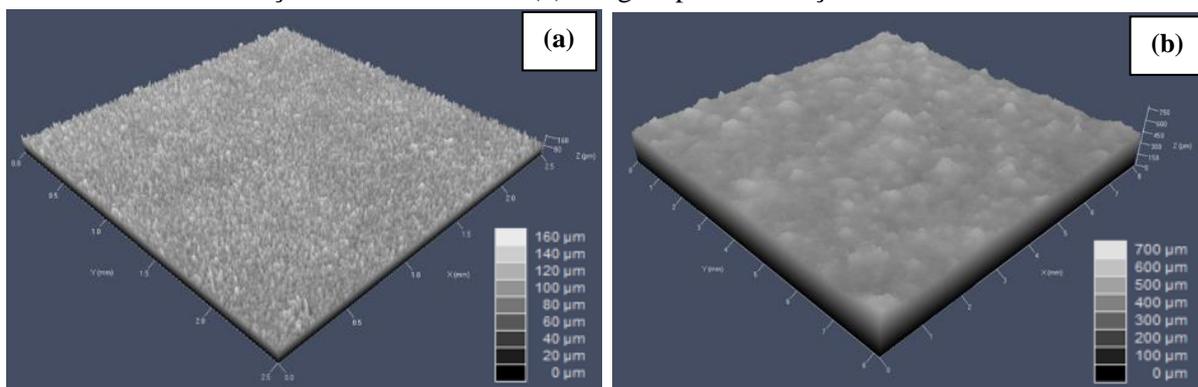
4.3.4.3.1 Resultados da Análise de Topografia

As Figuras 37 (a, b) apresentam as imagens padrão dos corpos de prova sem revestimento e dos corpos de prova revestidos com óxido de nióbio, respectivamente.

Na imagem padrão referente aos corpos de prova sem revestimento há uma superfície que apresenta heterogeneidades características do processo de jateamento (Figura 37 (a)).

Da mesma forma, há heterogeneidades típicas do processo de deposição do revestimento por aspensão térmica, na superfície dos corpos de prova revestidos com óxido de nióbio (Figura 37 (b)). Estas irregularidades superficiais contribuíram para que ocorressem processos de corrosão no aço carbono e formação de falhas ou imperfeições sobre o revestimento.

Figura 37 - Topografias dos corpos de prova em aço carbono ASTM A36. (a) Imagem padrão do aço sem revestimento. (b) Imagem padrão do aço revestido



Fonte: a autora, 2022.

De acordo com Gentil (2011), o processo de aspersão térmica ou metalização consiste na aplicação de um revestimento e uma das finalidades é a proteção contra a corrosão. Porém, para obter um bom resultado do processo de metalização é necessário ter o controle dos seguintes parâmetros: na qualidade do produto depositado, na presença de umidade do ar comprimido, na temperatura e na preparação da superfície.

Uma superfície bem preparada pode garantir firme aderência do revestimento. Porém, durante o processo de metalização há a formação de porosidades, que são imperfeições que podem resultar em falhas em sua superfície, favorecendo a formação de regiões diferentemente aeradas. Esta diferença de concentração de oxigênio, promove a pilha de aeração diferencial, que leva ao processo de corrosão localizada, através destas falhas (GENTIL, 2011).

A Figura 38 (a, b) apresenta os perfis de rugosidade padrão do aço carbono sem revestimento e do aço carbono revestido com óxido de nióbio, respectivamente, antes do processo de imersão.

Figura 38 - Perfis de rugosidade dos corpos de prova em aço carbono ASTM A36. (a) Imagem padrão do aço sem revestimento. (b) Imagem padrão do aço revestido



Fonte: a autora, 2022.

Na Figura 38 (a), o resultado do perfil de rugosidade mostra que o aço carbono sem revestimento já apresentava irregularidades na superfície antes das imersões, provenientes do processo de jateamento, cujo valor de profundidade do perfil foi de 88,49 μm .

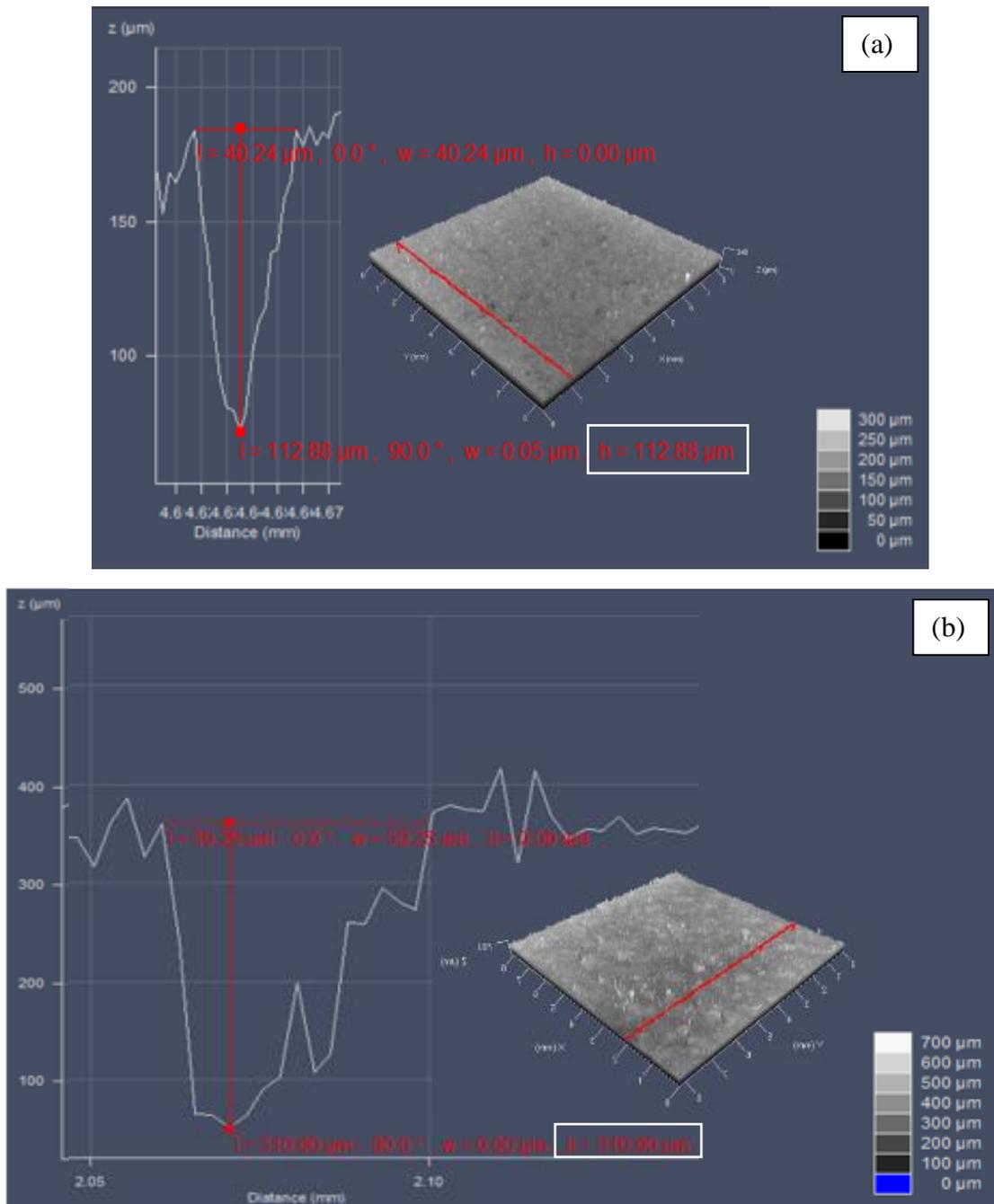
Na Figura 38 (b), o resultado do perfil de rugosidade é fundamental para mostrar que o aço carbono revestido com óxido de nióbio apresentou imperfeições ou falhas na superfície do revestimento, antes das imersões, provenientes do processo de deposição por aspersão térmica,

cujo valor de profundidade da microcavidade foi de 288,25 μm . Este valor é maior do que a espessura do revestimento, que apresenta 160,04 μm , observado na análise de MEV.

Ao comparar estes resultados com aqueles que apresentaram respostas mais significativas após o processo de imersão, observa-se que foram detectados perfis com microcavidades ainda maiores, característicos dos processos de corrosão na superfície do aço e das falhas no revestimento, levando à corrosão localizada.

A Figura 39 (a) mostra a topografia e o perfil de rugosidade do corpo de prova em aço carbono sem revestimento, imerso na base do reator (água do mar), durante 60 dias. A Figura 39 (b) apresenta a topografia e o perfil de rugosidade do corpo de prova em aço carbono revestido com óxido de nióbio, imerso na região com formação dos produtos voláteis, oriundos do combustível.

Figura 39 - Topografias e perfis de rugosidade dos corpos de prova em aço carbono ASTM A36. (a) Aço sem revestimento aos 60 dias de imersão em água do mar. (b) Aço revestido aos 60 dias de imersão nos voláteis



Fonte: a autora, 2022.

Estes resultados mostram que as falhas inicialmente presentes na superfície do aço e no revestimento de óxido de nióbio contribuíram para que houvesse processo de corrosão localizada, sendo agravada pelo processo de biodegradação do combustível, pela agressividade da água do mar ou ainda pelo desenvolvimento e colonização dos micro-organismos.

Estas oxidações ocorreram nas três regiões de imersão (base, interface e topo) e no decorrer de todo o processo de imersão. Os corpos de prova sem revestimento e revestidos com óxido de nióbio apresentaram variações na topografia ao longo do tempo, com presença de sulcos ou microcavidades típicos da corrosão alveolar ou por pite.

As Tabelas 13 e 14 mostram os valores do diâmetro e da profundidade correspondentes aos processos de corrosão localizada na superfície do aço sem revestimento e na superfície do aço revestido com óxido de nióbio, respectivamente, que tiveram os resultados mais significativos.

Tabela 13 - Valores dos diâmetros e profundidades do processo de corrosão localizada para os corpos de prova sem revestimento

Imersão	Tempo (dias)	Diâmetro (μm)	Profundidade (μm)
Água do mar	60	40,24	112,88
Água do mar	120	32,16	61,96
Óleo e água do mar	90	4,96	87,74
Óleo e água do mar	120	15,65	39,37
Voláteis	90	354,07	58,91
Voláteis	120	41,94	55,85

Fonte: a autora, 2022.

De acordo com a Tabela 13, o corpo de prova que apresentou maior profundidade de pite foi o aço sem revestimento, com 60 dias de imersão em água do mar, provavelmente devido à agressividade do meio.

Comparando as imagens obtidas por MEV e as topografias, os corpos de prova sem revestimento apresentaram irregularidades, levando ao processo corrosivo na superfície do aço carbono. Este processo de corrosão foi mais intenso, visto que o metal estava sem nenhuma proteção em termos de revestimento e, portanto, o eletrólito se manteve em contato direto com a superfície do metal, inicialmente.

Este comportamento foi observado na taxa de corrosão, cuja corrosividade foi classificada moderada. Apesar dos valores das profundidades dos corpos de prova sem revestimento apresentarem-se menores em relação aos valores das profundidades dos corpos de prova revestidos.

De uma forma geral, não implica dizer que estes maiores valores de profundidade nas imagens selecionadas tenha ocorrido apenas nos mencionados. Podem ter ocorrido maiores

valores e em outras regiões ou tempos de imersão. Estas imagens apenas demonstram o comportamento de uma forma geral.

O fato de existirem valores diversos quanto às dimensões dos pites implica dizer que é uma característica de um ataque generalizado na superfície dos corpos de prova sem revestimento e revestidos com óxido de nióbio.

De acordo com a Tabela 14, o corpo de prova que apresentou maior profundidade de pite foi o aço revestido, com 60 dias de imersão, nos voláteis, embora as taxas de corrosão tenham apresentado corrosividade baixa para o aço revestido. A corrosão localizada não apresenta grande perda de massa, mas compromete as funções a que o metal se destina.

Tabela 14 - Valores dos diâmetros e profundidades do processo de corrosão localizada para os corpos de prova revestidos

Imersão	Tempo (dias)	Diâmetro (μm)	Profundidade (μm)
Água do mar	90	9,05	298,59
Água do mar	120	41,21	113,01
Óleo e água do mar	120	219,83	35,26
Voláteis	30	359,85	243,36
Voláteis	60	39,25	310,90
Voláteis	120	93,53	212,96

Fonte: a autora, 2022.

Ao comparar estas respostas com os resultados obtidos por MEV, observa-se que a espessura da deposição no revestimento de óxido de nióbio (160,04 μm), na superfície do aço carbono ASTM A36, é menor que as profundidades dos pites ou alvéolos, de uma forma geral.

Tanto as imagens de MEV quanto as de topografia mostram que há irregularidades na deposição do revestimento, visto que a superfície não é homogênea e também caracteriza que há regiões com espessuras do revestimento maiores que outras, propiciando o processo de corrosão localizada.

4.3.4.3.2 Resultados da Análise de Rugosidade

A presença de sulcos, alvéolos ou pites nas superfícies provocaram variações dos valores na média de rugosidade superficial aritmética (R_{sa}) e na média de rugosidade aritmética (R_a). O primeiro corresponde a uma média de rugosidade de toda a superfície do corpo de prova

e o segundo está relacionado a uma média de perfis sobre a mesma superfície. Assim, quando há presença de sulcos na superfície a rugosidade do perfil torna-se maior.

Os valores de rugosidade da superfície dos corpos de prova revestidos com óxido de nióbio e sem revestimento, antes do processo de imersão tiveram os seguintes resultados: para o aço revestido ($R_{sa} = 37,4 \mu\text{m}$ e $R_a = 32,0 \mu\text{m}$) e para o aço sem revestimento ($R_{sa} = 12,4 \mu\text{m}$ e $R_a = 12,2 \mu\text{m}$). Estes valores são condizentes com o processo de deposição do revestimento por aspersão térmica e com o processo de jateamento na superfície do corpo de prova sem revestimento.

A Tabela 15 apresenta os valores de rugosidade dos corpos de prova revestidos e sem revestimento, imersos nas regiões de base, interface e topo dos reatores no decorrer de 30, 60, 90 e 120 dias.

Tabela 15 - Rugosidade dos corpos de prova revestidos e sem revestimento. (*)

Tempo (dias)	Metal revestido						Metal sem revestimento					
	Base		Interface		Topo		Base		Interface		Topo	
	Rsa	Ra	Rsa	Ra	Rsa	Ra	Rsa	Ra	Rsa	Ra	Rsa	Ra
30	31,7	32,6	37,4	28,7	35,1	32,0	16,4	13,9	15,1	15,2	22,2	11,7
60	40,9	34,8	48,4	40,7	49,1	43,5	19,1	18,7	15,5	15,7	17,6	16,8
90	42,9	51,2	30,6	29,4	41,6	34,2	10,1	9,3	12,9	8,0	13,8	11,5
120	30,5	23,6	8,2	8,2	58,4	45,4	28,0	20,4	13,0	10,6	29,5	24,6

(*) Todos os valores de rugosidade estão expressos em μm .

Fonte: a autora, 2022.

De uma forma geral, houve variações nas médias das rugosidades, que correspondem às irregularidades nas superfícies revestidas e sem revestimento, devido ao processo de corrosão localizada, com formação de alvéolos e pites, favorecendo maior adesão dos micro-organismos, principalmente na superfície do aço revestido, pois apresentaram os maiores valores de rugosidade.

Apesar de esta tese ter obtido maior rugosidade para a superfície do aço revestido com óxido de nióbio, deve-se levar em consideração que o objetivo maior é proteger a superfície do aço e o revestimento atuou como tal, minimizando o ataque corrosivo ao substrato. Além disso, os processos de corrosão sofridos ao longo do tempo, inevitavelmente, alteraram a rugosidade superficial.

Lage et al. (2015), estudaram a avaliação do efeito da topografia no comportamento corrosivo de um aço 316 L e correlacionaram a evolução da corrosão por pites com o

acabamento superficial do metal. Esta evolução ocorreu em três etapas: nucleação, crescimento metaestável e crescimento estável.

De acordo com Burstein; Vines (2001), a nucleação por pites se dá em sítios de imperfeições que romperam a camada passiva do metal. Estes sítios podem ser representados por arranhões, inclusões e outros defeitos e são comumente repassiváveis. Porém, para determinadas topografias ocorreram propagação metaestável dos pites.

Estudos apontam que o ângulo de abertura das fendas da rugosidade afeta diretamente na estabilidade dos pites. Assim, fendas que apresentam um ângulo de abertura menor dificultam a difusão dos produtos de corrosão (íons H^+ , Cl^- , Me^+), para o eletrólito. Devido a maior concentração desses íons, é necessária uma menor corrente, resultando em um menor potencial de pite, caracterizando um crescimento metaestável do mesmo (LAGE et al., 2015).

Sendo assim, o filme superficial de óxido em torno do pite torna-se cada vez mais frágil, à medida que o pite cresce, até o ponto no qual ele cede, resultando na expansão do defeito superficial. Neste momento, a difusão dos produtos de corrosão acelera juntamente com o crescimento do pite, passando para a fase final de crescimento estável (LAGE et al., 2015).

De acordo com (BURSTEIN, 1995), foi observado que uma superfície com melhor acabamento superficial ou que apresente menor rugosidade proporciona um menor surgimento de pites metaestáveis, devido ao menor número de sítios disponíveis para nucleação dos mesmos.

De acordo com Marques (2018), em seus estudos sobre rugosidade superficial, para que ocorra a corrosão é necessário o contato da peça metálica com um meio corrosivo e as imperfeições na superfície do material são essenciais para acelerar o processo de corrosão.

Segundo Asma et al. (2011), em seu estudo sobre o efeito do acabamento superficial na corrosão de aço carbono em ambiente de CO_2 , a taxa de corrosão em superfícies rugosas é maior do que em superfícies lisas. Este comportamento ocorre devido ao aumento da área superficial proporcionada pela maior rugosidade.

Sasaki; Burstein (1996), em seu trabalho sobre rugosidade superficial devido à erosão no aço 304L observou que o efeito da rugosidade é significativo na corrosão por pites.

Pradhan et al. (2018) estudou o efeito da rugosidade superficial na profundidade de penetração da corrosão na superliga IN718 para diferentes acabamentos superficiais. Os resultados mostraram que quanto menor é a rugosidade, também é menor a penetração da camada oxidada.

Em virtude da agressividade do meio houve corrosão acelerada inicialmente, principalmente para os corpos de prova sem revestimento. A deposição oriunda dos processos

de corrosão e biocorrosão atuaram como uma barreira física, que protegeu a superfície metálica de forma heterogênea, levando à formação de corrosão localizada (LOPES, 2017).

Os processos e as taxas de corrosão foram variados em todos os sistemas, devido às interações entre a superfície metálica e os fluidos, os produtos de corrosão, as células bacterianas e seus produtos metabólicos (BEECH; SUNNER, 2004).

O desenvolvimento de corrosão localizada em regiões metálicas, em contato com óleo diesel, pode ser devido à deposição de maneira irregular na superfície de células microbianas e produtos de corrosão. O processo de corrosão e biocorrosão ocorre na superfície do material, produzindo sulcos ou cavidades, os quais geralmente acontecem em metais onde há corrosão sob depósito, através da corrosão por aeração diferencial (GENTIL, 2011; FRAZÃO et al., 2017).

Song et al. (2016) estudaram sobre o comportamento da corrosão microbiana em oleodutos e observaram que houve uma grave corrosão localizada, internamente. A morfologia da corrosão na parede interna da tubulação indicou corrosão localizada e generalizada, devido aos numerosos poços de corrosão na parede interna. Alguns dos poços mais profundos assumiram a forma elíptica, com diâmetro de cerca de 4 mm. E a seção transversal do pite de corrosão assumiu uma forma cônica.

Segundo Beimeng et al. (2013), estas características de corrosão são consideradas típicas da corrosão microbiologicamente induzida (CMI). Para Eckert (2015), os microorganismos podem alterar a condição do ambiente no qual o metal está localizado, através da concentração de oxigênio ou valor de pH, que forma a célula de concentração na superfície do metal e leva à corrosão localizada. As células microbianas podem acelerar a reação catódica do processo eletroquímico por catálise biológica (JAVASHERDASHTI; VIMPANI, 2003).

Segundo Jones; Amy (2002); Maruthamuthu et al. (2011), sistemas semelhantes a tanques de armazenamento de combustível ou sistemas de distribuição, como no caso de oleodutos, contendo combustível contaminado com água, possuem uma abundância de microorganismos que, direta ou indiretamente, aumentam a corrosão localizada. As bactérias podem oxidar uma grande variedade de produtos químicos presentes no combustível e usá-los como fontes de nutrientes para que possam se desenvolver.

Portanto, apesar do revestimento à base de nióbio apresentar-se na literatura como agente anticorrosivo, antibacteriano e com morfologia adequada foi possível observar que para as condições de estudo da tese estas características foram eficientes no sentido de minimizar o processo de corrosão na superfície do substrato. Por outro lado, estas mesmas características

não foram tão eficientes para evitar que houvesse imperfeições no revestimento com óxido de nióbio, com formação de corrosão localizada por pite.

5 CONCLUSÃO

O estudo do revestimento de óxido de nióbio via aspersão térmica como alternativa de proteção à corrosão e biocorrosão em substrato de aço carbono exposto a um sistema bifásico com óleo diesel S10/água do mar foi investigado e as seguintes observações foram obtidas:

- a) no estudo da Fase 1, o aço carbono ASTM A36 exposto à imersão em sistema bifásico sofreu processos de corrosão em sua superfície, com formação de duas camadas de depósitos, que apresentaram compacidade e porosidade distintas ao longo de 30 dias. Os filmes de produtos de corrosão apresentaram características protetoras, atuando como barreira à difusão das espécies iônicas. As imagens de MEV mostraram a presença de micro-organismos em forma de bastões, produtos de corrosão na superfície do metal e processo de corrosão localizada;
- b) no estudo da Fase 2, os resultados dos ensaios eletroquímicos mostraram que ocorreu processo de biodegradação do combustível relacionado à corrosividade do sistema. Houve alteração no valor da resistência da solução em função do tempo de imersão. Esse comportamento confirmou a influência na composição dos fluidos (óleo/água) em contato, alterando a condutividade do sistema. Ocorreu biodegradação do óleo diesel S10 à medida que o tempo de armazenamento do combustível em contato com a água salina aumentou. As análises eletroquímicas também mostraram que foi possível observar respostas de estudos indiretos para obter resultados satisfatórios quanto aos testes eletroquímicos;
- c) no estudo da Fase 3, os resultados das análises físico-químicas do óleo diesel S10 mostraram que a estabilidade à oxidação e o teor de água não se mantiveram dentro das especificações. Quanto menor foi o tempo de vida útil do óleo diesel S10 maior foi o teor de umidade, mostrando que o combustível sofreu processo de biodegradação. Além de apresentar turbidez característica da atividade microbiana e dos processos de corrosão, principalmente na presença do metal revestido com óxido de nióbio;
- d) as análises físico-químicas em água do mar apresentaram um meio mais ativo e, conseqüentemente, mais agressivo para a água que estava em contato com o aço sem revestimento, levando a processos de corrosão mais intensos em sua superfície;
- e) a quantificação dos micro-organismos em água do mar e em biofilme aderido à superfície do aço carbono ASTM A36 revestido com óxido de nióbio e sem revestimento demonstrou a capacidade de desenvolvimento das espécies

bacterianas. Houve aderência ao revestimento com óxido de nióbio e colonização, devido à presença de rugosidade característica do processo de aspersão térmica. Foi possível observar que o revestimento não inibiu o crescimento microbiano, pois a rugosidade contribuiu para o desenvolvimento do biofilme aderido à superfície do revestimento, incluindo a presença das BRS;

- f) a taxa de corrosão foi classificada baixa para os corpos de prova revestidos com óxido de nióbio, nas três regiões. E foi classificada corrosividade moderada para os corpos de prova sem revestimento que estavam imersos na água e na interface do reator, região contendo óleo e água. Porém, a corrosividade também foi classificada baixa para os corpos de prova sem revestimento que estavam na presença dos voláteis. Este parâmetro foi extremamente importante para validar a eficiência anticorrosiva do revestimento que protegeu o aço;
- g) os resultados de MEV mostraram que embora o revestimento por aspersão térmica com óxido de nióbio tenha protegido o aço carbono de maneira a minimizar os processos corrosivos, constatou-se que além das falhas no revestimento houve degradação, com presença de microcavidades. Além de deslocamentos e presença de fissuras, com modificação da morfologia, apresentando alongamento de algumas estruturas. Também foi possível observar que o aço carbono sofreu processo de corrosão ao longo do tempo;
- h) os resultados da topografia e rugosidade mostraram que houve processo de corrosão localizada para os corpos de prova em aço carbono ASTM A36. Esta corrosão aconteceu tanto para o metal revestido com óxido de nióbio, quanto para o metal sem revestimento. Além disso, as topografias, os perfis de rugosidade e os valores das profundidades dos pites mostraram que houve degradação do revestimento com óxido de nióbio, principalmente quando comparada a espessura do revestimento com as profundidades dos pites.

Conclui-se que a proposta de estudo do revestimento de óxido de nióbio via aspersão térmica exposto em óleo diesel S10/água do mar mostrou que esta é uma alternativa de proteção em aço carbono, pois apesar de ocorrer processos de corrosão e adesão microbiana nas superfícies, em adição ao processo de biodegradação do combustível, houve proteção do aço pelo revestimento.

5.1 PERSPECTIVAS

- Deposição de revestimento por HVOF (*High Velocity Oxid Flue*) e por *Cold Spray*;
- Controle no tamanho da partícula de Nb_2O_5 em cada processo, para comparar as técnicas e avaliar qual é o melhor tipo de deposição;
- Ensaios de caracterização de resistência à corrosão e ao desgaste;

REFERÊNCIAS

- ABNT NBR ISO 4287.** Especificações geométricas do produto (GPS) – Rugosidade: Método do perfil – Termos, definições e parâmetros de rugosidade. ABNT, 2002.
- ACOSTA-DÍAZ, S., MARTÍN, YB-S., GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, F., TACORONTE-MORALES, J. E. Evaluación de biocidas para su posible uso em depósitos de combustibles. **Revista CENIC Ciências Biológicas**, v. 42, p. 119-123, 2011.
- AGOSTINHO, S. M. L., JAIMES, R. F. V. V., BARBOSA, L. G. N. **O que se pode aprender a partir das medidas de potencial de circuito aberto.** Trabalho apresentado no INTERCORR 2010. Fortaleza – CE, 2010.
- AKTAS, D. F., LEE, J. S., LITTLE, B. J., RAY, R. I., DAVIDOVA, I. A., LYLES, C. N., SUFLITA, J. M. Anaerobic metabolism of biodiesel and its impact on metal corrosion. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 2924–2928, 2010.
- AKTAS, D. F., SORRELL, K. R., DUNCAN, K. E., WAWRIK, B., CALLAGHAN, A. V., SUFLITA, J. M. Anaerobic hydrocarbon biodegradation and biocorrosion of carbon steel in marine environments: The impact of different ultra low sulfur diesels and bioaugmentation. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 118, p. 45-56, 2017.
- AMBROZIM, A.R.P., KURI, S.E., MONTEIRO, M.R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1910-1916, 2009.
- ANTONY, P. J., RAMAN, R. K. S., MOHANRAM, R., KUMAR, P., RAMAN, R. Influence of thermal aging on sulfate-reducing bacteria (SBR) – influenced corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v.50, p. 1858-1864, 2008.
- ARAÚJO, L. C. A., REZNIK, L. Y., LUTTEBACH, M. T. S., CARVALHO, L. J., SERVULO, E. F. C. **Análise da Biocorrosão do Aço Carbono AISI 1020 em face a proteção de uma tinta pigmentada com Óxido de Nióbio.** Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.
- ARGOLÔ, E. J. **Estudo da biocorrosão do aço carbono AISI 1020 imerso em diferentes teores de água do mar e diesel S10 BX.** 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2017.
- ASMA, R. B. A. N., YULI, P. A., MOKHTAR, C. I. Study on the Effect of Surface Finish on Corrosion of Carbon Steel in CO2 Environment. **Journal of Applied Sciences**, p. 2053-2057, 2011.
- AYDIN, F., ÖĞÜT, H. Effects of using ethanol-biodiesel-diesel fuel in single cylinder diesel engine to engine performance and emissions. Konya, Turkey. **Renewable Energy**, v. 103, p. 688 e 694, 2017.
- BEECH, I. B., SUNNER, J. A., HIRAOKA, K. Microbe-surface interactions in biofouling and biocorrosion processes. **International Microbiology**, v.8, p.157-168, 2005.

BEECH, I. B., SUNNER, J. Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals. Montana, USA. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 15, p. 181–186, 2004.

BEIMENG, Q., BEIJIA, W., CHENGUANG, W. YIXING, Y. Electrochemical Behavior of Cast Iron in the Presence of Bacteria in Water Distribution Systems. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 1813-1821, 2013.

BELÉM, M. J. X. **Avaliação do desempenho de revestimentos de pentóxido de nióbio aplicados por aspersão térmica**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Metodista de Piracicaba, Santa Bárbara D'Oeste, 2019.

BLACK, J. G. **Microbiologia: Fundamentos e Perspectivas**. 4th ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2002.

BOGAN, B. W., LAMB, B. M., HUSMILLO, G., LOWE, K., PATEREK, R. J., KILBANE, J. J. Development of an environmentally benign microbial inhibitor to control internal pipeline corrosion. **Gas Technology Institute**, p. 1-18, 2004.

BOONYONGMANEERAT, Y., SUKJAMSRI, C., SAHAPATSOMBUT, U., SAENAPITAK, S., SUKKASI, S. Investigation of electrodeposited Ni-based coatings for biodiesel storage. **Applied Energy**, v. 88, p. 909-913, 2011.

BRASIL. **Sumário Mineral 2015**: Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília: DNPM, 146 p., 2016.

BURSTEIN, G. T. Surface Roughness and the Metastable Pitting of Stainless Steel in Chloride Solutions. **Corrosion**, p. 380-385, 1995.

BURSTEIN, G. T., VINES, S. P. Repetitive Nucleation of Corrosion Pits on Stainless Steel and the Effects of Surface Roughness. **The Electrochemical Society**, p. B504- B516, 2001.

CARVALHO, L. J. de. **Estudo do comportamento de revestimentos à base de Nióbio aplicados por Aspersão Térmica a Chama, na corrosão de aços ao carbono em presença de ácidos naftênicos e sulfetos em altas temperaturas**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

CINCA, N.; GUILMANY, J. M. Thermal spraying of transition metal aluminides: An overview. **Intermetallics**, v. 24, p. 60–72, 2012.

COETSER, S. E., CLOETE, T. E. Biofouling and biocorrosion in industrial water systems. **Critical Reviews in Microbiology**, v. 31, p. 213-232, 2005.

DAVIS, J. R. (Ed.). **Handbook of Thermal Spray Technology**. 1. ed. Materials Park, OH: ASM International, 2004.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical metanol. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 2349-2356, 2002.

DENG, S., LI, X. Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions. **Corrosion Science**, v. 55, p. 407–415, 2012.

DEYAB, M. A, OUARZAL, R., LACHKAR, M., EL BALI, B., ESSEHLI, R. Phosphites compound: novel corrosion inhibitor for radioactive waste container (carbono steel) in simulated Callovo-Oxfordian (CO_x) groundwater. **J mol liq.**, v. 219, p. 994-999, 2016.

DEYAB, M. A. Corrosion inhibition of aluminum in biodiesel by ethanol extracts of Rosemary leaves. Cairo, Egypt. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 536–541, 2016.

DEYAB, M. A. The inhibition activity of butylated hydroxyl toluene towards corrosion of carbono steel in biodiesel blend B20. Cairo, Egypt. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 60, p. 369-375, 2016.

DEYAB, M. A., ABD EL-REHIM, S. S. Effect of succinic acid on carbono steel corrosion in produced water of crude oil. **J. Taiwan inst chem E.**, v. 45, p. 1065-1072, 2014.

DEYAB, M. A., KEERA. S. T. On corrosion and corrosion inhibition of carbon steel in stored biodiesel: electrochemical (AC e DC) studes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 68, p. 187-191, 2016.

DÍAZ-BALLOTE, L., LÓPEZ-SANSORES, J.F., MALDONADO-LÓPEZ, L., GARFIAS-MESIAS, L.F. Corrosion behaviour of aluminum exposed to a biodiesel. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p. 41–44, 2009.

DOLLA, A., FOURNIER, M., DERMOUN, Z. Oxygen defense in sulfate-reducing bacteria. **Journal of Biotechnology**, v. 126, p. 87-100, 2006.

DONLAN, R. M., COSTERTON, J. W. Reviews Biofilms: Survival mechanisms of clinically relevant microorganisms. **Clinical Microbiology Reviews**, v. 15, p. 167-193, 2002.

DUAN, J., WU, S., ZHANG, X., HUANG, G., DU, M., HOU, B. Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater. **Electrochimica Acta**, v. 13661, p. 22- 28, 2008.

ECKERT, R. B. Emphasis on biofilms can improve mitigation of microbiologically influenced corrosion in oil and gas industry. **Corrosion Engineering Science Technology**, v. 50, p. 163–168, 2015.

EN 15751-09: Automotive fuels — Fatty acid methyl ester (FAME) fuel and blends with diesel fuel — Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method.

FAN, L.; GU, B.; LUO, M., 2020. A cost-benefit analysis of fuel-switching vs. hybrid scrubber installation: A container route through the Chinese SECA case. **Transport Policy**, v. 99, p. 336-344.

FATTAH, I. M. R., MASJUKI, H. H., KALAM, M. A., HAZRAT, M. A., MASUM, B. M., IMTENAN, S., ASHRAFUL, A. M. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel

derived from vegetable and animal based feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.30, p. 356–370, 2014.

FAUCHAIS, P. L.; HEBERLEIN, J. V. R.; BOULOS, M. I. **Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part**. 1. ed. New York: Springer Science & Business Media, 2014.

FAZAL, M. A., HASEEB, A. S. M. A., MASJUKI, H. H. Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1308-1315, 2010.

FAZAL, M. A., HASEEB, A. S. M. A., MASJUKI, H. H. Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel. **Corrosion Science**, v. 67, p. 50–59, 2013.

FAZAL, M. A., HASEEB, A. S. M. A., MASJUKI, H. H. Effect of different corrosion inhibitors on the corrosion of cast iron in palm biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 2154-2159, 2011.

FAZAL, M. A., HASEEB, A. S. M. A., MASJUKI, H. H. Effect of temperature on the corrosion behavior of mildsteel upon exposure to palm biodiesel. **Energy**, v. 36, p. 3328–3334, 2011.

FAZAL, M. A., SUHAILA, N. R., HASEEB, A. S. M. A., RUBAIEE, S., AL-ZAHRANI, A. Influence of copper on the instability and corrosiveness of palm biodiesel and its blends: An assessment on biodiesel sustainability. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 1407-1414, 2018.

FERNANDES, D. M., MONTES, R. H. O., ALMEIDA, E. S., NASCIMENTO, A. N., OLIVEIRA, P. V., RICHTER, E. M., MUÑOZ, R. A. A. Storage stability and corrosive character of stabilised biodiesel exposed to carbon and galvanised steels. **Fuel**, v. 107, p. 609–614, 2013.

FERRAZ, R. C. **Avaliação de sistema alternativo de proteção contra a corrosão em circuito de água de refrigeração**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

FONSECA, E. D., SILVA, K. A., SANTANA, A. I. C., PINTO, W. C. L. Estudo do comportamento do aço A-36 em meios contendo íons cloreto e íons sulfatos. **Revista Univap - revista.univap.br São José dos Campos-SP-Brasil**, v. 26, n. 51, 2020.

FRAZÃO, D. M. **Estudo do processo de biocorrosão na superfície do aço carbono ASTM A283, exposto em óleo diesel S10 e água doce**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

FRAZÃO, D. M., DE MELO, I. R., MONTOYA, M., URTIGA FILHO, S. L. Biocorrosion on surface of ASTM A283 Carbon steel, exposed in Diesel S10 and tap water. **Materials Research**, 2017.

FRAZÃO, D. M., DE MELO, I. R., VIEIRA, M. R. S., URTIGA FILHO, S. L. Corrosive Behavior of ASTM A131 Grade A36 Carbon Steel Exposed in Diesel S10/ Saline Water. **Materials Research**, v. 22, 2019.

GALVÃO, M. M. **Efeito do potencial de proteção catódica na corrosão microbiologicamente induzida**. 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

MAHATMA, G. BOSE, Nirmal Kumar. **Selections from Gandhi**. Ahmedabad: Navajivan Pub. House. 1948

GAYLARDE, C. C., BENTO, F. M., KELLEY, J. Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control. **Rev. De. Microbiol.**, v. 30, n.1, 1999.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GOMES, M. N. V. **Desenvolvimento de composto de Fe₃Al-k nanométrico em matriz de alumínio para revestimento depositado por aspersão térmica chama pó**. 2016. 299 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

GONÇALVES, N. J., FRANÇA, F. P., SÉRVULO, E. F. C. Evaluation of comercial biocides efficacy on biofilm during shock treatment. In: 5º Congreso de Corrosión de la NACE región latinoamerica, Santiago. **LATINCORR**, p. 894-899, 2003.

GONÇALVES, O. G. **O mercado brasileiro de diesel, gasolina e GLP entre 2000 e 2019 - caracterização histórica e panorama atual**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares). Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020.

HANSSON, C. M. The impact of corrosion on society. **Metallurgical & Materials Transactions**. v. 42, p. 2952-2962, 2010.

HARRISON, J. R. Microbial sucession and mineral leaching in a artificial coal spoil. **Applied and Environmental Microbiology**, v.131, p.68-76, 1982.

HASEEB, A. S. M. A., FAZAL, M. A., JAHIRUL, M. I., MASJUKI, H. H. Compatibility of automotive materials in biodiesel: a review. **Fuel**, v. 90, p. 922–931, 2011.

HELDRETH, B., TUROS, E. Microbiological properties and modes of action of organosulfur-based anti-infectives. **Curr. Med. Chem. - Anti-Infective Agents**, v. 4, p. 295-315, 2005.

HELLEIS, R., BERBEL, L. O., COSTA, I., TRACTZ, G. T., OLISZESKI, D. C. S., BANCZEK, E. P. **Caracterização de revestimento de nióbio e titânio como protetor da corrosão do aço-carbono (SAE 1020)**. 23º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 04 a 08 de Novembro de 2018, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

HU, E., XU, Y., HU, X., PAN, L., JIANG, S. Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and metanol. **Renewable Energy**, v. 37, p. 371–378, 2012.

HUBERT, C., NEMATİ, M., JENNEMAN, G., VOORDOUW, G. Corrosion risk associated with microbial souring control using nitrate or nitrite. **Applied Microbiology & Biotechnology**, v. 68, p. 272-282, 2005.

HUBERT, C., VOORDOUW, G. Oil field souring control by nitrate-reducing *Sulfurospirillum* spp. that outcompete sulfate-reducing bacteria for organic electron donors. **Applied & Environmental Microbiology**, v. 73, p. 2644-2652, 2007.

IDREES, F. et al. Template-free synthesis of highly ordered 3D-hollow hierarchical Nb₂O₅ superstructures as an asymmetric supercapacitor by using inorganic electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 216, p. 332–338, 2016.

ISO 25178 – 2. Geometrical product specifications (GPS) – Surface texture: Areal – Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters. 2012.

JAMBO, H. C. M., FÓFANO, S. **Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda. 2008.

JAVAHERDASHTI, R., VIMPANI, P. Corrosion of steel piles in soils containing SRB: a review. **Proceedings of Corrosion Control and NDT**, p. 23–26. 2003.

JAZI, H. S. (Ed.). **Advanced Plasma Spray Applications**. Rijeka: InTech, 2012.

JONES, D. A., AMY, P. S. A thermodynamic interpretation of microbiologically influenced. **Corros.**, v. 58, p. 638–645, 2002.

JUNG, H., KITTELSON, D., ZACHARIAS, M. Characteristics of Biodiesel-SME fuelled diesel particle emissions and the kinetics of oxidation. **Environmental Science and Technology**, v. 40, p. 4949–4955, 2006.

KALISZ, M. et al. Comparison of mechanical and corrosion properties of graphene monolayer on Ti–Al–V and nanometric Nb₂O₅ layer on Ti–Al–V alloy for dental implants applications. **Thin Solid Films**, v. 589, p. 356–363, 2015.

KATTNER, L., MATHIEU-UFFING, B., BURROWS, J. P., RICHTER, A., SCHMOLKE, S., SEYLER, A., WITTROCK, F. Monitoring compliance with sulfur content regulations of shipping fuel by in situ measurements of ship emissions. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 15, p. 10087-10092, 2015.

KEASLER, V., BENNETT, B., MCGINLEY, H. Analysis of bacterial kill versus corrosion from use of common oilfield biocides. **International Pipeline Conference**, v. 1, p. 935-944, 2010.

KILBANE, J. J. Microbial biocatalyst developments to upgrade fossil fuels. **Curr. Opin. Biotechnol.**, v. 17, p. 305-314, 2007.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRAHL, J., RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 2006.

KOVÁCS, A., BALL, C. Use of colloid chemistry principles to improve efficiency in biodiesel production. **Periodica Polytechnica**, v. 56, p. 37–48, 2012.

KOVÁCS, A., TÓTH, J., ISAÁK, G. Y., KERESZTÉNYI, I. Aspects of storage and corrosion characteristics of biodiesel. **Fuel Processing Technology, Hungary**, v. 134, p. 59–64, 2015.

KUHN, D. M., GEORGE, T., CHANDRA, J., MUKHERJEE, P. K., GHANNOUM, M. A. Antifungal susceptibility of Candida biofilms: Antifungal susceptibility of Candida biofilms: Unique efficacy of amphotericin B lipid formulations and echinocandins. **Antimicrobial Agents & Chemotherapy**, v. 46, p. 1773-1780, 2002.

LAGE, R., MØLLER, P., FALLESEN, H. E. The effect of surface treatment and topography on corrosion behavior of EN 1.4404 stainless steel. **Materials and Corrosion**, v. 66, n. 10, p. 1060-1067, 2015.

LEE, J. S., RAY, R. I., LITTLE, B. J. An assessment of alternative diesel fuels: microbiological contamination and corrosion under storage conditions. **Biofouling**, v. 26, p. 623–635, 2010.

LEE, J. S., RAY, R. I., LITTLE, B. J. Corrosion-related consequences of biodiesel in contact with natural seawater. **NACE International**, v. 1, p. 1–18, 2010.

LEITÃO, MARCELLUS. **Do S1800 ao S10**: conheça a história da evolução do diesel. Instituto Combustível Legal, publicado em 27/05/2019 pela Redação.

LENHART, T. R., DUNCAN, K. E., BEECH, I. B., SUNNER, J. A., SMITH, W., BONIFAY, V., BIRI, B., SUFLITA, J. M. Identification and characterization of microbial biofilm communities associated with corroded oil pipeline surfaces. **Biofouling**, v. 30, p. 823-835, 2014.

LEUNG, D., KOO, B., GUO, Y. Degradation of biodiesel under diferente storage conditions. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 250–256, 2006.

LIANG, R., AKTAS, D. F., AYDIN, E., BONIFAY, V., SUNNER, J., SUFLITA, J. M. Anaerobic biodegradation of alternative fuels and associated biocorrosion of carbon steel in marine environments. **Environ. Sci. Technol.**, v. 50, p.4844-4853, 2016.

LIANG, R., DUNCAN, K. E., LE BORGNE, S., DAVIDOVA, I. A., YAKIMOV, M. M., SUFLITA, J. M. Microbial Activities in Hydrocarbon-laden Wastewaters: Impact on Diesel Fuel Stability and the Biocorrosion of Carbon Steel. **J. Biotechnol**, v. 256, p. 68-75, 2017.

LIMA, C. C.; TREVISAN, R. **Aspersão térmica**: fundamentos e aplicações. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2007.

LIMA, J. M. G. **Ministério de Minas e Energia, Secretaria de geologia, mineração e transformação mineral** (2010).

LITTLE, B., WAGNER, P. Myths Related to Microbiologically Influenced Corrosion. **Material Performance**. v. 36. p.40-44, 1997.

LIU, W., ZHOU, Q., LI, L., WU, Z., CAO, F., GAO, Z. Effect of alloy element on corrosion behavior of the huge crude oil storage tank steel in seawater. **Journal Alloys And Compounds**, p. 198-204. 01 fev. 2014.

LIU, X. et al. Niobium pentoxide nanotube powder for efficient dye-sensitized solar cells. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 7, p. 6276–6280, 2016.

LOPES, N. F. **Corrosão de aços utilizados na indústria de petróleo por CO₂ sob pressão, temperatura e meio corrosivo similar ao encontrado em reservatórios do pré-sal**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul Instituto Superior Técnico, Porto Alegre, 2017.

LÓPEZ, D. A., PÉREZ, T., SIMISON, S. N. The influence of microstructure and Chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state-of-the-art appraisal. **Materials & Design**, V. 24, n. 8, p. 561-575, Dec. 2003.

LUZ, G. Aço ASTM A36 Propriedades Mecânicas e Composição Química. Blog Materiais, [s. l], 2017. Disponível em: <https://www.materiais.gelsonluz.com/2017/10/astm-a36-propriedades-mecanicas-e-composicao-quimica.html>. Acesso em: 11 de Julho de 2022.

LYAKISHEV, N.P. **Niobium in steels and alloys: Metallurgical aspects of niobium from mineral deposits to alloy production and applications**. Sao Paulo: CBMM, 1984.

LYLES, C. N., AKTAS, D. F., DUNCAN, K. E., CALLAGHAN, A. V., STEVENSON, B. S., SUFLITA, J. M. Impact of organosulfur content on diesel fuel stability and implications for carbon steel corrosion. **Environ. Sci. Technol.** v. 47, p. 6052-6062, 2013.

MA, H. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions. **Corrosion Science**, v.42, n.10, p.1669-1683, 2000.

MAKHLOUF, A. S. H.; TIGINYANU, I. (Eds.). **Nanocoatings and ultra-thin films: Technologies and applications**. 1. ed. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2011.

MARANGONI, P. R. D. **Caracterização de biofilmes formados em superfícies metálicas e biocorrosão**. 2010. 103 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia, Parasitologia e Patologia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

MARIANO, C.; PAREDES, R. S. C. **Obtenção de revestimentos de nióbio depositados por aspersão térmica para proteção a corrosão marinha**. Intercorr Abraco, 2010.

MARQUES, D. A. **Avaliação da influência da rugosidade superficial na corrosão de ligas metálicas**. 2018. Monografia (Graduação em Engenharia Metalúrgica). Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

MÁRQUEZ, M. V. C. **Avaliação da resistência à corrosão do aço carbono ASTM 572 GR50 exposto a óleo cru, água do mar e misturas de óleo/água do mar em condições estáticas e dinâmicas**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

MARU, M. M., LUCCHESI, M. M., LEGNANI, C., QUIRINO, W. G., BALBO, A., ARANHA, I. B., COSTA, L. T., VILANI, C., DE SENA, L. A., DAMASCENO, J. C., CRUZ, T. S., LIDÍZIO, L. R., SILVA, R. F., JORIO, A., ACHETE, C. A. Biodiesel compatibility with carbon steel and HDPE parts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1175–1182, 2009.

MARUTHAMUTHU, S., KUMART, B. D., RAMACHANDRANT, S., ANANDKUMAR, B., PALANICHAMYS, S., CHANDRASEKARAN, M., SUBRAMANIAN, P., PALANISWAMY, N. Microbial corrosion in petroleum product transporting pipelines. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 50, p. 8006–8015, 2011.

MATHEWS, P. A. et al. Patent Trends of Detonation Spray Coating Technology. **Recent Patents on Mechanical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 9-19, 2016.

MATOS, L. A. C. **Estudo da corrosão de ligas ferrosas em diesel e biodiesel**. 2013. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do centro-oeste, Guarapuava, 2013.

MELERO, J. A., CALLEJA, G., GARCIA, A., CLAVERO, M., HERNANDEZ, E. A., MIRAVALLES, R., GALINDO, T. Storage stability and corrosion studies of renewable raw materials and petrol micrurus: a key issue for their co-processing in refinery units. **Fuel**, v. 89, p. 554–562, 2010.

MENDES, M. W. D. **Revestimentos a base de Ta/Al₂O₃ produzidos por aspersão térmica**. 130 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2010.

METCO. An Introduction to Thermal Spray. n. 6, p. 9, 2016. Disponível em: <http://www.Oerlikon.Com/Metco/En/Products-Services/Coating-Equipment/Thermal-Spray/>. Acesso em: 6 mar. 2018.

MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS. Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços. Site do Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços, 2016. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/noticias/9-44assuntos/categoria-comercio-exterior/477-metallurgia-e-siderurgia>>. Acesso em: 30 nov. 2018.

MIRANDA, E., BETHENCOURT, M., BOTANA, F. J., CANO, M. J., SÁNCHEZ – AMAYA, J. M., CORZO, A., DE LOMAS, J. G., FARDEAU, M. L., OLLIVIER, B. Biocorrosion of carbon steel alloys by a hydrogenotrophic sulfatereducing bacterium *Desulfovibrio capillatus* isolated from a Mexican oil field separator. **Corrosion Science**, v. 48, p. 2417-2431, 2006.

MORIKAWA, M. Beneficial biofilm formation by industrial bacteria *Bacillus subtilis* and related species. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 101, p. 1-8, 2006.

MOTTA, F. P. **Propriedades de revestimentos de nióbio obtidos por aspersão térmica a plasma sobre aço API 5L X65**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MOUGIN, P., LAMOUREUX-VAR, V., BARITEAU, A., HUC, A.Y. Thermodynamic of thermochemical sulphate reduction. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, v. 58, p. 413-427, 2007.

NACE RP-07-75. Standard recommended practice, preparation, installation, analysis and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations, 2005.

NAHVI, S. M.; JAFARI, M. Microstructural and mechanical properties of advanced HVOF-sprayed WC-based cermet coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 286, p. 95-102, 2016.

O'TOOLE, G. A., KAPLAN, B., KOLTER, R. Biofilm formation as microbial development. **Annual Review of Microbiology**, v. 54, p. 49-79, 2000.

OLIVEIRA, B. S. et al. Thermal Spraying Processes and Amorphous Alloys: Macro-Indicators of Patent Activity. **Materials Research**, v. 20, p. 89-95, 2017.

PALLUD, C., VAN CAPPELLEN, P. Kinetics of microbial sulfate reduction in estuarine sediments. **Geochimic**, v. 70, p. 1148-1162, 2006.

PANOSSIAN, Z. **Revestimentos Metálicos para Proteção contra Corrosão.** Florianópolis: Associação de Metalurgia e Materiais, 2001.

PANOSSIAN, Z., ALMEIDA, N. L., OHBA, M. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. **São Paulo: IPT**, v. 2, 1993.

PAOLINELLI, L. D., PÉREZ, T., SIMISON, S. N. The effect of pré-corrosion and steel microstructure on inhibitor performance in CO₂ corrosion. **Corrosion Science**, V.50, p.2456 – 2464, 2008.

PAREDES, R. S. C.; AMICO, S. C.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal spraying. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 9, p. 3049–3055, 2006.

PATTAMAPROM C., PAKDEE, W., NGAMJAROEN, S. Storage degradation of palm-derived biodiesel: its effects on chemical properties and engine performance. **Renew Energy**, v. 37, p. 412-418, 2012.

PAULINE, S. A.; RAJENDRAN, N. Corrosion behaviour and biocompatibility of nanoporous niobium incorporated titanium oxide coating for orthopaedic applications. **Ceramics International**, v. 43, n. 2, p. 1731–1739, 2017.

PENNA, M. O., OLIVEIRA, H. B., SILVA, E. D. Avaliação da atividade metabólica de culturas mistas de bactérias redutoras de sulfato (BRS). **Boletim Técnico da Petrobras**. v. 46, n.3 / 4, p.208-219, 2003.

PONTE, H. A. **Fundamentos da corrosão.** Departamento de Engenharia Química, Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná, PR. 2003.

POURBAIX, M. **Atlas d'Équilibres Electrochimiques.** Gauthier-Villars, Paris, 1963.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution.** Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.

PRADHAN, D., MAHOBIA, G. S., CHATTOPADHYAY, K., SINGH, V. Effect of surface roughness on corrosion behavior of the superalloy IN718 in simulated marine environment. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 250- 263, 2018.

PRINCE, A. A. **Estudo para o controle de corrosão interna de tubulações de aço do sistema de abastecimento de água da Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH)**. In: Seminário Internacional: O problema da corrosão na engenharia sanitária e ambiental, Belo Horizonte: Sociedade Mineira de Engenharia, 1994.

PRINCE, R. C., HAITMANEK, C., LEE, C. C. The primary aerobic biodegradation of biodiesel B20. **Chemosphere** v. 71, p. 1446-1451, 2008.

PULLEN, J., SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability, Renewable and Sustainable. **Energy Reviews**, v. 16, p. 5924–5950, 2012.

RAJASEKAR, A., BABU, T. G., PANDIAN, S. T. K., MARUTHAMUTHU, S., PALANISWAMY, N., RAJENDRAN, A. Role of *Serratia marcescens* ACE2 on diesel degradation and its influence on corrosion. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 34, p. 589-598, 2007.

RAJASEKAR, A., MARUTHAMUTHU, S., PALANISWAMY, N., RAJENDRAN, A. Biodegradation of corrosion inhibitors and their influence on petroleum product pipeline. **Microbiological Research**, v. 162, p. 355-368, 2007.

RAMPONI, G., POLTICELLI, F., BERTANI, I., RIGHETTI, K., VENTURI, V., ZENNARO, E., LEONI, L. The *Pseudomonas* quorum-sensing regulator RsaL belongs to the tetrahelical superclass of H-T-H proteins. **Journal of Bacteriology**, v.189, p. 1922-1930, 2007.

RAMSEUR, J. L. **Oil Spills in U.S. Coastal Waters: Background and Governance**. Congressional Research Service. Library of Congress, Washington, D.C, 2012.

RANI, R. A. et al. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: Fundamental properties, synthesis methods and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 38, p. 15683–15703, 2014.

RESOLUÇÃO G1-03. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, 2011.

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York: Mc-Graw Hill Companies, 2000.

ROCHA FILHO, F. A. M., FLÓREZ, M. A. C., VIEIRA, M. L., Silva, M. J. G., ARAÚJO, W.S. **Corrosão por Cloreto em Aços para Construção Civil com Diferentes Microestruturas**, COTEQ 2017.

RODRIGUES T, OLIVEIRA A, COUTINHO D, GUERREIRO L, GALVÃO M, SOUZA P. Diversity of microorganisms related to the biocorrosion in oil and gas systems. **Corrosão e Proteção de Materiais**, v.32, p. 100-104, 2014.

RODRIGUES, P. R. P. et al. Niobium pentoxide coating replacing zinc phosphate coating. **Revista Materia**, v. 19, n. 2, p. 105–116, 2014.

SAJI, V.S. A review on recent patents in corrosion inhibitors. **Recent Patents Corros Sci.**, v. 2, p. 6–12, 2010.

SANTANDREA, R., BRASIL, S. L. D. C., REZNIK, L. Y., DE CARVALHO, L. J. **Estudo dos diagramas E-pH aplicados a revestimentos à base de pentóxido de nióbio**. Intercorr Abraco, São Paulo, 2018.

SASAKI, K., BURSTEIN, G. T. The generation of surface roughness during slurry erosion-corrosion and its effect on the pitting potential. **Corrosion Science**, v. 38, n. 12, p. 2111-2120, 1996.

SCHMUKI, P., HILDEBRAND, H., FRIEDRICH, A, VIRTANEN, S. The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion, **Corrosion Science**, v. 47, p.1239-1250, 2005.

SENOCAK, T. C., EZIRMIK K. V., CENGIZ, S. The antibacterial properties and corrosion behavior of silver-doped niobium oxynitride coatings. **Materials Today Communications, Turkey**, n. 32, p. 103-975, 2022.

SHI, X., XIE, N., GONG, J. Recent progress in the research on microbially influenced corrosion: A bird's eye view through the engineering lens. **Recent Patents on Corrosion Science**, v.1, p. 118-131, 2011.

SINGH, B., KORSTAD, J., SHARMA, Y. C. A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition reviewarticle. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3401–3408, 2012.

SONG, X., YANG, Y., YU, D., LAN, G., WANG, Z., MOU, X. Studies on the impact of fluid flow on the microbial corrosion behavior of product oil pipelines. **Journal of Petroleum Science and Engineering, China**, v. 146, p. 803–812, 2016.

SOWA, M. et al. Modification of niobium surfaces using plasma electrolytic oxidation in silicate solutions. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 11, p. 3129–3142, 2014.

STOODLEY, P., DODDS, I., BOYLE, J. D., LAPPIN-SCOTT, H. M. Influence of hydrodynamics and nutrients on biofilm structure. **J. Appl. Microbiol.**, v. 85, p. 195–285, 1998.

SU, W. T., WU, B. S., CHEN, W. J. Characterization and biodegradation of motor oil by indigenous *Pseudomonas aeruginosa* and optimizing medium constituents. **Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 5, p. 689-695, 2011.

SUFLITA, J. M., AKTAS, D. F., OLDHAM, A. L., PEREZ-IBARRA, B. M., DUNCAN, K. Molecular tools to track bacteria responsible for fuel deterioration and microbiologically influenced corrosion. **Biofouling**, v. 28, p. 1003-1010, 2012.

SUFLITA, J. M., LYLES, C. N., AKTAS, D. F., SUNNER, J. Biocorrosion issues associated with the use of ultra-low sulfur diesel and biofuel blends in the energy infrastructure. In:

Liengen, T., Feron, D., Basseguy, R., Beech, I.B. (Eds.), *Understanding Biocorrosion: Fundamentals and Applications*. Woodhead Publishing, **Cambridge**, p. 313-328, 2014.

TABAKOV, V., CHIKHRANOV, A., DOLZHENKO, Y., ZYKIN, E. Study of the influence of deposition conditions on the structural parameters and mechanical properties of coatings based on niobium nitride. *Materials Today: Proceedings*, **Russian Federation**, v. 38, p. 1956–1959, 2021.

TAN, J. C.; LOONEY, L.; HASHMI, M. S. J. Component repair using HVOF thermal spraying. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 92–93, p. 203–208, 1999.

TANG, H., ABUNASSER, N., WANG, A., CLARK, B. R., WADUMESTHRIGE, K., ZENG, S., KIM, M., SALLEY, S. O., HIRSCHLIEB, G., WILSON, J., SIMONNG, K. Y. Quality survey of biodiesel blends sold at retail stations. *Fuel*, v. 87, p. 2951–2955, 2008.

TANG, K., BASKARAN, V., NEMATI, M. Bacteria of the sulphur cycle: an overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries. *Biochemical Engineering Journal*, v. 44, p. 73-94, 2009.

TORRES, E. S. **Cinética de parâmetros microbiológicos na formação de biofilmes**. 2001. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001

TORTORA, G. J., FUNKE, B. R., CASE, C. L. **Microbiology: An Introduction and Edition**. 8th ed. Pearson: Inc. 2002.

TRIBOLLET, B., ORAZEM, M. E. “**Electrochemical impedance spectroscopy**”. John Wiley & Sons, inc. 2008.

TUSSOLINI, M., ICHIKAWA, T., GALLINA, A. L., VIOMAR, A., ANTUNES, A. C., CUNHA, M. T., BANCZEK, E. P., RODRIGUES, P. R. P. Planejamento experimental no estudo eletroquímico de camadas de óxido de nióbio em liga de alumínio 3003. *Cerâmica, Paraná*, v. 60, p. 417-424, 2014.

URQUIDI-MACDONALD, M., TEWARI, A., AYALA, H., L. F. A neuro-fuzzy knowledgebased model for the risk assessment of microbiologically influenced corrosion in crude oil pipelines. *Corrosion*, v. 70 ,p. 1157–1166, 2014.

UTRI, B., BANCZEK, E. P., MAIA, G. A. R., DETLINGER, P. **Desenvolvimento de um revestimento a base de nióbio para proteção contra corrosão de aço-carbono (SAE 1020)**. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 06 a 10 de Novembro de 2016, Natal, RN, Brasil.

VIANA, D. O. **Tratamento térmico em aço carbono ASTM A36 e sua influência na resistência à corrosão**. 2019. Monografia (Graduação em Engenharia Metalúrgica). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

VIDELA, H. A. **Biocorrosão, biofouling e biodeterioração de materiais**. 1 ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 2003.

VIDELA, H. A. Biocorrosion and g of metals and alloys of industrial usage. Present state of the art at the beginning of the new millennium. *Revista de Metalurgia*, Madrid: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Vol. Extra, p. 256-264, 2003.

VIDELA, H. A., HERRERA, L. K., EDYVEAN, R. G. An updated overview of SRB induced corrosion and protection of carbon steel. Paper No. 05488. NACE International, Houston, TX, p. 3-7, 2005.

VIEIRA, M. R. S. Estudo dos processos de corrosão e biocorrosão causados por fluidos da indústria de petróleo. Recife, 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco.

VREIJLING, M. P. W. **Electrochemical Characterisation of Metallic Thermally Sprayed Coatings**. 158 f. Tese (Doutorado). Delft University of Technology (TU Delft), Delft, 1998.

WANG, K. et al. Corrosion resistant polymer derived ceramic composite environmental barrier coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 15, p. 3597–3606, 2014.

WANG, W., JENKINS, P. E., REN, Z. Y. Electrochemical corrosion of carbon steel exposed to biodiesel/simulated seawater mixture. USA. **Corrosion Science**, v. 57, p. 215–219, 2012.

WARSCHEID, T., BRAAMS, J. Biodeterioration of stone: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 4, p. 343-368, 2000.

WEN, J., GU, T., NESIC, S. **Investigation of the effects of fluid flow on SRB biofilm**, NACE International Corrosion Conference Series, Corrosion/Paper, 2007.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade São Paulo, 2003.

XU, Y., ZHENG, X., YIN, Y., HUANG, J., HU, X. Comparison and analysis of the influence of test conditions on the tribological properties of emulsified bio-oil. **Tribol Lett.**, v. 55, p. 543–552, 2014.

ZHANG, G. A., GHENG, Y. F. Electrochemical corrosion X65 pipe in oil/water emulsion. **Corrosion Science**, v. 51, p. 901-907, 2009.

ZHOU, Y., ZHANG, P., ZUO, Y., LIU, D., YAN, F. The Structure and Composition of Corrosion Product Film and its Relation to Corrosion Rate for Carbon Steels in CO₂ Saturated Solutions at Different Temperatures. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, V. 28, n. 12, p. 2490-2499. 2017.

ZHU, X. Y., ZURICH, L. **Rapid quantification of acetic acid-producing using real time PCR**. United States Patent, 2008.

ZIS, T. P. V.; CULLINANE, K., 2020. **The desulphurisation of shipping**: Past, presente and the future under a global cap. *Transportation Research Part D: Transport and Environment* 82 forthcoming.

ZORTÉA, L. B. **Estudo do meio corrosivo e da corrosão de diferentes aços carbono em água clarificada de uma planta de tratamento de água industrial.** 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.