



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

SARA HORÁCIO DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DA XANTANA E HIPOCLORITO DE
SÓDIO COMO ESTRATEGIA PARA CONTROLE DA BIOCORROSÃO**

**Tese submetida à Universidade Federal de Pernambuco para obtenção do
Grau de Doutor em Engenharia Mecânica orientada pelo Prof. Dr. Severino
Leopoldino Urtiga Filho.**

Co-orientação: Profa. Dra. Maria Alice Gomes de Andrade Lima.

Recife

2010

SARA HORÁCIO DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DA XANTANA E HIPOCLORITO DE
SÓDIO COMO ESTRATEGIA PARA CONTROLE DA BIOCORROSÃO**

Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica para
obtenção do título de Doutor em Engenharia
Mecânica Universidade Federal de Pernambuco
Programa de Pós-graduação em Engenharia
Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho

Co-orientação: Profa. Dra. Maria Alice Gomes de Andrade Lima

Recife

2010

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

O48e Oliveira, Sara Horácio de.
Estudo da utilização da xantana e hipoclorito de sódio como estratégia para controle da biocorrosão / Sara Horácio de Oliveira. – Recife: O Autor, 2010.
xxiii, 174 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho.
Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Alice Gomes de Andrade Lima.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2010.
Inclui Referências Bibliográficas.

1. Engenharia Mecânica. 2. Biofilmes. 3. Biocorrosão. 4. Aço carbono.
5. Água do mar. 6. Biocidas. I. Urtiga Filho, Severino Leopoldino.
(Orient.). II. Lima, Maria Alice Gomes de Andrade.(Orient.). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2011-249

“ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DA XANTANA E HIPOCLORITO DE SÓDIO COMO
ESTRATÉGIA PARA CONTROLE DA BIOCORROSÃO”.

SARA HORÁCIO DE OLIVEIRA

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

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE MATERIAIS E FABRICAÇÃO
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE

Prof. Dr. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO
ORIENTADORA/PRESIDENTE

Prof. Dr. JORGE RECARTE HENRIQUEZ GUERRERO
VICE-COORDENADOR DO CURSO

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO (UFPE)

Prof.^a Dr.^a MARIA ALICE GOMES DE ANDARDE LIMA (UFPE)

Prof. Dr. CÉZAR HENRIQUE GONZALEZ (UFPE)

Prof. Dr. ALEX MAURÍCIO ARAÚJO (UFPE)

Prof.^a Dr.^a GLÓRIA MARIA VINHAS (UFPE.)

Prof.^a Dr.^a FRANCISCA PESSOA DE FRANÇA (UFRJ)

DEDICATÓRIA

A Deus por Seu Infinito Amor, por Suas provações, bençãos e vitórias na minha vida, que me têm proporcionado formação espiritual e material.

Aos meus pais Josias e Lizeth pelo incondicional apoio e incentivo em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

A Deus por sua Presença na minha vida e por ajudar-me a completar mais esta etapa, da minha vida, colocando no meu caminho pessoas tão especiais, que por isso mesmo são mais do que simples pais, irmãos, orientadores, professores e colaboradores; são verdadeiros amigos. Neste espaço, quero transmitir o meu reconhecimento por toda atenção e ajuda neste período em que estivemos juntos.

Aos meus orientadores Severino Leopoldino Urtiga Filho e Maria Alice Andrade Lima pela orientação, dedicação, paciência e estímulo demonstrados em todos os momentos.

Aos professores Gloria Vinhas, Maria de Los Angeles Palha, Olga Martins Marques e Sônia Albuquerque por seus conselhos, suporte técnico e amizade.

As professoras Maria Fernanda Pimentel e Andreлина Pinheiro pela contribuição na elaboração dos planejamentos fatoriais.

As técnicas e amigas do laboratório de Microbiologia, Márcia Marques de Menezes e Maria da Conceição Gomes da Silva pelo suporte técnico e amizade, tão importantes neste trabalho.

A extensão das minhas mãos, biocorroidas Pulkrete e Edete, meu muito obrigado por tudo: ajuda, compreensão, amizade e troca de conhecimentos tão importantes neste trabalho.

As pesquisadoras e companheiras de luta, Edivânia, Ivanilda, Magda e Suzana Lima pela ajuda e amizade.

A turma da biocorrosão Alice Alexsandra, Germana, Gustavo, Jéssica, Lívia, Marcos e Virgínia pela ajuda e compreensão.

Ao Engenheiro Mecânico Diniz Ramos de Lima Junior, “Faisca”, pela tão valiosa contribuição, compreensão e amizade neste trabalho.

Ao Engenheiro Mecânico Elson Miranda por ter-me “Guiado” ao Departamento de Engenharia Mecânica.

Aos Engenheiros Jadeilson e Daniel Bacic por o carinho e amizade.

Ao pesquisador Maurício Paiva pela ajuda na Microscopia Eletrônica de Varredura.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Mecânica e Engenharia Química pelo apoio e aprendizagem durante este trabalho.

Ao programa de Pós-graduação do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC/UFPE) por todo apoio.

À FACEPE, CAPES, CNPQ e TERMOPE pelo apoio financeiro.

À Casa do Laboratório (Sr. Agerico, Karine e Suely) por todo apoio.

As minhas irmãs e amigas Andréia (cunha), Ericka, Flávia, Golda, Iلسinha, Marilda, Silsa e Suzana Bacic que compartilharam comigo os choros e as alegrias deste trabalho.

Ao meu irmão e amigo Samuel Horácio por todo carinho e força.

Ao meu namorado e esposo Armindo por todo apoio, carinho e compreensão.

Às Famílias Bacic, Hwang, Vilela, Zanardi, Torres Muniz que me adotaram como filha.

À minha Família por todo apoio, carinho e compreensão.

Cada delgada folha de capim tem seu próprio anjo que se aproxima em sua direção e lhe sussurra: “Cresce, cresce”.

O Talmud

RESUMO

A corrosão é um problema sério em diversos ramos de atividades, principalmente no industrial, sendo responsável por enormes prejuízos. Quando a corrosão de um material sofre influência da atividade microbiana é denominada de biocorrosão. O mecanismo deste processo envolve o crescimento de micro-organismos em uma superfície com formação de biofilmes, que agregados de forma não uniforme, promovem um aumento no processo corrosivo da superfície. Os biofilmes podem ser neutros, protetores ou prejudiciais. Os efeitos deles, vantajosos ou adversos, realçam a sua importância nos processos naturais e industriais, alertando para a necessidade do seu estudo e para o desenvolvimento de estratégias de exploração. As medidas técnicas de controle podem englobar métodos físicos, químicos e processuais. Quando medidas preventivas e métodos físicos não são suficientes para evitar a acumulação de biofilmes, recorrem-se geralmente à aplicação de substâncias químicas com propriedades antimicrobianas, propriedades tensoativas e/ou dispersantes; cujos mecanismos de ação passam pela fragilização da matriz polimérica dos biofilmes, pelo enfraquecimento das interações biofilme-superfície de adesão, e pela dispersão de depósitos biológicos, ou mesmo pela prevenção da formação de biofilmes. Estas substâncias, ao fazerem a dispersão das populações microbianas e/ou as substâncias poliméricas incorporadas no biofilme para o seio da fase líquida, favorecem o processo de controle dos biofilmes, pois tornam os micro-organismos mais susceptíveis à ação dos agentes antimicrobianos. Este estudo teve a finalidade de investigar formas de diminuição da reação de corrosão, através da utilização de filmes microbianos que sirvam de barreira contra a corrosão. Foi testado um biofilme “vivo” de *Pseudomonas aeruginosa* e biofilmes com goma xantana. Também foi analisada a mistura do biocida hipoclorito de sódio associado à ação da xantana como estabilizante e dispersante. O material utilizado foi cupons de aço carbono e água do mar proveniente do complexo portuário de SUAPE-PE, em sistemas estáticos e dinâmicos, com regimes de escoamento laminar e turbulento. Os resultados mostraram que a xantana e/ou a associação hipoclorito de sódio e xantana diminuíram as taxas de corrosão das superfícies dos aços carbono utilizados nos sistemas estáticos e dinâmicos.

Palavras-chave: biofilmes, biocorrosão, aço carbono, água do mar, biocidas.

ABSTRACT

Corrosion is a serious problem in many branches of activities, mainly in industrial and accounted for huge losses. When corrosion of a material is influenced by microbial activity is called biocorrosion. The mechanism of this process involves the growth of microorganisms on a surface with biofilm formation, which aggregates unevenly, promoting an increase in the process of surface corrosion. Biofilms can be neutral, protective or harmful. Their effects, beneficial or adverse effects, enhance its importance in the natural and industrial, stressing the necessity of its study and development of exploration strategies. The technical measures of control methods may include physical, chemical and process. When preventive measures and physical methods are not sufficient to prevent the accumulation of biofilm, usually resort to the application of chemicals with antimicrobial properties, surfactant properties and / or dispersants, whose mechanisms of action are the weakening of the polymeric matrix of biofilms by weakening of the interactions of biofilm-surface adhesion, and dispersion of biological deposits, or by preventing the formation of biofilms. These substances when making the dispersal of microbial populations and/or polymeric substances incorporated into the biofilm to the bulk liquid phase, favoring the process of control of biofilms, since they make the microorganisms more susceptible to the action of antimicrobial agents. This study aimed to investigate ways to decrease the corrosion reaction, through the use of microbial films that serve as a barrier against corrosion. A biofilm was tested "live" and *Pseudomonas aeruginosa* biofilms with xanthan gum. As was the mixture of biocide sodium hypochlorite associated with the action of xanthan as a stabilizer and dispersant. The material used was carbon steel coupons and seawater from the port complex SUAPE-PE, in static and dynamic systems, systems with laminar and turbulent flow. The results showed that the xanthan and / or the association of sodium hypochlorite and xanthan decreased the corrosion rates of the surfaces of carbon steels used in static and dynamic systems.

Keywords: biofilms, biocorrosion, carbon steel, seawater, biocides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo de corrosão por desprendimento de hidrogênio, em meio ácido.	9
Figura 2 - Mecanismo de corrosão por absorção de oxigênio.....	10
Figura 3 - Diagrama esquemático de uma superfície catódica em um processo de corrosão anaeróbica, no qual o H⁺ é reduzido para H sobre a superfície do metal.	23
Figura 4 - Dissociação do ácido hipocloroso contra pH.	39
Figura 5 - Esquema de formação de um biofilme.	46
Figura 6 – Mecanismos representativos da inibição da corrosão empregando biofilmes bacterianos benéficos (a) respiração aeróbica do biofilme diminui concentração de oxigênio na superfície do metal (b) antimicrobianos gerados in situ por biofilmes (<i>Bacillus brevis</i>) eliminam bactérias causadoras de corrosão (BRS) (c) filme de inibidores de corrosão excretados por biofilmes protetores.....	47
Figura 7 - Fluxo laminar.	54
Figura 8 - Fluxo turbulento orientado.	54
Figura 9 - Fluxo turbulento sem orientação.....	55
Figura 10 - Biorreatores (a) água do mar e água salina estéreis (b) água do mar e água salina com <i>Pseudomonas aeruginosa</i>.....	64
Figura 11 - Biorreatores (1) água do mar não estéril e cupons estéreis e (2) água do mar e cupons não estéreis.	68
Figura 12 - Biorreator utilizado.	74

Figura 13 – Cupom para análises das concentrações celulares e taxas de corrosão.	76
Figura 14 – Cupom de incrustação.	77
Figura 15 - <i>Looping</i> utilizado no escoamento laminar.	81
Figura 16 - <i>Looping</i> utilizado no escoamento turbulento.....	81
Figura 17 – Diagrama de Pareto mostrando os efeitos principais dos fatores estudadas para a taxa de corrosão.	89
Figura 18 - Cubo com respostas médias da taxa de corrosão.....	90
Figura 19 - MEV de cupons de aço expostos aos biorreatores (a) biorreator com água do mar e corrosão não-biológica (b) biorreator com água do mar e corrosão biológica (c) biorreator com água salina e corrosão não-biológica (d) biorreator com água salina e corrosão biológica.	95
Figura 20 – DRX de cupons de aço expostos aos biorreatores (a) com água do mar e corrosão não-biológica (b) com água do mar e corrosão biológica.	96
Figura 21 – DRX de cupons expostos aos biorreatores (c) com água salina e corrosão não-biológica (d) com água salina e corrosão biológica.	97
Figura 22 - DRX do cupom de aço carbono controle.	98
Figura 23 – Micrografia do aço carbono controle	98
Figura 24 - Micrografias do aço carbono após remoção dos biofilmes nos biorreatores (a) com água do mar e corrosão não biológica (b) com água do mar e corrosão biológica (c) com água salina e corrosão não biológica (d) com água salina e corrosão biológica, 30 dias.	99
Figura 25 – Espectro do biofilme em cupom de aço exposto ao biorreator com água do mar e corrosão não biológica.	100
Figura 26 – Espectros dos biofilmes em cupons de aço expostos aos biorreatores (a) com água do mar e corrosão biológica (b) com água salina e corrosão biológica.	101

Figura 27 – Populações de bactérias aeróbias heterotróficas, precipitantes do ferro, anaeróbias heterotróficas, BRS, <i>pseudomonas sp.</i> e fungos filamentosos em biofilmes formados sobre cupons de aço carbono, ao longo de 30 dias de exposição à água do mar, nos biorreatores I e II.	103
Figura 28 – Biorreatores, B I com cupons estéreis e água do mar não estéril, B II com cupons e água do mar não estéreis (a) com 24h de exposição e (b) com 720h de exposição.....	104
Figura 29 - Taxa de corrosão em cupons de aço expostos a água do mar nos biorreatores (B) estéril, (I) com cupons estéreis e água não estéril, e (II) com cupons e água não estéreis.	104
Figura 30 - MEV de cupons de aço expostos aos biorreatores (a) aço “in natura” (b) controle estéril (c) biorreator com cupons estéreis e água do mar não estéril (d) biorreator com cupons e água do mar não estéreis.	106
Figura 31 - Micrografia do cupom de aço exposto ao biorreatores I (cupons estéreis e água do mar não estéril).	107
Figura 32 - DRX do cupom aço carbono controle.	108
Figura 33 - DRX dos cupons de aço expostos aos biorreatores (a) com cupons estéreis (b) com água do mar e cupons não estéreis.	109
Figura 34 - Espectros dos biofilmes nos cupons de aço expostos aos biorreatores (b) com cupons estéreis (c) com cupons e água do mar não estéreis.....	110
Figura 35 – Concentração celular de grupos de micro-organismos na superfície de cupons de aço nos diferentes tratamentos com agentes químicos.	113
Figura 36 – Taxa de corrosão em relação ao tempos dos biorreatores estudados.	114
Figura 37 - Difratoograma dos produtos de corrosão nos cupons dos biorreatores (a) II, controle e (b) VIII, NaClO + xantana.	116

Figura 38- Concentração celular das bactérias sésseis aeróbias (a) aeróbias heterotróficas (b) precipitantes do ferro e (c) *Pseudomonas sp.* nos tempos de 14 e 28 dias, nos diferentes ciclos estudados. 119

Figura 39 – Concentração celular das bactérias sésseis anaeróbias heterotróficas nos tempos de 14 e 28 dias, nos diferentes ciclos estudados. 119

Figura 40 - Concentração celular das bactérias sésseis aeróbias (a) aeróbias heterotróficas (b) precipitantes do ferro nos tempos de 14 e 28 dias, nos diferentes ciclos estudados. 121

Figura 41 - Concentração celular das bactérias sésseis anaeróbias (a) anaeróbias heterotróficas (b) BRS nos tempos de 14 e 28 dias, nos diferentes ciclos estudados. . 121

Figura 42 - Taxas de corrosão dos cupons em aço carbono expostos á agua do mar em 14 e 28 dias, nos regimes de escoamento laminar e turbulento e em diferentes ciclos de tratamento. 124

Figura 43 – Cupons retirados dos *loopings* nos regimes de escoamento (a) laminar controle (b) turbulento controle (c) laminar com hipoclorito de sódio (d) turbulento com hipoclorito de sódio. 125

Figura 44 - Cupons retirados dos *loopings* nos regimes de escoamento (a) laminar com hipoclorito e xantana (b) turbulento com hipoclorito e xantana (c) laminar com xantana (d) turbulento com xantana. 126

Figura 45 - Diagrama de Pareto mostrando os efeitos principais dos fatores estudadas para alterar as taxas de corrosão. 128

Figura 46 – Superfície de resposta obtida tendo como fatores de entrada o tipo de fluxo e o tipo de tratamento, e a resposta à variação da taxa de corrosão. 130

Figura 47 - Superfície de resposta obtida tendo como fatores de entrada o tipo de fluxo e o tempo do experimento, e a resposta à variação da taxa de corrosão. 131

Figura 48 - Superfície de resposta obtida tendo como fatores de entrada o tipo de tratamento e o tempo do experimento, e a resposta à variação da taxa de corrosão. 132

Figura 49 – Águas de saída dos *loopings* de escoamentos laminar e turbulento, após 28 dias de circulação, sem adição de agentes químicos (ciclo I, controle). 135

Figura 50 -- Águas de saída dos *loopings* de escoamentos (a) laminar e (b) turbulento, após 28 dias de circulação, com adição hipoclorito de sódio (ciclo II). ... 135

Figura 51 - Águas de saída dos *loopings* de escoamentos laminar e turbulento, após 28 dias de circulação, com adição hipoclorito de sódio e xantana (ciclo III)..... 136

Figura 52 - Águas de saída dos *loopings* de escoamentos laminar e turbulento, após 28 dias de circulação, com adição de xantana (ciclo IV). 136

Figura 53 – Microscopias de cupons com biofilme da água do mar sem agentes químicos (ciclo I) em *looping* de escoamento laminar com (a) aumento de 3000x (b) aumento de 11000x (c) aumento de 30000x. 141

Figura 54 - Microscopias de cupons com biofilme da água do mar sem agentes químicos (ciclo I) em *looping* de escoamento turbulento com (a) aumento de 3000x (b) aumento de 11000x (c) aumento de 30000x. 142

Figura 55 - Microscopias de cupons com biofilme da água do mar com hipoclorito (ciclo II) em *looping* de escoamento laminar com (a) aumento de 3000x (b) aumento de 11000x (c) aumento de 30000x..... 143

Figura 56 - Microscopias de cupons com biofilme da água do mar com hipoclorito (ciclo II) em *looping* de escoamento turbulento com (a) aumento de 3000x (b) aumento de 11000x (c) aumento de 30000x..... 144

Figura 57 - Microscopias de cupons com biofilme da água do mar com hipoclorito e xantana (ciclo III) em *looping* de escoamento laminar com (a) aumento de 3000x (b) aumento de 11000x (c) aumento de 30000x..... 145

Figura 58 - Microscopias de cupons com biofilme da água do mar com hipoclorito e xantana (ciclo III) em *looping* de escoamento turbulento com (a) aumento de 3000x (b) aumento de 11000x (c) aumento de 30000x..... 146

Figura 59 - Microscopias de cupons com biofilme da água do mar com xantana (ciclo IV) em *looping* de escoamento laminar com (a) aumento de 3000x (b) aumento de 11000x (c) aumento de 30000x. 147

Figura 60 - Microscopias de cupons com biofilme da água do mar com xantana (ciclo IV) em *looping* de escoamento turbulento com (a) aumento de 3000x (b) aumento de 11000x (c) aumento de 30000x. 148

Figura 61- Difratoograma dos produtos de corrosão de cupons dos *loopings* do ciclo I, controle (a) laminar e (b) turbulento. 149

Figura 62 - Difratoograma dos produtos de corrosão de cupons dos *loopings* do ciclo II, hipoclorito de sódio (a) laminar e (b) turbulento. 150

Figura 63 - Difratoograma dos produtos de corrosão de cupons dos *loopings* do ciclo III, hipoclorito com xantana (a) laminar e (b) turbulento. 151

Figura 64 - Difratoograma dos produtos de corrosão de cupons dos *loopings* do ciclo IV, xantana. 152

Figura 65 - Micrografia da superfície do aço carbono controle. 153

Figura 66 – Micrografias das superfícies dos cupons sem biofilmes, *looping* com escoamento laminar (a) controle, ciclo I (b) com adição de hipoclorito, ciclo II (b) com adição de hipoclorito e xantana, ciclo III (d) com adição de xantana, ciclo IV. 154

Figura 67 - Micrografias das superfícies dos cupons sem biofilmes, *looping* com escoamento turbulento (a) controle, ciclo I (b) com adição de hipoclorito, ciclo II (b) com adição de hipoclorito e xantana, ciclo III (d) com adição de xantana, ciclo IV. 155

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação da corrosividade.	13
Tabela 2 - Reações da Teoria de Despolarização Catódica.....	26
Tabela 3 – Agentes químicos mais comuns.....	33
Tabela 4 - Propriedades e concentrações usuais dos biocidas empregados em sistemas de águas industriais.	34
Tabela 5- Concentrações de sais em água do mar.	57
Tabela 6 - Composição química da água salina.	63
Tabela 7 – Fatores e níveis estudados no planejamento experimental 2 ³	65
Tabela 8 - Concentração de micro-organismos planctônicos da água de alimentação dos biorreatores.....	67
Tabela 9 - Concentração de micro-organismos planctônicos da água de alimentação dos biorreatores.....	71
Tabela 10 - Descrição dos agentes químicos e concentrações usadas.....	73
Tabela 11 - Análise físico-química das águas do mar utilizadas.	78
Tabela 12 - Análises microbiológicas das águas do mar utilizadas nos ciclos do trabalho.....	78
Tabela 13 - Descrição dos agentes químicos e concentrações utilizadas.....	79
Tabela 14 – Ficha técnica da xantana.	79
Tabela 15 – Fatores e níveis do planejamento 2 ³	83

Tabela 16 – Matriz e resultados do experimento fatorial 2^3 em mm/ano de taxa de corrosão.	90
Tabela 17 – Matriz e resultados do experimento fatorial 2^3 em mm/ano de taxa de corrosão.	129
Tabela 18 - Análise físico-química das águas de saída <i>loopings</i>.	134
Tabela 19 – Caracterização física de biofilmes dos cupons do <i>looping</i> com escoamento laminar.	138
Tabela 20– Caracterização física de biofilmes dos cupons do <i>looping</i> com escoamento turbulento.	138
Tabela 21 - Caracterização bioquímica do <i>looping</i> com escoamento laminar.	140
Tabela 22 - Caracterização bioquímica do <i>looping</i> com escoamento turbulento.	140

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Akaganeita
G	Goetita
H	Hematita
L	Lepidocrocita
M	Magnetita
NACE	National Association of Corrosion Engineers
P	Pirrotita
ppm	Parte Por Milhão
pv.	Patovar
Quats	Quaternários de amônio
SAE	Society of Automotive Engineers
tC	Taxa de Corrosão
THPS	Sulfato de Tetrakis (Hidroximetil) Fosfônio

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	1
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	3
JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA.....	4
CAPÍTULO II.....	7
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.0 CORROSÃO	7
2.1 TIPOS DE CORROSÃO	13
2.1.1 Corrosão Influenciada por Micro-organismos – Biocorrosão	16
2.1.2 Mecanismos gerais de biocorrosão	25
2.2 MÉTODOS TRADICIONAIS DE CONTROLE DA CORROSÃO	28
2.2.1 Controle da corrosão usando revestimentos protetores	29
2.2.2 Controle da corrosão usando proteção catódica	29
2.2.3 Controle da corrosão usando inibidores de corrosão	30
2.2.4 Controle da biocorrosão através de tratamento com biocidas	31
2.2.5 Controle da biocorrosão através de tratamento com biocida associado a um biodispersante	36
2.3 CONTROLE DA CORROSÃO UTILIZANDO BIOFILMES PROTETORES	45
2.3.1 Biofilmes.....	45

2.3.2 Inibição da corrosão por biofilme através da remoção de agentes catódicos corrosivos.....	48
2.3.3 Inibição da CIM por biofilmes excretores de antimicrobianos.....	49
2.3.4 Inibição microbiana da corrosão através de camadas protetoras.....	50
2.3.5 Inibição da corrosão com biofilmes secretores de inibidores da corrosão ..	51
2.3.6 Avanços no controle da corrosão utilizando biofilmes protetores.....	52
2.4 INFLUÊNCIA DO TIPO DE ESCOAMENTO NA CORROSÃO MICROBIOLÓGICA	54
2.5 FLUIDO DE PROCESSO	56
2.5.1 Água do mar.....	56
2.6 TIPO DE MATERIAL.....	58
2.6.1 Aço carbono.....	59
2.7 PLANEJAMENTO FATORIAL E ANÁLISES DE EXPERIMENTOS.....	59
CAPÍTULO III	61
MATERIAIS E MÉTODOS	61
ESTUDOS PRELIMINARES	62
3.1 INFLUÊNCIA DA BACTÉRIA <i>PSEUDOMONAS AERUGINOSA</i> NA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO.	62
3.1.1 Materiais	62
3.1.2 Métodos	64
3.2 INFLUÊNCIA DO BIOFILME COM CULTURA MISTA NA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO.....	66

3.2.1 Materiais	66
3.2.2 Métodos	68
EXPERIMENTO III	71
3.3 USO DO HIPOCLORITO DE SÓDIO E XANTANA COMO ESTRATÉGIA PARA CONTROLE DA BIOCORROSÃO EM SISTEMAS ESTÁTICOS.....	71
3.3.1 Materiais	71
3.3.2 Métodos	74
EXPERIMENTO IV.....	76
3.4 UTILIZAÇÃO DO HIPOCLORITO DE SÓDIO E XANTANA COMO ESTRATÉGIA PARA CONTROLE DA BIOCORROSÃO EM SISTEMAS DINÂMICOS, LAMINAR E TURBULENTO.	76
3.4.1 Materiais	76
3.4.2 Métodos	82
CAPÍTULO IV.....	87
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
ESTUDOS PRELIMINARES	87
4.1 INFLUÊNCIA DA BACTÉRIA <i>PSEUDOMONAS AERUGINOSA</i> NA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO.	87
4.1.1 Planejamento fatorial	88
4.1.2 Análises microbiológicas.....	92
4.1.3 Análises das superfícies dos cupons	92
4.2 INFLUÊNCIA DO BIOFILME COM CULTURA MISTA NA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO.....	102

4.2.1	Concentração celular.....	102
4.2.2	Taxas de corrosão	104
4.2.3	Análises das superfícies dos cupons	105
EXPERIMENTO III		111
4.3	USO DO HIPOCLORITO DE SÓDIO E XANTANA COMO ESTRATÉGIA PARA CONTROLE DA BIOCORROSÃO EM SISTEMAS ESTÁTICOS.....	111
4.3.1	Concentração celular e Taxas de Corrosão.....	112
4.3.2	Análises das superfícies dos cupons	115
EXPERIMENTO IV.....		118
4.4	UTILIZAÇÃO DO HIPOCLORITO DE SÓDIO E XANTANA COMO ESTRATÉGIA PARA CONTROLE DA BIOCORROSÃO EM SISTEMAS DINÂMICOS, LAMINAR E TURBULENTO.	118
4.4.1	Concentração celular de micro-organismos sésseis no <i>looping</i> com escoamento laminar.	118
4.4.2	Concentração celular de micro-organismos sésseis no <i>looping</i> com escoamento turbulento.....	121
4.4.3	Taxas de corrosão em loopings com regimes de escoamento laminar e turbulento.....	123
4.4.4	Planejamento fatorial 2 ³	128
4.4.5	Análises das águas de saída dos loopings com escoamento laminar e turbulento.....	133
4.4.6	Caracterização física dos biofilmes nos cupons	136
4.4.7	Caracterização bioquímica dos biofilmes.....	138
4.4.8	Análise das superfícies metálicas	140

CAPÍTULO V	156
CONCLUSÃO.....	156
ESTUDOS PRELIMINARES	156
INFLUÊNCIA DA BACTÉRIA <i>PSEUDOMONAS AERUGINOSA</i> NA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO:.....	156
INFLUÊNCIA DO BIOFILME COM CULTURA MISTA NA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO:.....	156
EXPERIMENTO III	157
USO DO HIPOCLORITO DE SÓDIO E XANTANA COMO ESTRATÉGIA PARA CONTROLE DA BIOCORROSÃO EM SISTEMAS ESTÁTICOS:.....	157
EXPERIMENTO IV.....	158
UTILIZAÇÃO DO HIPOCLORITO DE SÓDIO E XANTANA COMO ESTRATÉGIA PARA CONTROLE DA BIOCORROSÃO EM SISTEMAS DINÂMICOS, LAMINAR E TURBULENTO:	158
CAPÍTULO VI.....	161
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	161

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A corrosão é um problema sério em vários ramos de atividades, principalmente no industrial, sendo responsável por enormes prejuízos decorrentes da necessidade constante de substituir equipamentos destruídos, e também de superdimensionar numerosas peças, para evitar a possibilidade de falhas em serviço (TELLES, 2003).

Em muitos casos a corrosão nada mais é do que a reversão natural dos metais para a forma de compostos mais estáveis, que são justamente os minérios de origem, existentes na natureza. No caso do ferro, por exemplo, a corrosão produz a ferrugem, que é composta por óxidos e hidróxidos inteiramente análogos aos minérios de ferro (TELLES, 2003; FAZENDA 2005).

Quando a corrosão de um material sofre influência da atividade microbiana é denominada de corrosão influenciada microbiologicamente (CIM) ou biocorrosão. O mecanismo deste processo envolve o crescimento de micro-organismos em uma superfície com formação de biofilmes, que agregados de forma não uniforme, promovem um aumento no processo corrosivo da superfície (VIDELA, 2003).

Os micro-organismos influenciam a corrosão modificando as condições do meio e a interfase metal/solução. Tais mudanças podem resultar em diferentes efeitos, desde induzir até inibir a corrosão localizada (VIDELA, 2003; VIANA et al., 2010).

Os biofilmes podem ser neutros, protetores ou prejudiciais. Os efeitos deles, vantajosos ou adversos, realçam a sua importância nos processos naturais e industriais, alertando para a necessidade do seu estudo e para o desenvolvimento de estratégias de exploração (no caso dos biofilmes protetores) e combate (no caso dos biofilmes prejudiciais) (PEREIRA, 2001).

Segundo Zuo (2007) várias estratégias, ou combinação de estratégias, podem ser implementadas para explorar os biofilmes protetores. Como exemplos têm-se:

1. O emprego de micro-organismos dos biofilmes para retirada de agentes catódicos corrosivos do meio;

2. A aplicação de antimicrobianos e inibidores de corrosão excretados por micro-organismos no combate a corrosão;
3. A utilização de camadas protetoras compostas por óxidos passivos de produtos formados e produtos do biofilme;
4. A própria matriz do biofilme entre outras.

No caso dos biofilmes prejudiciais, as estratégias devem ser apresentadas no sentido de retardar ou controlar a formação dos biofilmes, e sendo ele já estabelecido de forma não controlada, remover total ou parcialmente. No entanto, a melhor forma de prevenir ou reduzir as conseqüências é sem dúvida controlar as causas (LE CHEVALLIER, 1990).

Em um sistema industrial qualquer processo de controle deve incluir o conhecimento dos micro-organismos presentes nos circuitos de água, para poder retardar ao máximo a sua deposição nas superfícies (PEREIRA, 2001).

As medidas técnicas de controle podem englobar métodos físicos, químicos e processuais. Quando medidas preventivas e métodos físicos não são suficientes para evitar a acumulação de biofilmes, recorrem-se geralmente à aplicação de substâncias químicas com propriedades antimicrobianas, propriedades tensoativas e/ou dispersantes; cujos mecanismos de ação passam pela fragilização da matriz polimérica dos biofilmes, pelo enfraquecimento das interações biofilme-superfície de adesão, e pela dispersão de depósitos biológicos, ou mesmo pela prevenção da formação de biofilmes (CLAUSS; MULLER, 1996; FLEMMING; GRIEBE; SCHAULE, 1996). Estas substâncias, ao fazerem a dispersão das populações microbianas e/ou as substâncias poliméricas incorporadas no biofilme para o seio da fase líquida, favorecem o processo de controle dos biofilmes, pois tornam os micro-organismos mais susceptíveis à ação dos agentes antimicrobianos (CLOETE; JACOBS; BROZEL, 1998).

OBJETIVOS

O trabalho teve como objetivo avaliar a biocorrosão em sistemas estáticos e dinâmicos (*loopings*), utilizando nos sistemas dinâmicos um planejamento fatorial para a investigação da influência das seguintes variáveis: regime de escoamento, utilização de agentes químicos e o tempo do experimento.

Dentre os objetivos específicos pode-se destacar:

- Quantificação dos micro-organismos sésseis presentes nos sistemas estáticos e dinâmicos (bactérias aeróbias heterotróficas, precipitantes do ferro, *Pseudomonas sp.*, bactérias anaeróbias heterotróficas e bactérias redutoras do sulfato);
- Avaliação da biocorrosão em cupons de aço carbono, em sistemas estáticos e dinâmicos, com regimes de escoamento laminar e turbulento;
- Tratamento com biocida (hipoclorito de sódio) acrescido de biodispersante (goma xantana) na formação do biofilme, nos sistemas estáticos e dinâmicos com os diferentes tipos de escoamento;
- Avaliação das taxas de corrosão durante os processos, através de dados de perda de massa;
- Extração e caracterização química dos exopolissacarídeos presentes nos biofilmes microbianos, dos diferentes regimes de escoamento dinâmico;
- Caracterização física dos biofilmes formados nos diferentes regimes de escoamento dinâmico;
- Análise das formas de corrosão nas superfícies dos aços utilizados, nos diferentes sistemas e regimes de escoamento, através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Identificação dos compostos de corrosão através das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), nos diferentes sistemas e regimes de escoamento.

JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

A corrosão sendo, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos, de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. Este problema apresenta proporções significativas; em termos econômicos, foi estimado que aproximadamente 5% da receita de uma nação industrializada são gastos na prevenção da corrosão e na manutenção ou substituição de produtos perdidos ou contaminados como resultado de reações de corrosão (CALLISTER, 2002). Segundo Nunes (2007), o gasto com corrosão no Brasil corresponde ao índice de 3,5% do Produto Interno Bruto (PIB), cerca de R\$ 45 milhões.

Fazenda (2005) afirma que cerca de 25% do aço consumido no mundo é utilizado apenas na reposição de equipamentos destruídos pela corrosão. Nos EUA este valor é de aproximadamente 40%. Verifica-se assim, que proteger convenientemente os equipamentos significa não só deixar de perder dinheiro com reposição, mas também economizar reservas naturais.

Os problemas de corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias químicas, petrolífera, petroquímica, naval e portuária; tanques de combustíveis de aviação; gasodutos de transporte de gás natural; distribuição e armazenamento de água potável; usinas geradoras termoelétricas; hidroelétricas; nucleares; indústria de papel; destilarias de álcool; indústria siderúrgica; entre outras (GENTIL, 2003; JAMBO; FÓFANO, 2008).

A corrosão em materiais industriais e naturais é um dos temas que mais tem merecido atenção, por sua importância econômica e incidência na prática. Estatísticas mostram que a maior parte (55%) das falhas ocorridas na indústria química é devida à corrosão (TELLES, 2003). Logo, o interesse científico e industrial na resistência à corrosão tem se intensificado ao longo dos últimos anos.

Casos relacionados à corrosão microbiana estão narrados na literatura em diferentes materiais, metálicos e não metálicos: madeira utilizada em enchimento de torres de refrigeração; tubulações de distribuição de água; em tubos de trocadores de calor; em usinas geradoras de energia, convencional e nuclear; em aquecedores e válvulas de cobre, usados em

unidades de vapor e alta pressão; em tanques de armazenamento de gasolina e querosene para aviões a jato (RAMESH BABU et al., 2006; JAMBO; FÓFANO, 2008).

A presença e atividade dos micro-organismos podem causar corrosão localizada, principalmente na forma de pites, fendas em estruturas metálicas, surgimento de células de aeração diferencial, além do aumento da erosão e da corrosão galvânica (GENTIL, 2003; PIMENTA; PEPE, 2003).

Os equipamentos e tubulações industriais constituem locais altamente favoráveis para o desenvolvimento e proliferação de micro-organismos. Conseqüentemente, a formação de biofilme se torna um processo quase impossível de ser impedido. Quando se reconheceu, que a maioria dos problemas associados à formação de biofilmes era de origem microbiana, rapidamente começaram a desenvolver estratégias de controle que englobam, essencialmente, a aplicação de produtos químicos com propriedades antimicrobianas (SIMÕES; PEREIRA; VIEIRA, 2005).

Um dos principais fatores que estimula o estudo da biocorrosão reside na necessidade de maior conhecimento sobre as condições que controlam os processos de colonização, produção de biofilme e adesão de micro-organismos, especialmente em superfícies metálicas. Portanto, o controle da biocorrosão depende do controle da formação dos biofilmes, que por sua vez, são dependentes do regime de escoamento, entre outros fatores.

O controle da corrosão microbiológica induzida pode ser realizado através de vários métodos: seleção do material adequado; monitoramento do ambiente biológico; limpeza sistemática e sanitização; inibição dos micro-organismos e conseqüentemente da formação do biofilme; eliminação de áreas de estagnação e frestas; variação do pH; revestimentos, entre outros. A escolha do método, no entanto, depende da eficiência pretendida e da estimativa de custos (VIDELA, 2003; NUNES, 2007).

Os inibidores e sua ação inibidora podem ocorrer por diminuição da velocidade de uma das duas reações (anódica ou catódica) do processo de corrosão, ou pela produção de um filme estável e uniforme, aumentando dessa forma a resistência elétrica no circuito (GENTIL, 2003).

Dentre os inibidores de corrosão, os biocidas são os mais usados em sistemas industriais, ainda que métodos alternativos à sua utilização seja continuamente alvo de investigação (PEREIRA, 2001).

Em alguns casos a utilização de biocida é insuficiente para uma descontaminação efetiva. Esta falta de eficácia pode ser atribuída tanto ao aumento da resistência de células sésseis à ação de desinfetantes, quando comparada com seus homólogos planctônicos, e com o grau ou modo de contaminação das superfícies. Estudos têm demonstrado que superfícies com pré-condicionamento com compostos tensoativos, de origem microbiana, podem reduzir significativamente a contaminação microbiana dos materiais e, assim retardar ou minimizar o desenvolvimento posterior de biofilmes. No entanto, uma desinfecção contínua pode ainda ser necessária. A aplicação de compostos tensoativos consorciada à utilização de agentes biocidas tem apresentados resultados muito interessantes na inibição da biocorrosão (MEYLHEUC; RENAULT; BELLON-FONTAINE, 2006).

A adesão microbiana é aceita como uma etapa importante antes do início da biocorrosão. O processo de adesão é iniciado imediatamente após a imersão da superfície do metal no meio aquoso natural ou industrial, conduzindo a formação do biofilme. Este é o resultado de um processo de acumulação não necessariamente uniforme no tempo ou no espaço. Na tentativa de inibir a aderência microbiana aos metais, testes têm sido feitos utilizando misturas de inibidores de corrosão, contendo substâncias formadoras de filmes, surfactantes e outros produtos (PRASAD, 1998). Guiamet et al. (1999) estudaram a capacidade de soluções de imunoglobulina impedir a adesão da *Pseudomonas fluorescens* em superfícies de aço carbono e aço inox, na tentativa de prevenir a indução da biocorrosão.

Este estudo teve a finalidade de investigar formas de diminuição da reação de corrosão, através da utilização de filmes microbianos que sirvam de barreira contra a corrosão. Foi testado um biofilme “vivo” de *Pseudomonas aeruginosa* e biofilmes com goma xantana. Também foi analisada a mistura do biocida hipoclorito de sódio associado à ação da xantana como estabilizante e dispersante.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.0 CORROSÃO

Corrosão é definida por Telles (2003) como sendo um conjunto de fenômenos de deterioração progressiva dos materiais, principalmente metálicos, em consequência de reações químicas ou eletroquímicas entre o material e o meio ambiente. Essa deterioração sofrida pelo material representa alterações prejudiciais indesejáveis, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso.

Segundo Gentil (2003), nos processos químicos ocorre reações diretas entre o material metálico e o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica. Nos processos eletroquímicos, os elétrons são cedidos em determinada região e recebidos em outra, surgindo uma pilha de corrosão, sendo mais intensa quanto menor for o pH e maior for a concentração do oxigênio. Esse processo é observado sempre que existir heterogeneidade no sistema material metálico-meio corrosivo, pois a diferença de potencial resultante possibilita a formação de áreas anódicas e catódicas.

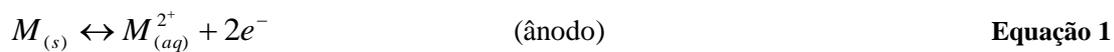
Em geral as reações eletroquímicas no processo de corrosão incluem a dissolução do metal e o consumo de elétrons. A reação anódica está associada à dissolução do metal e a formação dos íons correspondentes. De acordo com Furtado (2010), a reação catódica pode envolver dois processos diferentes, dependendo da natureza do meio corrosivo. Os processos são o desprendimento de hidrogênio e a absorção de oxigênio. Os mecanismos desses processos estão descritos nas Equações 1 a 9.

I) Mecanismo do desprendimento de hidrogênio

Ocorre em dois tipos de meios:

Nos meios ácidos: processos em que se utilizam soluções ácidas, nos rejeitos industriais, nas instalações de decapagem, nos alimentos em conserva (latas), entre outros.

Nos meios neutros, aquosos: os metais muito ativos como o sódio e o cálcio reagem espontaneamente com a água fria. Outros, abaixo do cálcio na série eletroquímica, como o magnésio, o alumínio e o zinco, reagem com vapor d'água (100 a 600°C), com a liberação de hidrogênio.



Equação 2



A reação global resulta na dissolução do metal com o desprendimento de hidrogênio. Nessa corrosão os ânodos são grandes áreas, enquanto os cátodos são pequenos pontos de baixa sobrevoltagem de hidrogênio. O ataque se processa nas grandes áreas anódicas (vales) e não atacará as áreas catódicas (picos) nas quais o hidrogênio não se desprende facilmente.

Quando os átomos do metal passam para a solução sob a forma de íons, deixam na superfície metálica elétrons que vão fluir através do metal, das grandes áreas anódicas para as pequenas áreas catódicas, como é mostrado na Figura 1.

Os íons hidrônio da solução vão para as áreas catódicas em que serão reduzidos pelos elétrons, sendo adsorvidos pela superfície do metal como hidrogênio atômico, e depois vão se desprender como hidrogênio gasoso (molecular) (FURTADO, 2010).

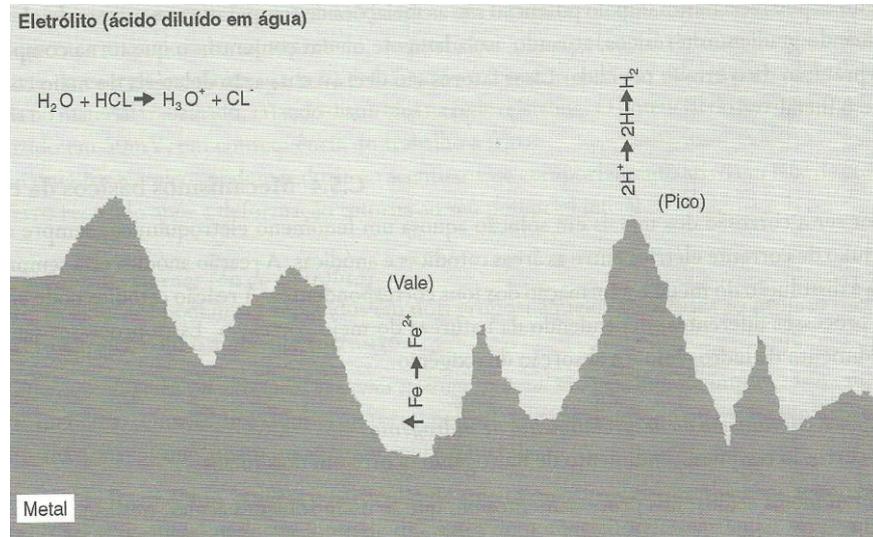


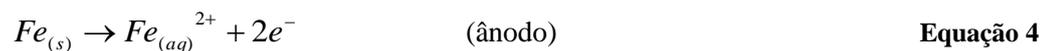
Figura 1 – Mecanismo de corrosão por desprendimento de hidrogênio, em meio ácido.

Fonte: Furtado, 2010.

II) Mecanismo da adsorção de oxigênio

A corrosão que age sobre os metais com adsorção do oxigênio é a mais comum e mais extensa e ocorre nas águas naturais, neutras ou levemente alcalinas e nas soluções salinas neutras na presença de oxigênio. Ela atua sobre quase todos os metais industriais (FURTADO, 2010).

Segundo o autor a maioria dos metais industriais, como por exemplo, o ferro, tende a se revestir com uma fina camada de óxido metálico, imediatamente após a exposição ao ar, mesmo na temperatura ambiente. A camada é muitas vezes descontínua e cheia de poros; quando o metal entra em contato com um eletrólito, estabelece-se o sistema eletroquímico e os átomos da superfície do metal tendem a passar a solução na área anódica:



O oxigênio dissolvido está disseminado por toda área catódica, na qual recebe os elétrons:



A reação global:



Os íons metálicos, Fe^{2+} , migram em direção ao cátodo e os íons oxidrilas, OH^{-} , migram em direção ao ânodo, e numa região intermediária esses íons se encontram formando o $Fe(OH)_2$, hidróxido ferroso, não apresentando características protetoras, Figura 2 (GENTIL, 2003). Com a remoção dos íons ferrosos e das oxidrilas, pela precipitação do hidróxido ferroso, praticamente não haverá o efeito de polarização e a corrosão prosseguirá enquanto houver suprimento de oxigênio.

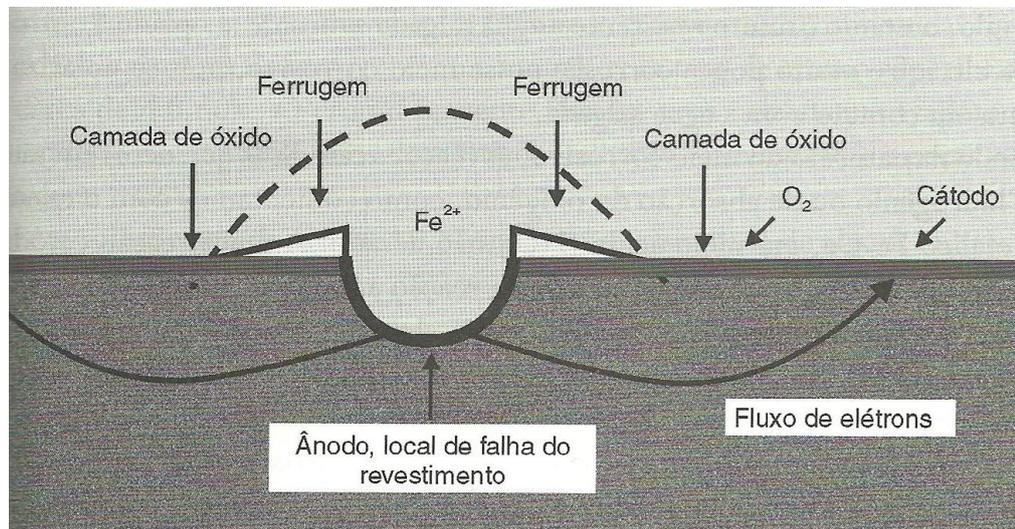
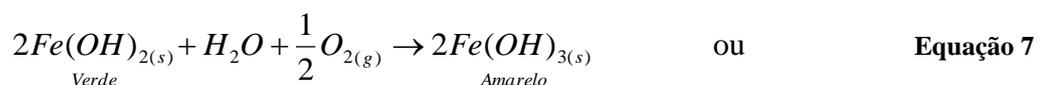


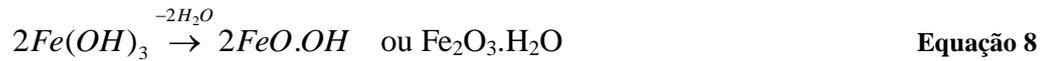
Figura 2 - Mecanismo de corrosão por absorção de oxigênio.

Fonte: Furtado, 2010.

O $Fe(OH)_2$ formado sofre transformações e, de acordo com o teor de oxigênio presente pode-se ter diferentes produtos.

- O hidróxido ferroso, verde, em presença de excesso de oxigênio, é oxidado a hidróxido férrico, que é amarelo e mais insolúvel:





- O hidróxido ferroso, em meio deficiente de oxigênio forma a magnetita:



Magnetita: 1. verde (hidratada)

2. preta (anidra).

As reações explicam as colorações observadas na corrosão atmosférica do ferro ou suas ligas, onde se observa que o produto de corrosão, apresenta na parte inferior, em contato direto com o metal, coloração preta, da magnetita, Fe_3O_4 , e, na parte superior, aquela em contato com mais oxigênio, coloração alaranjada ou castanho-avermelhada típica do $Fe_2O_3.H_2O$ ou $Fe_2O_3.nH_2O$.

De acordo com Evans (1960), quando o ferro ou o aço, já com a camada de Fe_2O_3 , sofre corrosão em presença de um filme de umidade atmosférica, pode-se admitir o mecanismo das Equações 10 a 12:



A ferrugem seca é permeada pelo oxigênio, havendo reoxidação da magnetita, Fe_3O_4 :



O óxido de ferro, Fe_2O_3 , pode-se apresentar:

- não hidratado, sob a forma α - Fe₂O₃, hematita.
- ou hidratado, sob as formas: β - FeOOH, akaganeíta;
 γ - FeOOH, lepidocrocita;
 α - FeOOH, goetita.

Segundo Gentil (2003), a ferrugem pode ser constituída de três camadas de óxidos de ferro hidratados, em diferentes estados de oxidação: FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃, da superfície do ferro para a atmosfera.

Na reação de corrosão é imprescindível a presença de oxigênio e água. O oxigênio está no ar atmosférico (constituído, aproximadamente, por oxigênio (20%), nitrogênio (79%) e quantidades variáveis de vapor d'água, dióxido de carbono, argônio e outros gases nobres) e a água pode estar na forma líquida ou de vapor. A simples umidade relativa do ar fornece a água necessária para que a reação se realize (FAZENDA, 2005).

Sob condições aeróbias, os processos de corrosão continuam enquanto prolongar o escoamento de elétrons. Vários fatores ambientais afetam as taxas de corrosão e a composição dos produtos de corrosão: o tipo do metal, composição química da massa de água, eletroquímica e micro-organismos (ZUO, 2007).

A taxa de corrosão é calculada após a limpeza dos corpos de prova. Verifica-se a perda de peso durante o ensaio de corrosão, subtraindo-se do seu peso original o peso após o ensaio. Como a perda de peso é influenciada pela área exposta e tempo de exposição, essas variáveis são combinadas e expressas em taxa de corrosão (GENTIL, 2003).

Uma unidade comumente usada para expressar a taxa de corrosão, relacionada com a variação de massa é a mm/ano, que é calculada segundo a equação abaixo:

$$\text{Taxa corrosão uniforme} = \frac{mm \times 365}{t}$$

Equação 13

Onde:

$$\text{mm} = \frac{\text{perda} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^2} \right)}{\rho \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)};$$

ρ = massa específica do aço estudado;

t = tempo do experimento.

Os valores de taxas de corrosão só podem ser utilizados para corrosão uniforme, não se aplicando para casos de corrosão localizada como, por exemplo, puntiforme, intergranular e transgranular.

Conhecendo-se a taxa de corrosão de um material em determinado meio, pode-se estimar o tempo de vida de um equipamento, e nos projetos de equipamentos se costuma usar uma espessura extra, conhecida como sobreespessura de corrosão, que tem a finalidade de compensar a perda por corrosão durante o tempo de vida previsto para a utilização do equipamento (GENTIL, 2003).

A norma NACE-RP-07-75 estabelece a classificação da corrosividade (Tabela 1):

Tabela 1 - 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

2.1 TIPOS DE CORROSÃO

Existem diversas classificações da corrosão na literatura, mas de uma forma geral ela é classificada em:

I) Primaria:

Corrosão química ou oxidação direta - Ocorre reação direta entre o material metálico e o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica (GENTIL, 2003).

Corrosão eletroquímica - Ocorre quando a reação estiver associada a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior do que a distância interatômica (WOLYNEC, 2003).

II) Quanto à morfologia:

Corrosão uniforme – Ocorre quando o aço está exposto ao ar atmosférico e sofre a ação da umidade e do oxigênio. A corrosão acontece em toda a extensão da superfície com perda uniforme da espessura com formação de escamas de ferrugem (FAZENDA, 2005).

Corrosão localizada alveolar – Ocorre produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro (FAZENDA, 2005).

Corrosão localizada por pites – Ocorre em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica, produzindo cavidades que apresentam profundidades geralmente maiores do que seu diâmetro. O problema maior deste tipo de corrosão é que dependendo da espessura da chapa, podem apresentar perfurações que atravessam a espessura (FAZENDA, 2005).

Corrosão seletiva – Ocorre quando as próprias fases constituintes das ligas metálicas formam pares galvânicos (JAMBO; FÓFANO, 2008).

Corrosão intergranular ou transgranular – Ocorre quando existe um caminho preferencial para a corrosão. Quando ela se localiza preferencialmente ao longo dos contornos de grão é chamada intergranular; quando se localiza transversalmente aos contornos de grão é chamada transgranular (NUNES, 2007; JAMBO; FÓFANO, 2008).

III) Quanto a fenomenologia

Corrosão galvânica – Ocorre quando duas peças metálicas com composições químicas diferentes são colocadas em contato na presença de um eletrólito. Uma das peças sofrerá corrosão e a outra não, devido à diferença de potenciais elétricos entre os metais. Quando existe a presença de íons metálicos no eletrólito e estes íons forem de materiais mais catódicos que outros materiais aonde venham haver contato, poderá ocorrer à redução dos

íons do meio com a conseqüente oxidação do metal do equipamento ou instalação (FAZENDA, 2005).

Corrosão por célula oclusa – Ocorre quando existe uma diferença de potencial eletroquímico entre uma região com uma determinada concentração de íons ou oxigênio e outra com concentração diferente. Este processo pode ser subdividido, dependendo da forma como se apresenta, em corrosão por fresta e corrosão sob depósito. A *corrosão por frestas* acontece quando há fresta na junção de peças permitindo ao eletrólito e ao oxigênio penetrarem, formando uma célula de oxigenação diferenciada. A diferença de concentração de oxigênio produz corrosão. Onde a quantidade de oxigênio é menor, no interior da fresta, por causa da dificuldade de acesso para o oxigênio, a área é anódica e o ferro passa a solução em forma de íons. Na área externa, há maior concentração de oxigênio e água, portanto esta se comporta como catodo e não sofre corrosão. Na área intermediária, entre o anodo e o catodo, há a formação de ferrugem. O mesmo ocorrerá se houver sob a superfície metálica algum *depósito*, orgânico ou não, que propicie a ocorrência de diferença de aeração entre as regiões sob depósito (região anódica) e sem depósito (região catódica). O eletrólito pode ser a umidade do ar ou qualquer outro meio iônico no qual o metal esteja imerso. Os depósitos podem ser restos de pintura, de isolamentos térmicos, sujeira, graxas, acúmulos de terra ou areia etc. (JAMBO; FÓFANO, 2008).

Corrosão-fadiga – Ocorre em associação com o processo de fadiga, aumentando sobremaneira a velocidade do trincamento. O fenômeno de corrosão-fadiga pode estar tanto associado à fadiga mecânica quanto à térmica. Neste processo, a corrosão atua aumentando a região de fratura, que seria menor, ao longo do tempo, se sofresse apenas a deformação plástica (JAMBO; FÓFANO, 2008).

Corrosão sob tensão – Ocorre em casos específicos de tensão mecânica e meio propício. Somente a tensão ou o meio corrosivo, isoladamente, não é suficiente para causar a corrosão. Normalmente a corrosão sob tensão apresenta a forma de microtrincas ramificadas, intergranulares ou transgranulares, que avançam para o interior do metal sem deixar nenhum tipo de produto de corrosão, tornando-se extremamente perigosa, pois é de difícil detecção e pode causar fraturas desastrosas (JAMBO; FÓFANO, 2008).

No escoamento de fluidos pode-se ter a aceleração dos processos corrosivos em virtude da associação do efeito mecânico à ação corrosiva. Segundo Nunes (2007), os principais tipos

de corrosão associada ao escoamento de fluidos são a corrosão-erosão, a corrosão com cavitação e a corrosão por turbulência, que serão descritas a seguir:

Corrosão-erosão – É o desgaste mecânico provocado pela abrasão superficial de uma substância sólida, líquida ou gasosa.

Corrosão com cavitação – É o desgaste provocado em uma superfície metálica devido a ondas de choque produzidas no meio, oriundas do colapso de bolhas de vapor do fluido. A cavitação, da mesma forma que a erosão, destrói as películas de produtos de corrosão expondo o material a novo desgaste corrosivo.

Corrosão por turbulência – É um processo corrosivo associado ao fluxo turbulento de um líquido. Ocorre particularmente quando há redução na área de fluxo.

Corrosão atmosférica – Ocorre em qualquer metal exposto à atmosfera terrestre e em temperaturas normais. Como é um processo eletroquímico, necessita de um eletrólito, que é formado pela condensação da água sobre a superfície metálica (FAZENDA, 2005).

Corrosão Influenciada por Micro-organismos (CIM) – Ocorre quando, atrelado ao processo de corrosão eletroquímico, existe uma participação de processos biológicos. Pode também ser chamada de biocorrosão.

2.1.1 Corrosão Influenciada por Micro-organismos – Biocorrosão

Na corrosão influenciada por micro-organismos, também chamada corrosão microbiológica ou biocorrosão, o micro-organismo participa do processo de corrosão de forma ativa, mas sem modificar a natureza eletroquímica do fenômeno (BEECH; SUNNER; HIRAOKA, 2005).

Os processos biológicos (biofouling) diferem dos processos inorgânicos (corrosão) e acontecem de forma simultânea, mas seguem direções opostas. Nos processos biológicos ocorre uma acumulação de depósitos biológicos (biofouling), que se orientam do seio do líquido para a superfície metálica. Já os processos inorgânicos transcorrem em sentido oposto da superfície metálica (que se dissolve) para o seio do fluido (VIDELA, 2003).

Diversos micro-organismos estão envolvidos no processo da biocorrosão, mas as bactérias são os principais micro-organismos, embora existam exemplos de corrosão atribuídos a fungos e algas (GENTIL, 2003).

Estes micro-organismos podem viver aderidos a uma superfície (micro-organismos sésseis) ou de forma livre no meio (micro-organismos plactônicos), mas noventa por cento existem em substratos. A fixação do micro-organismo ao substrato é feita através de uma série complexa de eventos, tais como pela excreção de exopolímeros (EPS) que se ligam fortemente ao substrato (JAMBO; FÓFANO, 2008).

A biocorrosão afeta não apenas o aspecto estético do material, como também sua resistência mecânica e vida útil. Desenvolvendo-se sobre as placas internas dos trocadores de calor industriais, os biofilmes podem reduzir em 20% a 30% a capacidade de transferência de calor. Ao se considerar o emprego de materiais na construção de equipamentos ou instalações é necessário então que estes resistam à ação do meio corrosivo, além de apresentar propriedades mecânicas suficientes e características de fabricação adequadas (VIDELA, 2003; EGUIA et al., 2008; PANG et al., 2008).

A formação e o desenvolvimento do biofilme são fundamentais para iniciar, manter ou acelerar o mecanismo de biocorrosão. Este fato pode ser justificado principalmente pela produção do EPS, que atua modificando as características eletroquímicas da superfície do metal, e pela ação intensa das bactérias redutoras de sulfato (BRS) (BEECH; SUNNER; HIRAOKA, 2004; ANTONY et al., 2008).

Dentre grupos de bactérias envolvidas na biocorrosão, sobressaem-se as bactérias aeróbias precipitantes do ferro e produtoras de exopolissacarídeos (*Pseudomonas aeruginosa*), e entre as anaeróbias, as bactérias redutoras de sulfatos (BRS).

Um mesmo biofilme pode fornecer uma variedade de microambientes para o crescimento microbiano, um biofilme espesso pode conter ambientes aeróbios e anaeróbios devido a limitações da difusão do oxigênio dentro do mesmo (CHARACKLIS; MARSHALL, 1990).

I) **Bactérias aeróbias**

As bactérias com metabolismo aeróbio são consideradas as primeiras a formarem o biofilme. Podem ser aeróbias totais ou apenas tolerantes ao oxigênio, e são responsáveis pelo

fornecimento de condições ideais para as bactérias anaeróbias, por diminuir todo o oxigênio ao longo do tempo. Estas geram corrosão por produzirem grande quantidade de material polimérico extracelular (EPS), ácidos orgânicos e outras substâncias, que acabam interagindo com o metal.

As bactérias aeróbias mais relacionadas aos processos de corrosão são: bactérias oxidantes do enxofre, precipitantes do ferro, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens*, *Serratia*, entre outras.

Bactérias precipitantes do ferro

Pertencem a um grande e variado grupo de micro-organismos que têm em comum a capacidade de oxidar o íon ferroso (Fe^{++}) a férrico (Fe^{+++}) como forma de obter energia. O resultado dessa oxidação é geralmente hidróxido férrico precipitado.

As espécies mais conhecidas envolvidas com a biocorrosão pertencem ao gênero *Gallionella*, *Siderophacus*, *Sphaerotilus*, *Leptothrix*, *Crenothrix* e *Clonothrix*. Todos os gêneros possuem espécies com características morfológicas e metabólicas diferenciadas. Como exemplo, a espécie *Gallionella ferrugínea* que tem metabolismo autotrófico, necessidade de baixas concentrações de oxigênio, e difícil isolamento em laboratório; ao contrário da *Sphaerotilus natans*, que necessita de considerável quantidade de oxigênio e a facilidade de ser isolada em laboratório.

Essas bactérias desenvolvem-se no intervalo de temperatura entre 0 a 40°C, sendo faixa ótima entre 6 e 25°C e no intervalo de pH entre 5,5 a 8,2°C, sendo o melhor 6,5 (GENTIL, 2003).

As bactérias precipitantes do ferro possuem bainhas perpendiculares aos eixos das células, que dependendo das espécies podem ser constituídas por hidróxidos de ferro ou matriz orgânica impregnada com óxido de ferro e magnésio. Quando estas bainhas se desprendem da bactéria, aumentam a quantidade de sólidos em suspensão no meio (VIDELA 2003; VIANA, 2009).

Estas bactérias participam do processo corrosivo devido a depósitos formados pela sua ação, gerando células de aeração diferencial e facilitando a atuação das bactérias redutoras de sulfato. Por um primeiro mecanismo, os sais ferrosos se oxidam e removendo oxigênio da água, causam condições anaeróbicas no fundo dos depósitos, viabilizando a ação das BRS. Por um segundo mecanismo, em áreas de baixa concentração de oxigênio, as bactérias convertem o íon ferroso em férrico, precipitando-o como hidróxido férrico, na

superfície do metal, isolando-a do contato com o oxigênio. Isto produz uma célula de aeração diferencial, causando a corrosão sob o depósito (CORRÊA, 2003).

Os depósitos provenientes destes micro-organismos provocam entupimentos na indústria extrativa de petróleo, diversos problemas nos sistemas de águas industriais e redução da permeabilidade do solo (VIDELA, 2003).

A reação de oxidação do íon ferroso para o estado férrico e as implicações biológicas desta reação foi citada, em 1927, por Bas-Becking, na qual o carbonato ferroso é oxidado a hidróxido férrico por estes micro-organismos (CORRÊA, 2003).



Bactérias produtoras de exopolissacarídeos

A produção de exopolissacarídeos microbianos (EPS) pode ser realizada com espécies de bactérias gram-negativas e gram-positivas, algumas microalgas e fungos.

Entre os polímeros microbianos mais estudados estão os alginatos bacterianos produzidos por *Pseudomonas sp.*, dextrana de *Leuconostoc mesenteroides*, xantana por *Xanthomonas campestris*, pequenas quantidades de celulose de *Acetobacter xylinum*, ácido hialurônico de *Streptococcus equii*, succinoglucana de *Rhizobium* e gelana de *Sphingomonas paucimobilis* e *Pseudomonas elodea* (SOUZA; GARCIA-CRUZ, 2004).

Algumas bactérias conhecidas produzem quantidades abundantes de exopolissacarídeos, particularmente as patogênicas de plantas como *Xanthomonas*, *Erwinia* e bactérias fixadoras de nitrogênio *Rhizobium*, *Beijerinckia* e *Azotobacter*. Destas, os exopolissacarídeos de *Xanthomonas campestris* (xantana), *Sphingomonas paucimobilis* e *Pseudomonas elodea* (gelana), *Acetobacter xylinum* (celulose) e *Rhizobium sp.* (succinoglucana) estão sendo comercializados (SUTHERLAND, 2001).

Muitas bactérias gram-negativas podem produzir mais de um exopolissacarídeo. *Rhizobium* e outras espécies de bactérias podem sintetizar dois ou mesmo três polímeros extracelulares, juntamente com oligossacarídeos intracelulares. *Xanthomonas campestris* produz somente um único exopolissacarídeo, a xantana (TANG et al., 1991).

Fentanes (1985) especifica que os exopolissacarídeos microbianos podem ser encontrados sob duas formas diferentes: ligados à parede celular, denominados de capsulares, ou como mucos solúveis aumentando substancialmente a viscosidade meio.

A matriz de EPS representa uma barreira seletiva entre as células e o meio externo. Essa matriz dependendo da sua composição constitui um ambiente capaz de captar nutrientes, aumentar a retenção de água, alterar substratos enzimaticamente e regular o transporte de água e nutrientes para dentro e fora do biofilme.

A composição do EPS varia em função da espécie, da estirpe e das condições de crescimento, incluindo a composição do meio, o teor de oxigênio, de carbono, a osmolaridade, o pH e a idade do biofilme. Em ambientes onde há baixa disponibilidade de carbono, oxigênio e estresse hídrico, a produção de EPS é estimulada (STEINBERGER; HOLDEN, 2004).

EPS são compostos principalmente de polissacarídeos, ácidos urônicos, açúcares e proteínas, contendo grupos funcionais como ácidos carboxílicos e aminoácidos, que podem ser ácidos e capazes de formar ligações com íons metálicos. Assim, o EPS também pode afetar as características eletroquímicas da superfície do metal, desempenhando um papel importante na corrosão dos metais (CHRISTENSEN; CHARACKLIS, 1990).

O EPS é considerado fundamental para o início e manutenção da corrosão, e é responsável pela agregação dos micro-organismos presentes no biofilme, conferindo-os maior resistência à ação de agentes químicos e físicos. A resistência aos agentes químicos está relacionada ao caráter aniônico de muitos polissacarídeos, que propicia o aprisionamento de cátions presentes em muitos compostos químicos, diminuindo a concentração destes compostos no meio e, portanto, atenuando a ação biocida aos micro-organismos presentes (VIANA, 2009).

Os gêneros das bactérias produtoras de exopolissacarídeos que mais interessam para o estudo das corrosões são: “*Pseudomonas*”, “*Flavobacterium*”, “*Escherichia*”, “*Aerobacter*” e “*Bacillus*”. Estes micro-organismos operam formando densas massas que isolam a superfície do metal do contato com oxigênio, propiciando o surgimento da corrosão por diferença de aeração, e/ou, favorecendo a atuação das bactérias redutoras de sulfato (CORRÊA, 2003).

Pseudomonas sp.

As espécies de *Pseudomonas*, em particular *P. aeruginosa* e *P. fluorescens* são produtoras potenciais de exopolissacarídeos (EPS), que promovem sua aderência e de outros micro-organismos na superfície metálica. Seu crescimento acelerado em condições aeróbias, leva ao consumo de oxigênio, estabelecendo assim na base do biofilme as condições anaeróbias necessárias para o desenvolvimento das BRS. Além disso, a presença de material

extracelular do biofilme formado na superfície metálica reduz a eficácia dos biocidas; isso dificulta a eliminação dos micro-organismos que aderiram à superfície, favorecendo o processo de corrosão (BRASIL et al., 2005).

As *Pseudomonas* apresentam-se na forma de bastonetes, se movimentando através de um flagelo polar. Obtêm sua energia para crescimento oxidando compostos orgânicos para dióxido de carbono, e desenvolvem-se preferencialmente em águas frias, com valores de pH neutro ou ligeiramente alcalino e na sua maioria, não são patogênicas.

O biofilme está fortemente associado às *Pseudomonas*, não só porque elas são bactérias do tipo capsulado, mas por serem predominantes em sistemas de resfriamento. Das bactérias presentes nos sistemas de resfriamento, aproximadamente 70% pertencem aos gêneros *Pseudomonas* e *Aerobacter* (DANTAS, 1988; PERES, 2008).

II) Bactérias anaeróbias

As bactérias com metabolismo anaeróbio estão presentes nos biofilmes, mas são dependentes da colonização e desenvolvimento das bactérias aeróbias, que são responsáveis pelo fornecimento das condições ideais para estes micro-organismos atuarem, como o esgotamento do oxigênio ao longo do tempo.

São vários os gêneros dessas bactérias, importantes por produzirem ácidos orgânicos como produto dos seus metabolismos, acelerando a corrosão por agirem diretamente na despolarização do metal. Destas bactérias, as BRS são as mais conhecidas e incidentes no processo da biocorrosão (VIANA, 2009).

Bactérias redutoras de sulfato (BRS)

Esse grupo de bactérias compõe-se por micro-organismos capazes de reduzir o íon sulfato por duas vias metabólicas diferentes: 1. o sulfato é utilizado como fonte de enxofre, sendo reduzido a sulfetos orgânicos; 2. o sulfato atua como receptor terminal de elétrons, na respiração anaeróbia que produz hidrogênio sulfetado. Como resultado dessa redução, ocorre à produção de sulfetos, bissulfetos, hidrogênio sulfetado e produtos metabólicos intermediários como os tiosulfatos, tetrations e politions, que possuem um papel fundamental na corrosão anaeróbica do ferro. Esses micro-organismos são reconhecidos como os principais responsáveis por o processo de biocorrosão (VIDELA, 2003; VIANA, 2009).

As BRS são anaeróbias e retiram a energia necessária aos seus processos metabólicos das reações de oxirredução (Equação 6). Elas utilizam diferentes compostos como fonte de carbono orgânico, o lactato, o piruvato, o maleato, ácidos graxos, o propionato e o acetato. Também podem utilizar o CO_2 ou CO_3^{2-} como fonte de carbono, e o hidrogênio como fonte de energia. Podem ser encontradas em sedimentos marinhos, límnicos, solos, águas anóxicas, no intestino de animais e em biofilmes. No mar podem ser encontradas a mais de 70 metros de profundidade. Sua presença, comum em formações petrolíferas, pode ser associada à formação do petróleo (CORRÊA, 2003; GENTIL, 2003; VIANA, 2009):



Essas bactérias crescem na faixa de temperatura entre 25 e 44°C, e no pH entre 5,5 e 9,0, além de sobreviverem em ambientes com incidência de altas pressões atmosféricas e também altas temperaturas. Apresentam-se morfologicamente como bacilos curvos, às vezes espiralados, com 0,5 a 1,0 μm de diâmetro e 3,0 a 5,0 μm de comprimento, além de possuir flagelo polar para movimentação (CASTRO; WILLIAMS; OGRAM, 2000).

Originalmente as BRS foram classificadas em dois gêneros, o *Desulfovibrio* (cinco espécies) e o *Desulfotomaculum* (sete espécies). O primeiro gênero é caracterizado por suas espécies serem todas mesófilas, com algumas halófitas, e nenhuma espécie forma esporo; estas bactérias também são mais fáceis de isolar e cultivar. Já o segundo gênero é caracterizado por suas espécies serem mesófilas e termófilas, e também produzirem esporos. Os dois gêneros têm a capacidade de reduzir sulfato inorgânico a sulfeto. Mas, outros gêneros dessas bactérias, como a *Desulfobacter* e a *Desulfomonas* também reduzem o sulfato. A *Desulfomonas* também reduz enxofre elementar, S, para sulfetos, S^{2-} (GENTIL, 2003; VIANA, 2009).

Videla (2003) observa que ao se utilizar meios de cultura para isolamento de BRS, deve-se levar em conta a existência dos diversos gêneros e espécies capazes de utilizar diferentes fontes de carbono orgânico, pois o meio de cultura deve conter a fonte de carbono que está presente nos ambientes naturais ou industriais, que, por sua vez apresentam uma composição muito variada. O pesquisador adverte que um resultado negativo não pode ser necessariamente atribuído à ausência de BRS, mas talvez ao emprego de uma fonte de carbono inadequada.

Segundo Mehanna et al. (2008), as bactérias redutoras de sulfato estão envolvidas em 95% dos casos de biocorrosão. O envolvimento destas bactérias no processo de biocorrosão

pode ser explicado pela Teoria da Despolarização Catódica (TDC), que pode ser considerada como primeira interpretação eletroquímica de um caso de biocorrosão mencionado na literatura.

Conforme a TDC, o processo de biocorrosão é acelerado catodicamente pelo consumo enzimático do hidrogênio mediante a capacidade hidrogenásica das BRS. Essa despolarização catódica se viabiliza pela remoção do hidrogênio adsorvido na superfície metálica, que polariza ou retarda o processo de corrosão, desfavorecendo a recombinação de átomos de hidrogênio na zona catódica (Figura 3). O hidrogênio catódico formado na superfície do metal produzido na corrosão, ou pela proteção catódica, acaba promovendo o crescimento deste micro-organismo.

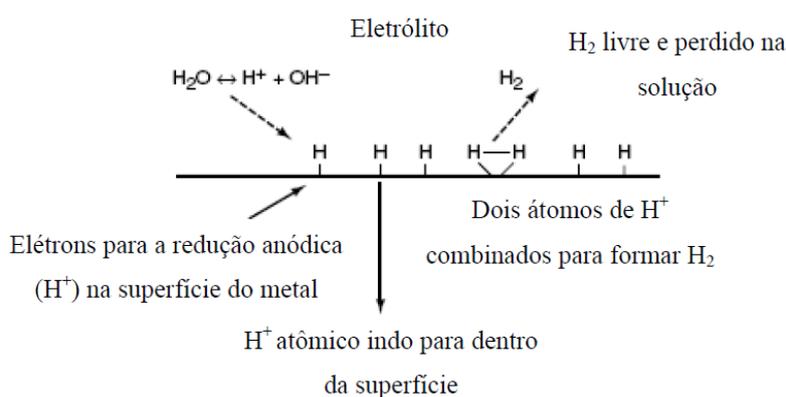


Figura 3 - Diagrama esquemático de uma superfície catódica em um processo de corrosão anaeróbica, no qual o H⁺ é reduzido para H sobre a superfície do metal.

Fonte: Viana, 2009.

Segundo Gentil (2003), a teoria da despolarização catódica é questionada atualmente, admitindo-se não somente a despolarização, mas sim uma ação conjunta de diversos fatores, como:

✓ quando a concentração de Fe²⁺ for pequena, pode ocorrer a formação de FeS que fica aderido à superfície do metal, ocasionando a polarização da área anódica, retardando o processo corrosivo. Entretanto, em concentrações mais elevadas de Fe²⁺, há formação de sulfeto de ferro floculento e não aderente, e o processo corrosivo é intenso. Mesmo que o sulfeto de ferro já esteja aderido, será removido se houver um aumento da concentração de Fe²⁺, com conseqüente formação de grandes quantidades de FeS floculento e não aderente;

✓ a presença de H_2S e/ou sulfeto no meio corrosivo retarda a passagem de hidrogênio atômico para molecular, possibilitando a penetração do hidrogênio no material metálico e seu consequente empolamento;

✓ Videla (2003) afirma que o H_2S causa quebra da passividade do aço;

✓ Iverson et al. (1985) propõem a formação, pela ação das BRS, de um produto volátil, solúvel em água, contendo fósforo e corrosivo para ferro. Encontrou-se fosfeto de ferro amorfo juntamente com sulfeto de ferro.

Em ambientes industriais e marinhos, a atividade metabólica das BRS introduz no meio diversos compostos de enxofre, tanto como produtos finais de metabolismo (sulfetos, bissulfetos e sulfetos de hidrogênio) quanto como produtos intermediários (tiosulfatos, politionatos). Esses compostos de enxofre são corrosivos para o ferro e suas ligas. Quando o aço é exposto a ânions de enxofre, formam-se inicialmente um filme de mackinawita (FeS), sulfeto rico em ferro, mas pouco protetor para a superfície. Esse filme se transforma rapidamente, por meio de reações biológicas e eletroquímicas, para filmes de sulfeto de ferro mais estáveis, tais como greigita (Fe_3S_4), esmetita ($Fe_{(3+x)}S_4$), ou pirrotita ($Fe_{(3+x)}S$). Termodinamicamente, o tipo de sulfeto mais estável sobre o ferro é a pirita (FeS_2). Em todos os casos, os sulfetos de ferro se caracterizam por causar um marcante efeito catódico de despolarização da reação de redução de hidrogênio, o que induz uma aceleração indireta na velocidade de corrosão por via catódica (VIDELA, 2003).

Como as superfícies metálicas raramente se apresentam livres de depósitos de diferentes naturezas, tais como sulfetos, óxidos, hidróxidos de ferro, e também biofilmes; atualmente, o processo de biocorrosão do ferro por BRS deve ser interpretado como um fenômeno de ruptura do filme passivo pelos metabólitos corrosivos que as BRS introduzem no meio.

Entre os compostos de enxofre que a atividade metabólica das BRS introduz no meio, está o gás sulfídrico (H_2S), formado durante a recuperação secundária de petróleo quando se injeta água nos reservatórios. Este fenômeno, chamado de acidulação biogênica (*souring*), ocorre porque a água de injeção, caso seja rica em sulfatos como é a água do mar, estimula a atividade das bactérias redutoras de sulfato, com a consequente formação de H_2S , o que acelera a corrosão em equipamentos e, se estiver presente em teor elevado nos fluidos produzidos, pode ameaçar a vida humana (PENNA; OLIVEIRA; SILVA, 2003; ESSS, 2010).

Os principais problemas ocasionados pelo ácido sulfídrico na indústria do petróleo são: aumento na deposição de sulfeto de ferro, plugueamento de poços injetores e produtores, levando a redução da produtividade dos poços, redução da qualidade dos hidrocarbonetos produzidos, aumento de corrosões nas tubulações e problemas de saúde, segurança e meio ambiente (VIANA, 2009).

A taxa de corrosão provocada por ação das BRS termina sendo bem representativa, quando se analisa e compara a taxa de corrosão geral anual. Estima-se que esta taxa alcance 0,2 mm/ano em relação a corrosão uniforme, e 0,7 mm/ano em relação à corrosão provocada especificamente por pites. Isso representa mais de 75% da corrosão produzida na indústria de petróleo (MIRANDA et al., 2006; VIANA, 2009).

2.1.2 Mecanismos gerais de biocorrosão

Os micro-organismos induzem, aceleram ou mantêm a reação de corrosão, em uma interfase metal/solução, biologicamente condicionada por biofilmes. O processo de corrosão microbiológico se dá por diferentes mecanismos, mas deve-se lembrar de que este processo depende de diversos parâmetros, físicos e químicos, que irão determinar quais mecanismos serão utilizados, pois na prática não existe colônia única de micro-organismos em ambiente natural, e sim diversos micro-organismos e processos que podem contribuir para vários mecanismos ocorrerem ao mesmo tempo (GENTIL, 2003; JAMBO; FÓFANO, 2008).

- **Produção de metabólitos corrosivos**

Os micro-organismos durante seu crescimento e metabolismo são capazes de sintetizar e secretar ácidos (orgânicos e inorgânicos) e outras substâncias de natureza corrosiva (GENTIL, 2003; VIDELA, 2003). Os ácidos ao entrarem em contato com a superfície metálica podem destruir a camada de passivação da superfície metálica acelerando a corrosão.

Exemplos é a produção de ácido sulfúrico por bactérias do gênero *Thiobacillus*; ácidos orgânicos por fungos; sulfetos biogênicos derivados das BRS; CO₂ que é excretado como final de metabolismos, e reage com a água para formar ácido carbônico entre outros. Alguns micro-organismos, em condições de metabolismo incompleto, também podem excretar ácidos

orgânicos, tais como o oxálico, cítrico, maléico, acético, fórmico, entre outros (GENTIL, 2003; VIDELA, 2003; JAMBO; FÓFANO, 2008).

▪ Despolarização catódica

Em meios desaerados, como águas ou solos úmidos, o ferro normalmente não sofre corrosão apreciável, mas algumas vezes, nestas mesmas condições observam-se casos de corrosão. A explicação para este fenômeno está em bactérias anaeróbias capazes de utilizar, em seu metabolismo, hidrogênio livre (como o hidrogênio catódico) ou hidrogênio combinado de compostos orgânicos. Entre estas, estão às bactérias redutoras de sulfato (BRS), as redutoras de dióxido de carbono e as redutoras de nitrato (GENTIL, 2003).

Segundo a Teoria de Despolarização Catódica (TDC), o processo de biocorrosão é acelerado catodicamente pelo consumo enzimático do hidrogênio mediante a capacidade hidrogenásica das BRS. Essa “despolarização catódica” se viabiliza pela remoção do hidrogênio adsorvido na superfície metálica, que “polariza” ou detém o processo desfavorecendo a recombinação de átomos de hidrogênio na zona catódica. O termo “despolarização”, empregado na teoria para descrever o efeito das BRS na corrosão, deve aplicar-se à redução da energia de ativação da reação de recombinação dos átomos de hidrogênio, etapa determinante da velocidade do processo (VIDELA, 2003).

A Tabela 2 apresenta os mecanismos de reações da Teoria de Despolarização Catódica.

Tabela 2 - Reações da Teoria de Despolarização Catódica.

Reação total:	$4Fe + SO_4^{2-} + 4H_2O \rightarrow 3Fe(OH)_2 + FeS + 2OH^-$		
Dissolução metálica:	$Fe \rightarrow 4Fe^{++} + 8e^-$	(Ânodo)	Célula eletroquímica
Redução de hidrogênio: (metal)	$8H^+ + 8e^- \rightarrow 8H_{ad}$	(Cátodo)	Célula eletroquímica
Dissociação da água: (meio eletrolítico)	$8H_2O \rightarrow 8H^+ + 8OH^-$		Efeito despolarizador catódico
Consumo microbiano H: (micro-organismos)	$SO_4^{2-} + 8H \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$		Efeito despolarizador catódico
Produtos de corrosão:	$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS$	$Fe^{2+} + 6OH^- \rightarrow 3Fe(OH)_2$	

▪ Criação de pilhas de aeração diferencial

Vários micro-organismos, como algas, fungos e bactérias, formam produtos insolúveis que ficam aderidos na superfície metálica sob a forma de filmes ou tubérculos. A formação

de biofilme pode causar a ocorrência de corrosão por célula oclusa (corrosão sob depósito, corrosão por diferença de aeração ou corrosão por frestas) e problemas relacionados à eficiência de processo em equipamentos industriais, tais como deficiência de troca térmica em trocadores de calor (GENTIL, 2003; JAMBO; FÓFANO, 2008).

Segundo Jambo e Fófano (2008), com a formação da célula de corrosão, podem ocorrer diversos casos, tais como:

✓ desenvolvimento de tubérculos na área anódica, constituído de produtos de corrosão e micro-organismos, que criam condições propícias para a corrosão localizada; em geral formam pites. Conforme o pite cresce, ocorrem reações catódicas, com a formação de íons hidroxila, e reações anódicas, com a formação de íons Fe^{2+} , no caso da corrosão do ferro, ou de materiais metálicos que o contenham na sua composição.

✓ ponto de corrosão, oriundo da quebra local de um filme passivo ou pela falha em um processo superficial de proteção. O oxigênio, que é abundante na superfície do substrato, é raro no interior da fissura (superfície metálica não protegida), acarretando a existência de uma diferença de potencial entre as áreas passivas (catódica) aeradas, e as regiões de fundo das falhas dos filmes (anódicas) pouco aerados. Com o estabelecimento da diferença de potencial ocorre o fluxo de elétrons para a zona catódica segundo:



Isto gera alcalinização do meio próximo às zonas catódicas (passiva) segundo:



E com a reação de corrosão do ferro ocorre a formação de hidróxido com o O_2 presente no seio da solução:



Esta camada de hidróxido forma um filtro que possibilita a troca iônica, mas não entrada de O₂. Por hidrólise, pode-se verificar que ocorre uma grande acidificação do meio, aumentando consideravelmente a corrosão. Caso essa superfície esteja imersa haverá a difusão de ânions para seu interior. Se este ânion for Cl⁻ ocorrerá a formação de ácido clorídrico no interior do ponto com pH extremamente baixo.

▪ **Corrosão por ação conjunta de bactérias**

Determinados casos de corrosão microbiológica ocorrem por ação simultânea de bactérias:

✓ redução de sulfato e formação de ácido – devido à ação das bactérias redutoras de sulfato forma-se o H₂S, que é oxidado para H₂SO₄ pela espécie *Thiobacillus thiooxidans*;

✓ redução de sulfato e oxidação de sulfeto – o sulfeto formado pelas bactérias redutoras de sulfato é oxidado por certas bactérias, inclusive *Thiobacilli*, para enxofre elementar que é substância muito corrosiva para materiais ferrosos;

✓ oxidação de enxofre elementar (de origem química ou biológica) provocada simultaneamente por *Thiobacilli e Ferrobacilli*, produzindo mais ácido, e uma corrosão mais rápida;

✓ bactérias redutoras de sulfato e bactérias de ferro – no centro dos tubérculos, ocasionados pelas bactérias de ferro, há o crescimento de bactérias anaeróbias redutoras do sulfato, ocasionando então a corrosão localizada abaixo desses tubérculos, formando pites.

Todos os mecanismos da biocorrosão envolvem a formação de biofilmes, sendo fundamental o conhecimento da sua formação e desenvolvimento para poder controlá-lo (SIMÕES; PEREIRA; VIEIRA, 2005).

2.2 MÉTODOS TRADICIONAIS DE CONTROLE DA CORROSÃO

Atualmente as tecnologias de controle da corrosão incluem revestimentos protetores, inibidores de corrosão, proteção catódica e anódica e resistência à corrosão através de diferentes metais e ligas.

2.2.1 Controle da corrosão usando revestimentos protetores

Revestimentos protetores frequentemente são usados para proteção de aços carbonos, que são facilmente corroídos, e é a maior estratégia de prevenção da corrosão, como indicado pelo fato de os custos de revestimentos protetores constituírem a maior porção do custo de prevenção da corrosão (89,5% do total dos custos de prevenção da corrosão).

Revestimentos químicos protetores incluem revestimentos orgânicos e revestimentos inorgânicos. Quando o uso do aço carbono não é permitido sob certas condições, e revestimentos químicos protetores não são efetivos ou estão sujeitos a rigorosos orçamentos, ligas resistentes à corrosão como o aço inox, liga de níquel e liga de titânio tornam-se uma escolha. Revestimentos químicos embora sejam de uso comum na proteção dos metais da corrosão, são frequentemente sujeitos a degradação microbiana (atividades fisiológicas de certos micro-organismos colonizados em revestimentos poliméricos, fazem estes revestimentos mais acessíveis aos micro-organismos os utilizarem como fonte de nutrientes) e então perdem o poder de proteção contra a corrosão, ressaltando-se que os produtos da biodegradação são frequentemente mais corrosivos para os metais que o ataque de biofilmes (KOPTEVA; ZANINA; KOZLOVA, 2004).

Atualmente, muitos revestimentos químicos protetores contêm biocidas e são considerados perigosos ao meio ambiente, esforços vem sendo tomados tentando desenvolver agentes ecológicos. Devido às restrições ambientais na aplicação de revestimentos químicos, muitos pesquisadores recorrem aos polímeros como os polissacarídeos. Quitosana, um polissacarídeo linear natural, quando foi enxertada e ligada transversalmente ao poli (ácido itacônico) foi capaz de diminuir a condutividade iônica no alumínio (que é favorável para reduzir a corrosão), prevenindo partículas corrosivas de penetrar nos poros do material revestido (ZUO, 2007).

2.2.2 Controle da corrosão usando proteção catódica

A proteção catódica usa corrente aplicada ou anodos de sacrifício para causar polarização catódica, formando filme protetor na superfície do catodo. O mecanismo de interação entre a polarização catódica e a atividade do biofilme ainda não está completamente esclarecido. A proteção catódica não afeta o ataque das bactérias, entretanto apresenta impactos na atividade do metabolismo bacteriano. Porém, segundo Guezennec (1994), a proteção catódica pode facilitar a corrosão por bactérias, por exemplo, a aplicação da proteção catódica na presença das BRS, ou *Vibrio natriegens* aumentou a demanda da corrente catódica, tornando a proteção contra a corrosão menos eficaz. Devido a esta razão, a utilização desta técnica tem que ser muito cuidadosa e exige uma análise exaustiva dos fatores biológicos e químicos envolvidos em todo o sistema.

2.2.3 Controle da corrosão usando inibidores de corrosão

Os inibidores de corrosão são agentes químicos que podem prevenir a corrosão quando aplicados em pequenas quantidades e estão sendo usados largamente em diversos sistemas industriais (ZUO, 2007).

Os inibidores de corrosão agem diminuindo a velocidade do processo de corrosão de uma das duas reações, anódica ou catódica, e/ou pela produção de um filme estável e uniforme, aumentando a resistência elétrica no circuito (VIDELA, 2003). Os inibidores de corrosão podem atuar segundo suas propriedades oxidantes, induzindo a formação de uma mistura de óxidos protetores na superfície do metal (cromatos, nitratos, e molibdatos); segundo compostos não oxidantes (carbonatos, silicatos e fosfatos) que formam filmes protetores, ou produzindo filmes que se adsorvam fortemente sobre a superfície a ser protegida, de modo a inibir a dissolução metálica e a reação de redução (exemplo, aminas orgânicas, benzoatos) (FONTANA, 1986).

Segundo Koch et al. (2001), entre 1982 a 1998 a aplicação dos inibidores de corrosão nos EUA obteve um crescimento significativo, dobrando seu consumo. Embora inibidores da corrosão sejam largamente utilizados, alguns destes produtos químicos estão sujeitos a limitações ambientais como é o caso do cromato, que é um agente cancerígeno em seres humanos (DE SARAVIA; GUIAMET; VIDELA 1999).

2.2.4 Controle da biocorrosão através de tratamento com biocidas

O tratamento com biocidas é o método mais comumente usado para controle da biocorrosão. Os biocidas consistem em compostos (ou misturas de compostos) capazes de matar os micro-organismos ou eliminar o crescimento microbiológico. Estes compostos normalmente incluem oxidantes inorgânicos (cloro, bromo ozônio e peróxido de hidrogênio) ou não oxidantes e orgânicos (isotiazolinas, compostos de amônio quaternário, aldeídos como o glutaraldeído e a acroleína, THPS (sulfato de tetrakis (hidroximetil) fosfônio), entre outros) (VIDELA; HERRERA, 2005).

Pode-se definir uma substância antimicrobiana como sendo uma substância que exerce um efeito adverso na viabilidade (microbicida) ou no crescimento e reprodução (microbioestático) de micro-organismos. Em determinadas ocasiões a concentração da substância química antimicrobiana determina a natureza da ação: se a concentração for baixa para as características do sistema onde é aplicado, então o efeito é de caráter bioestático; se a concentração for suficientemente elevada o agente atuará na estrutura vital das células e a sua ação classifica-se como biocida (PEREIRA, 2001).

Embora tratamentos com biocidas sejam muito usados para diminuição dos problemas de biocorrosão em tubos de aço, os resultados estão longe de serem satisfatórios. Isto acontece porque os biocidas são menos eficazes com micro-organismos sésseis, do que com micro-organismos planctônicos, devido à resistência a entrada dos agentes antimicrobianos dentro do biofilme (FURTADO, 2007). Vários motivos possíveis podem explicar este aumento da resistência: o lento crescimento das bactérias no interior dos biofilmes, ficando menos sensíveis a atividade antibiótica; células do biofilme possuem paredes de proteínas diferentes em comparação com as células planctônicas, fazendo com que alguns antibióticos percam seus alvos. Além disso, algumas outras características fisiológicas, tais como heterogeneidade espacial das populações de biofilme e as respostas ao stress do ambiente, contribuem para essa resistência aos agentes antimicrobianos. Uma hipótese anteriormente prevalente é a de que a barreira de transporte formada pela matriz do biofilme atrasava a penetração dos agentes antimicrobianos, o que não está completamente correta, uma vez que foi observado que alguns antibióticos penetraram facilmente no biofilme. Devido à natureza das células do biofilme ser mais resistentes ao tratamento com biocida, uma maior

concentração destes é utilizada para compensar o aumento da resistência contra o tratamento (ZUO, 2007).

Franklin et al. (1991) avaliaram a eficácia dos biocidas cloro e cloro/bromo (NaOCl ou NaOCl/Nabr), para reduzir o número de células de um consórcio de biofilme isolado de tubos de aço com falha, incluindo BRS, e suas atividades metabólicas em aço carbono. Eles verificaram que tratamentos com doses baixas dos biocidas de halogênio não foram capazes de reduzir efetivamente o número de células, enquanto que uma dose elevada do tratamento aumentou as taxas de corrosão; tornando evidente que este tipo de procedimento não é o ideal.

Os biocidas podem ser usados junto com a proteção catódica para prevenir a biocorrosão; no entanto, a utilização de biocidas e as técnicas de proteção catódica são muito caras para a indústria (ZUO, 2007).

Em sistemas industriais, os processos de controle devem incluir, como primeira medida, o conhecimento e controle efetivo dos micro-organismos presentes nos circuitos de água, para retardar a deposição destes nas superfícies. Diante disto, as estratégias devem ser traçadas no sentido de:

- 1) Evitar ou retardar a formação de biofilmes;
- 2) Remover total ou parcialmente os biofilmes estabelecidos.

Para a concretização destes dois propósitos, as estratégias podem englobar métodos físicos, químicos e processuais. A opção por um método em detrimento de outro deve ter sempre por base dados gerados a partir de testes com biofilmes (LE CHEVALLIER, 1990).

Quando as medidas técnicas preventivas e os métodos físicos não são suficientes para evitar a acumulação de biofilme e/ou às consequências da sua existência, recorrem-se geralmente à aplicação de substâncias químicas com propriedades antimicrobianas, propriedades tensoativas e/ou dispersantes (PEREIRA, 2001; DAGBERT et al., 2006; MEYLHEUC; RENAULT; BELLON-FONTAINE, 2006).

Os métodos químicos também incluem a aplicação de substâncias com capacidade de remoção da massa do biofilme. Estas são geralmente baseadas em produtos com propriedades dispersantes, quelantes, tensoativas, entre outras (Tabela 3), cujos mecanismos de ação passam essencialmente pela fragilização da matriz polimérica dos biofilmes, pelo

enfraquecimento das interações biofilme-superfície de adesão e pela dispersão de depósitos biológicos ou pela prevenção da formação de biofilmes. Ao dispersarem as populações e/ou as substâncias poliméricas incorporadas no biofilme para o seio da fase líquida, estas substâncias favorecem o processo de controle de biofilmes, pois tornam os micro-organismos mais sujeitos à ação dos agentes antimicrobianos (BOTT, 1995).

Tabela 3 – Agentes químicos mais comuns.

Agente	Modo de ação
Sequestrante/ Quelante	Formação de complexos químicos com depósitos, de forma a mantê-los em solução ou suspensão, inibindo ou mesmo reduzindo a precipitação de componentes formadores de fouling.
Dispersante	Dispersão das células e de outras partículas coloidais de maneira a que permaneçam em suspensão e não ocorra a sua deposição nas superfícies.
Tensoativo/ Detergente	Redução da tensão superficial da água
Biocida	Eliminação dos micro-organismos; inviabilização da capacidade de adesão dos micro-organismos às superfícies.
Bioestático	Inibição da reprodução dos micro-organismos; redução da atividade dos micro-organismos (inibição metabólica).

A viabilidade de um agente químico depende da sua capacidade de inativar os micro-organismos constituídos nos biofilmes e, sobretudo da sua capacidade de removê-lo, em parte ou totalmente, da superfície onde se estabeleceu (CHARACKLIS; MARSHALL, 1990).

Segundo Videla (2003) a desinfecção de um sistema pelo uso de biocidas deve obedecer três funções: bactericida, fungicida e algicida. Determinado composto químico pode ser bactericida, mas não fungicida ou algicida. Pode atuar também de formas diferentes em um mesmo grupo de bactérias ou fungos.

De acordo com Rossmore (1995), a seleção do biocida mais adequado para um determinado sistema industrial deve ser baseada em estudos laboratoriais prévios, que constituirão a primeira etapa do processo, e que devem sempre ter as seguintes considerações:

- ✓ o biocida deve ser ativo contra uma série de micro-organismos;
- ✓ deve apresentar uma grande toxicidade para os micro-organismos alvo, em pequenas concentrações, e toxicidade baixa para as restantes formas de vida;

- ✓ biodegradável, a concentração residual no líquido deverá torna-se inofensiva ao fim de algum tempo em consequência da atividade biológica nativa;
- ✓ não corrosivo para os materiais de construção dos equipamentos;
- ✓ a eficiência do biocida não deve ser prejudicada pela presença de materiais orgânicos e/ou inorgânicos no sistema;
- ✓ compatibilidade com outros aditivos;
- ✓ o custo do tratamento, isto é, o custo do biocida com os custos associados à sua aplicação;
- ✓ segurança do ponto de vista da saúde, do manuseamento e armazenamento;
- ✓ estabilidade principalmente no que respeita a alterações de pH e temperatura;
- ✓ limitações e restrições ambientais, impacto ambiental, efeitos toxicológicos.

Será difícil que o mesmo biocida cumpra todas as exigências acima descritas, pelo que a escolha final de um biocida em detrimento de outro será sempre uma solução para uma determinada situação. Terá também que se ter em conta as características químicas e físicas do processo industrial bem como o tipo e a concentração dos micro-organismos a serem tratados. A Tabela 4 apresenta as propriedades e concentrações usuais dos principais biocidas empregados em sistemas de águas industriais.

Tabela 4 - Propriedades e concentrações usuais dos biocidas empregados em sistemas de águas industriais.

Biocidas	Propriedades/concentrações usuais
Cloro	Efetivo contra bactérias e algas; oxidante; depende do pH; 0,1-0,2 ppm (contínuo).
Dióxido de cloro	Efetivo contra bactérias; menos efetivo sobre algas e fungos; oxidante; não depende do pH; 0,1-1,0 ppm.
Bromo	Efetivo contra bactérias e algas; oxidante; amplo intervalo de pH; 0,05-0,1 ppm (contínuo).
Ozônio	Efetivo contra bactérias e biofilmes; oxidante; depende do pH; 0,2-0,5 ppm.
Metileno-bistiocionato	Efetivo contra bactérias; não-oxidante; hidrolisa acima de pH 8,0; 1,5-8,0 ppm.
Isotiazolinas	Efetivo contra bactérias algas e biofilmes; não-oxidante; não depende do pH; 0,9-10,0 ppm.
Quats	Efetivo contra bactérias e algas; não-oxidante; tem ação tensoativa; 8,0-35,0 ppm.
Glutaraldeído	Efetivo contra bactérias, algas, fungos e biofilmes; não-oxidante; amplo intervalo de pH; 10,0-70,0 ppm.
THPS	Efetivo contra bactérias, algas, fungos; baixa toxicidade ambiental; ação específica sobre as BRS; 10,0-50,0 ppm (contínuo).

Segundo Lutey (1995), a eficiência de um biocida depende de variados fatores intrínsecos e ambientais, entre os quais se destacam:

- ✓ velocidade de escoamento do líquido, uma vez que esta interfere com a transferência de massa de biocida para os biofilmes, e com a tensão de corte junto à superfície do biofilme;
- ✓ tipo de biocida, a sua concentração efetiva e o tempo de contato;
- ✓ temperatura, pois alguns biocidas são sensíveis à temperatura, podendo mesmo estar relacionada com a sua decomposição;
- ✓ pH, pois alguns biocidas tornam-se instáveis em resposta a alterações do pH, enquanto outros têm valores ótimos de pH de funcionamento;
- ✓ tipo de micro-organismos presentes, o seu estado fisiológico, idade e qualidade do biofilme (denso e compacto ou aberto e pouco coeso);
- ✓ presença de matéria orgânica (que não os micro-organismos) e/ou inorgânicos em suspensão, pois estas partículas podem reagir com o biocida, tornando-o assim menos disponível para eliminar os micro-organismos;
- ✓ interferência com outras substâncias dissolvidas (cálcio, ferro, amônio, outras).

Como regra geral, quanto mais elevada for a temperatura do meio líquido, maior for o tempo de contato e mais altas forem as concentrações de biocida, melhor e maior será o grau de desinfecção (FLEMMING; SCHAULE 1996).

Mecanismo de ação dos biocidas

A ação de um biocida reativo aos micro-organismos envolve várias etapas. Dependendo do biocida, cada etapa pode resultar na potencialização ou redução da sua atividade. Segundo Gonçalves (2002) estas etapas são:

- ✓ difusão até a superfície da célula;
- ✓ interação e, possivelmente reação com os componentes das estruturas de superfícies;
- ✓ permeação através da parede celular;
- ✓ permeação através da membrana citoplasmática;

- ✓ difusão no citoplasma até o sítio “alvo”, onde haverá reação específica.

Os biocidas podem atuar sobre os micro-organismos de maneiras diferentes. Alguns modificam a permeabilidade da parede celular, alterando processos vitais que permitem a sua reprodução; outros reagem irreversivelmente com enzimas dos micro-organismos, interferindo nos seus metabolismos e provocando suas mortes (FAUST; ALY, 1998).

2.2.5 Controle da biocorrosão através de tratamento com biocida associado a um biodispersante

Cloro

O cloro e seus compostos são os biocidas mais utilizados na maioria das indústrias (siderúrgicas, metalúrgicas, centrais hidrelétricas, petrolíferas, celuloses, entre outras) por mostrarem-se extremamente eficazes na redução da contaminação microbiana em águas industriais. Outro efeito da cloração é a melhoria da qualidade da água, resultante da oxidação de amônia, íons de ferro (Fe II), manganês (Mn II), sulfeto e algumas substâncias orgânicas (RICHTER; AZEVEDO NETO, 1991; POHLING, 2009).

Segundo Richter e Azevedo Neto (1991), o cloro é o desinfetante mais largamente empregado na purificação da água porque:

- ✓ é facilmente disponível como gás, líquido ou sólido;
- ✓ é barato;
- ✓ é fácil de aplicar devido à sua alta solubilidade;
- ✓ deixa um residual em solução, de concentração facilmente determinável, que, não tem perigo ao homem, protege o sistema de distribuição;
- ✓ é capaz de destruir a maioria dos micro-organismos patogênicos;
- ✓ compatível com outros aditivos de tratamentos como dispersantes, inibidores de corrosão, entre outros (PEREIRA, 2001; PERES, 2008).

Ele apresenta restrições como a geração de subprodutos tóxicos ao corpo d'água (cloraminas) e também ser um composto oxidante, provocando a incidência de processos corrosivos nos sistemas industriais.

O cloro, tanto líquido como gasoso, na ausência da umidade, não ataca os metais ferrosos, daí porque pode ser armazenado com segurança em cilindros de aço. A umidade torna o cloro corrosivo aos metais (RICHTER; AZEVEDO NETO, 1991). Resistem à solução aquosa os seguintes materiais: PVC, polietileno, teflon, e alguns tipos de borracha.

Quando a água é clorada, ocorre em primeiro lugar, à oxidação da matéria orgânica, que é determinada pela “demanda de cloro”. Satisfeita esta demanda, o cloro ou hipoclorito reage com a amônia, resultando em cloraminas inorgânicas chamadas “cloro residual combinado”. Após essas reações, ocorre o excesso de cloro, chamado “cloro residual livre”.

O cloro residual total (CRT) é a soma das concentrações do cloro residual combinado (CRC) e do cloro residual livre (CRL).

As cloraminas do “cloro residual combinado” afetam de certa forma a vida aquática.

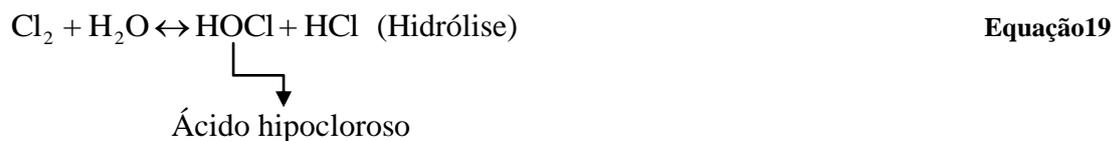
A formação de trihalometanos durante o processo de cloração ocorre devido às reações do cloro adicionado na presença de substâncias húmicas, naturalmente constatadas nos mananciais e provenientes da decomposição de materiais vegetais (madeira, folhas, entre outros). Essa formação se dá quando as condições da cloração permitem a presença de cloro residual livre.

Cloro residual livre + substâncias húmicas → trihalometanos + outros subprodutos.

No Brasil, em pesquisa realizada em São Paulo pela Companhia de Saneamento Básico (SABESP), no período de 1985-1988, chegou-se à conclusão de que dos dez possíveis compostos que podem se formar durante a cloração na presença de halogênios (Br^- , I^- e Cl^-) e substâncias orgânicas, apenas quatro ocorrem de modo significativo: 1. triclorometano (clorofórmio), TCM; 2. bromodiclorometano, BDCM; 3. dibromoclorometano, DBCM; 4. tribromometano, TBM (POHLING, 2009).

Reações dos principais derivados de cloro na água

O cloro livre em água forma o ácido hipocloroso e o ácido clorídrico:



Já o hipoclorito de sódio, ao se dissolver na água, forma ácido hipocloroso e hidróxido de sódio, e quando utilizado tem a tendência de aumentar o valor de pH na água, conforme a reação seguinte:



O ácido hipocloroso formado nas reações é um ácido fraco, e a espécie ativa, se dissocia em função do pH:



O ácido hipocloroso (HClO) formado quando o cloro livre é adicionado à água é responsável pela ação antimicrobiana do cloro e seus compostos (PELCZAR; CHAN; KRIEG, 1996).

A eficiência do processo de cloração é extremamente dependente do pH, o que restringe a operação a valores menores do que 8,5, como se pode observar pelo gráfico da Figura 4.

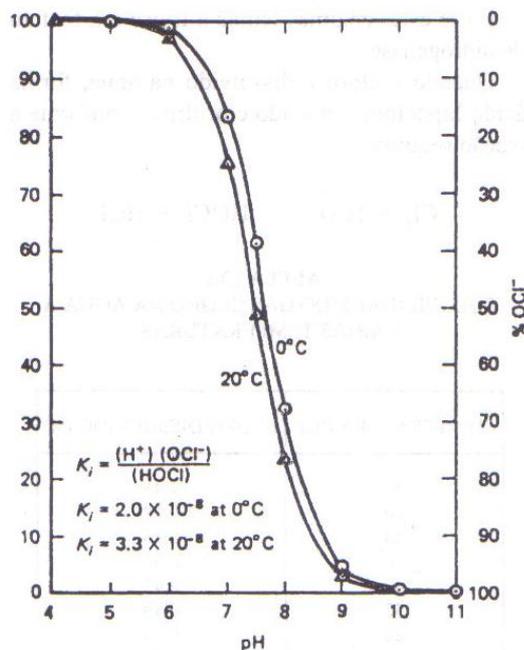


Figura 4 - Dissociação do ácido hipocloroso contra pH.
Fonte: Dantas, 1988.

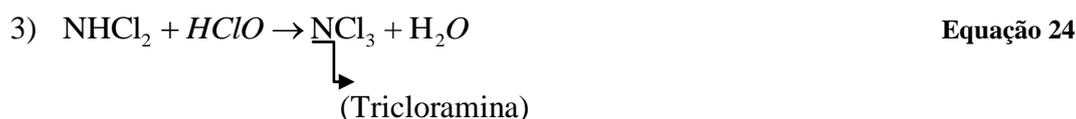
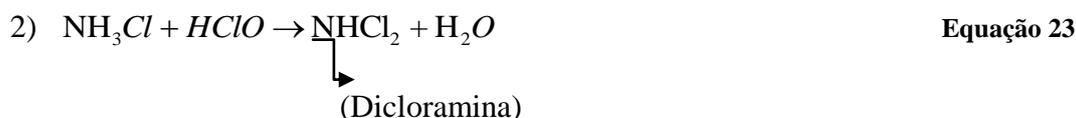
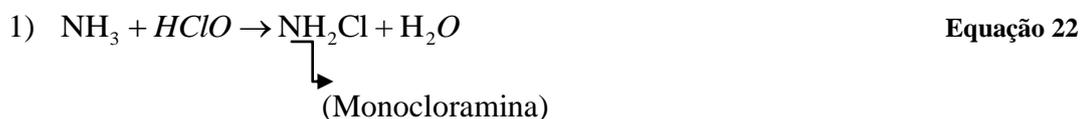
Em pH 7,5, as concentrações de ácido hipocloroso e seu íon são iguais. Em pH mais alcalino, o equilíbrio se desloca a favor do íon e, em pH 9,5 todo o cloro se encontra como íon hipocloroso, de baixa ação biocida. Devido a esse equilíbrio sensível à variação do pH, o intervalo de 6,5 a 7,5 é considerado como ideal para a ação biocida do cloro, já que valores menores de pH poderiam acelerar a corrosão (VIDELA 2003).

O ácido hipocloroso tem uma característica polar, porquanto sua fórmula, tal como a da água, não é simétrica. A polaridade do ácido hipocloroso faz com que ele seja o mais utilizado entre os agentes oxidantes, devido à grande facilidade em penetrar na membrana celular e inativar as enzimas, por reação de oxidação com o seu grupo sulfidril (DANTAS, 1988). O cloro também pode combinar diretamente com proteínas celulares e destruir as suas atividades biológicas (PELCZAR; CHAN; KRIEG, 1996).

A pouca eficiência do íon hipoclorito, OCl^- , se deve a sua carga elétrica negativa, igual à carga elétrica da membrana citoplasmática. Como cargas elétricas iguais se repelem, o íon hipoclorito não atravessa esta membrana protetora (DANTAS, 1988).

Reações do cloro na presença de amônia

A amônia, comumente presente em águas naturais, reage com ácido hipocloroso (HClO) ou com o íon hipoclorito, formando monocloramina, dicloramina e tricloramina, dependendo do pH e da temperatura.

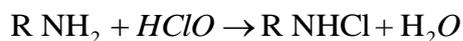


Após todo nitrogênio em forma de amônio ser oxidado, e continuando a adição de cloro, ocorrerá a oxidação dos compostos a nitrogênio elementar, com as cloraminas reagindo entre si, também para o nitrogênio elementar.



Quando a adição de cloro chega a converter todo o cloro combinado em nitrogênio, obtém-se o chamado “break-point”, ou ponto de quebra. Adições posteriores de cloro forneceram um resíduo de cloro livre, como ácido hipocloroso (HClO) ou íon de hipoclorito.

As reações do cloro com compostos orgânicos nitrogenados, como aminoácidos, proteínas, amidas, entre outros, mostram as mesmas características das reações como amônia.



Equação 28

\downarrow
 R é radical orgânico

O cloro livre reage, rapidamente, com esses tipos de compostos, formando cloraminas orgânicas não germicidas. A demanda, ou consumo de cloro, até que se obtenha o cloro livre varia de acordo com:

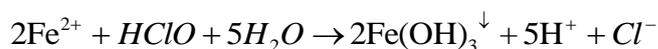
- ✓ tempo de contato;
- ✓ pH;
- ✓ temperatura

Reações do cloro com impurezas ou poluentes

Íons como ferro, manganês, nitrito e sulfeto.

1. O ferro ocorre, em muitos casos, na forma de $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ dissolvido e, na presença de cloro, é oxidado para hidróxido de ferro férrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que é insolúvel na água e precipita.

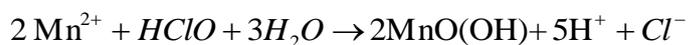
Oxidação de Fe^{2+} :



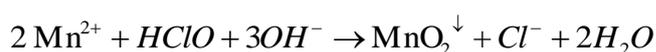
Equação 29

2. O manganês (Mn^{2+}), na presença de cloro é oxidado para Mn^{3+} e/ou Mn^{4+} , que na forma de óxido de manganês precipita.

Há duas possíveis reações:



Equação 30



Equação 31

3. Oxidação de NO_2 :4. Oxidação de HS^- 5. Oxidação de HSO_3^- 

O cloro é um oxidante forte, que reage com impurezas inorgânicas e orgânicas presentes nas águas naturais. Com impurezas inorgânicas, imediatamente e estequiometricamente, enquanto que as reações com compostos orgânicos não são absolutamente estequiométricas, sendo seu tempo determinada pela forma de cloro oferecida (POHLING, 2009).

Métodos de cloração

De acordo com Richter e Azevedo Neto (1991), a desinfecção pode ser realizada por um dos três métodos: cloração simples, cloração ao “break-point” e amônia-cloração.

A cloração simples constitui o processo mais elementar e de uso mais generalizado de desinfecção pelo cloro. Com a cloração simples não há a preocupação de satisfazer a demanda de cloro na água, bastando à aplicação de uma dosagem tal que, ao fim de um determinado tempo de contato, o cloro residual livre mantenha entre 0,1 e 0,2 mg/L, considerado suficiente, na prática, para águas não muito poluídas.

Em casos de águas muito poluídas, nas quais a cloração simples seria ineficaz, uma vez que o cloro residual seria rapidamente consumido, é aconselhável o método de cloração ao “break-point”. As dosagens de cloro, nesse caso, são naturalmente muito variáveis com as características da água, principalmente no que se refere ao seu conteúdo em amônia e outros compostos nitrogenados responsáveis pelo “break-point”.

Na amônia-cloração, aplica-se à água amônia e cloro com a finalidade de serem produzidas cloraminas que proporcionam residuais de cloro combinado mais estáveis do que o cloro livre. Esse método pode ser utilizado com vantagens, quando se pretende manter um residual de cloro na rede de distribuição para prevenir a ocorrência de possíveis contaminações, ou impedir o crescimento de ferro-bactérias e bactérias produtoras de exopolissacarídeos no interior dos tubos (RICHTER; AZEVEDO NETO, 1991). Nesse caso, a aplicação de cloro é feita antes da amônia.

Dosagens de cloro

Tratamentos contínuos com cloro, em concentrações de 0,1 a 2 mg/L são freqüentes, assim como tratamentos periódicos, em concentrações entre 0,5 a 1,0 mg/L. O cloro é um excelente algicida e bacterida, apesar de existir referências que a concentração efetiva do cloro diminui consideravelmente quando este penetra nos biofilmes bacterianos. Medidas com microeletrodos específicos permitiram determinar que a concentração de cloro dentro do biofilme é 20% daquela presente na solução em contato (VIDELA 2003).

Devido a sua instabilidade e alta reatividade, o hipoclorito de sódio possui um tempo de residência que compromete a sua eficiência com as bactérias sésseis. Devido a esta limitação o mercado de inibidores tem estudado formas de estabilizá-lo, sendo uma delas a adição de estabilizantes/dispersantes. Com os estabilizantes, a reatividade do oxidante com a matéria orgânica diminui, mantendo-se na água o suficiente para penetrar no biofilme e remover também as algas (MATTEA; SANTOS; CAMPOS; FURTADO, 2007).

Biodispersante

São os dispersantes produzidos por micro-organismos, e fundamentais em programas de controle da formação de biofilmes (CLOETE; JACOBS; BROZEL, 1998). Um efetivo biodispersante deve dispersar as populações microbianas em suspensão, tornando-as mais sujeitas à ação dos biocidas. Os biodispersantes também devem apresentar a capacidade de fragilizar as interações da matriz polimérica bem como as interações entre o biofilme e o

material de suporte (FLEMMING; GRIEBE; SCHAULE, 1996). Além disso, os biodispersantes ajudam na penetração dos biocidas nos depósitos orgânicos, facilitando a sua remoção pela turbulência da água circulante. Como os biodispersantes não eliminam os micro-organismos nem inibem o seu crescimento, o uso de biocidas pode continuar sendo necessário, só que em concentrações bem inferiores. A combinação de biocidas e biodispersantes é uma estratégia mais eficiente para o controle dos biofilmes do que a aplicação separadamente de um dos dois agentes químicos (PEREIRA, 2001).

Goma Xantana

A goma xantana é um dos mais importantes biopolímeros comerciais obtidos por fermentação através da bactéria *Xanthomonas campestris pv. campestris*. O seu êxito no mercado deve-se, sem dúvida, às suas características reológicas e de estabilidade, sendo empregada nas indústrias de alimentos, petrolífera e petroquímica, agroquímica e farmacêutica (WHISTLER; BeMILLER, 1993). A sua estrutura ramificada e seu alto peso molecular conferem a xantana uma alta viscosidade, mesmo em baixas concentrações. Em relação às propriedades reológicas, as soluções de xantana mostram um comportamento pseudoplástico, ou seja, a viscosidade diminui com o aumento da deformação do fluido. A viscosidade das soluções praticamente não se altera com a temperatura entre 4 e 93 °C, com o pH entre 1 e 13 e com forças iônicas equivalentes a concentrações de cloreto de sódio entre 0,05 e 1%. Existe plena compatibilidade com uma grande variedade de insumos utilizados industrialmente, como metais, ácidos, sais agentes redutores, outros texturizantes, solventes, enzimas, surfactantes e conservantes (LIMA, 2001).

Como resultado dessas propriedades, a goma xantana é um ótimo agente de suspensão, estabilizante, espessante e emulsificante, sendo largamente utilizada em diversos tipos de indústrias como têxtil, cerâmica, agrícola, alimentos, cosmético-farmacêutico, petrolífera, entre outras. Soluções a base de goma xantana têm sido usadas, com sucesso, em diversas operações nessas indústrias, devido à sua extrema plasticidade, resistência à degradação em elevadas temperaturas e concentrações de sais. Essas características favorecem sua potencial aplicação em grande número de processos industriais, nos quais estão envolvidos o bombeamento e escoamento de fluidos (GARCÍA-OCHOA et al., 2000; FERNANDES SILVA et al., 2009).

2.3 CONTROLE DA CORROSÃO UTILIZANDO BIOFILMES PROTETORES

2.3.1 Biofilmes

Os biofilmes são tipicamente constituídos por água, micro-organismos, substâncias poliméricas extracelulares (EPS), partículas retidas e substâncias dissolvidas e adsorvidas. Desta constituição, a água possui a fração mais significativa da massa total do biofilme, podendo variar entre 70 a 95%. Os micro-organismos representam somente uma pequena parte da massa e do volume de um biofilme (menos de 10%), embora excretem as substâncias poliméricas que representam a fração dominante da matéria orgânica seca do biofilme (entre 50 e 95%). A composição química das EPS é muito heterogênea e complexa, mas de uma maneira geral, são os polissacarídeos que predominam (65% do EPS) seguidos por proteínas, substâncias húmicas, ácidos nucleicos, glicoproteínas, fosfolípidos, entre outros (HORAN; ECCLES, 1986).

Células no biofilme demonstram modo de crescimento e características fisiológicas distintas (como significativa resistência a antibióticos, aumento na produção de exopolissacarídeos, alterações na morfologia celular, diferentes respostas a estímulos ambientais, entre outras) diferente das células planctônicas (ZUO, 2007).

Várias etapas estão envolvidas na formação do biofilme com o tempo (Figura 5). Na primeira etapa células orgânicas são adsorvidas à superfície, seguido por uma imobilização de células de micro-organismos planctônicos. Estes produzem os exopolissacarídeos consolidando o biofilme. Um biofilme maduro com estrutura tridimensional, contendo canais de água para transporte de nutrientes e resíduos é estabelecido. Na última etapa, à medida que a espessura do biofilme aumenta e supera a camada-limite de fluxo laminar, tem início o desprendimento das camadas mais externas. Estabelece-se então um processo de renovação do biofilme, que é dinâmico e depende da espessura do depósito, da velocidade de escoamento dos fluidos e da velocidade de crescimento dos micro-organismos, entre outros fatores (VIDELA, 2003; ZUO, 2007).

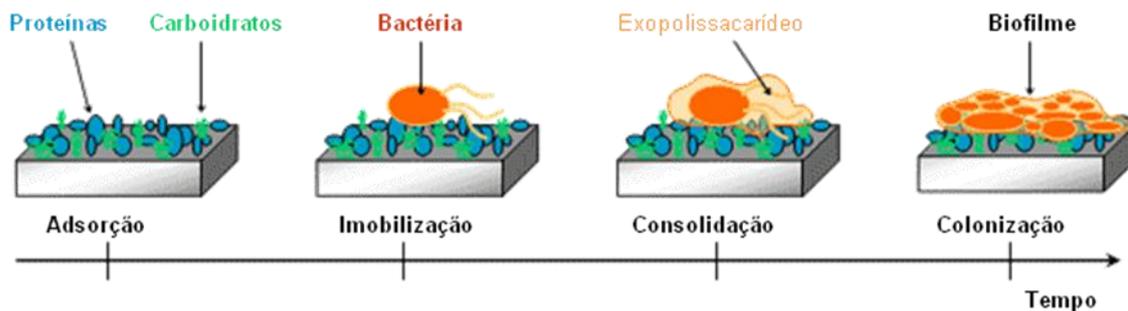


Figura 5 - Esquema de formação de um biofilme.

Biofilmes protetores

A formação de biofilmes bacterianos pode acelerar ou impedir a corrosão. O fator que promove a corrosão é a colonização das bactérias, de forma não uniforme no substrato metálico, que em presença da respiração aeróbica resulta na formação de células de aeração diferencial, com áreas mais “fechadas” abaixo das colônias (maior atividade respiratória e uma menor concentração de oxigênio) se tornando anódica; e áreas mais “abertas” na parte externa das colônias (menor atividade respiratória e maior concentração de oxigênio) se tornando catódica; assim promovendo a corrosão. Por outro lado, a matriz de biofilme constitui uma barreira de transportes, o que pode impedir a penetração de agentes corrosivos (tais como oxigênio, cloreto, etc) e diminuir seu contato com a superfície metálica, reduzindo assim a corrosão (ZUO, 2007).

A formação de produtos de corrosão resulta em uma camada passiva que diminui o processo de corrosão. Segundo Videla (2003), as BRS podem tornar-se protetoras em pH adequado, formando uma camada passiva protetora de sulfeto, enquanto uma bactéria não agressiva pode tornar-se corrosiva, sob certas condições, destruindo a camada passiva. As interações entre o biofilme e a camada passiva do substrato metálico causam impacto no processo de corrosão; dependem da natureza do metal e os tipos de atividade microbiana.

Videla e Characklis (1992) relataram que, apesar de possuir referências não corrosivas superficiais, o aço inox sofre ataque por pites, resultado da aeração diferencial através da respiração microbiana. Superfícies corrosivas como as de aço carbono estão sujeitas a ataques por agentes corrosivos através da degradação microbiana da película passiva inorgânica.

Lopes et al. (2006) constataram que elementos metálicos em aço inoxidável alteraram o metabolismo das BRS facilitando a biocorrosão. Este tipo de pesquisa ajuda a esclarecer as

interações mútuas entre biofilmes e os substratos metálicos, orientando estudos na direção da influência do biofilme no metal, por exemplo, acelerando ou inibindo a corrosão.

Mecanismos de inibição microbiana da corrosão incluem: (I) remoção de agentes catódicos corrosivos através da atividade bacteriana (tal como a retirada de oxigênio sob condições aeróbicas, Figura 6a); (II) inibição do crescimento das bactérias causadoras de corrosão através de agentes antimicrobianos excretados por bactérias (Figura 6b); (III) formação de uma camada protetora sobre a superfície metálica, tais como óxidos metálicos ou filmes inibidores de corrosão excretados por biofilmes protetores (Figura 6c) (ZUO, 2007).

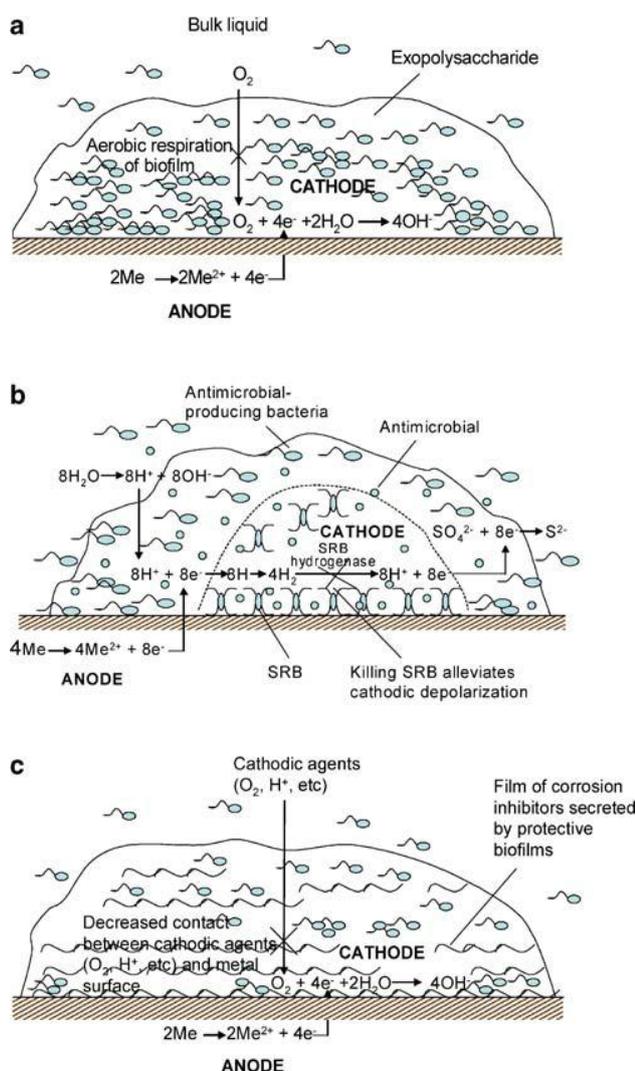


Figura 6 – Mecanismos representativos da inibição da corrosão empregando biofilmes bacterianos benéficos (a) respiração aeróbica do biofilme diminui concentração de oxigênio na superfície do metal (b) antimicrobianos gerados in situ por biofilmes (*Bacillus brevis*) eliminam bactérias causadoras de corrosão (SRB) (c) filme de inibidores de corrosão excretados por biofilmes protetores.

Fonte: Zuo, 2007.

2.3.2 Inibição da corrosão por biofilme através da remoção de agentes catódicos corrosivos

Potekhina et al. (1999) tentaram elucidar como a bactéria pode induzir ou inibir a corrosão. Eles informaram que bactérias formadoras de biofilmes inibem a corrosão sob condições aeróbicas através da remoção do oxigênio; bactérias quimiorganotróficas inibem a corrosão sob condições anaeróbicas, removendo produtos de corrosão e destruindo ambiente para as BRS; enquanto que micro-organismos anaeróbios que consomem hidrogênio, como as dissimilatórias BRS e as bactérias que reduzem o ferro (III), promovem corrosão, removendo hidrogênio molecular e resultando na despolarização catódica.

Jayaraman et al. (1997a) também observaram que a remoção de oxigênio poderia ser o principal motivo para a inibição da corrosão sob condições aeróbicas. Primeiro, eles encontraram que a formação de biofilme aeróbio pela bactéria *Pseudomonas fragi* e anaeróbia facultativa *E. coli DH5 α* foram capazes de proteger aço carbono SAE 1018 da corrosão em meio líquido complexo, sob condições de cultura em batelada. Através das medidas de perda de massa, eles mostraram que bactérias formadoras de biofilme diminuía a taxa de corrosão em até dez vezes em comparação com um meio estéril controle. Em outro artigo, Jayaraman et al. (1997c), utilizando 15 diferentes culturas bacterianas formadoras de biofilmes puras (pertencentes a sete gêneros), em meios LB complexos e meio água do mar artificial VNSS, mostraram que a inibição da corrosão por bactérias formadoras de biofilme foi um fenômeno geral e da natureza dos biofilmes (bom biofilme formado ou pobre biofilme formado) que determinou o grau de inibição da corrosão. Ao utilizar microscopia a laser de varredura confocal para analisar características do biofilme, ficou demonstrado que com o aumento da profundidade do biofilme há uma maior redução da corrosão provocada (JAYARAMAN; SUN; WOOD, 1998). Eles também descobriram, utilizando antibióticos para matar células do biofilme, que células mortas do biofilme não possuíam capacidade para inibição da corrosão; usando o mesmo meio, também foi demonstrado que a inibição da corrosão não foi devido aos metabólitos celulares secretados durante o crescimento bacteriano. Além disso, eles encontraram que a bactéria *Streptomyces lividans* TK24, que não forma biofilme, não mostrou qualquer habilidade na inibição da corrosão. Baseado nestes resultados, eles concluíram que a inibição da corrosão foi devido a células do biofilme vivas.

Esta inibição da corrosão também foi observada em outros metais importantes no processo industrial, como o cobre e o alumínio. Ambos os Micro-organismos, *Pseudomonas fragi* e *Bacillus brevis* 18, foram capazes de proteger o cobre e o alumínio em meio modificado Baar's em operação contínua (JAYARAMAN et al., 1999a).

Embora parecesse que biofilmes vivos eram necessários na inibição da corrosão, não ficou claro o que causou decréscimo nas atividades fisiológicas da corrosão. Para esclarecer esta questão, Jayaraman et al. (1997b) realizaram amplo estudo, para depois investigar se a inibição da corrosão por biofilmes aeróbicos era devido ao consumo de oxigênio por células do biofilme vivo. Usando determinação da perda de massa e espectroscopia impedância eletroquímica (SIE), uma técnica de monitoramento da corrosão não-destrutiva, descobriram que em diferentes meios de culturas (LB, VNSS, e meio modificado de Baar's), ambos *P. fragi* e *E. coli* DH5a diminuíram as taxas de corrosão do aço carbono SAE 1018 por 3 a 6 vezes em condições de batelada, e 4 a 40 vezes em condições contínuas, comparado com controle estéril (livre de biofilme). Como as diminuições das taxas de corrosão, foram comparáveis as que ocorreram em meios estéreis sem oxigênio, ou na presença de crescimento anaeróbicos de *E. coli* DH5a, foi concluído que a inibição da corrosão por biofilmes aeróbicos é realizada através da remoção de oxigênio. No entanto, como o crescimento do biofilme, aerobicamente ou anaerobicamente, decresceu a taxa de corrosão de uma maior medida que um meio estéril anaeróbico, conforme demonstrado no artigo citado, não é muito convincente atribuir completamente a capacidade do biofilme em inibir a corrosão com a ausência de oxigênio somente e, por isso, outras atividades metabólicas bacterianas devem desempenhar certas funções nesta inibição (ISMAIL, 2002).

2.3.3 Inibição da CIM por biofilmes excretadores de antimicrobianos

Em campo, um consórcio de bactérias aeróbicas e anaeróbicas está geralmente presente, pelo que é necessário para um biofilme protetivo aeróbico, não só reduzir a concentração de oxigênio (reduzir a reação catódica), mas também inibir o crescimento das bactérias causadoras de corrosão, como as BRS, que despolariza o catodo e estimulam a corrosão localizada. Para este fim, os biofilmes que excretam antimicrobianos são bons candidatos, pois o tratamento tradicional com biocida não é eficiente para as bactérias sésseis. Os

biofilmes podem excretar antimicrobianos naturalmente ou através de manipulações genéticas.

Jayaraman et al. (1999b) manipularam geneticamente biofilmes de *Bacillus subtilis* excretadores dos antimicrobianos “indolicidin”, “bactenecin”, e “probactenecin” e constataram que estes biofilmes foram capazes de inibir as corrosões causadas por (BRS) (*Desulfovibrio vulgaris* e *D. gigas*) e reduzir significativamente as taxas de corrosão em condições de culturas contínuas. Este é o primeiro relato de uma aplicação *in situ* de beneficiários da engenharia genética de biofilmes antimicrobianos na inibição da corrosão. Esta estratégia tem a vantagem da produção de antimicrobianos no interior do biofilme, contornando assim as possíveis barreiras de transportes, encontradas por tratamentos biocidas, causadas por a matriz biofilme. Os autores também afirmaram que outra vantagem são as substâncias exopoliméricas que formam a matriz biofilme; estas podem ajudar a manter relativamente mais elevadas as concentrações antimicrobianas locais, impedindo a difusão em massa nos fluidos.

Em outro trabalho o antimicrobiano peptídeo gramicidina S, excretado naturalmente por biofilmes formados por *B. brevis*, também inibiu a colonização das BRS, resultando na redução da corrosão do aço carbono e do aço inoxidável (JAYARAMAN, 1999c).

É importante considerar que antibióticos, como a ampicilina, inibem o crescimento das BRS somente quando adicionados antes das suas colonizações, enquanto a gramicidina S, produzido de *B. brevis*, quando utilizada com as BRS foi capaz de inibir completamente o seu crescimento; sugerindo ser eficaz o controle da corrosão utilizando antimicrobianos gerados no interior dos biofilmes (ZUO, 2007).

O sucesso da inibição da corrosão através de biofilmes benéficos (quer produzindo agentes antimicrobianos ou não) mencionado acima gera uma nova abordagem denominada controle da corrosão utilizando biofilmes regenerativos (CCURB). Esta abordagem tem sido amplamente aplicada em vários metais, e provou ser, em geral, uma estratégia bem sucedida (ZUO, 2007).

2.3.4 Inibição microbiana da corrosão através de camadas protetoras

Camadas protetoras podem ser constituídas de óxidos passivos de produtos formados e produtos do biofilme ou, a matriz do biofilme em si. Chongdar et al. (2005) relataram que a bactéria *Pseudomonas cichorii* foi capaz de inibir a corrosão do aço leve, em um corrosivo tampão fosfato com solução salina básica (BSS). A análise da superfície do filme usando espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) revelou que a constituição de uma camada de fosfato/óxido de ferro e um complexo de substâncias exopoliméricas, EPS-ferro/EPS, na matriz biofilme contribuiu para a redução da corrosão.

Juzeliunas et al. (2006), isolaram *Bacillus mycoides* a partir de metais ao ar livre em estações na Lituânia. Eles investigaram o efeito da inibição da corrosão desta bactéria em alumínio, zinco e aço carbono, em dois anos de estudo com condições controladas (umidade e temperatura). Foi verificado que a bactéria desempenhou papéis diferentes, em diferentes metais, ou seja, ela acelerou a corrosão em zinco, inibiu a corrosão em alumínio, e não mostrou efeito sobre o aço carbono médio. Através da análise de medidas da difração de raios X (DRX), concluíram que a diminuição da espessura da camada interna de zinco, que é composta principalmente de óxido de zinco, é provavelmente a razão da aceleração da corrosão por *B. mycoides*, e o aumento da resistência na transferência de carga interna na camada de alumínio é provavelmente o motivo da inibição da corrosão pela mesma bactéria. No entanto, não é claro como as atividades fisiológicas desta bactéria contribuíram para as diferentes estruturas superficiais e comportamento eletroquímico de diferentes metais.

2.3.5 Inibição da corrosão com biofilmes secretores de inibidores da corrosão

Segundo Zuo (2007), inibidores da corrosão tradicionais têm desvantagens de serem perigosos para o ambiente, estando sujeitos à degradação microbiana e diluição no volume dos fluidos. Por isso é necessário o desenvolvimento de inibidores de corrosão ambientalmente seguros sem sacrificar uma alta eficiência. O sucesso do uso de biofilmes gerando antimicrobianos, para inibir o crescimento de BRS e reduzir a corrosão, inspirou uma nova idéia de usar biofilmes protetores para diminuição da corrosão geral por biofilmes excretores de inibidores da corrosão. Como inibidores devem estar em íntimo contato com a superfície do metal, para uma reação lenta da corrosão, os biofilmes são ideais para

“empregar” inibidores de corrosão, uma vez que são gerados dentro do biofilme e são adjacentes às superfícies metálicas.

A eficiência do poliaspartato ou γ -poliglutamato (natural ou geneticamente gerados) sobre a inibição da corrosão de alumínio ou latão foi investigada em diferentes meios (MANSFELD et al., 2002; ORNEK et al., 2002a, b, c). Ornek e colaboradores avaliaram o impacto de peptídeos aniônicos, natural ou utilizando a engenharia genética, excretado por biofilmes de *Bacillus*, na corrosão por pite de ligas de alumínio e em reatores contínuos (ORNEK et al., 2002a). Comparado a outro inibidor contra corrosão secretado de um biofilme controle de *B. subtilis*, a taxa de corrosão de uma liga de alumínio 2024 foi reduzida em 90% por γ -poliglutamato secretado por biofilme de *Bacillus licheniformis* em reatores contínuos. O composto puro, γ -poliglutamato, também mostrou a mesma habilidade na redução da corrosão.

2.3.6 Avanços no controle da corrosão utilizando biofilmes protetores

Estudos recentes sugerem que poucos trabalhos têm sido realizados utilizando biofilmes protetores em rede de água (a maioria dos experimentos foi realizada em laboratório). Zuo et al. (2004) realizaram um estudo para avaliar o impacto dos biofilmes produtores de antimicrobianos contra as BRS, em serviço de água industrial. Biorrosão tem sido identificada na usina nuclear *AmerGen Three Mile Island* (TMI), e os exames visuais dos tubos danificados em planta têm mostrado depósitos ou filmes espessos, viscosos e pretos. Vazamentos devido a pites são problemas comuns na região, e os organismos identificados são as bactérias redutoras de sulfato (BRS), bactérias oxidantes do enxofre, e as bactérias oxidantes do ferro. Em reatores contínuos, o biofilme protetor de gramicidina S produzido por *B. brevis*, diminuiu a taxa de corrosão do aço carbono de duas a dez vezes mais, quando comparadas com as taxas somente com as BRS naturais do processo da TMI. Imagens do reator e microscópio eletrônico de varredura (MEV) revelaram que com a gramicidina S, o ataque das BRS foi evitado pela proteção dos biofilmes. Este estudo contribui para o avanço da candidatura a estratégia de CCURB (controle da corrosão utilizando biofilmes regenerativos) para resolver problemas do mundo real.

É pouco provável que as superfícies metálicas sejam colonizadas por apenas uma bactéria causadora de corrosão, uma vez que diferentes espécies de micro-organismos crescem para formar biofilmes heterogêneos.

Rao et al. (2000) descreveram a prevalência de bactérias oxidantes do ferro e BRS no circuito de arrefecimento de um reator de teste nuclear, e como elas estavam envolvidas na corrosão do aço carbono neste sistema de arrefecimento. Suas observações revelaram que a taxa de corrosão do aço carbono atingiu um valor máximo quando o limite máximo da população das bactérias ferro-oxidantes apareceu nos cupons de aço. Daí, eles concluíram que é necessário desenvolver estratégias para o controle da corrosão causada por múltiplas concentrações de micro-organismos nos biofilmes.

Zuo e Wood (2004) relataram a aplicação de biofilme com *Bacillus* produtores de gramicidina-S sobre proteção da corrosão em aço leve, em presença de várias bactérias corrosivas. O estudo mostrou que a adição de *Leptothrix discophora* SP-6 (bactéria oxidante do ferro) aumentou a taxa de corrosão do aço médio, na presença das BRS (*D. orientis*), e uma possível explicação é que os precipitados de ferro (hidróxidos de ferro) armazenando nas bainhas desta bactéria formem uma membrana impermeável de oxigênio, criando um ambiente anaeróbio, que promove o crescimento das BRS, *D. orientis* (RAO et al., 2000). Entretanto, como as bainhas crescem espessas, a diferença de potencial entre a superfície do metal abaixo e fora do tubérculo aumenta, fazendo a superfície do metal abaixo das bainhas um anodo em relação à fase líquida exposta e mais aerada (HAMILTON, 1990); ambos os fenômenos aceleram a taxa de corrosão do metal (RAO et al., 2000). Os resultados experimentais mostraram claramente que a existência de múltiplas bactérias que causam a corrosão é sinérgica e contribui para uma corrosão muito mais grave nos metais, do que quando apenas uma única bactéria causadora de corrosão está presente. No entanto, quando ambas as bactérias que causaram a corrosão, foram mortas por gramicidina S produzidas *in situ* por biofilme de *B. brevis* 18-3, a membrana impermeável de oxigênio e a bainha anodo, não foram formadas; então a corrosão não foi acelerada e uma drástica redução dessa corrosão foi vista, quando comparado com o biofilme controle de *P. polymyxa* 10401, que é incapaz de impedir o crescimento de *D. orientis* e *L. discophora*.

2.4 INFLUÊNCIA DO TIPO DE ESCOAMENTO NA CORROSÃO MICROBIOLÓGICA

O fluido que está em contato com a interface biofilme/superfície metálica apresenta características hidrodinâmicas que afetam diretamente o desenvolvimento e a estabilidade do biofilme. Essas características são a velocidade de escoamento e a turbulência do fluxo de água, que interferem no processo de adesão das células, quantidade de nutrientes no meio circundante e desprendimento de micro-organismos (VIANA, 2009).

De acordo com Dantas (1988), três tipos de fluxos são encontrados nos sistemas de transporte de água:

- fluxo laminar ou estagnante, caracterizado por linhas paralelas e com perfil de velocidade parabólica, Figura 7.

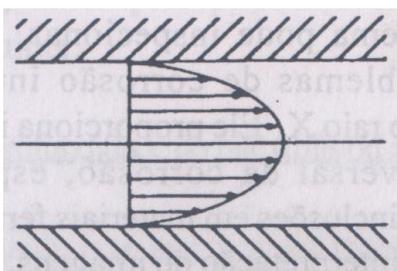


Figura 7 - Fluxo laminar.

- fluxo turbulento orientado com perfil de velocidade logarítmica, com largo gradiente na parede adjacente, Figura 8.

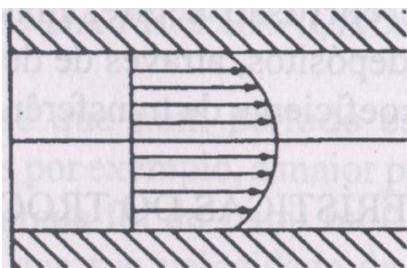


Figura 8 - Fluxo turbulento orientado.

- fluxo turbulento sem orientação em tubulação com expansão ou estrangulamento, mostrando reversão do fluxo, Figura 9.

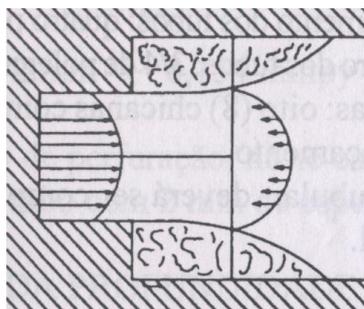


Figura 9 - Fluxo turbulento sem orientação.

Em um mesmo sistema, podem-se encontrar os três tipos de fluxo, o laminar em áreas de estagnação, o turbulento orientado com vetores paralelos na maior parte dos sistemas, e o fluxo turbulento com vetores de velocidade sem orientação, propício a deposições e incrustações.

O efeito da velocidade do fluxo da água tem sido estudado como fator capaz de influenciar nas deposições. Assim, elevada velocidade de fluxo, tanto pode reduzir a deposição, como em outras situações pode acelerá-la.

Hasson (1994) estudou o controle da precipitação do carbonato de cálcio em superfícies de transferência de calor, em fluxo turbulento, à temperatura inferior a 90°C. Dentro dos limites do número de Reynolds, na ordem de 13.000 a 42.000 e temperatura de película de 67-85°C. Ele observou que quanto maior este número, maior a taxa de deposição do carbonato de cálcio.

Segundo Dantas (1988) velocidades estagnantes, isto é, de fluxo laminar, também são propícias à deposição de sólidos em suspensão, dependendo do tamanho e do peso específico das suas partículas.

De um modo geral o acréscimo na velocidade de circulação aumenta a taxa de corrosão, porque pode remover películas de produtos de corrosão aderentes ao material que estavam retardando o processo (PANOSSIAN, 1993). O aumento de velocidade de circulação da água pode arrastar maior quantidade de oxigênio para as áreas catódicas, despolarizando a reação. Por outro lado, velocidades de escoamento muito baixas também causam problemas, pois podem levar à estagnação em curvas, e conseqüente corrosão sob depósitos e em frestas, com acumulação de resíduos e produtos de corrosão (JAMBO; FÓFANO 2008).

Jambo e Fófano (2008) lembram que além dos aspectos citados, velocidades muito elevadas podem predispor os materiais a um processo de deterioração denominado corrosão-erosão, que consiste na combinação do desgaste mecânico provocado pela erosão e ação eletroquímica da corrosão. O resultado final será um desgaste muito maior do que se apenas o processo corrosivo ou erosivo ocorresse isoladamente, devido à ação sinérgica dos fenômenos. O problema é comum em equipamentos que operam sob condições de turbulência, fluxo em duas fases, mudanças de direção, ou quando há partículas sólidas no líquido.

A velocidade de escoamento do fluido é fundamental na biocorrosão devido a interferir na taxa de transferência de massa, do seio do líquido para o biofilme, e também no desprendimento deste. Processos com velocidades de escoamentos baixas (fluxo laminar), a transferência de massa do líquido para o biofilme será insuficiente para uma formação coesa do biofilme formado. Porém, se as velocidades de escoamentos forem altas (fluxo turbulento) ocorrerá uma formação mais coesa e compacta do biofilme, mesmo havendo um maior desprendimento das camadas mais externas deste biofilme (CHARACKLIS, 1984; CRAVO JÚNIOR, 2004; VIANA, 2009).

Segundo Yu Liu e Tay (2002), em biorreatores a hidrodinâmica do fluido é fator efetivo para a formação, estrutura e estabilidade do biofilme formado. Altas velocidades de escoamento do fluido, resulta em um biofilme formado com estrutura forte e de composição heterogênea.

2.5 FLUIDO DE PROCESSO

2.5.1 Água do mar

A água, quimicamente pura, é constituída de moléculas com átomos de hidrogênio e oxigênio, que se apresentam associadas devido às ligações por ponte de hidrogênio. Todas as outras substâncias presentes, dissolvidas ou em suspensão, podem ser consideradas impurezas, como: sais, ácidos, bases e gases dissolvidos, materiais em suspensão e micro-

organismos. Já a água do mar é um meio complexo, constituído de solução de sais, matéria orgânica viva, *silt*, gases dissolvidos e matéria orgânica em decomposição (GENTIL, 2003).

A ação corrosiva da água do mar pode ser gerada inicialmente por sua salinidade, mas também não se restringe nessa ação isolada, pois incide sobre ela a ação conjunta desses diferentes constituintes.

De acordo com Gentil (2003), a salinidade da água do mar é praticamente constante em oceanos, mas pode variar em mares interiores. Os principais sais em água do mar de oceanos são os relacionados na Tabela 5.

Tabela 5- Concentrações de sais em água do mar.

SAL	%
NaCl	77,8
MgCl ₂	10,9
MgSO ₄	4,7
CaSO ₄	3,6
K ₂ SO ₄	2,5
CaCO ₃	0,3
MgBr ₂	0,2

As características físico-químicas e microbiológicas da água do mar permitem encontrar nesse meio vários tipos de corrosão, no que se refere à salinidade, temperatura, concentração de oxigênio e diversidade de espécies.

De acordo com Videla (2003), na água do mar, a dissolução metálica ocorre simultaneamente com a formação de *biofouling*. Portanto deverá existir uma interação ativa entre o processo de corrosão e o estabelecimento de biofilmes na interfase metal/solução. O comportamento de um metal em meio marinho dependerá então, em grande parte, da natureza e da intensidade dessa interação. A formação de *biofouling*, por sua vez, está condicionada pelo substrato metálico e pelas características da fase aquosa. Então, em um metal ativo como o aço carbono, a estrutura gelatinosa do biofilme, constituído principalmente por uma matriz de material polimérico extracelular (MPE), micro-organismos e água, aparece misturada com os produtos de corrosão que se formam simultaneamente com depósitos biológicos. Segundo este pesquisador os efeitos do *biofouling* na corrosão marinha de um metal podem ser opostos, conduzindo à aceleração ou à inibição do processo de corrosão.

2.6 TIPO DE MATERIAL

A seleção do material adequado em uma planta industrial ou equipamentos de processo frequentemente é um dos problemas mais difíceis com que se defronta o projetista. O problema geral consiste em selecionar e especificar um material que atenda com segurança às condições de serviço de uma determinada aplicação, com menor custo possível, levando-se em conta as propriedades mecânicas dos materiais, resistência à corrosão, facilidades de obtenção e de fabricação, vida útil esperada, entre outros.

Telles (2003) sugere a seguinte rotina para a seleção de materiais de um determinado serviço:

- ✓ relacionar e estudar a experiência prévia existente para o serviço em questão;
- ✓ estudar e analisar todos os fatores que possam influir na seleção do material;
- ✓ colocar esses fatores em ordem de importância;
- ✓ estabelecer as características que deva ter o material ideal;
- ✓ conhecer os materiais disponíveis e suas limitações físicas e de fabricação;
- ✓ realizar ensaios e testes, caso possível e necessário;
- ✓ comparar os materiais que possam satisfazer, otimizando o custo.

Os materiais metálicos são os mais importantes materiais para todas as classes de equipamentos de processo. E entre esses, o aço carbono é o material de maior uso, sendo empregado na construção da maioria dos equipamentos, ficando a utilização dos outros materiais restrita aos casos em que não é possível o emprego do aço carbono. A razão desse fato é que o aço carbono além de ser um material de boa soldabilidade, de fácil obtenção e encontrável sob todas as formas de apresentação, é o material metálico de menor preço em relação à sua resistência mecânica. Para mostrar a predominância do aço carbono, basta dizer que a produção desse material corresponde a mais de 90% da produção mundial somada de todos os materiais metálicos. Em uma refinaria de petróleo típica, a percentagem em peso de aço carbono, no total de equipamentos e tubulações, é de cerca de 95% (TELLES, 2003).

2.6.1 Aço carbono

Os aços são essencialmente ligas de ferro e carbono, com um teor máximo em carbono de 2% e mínimo de 0,008%; no entanto a maioria contém menos de 0,5% de carbono. O limite inferior de 0,008% corresponde à máxima solubilidade do carbono no ferro à temperatura ambiente e o limite superior de 2,0% é a máxima quantidade de carbono que se dissolve no ferro a 1130°C. É a liga metálica mais utilizada quando se busca uma relação custo/benefício atrativa, embora não seja muito resistente à corrosão (CHIAVERINI, 1971; CALLISTER, 2002).

Entretanto, é sabido que o aço carbono, sem adição de elementos de liga possui baixa resistência à corrosão, levando à formação de filmes de óxidos/hidróxidos ou sais pouco aderentes e com mínima capacidade de proteger a superfície contra o ataque dos meios corrosivos. Isto implica a necessidade de um processo ou de vários processos adicionais, como por exemplo, a aplicação de um revestimento ou pintura capaz de garantir uma proteção contra a corrosão no meio de emprego do material, ou ainda pela adição de inibidores de corrosão (BUENO, 2008).

Em aço carbono, os produtos de corrosão se formam rapidamente, alterando as condições da superfície. Os micro-organismos se fixam sobre os produtos de corrosão proporcionando uma baixa aderência do biofilme formado à superfície metálica, já que os produtos de corrosão se desprendem com facilidade (GENTIL, 2003).

2.7 PLANEJAMENTO FATORIAL E ANÁLISES DE EXPERIMENTOS

O planejamento de experimentos (Design of Experiments, DOE) é uma ferramenta útil para definir que variáveis de entrada ou fatores têm maiores influencia nas variáveis de respostas de um sistema, ou processo de interesse. É uma técnica de grande importância na área da pesquisa, pois seu emprego permite encontrar resultados confiáveis, ajudando a “clarear” estes resultados, e também ajudando na economia de tempo e custos.

Planejamentos fatoriais permitem determinar os fatores que têm efeitos relevantes na resposta de um processo, e também como as influencias dos fatores varia com os níveis, menor e maior. Ele também permite medir as interações entre os diferentes fatores.

O tratamento dos resultados é realizado usando softwares de estatísticas disponíveis, que garantem resultados rápidos e confiáveis e que facilitam a sua interpretação, mas é importante lembrar que nunca substitui o conhecimento do experimentador do sistema em estudo (BRASIL et al., 2007).

Para definir um planejamento de experimentos é necessário identificar:

- ✓ as variáveis de entrada, também chamadas de variáveis independentes ou fatores, k ;
- ✓ os níveis correspondentes às faixas dos valores dos fatores de entrada a serem estudados;
- ✓ a variável de resposta ou variável de saída.

Uma das técnicas mais conhecidas de planejamento de experimentos é o planejamento fatorial, no qual podem estar envolvidos k fatores ou variáveis de entrada, onde cada um deles está presente em diferentes níveis. O caso mais simples é aquele em que cada fator está presente em apenas dois níveis, visando obter uma combinação de ensaios, resultante em 2^k . Por conveniência na hora de interpretar os resultados da análise de um projeto fatorial em dois níveis, o valor mínimo de cada fator de entrada corresponde a -1 , e o valor máximo a $+1$ (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

A metodologia de superfície de resposta é um conjunto de técnicas de planejamento e análise de experimentos usados na modelagem matemática de respostas. Ou seja, procura-se identificar o relacionamento que existe entre os fatores ou variáveis de entradas, e as variáveis de respostas do sistema analisado (GALDAMEZ; CARPINETTI, 2004).

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, as técnicas e os procedimentos adotados nos experimentos realizados. Ele está dividido em três etapas:

1) A primeira etapa é composta pelos *Estudos preliminares*, onde foram realizados experimentos na tentativa de proteger o aço, através de biofilmes protetores produzidos por micro-organismos. O primeiro estudo averigua a influência da formação de um biofilme protetor de *Pseudomonas aeruginosa* na taxa de corrosão de cupons em aço carbono. O segundo estudo investiga se essa proteção também existe quando todos os micro-organismos estão presentes no biofilme formado em cupons de aço carbono, nas mesmas condições do primeiro estudo.

2) A segunda etapa é composta por experimentos com biocidas e com um polímero produzido por micro-organismos em condições estáticas. No *experimento III* foram analisadas as concentrações dos grupos microbianos e as taxas de corrosão dos aços, após a adição dos agentes químicos hipoclorito de sódio (NaClO) e goma xantana, isolados e também associados, em água do mar com cupons de aço carbono.

3) A terceira etapa é composta por experimentos com biocidas e com um polímero produzido por micro-organismos em condições dinâmicas. No *experimento IV* foram analisadas as concentrações dos grupos microbianos e as taxas de corrosão dos aços, após a adição dos agentes químicos hipoclorito de sódio e goma xantana, isolados e associados, em água do mar com cupons de aço carbono.

ESTUDOS PRELIMINARES

3.1 INFLUÊNCIA DA BACTÉRIA *PSEUDOMONAS AERUGINOSA* NA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO.

3.1.1 Materiais

Corpos de prova

Foram usados cupons de aço-carbono SAE 1010 com dimensões 30mm x 10mm x 2,5mm e com composições percentuais de 0,430 Mn; 0,010 Si; 0,016 P; 0,008 S; 0,010 Cr; 0,060Al; 0,010 Cu, 0,001 V; 0,100C e remanescente de Fe. As superfícies do aço foram polidas com lixa de água 200 e 400, limpas com tricloroetileno, água destilada, isopropanol e com acetona para remoção da umidade. Após a limpeza, os cupons foram secos em estufa à 70°C por 30 min, levados a dessecador por 20 min e pesados, antes de serem expostos aos meios (DANTAS, 1988).

Micro-organismos

Utilizou-se a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*, ATCC 27853, proveniente do Instituto de Antibióticos da Universidade Federal de Pernambuco (Recife-PE). A bactéria cresceu em Meio Marine Broth (Difco nº 2216, Difco Laboratories), em um shaker a 150 rpm e 35°C por 48h. As culturas foram estocadas em meio Marine Agar (Difco nº 2216, Difco Laboratories) a 5° C, e foram repicadas mensalmente.

Meios

(I) **Água do mar (AM):** foi utilizada 900mL de água do mar proveniente de uma usina termoelétrica localizada em SUAPE-PE, no Cabo de Santo Agostinho-PE. As amostras de água do mar foram sempre coletadas no mesmo local e analisadas sob o ponto de vista microbiológico, sendo posteriormente depositadas em biorreatores (Erlenmeyers) descritos à frente.

(II) **Água Salina (AS):** foi utilizado 900mL de uma água salina (CHONGDAR; GUNASEKARAN; KUMAR, 2005), com composição apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição química da água salina.

Componentes	Composição (g L⁻¹)
NaCl	30.0
KCl	0.8
MgSO ₄ .7H ₂ O	7.0
NH ₄ CL	1.0
K ₂ HPO ₄	0.7
KH ₂ PO ₄	0.3
Citrato Sódio Tribásico	3.0
Fe, B, Zn, Cu, Mg, Co, Mn and Ca	Traços

Este meio foi ajustado para 7,5 com NaOH 10%.

Os biorreatores com água do mar, água salina e cupons em aço carbono foram esterilizados em uma autoclave a 121°C e 1atm por 20 min.

Os inóculos crescidos nos meios AM e AS (100mL) continham aproximadamente $1,4 \times 10^4$ g mL⁻¹ de *Pseudomonas aeruginosa* desenvolvidas no meio Marine Broth, em shaker a 150rpm e 35°C, por 72h.

Biorreator

Os experimentos foram conduzidos em biorreatores, compostos de Erlenmeyers em vidro de 1,5L e volume útil de 1L, conforme mostra a Figura 10.



Figura 10 - Biorreatores (a) água do mar e água salina estéreis (b) água do mar e água salina com *Pseudomonas aeruginosa*.

Os cupons metálicos foram anexados aos sistemas por um suporte em nylon com varas fixas em aço inox, onde foram amarrados os cupons com fios de nylon para evitar o contato entre os diferentes aços, e conseqüente corrosão galvânica. Estes cupons foram expostos aos meios e monitorados no período de 15 e 30 dias, quando foi trocada a água nos biorreatores (DE FRANÇA; FERREIRA; LUTTERBACH, 2000).

Os cupons com biofilmes foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX) e Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR). Após remoção do biofilme, os cupons foram analisados por perda de massa e taxa de corrosão.

3.1.2 Métodos

Experimento fatorial 2³

O tipo de corrosão (TC), tipo de água (TA) e tempo do experimento (TE) foram identificados como parâmetros capazes de influenciar o processo. Para avaliar a influência destes parâmetros, foi utilizado um planejamento fatorial 2³ com replicatas dos experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). A resposta avaliada foi a taxa de corrosão. As condições experimentais dos ensaios estão resumidas na Tabela 7.

Tabela 7 – Fatores e níveis estudados no planejamento experimental 2³.

Fatores	Código dos fatores	Nível	
		(-1)	(+1)
Tipo de Corrosão	TC	Não biológica (Controle)	Biológica
Tipo de Água	TA	Água do Mar (AM)	Água salina (AS)
Tempo do Experimento (dias)	TE	15 dias	30 dias

Perda de massa e Taxa de corrosão

Os cupons foram pesados antes do início do processo, e após a retirada do biofilme formado. Passaram por uma decapagem ácida, onde foram banhados em solução de ácido clorídrico 26% por 5 segundos, lavados em água corrente, neutralizados com solução de NaOH a 10% (p/v) por 5 segundos e novamente lavados em água corrente. Por fim, os cupons foram imersos em álcool isopropílico por 5 segundos e depois em acetona por mais 5 segundos. Os cupons tratados foram secos em estufa a 70°C±1 por 30 min e levados a dessecador por 20 min, antes de ser efetuada a pesagem final (DANTAS, 1988). Uma média de quatro cupons foi utilizada para calcular as taxa de corrosão.

Análises microbiológicas

(I) Curva de calibração – Para a quantificação celular foi utilizado método espectrofotométrico baseado em curva de calibração construída a 540nm relacionando absorbância com o peso seco a 90 °C (GARCIA-OCHOA; SANTOS; FRITSCH, 1992).

As células foram separadas por centrifugação em centrífuga Eppendorf 5403 a 3800g por 10 minutos. Em seguida foram ressuspensas em solução salina 0,85 % e submetidas a duas novas centrifugações para completa eliminação do meio (DE VUYST; VERMEIRE, 1994).

(II) Quantificação de *Pseudomonas aeruginosa* - Este grupo microbiano foi quantificado por contagem de Unidades Formadoras de Colônias (UFC) usando a técnica “pour-plate” para análise de bactérias sésseis, em placas de Petri contendo o inóculo do biofilme removido dos cupons e o meio *Pseudomonas* isolation agar. A determinação do crescimento celular foi feita após incubação a 35 ± 1°C por 48 horas (SILVA et al., 2005).

Análises das superfícies dos cupons

(I) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - As análises microscopia foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo 6460. Os cupons do aço controle e dos aços após da retirada do biofilme foram analisadas sem nenhum pré-tratamento. Os cupons de aços com biofilme foram desidratados por imersão em soluções de álcool etílico em concentração crescente até 100% (10, 20, 30, 40, 50, 70, 80, 90, 100, 100%), permanecendo cerca de 15 min em cada solução. Depois foram transferidas para dessecador para secagem completa por três dias (AZEREDO; OLIVEIRA, 1999). Estas amostras foram cobertas com ouro para depois serem examinadas no microscópio de varrimento, entre 15 kV e 30 kV, com ampliação de 11000x.

(II) Difração de Raios-X (DRX) – As análises de difração de raios X para os cupons foram realizadas em um difratômetro da Rigaku, operando com uma fonte de Cu, (40 kV/ 20mA).

(III) Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) - As análises de infravermelho para os biofilmes dos cupons foram realizadas em um equipamento FT LA 2000 da ABB. Os depósitos raspados dos cupons foram misturados com pó de KBr para análises em pastilhas (CHONGDAR; GUNASEKARAN; KUMAR, 2005). A resolução foi de 4 cm⁻¹ e o número de varredura 100.

3.2 INFLUÊNCIA DO BIOFILME COM CULTURA MISTA NA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO.

3.2.1 Materiais

Corpos de prova

Foram usados cupons de aço-carbono SAE 1010 com dimensões 30mm x 10mm x 2,5mm, e com composições percentuais de 0,430 Mn; 0,010 Si; 0,016 P; 0,008 S; 0,010 Cr; 0,060Al; 0,010 Cu, 0,001 V; 0,100C e remanescente de Fe. As superfícies do aço foram

polidas com lixa de água 200 e 400, limpas com tricloroetileno, água destilada, isopropanol e com acetona para remoção da umidade. Após a limpeza, os cupons foram secos em estufa à 70°C por 30 min, levados a dessecador por 20 min e pesados, antes de serem expostos aos meios (DANTAS, 1988).

Meios

Água do mar (AM): foi utilizado 1000mL de água do mar proveniente de SUAPE, Ipojuca-PE. As amostras de água do mar foram coletadas no mesmo local e analisadas sob o ponto de vista microbiológico sendo posteriormente depositadas em biorreatores (Erlenmeyers). A Tabela 8 mostra a concentração dos micro-organismos planctônicos na água de alimentação dos biorreatores estudados.

Tabela 8 - Concentração de micro-organismos planctônicos da água de alimentação dos biorreatores.

Grupos de micro-organismos	Concentração celular (cel/cm²)
Aeróbias Heterotróficas	1,5x10 ⁴
<i>Pseudomonas sp.</i>	2,0x10 ¹
Bactérias Precipitantes do Ferro	1,1x10 ⁴
Anaeróbias Heterotróficas	1,1x10 ⁴
BRS	4,5x10 ²
Fungos Filamentosos	2,0x10 ⁰

BRS – Bactérias Redutoras de Sulfato.

O biorreator, que teve seus cupons estéreis, foi esterilizado por autoclavagem a 121°C e 1atm, por 20 min.

Biorreatores

Os experimentos foram conduzidos em biorreatores (Erlenmeyers) de vidro 1,5L e volume útil de 1L, conforme mostra a Figura 11. No biorreator I os cupons foram estéreis e a água do mar permaneceu não estéril. No biorreator II os cupons e a água do mar foram não estéreis. Foi feito um biorreator controle, onde os cupons e a água do mar foram estéreis.



Figura 11 - Biorreatores (1) água do mar não estéril e cupons estéreis e (2) água do mar e cupons não estéreis.

Os cupons metálicos foram anexados aos sistemas por um suporte em nylon com varas fixas em aço inox, onde foram amarrados os cupons com fios de nylon para evitar o contato entre os diferentes aços, e conseqüente corrosão galvânica. Estes cupons foram expostos aos meios e monitorados no período de 15 e 30 dias, quando foi trocada a água nos biorreatores (DE FRANÇA; FERREIRA; LUTTERBACH, 2000).

Os cupons com biofilmes foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX) e Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR). Após remoção do biofilme, os cupons foram analisados por perda de massa e taxa de corrosão.

3.2.2 Métodos

Análises microbiológicas

I - Quantificação de Bactérias Aeróbias Heterotróficas: estas bactérias foram quantificadas através da técnica do número mais provável (NMP), usando solução salina (30 g/L NaCl) durante as diluições. A incubação foi a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ por 48 horas (SILVA et al., 2005).

II – Quantificação de *Pseudomonas sp.*: a análise das *Pseudomonas sp.* foi feita conforme o ítem 3.1.2 (SILVA et al., 2005).

III - Quantificação das Bactérias Precipitantes do Ferro: foram quantificadas pela técnica do número mais provável (NMP), usando meio citrato férrico amoniacal, incubação a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ por 14 dias e ao abrigo da luz. A formação de uma coloração avermelhada (ferruginosa), causada pela formação de óxidos de ferro, caracterizou o crescimento destes micro-organismos (CETESB, 1992).

IV - Quantificação de Bactérias Anaeróbias Heterotróficas: estas bactérias também foram quantificadas pela técnica do número mais provável (NMP) usando-se frascos do tipo penicilina (10mL de capacidade) contendo 9,0mL de meio fluido ao Tioglicolato, purgados com nitrogênio durante 20 minutos e 1,0mL das respectivas diluições em solução redutora. Os frascos contendo o meio de cultura foram vedados com tampas de borracha e lacres metálicos, a fim de manter anaerobiose. A incubação foi a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ por 28 dias (SILVA et al., 2005; VIEIRA; DE FRANÇA, 2008).

V - Quantificação de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) – A quantificação deste grupo microbiano foi igualmente feita pela técnica do NMP, aplicando-se a mesma metodologia descrita para bactérias anaeróbias, utilizando o meio Postgate E modificado. A determinação do crescimento celular foi feita após incubação a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ no período de 28 a 45 dias. Após este tempo, o escurecimento do meio confirmou o crescimento das BRS. A coloração negra é consequência da formação de depósitos de sulfeto de ferro (POSTGATE, 1984).

VI - Quantificação de Fungos Filamentosos: este grupo microbiano também foi quantificado através da contagem de unidades formadoras de colônias (UFC), usando a técnica “pour-plate”, em placas de Petri contendo gelose Sabouraud (Merck). A determinação do crescimento celular foi feita após incubação a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ por 120 horas (SILVA et al., 2005).

O meio para bactérias aeróbias heterotróficas foi autoclavado a 0,5 atm durante 15 minutos. E os meios para bactérias precipitantes do ferro, *Pseudomonas sp.*, fungos filamentosos, bactérias anaeróbias heterotróficas e BRS foram autoclavados à 1atm durante 20 minutos.

Perda de massa e Taxa de corrosão

A perda de massa e taxa de corrosão foram calculadas conforme 3.1.2 (DANTAS, 1988).

Análises das superfícies dos cupons

(I) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – As análises microscopia foram realizadas conforme 3.1.2 (AZEREDO; OLIVEIRA, 1999).

(II) Difração de Raios-X (DRX) – As análises de difração de raios X para os cupons foram realizadas conforme 3.1.2.

(III) Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) - As análises de infravermelho para os biofilmes dos cupons foram realizadas conforme 3.1.2 (CHONGDAR; GUNASEKARAN; KUMAR, 2005).

EXPERIMENTO III

3.3 USO DO HIPOCLORITO DE SÓDIO E XANTANA COMO ESTRATÉGIA PARA CONTROLE DA BIOCORROSÃO EM SISTEMAS ESTÁTICOS.

3.3.1 Materiais

Corpos de prova

Foram usados cupons de aço-carbono SAE 1010 com dimensões 30mm x 10mm x 2,5mm, e composições percentuais de 0,430 Mn; 0,010 Si; 0,016 P; 0,008 S; 0,010 Cr; 0,060Al; 0,010 Cu, 0,001 V; 0,100C e remanescente de Fe. As superfícies do aço foram jateadas com microesferas de vidro, limpas em isopropanol, e acetona para remoção da umidade. Após a limpeza, os cupons foram secos em estufa à 70°C por 30 min, levados a dessecador por 20 min e pesados, antes de serem expostos aos meios (DANTAS, 1988).

Meios

Os estudos foram conduzidos utilizando água do mar proveniente SUAPE, Ipojuca-PE. As amostras de água foram coletadas no mesmo local em todos os experimentos, para minimizar as alterações nas concentrações dos micro-organismos planctônicos, e depositadas em biorreatores (Erlenmeyers). A Tabela 9 mostra a concentração dos micro-organismos planctônicos na água de alimentação dos biorreatores estudados.

Tabela 9 - Concentração de micro-organismos planctônicos da água de alimentação dos biorreatores.

Grupos de micro-organismos	Concentração celular (cel/cm ²)
Aeróbias Heterotróficas	1,400x10 ³
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	4,000x10 ²
Bactérias Precipitantes do Ferro	1,100x10 ³
Anaeróbias Heterotróficas	1,100x10 ⁴
BRS	2,500x10 ¹

BRS – Bactérias Redutoras de Sulfato.

Dez biorreatores foram preparados com água do mar e adição de diferentes concentrações de agentes químicos, um biorreator com água do mar sem agentes químicos e sistema estéril (controle estéril) e um biorreator sem agentes químicos (controle não estéril). O biorreator (I) foi o controle estéril. O biorreator (II) foi controle não estéril. Os outros biorreatores foram conduzidos com adição de diferentes agentes químicos, em diferentes concentrações: biorreatores: (III) água do mar com 0,5 ppm de hipoclorito de sódio (NaClO); (IV) água do mar com 1,0 ppm de hipoclorito de sódio (NaClO); (V) água do mar com 2 ppm de hipoclorito de sódio (NaClO); (VI) água do mar com 1ppm de xantana; (VII) água do mar com 2 ppm de xantana; (VIII) água do mar com 0,5 ppm de hipoclorito de sódio e 1 ppm de xantana; (IX) água do mar com 1,0ppm de hipoclorito de sódio e 1 ppm de xantana; (X) água do mar com 0,5 ppm de hipoclorito de sódio e 2 ppm de xantana; (XI) água do mar com 1,0ppm de hipoclorito de sódio e 2 ppm de xantana; (XII) água do mar com 2,0 ppm de hipoclorito de sódio e 2 ppm de xantana.

O biorreator (controle estéril), onde foi analisada apenas a corrosão não biológica, foi esterilizado por autoclavação a 121°C e 1atm, por 20 min.

Agentes químicos

Dois agentes químicos (hipoclorito de sódio e xantana), e uma mistura de hipoclorito com xantana foram testados, cada um com diferentes concentrações. Os agentes químicos e as concentrações usadas estão listadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Descrição dos agentes químicos e concentrações usadas.

Código agentes químicos	Agentes químicos	Concentração/tempo
AQ ₁	NaClO	0,5ppm/dia
AQ1	NaClO	1,0ppm/ dia
AQ1	NaClO	2,0ppm/dia
AQ2	Xantana	1,0ppm/28 dias
AQ2	Xantana	2,0ppm/28 dias
AQ1 + AQ2	NaClO com Xantana	0,5ppm NaClO/dia + 1ppm xantana/28 dias
AQ1 + AQ2	NaClO com Xantana	1,0ppm NaClO/dia + 1ppm xantana/28 dias
AQ1 + AQ2	NaClO com Xantana	0,5ppm NaClO/dia + 2ppm xantana/28 dias
AQ1 + AQ2	NaClO com Xantana	1,0ppm NaClO/dia + 2ppm xantana/28 dias
AQ1 + AQ2	NaClO com Xantana	2,0ppm NaClO/dia + 2ppm xantana/28 dias

Biorreatores

Os experimentos foram conduzidos em biorreatores (Erlenmeyers) em vidro de 1,5L, e volume útil de 1L, conforme mostra a Figura 12. Os cupons metálicos foram anexados aos sistemas por um suporte em nylon, com varas fixas em aço inox, onde foram amarrados os cupons com fios de nylon para evitar o contato entre os diferentes aços, e consequente corrosão galvânica. Estes cupons foram expostos aos meios e monitorados no período de 14 e 28 dias, quando foi trocada a água nos biorreatores (DE FRANÇA; FERREIRA; LUTTERBACH, 2000). Após remoção do biofilme, estes cupons foram analisados por perda de massa e taxa de corrosão. Os depósitos de corrosão retirados foram analisados por Difração de Raios X (DRX). Foram utilizados doze biorreatores para realizar todos os experimentos.

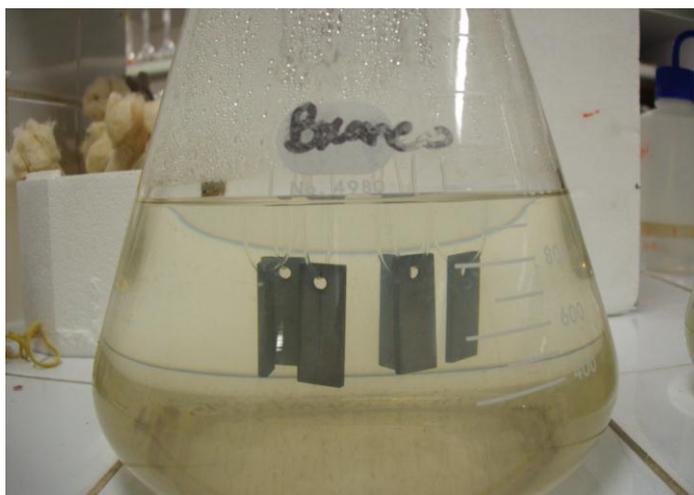


Figura 12 - Biorreator utilizado.

3.3.2 Métodos

Análises microbiológicas

I - Quantificação de Bactérias Aeróbias Heterotróficas – Estas bactérias foram quantificadas conforme item 3.2.2 (SILVA et al., 2005).

II – Quantificação de *Pseudomonas aeruginosa*. - Este grupo microbiano foi quantificado através do numero mais provável (NMP), com ensaio presuntivo em meio de Asparagina e ensaio confirmativo em meio de Acetamida. Em Asparagina o meio foi incubado em até 96h à 35°C, e para a confirmação em Acetamida o meio foi incubado por 48h à 35°C (CETESB, 1979).

III - Quantificação das Bactérias Precipitantes do Ferro - Foram quantificadas conforme item 3.2.2 (CETESB, 1992).

IV - Quantificação de Bactérias Anaeróbias Heterotróficas – Estas bactérias também foram quantificadas conforme item 3.2.2 (SILVA et al., 2005; VIEIRA; DE FRANÇA, 2008).

V - Quantificação de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) – A quantificação deste grupo microbiano foi igualmente feita conforme item 3.2.2 (POSTGATE, 1984).

Perda de massa e Taxa de corrosão

A perda de massa e taxa de corrosão foi realizada conforme item 3.1.2 (DANTAS, 1988).

Análises das superfícies dos cupons

(I) Difração de Raios-X (DRX) – As análises de difração de raios X para os cupons foram realizadas conforme item 3.1.2.

EXPERIMENTO IV

3.4 UTILIZAÇÃO DO HIPOCLORITO DE SÓDIO E XANTANA COMO ESTRATÉGIA PARA CONTROLE DA BIOCORROSÃO EM SISTEMAS DINÂMICOS, LAMINAR E TURBULENTO.

3.4.1 Materiais

Corpos de prova

Cupons para análises das concentrações celulares e taxas de corrosão - Foram utilizados cupons retangulares de aço carbono SAE 1010 com dimensões 100mm x 10mm x 3mm, área em torno de 27,96 cm², conforme Figura 13. A composição química percentual do aço foi de 0,430 Mn; 0,010 Si; 0,016 P; 0,008 S; 0,010 Cr; 0,060 Al; 0,010 Cu, 0,001 V; 0,100 C e remanescente de Fe.



Figura 13 – Cupom para análises das concentrações celulares e taxas de corrosão.

Cupons de incrustações – Foram utilizados cupons retangulares de aço carbono SAE 1010 com dimensões 40mm x 30mm x 3mm e superfície perfurada com furos de 5 mm de diâmetro, área em torno de 24,29 cm², conforme Figura 14. A composição química percentual do aço foi a mesma dos cupons para análises das concentrações celulares e taxas de corrosão.

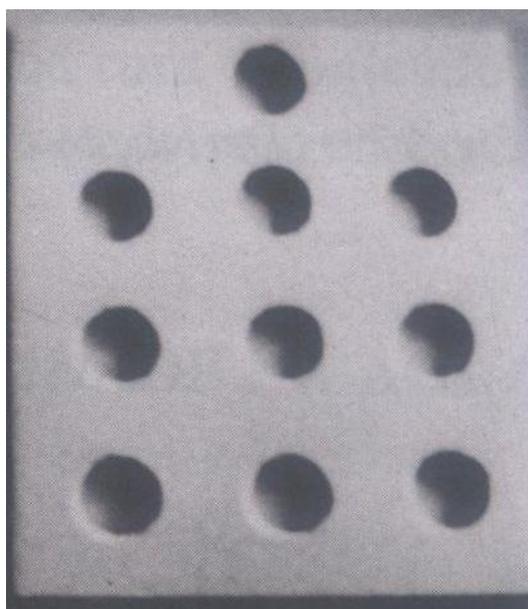


Figura 14 – Cupom de incrustação.

Fluído de Processo

O fluido utilizado foi água do mar proveniente da região do Porto de SUAPE, Ipojuca-PE. As amostras de água do mar foram coletadas no mesmo local e analisadas sob o ponto de vista físico-químico e microbiológico e posteriormente depositadas em sistemas dinâmicos (*Loopings*) fechados. As características de composição físico-química e microbiológica destes fluídos estão descritas nas Tabela 11 e Tabela 12.

A cada retirada de cupons (14 dias), foram trocadas as águas dos *loopings*, e retiradas amostras das águas de saída destes equipamentos para análises físico-químicas.

Tabela 11 - Análise físico-química das águas do mar utilizadas.

ANÁLISE	ÁGUA DO MAR
Cloreto (mg/L)	14.451,35±8.940
Condutividade (mS/cm)	55,50±1,7
DQO (mg de O ₂ /L)	923,88±130
Nitrato (mg/L)	0,35±0,3
Nitrito (mg/L)	0,13±0,2
OD (mg de O ₂ /L)	7,86±1,7
pH	7,48±1,1
SST (mg/L)	114,57±40
SSV (mg/L)	19,29±8,2
Sulfatos (mg/L)	3486,17±1.175
Sulfetos (mg/L)	1,33±0,7
Ferro (mg/L)	0,17±0,1

DQO – Demanda química de oxigênio; OD – Oxigênio dissolvido; SST – Sólidos suspensos totais; SSV – Sólidos suspensos voláteis.

As análises físico-químicas foram realizadas de acordo com o *Standard Method of Analysis* (APHA, 1989), nos laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ), e Análises Minerais de Solos e Águas (LAMSA) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Tabela 12 - Análises microbiológicas das águas do mar utilizadas nos ciclos do trabalho.

Análise Água do Mar (Entrada)	Concentração Celular							
	Ciclo I		Ciclo II		Ciclo III		Ciclo IV	
	(t ₀)	(t ₁₄)						
Aeróbias Heterotróficas (NMP/mL)	2,42x10 ³	5,91x10 ³	1,08x10 ⁴	7,53x10 ⁴	7,53x10 ³	5,91x10 ³	5,91x10 ²	2,42x10 ³
Precipitantes Ferro (NMP/mL)	7,53x10 ²	2,42x10 ³	7,53x10 ³	7,53x10 ⁴	2,42x10 ⁵	5,91x10 ⁴	5,91x10 ⁴	4,03x10 ³
<i>Pseudomonas sp.</i> (UFC/mL)	1,14x10 ²	1,14x10 ²	3,84x10 ²	6,83x10 ²	2,46x10 ²	4,16x10 ²	1,08x10 ³	8,09x10 ²
Anaeróbias Heterotróficas (NMP/mL)	7,53x10 ²	5,91x10 ²	5,91x10 ²	8,06x10 ²	1,88x10 ⁴	2,42x10 ³	2,42x10 ³	1,61x10 ¹
BRS (NMP/mL)	4,84x10 ⁰	0,00	3,76x10 ⁰	4,84x10 ⁰	2,42x10 ¹	1,34x10 ¹	2,42x10 ¹	2,42x10 ¹

Ciclo I – Controle; Ciclo II – NaClO; Ciclo III – NaClO + xantana; Ciclo IV – Xantana.

BRS – Bactérias Redutoras de Sulfato.

Agentes químicos

Foram testados dois agentes químicos e uma mistura destes, ou seja: um biocida oxidante (hipoclorito de sódio - NaClO), um biopolímero produzido por micro-organismos (xantana), e o biocida (NaClO) associado ao biopolímero xantana; todos testados em dosagens intermitentes. Os agentes químicos e as concentrações utilizadas estão relacionados na Tabela 13.

Tabela 13 - Descrição dos agentes químicos e concentrações utilizadas.

Código agentes químicos	Agentes químicos	Concentração/tempo
AQ ₁	NaClO	1,0ppm/dia
AQ ₂	Xantana	1,0ppm/14dias
AQ ₁ + AQ ₂	NaClO com Xantana	1,0ppm NaClO/dia + 1ppm xantana/14 dias

O hipoclorito de sódio (NaClO) utilizado foi adquirido da empresa Vetec com as seguintes características: teor de cloro de 4 a 6%, massa específica de 1,1 g/cm³ e peso molecular de 74,5.

A xantana foi importada da China através da empresa Quimitêxtil LTDA. As características físico-química e microbiológicas deste biopolímero estão descritas na ficha técnica da Tabela 14.

Tabela 14 – Ficha técnica da xantana.

PARÂMETROS	UNIDADE	RESULTADOS
Aparência	Creme a branca	Conforme
pH	6-8	7,5
Cinzas (%)	Max. 13	9,2
Ácido Pirúvico	Min 1,5	1,5
V1/V2	1,02-1,45	1,0
Metais Pesados (Pb)	Max. 20ppm	2,3
Arsênio (As)	Max. 3ppm	0,03
<i>Salmonella</i> /25g	Negativo	Negativo
<i>E. Coli</i> /25g	Negativo	Negativo
Viscosidade (sol. 1% KCl)cps	1200-1600	1544
Granulometria	(passa malha 200)	75 microns
Contagem total de placas ufc/g		100

Reatores

Os experimentos foram conduzidos em sistemas dinâmicos (*loopings*) fechados constituídos de material não metálico, policloreto de vinila (PVC), com 32 mm de diâmetro interno, conectados a um tanque de 20 litros de capacidade. Utilizou-se um equipamento para cada tipo de escoamento estudado. A

Figura 15 mostra o equipamento utilizado nos experimentos com escoamento laminar e a Figura 16 para experimentos com escoamento turbulento.

Para estabelecer um regime de escoamento laminar ($Re < 2000$), utilizaram-se os seguintes parâmetros: circulação da água com bomba de 1/8 HP de potência, vazão de $0,000039 \text{ m}^3/\text{s}$ e velocidade de $0,0492 \text{ m/s}$.

No regime de escoamento turbulento ($Re > 2400$), os parâmetros utilizados foram: circulação da água com bomba de 1/2 HP de potência, vazão $0,0022 \text{ m}^3/\text{s}$ e velocidade de $2,7 \text{ m/s}$.

Estes ensaios foram realizados em ambientes naturalmente aerados e com temperatura de processo na faixa de $(33 \pm 3)^\circ\text{C}$.

Os cupons metálicos foram acoplados aos sistemas através de hastes de PVC com furos, onde ficaram fixados por intermédio de parafusos também em PVC, para evitar o contato de diferentes materiais e conseqüente corrosão galvânica. Estas hastes foram conectadas ao *looping* de maneira que os cupons ficassem igualmente expostos ao fluxo de água circulante, e ocorresse uma formação de biofilme de modo análogo ao que acontece nas paredes internas das tubulações industriais.



Figura 15 - *Looping* utilizado no escoamento laminar.



Figura 16 - *Looping* utilizado no escoamento turbulento.

3.4.2 Métodos

Descrição dos experimentos

Os experimentos foram realizados em dois *loopings*, um em regime de escoamento laminar ($Re < 2000$) e outro em regime de escoamento turbulento ($Re > 2400$).

Os experimentos com adição dos agentes químicos à água do mar, nos *loopings* com escoamentos laminar e turbulento, foram realizados após investigação do desempenho destes agentes (hipoclorito, xantana e hipoclorito associado à xantana), quando adicionados à água do mar em diferentes concentrações e em sistemas estáticos.

Os cupons de aço carbono inseridos nos sistemas foram previamente tratados antes de cada experimento, através de jateamento com microesferas de vidro, lavagem com álcool isopropílico, e posteriormente acetona para remoção da matéria orgânica. Em seguida estes cupons foram secos em estufa à 70°C por 30 minutos, levados a dessecador por 20 minutos e pesados, para depois serem expostos aos meios (DANTAS, 1988).

Estes cupons foram expostos aos fluidos por um período de 28 dias para cada ciclo e agente químico analisado; o monitoramento destes foi feito com 14 e 28 dias. Neste período foram analisadas as concentrações celulares dos grupos microbianos presentes nos biofilmes (14 e 28 dias), a caracterização bioquímica dos biofilmes (28 dias), a caracterização física do biofilme (28 dias), as perdas de massa e taxas de corrosão (14 e 28 dias), as análises das estruturas dos biofilmes formados (14 dias) e superfícies dos cupons (28 dias) no MEV, e as caracterizações dos depósitos formados nos cupons por DRX (28 dias). A troca da água do mar dos sistemas ocorreu a cada 14 dias, tempo da exaustão dos nutrientes para os micro-organismos presentes na água (DE FRANÇA; FERREIRA; LUTTERBACH, 2000).

As amostras, dos fluídos e cupons, foram removidas dos sistemas e colocados em recipientes apropriados para cada análise a ser realizada. Para quantificação dos micro-organismos sésseis aeróbios, estes cupons foram colocados em recipientes com 30 mL de solução fisiológica, e colocados em 30 mL de solução redutora, para análise de micro-organismos sésseis anaeróbios. Em seguida, estes recipientes para a quantificação celular foram submetidos a ultrassom por 15 segundos, para garantir a remoção e dispersão dos micro-organismos sésseis. Posteriormente, os biofilmes formados nas superfícies dos cupons

foram removidos através da raspagem da superfície do metal com espátula estéril, nas soluções apropriadas. Todos os procedimentos foram feitos obedecendo às normas da técnica asséptica. Para a caracterização bioquímica, os cupons foram recebidos em recipientes com 15 mL de solução salina 0,85% e raspados com espátula estéril nestes meios, para posteriores análises. Os cupons com biofilmes para análises no MEV foram recebidos em recipientes com glutaraldeído 5%, para posteriores tratamentos requeridos para este tipo de análise.

Experimento fatorial 2³

Foi realizado um planejamento fatorial 2³ com uma parte do experimento deste trabalho, onde o tipo de fluxo (TF), o tipo de tratamento (TT) e o tempo do experimento (TE) foram avaliados como capazes de influenciar o processo. A resposta analisada foi à taxa de corrosão. As condições experimentais dos ensaios estão resumidas na Tabela 15.

Tabela 15 – Fatores e níveis do planejamento 2³.

Fatores	Código dos fatores	Nível	
		(-1)	(+1)
Tipo de Fluxo	TF	Laminar	Turbulento
Tipo de Tratamento	TT	Sem tratamento (Controle)	Com tratamento (NaClO + Xantana)
Tempo do Experimento (dias)	TE	14 dias	28 dias

Análises microbiológicas dos micro-organismos sésseis

I - Quantificação de Bactérias Aeróbias Heterotróficas - Estas bactérias foram quantificadas conforme item 3.2.2 (SILVA et al., 2005).

II – Quantificação de *Pseudomonas sp.* – Este grupo microbiano foi quantificado conforme item 3.1.2 (SILVA et al., 2005).

III - Quantificação das Bactérias Precipitantes do Ferro – Foram quantificadas conforme item 3.2.2 (CETESB, 1992).

IV - Quantificação de Bactérias Anaeróbias Heterotróficas - Foram quantificadas conforme item 3.2.2 (SILVA et al., 2005; VIEIRA; DE FRANÇA, 2008).

V - Quantificação de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) - A quantificação deste grupo microbiano foi igualmente feita conforme item 3.2.2 (POSTGATE, 1984).

Caracterização bioquímica dos biofilmes nos cupons

I - Meio água do mar – Foi retirado um volume de 15 mL da água do mar dos sistemas (laminar e turbulento) e centrifugado a 10.000 rpm, 4°C por 10 minutos. Em seguida o sobrenadante foi filtrado com membrana 0,2 µm em aparato de filtração da milipore, para separar as células microbianas. Retirou-se uma alíquota de 1 mL deste filtrado para análise de carboidratos, e uma alíquota de 0,2 mL para análise de proteínas (CHONGDAR; GUNASEKARAN; KUMAR, 2005).

II – Cupom com biofilme – O cupom foi recebido em recipiente com 15 mL de NaCl 0,85% e levado a ultrassom por 15 segundos. O biofilme foi raspado no meio NaCl 0,85% e centrifugado a 10.000 rpm por 10 minutos. Em seguida o sobrenadante foi filtrado com membrana 0,2 µm em aparato de filtração da milipore, para separar as células microbianas. Retirou-se uma alíquota de 1 mL deste filtrado para análise de carboidratos e uma alíquota de 0,2 mL para análise de proteínas (CHONGDAR; GUNASEKARAN; KUMAR, 2005).

Análise de carboidratos – Adicionaram-se a 1 mL das amostras retiradas para análises, 1 mL de fenol a 5% e utilizou-se o vortex para homogeneização. Foram adicionados 5 mL de ácido sulfúrico concentrado aos tubos e colocados em banho de gelo. A temperatura ambiente foi mantida por 10 minutos. Fizeram-se triplicatas de cada análise. Foi feita a leitura da absorbância em 490 nm de comprimento de onda em espectrofotômetro UV visível. Utilizou-se curva padrão de glicose entre 0 µg/mL e 100 µg/mL (DUBOIS et al., 1956; CHONGDAR; GUNASEKARAN; KUMAR, 2005).

Análise de proteínas – Adicionaram-se a 0,2 mL das amostras retiradas para análises, 1 mL de uma solução recém-preparada de: 10 mL de solução A*, 0,1 mL CuSO₄ 1% e 0,1 mL de tartarato de sódio e potássio a 2%. Foi utilizado o vortex para homogeneização e as amostras foram deixadas em repouso por 10 minutos. Após o repouso, adicionou-se a cada amostra 0,1 mL de reagente de Folin-Ciocalteu (Merck) diluído 1N. Deixou-se em repouso por 30 minutos. Fez-se a leitura em espectrofotômetro da absorbância em comprimento de onda 750 nm. Utilizou-se curva padrão de albumina serica bovina entre 0 e 300 µg/mL (LOWRY et al., 1951; MARTELLI; PANEK, 1968).

*Solução A: Solução de Na₂CO₃ a 2% em NaOH 0,1N.

Caracterização física dos biofilmes nos cupons

I – Determinação do peso úmido – O peso úmido do biofilme foi determinado imediatamente após a sua remoção do local de formação, numa balança analítica com a capacidade máxima de 200g e precisão de 0,001g. Foi avaliado o peso do conjunto biofilme úmido mais a superfície de suporte, sendo posteriormente descontado o peso do suporte, que foi determinado previamente (PEREIRA, 2001).

II – Determinação do peso seco – O peso seco da massa total de biofilme formado nas várias superfícies de suporte foi estimado, por gravimetria, determinando-se os sólidos totais após o biofilme ter sido seco, até peso constante, numa estufa a 105°C. O procedimento efetuado foi baseado no *Standard Method of Analysis* (APHA; AWWA; WPCF, 1989).

III – Determinação da quantidade de água num biofilme – A percentagem de água presente nos biofilmes foi determinada calculando a diferença entre os pesos úmido e seco e dividindo pelo peso úmido. O resultado foi multiplicado por 100 (PEREIRA, 2001).

IV – Quantificação da Biomassa – A biomassa presente num biofilme foi estimada determinando o teor em sólidos voláteis totais. Estes foram obtidos após ignição da massa total do biofilme a 500°C±50°C, seguindo-se o método descrito no *Standard Method of Analysis* (APHA; AWWA; WPCF, 1989).

V – Taxa de deposição em cupons de incrustação – a taxa de deposição nestes cupons foi estimada por diferença de massa entre o cupom incrustado e o cupom limpo, após secagem em estufa a 105°C, e expressa em mg/cm² (DANTAS, 1988).

Perda de massa e taxa de corrosão

A perda de massa e taxa de corrosão foi realizada conforme item 3.1.2 (DANTAS, 1988).

Análises das superfícies dos cupons

(I) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – As análises de microscopia foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo 6460. Os cupons do aço controle, e aços depois da retirada dos biofilmes, foram analisados sem nenhum pré-tratamento. Os cupons dos aços com biofilme foram recebidos em glutaraldeído 5% em

tampão cacodilato de sódio 0,1M, preparado com água destilada e água do mar (1:1). Permaneceram 24h nesta solução, depois foram lavados com o tampão cacodilato de sódio duas vezes, por cerca de 10 minutos. Após esta etapa os cupons com biofilmes foram gradual e completamente desidratados em acetona (10% - 100%), antes da secagem destas amostras no aparelho ponto crítico (PENNA et al., 2002). Depois estas amostras foram metalizadas com ouro, para depois serem examinadas no microscópio de varrimento, entre 15 kV e 30 kV, com ampliações de 3000x, 11000x e 30000x.

(II) Difração de Raios-X (DRX) – As análises de difração de raios X para os cupons foram realizadas conforme item 3.1.2.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho serão apresentados por etapas, conforme a metodologia. Os resultados da primeira etapa (estudos preliminares) permitiram conhecer o comportamento de um biofilme formado por uma bactéria isolada, e por um conjunto de micro-organismos em cupons de aço carbono, expostos em água do mar e sistemas estáticos. Na segunda etapa, com os resultados obtidos dos estudos preliminares, resolveu-se avaliar o comportamento de um polímero produzido por micro-organismos da Família da *Pseudomonadaceae*, a xantana, como composto capaz de formar filme ao redor do aço e diminuir a reação de corrosão; ou atuando como estabilizante e/ou dispersante junto ao biocida hipoclorito de sódio, em sistemas estáticos. Na terceira etapa, foram avaliados os resultados anteriores em sistemas estáticos, e realizados experimentos em sistemas dinâmicos, com regimes de escoamento laminar e turbulento.

ESTUDOS PRELIMINARES

4.1 INFLUÊNCIA DA BACTÉRIA *PSEUDOMONAS AERUGINOSA* NA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO.

Em ambientes aquosos, muitas bactérias fixam-se a superfícies e interfaces e produzem uma camada gelatinosa de substâncias poliméricas extracelulares (EPS). Nesta matriz polimérica desenvolvem-se comunidades microbianas, os chamados biofilmes (EBERL; SUDARSAN, 2008).

Nos biofilmes a atividade dos micro-organismos em um substrato altera as condições do meio e a interfase substrato/solução, podendo resultar na indução da corrosão localizada

ou até mesmo na inibição desta corrosão, mediante a redução ou interrupção de alguma das reações do processo (VIDELA, 2003; CHONGDAR; GUNASEKARAN; KUMAR, 2005; ZUO 2007).

Pseudomonas sp. são predominantemente encontradas em águas industriais e em águas do mar, e estão associadas a processos corrosivos (PIMENTA; PEPE, 2003; BRASIL et al., 2005; YUAN; CHOONG; PEHKONEN, 2007) bem como a processos de inibição da corrosão (CHONGDAR; GUNASEKARAN; KUMAR, 2005; MEYLHEUC; RENAULT; BELLON-FONTAINE, 2006).

Várias espécies da bactéria *Pseudomonas* estão envolvidas com a inibição da corrosão em superfícies metálicas, entre estas podem ser citadas: *Pseudomonas fragi*, (JAYARAMAN; EARTHMAN; WOOD, 1997a; ISMAIL, 2002), *Pseudomonas flava*, *Pseudomonas stutzeri* (GUNASEKARAN et al., 2004), *Pseudomonas cichorii* (CHONGDAR; GUNASEKARAN; KUMAR, 2005) e *Pseudomonas fluorescens* (DAGBERT et al., 2006; MEYLHEUC; RENAULT; BELLON-FONTAINE, 2006). A espécie *Pseudomonas aeruginosa* está associada apenas a corrosão induzida microbiologicamente (BRASIL et al., 2005; YUAN; CHOONG; PEHKONEN, 2007).

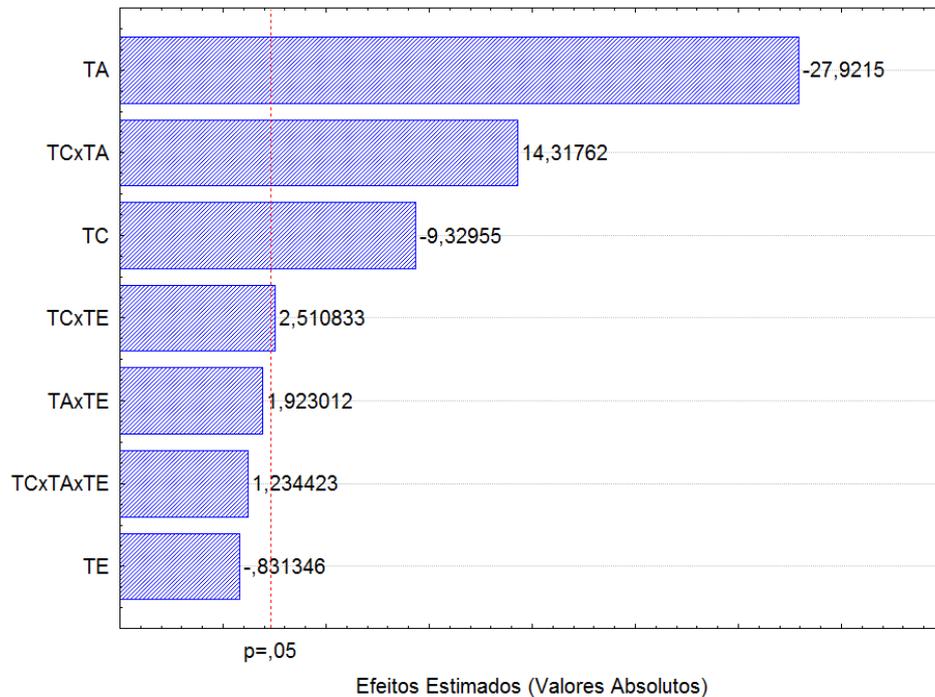
Pseudomonas sp. produzem exopolissacarídeos de alto peso molecular, que se fixam nas superfícies dos aços, como demonstrado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) (GUNASEKARAN et al., 2004; CHONGDAR; GUNASEKARAN; KUMAR, 2005).

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* na taxa de corrosão do aço carbono, em dois meios (água do mar e água salina) e em diferentes tempos de exposição. Foi utilizada uma ferramenta estatística, planejamento fatorial 2^3 , para melhor análise dos resultados.

4.1.1 Planejamento fatorial

Para melhor análise dos resultados obtidos com os biorreatores estudados, um diagrama de Pareto foi plotado com os fatores identificados como os parâmetros capazes de influenciar a taxa de corrosão. Os fatores foram: tipo de corrosão (TC), tipo de água (TA) e tempo do

experimento (TE). A Figura 17 mostra um diagrama de Pareto com as estimativas dos efeitos principais dos fatores estudadas para a taxa de corrosão, bem como os efeitos de interação entre eles.



TA – Tipo de água; TC – Tipo de corrosão; TE – Tempo do experimento.

Figura 17 – Diagrama de Pareto mostrando os efeitos principais dos fatores estudadas para a taxa de corrosão.

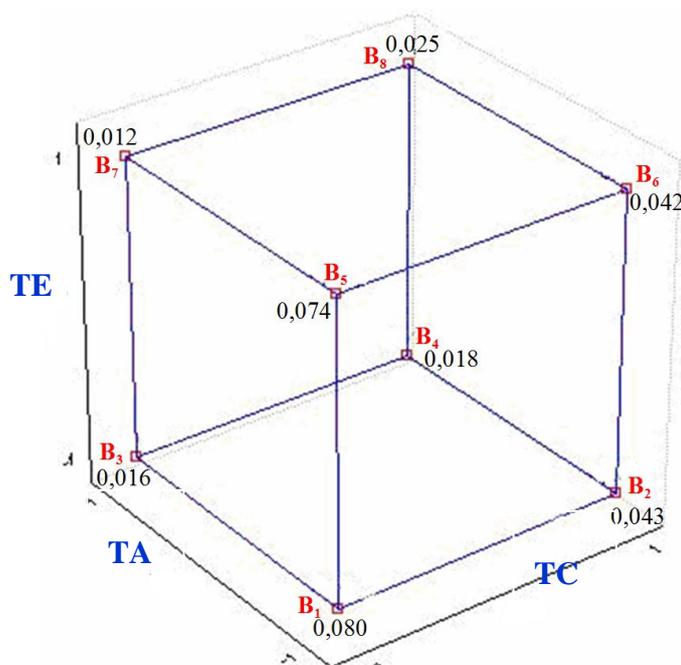
A significância estatística dos efeitos foi calculada em intervalos com 95 % de confiança para cada efeito. São considerados significativos os efeitos cujos valores absolutos são superiores aos ultrapassados a linha vermelha, no eixo vertical ($p=0,5$). Portanto, ao se analisar os resultados do gráfico de Pareto observou-se que os fatores que obtiveram efeito significativo sobre a taxa de corrosão foram o tipo de água (TA) e o tipo de corrosão (TC), e entre as interações, somente a interação tipo de corrosão-tipo de água (TC x TA) foi significativa.

A Tabela 16 apresenta a matriz de experimentos do planejamento experimental 2^3 , bem como os resultados obtidos em termos de taxa de corrosão (mm/ano) para os fatores estudados; tipo de corrosão (TC), tipo de água (TA), e tempo do experimento (TE).

Tabela 16 – Matriz e resultados do experimento fatorial 2^3 em mm/ano de taxa de corrosão.

Biorreatores (Erlenmeyers)	TC	TA	TE	Taxa Corrosão - tC_1 - (mm/ano)	Taxa Corrosão tC_2 (mm/ano)	\bar{tC}
1	-1	-1	-1	0,0798	0,0797	0,0798
2	+1	-1	-1	0,0422	0,0431	0,0427
3	-1	+1	-1	0,0164	0,0153	0,0159
4	+1	+1	-1	0,0188	0,0166	0,0177
5	-1	-1	+1	0,0757	0,0718	0,0738
6	+1	-1	+1	0,0440	0,0405	0,0422
7	-1	+1	+1	0,0091	0,0147	0,0119
8	+1	+1	+1	0,0296	0,0202	0,0249

A Figura 18 apresenta um cubo contendo as respostas médias, em todas as combinações de nível dos fatores, para taxa de corrosão. Cada vértice do cubo é equivalente a um biorreator (B) estudado com as respectivas médias das taxas de corrosão. No eixo X encontra-se o fator tipo de corrosão (TC), variando de um nível menor (-1) a um nível maior (+1), no eixo Y o fator tipo de água (TA), variando de um nível menor (-1) a um nível maior (+1), e no eixo Z o fator tempo do experimento (TE), variando de um nível menor (-1) a um nível maior (+1).



TA – Tipo de água; TC – Tipo de corrosão; TE – Tempo do experimento; B – Biorreator.

Figura 18 - Cubo com respostas médias da taxa de corrosão.

Na análise do cubo com a média das respostas, examinou-se que, variando o tipo de corrosão (TC) do biorreator B₁ (corrosão não-biológica) para biorreator B₂ (corrosão biológica), com o tipo de água (TA) e tempo do experimento (TE) fixos no nível menor (água do mar, 15 dias), houve uma redução na taxa de corrosão. Esta diminuição na taxa também foi examinada quando o tempo experimental (TE) foi prorrogado por um período mais longo (30 dias), e quando se variou o tipo de corrosão (TC) do biorreator B₅ (corrosão não-biológica) para o biorreator B₆ (corrosão biológica), com o tipo de água (TA) fixado no nível mais baixo (água do mar).

A redução das taxas de corrosão nos biorreatores inoculados com *P. aeruginosa* ATCC 27853 em água do mar pode ser explicado por dois mecanismos:

1. Produção de um biofilme uniforme ao redor do aço, que propiciou uma proteção tipo barreira (VIDELA, 2003; ZUO, 2007).
2. O consumo de oxigênio pelos micro-organismos aeróbios dentro do biofilme pode ter causado uma redução deste reagente na superfície metálica (LEE; NEWMAN, 2003; ZUO, 2007).

No cubo com as respostas médias, um aumento na taxa de corrosão foi analisado quando se passa o tipo de água (TA) a um nível maior, água salina, do biorreator B₃ (corrosão não-biológica) para biorreator B₄ (corrosão biológica), com o tempo do experimento (TE) fixado no nível mais baixo (15 dias). Esse aumento na taxa de corrosão também pode ser analisado, elevando-se o tempo do experimento (TE) para um nível superior (30 dias), e variando-se o tipo de corrosão (TC) do biorreator B₇ (corrosão não-biológica) para o biorreator B₈ (corrosão biológica).

O aumento da taxa de corrosão dos cupons, nos biorreatores em que a água do mar sintética foi utilizada para a inoculação da linhagem estudada, pode ser justificado pela presença de um biofilme não uniforme agregado ao aço, induzindo este a corrosão (VIDELA, 2003; ZUO, 2007).

Analisando-se o cubo com as respostas, nos biorreatores onde ocorreram apenas as corrosões não-biológicas (B₁, B₅, B₃ e B₇), para ambos os tipos de água (água do mar e água salina), uma redução na taxa de corrosão também foi examinada. Isso pode ser justificado, por estes meios apresentarem pH levemente alcalino (8,0) após os 30 dias de exposição,

indicando uma possível hidrólise de sais, que agem como inibidores de corrosão para alguns metais, passivando o ferro em presença de oxigênio dissolvido.

De acordo com Gentil (2003), alguns sais tais como o fosfato e o silicato, formam películas insolúveis constituídas de fosfatos ou silicatos de ferro, que agem como barreiras protetoras contra a corrosão.

4.1.2 Análises microbiológicas

Pseudomonas aeruginosa sésseis – Estas bactérias demonstraram uma melhor adaptação aos sistemas com água do mar, pois a concentração destas permaneceu estável em $6,1 \times 10^5$ UFC/cm² após 15 dias, e $8,9 \times 10^5$ UFC/cm² após 30 dias. Com relação aos biorreatores com água salina, a concentração de *Pseudomonas aeruginosa* passou de $8,2 \times 10^6$ UFC/cm² com 15 dias, para $1,0 \times 10^4$ UFC/cm² com 30 dias.

4.1.3 Análises das superfícies dos cupons

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 19, Figura 20 e Figura 21 mostram micrografias e difratogramas dos cupons nos biorreatores de planejamento (30 dias de exposição), enquanto a Figura 22 apresenta o difratograma do cupom de aço carbono controle.

No biorreator 5 (água do mar e corrosão não-biológicas), as superfícies dos cupons estão envolvidas por películas de substâncias, sais hidrolisados e produtos de corrosão (Figura 19a), que foram identificados no difratograma de um dos cupons (Figura 20a) como hiperstênio ($\text{MgSiO}_3 \cdot \text{FeSiO}_3$ – picos: 0,632nm; 0,330nm; 0,173nm e 0,156nm), goetita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - picos: 0,423nm; 0,270nm; 0,247nm; 0,226nm; 0,220nm; 0,173nm e 0,156nm), lepidocrocita ($1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – picos: 0,330nm e 0,194nm), hematita ($\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$ – picos: 0,270 nm e 0,220nm), as estruturas forsterita/faialita ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ - picos: 0,247nm; 0,226nm; 0,173nm e 0,156nm) e o ferro α (picos: 0,203nm; 0,143nm; 0,117nm e 0,101nm).

Alguns pesquisadores encontraram compostos como produtos de corrosão semelhantes aos encontrados nos experimentos desenvolvidos neste trabalho: lepidocrocita (γ -FeOOH), goetita (α -FeOOH) e hematita (Fe_2O_3). Rodriguez et al. (2002), usando DRX e MEV, identificaram vários elementos que compõem os produtos de corrosão do aço-carbono expostos a áreas marinhas, marinho-industrial e rural. Estes produtos foram lepidocrocita (γ -FeOOH), goetita (α -FeOOH) e hematita (Fe_2O_3), similares aos encontrados neste trabalho. Os pesquisadores também encontraram os seguintes produtos: akaganeita (β -FeOOH), magnetita (Fe_3O_4) e um composto normalmente não citado na literatura a respeito dos produtos de corrosão: ferrugem verde II, $\text{Fe}_{3,6}\text{Fe}_{0,9}(\text{O}, \text{OH}, \text{SO}_4)_9$, junto com o óxido fosfato, β - $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$. O estudo também apontou que os compostos lepidocrocita, akaganeita e a magnetita podem se transformar em hidróxidos em uma fase intermediária e, em seguida tornar-se goetita em uma última fase. Duan et al. (2008), também por meio de análises de DRX e MEV das camadas de ferrugem médias e externas do aço carbono em água do mar, encontraram como principais produtos de corrosão: os óxidos de ferro, goetita (α -FeOOH) e lepidocrocita (γ -FeOOH). Xiao et al. (2008), classificaram como principais produtos de corrosão da superfície do aço carbono as mesmas substância já mencionadas. De acordo com estes autores a goetita (α -FeOOH) e a lepidocrocita (γ -FeOOH) são de naturezas porosas, e a adesão destes para o substrato é pobre. Deste modo, as espécies corrosivas podem facilmente penetrar nas camadas porosas para o substrato, onde ocorrem as reações de corrosão. Estes pesquisadores também afirmaram que os produtos de corrosão podem coexistir em parte como estruturas cristalinas, e em parte como estruturas amorfas. As quantidades relativas variarão de acordo com as condições ambientais. Nos experimentos deste estudo também foi encontrado alguns produtos de corrosão diferentes daqueles já listados acima: o hiperistênio ($\text{MgSiO}_3 \cdot \text{FeSiO}_3$) e as estruturas forsterita / faialite ($\text{MgSiO}_4/\text{Fe}_2\text{SiO}_4$).

No biorreator 6 (água do mar e corrosão biológica), as superfícies dos cupons apresentaram-se cobertas por filme biológico (Figura 19b). Na análise por difratometria de Raios X, foi identificado apenas o ferro α (picos: 0,203nm; 0,143nm; 0,117nm e 0,101nm), Figura 20b. Nesta análise não se identificou produtos de corrosão, este fato pode ser atribuído à formação de um filme orgânico, que recobriu a camada dos produtos de corrosão.

Gunasekaran et al. (2004), ao analisar as superfícies do aço carbono, imersos em meios salino básico, com adição de *Pseudomonas flava* e/ou *Pseudomonas stutzeri*, encontraram um denso depósito biológico na superfície do aço, que o protegeu da corrosão.

No biorreator 7 (água salina e corrosão não-biológica), as superfícies dos cupons apresentaram apenas algumas substâncias dispostas de forma não uniforme (Figura 19c), não caracterizando a formação de filme ou película de substâncias, como apresentado no biorreator 5. O difratograma em um cupom deste biorreator (Figura 21c) identificou somente o ferro α (picos: 0,204nm; 0,144nm; 0,117nm e 0,101nm), não detectando produtos de corrosão. Este resultado pode ser atribuído ao fato dos Raios X terem incidido apenas em áreas descobertas da superfície do aço.

No biorreator 8 (água salina e corrosão biológica), as superfícies dos cupons apresentam biofilmes, onde se podem evidenciar os bacilos de *Pseudomonas aeruginosa* (Figura 19d), recobrando parcialmente as superfícies do cupom. O difratograma associado a este biorreator (Figura 21d) somente identificou o ferro α (picos: 0,203nm; 0,143nm; 0,117nm e 0,101nm), e novamente não foi identificado produtos de corrosão. Este fato deve-se, provavelmente, aos Raios X terem incidido em área com filme orgânico, não cristalino, ou em áreas descobertas da superfície do cupom.

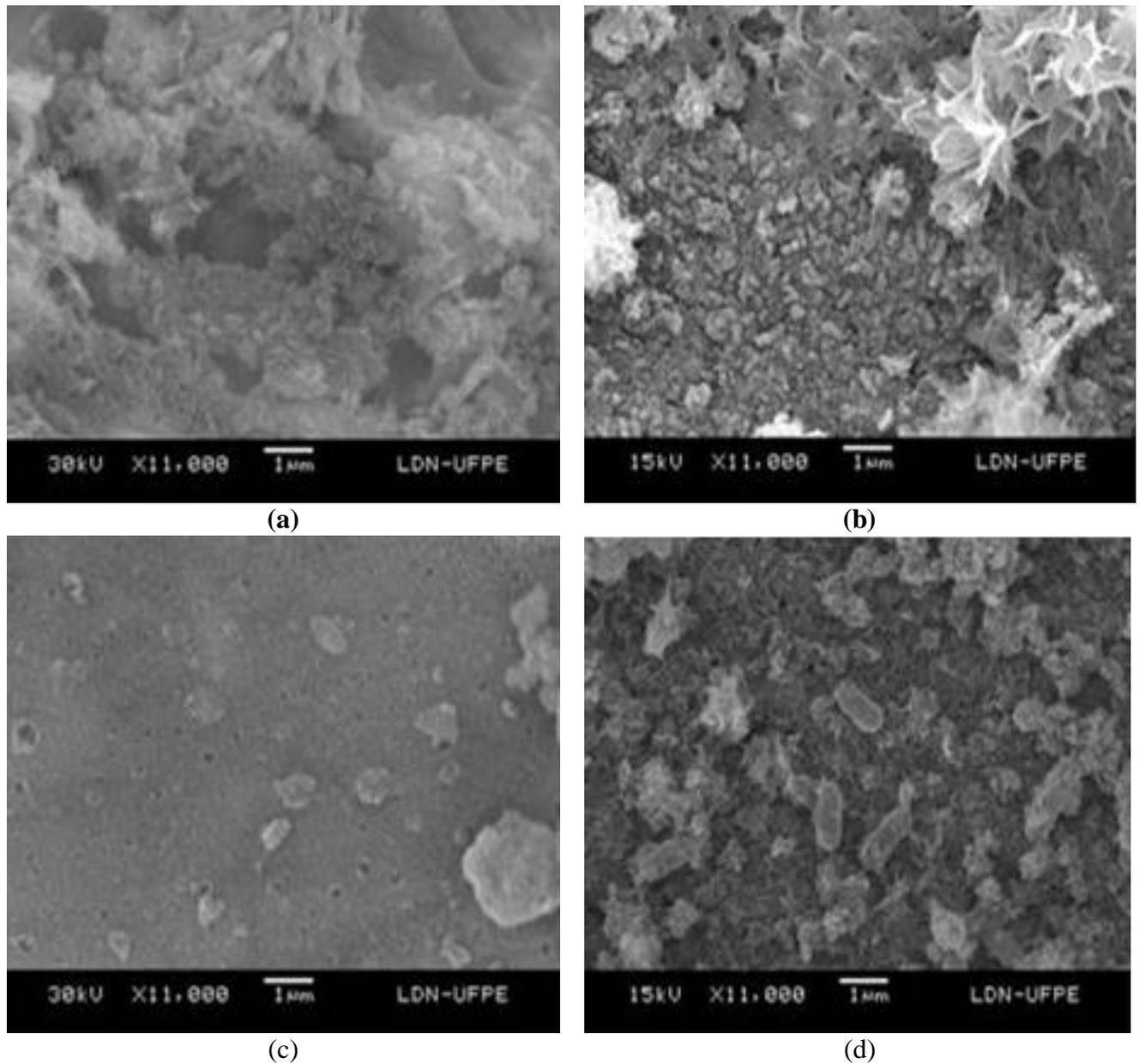


Figura 19 - MEV de cupons de aço expostos aos biorreatores (a) biorreator com água do mar e corrosão não-biológica (b) biorreator com água do mar e corrosão biológica (c) biorreator com água salina e corrosão não-biológica (d) biorreator com água salina e corrosão biológica.

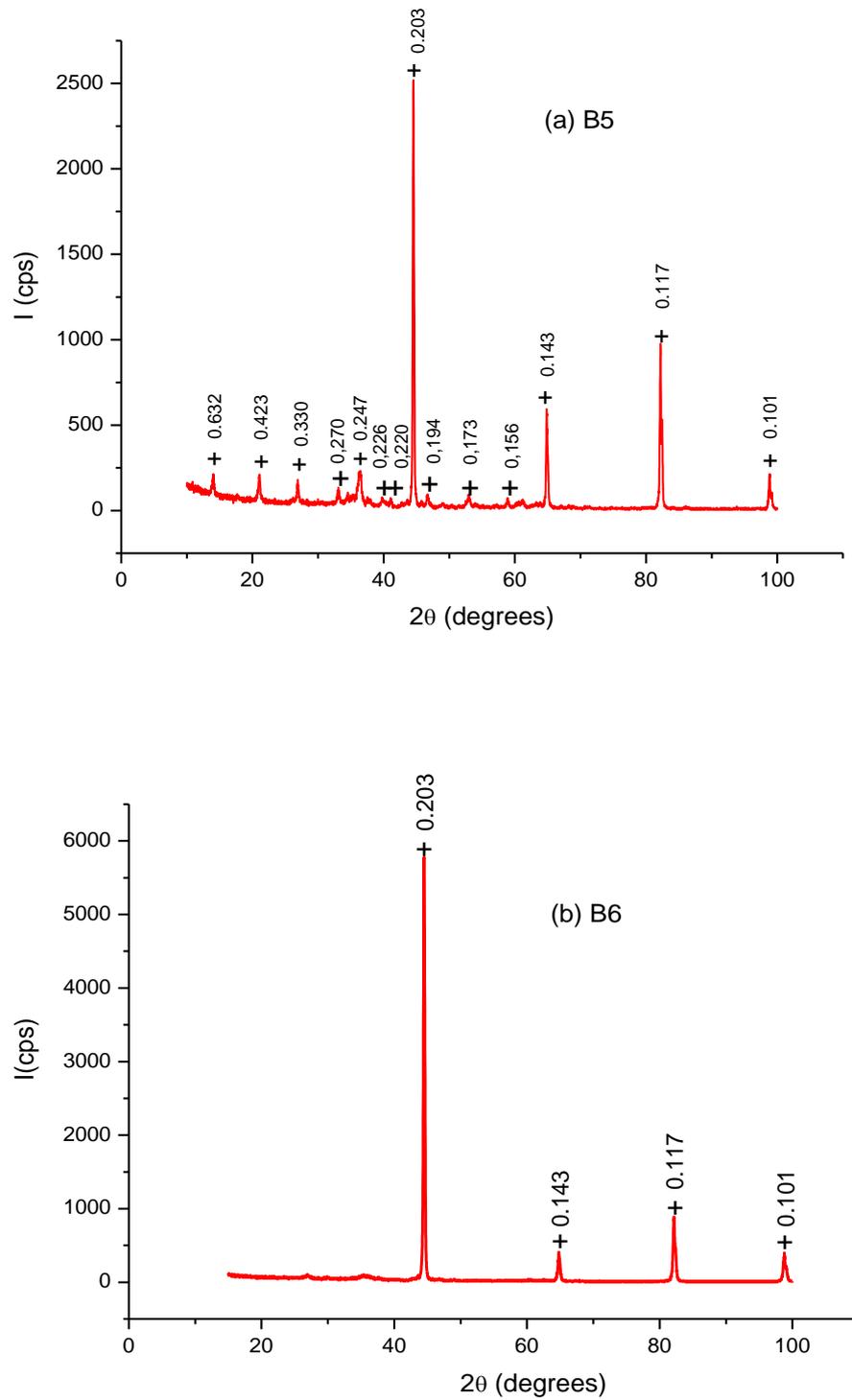


Figura 20 – DRX de cupons de aço expostos aos biorreatores (a) com água do mar e corrosão não-biológica (b) com água do mar e corrosão biológica.

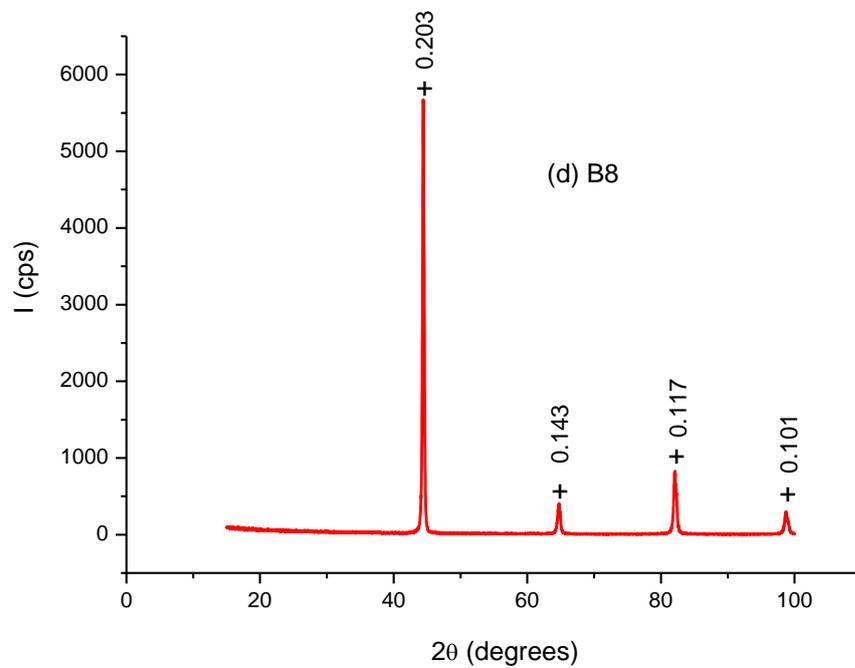
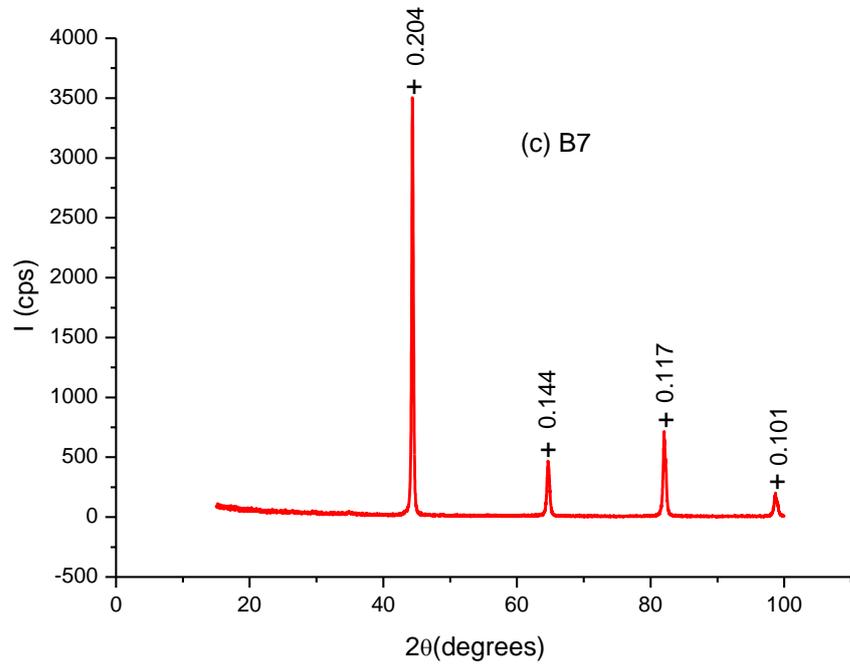


Figura 21 – DRX de cupons expostos aos biorreatores (c) com água salina e corrosão não-biológica (d) com água salina e corrosão biológica.

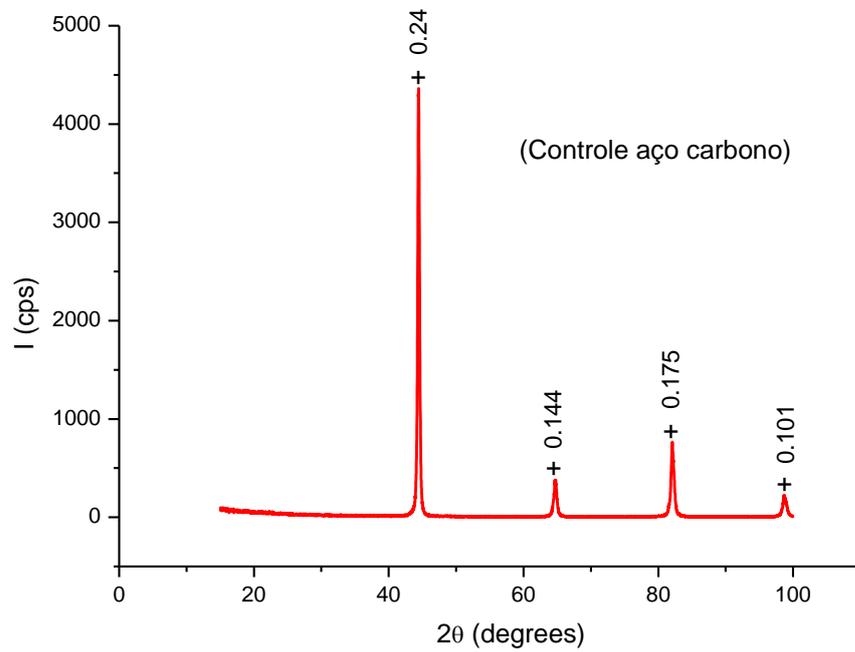


Figura 22 - DRX do cupom de aço carbono controle.

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) após a Retirada dos Biofilmes

A Figura 23 mostra a micrografia da superfície do aço carbono controle, e a Figura 24 (a, b, c, d) mostra as micrografias do aço carbono, após remoção dos biofilmes nos biorreatores estudados.

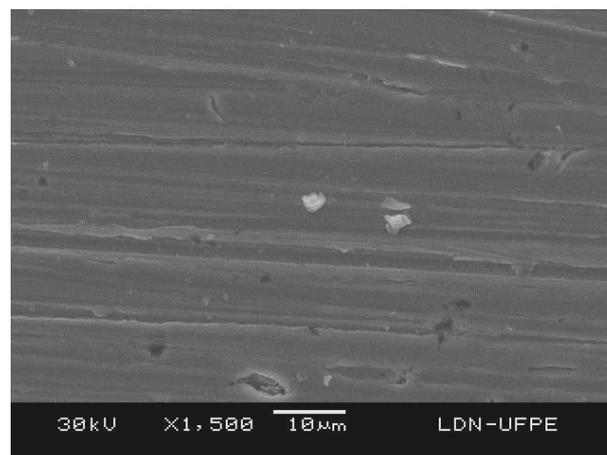


Figura 23 – Micrografia do aço carbono controle

A superfície do aço carbono controle, Figura 23, apresentou sulcos devido ao polimento recebido durante o pré-tratamento com lixa. Nos biorreatores (5 e 6) em que os cupons foram imersos em água do mar, as superfícies dos aços após a remoção dos biofilmes, apresentaram um processo de corrosão uniforme, Figura 24 (a e b). Estas superfícies provavelmente apresentaram este tipo de corrosão, devido à formação de um filme mais uniforme ao redor do aço (Zuo, 2007). No entanto, nos biorreatores (7 e 8) em que os cupons foram imersos em água salina, as superfícies apresentaram corrosão localizada, Figura 24 (c e d). Este tipo de corrosão, provavelmente ocorreu devido à formação de depósitos não uniforme ao redor do aço (Zuo, 2007).

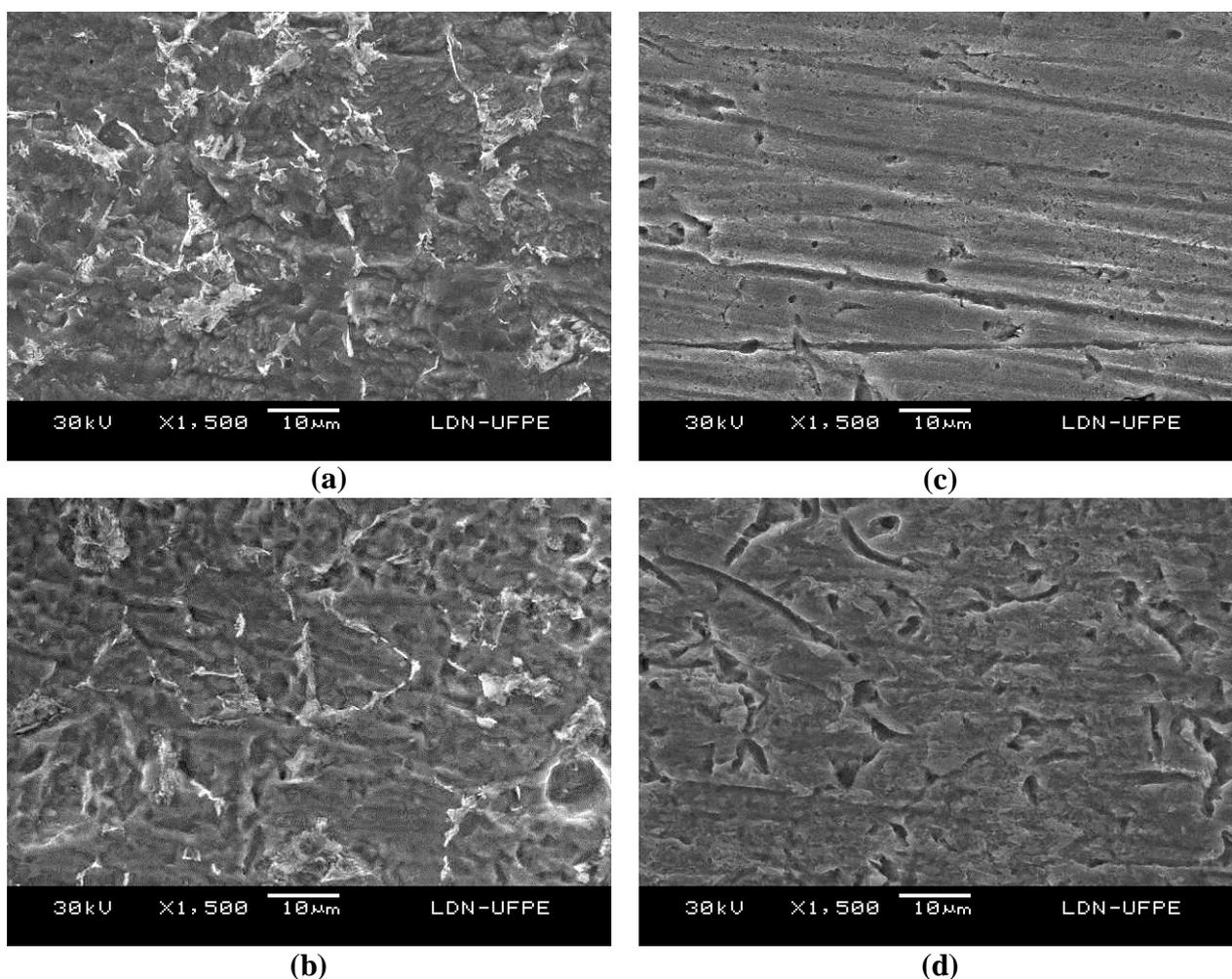


Figura 24 - Micrografias do aço carbono após remoção dos biofilmes nos biorreatores (a) com água do mar e corrosão não biológica (b) com água do mar e corrosão biológica (c) com água salina e corrosão não biológica (d) com água salina e corrosão biológica, 30 dias.

Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 25 e Figura 26 a e b, mostram os espectros de infravermelho para os biofilmes retirados dos cupons dos biorreatores. De uma forma geral, as análises revelam a existência de absorções largas e intensas na região de 3000 cm^{-1} como indicativo de dímeros de ácidos carboxílicos, aminas ou amidas. Esses grupos funcionais são os principais constituintes das proteínas, que são substâncias presentes nas células microbianas e nos biofilmes. Os espectros também apresentam sinais na região de 1640 cm^{-1} (deformações angulares típico de açúcares) (Osiro et al., 2000), $904\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ (estiramento grupos C-O e C-C açúcares), $1199\text{-}1475\text{ cm}^{-1}$ (deformações angulares grupos O-C-H, C-C-H, C-O-H açúcares), $1610\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C=O açúcares) (SILVESTEIN, 1979).

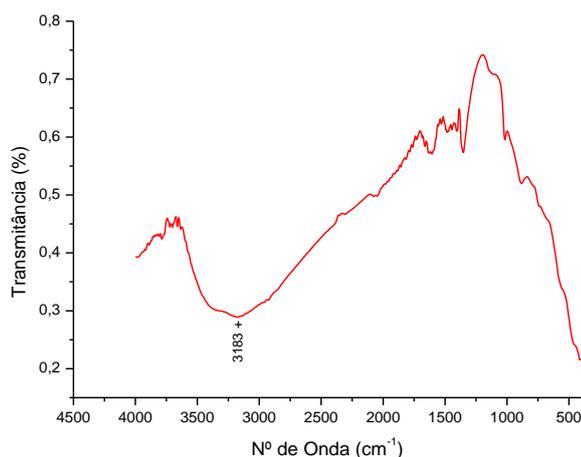
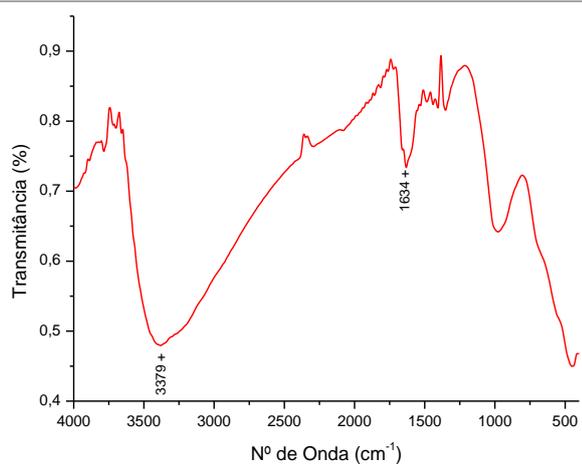
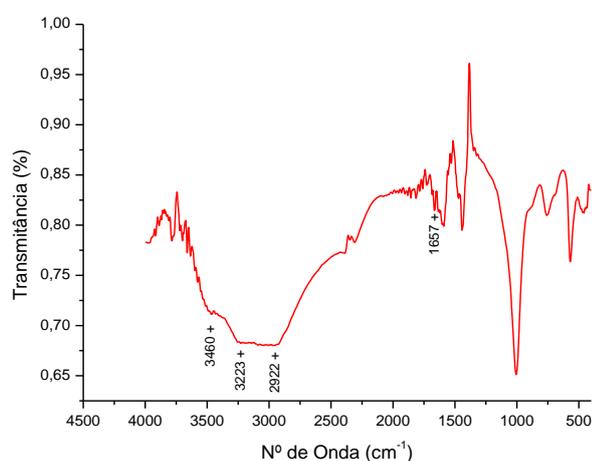


Figura 25 – Espectro do biofilme em cupom de aço exposto ao biorreator com água do mar e corrosão não biológica.



(a)



(b)

Figura 26 – Espectros dos biofilmes em cupons de aço expostos aos biorreatores (a) com água do mar e corrosão biológica (b) com água salina e corrosão biológica.

Osiro et al. (2000), apresentaram uma metodologia para análise de polissacarídeos, usando espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Eles mostraram que as bactérias produziram polissacarídeos e proteínas, comparando vários espectros de FTIR da bactéria *Xanthomonas axonopodis* pv *citri*, em diferentes tempos de crescimento, com um espectro típico da proteína (lisozima) e um espectro da goma xantana, que é principal polissacarídeo das bactérias do gênero *Xanthomonas*. Os principais sinais da goma xantana são o sinal largo e centrado em 3300 cm^{-1} (grupo constituintes de proteínas) e sinal em 1640 cm^{-1} (devido às deformações angulares da ligação OH dos açúcares).

4.2 INFLUÊNCIA DO BIOFILME COM CULTURA MISTA NA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO.

O crescimento do biofilme em superfícies envolve diversas reações, que geralmente dificultam a sobrevivência de algumas espécies microbianas, visto que a difusão de oxigênio e de nutrientes para o seu interior torna-se mais difícil. Este fato provoca um enfraquecimento da ligação do biofilme ao metal, que com a circulação da água, por exemplo, pode ocorrer o desprendimento de parte ou de todo o biofilme, aparecendo áreas com diferenças de concentrações de biofilme, que aliado ao consumo local de oxigênio, formam células oclusas de corrosão (TORRES, 2005; JAMBO; FÓFANO, 2008). Os micro-organismos desprendidos podem tanto colonizar novas áreas da superfície, quanto crescer rapidamente no fluido, originando grandes populações planctônicas em ambientes com disponibilidade de nutrientes (GENTIL, 2003). Este fenômeno depende das características microbiológicas, química e física dos fluidos, da natureza do substrato e da mecânica de fluidos do sistema (CHARACKINS; MARSHALL, 1990; VIDELA 2003).

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência na taxa de corrosão de biofilmes formados com os diversos micro-organismos presentes, em biorreatores com cupons de aço estéreis e água do mar não estéril, e em biorreatores com cupons de aço e água não estéreis.

4.2.1 Concentração celular

Na Figura 27 pode-se observar a concentração celular dos principais grupos microbianos associados à biocorrosão nas superfícies do aço carbono, nos diferentes biorreatores estudados. Os biorreatores, I (cupons estéreis e água do mar não estéril) e II (cupons e água não estéreis), permaneceram expostos aos meios durante 720h (30 dias). Através do gráfico, pode-se ver que no biorreator onde foi avaliada somente a influência dos micro-organismos presentes na água do mar (biorreator I), a concentração celular foi menor, do que onde os micro-organismos do conjunto, cupons e água, estavam presentes (biorreator II). As bactérias que mais se destacaram foram as precipitantes do ferro, que atingiram o valor máximo no biorreator II. Todas as concentrações celulares do biorreator II aumentaram

em relação à água de entrada (Tabela 8, item 3.2.1), com exceção das BRS que praticamente não tiveram alteração. Já no biorreator I, onde os cupons estavam estéreis, as concentrações das bactérias aeróbias heterotróficas e anaeróbias heterotróficas tiveram um decréscimo, e as BRS não cresceram.

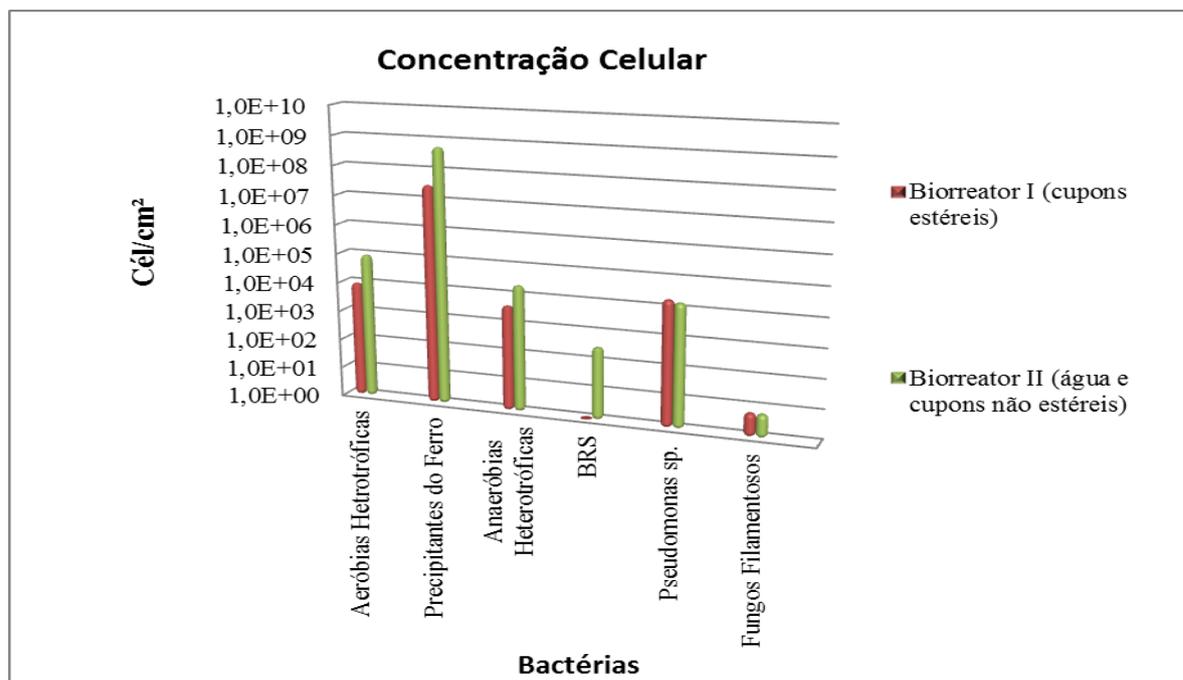


Figura 27 – Populações de bactérias aeróbias heterotróficas, precipitantes do ferro, anaeróbias heterotróficas, BRS, *pseudomonas sp.* e fungos filamentosos em biofilmes formados sobre cupons de aço carbono, ao longo de 30 dias de exposição à água do mar, nos biorreatores I e II.

A Figura 28 (a e b) mostra os cupons nos biorreatores estudados com 24h e 720h de exposição aos meios de águas do mar. Pode-se observar que, no biorreatores onde ocorreu somente a corrosão com influência dos micro-organismos presentes na água do mar (biorreator I), nos dois intervalos de tempo, a formação do biofilme nos cupons foi mais lenta, que no biorreator onde o conjunto influenciou a corrosão, água do mar e cupons (biorreator II), nos dois intervalos de tempo, Figura 28 (a e b). Constatou-se uma maior deposição de produtos de corrosão no fundo dos Erlenmeyers, onde a corrosão teve influência apenas dos micro-organismos presentes na água do mar (biorreator I), nos dois intervalos de tempo, demonstrando uma menor aderência destes produtos à superfície metálica. Guimet et al. (1999), também constatou que os fatores que afetam a aderência de uma célula bacteriana

para a superfície de um biomaterial, incluem a superfície química da célula e material, assim como a composição da camada de proteína adsorvida.

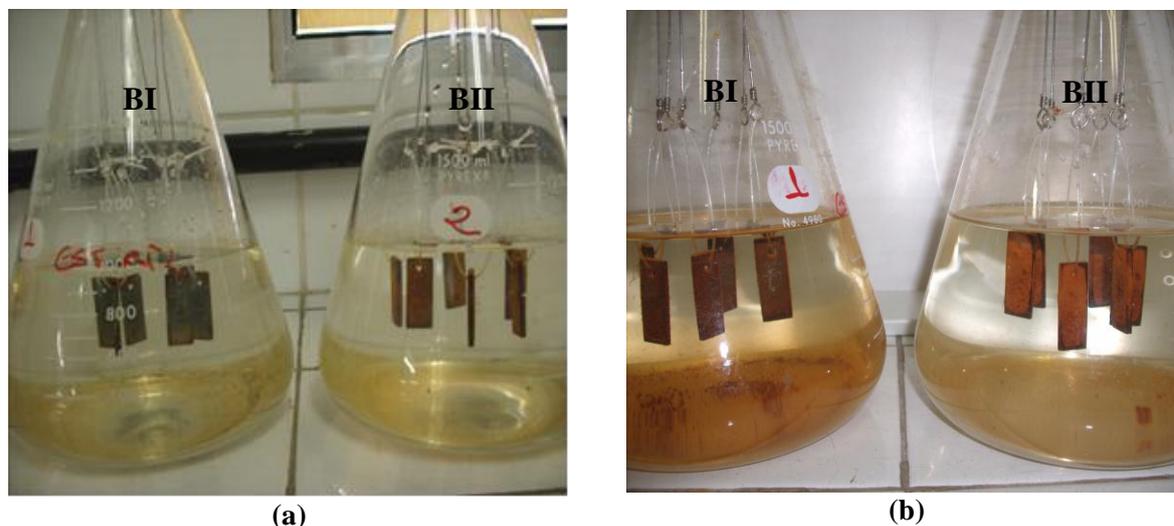


Figura 28 – Biorreatores, B I com cupons estéreis e água do mar não estéril, B II com cupons e água do mar não estéreis (a) com 24h de exposição e (b) com 720h de exposição.

4.2.2 Taxas de corrosão

As taxas de corrosão para todos os cupons dos biorreatores estudados, com 30 dias de exposição à água do mar, são apresentadas na Figura 29. Essas taxas foram classificadas como moderada, segundo NACE-RP-07-75 (GENTIL, 2003).

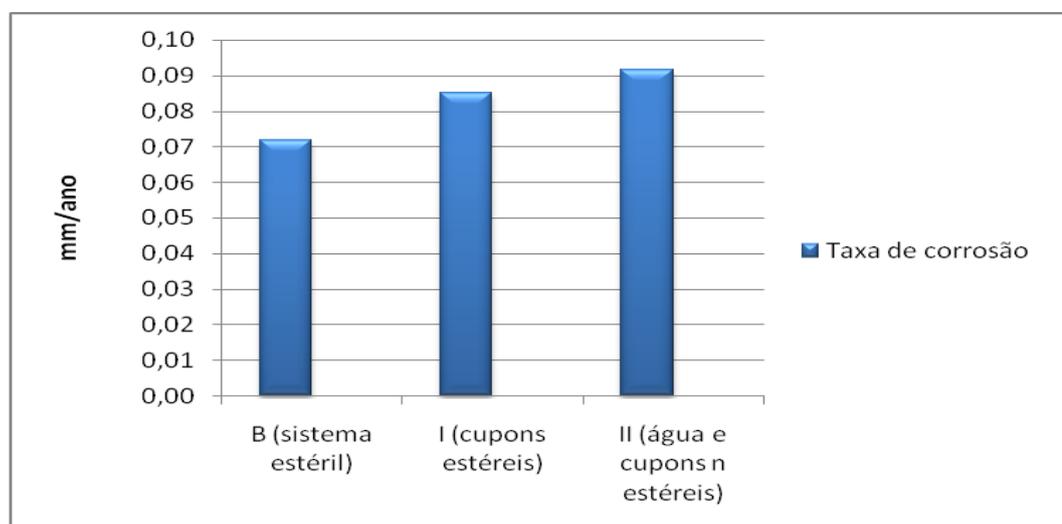


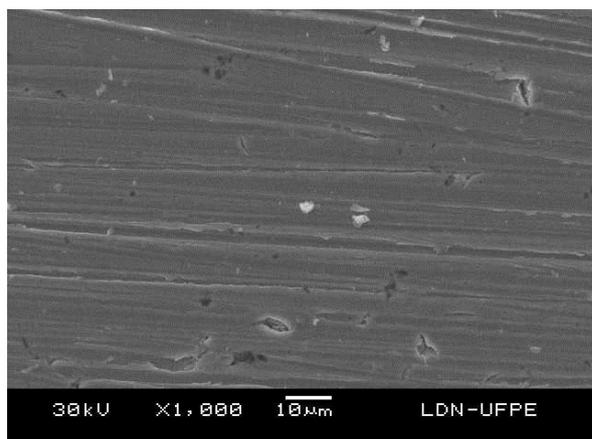
Figura 29 - Taxa de corrosão em cupons de aço expostos a água do mar nos biorreatores (B) estéril, (I) com cupons estéreis e água não estéril, e (II) com cupons e água não estéreis.

Através do gráfico pode-se avaliar que houve corrosão microbiológica nos dois biorreatores estudados, sendo que onde os cupons estavam estéreis, e somente a água do mar contribuiu na corrosão microbiológica, esta taxa foi de 18,66%. Onde se avaliou a corrosão do conjunto, água do mar e cupons, esta taxa foi de 27,71%. Castaneda e Benetton (2008) mediram taxas de corrosão em sistemas estáticos abióticos e bióticos com BRS. As taxas de corrosão em condições abióticas decresceram de 0,0061 para 0,0004mm/ano. Enquanto em presença de biofilme de BRS elas aumentaram de 0,02 para 1,7mm/ano.

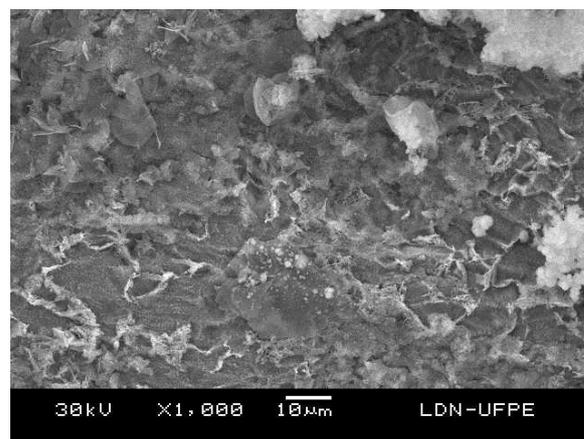
4.2.3 Análises das superfícies dos cupons

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

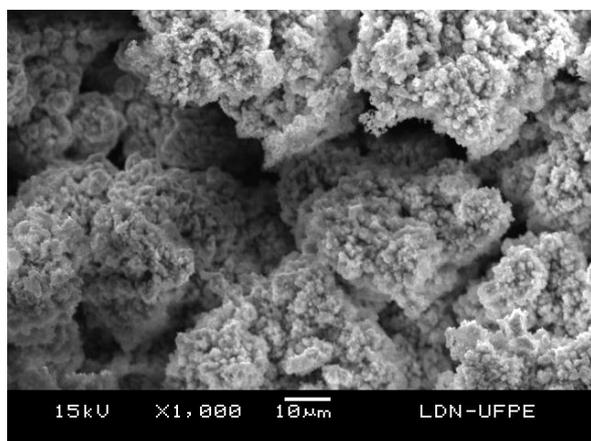
As Figura 30 e Figura 31 apresentam as micrografias dos cupons de aço expostos aos biorreatores. De uma forma geral os dois biorreatores formaram biofilmes espessos. Entretanto, no biorreator I (cupons estéreis) encontraram-se áreas “mais abertas,” onde foi possível visualizar vários bacilos (Figura 31).



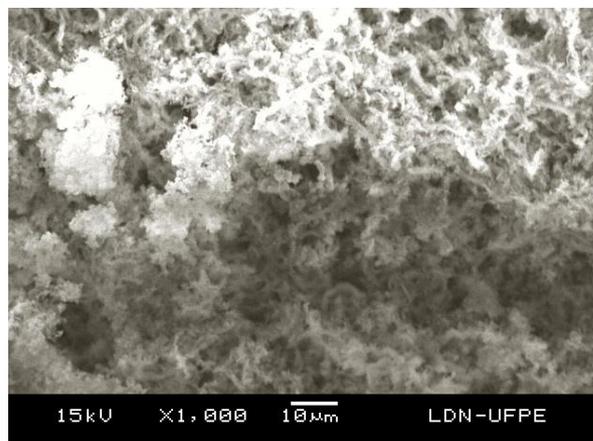
(a) Aço “in natura”



(b) Aço sistema C (controle estéril)



(c) Aço biorreatores I (cupons estéreis)



(d) Aço biorreatores II (água do mar e cupons não estéreis)

Figura 30 - MEV de cupons de aço expostos aos biorreatores (a) aço “in natura” (b) controle estéril (c) biorreator com cupons estéreis e água do mar não estéril (d) biorreator com cupons e água do mar não estéreis.

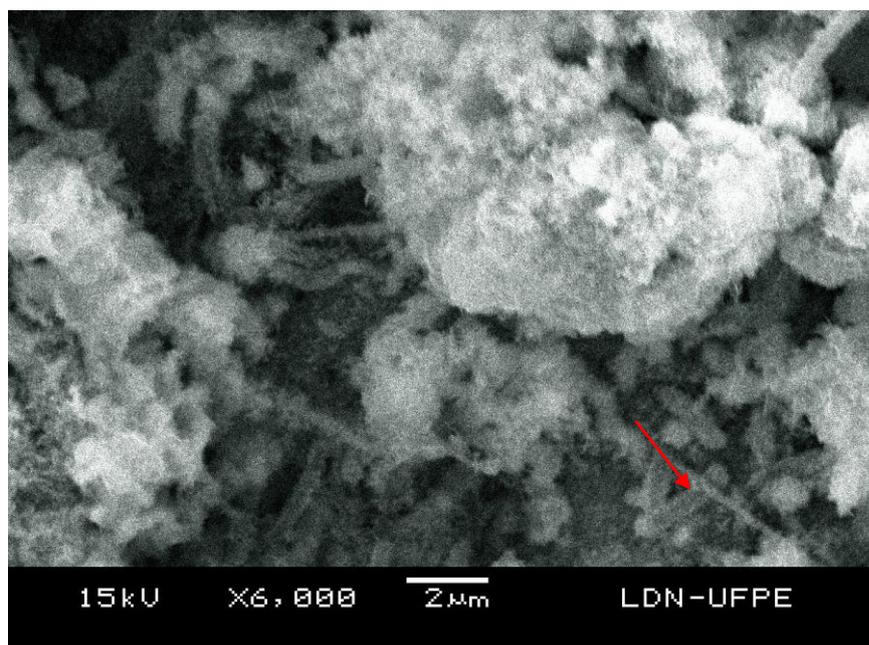


Figura 31 - Micrografia do cupom de aço exposto ao biorreatores I (cupons estéreis e água do mar não estéril).

Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 32 apresenta o difratograma do aço carbono “in natura” (controle) e a Figura 33, a e b, os difratogramas dos biorreatores I (cupons estéreis e água não estéril) e II (cupons e água não estéreis). No biorreator onde foi analisada somente a influência da água do mar (biorreator I), caracterizaram-se apenas os picos de goetita (α -FeOOH): 0,417nm; 0,333nm; 0,246nm; 0,195nm; 0,172nm; 0,151nm; e 0,146nm. Já no biorreator onde os cupons e a água do mar não estavam estéreis (biorreator II), foi caracterizado mais compostos de corrosão, a lepidocrocita (γ -FeOOH), picos: 0,331nm; 0,246nm; 0,237nm; 0,210nm; 0,198nm; 0,186nm; 0,173nm; 0,152nm; 0,143nm; 0,136nm e 0,120nm e a pirrotita ($\text{Fe}_{0,875-1}\text{S}$), picos: 0,288nm; 0,269nm; 0,218nm e 0,181nm. Atráves de DRX, alguns pesquisadores classificaram as substâncias goetita (α -FeOOH) e lepidocrocita (γ -FeOOH), como principais produtos de corrosão da superfície do aço carbono em água do mar (RODRIGUEZ; HERNANDEZ; GONZALEZ, 2002; DUAN et al., 2008; XIAO et al., 2008).

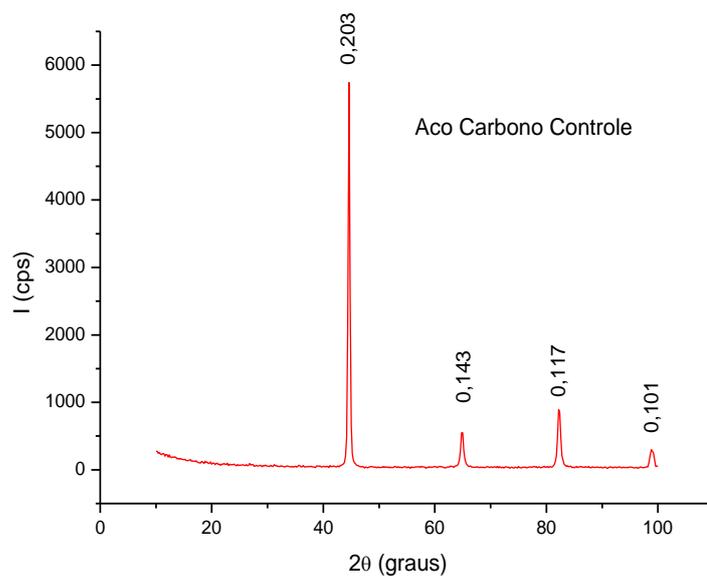
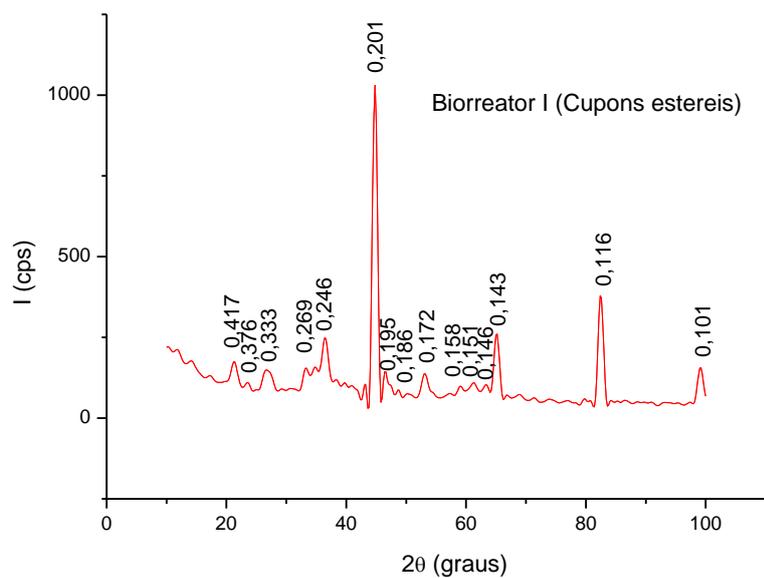
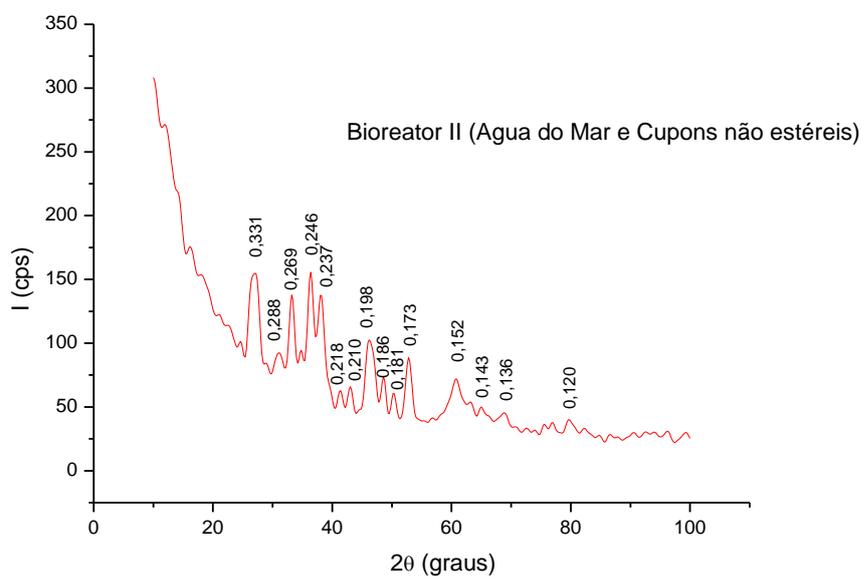


Figura 32 - DRX do cupom aço carbono controle.



(a)



(b)

Figura 33 - DRX dos cupons de aço expostos aos biorreatores (a) com cupons estéreis (b) com água do mar e cupons não estéreis.

Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 34 mostra os espectros de infravermelho para os biofilmes retirados dos cupons. As análises revelam a existência de absorções largas e intensas na região de 3000 cm^{-1} como indicativo de dímeros de ácidos carboxílicos, amins ou amidas. Esses grupos funcionais são os principais constituintes das proteínas, que são substâncias presentes nas células microbianas e nos biofilmes. Os espectros também apresentam sinais na região de 1640 cm^{-1} (típico de açúcares) (OSIRO et al., 2000).

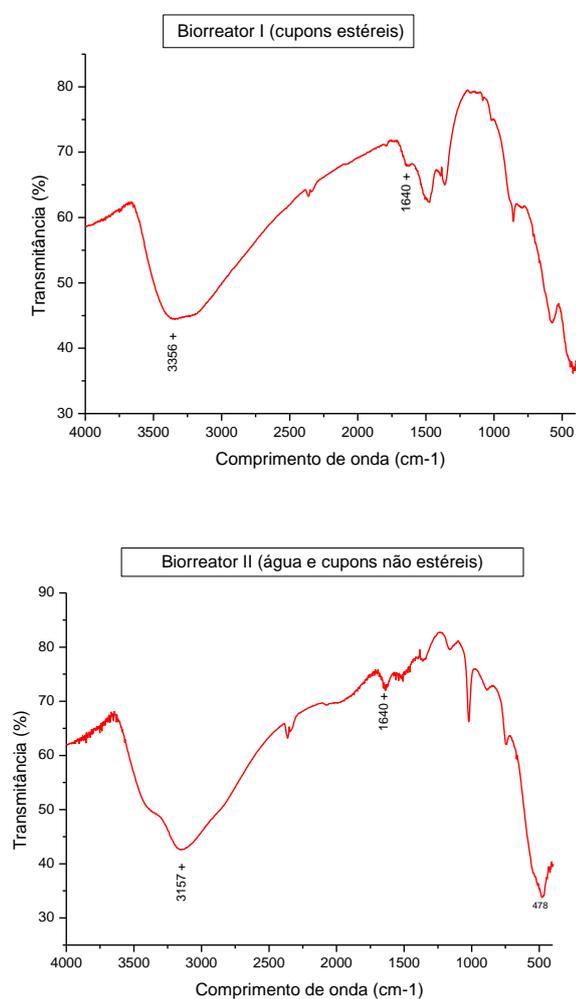


Figura 34 - Espectros dos biofilmes nos cupons de aço expostos aos biorreatores (b) com cupons estéreis (c) com cupons e água do mar não estéreis.

EXPERIMENTO III

4.3 USO DO HIPOCLORITO DE SÓDIO E XANTANA COMO ESTRATÉGIA PARA CONTROLE DA BIOCORROSÃO EM SISTEMAS ESTÁTICOS.

De acordo com Pereira (2001), os biofilmes podem ser neutros, protetores ou prejudiciais. Os efeitos deles, vantajosos ou adversos, realçam a sua importância nos processos naturais e industriais, alertando para a necessidade do seu estudo e para o desenvolvimento de estratégias de exploração (no caso dos biofilmes protetores) e combate (no caso dos biofilmes prejudiciais).

Segundo Zuo (2007), múltiplas estratégias ou combinação de estratégias podem ser implementadas para explorar os biofilmes protetores: I - remoção de agentes catódicos corrosivos através da atividade bacteriana (tal como a retirada de oxigênio sob condições aeróbias); II - inibição do crescimento das bactérias causadoras de corrosão através de agentes antimicrobianos excretados por bactérias (“indolicidin”, *Bacillus subtilis*); III - formação de uma camada protetora sobre a superfície metálica, tais como óxidos metálicos ou filmes inibidores de corrosão excretados por biofilmes protetores.

A combinação de um biodispersante com um biocida é uma estratégia eficiente para o controle dos biofilmes, pois este deve dispersar melhor as populações microbianas em suspensão, tornando-as mais susceptíveis a ação do biocida (FLEMMING; SCHAULE, 1996). Os biodispersantes também fragilizam a matriz polimérica dos biofilmes, por enfraquecer as interações biofilme-superfície de adesão, e dispersar depósitos biológicos, ou mesmo prevenir da formação de biofilmes (CLAUSS; MULLER, 1996; FLEMMING; GRIEBE; SCHAULE, 1996).

O grau de resistência dos biofilmes a uma ampla variedade de agentes antimicrobianos está claramente associado com elementos de matriz extracelular (COSTERTON et al., 1999). Existem trabalhos na literatura sugerindo que EPS poderiam fisicamente dificultar a difusão e o acesso de agentes antimicrobianos às células do interior do biofilme (SUCI et al., 1994).

Este experimento objetivou investigar o resultado da aplicação do biopolímero xantana e da associação do biocida hipoclorito de sódio (NaClO) com a xantana, no controle da biocorrosão em sistemas estáticos.

4.3.1 Concentração celular e Taxas de Corrosão

Na Figura 35 pode-se observar a concentração celular dos principais grupos de microorganismos associados à biocorrosão, nos diferentes biorreatores analisados e no tempo de estudo de 28 dias. O biorreator I contém água do mar sem adição de agentes químicos e sistema esterilizado (controle estéril); o biorreator II contém água do mar sem os agentes químicos (controle não estéril); o biorreator III contém água do mar e 0,5 ppm de hipoclorito de sódio; o biorreator IV contém água do mar e 1,0 ppm de hipoclorito de sódio; o biorreator V contém água do mar e 2,0 ppm de hipoclorito de sódio; o biorreator VI contém água do mar e 1ppm de xantana; o biorreator VII contém água do mar e 2ppm de xantana; o biorreator VIII contém água do mar e 0,5 ppm de hipoclorito de sódio com 1ppm de xantana; o biorreator IX contém água do mar e 1,0ppm de hipoclorito de sódio com 1ppm de xantana; o biorreator X contém água do mar e 0,5ppm de hipoclorito de sódio com 2ppm de xantana; o biorreator XI contém água do mar e 1,0ppm de hipoclorito de sódio com 2ppm de xantana e o biorreator XII contém água do mar e 2,0ppm de hipoclorito de sódio com 2ppm de xantana.

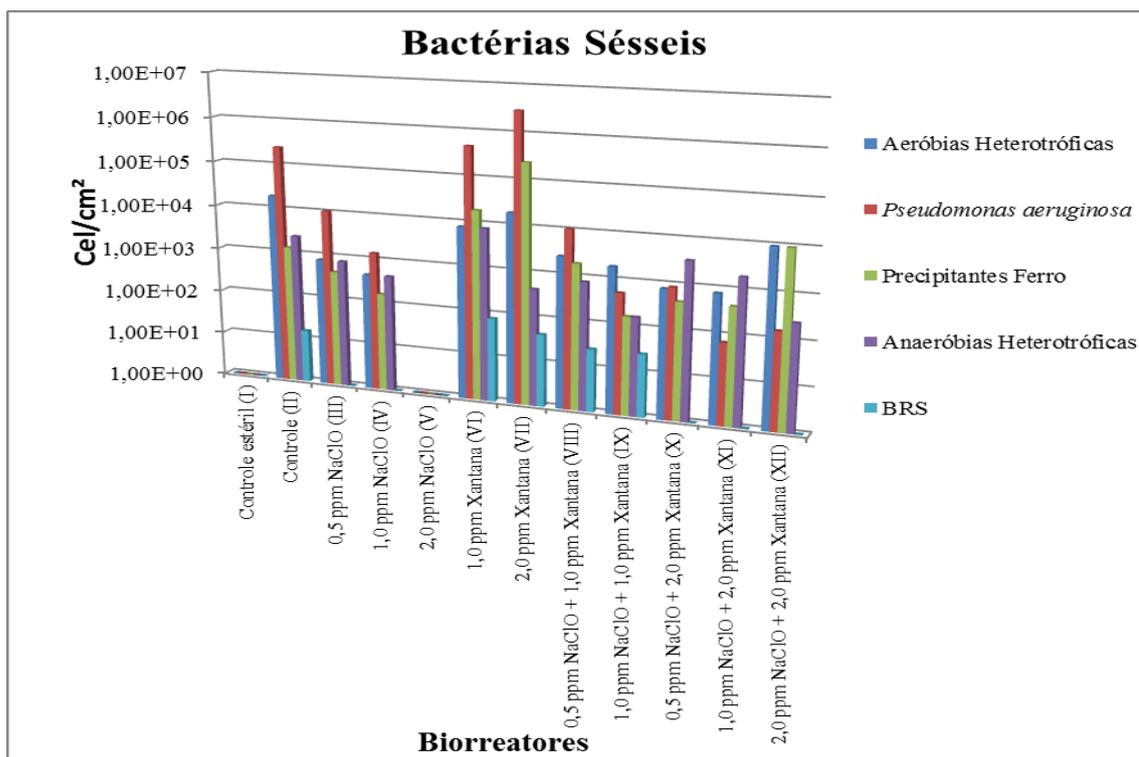


Figura 35 – Concentração celular de grupos de micro-organismos na superfície de cupons de aço nos diferentes tratamentos com agentes químicos.

Por o gráfico, pode-se observar que a aplicação nos biorreatores de diferentes concentrações de agentes químicos, influenciou o crescimento microbiano nas superfícies do aço. De uma forma geral, em relação ao controle, houve redução ou eliminação da concentração celular de todos os grupos microbianos nas superfícies do aço, onde houve adição do hipoclorito de sódio, isolado ou associado à xantana. Já nos biorreatores onde foi adicionado somente o biopolímero xantana, as superfícies do aço tiveram um aumento na concentração celular. A aplicação do hipoclorito de sódio, isolado ou associado à maior concentração de xantana, eliminou as BRS dos biorreatores.

O hipoclorito de sódio tem sido bastante explorado na diminuição da concentração celular em diversos tipos de superfícies (ROSSONI; GAYLARDE 2000; VESCHETTI et al., 2003; WOO BYUN et al., 2007), mas tem a restrição da maioria dos biocidas, que é aumentar as taxas de corrosão dos aços, ou simplesmente não alterá-la após o tratamento recebido para redução de micro-organismos nos sistemas (ANDRADE; MULLER; SILVA, 2007; PERES, 2008).

Rossoni (2000) fez um comparativo de dois agentes sanitizantes, o hipoclorito de sódio e o ácido peracético na desinfecção das superfícies de aços, contaminados separadamente com três micro-organismos diferentes: a *Escherichia coli*, a *Pseudomonas fluorescens* e o *Staphylococcus aureus*. O hipoclorito de sódio eliminou completamente as células de *Pseudomonas fluorescens* e *Staphylococcus aureus*, e diminuiu consideravelmente a concentração celular da *Escherichia coli*. Já o ácido peracético apenas diminuiu a concentração celular destes micro-organismos.

Tentativas de inibir a adesão microbiana a superfície dos metais, utilizando misturas de inibidores de corrosão e surfactantes, tem sido estudados. Guiamet et al. (1999) usaram soluções de imunoglobulina IgA, IgG e IgM para prevenir a aderência de células de *P. fluorescens* à superfície do metal. Mostraram que a cobertura de diferentes aços, com filmes de imunoglobulina, pode ser usada para evitar o ataque de bactérias à superfície do aço.

As taxas de corrosão por perda de massa dos cupons contidos nos biorreatores estudados estão apresentadas na Figura 36. Observa-se, através do gráfico, que as taxas de corrosão nos diferentes biorreatores, não tiveram comportamento comparável ao crescimento microbiano nas superfícies dos aços. Onde se teve uma maior concentração dos micro-organismos nas superfícies dos aços, biorreatores VI e VII com o aditivo xantana, incidiram as menores taxas de corrosão dos sistemas. No biorreator onde foi aplicada a dosagem máxima do hipoclorito de sódio, biorreator V sem crescimento microbiano, os aços tiveram as maiores taxas de corrosão, que foram reduzidas ao valor da taxa controle quando em biorreator semelhante foi adicionada a dosagem máxima de xantana, biorreator VII.

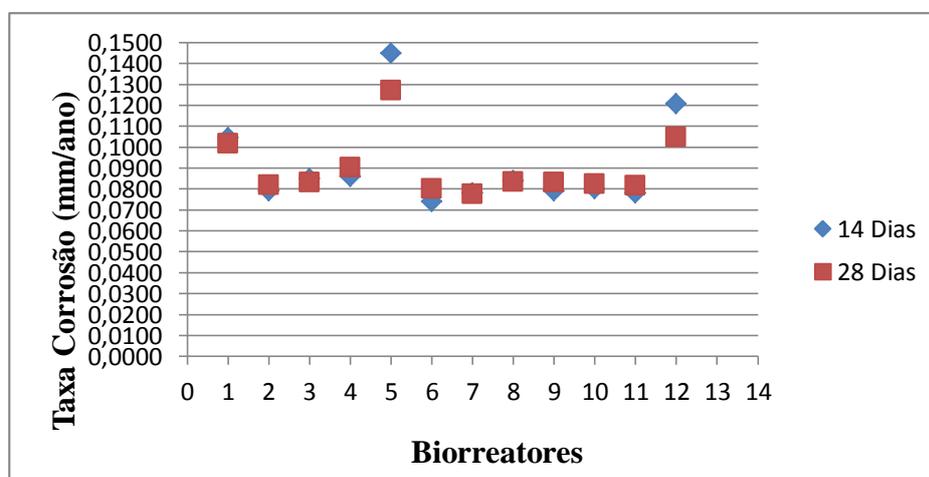


Figura 36 – Taxa de corrosão em relação ao tempos dos biorreatores estudados.

Através do gráfico pode-se verificar que não houve corrosão microbiológica nos biorreatores analisados, pois o controle estéril (biorreator I) teve uma taxa de corrosão maior que o controle não estéril (biorreator II), onde todos os micro-organismos estavam presentes. Nos biorreatores onde foi adicionado apenas xantana, incidiram as menores taxas de corrosão (biorreatores VI e VII), evidenciando que este biopolímero provavelmente formou um biofilme que protegeu o aço. As taxas de corrosão mostraram um acréscimo com o aumento da dosagem do hipoclorito de sódio aos sistemas (biorreatores III, IV e V), apresentado a maior taxa de corrosão o biorreator onde foi dosada a maior concentração de hipoclorito (biorreator V). Essas taxas de corrosão decresceram quando a xantana estava junto com o biocida (biorreatores VIII, IX, X, XI e XII).

A adição de biocidas a sistemas industriais, ou em sistemas de laboratório, reduz ou elimina a microbiota existente no local, mas geralmente aumentam as taxas de corrosão dos sistemas ou diminuem estas taxas em valores não significativos. Peres (2008) testou em laboratório, separadamente, os biocidas hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio nas concentrações de 2 e 6 ppm. Em todos os experimentos as amostras de aço sofreram um aumento na taxa de corrosão em relação às amostras controles.

4.3.2 Análises das superfícies dos cupons

Difração de Raios X (DRX)

Os resultados de DRX apontaram que não houve diferença nos produtos de corrosão nos reatores analisados. A Figura 37(a e b) mostra os difratogramas dos produtos de corrosão nos biorreatores II (controle) e VIII (NaClO + xantana). Os picos destes difratogramas apontam as substâncias lepidocrocita (γ -FeOOH), goetita (α -FeOOH), magnetita (Fe_3O_4), pirrotita ($\text{Fe}_{0,875-1}\text{S}$) e akaganeíta (β -FeOOH).

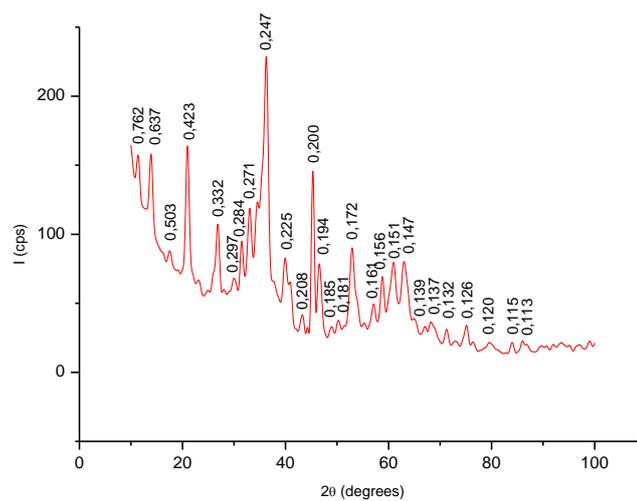
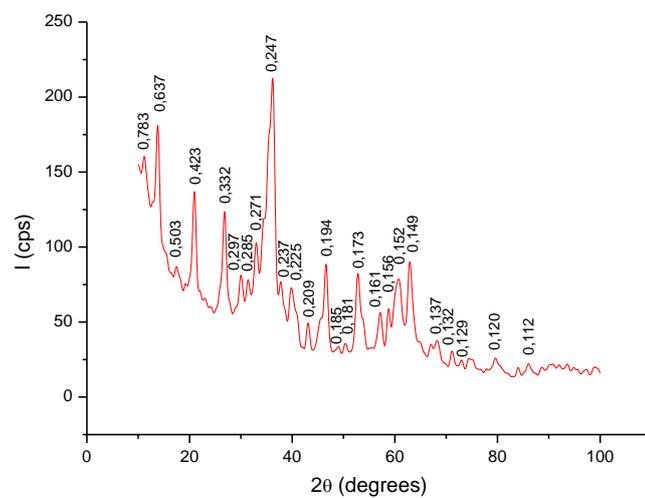


Figura 37 - Difratoograma dos produtos de corrosão nos cupons dos biorreatores (a) II, controle e (b) VIII, NaClO + xantana.

Alguns pesquisadores encontraram como produtos de corrosão compostos semelhantes aos encontrados nos experimentos desenvolvidos neste experimento: lepidocrocita (γ -FeOOH), goetita (α -FeOOH), magnetita (Fe_3O_4) e a akaganeita (β -FeOOH). Rodriguez et al. (2002), através de análises de DRX e MEV, identificaram vários elementos que compõem os produtos de corrosão do aço carbono exposto a áreas marinha, marinha-industrial e rural. Esses produtos foram a lepidocrocita (γ -FeOOH), a goetita (α -FeOOH), a magnetita (Fe_3O_4) e a akaganeita (β -FeOOH), semelhantes aos encontrados neste trabalho. O trabalho salienta também que os compostos lepidocrocita, akaganeita e a magnetita podem se transformar em hidróxidos em uma fase intermediária, e depois tornar-se goetita em uma última fase.

No experimento deste trabalho, também foi encontrado um produto de corrosão diferente dos já relacionados acima: a pirrotita ($\text{Fe}_{0,875-1}\text{S}$).

EXPERIMENTO IV

4.4 UTILIZAÇÃO DO HIPOCLORITO DE SÓDIO E XANTANA COMO ESTRATÉGIA PARA CONTROLE DA BIOCORROSÃO EM SISTEMAS DINÂMICOS, LAMINAR E TURBULENTO.

O crescimento de biofilmes em superfícies metálicas está relacionado com diversas reações, e depende de vários parâmetros, tais como a natureza do substrato, qualidade do fluido, velocidade de escoamento, temperatura e aeração do sistema, entre outros fatores.

Para controle da corrosão, o estudo da velocidade de escoamento de um fluido é muito importante, pois seu aumento em geral eleva as taxas de corrosão e remove camadas de produtos de corrosão que, aderidas ao material metálico, pode retardar o processo de corrosão (GENTIL, 2007; JAMBO; FOFANO, 2008).

Este experimento teve a finalidade de investigar formas de redução da reação de corrosão, através da utilização de agentes químicos como o biocida hipoclorito de sódio (NaClO), o biopolímero xantana e também da associação destes dois compostos como um produto biocida mais eficiente, em sistemas dinâmicos com cupons de aço carbono em água do mar.

4.4.1 Concentração celular de micro-organismos sésseis no *looping* com escoamento laminar.

A Figura 38 (a, b, c) apresenta as concentrações de diversos grupos de micro-organismos aeróbios conhecidos no processo da biocorrosão, formados em biofilmes de cupons de aço carbono, nos tempos de estudo de 14 e 28 dias de exposição à água do mar em diferentes ciclos e tratamentos, em *looping* de escoamento laminar; a Figura 39 apresenta as concentrações dos micro-organismos anaeróbios heterotróficos nas mesmas condições. No ciclo I (controle), os cupons foram expostos à água do mar sem adição de biocida, no ciclo II,

os cupons foram expostos ao biocida hipoclorito de sódio, no ciclo III, os cupons foram expostos ao biocida hipoclorito de sódio + biodispersante xantana e no ciclo IV os cupons ficaram expostos somente ao biodispersante xantana.

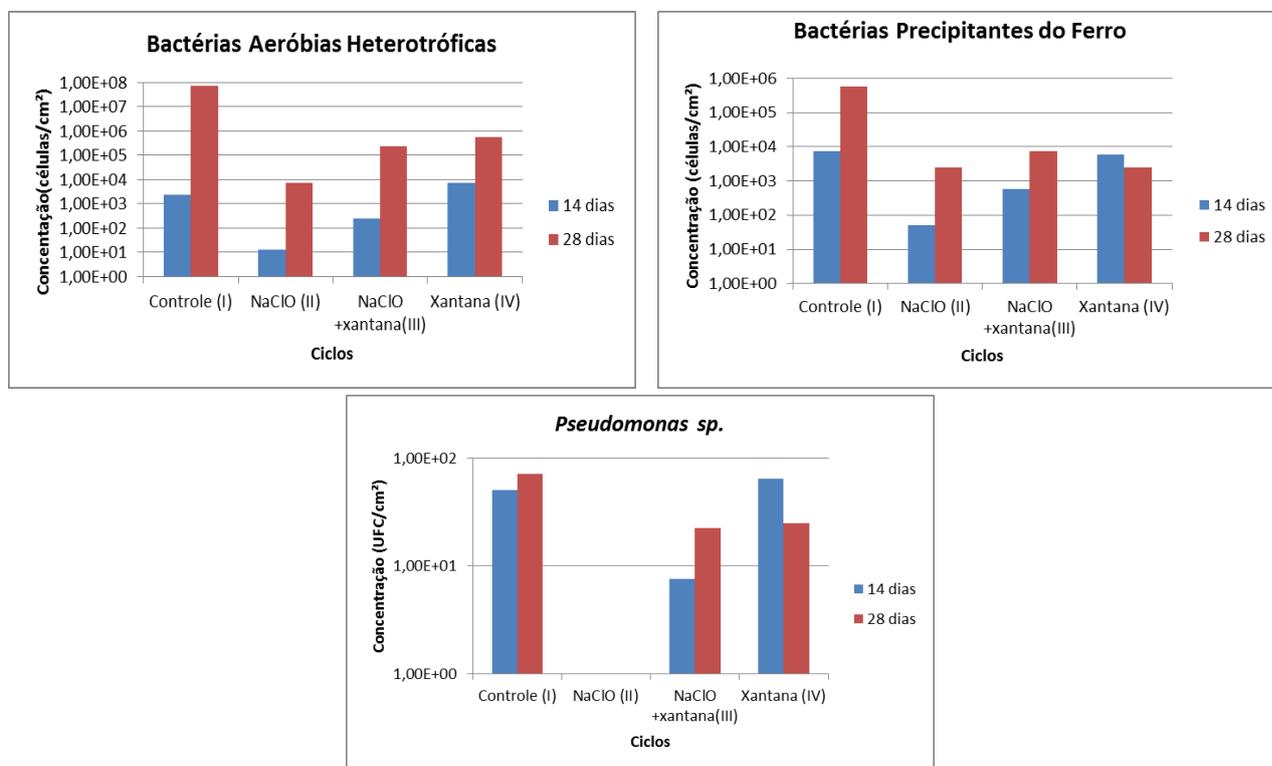


Figura 38- Concentração celular das bactérias sésseis aeróbias (a) aeróbias heterotróficas (b) precipitantes do ferro e (c) *Pseudomonas sp.* nos tempos de 14 e 28 dias, nos diferentes ciclos estudados.

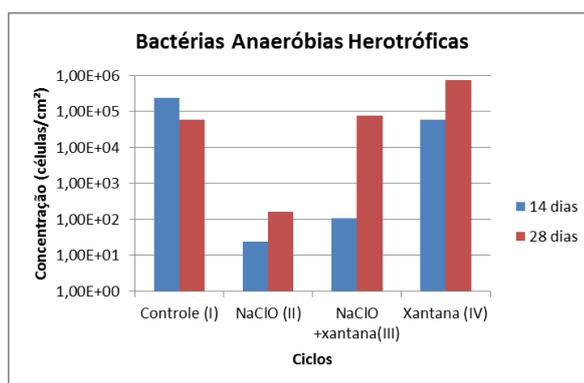


Figura 39 – Concentração celular das bactérias sésseis anaeróbias heterotróficas nos tempos de 14 e 28 dias, nos diferentes ciclos estudados.

De uma forma geral pode-se observar que, no *looping* de escoamento laminar a aplicação dos diferentes agentes químicos, hipoclorito de sódio, hipoclorito de sódio com

xantana, e xantana diminuíram a concentração celular séssil, em relação ao controle, de todos os grupos de micro-organismos aeróbios analisadas em 14 e 28 dias. Em relação aos micro-organismos aeróbios, o hipoclorito de sódio isolado foi mais eficaz que os outros compostos, hipoclorito de sódio associado à xantana e a xantana isolada, pois baixou a concentração celular séssil nos tempos finais analisados, de 2 a 4 ordens de grandezas em relação ao controle. A aplicação do hipoclorito de sódio isolado também eliminou as *Pseudomonas sp.* sésseis do sistema. Com relação aos micro-organismos anaérobios, houve uma diminuição da concentração séssil das bactérias anaeróbias heterotróficas com o tratamento com hipoclorito de sódio (ciclo II) e um aumento da concentração celular séssil nos ciclos onde foi acrescentado a xantana (ciclos III e IV). Este aumento da concentração dos micro-organismos anaérobios com a presença da xantana, provavelmente ocorreu devido ao acréscimo de “massa” ao biofilme, favorecendo a anaerobiose do sistema (SIMÕES M.; SIMOES L. C.; VIEIRA, 2010).

As bactérias redutoras de sulfato, apesar de estarem nas águas de alimentação dos diferentes ciclos não se implantaram a nenhum dos ciclos analisados, provavelmente devido a sua baixa concentração inicial na água de entrada.

Várias pesquisas com o hipoclorito de sódio apontam que este biocida eliminou ou reduziu significadamente a concentração das bactérias do gênero *Pseudomonas* em superfícies (ROSSONI; GAYLARDE, 2000; BORGMANN-STRAHSEN, 2003; SIMÕES M.; SIMOES L. C.; VIEIRA, 2010). Meylheuc et al. (2006), avaliaram os biocidas hipoclorito de sódio (1,2 ppm) e a combinação do ácido peracético/peróxido de hidrogênio (5,1ppm), em superfícies de aço condicionadas com um biosurfactante anionico produzido por *Pseudomonas fluorescens*. Testaram estes biocidas em superfícies contaminadas com *Listeria monocytogenes* e conseguiram uma remoção quase total da concentração celular na superfície do aço, com os dois tipos de biocida, sendo que a maior eficiencia na remoção destes micro-organismos foi com o hipoclorito de sódio em menor concentração.

EPS e lipopolissacarídeos são conhecidos por mediar à colonização bacteriana na superfície do metal, em ambientes marinhos e de águas doces. Estas substâncias tanto podem ser responsáveis por processos de corrosão, como por processos da inibição da corrosão nas superfícies metálicas, dependendo de fatores como as espécies bacterianas e as condições de crescimento das bactérias nas superfícies (GUNASEKARAN et al., 2004; CHOGDAR; GUNASEKARAN; KUMAR, 2005).

4.4.2 Concentração celular de micro-organismos sésseis no *looping* com escoamento turbulento.

A Figura 40 (a, b) apresentam as concentrações dos grupos de micro-organismos aeróbios, formados em biofilmes de cupons de aço carbono, nos tempos de estudo de 14 e 28 dias de exposição à água do mar em diferentes ciclos e tratamentos, em *looping* de escoamento turbulento; a Figura 41 (a, b) apresenta as concentrações dos micro-organismos anaeróbios nas mesmas condições. No ciclo I (controle), os cupons foram expostos à água do mar sem adição de biocida, no ciclo II, os cupons foram expostos ao biocida hipoclorito de sódio, no ciclo III, os cupons foram expostos ao biocida hipoclorito de sódio + biodispersante xantana e no ciclo IV os cupons ficaram expostos somente ao biodispersante xantana.

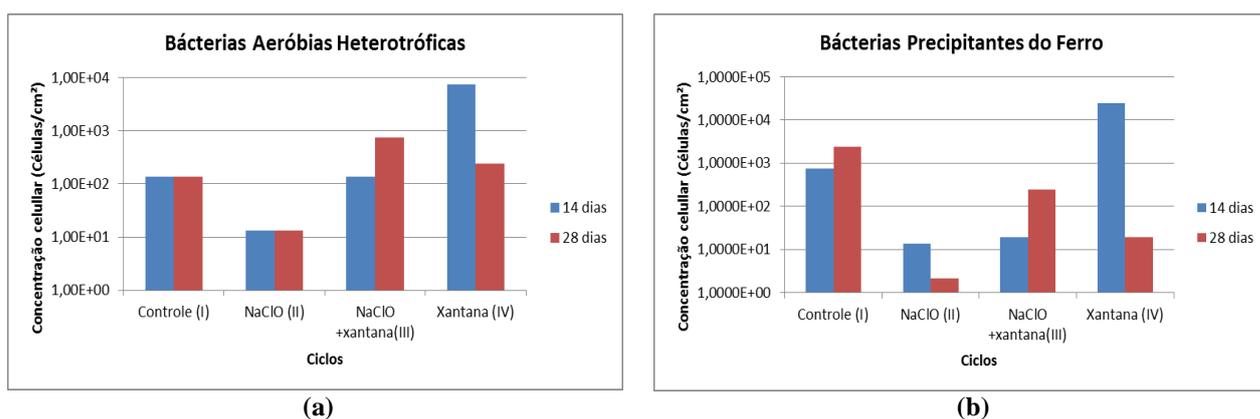


Figura 40 - Concentração celular das bactérias sésseis aeróbias (a) aeróbias heterotróficas (b) precipitantes do ferro nos tempos de 14 e 28 dias, nos diferentes ciclos estudados.

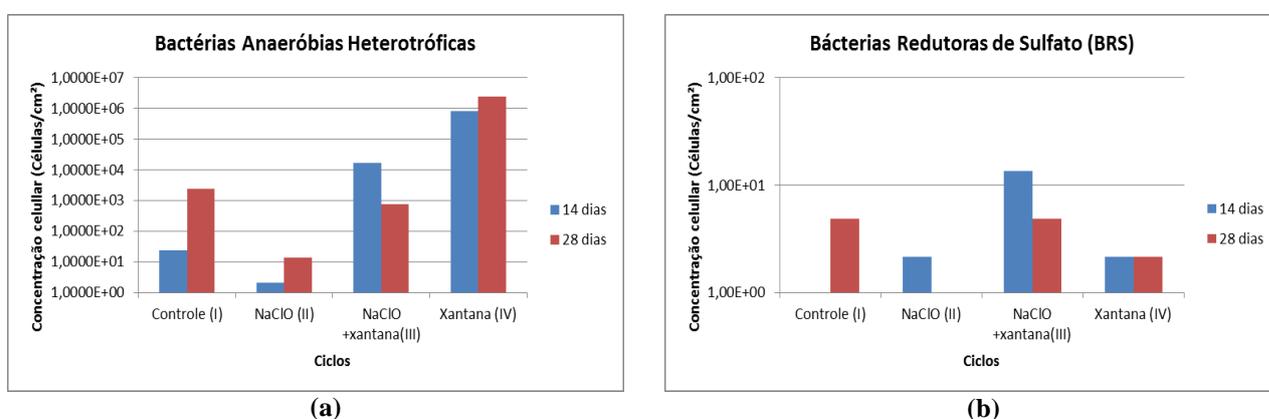


Figura 41 - Concentração celular das bactérias sésseis anaeróbias (a) anaeróbias heterotróficas (b) BRS nos tempos de 14 e 28 dias, nos diferentes ciclos estudados.

Através dos gráficos pode-se observar que a aplicação isolada do hipoclorito de sódio (ciclo I) ao *looping* de escoamento turbulento, diminuiu a concentração celular séssil, em relação ao controle, de todos os grupos de micro-organismos analisadas em 14 e 28 dias. O composto biocida, hipoclorito de sódio e xantana (ciclo III) e o biopolímero xantana isolado (ciclo IV), aumentaram a concentração celular séssil das bactérias aeróbias heterotróficas nesse tipo de escoamento. Já com as bactérias aeróbias precipitantes do ferro e com as bactérias anaeróbias BRS esses compostos reduziram a concentração celular séssil no sistema. As bactérias anaeróbias heterotróficas não responderam bem ao tratamento com os compostos, hipoclorito de sódio com xantana (ciclo III) e xantana isolada (ciclo IV), pois no ciclo com hipoclorito com xantana (ciclo III) a concentração celular séssil aumentou com 14 dias, reduzindo ao valor do ciclo controle com 28 dias; e no ciclo onde foi aplicado a xantana isolada (ciclo IV) aumentou a concentração celular séssil nos dois tempos estudados. As bactérias *Pseudomonas sp.*, mesmo estando presentes nas águas de alimentação de todos os ciclos do *looping*, não se implantaram aos ciclos controle (I), ciclo com hipoclorito isolado (II) e ciclo com o hipoclorito associado à xantana (IV). Já no ciclo com a xantana isolada (IV) estas bactérias foram quantificadas no biofilme retirado dos cupons ($1,1 \times 10^1$ cel/cm²), com o tempo final de 28 dias.

De uma forma geral, pode-se observar que todos os grupos microbianos aeróbios tiveram redução nas suas concentrações sésseis com a mudança do regime de escoamento laminar para turbulento, tanto no ciclo controle (I), quanto nos ciclos com os diferentes tratamentos com agentes químicos (II, III e IV). Já as bactérias redutoras de sulfato (BRS), tiveram aumento nas concentrações no fluxo turbulento com os ciclos controle (I), hipoclorito associado à xantana (III) e no ciclo somente com a xantana (IV); as bactérias anaeróbias totais, quando tratadas com xantana isoladamente permaneceram praticamente com a mesma concentração do regime de escoamento laminar.

O fato da concentração séssil dos micro-organismos aeróbios diminuírem com o aumento da velocidade de escoamento deve-se, provavelmente, a estas bacterias localizarem-se na parte mais externa do biofilme, ficando sujeitas aos fenômenos de arraste, que são mais intensos com o aumento da velocidade do fluido para um regime de escoamento turbulento. Já os micro-organismos anaeróbios totais e as BRS se localizam na parte mais interna do biofilme, mais próximas da superfície metálica e, portanto, menos sujeitos aos fenômenos de arraste.

Cravo Junior (2004) estudou o efeito da velocidade de escoamento na formação do biofilme e também evidenciou que, trabalhando com velocidades de escoamentos correspondendo aos regimes turbulentos ($Re= 5.524$; $Re=8255$ e $Re= 11.049$) a concentração celular do biofilme diminuía progressivamente em relação a um biofilme formado em regime de escoamento laminar ($Re=1.143$).

Nos dois regimes de escoamento estudados, quando se aplicou aos sistemas o biocida hipoclorito de sódio com xantana, a concentração celular subiu em relação ao biocida aplicado isoladamente. Este fato deve ter ocorrido, provavelmente, por a xantana ser um polissacarídeo aniônico, que pode ter provocado um aprisionamento de cátions do ácido hipocloroso, diminuindo a sua concentração e ação no meio.

Nos ciclos onde foram aplicados a xantana isoladamente, a concentração séssil de vários grupos de micro-organismos aeróbios diminuíram em relação ao ciclo controle, mas aumentaram em relação aos ciclos com compostos biocidas. Já as bactérias anaeróbias totais aumentaram as suas concentrações. Estes efeitos, provavelmente, devem-se ao fato da xantana ter uma composição que se assemelha ao EPS expelido por alguns micro-organismos (FATIBELLO, 2005). Com o aumento de EPS no biofilme, o crescimento das bactérias anaeróbias totais é favorecido.

O EPS é considerado fundamental para o início e manutenção da corrosão e é responsável pela agregação dos micro-organismos presentes no biofilme, conferindo-os maior resistência à ação de agentes químicos e físicos. Um dos pontos que favorece essa resistência relaciona-se ao caráter aniônico da maioria dos polissacarídeos presentes nos biofilmes, que propicia o aprisionamento de cátions presentes em alguns compostos químicos, diminuindo a ação nociva destes compostos aos micro-organismos presentes (ALMEIDA, 2002).

4.4.3 Taxas de corrosão em loopings com regimes de escoamento laminar e turbulento.

A Figura 42 apresenta as taxas de corrosão para os cupons em aço carbono em água do mar, nos sistemas com regime de escoamento laminar e turbulento com diferentes tratamentos e tempos de exposição de 14 e 28 dias.

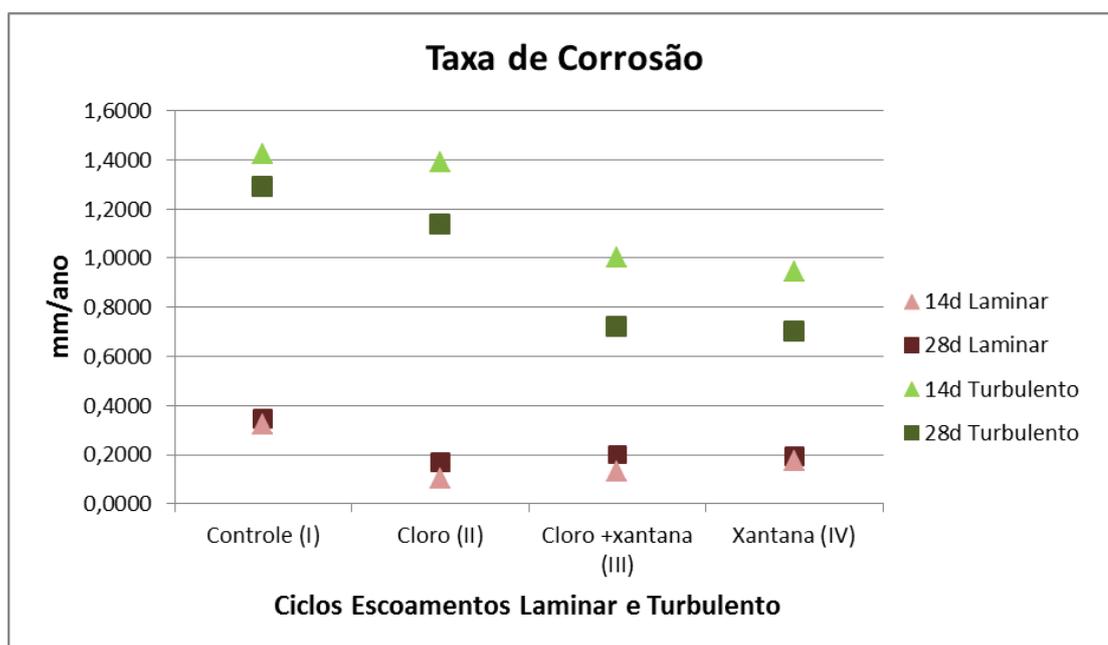


Figura 42 - Taxas de corrosão dos cupons em aço carbono expostos á água do mar em 14 e 28 dias, nos regimes de escoamento laminar e turbulento e em diferentes ciclos de tratamento.

Pelo gráfico pode-se concluir que no sistema com regime de escoamento laminar houve um pequeno aumento nas taxas de corrosão dos cupons ao longo do tempo, em todos os ciclos estudados. Neste regime de escoamento houve também uma redução nas taxas de corrosão dos aços onde ocorreram tratamentos com agentes químicos (ciclo II, III e IV), em relação as taxas dos aços controle (ciclo I). O fato das taxas de corrosão terem sofrido aumento ao longo do tempo, provavelmente ocorreu devido a formação de um filme de produtos de corrosão não uniforme ao redor do aço induzindo este a corrosão (VIDELA, 2003; ZUO, 2007), conforme mostram as Figura 43(a, c) e Figura 44(a, c).

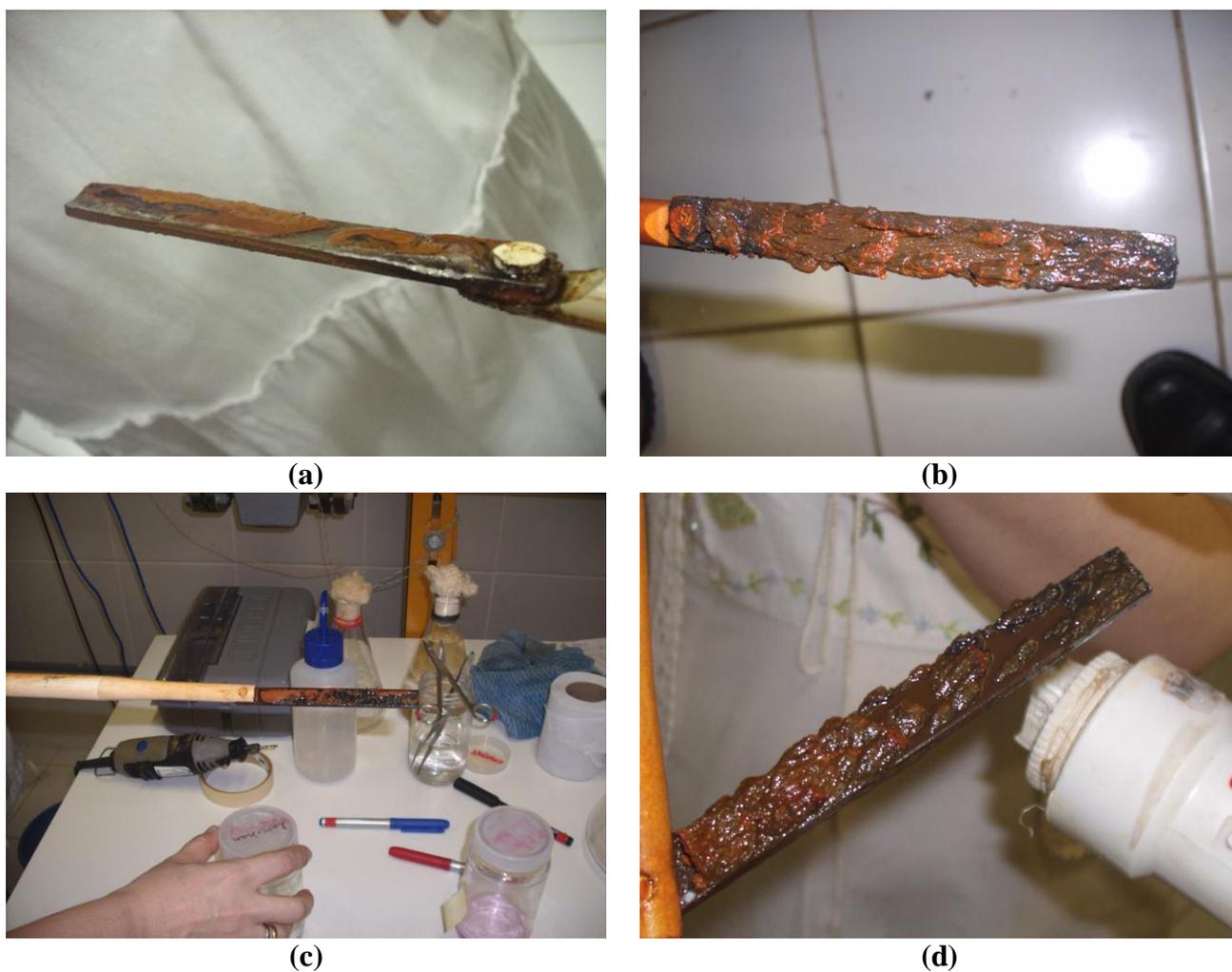


Figura 43 – Cupons retirados dos *loopings* nos regimes de escoamento (a) laminar controle (b) turbulento controle (c) laminar com hipoclorito de sódio (d) turbulento com hipoclorito de sódio.

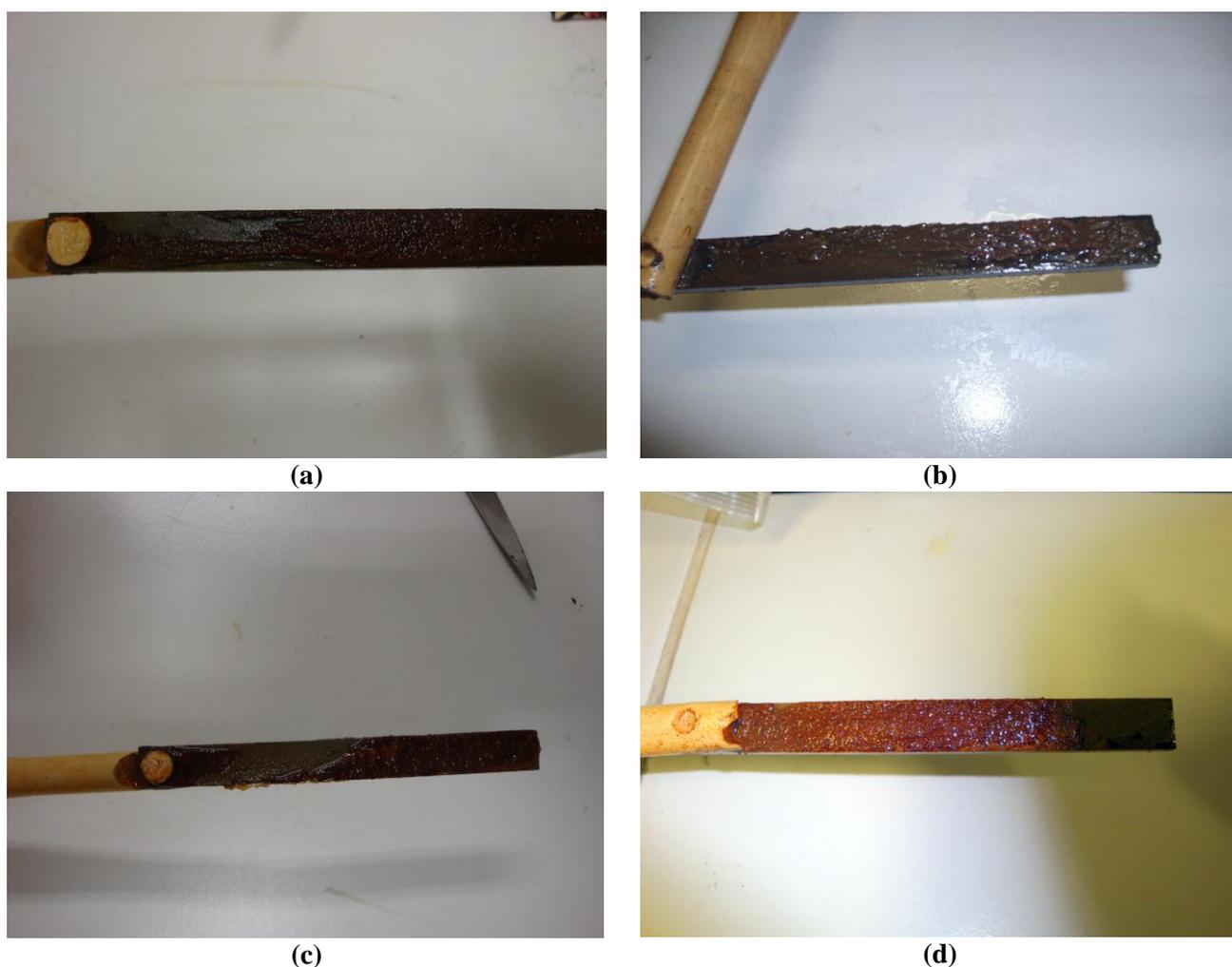


Figura 44 - Cupons retirados dos *loopings* nos regimes de escoamento (a) laminar com hipoclorito e xantana (b) turbulento com hipoclorito e xantana (c) laminar com xantana (d) turbulento com xantana.

Pelo mesmo gráfico, também se pode verificar que no sistema turbulento houve um decréscimo nas taxas de corrosão ao longo do tempo em todos os ciclos estudados. Nesse sistema houve também uma redução nas taxas de corrosão dos aços onde foram aplicados tratamentos com os agentes químicos (ciclo II, III e IV), em relação as taxas dos aços controle (ciclo I). Sendo que nos ciclos onde foi empregado o tratamento com xantana, associada ao hipoclorito (ciclo III) ou utilizada isoladamente (ciclo IV) houve reduções acentuadas nas taxas de corrosão dos aços. O decréscimo nas taxas de corrosão ao longo do tempo, provavelmente ocorreu devido a camada de produtos de corrosão formadas ao redor do aço, Figura 43 (b, d) e Figura 44 (b, d), que o protegeu por efeito barreira (VIDELA, 2003; ZUO, 2007).

Segundo Zuo (2007), a resistência à corrosão do aço em meio aquoso depende da formação de um filme de óxido/hidróxido de ferro não poroso. Os depósitos de materiais orgânicos e inorgânicos como fosfatos, fosfonatos, substâncias exopoliméricas, como proteínas, carboidratos e lipídeos, juntamente com cátions metálicos da superfície do aço, promovem mais estabilidade à camada protetora.

Chongdar et al. (2005), explicaram que o EPS pode interagir com íons de ferro e formar um complexo organometálico (Fe-EPS), que podem formar camadas ‘protetoras’, diminuindo a velocidade de reação da corrosão. Também disseram que componentes do EPS liberados nos meios, podem competir com as células bacterianas por sítios de ligação na superfície do metal, contribuindo assim para o processo de biocorrosão. Segundo estes pesquisadores, os componentes do meio, bem como a natureza dos micro-organismos podem influenciar na qualidade e composição química do EPS produzido. Eles relataram que o EPS produzido por algumas espécies contém ácidos úricos, sulfatos e piruvatos de natureza ácida.

Diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com produtos biocidas com menos impacto ao meio ambiente, mas que sejam efetivos no controle da acumulação de biofilmes, e que não sejam tão agressivas as superfícies metálicas. Andrade et al. (2007), realizaram trabalhos para diminuir as taxas de corrosão em tanques usados para processar e armazenar água produzida em navio-plataforma. O biocida THPS foi utilizado em substituição do nitrato de sódio, que havia elevado consideravelmente as taxas de corrosão destes sistemas. A pesquisadora ressaltou que apesar da dosagem do biocida THPS ter reduzido a corrosividade do fluido em relação ao tratamento com nitrato, este biocida também provocou elevação nas taxas de corrosão do aço carbono.

Gonçalves et al. (2002), estudaram a eficácia do tratamento por choque utilizando um biocida comercial a base de glutaraldeído e sal quaternário de amônio, para avaliar a formação e eliminação de biofilmes em sistema dinâmico. O biocida diminuiu a concentração celular séssil do sistema, mas as taxas de corrosão dos cupons não diminuíram em relação ao controle.

Produtos naturais obtidos a partir de plantas vêm sendo testados como biocidas (VIDELA, 2004; GUIAMET; SARAVIA, 2005; GUIAMET et al. 2006; TEBALDI, 2008) e podem se tornar uma alternativa de controle potencialmente efetiva para a biocorrosão, pois são considerados “ambientalmente corretos”. Viana et al. (2010) avaliaram a ação do óleo

essencial de *Lippia gracilis*, alecrim da chapada, como composto biocida para biofilmes formados em cupons de aço carbono, em sistema dinâmico com água de origem de tanques de armazenamento de petróleo. Concluíram que este óleo teve forte ação antimicrobiana diante das bactérias oxidantes do ferro, fungos e bactérias redutoras de sulfato. Entretanto, não houve atividade diferenciada sobre as bactérias aeróbias e anaeróbias.

4.4.4 Planejamento fatorial 2^3

Para melhor análise dos resultados obtidos com os tipos de escoamentos e tratamento biocida realizado, um diagrama de Pareto foi plotado com os fatores identificados como os parâmetros capazes de influenciar a taxa de corrosão. Os fatores foram: tipo de fluxo (TF), tipo de tratamento (TT) e tempo do experimento (tE). A Figura 45 mostra um diagrama de Pareto com as estimativas dos efeitos principais dos fatores estudadas para a taxa de corrosão, bem como os efeitos de interação entre eles.

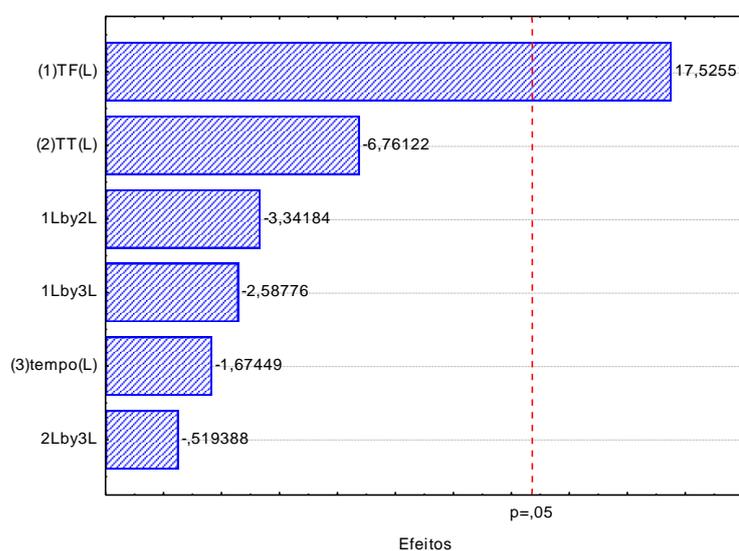


Figura 45 - Diagrama de Pareto mostrando os efeitos principais dos fatores estudadas para alterar as taxas de corrosão.

A significância estatística dos efeitos foi calculada em intervalos com 95 % de confiança para cada efeito. São considerados significativos os efeitos cujos valores absolutos são superiores aos ultrapassados a linha vermelha, no eixo vertical ($p=0,05$). Portanto, ao se analisar o resultado do gráfico de Pareto observou-se que o fator que obteve efeito

significativo sobre a taxa de corrosão, aumentando-a, foi o tipo de fluxo (TF). Nenhuma interação foi significativa para aumentar a taxa de corrosão.

A Tabela 17 apresenta a matriz de experimentos do planejamento experimental 2^3 , bem como os resultados obtidos em termos de taxa de corrosão (mm/ano) para os fatores estudados; tipo de fluxo (TF), tipo tratamento (TA), e tempo do experimento (tE).

Tabela 17 – Matriz e resultados do experimento fatorial 2^3 em mm/ano de taxa de corrosão.

Ciclos dos Sistemas	TF	TT	tE	tC
1	-1	-1	-1	0,3235±
2	1	-1	-1	1,4238±
3	-1	1	-1	0,1324±
4	1	1	-1	1,0032±
5	-1	-1	1	0,3447±
6	1	-1	1	1,2894±
7	-1	1	1	0,2007±
8	1	1	1	0,7199±

A partir dos resultados obtidos nos experimentos foi plotado um gráfico mostrando o plano envolvendo os fatores. Estes resultados visualizados através de uma superfície denominada *Superfície de Resposta*, tem a forma de um plano, visto que o modelo matemático é linear. As Figura 46, Figura 47 e Figura 48 mostram as superfícies de respostas para o planejamento realizado. Cada vértice do plano é equivalente a uma condição estudada, com as respectivas médias das taxas de corrosão.

Na superfície de resposta da Figura 46, foi analisado o comportamento dos fatores tipo de fluxo (TF) e tratamento utilizado (TT), variando em dois níveis. No eixo X encontra-se o fator tipo de fluxo (TF), variando de um nível menor (-1) a um nível maior (+1), no eixo Y o fator tipo de tratamento (TT), variando de um nível menor (-1) a um nível maior (+1), e no eixo Z a resposta na forma da taxa de corrosão.

Nessa superfície de resposta, pode-se verificar que, variando somente o tipo de fluxo de um nível menor (fluxo laminar), para um nível maior (fluxo turbulento), com o tipo de tratamento fixo no nível menor (sem tratamento, controle); a resposta da taxa de corrosão é “negativa”, ou seja, aumenta significadamente. Quando se fixa o tipo de fluxo no nível mais baixo (fluxo laminar) e altera-se o tratamento para um nível maior (com tratamento), a resposta é “positiva”, ou seja, a taxa de corrosão decresce. E quando se utiliza fluxos com velocidades intermediarias entre os dois regimes e/ou tratamentos com concentrações

intermediárias, entre mínimo e máximo, a taxa de corrosão também se altera para valores intermediários.

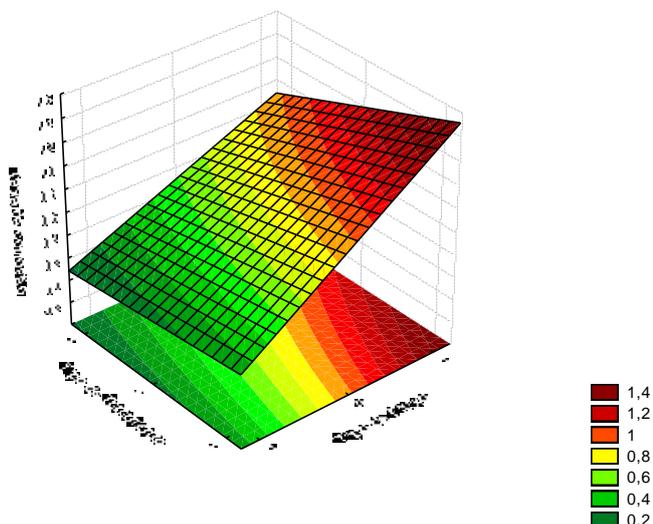


Figura 46 – Superfície de resposta obtida tendo como fatores de entrada o tipo de fluxo e o tipo de tratamento, e a resposta à variação da taxa de corrosão.

Na superfície de resposta da Figura 47 foi analisado o comportamento dos fatores tipo de fluxo (TF) e tempo do experimento (tE), variando em dois níveis. No eixo X encontra-se o fator tipo de fluxo (TF), variando de um nível menor (-1) a um nível maior (+1), no eixo Y o fator tempo do experimento (tE), variando de um nível menor (-1) a um nível maior (+1), e no eixo Z a resposta na forma de taxa de corrosão.

Nessa superfície de resposta, pode-se verificar que, variando somente o tipo de fluxo de um nível menor (fluxo laminar), para um nível maior (fluxo turbulento), com o tempo do experimento fixo no nível menor (14 dias); a resposta da taxa de corrosão é “negativa”, ou seja, aumenta significadamente. Quando se fixa o tipo de fluxo no nível mais baixo (fluxo laminar) e altera-se o tempo do experimento para um nível maior (28 dias), a resposta da taxa continua em um valor “positivo”, mas sofre um pequeno acréscimo. E quando se utiliza fluxos com velocidades intermediárias entre os dois regimes e/ou tempos no intervalo de dias estudados, a taxa de corrosão praticamente não tem alteração.

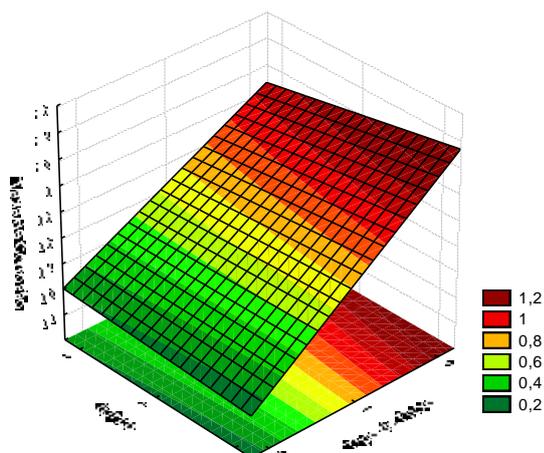


Figura 47 - Superfície de resposta obtida tendo como fatores de entrada o tipo de fluxo e o tempo do experimento, e a resposta à variação da taxa de corrosão.

Na superfície de resposta da Figura 48 foi analisado o comportamento dos fatores tipo de tratamento (TT) e tempo do experimento (tE), variando em dois níveis. No eixo X encontra-se o fator tipo de tratamento (TT), variando de um nível menor (-1) a um nível maior (+1), no eixo Y o fator tempo do experimento (tE), variando de um nível menor (-1) a um nível maior (+1), e no eixo Z a resposta na forma de taxa de corrosão.

Nessa superfície de resposta, pode-se verificar que, variando somente o tipo de tratamento de um nível menor (sem tratamento, controle), para um nível maior (com tratamento), com o tempo do experimento fixo no nível menor (14 dias); a resposta da taxa de corrosão é “positiva”, ou seja, diminui. Quando se fixa o tipo de tratamento no nível mais baixo (sem tratamento) e altera-se o tempo do experimento para um nível maior (28 dias), a resposta da taxa de corrosão é “negativa”, ou seja, esta taxa aumenta. E, quando se utiliza tratamentos com concentrações entre as duas concentrações, mínima e máxima, e/ou tempos no intervalo de dias estudados, a taxa de corrosão continua em um intervalo de taxa “negativa”.

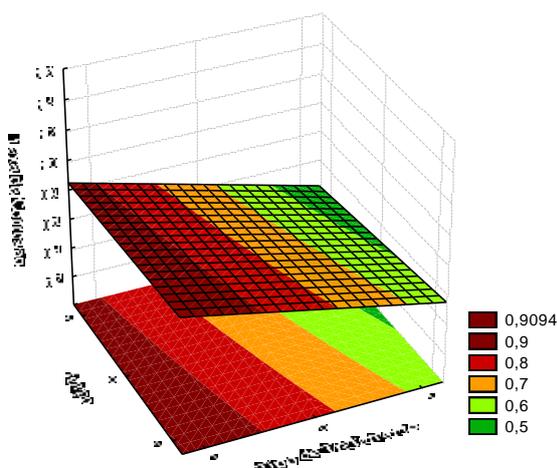


Figura 48 - Superfície de resposta obtida tendo como fatores de entrada o tipo de tratamento e o tempo do experimento, e a resposta à variação da taxa de corrosão.

Através dos resultados obtidos foi possível determinar o modelo matemático para avaliar como a taxa de corrosão pode ser alterada, com os fatores estudados. O fator que obteve efeito significativo sobre a taxa de corrosão, aumentando-a, foi o tipo de fluxo (TF). Nenhuma interação foi significativa para aumentar a taxa de corrosão. Então o modelo foi dado pela Equação 27, com $R^2 = 0,9973$.

$$tC = 0,68 + 0,43TF - 0,16TT - 0,04tE$$

Equação 4

4.4.5 Análises das águas de saída dos loopings com escoamento laminar e turbulento

Através das Figura 49, Figura 50, Figura 51 e Figura 52 pode-se verificar que em todos os ciclos, a turbidez das amostras do *looping* com regime de escoamento turbulento está maior, evidenciando reações mais “intensas” neste sistema. Este fato pode ser confirmado através das análises físico-químicas apresentadas na Tabela 18, pois de uma forma geral, as concentrações dos parâmetros analisados ao fim de 28 dias, ficaram maiores no regime de escoamento turbulento. As exceções foram as concentrações de sulfatos e sulfetos, que foram menores no regime de escoamento turbulento.

Também se pode examinar que as concentrações de sólidos, suspensos totais e suspensos voláteis, tiveram um decréscimo nos dois tipos de regimes, ao longo do período de 14 para 28 dias, evidenciando que os tratamentos com agentes químicos, possivelmente, provocaram uma diminuição na quantidade de sólidos suspensos.

A concentração do ferro no *looping* com escoamento laminar teve um aumento ao longo do tempo, enquanto no *looping* com escoamento turbulento esta concentração decresceu. Este fato pode ter ocorrido devido às superfícies dos aços, no *looping* com escoamento turbulento, estarem “mais fechadas” com depósitos de corrosão, ficando a superfície metálica menos expostas a ataque por ions corrosivos e ao oxigênio (CHONGDAR; GUNASEKARAN; KUMAR, 2005; ZUO, 2007).

Tabela 18 - Análise físico-química das águas de saída *loopings*.

ANÁLISE	LAMINAR		TURBULENTO	
	14d	28d	14d	28d
Cloreto (mg/L)	15.521,4±8.208	11.677,8±8.329	14599,4±10.281	14190,5±10.863
Condutividade (mS/cm)	49,4±6,0	51,0±2,7	55,8±8,7	59,13±4,0
DQO (mg de O₂/L)	797,3±170,0	815,4±181,5	798,2±87,4	1229,8±179,5
Nitrato (mg/L)	1,4±1,7	0,18±0,04	1,0±0,0	1,1±0,6
Nitrito (mg/L)	0,07±0,05	0,07±0,05	0,05±0,01	0,08±0,07
OD (mg de O₂/L)	7,33±0,8	7,96±1,5	7,41±0,6	8,2±1,7
pH	6,05±2,6	7,89±0,1	6,4±2,6	8,1±0,3
SST (mg/L)	212,2±52,3	90,71±109,5	745,1±266,0	219,3±159,0
SSV (mg/L)	34,2±26,9	25,9±17,2	97,6±25,7	54,1±21,4
Sulfatos (mg/L)	3206,2±676,0	4089,2±2.637,0	2874,9±477,2	3594,7±1863,0
Sulfetos (mg/L)	1,13±0,8	2,4±2,0	0,6±0,5	0,7±0,5
Ferro (mg/L)	3,96±4,4	20,88±6,9	176,9±95,8	80,6±63,6

DQO – Demanda química de oxigênio; OD – Oxigênio dissolvido; SST – Sólidos suspensos totais; SSV – Sólidos suspensos voláteis.



Figura 49 – Águas de saída dos *loopings* de escoamentos laminar e turbulento, após 28 dias de circulação, sem adição de agentes químicos (ciclo I, controle).

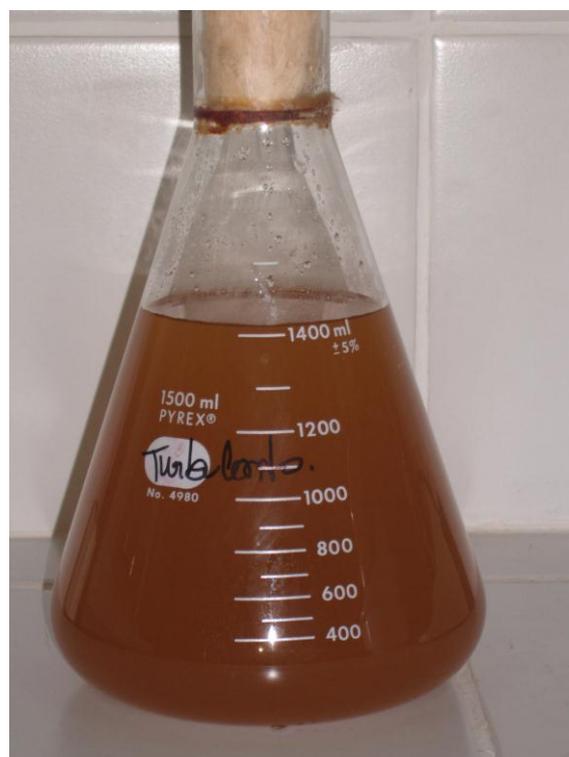
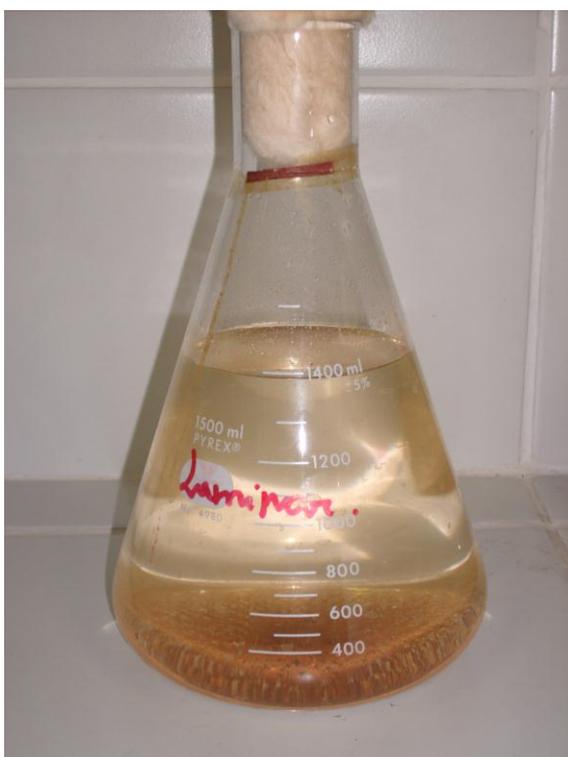


Figura 50 – Águas de saída dos *loopings* de escoamentos (a) laminar e (b) turbulento, após 28 dias de circulação, com adição hipoclorito de sódio (ciclo II).



Figura 51 - Águas de saída dos *loopings* de escoamentos laminar e turbulento, após 28 dias de circulação, com adição hipoclorito de sódio e xantana (ciclo III).



Figura 52 - Águas de saída dos *loopings* de escoamentos laminar e turbulento, após 28 dias de circulação, com adição de xantana (ciclo IV).

4.4.6 Caracterização física dos biofilmes nos cupons

A Tabela 19 caracteriza fisicamente os biofilmes dos cupons no *looping* com escoamento laminar, em todos os ciclos estudados. A Tabela 20 apresenta apenas as

biomassas do *looping* de escoamento turbulento em três ciclos. Não foi possível a caracterização física dos biofilmes nos cupons do *looping* com escoamento turbulento, devido às perdas de massa neste sistema ter sido maiores, levando a erros na análise.

Avaliando os resultados da Tabela 19, pode-se verificar que nos ciclos onde houve tratamento com agentes químicos (ciclos, II, III e IV), as quantidades em massa seca nos biofilmes dos cupons foram menores (peso seco e peso seco dos cupons de incrustação), a biomassa também menor, e os percentuais de água nos biofilmes foram maiores; evidenciando que estes tratamentos foram eficazes na diminuição das massas de biofilmes no *looping* com escoamento laminar.

Em relação ao *looping* com escoamento turbulento (Tabela 20), apesar da única caracterização “aproveitada” dos resultados ter sido a quantidade de biomassa, esta também indicou redução na quantidade de massa nos ciclos (III e IV), onde houve tratamentos com agentes químicos.

As análises com os cupons de incrustação também confirmaram uma proporção menor de massa seca, nos cupons que receberam tratamentos com os agentes químicos. Segundo Dantas (1988), estes cupons são recomendados quando se quer monitorar a taxa de deposição e, conseqüentemente, prever a eficiência do programa antiincrustante e dispersante utilizado. Baseado nesta afirmação pode-se alegar que a xantana aplicada ao *looping* com escoamento laminar (ciclo IV) teve poder dispersante e antiincrustante no meio, em relação ao ciclo controle (ciclo I).

Pereira (2001), fazendo caracterizações físicas de biofilmes, sem e com tratamento com biocidas, encontrou uma diminuição da biomassa quando no sistema em estudo foi aplicado o glutaraldeído e/ou o carbamato, resultados semelhantes ao encontrado neste experimento.

A pesquisadora também avaliou a biomassa de diferentes biofilmes, encontrando uma fração inorgânica elevada na massa seca de um dos biofilmes, em relação à respectiva biomassa. Concluiu que este biofilme foi alimentado com água não filtrada, que elevou a fração inorgânica da massa seca deste biofilme.

Tabela 19 – Caracterização física de biofilmes dos cupons do *looping* com escoamento laminar.

Escoamento Laminar	Valores			
Caracterização Física Biofilme	Ciclo I	Ciclo II	Ciclo III	Ciclo IV
Peso úmido (mg)/cm ²	37,14±15,40	18,40 ±3,00	16,94±2,67	19,44±1,78
Peso seco (mg)/cm ²	12,55±1,21	3,09 ±1,14	2,14±0,33	3,60±0,46
% de água no biofilme	66,20±4,54	83,23 ±3,13	87,37±3,98	81,48±0,01
Biomassa (mg)/cm ²	3,32±6,03	1,37±1,37	*	0,56±0,46
Peso seco, cupom de incrustação (mg)/cm ²	15,07±0,00	1,41±0,00	*	3,69±0,00
% de água no biofilme (Cupom de incrustação)	76,62±0,00	95,15±0,00	*	89,44±0,00

Ciclo I – Controle; Ciclo II – NaClO; Ciclo III – NaClO + xantana; Ciclo IV – Xantana; * - Não determinado.

Tabela 20– Caracterização física de biofilmes dos cupons do *looping* com escoamento turbulento.

Escoamento Turbulento	Valores			
Caracterização Física Biofilme	Ciclo I	Ciclo II	Ciclo III	Ciclo IV
Biomassa (mg)/cm ²	11,92±6,53	*	0,85±5,69	0,86±10,36

Ciclo I – Controle; Ciclo II – NaClO; Ciclo III – NaClO + xantana; Ciclo IV – Xantana; * - Não determinado.

De acordo com Flemming (1993), a água é a fração mais significativa da massa total do biofilme, podendo variar entre 70 a 95%, ou mais. Outros autores referem que a razão massa de água/massa de biofilme pode ir até próximo de 99% (CHRISTENSEN; CHARACKLIS, 1990; AZEREDO; OLIVEIRA, 2000).

4.4.7 Caracterização bioquímica dos biofilmes

As Tabela 21 e Tabela 22 caracterizam os exopolissacarídeos, EPS (carboidratos e proteínas), expelidos por os micro-organismos nos meios e biofilmes dos cupons, nos *loopings* com escoamento laminar e turbulento. Nelas pode-se observar que as quantidades de EPS expelidos nos meios são muito maiores que nos biofilmes formados nos cupons, nos dois tipos de escoamento.

Chongdar et al. (2005), analisaram o EPS do meio e biofilme da bactéria *Pseudomonas cichorii* em sistema estático com água salina; encontraram valores para os carboidratos e

proteínas do meio: 13,6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e 22,3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ respectivamente; carboidratos e proteínas dos biofilmes: 1,58 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e 1,69 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ respectivamente.

A quantidade de EPS (carboidratos + proteínas) diminuiu em relação ao controle, nos biofilmes onde houve dosagens de hipoclorito de sódio (ciclo II) aos *loopings*, com escoamentos laminar e turbulento. Nos ciclos (III e IV), onde houve dosagens de xantana aos *loopings* com escoamentos laminar e turbulento, a quantidade de EPS, nos meios e biofilmes dos cupons, foram maiores em relação aos ciclos sem adição de xantana (I e II).

Pereira (2001) analisou o EPS de biofilmes de água proveniente de uma indústria de papel, em sistemas dinâmicos com regime de escoamento turbulento. Também encontrou valores maiores de carboidratos e proteínas para biofilmes formados sem adição de biocida: 700 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e 750 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ respectivamente. Valores menores com biocida glutaraldeído (100mg/L): 250 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ para carboidratos e 250 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ para proteínas.

A composição química das EPS é muito heterogênea e complexa, mas de uma maneira geral, são os polissacarídeos que predominam (65% do EPS) seguidos por proteínas, substâncias húmicas, ácidos nucleicos, glicoproteínas, fosfolípidos, entre outros (HORAN; ECCLES, 1986). Jahn et al. (1999) analisando biofilmes de *Pseudomonas putida*, encontraram uma fração de 75% de proteínas nos EPS. Esta discrepância de valores demonstra a necessidade de análises da composição química do EPS, pois este é responsável pela morfologia, estrutura, coesão e integridade funcional dos biofilmes (PEREIRA, 2001).

O EPS da bactéria é considerado um dos fatores que causam processos corrosivos ou inibem a corrosão dos metais. Estes exopolímeros, que ancoram as bactérias sésseis a superfícies metálicas, têm capacidade de se ligar com os íons metálicos com alta afinidade formando complexos que podem diminuir a reação de corrosão; caso na sua constituição possuam grupamentos ácidos, estes EPS aumentam a corrosão do aço por diminuição do pH interfacial (CHONGDAR; GUNASEKARAN; KUMAR, 2005).

Tabela 21 - Caracterização bioquímica do *looping* com escoamento laminar.

Escoamento Laminar	Valores			
Caracterização Bioquímica Meio	Ciclo I	Ciclo II	Ciclo III	Ciclo IV
Carboidratos ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	20,75 \pm 0,02	25,49 \pm 0,00	5,49 \pm 0,00	14,76 \pm 0,02
Proteínas ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	64,80 \pm 0,00	64,56 \pm 0,02	99,03 \pm 0,03	110,92 \pm 0,01
Caracterização Bioquímica Biofilme	Ciclo I	Ciclo II	Ciclo III	Ciclo IV
Carboidratos ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	8,80 \pm 0,05	8,50 \pm 0,60	9,20 \pm 2,00	12,10 \pm 3,50
Proteínas ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	4,30 \pm 1,50	1,40 \pm 0,40	7,90 \pm 4,40	15,10 \pm 6,90

Ciclo I – Controle; Ciclo II – NaClO; Ciclo III – NaClO + xantana; Ciclo IV – Xantana.

Tabela 22 - Caracterização bioquímica do *looping* com escoamento turbulento.

Escoamento Turbulento	Valores			
Caracterização Bioquímica Meio	Ciclo I	Ciclo II	Ciclo III	Ciclo IV
Carboidratos ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	37,06 \pm 0,02	8,64 \pm 0,01	13,12 \pm 0,00	27,72 \pm 0,05
Proteínas ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	82,52 \pm 0,02	58,01 \pm 0,00	124,51 \pm 0,01	117,48 \pm 0,03
Caracterização Bioquímica Biofilme	Ciclo I	Ciclo II	Ciclo III	Ciclo IV
Carboidratos ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	9,40 \pm 1,20	8,20 \pm 1,20	7,60 \pm 0,70	7,10 \pm 1,70
Proteínas ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	5,70 \pm 3,10	3,00 \pm 1,60	9,40 \pm 4,60	8,90 \pm 4,50

Ciclo I – Controle; Ciclo II – NaClO; Ciclo III – NaClO + xantana; Ciclo IV – Xantana.

4.4.8 Análise das superfícies metálicas

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Biofilmes

As Figura 53, Figura 54, Figura 55, Figura 56, Figura 57, Figura 58, Figura 59 e Figura 60 apresentam as micrografias dos cupons com biofilmes nos *loopings* com água do mar após 14 dias de exposição. De uma forma geral, em todos os ciclos com os diferentes tratamentos são vistas superfícies metálicas com diversos produtos de corrosão com diferentes estruturas. No aço carbono, a estrutura gelatinosa do biofilme constituído principalmente por uma matriz polimérica extracelular (MPE), micro-organismos e água, aparece misturada com os produtos de corrosão que se formam simultaneamente com depósitos biológicos (VIDELA, 2003).

Segundo o pesquisador a observação dos micro-organismos por microscopia eletrônica é difícil e se prevê uma complexa interação entre os produtos de corrosão e o biofouling.

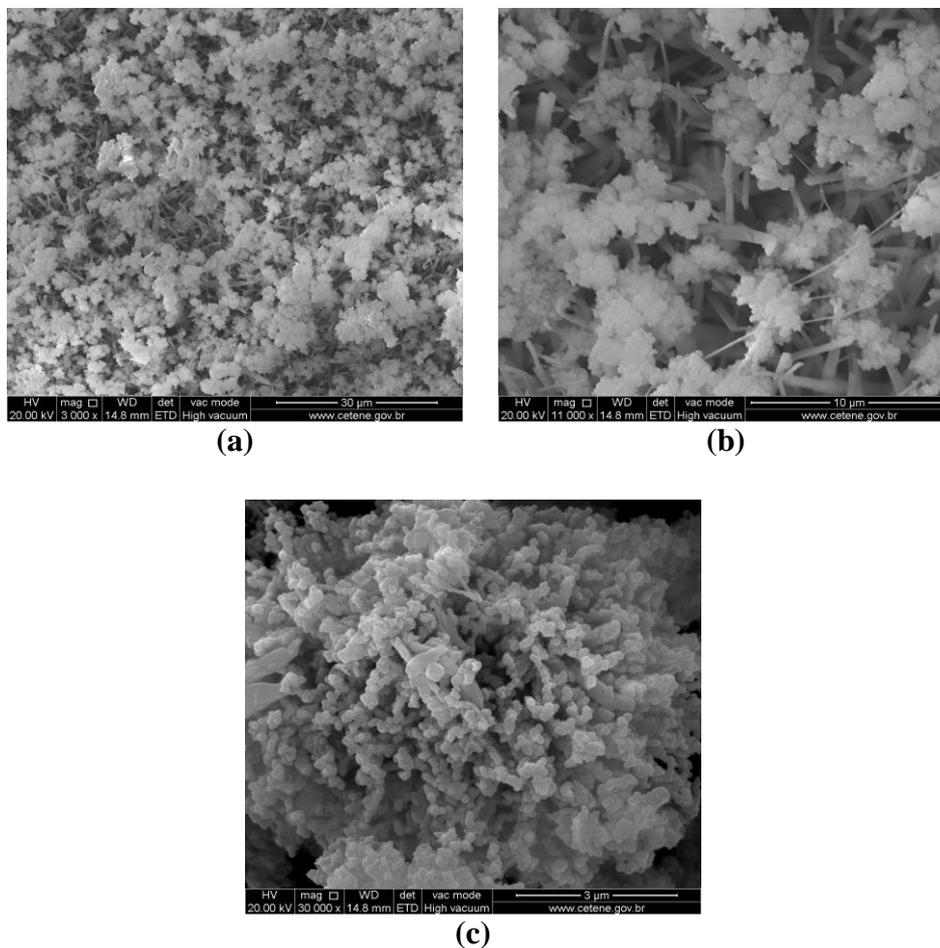


Figura 53 – Microscopias de cupons com biofilme da água do mar sem agentes químicos (ciclo I) em *looping* de escoamento laminar com (a) aumento de 3000x (b) aumento de 11000x (c) aumento de 30000x.

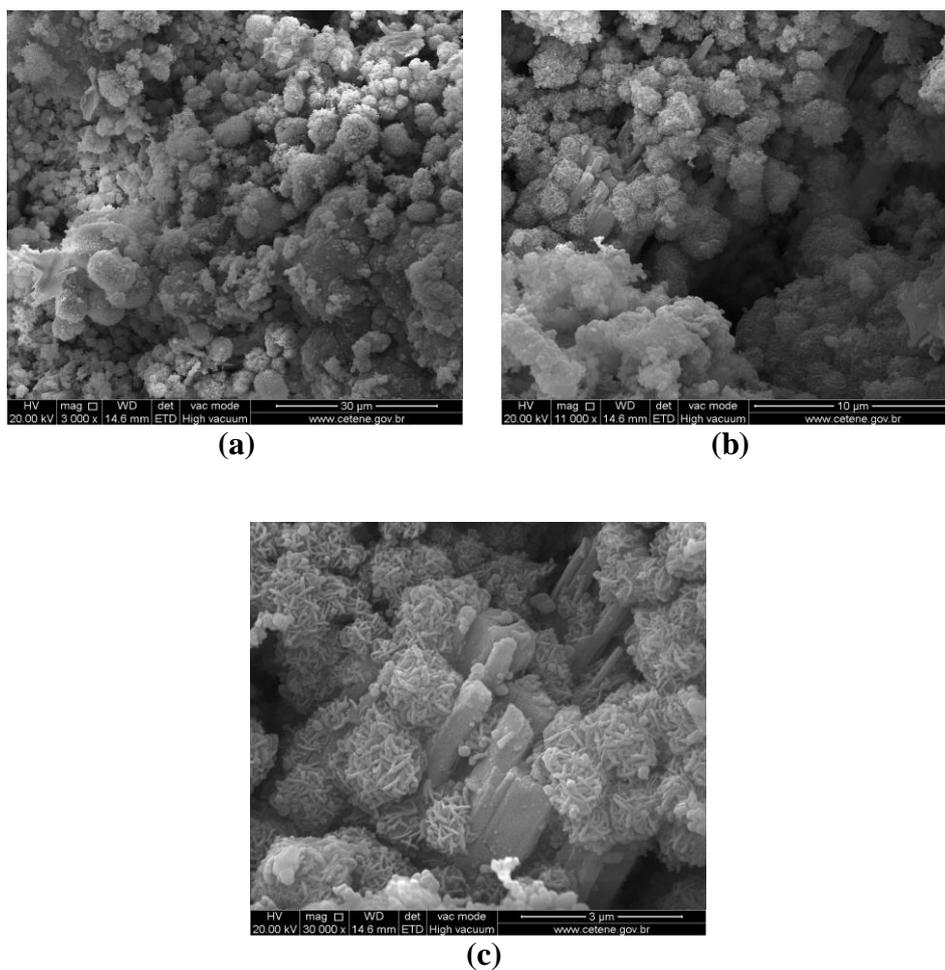


Figura 54 - Microscopias de cupons com biofilme da água do mar sem agentes químicos (ciclo I) em *looping* de escoamento turbulento com (a) aumento de 3000x (b) aumento de 11000x (c) aumento de 30000x.

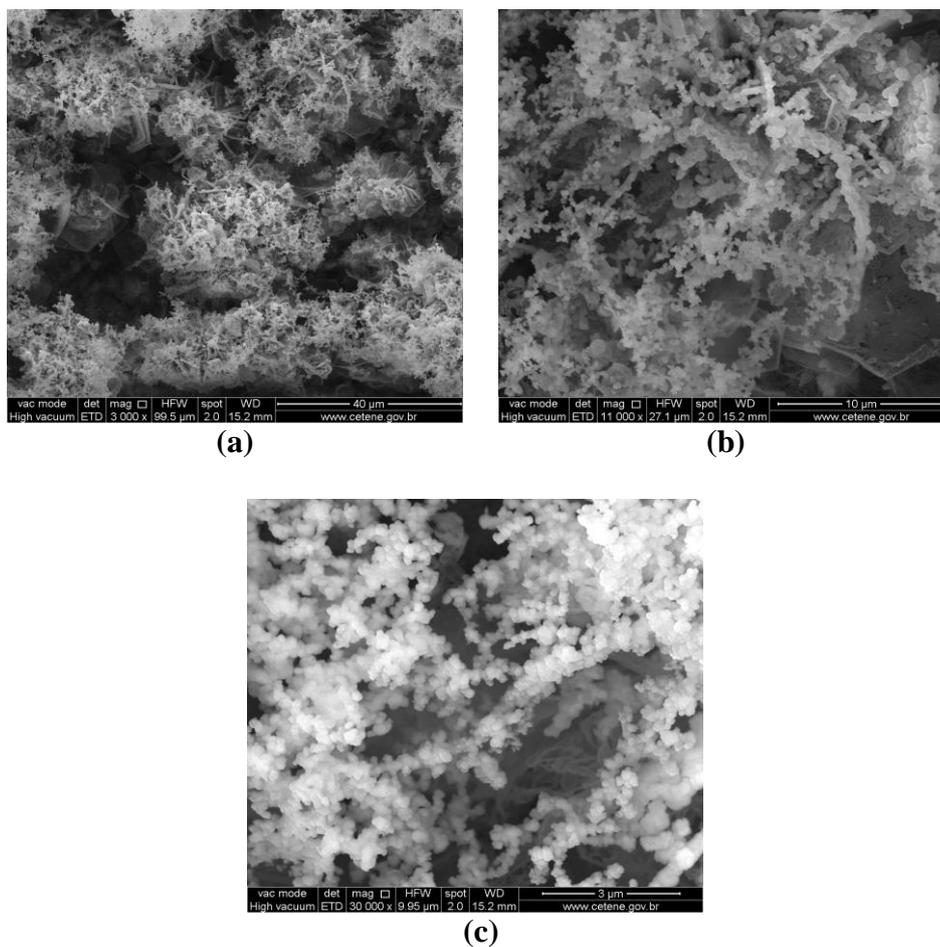


Figura 55 - Microscopias de cupons com biofilme da água do mar com hipoclorito (ciclo II) em *looping* de escoamento laminar com (a) aumento de 3000x (b) aumento de 11000x (c) aumento de 30000x.

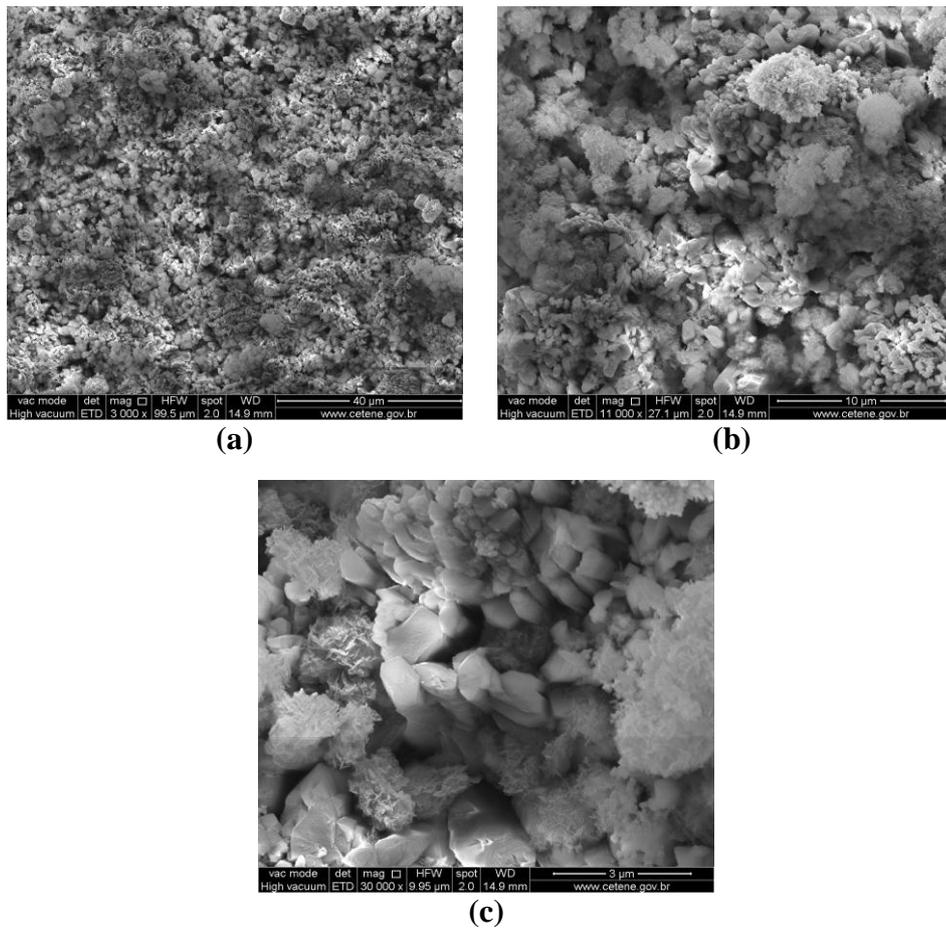


Figura 56 - Microscopias de cupons com biofilme da água do mar com hipoclorito (ciclo II) em *looping* de escoamento turbulento com (a) aumento de 3000x (b) aumento de 11000x (c) aumento de 30000x.

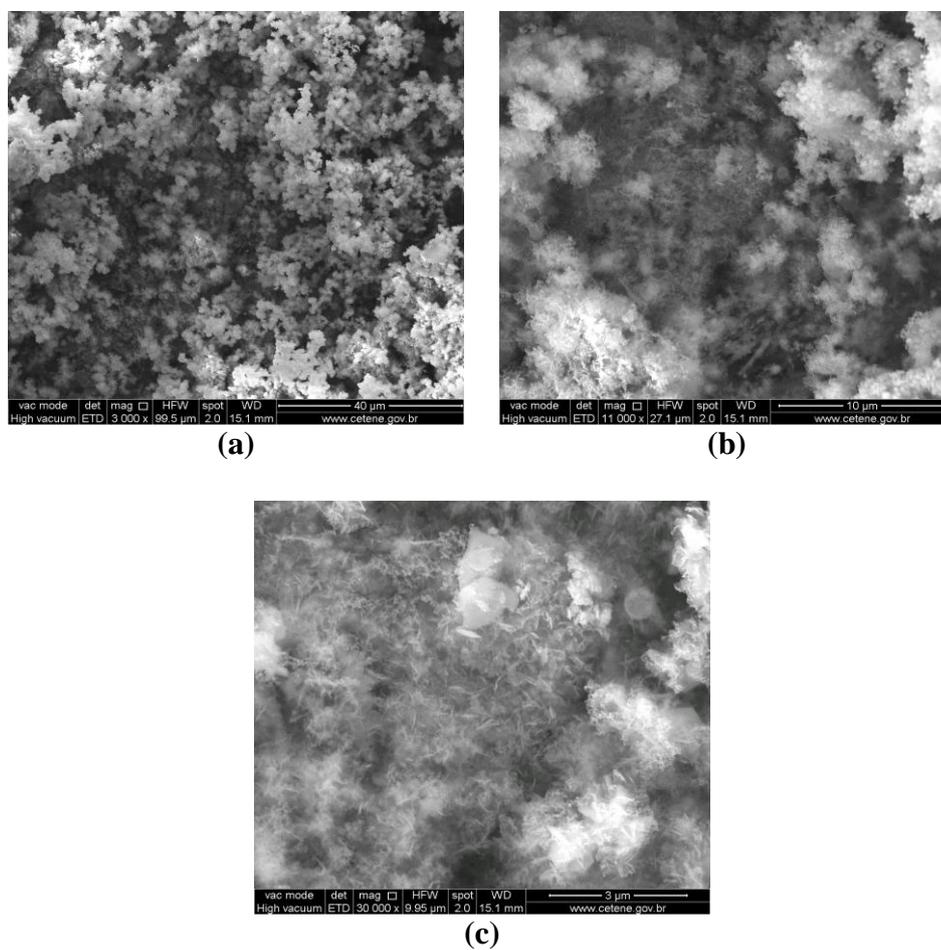


Figura 57 - Microscopias de cupons com biofilme da água do mar com hipoclorito e xantana (ciclo III) em *looping* de escoamento laminar com (a) aumento de 3000x (b) aumento de 11000x (c) aumento de 30000x.

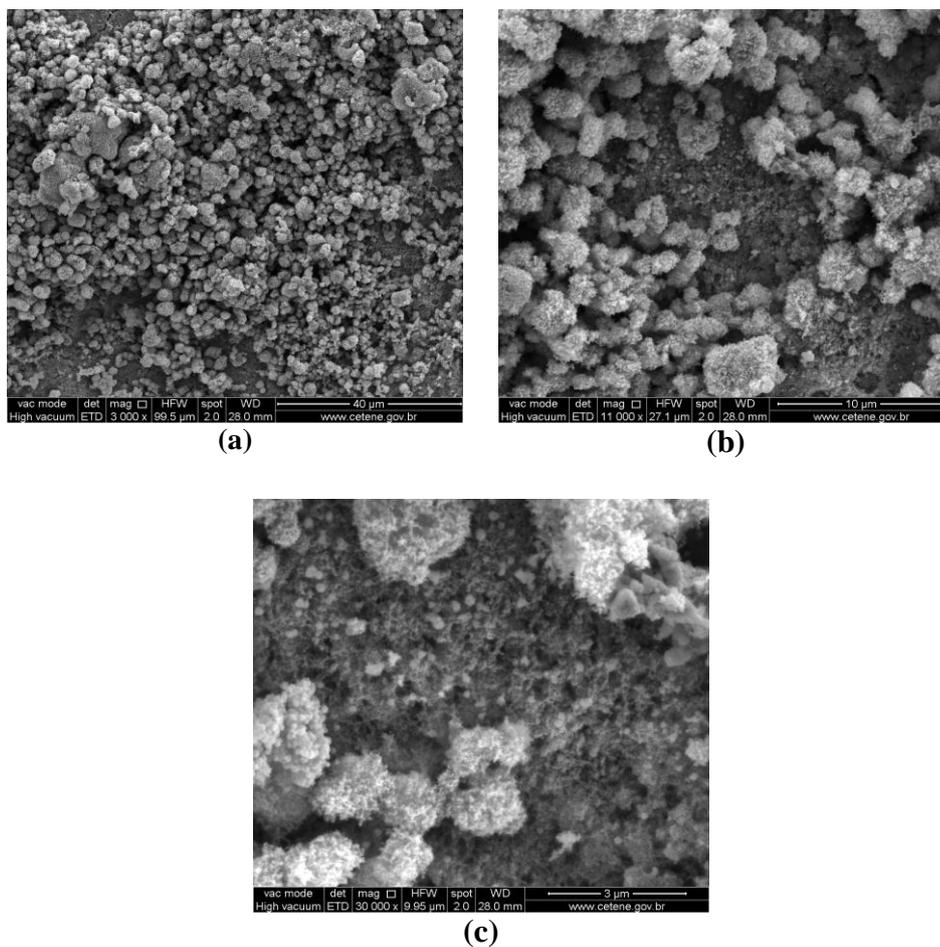


Figura 58 - Microscopias de cupons com biofilme da água do mar com hipoclorito e xantana (ciclo III) em *looping* de escoamento turbulento com (a) aumento de 3000x (b) aumento de 11000x (c) aumento de 30000x.

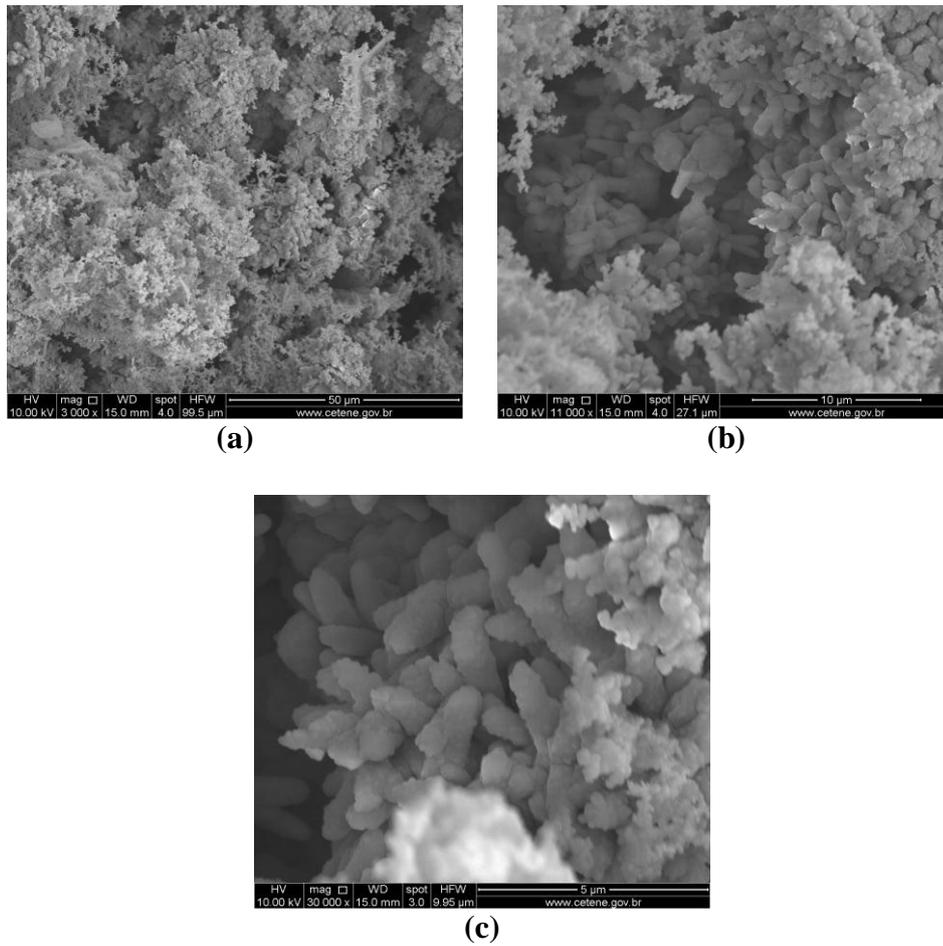


Figura 59 - Microscopias de cupons com biofilme da água do mar com xantana (ciclo IV) em *looping* de escoamento laminar com (a) aumento de 3000x (b) aumento de 11000x (c) aumento de 30000x.

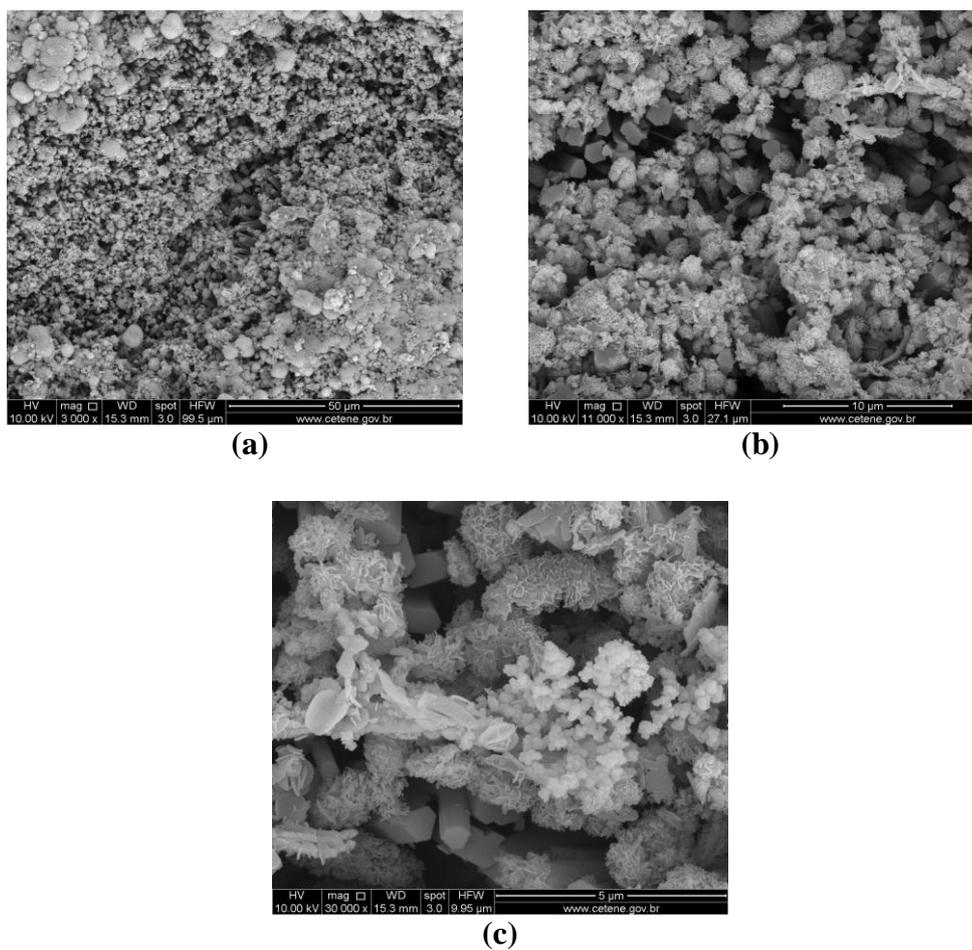


Figura 60 - Microscopias de cupons com biofilme da água do mar com xantana (ciclo IV) em *looping* de escoamento turbulento com (a) aumento de 3000x (b) aumento de 11000x (c) aumento de 30000x.

Difração de Raios X (DRX)

Os resultados de DRX apontaram que não houve diferença significativa na composição dos produtos de corrosão retirados dos cupons de aço dos *loopings* analisados, com os diferentes tratamentos. As Figura 61, Figura 62, Figura 63 e Figura 64, mostram os difratogramas dos produtos de corrosão dos aços nos diferentes ciclos e tratamentos. Os picos destes difratogramas apontam as substâncias goetita (α -FeOOH), akaganeita (β -FeOOH), lepidocrocita (γ -FeOOH), magnetita (Fe_3O_4), pirrotita ($\text{Fe}_{0,875-1}\text{S}$), e hematita (α Fe_2O_3). Somente o *looping* com escoamento laminar do ciclo IV, xantana, não apresentou o composto de corrosão magnetita (Fe_3O_4) com pico isolado, 100%.

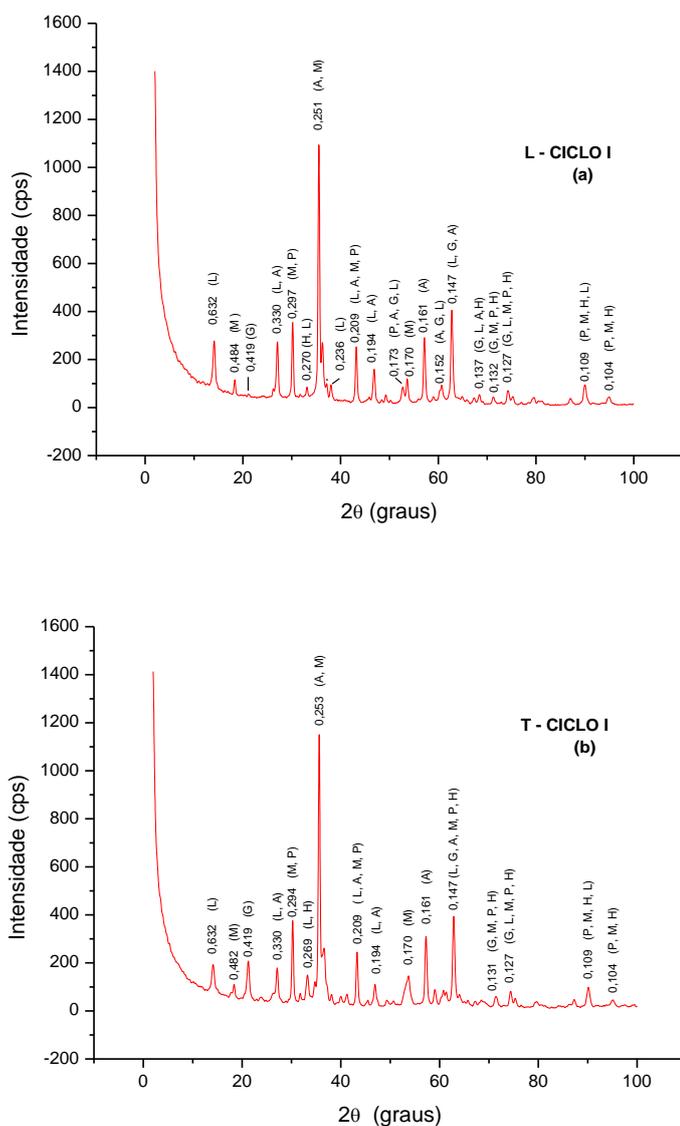


Figura 61- Difratograma dos produtos de corrosão de cupons dos *loopings* do ciclo I, controle (a) laminar e (b) turbulento.

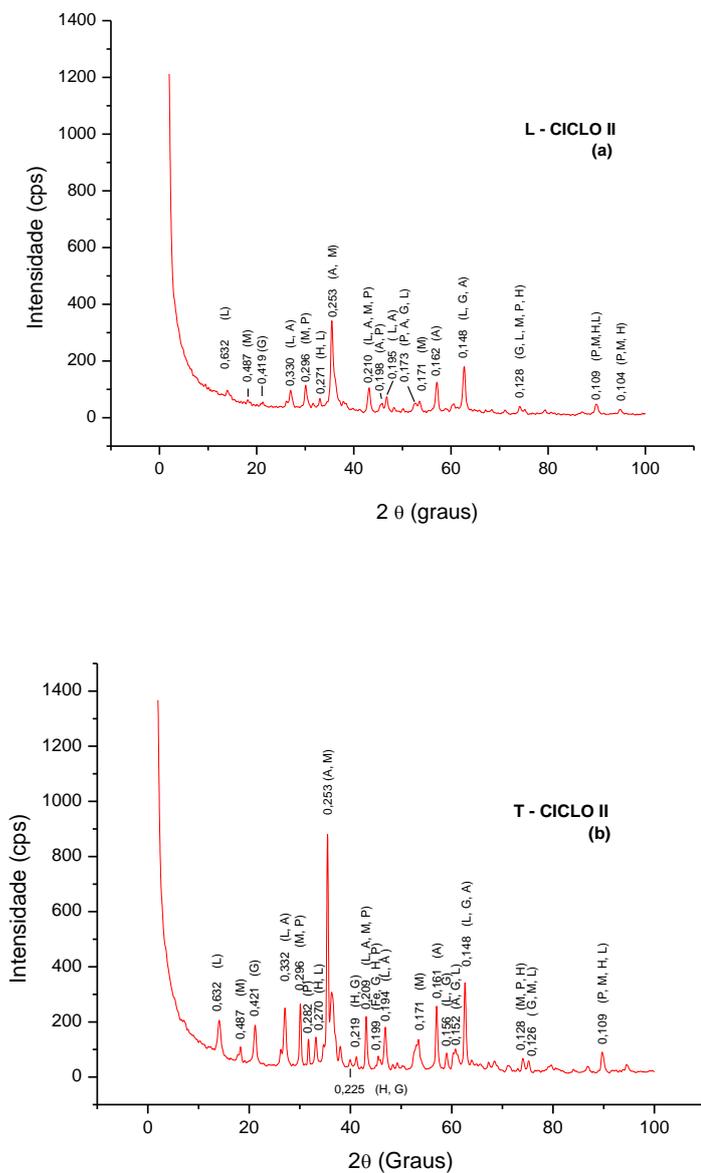


Figura 62 - Difratoograma dos produtos de corrosão de cupons dos *loopings* do ciclo II, hipoclorito de sódio (a) laminar e (b) turbulento.

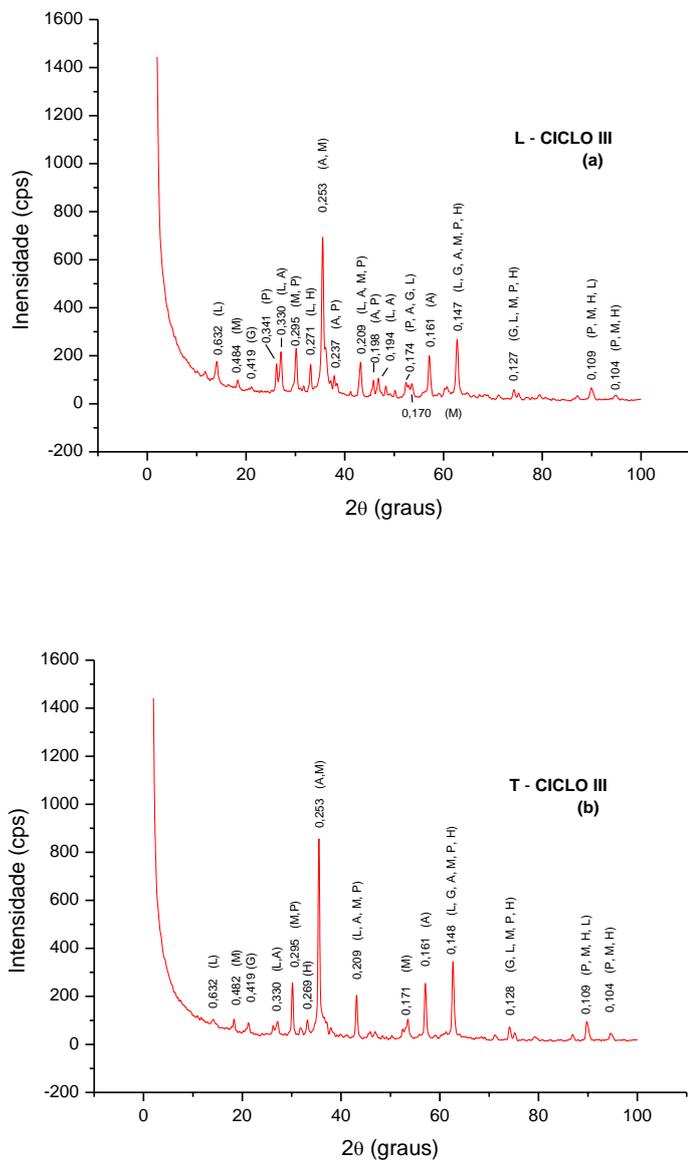


Figura 63 - Difratoograma dos produtos de corrosão de cupons dos *loopings* do ciclo III, hipoclorito com xantana (a) laminar e (b) turbulento.

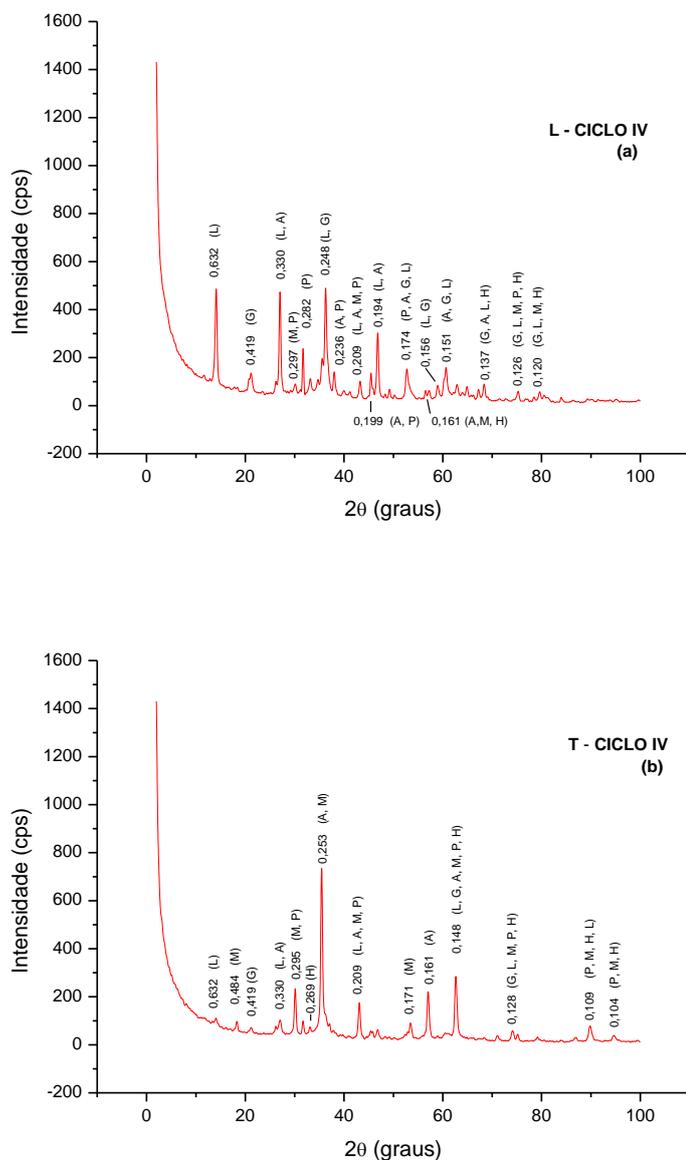


Figura 64 - Difratoograma dos produtos de corrosão de cupons dos *loopings* do ciclo IV, xantana. (a) laminar e (b) turbulento.

Lee et al. (2004) compararam a corrosão do aço carbono resultante da estagnação aeróbia, com a resultante da estagnação anaeróbia, em água do mar durante um período de um ano. Em condições aeróbias, a corrosão foi uniforme e a superfície foi coberta por óxidos de ferro (lepidocrocita e goetita). Em condições anaeróbias, a corrosão foi localizada por pite e os produtos de corrosão foram mackinawita e pirrotita.

É de grande interesse o estudo dos produtos de corrosão que são formados em corpos de prova em aço carbono, uma vez que permite detectar mecanismos de transformação destes, bem como a avaliação dos possíveis efeitos protetores da camada de óxidos formada. As taxas de corrosão para o aço carbono são mais altas em uma fase inicial de exposição, estabilizando-se depois com o tempo. Este fato ocorre devido à camada de óxidos formados nas amostras tornarem-se mais compactas com o tempo, em função do tipo de ambiente e o nível da contaminação (RODRÍGUEZ; HERNANDEZ; GONZALEZ, 2002).

Microscopia Eletronica de Varredura (MEV) sem biofilme.

A Figura 65 mostra a micrografia da superfície do aço carbono controle, enquanto a Figura 66 (a, b, c, d) e Figura 67 (a, b, c, d) exibem as superfícies dos aços após remoção dos biofilmes nos *loopings* com escoamento laminar e turbulento. De uma forma geral, as superfícies dos cupons que estavam no *looping* com escoamento laminar apresentaram uma corrosão uniforme, sendo que as superfícies dos cupons que estavam no ciclo controle (ciclo I) e ciclo com adição do hipoclorito a água do mar (ciclo II) apresentam uma maior deterioração. Já no *looping* com escoamento turbulento, o ciclo controle parece apresentar uma corrosão mais localizada, enquanto os outros ciclos uma corrosão mais uniforme (ciclos II, III e IV).

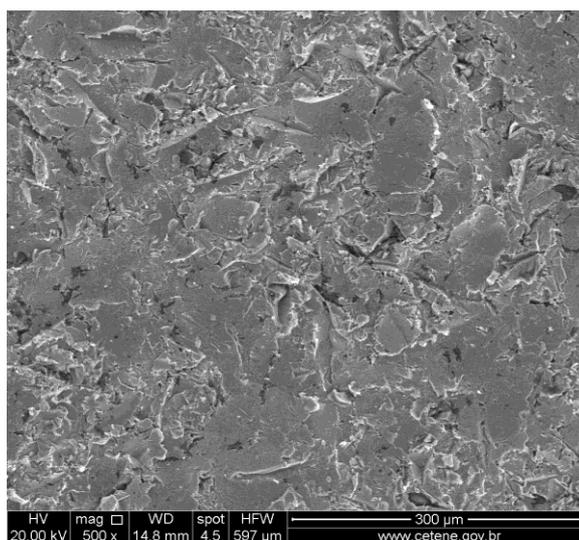


Figura 65 - Micrografia da superfície do aço carbono controle.

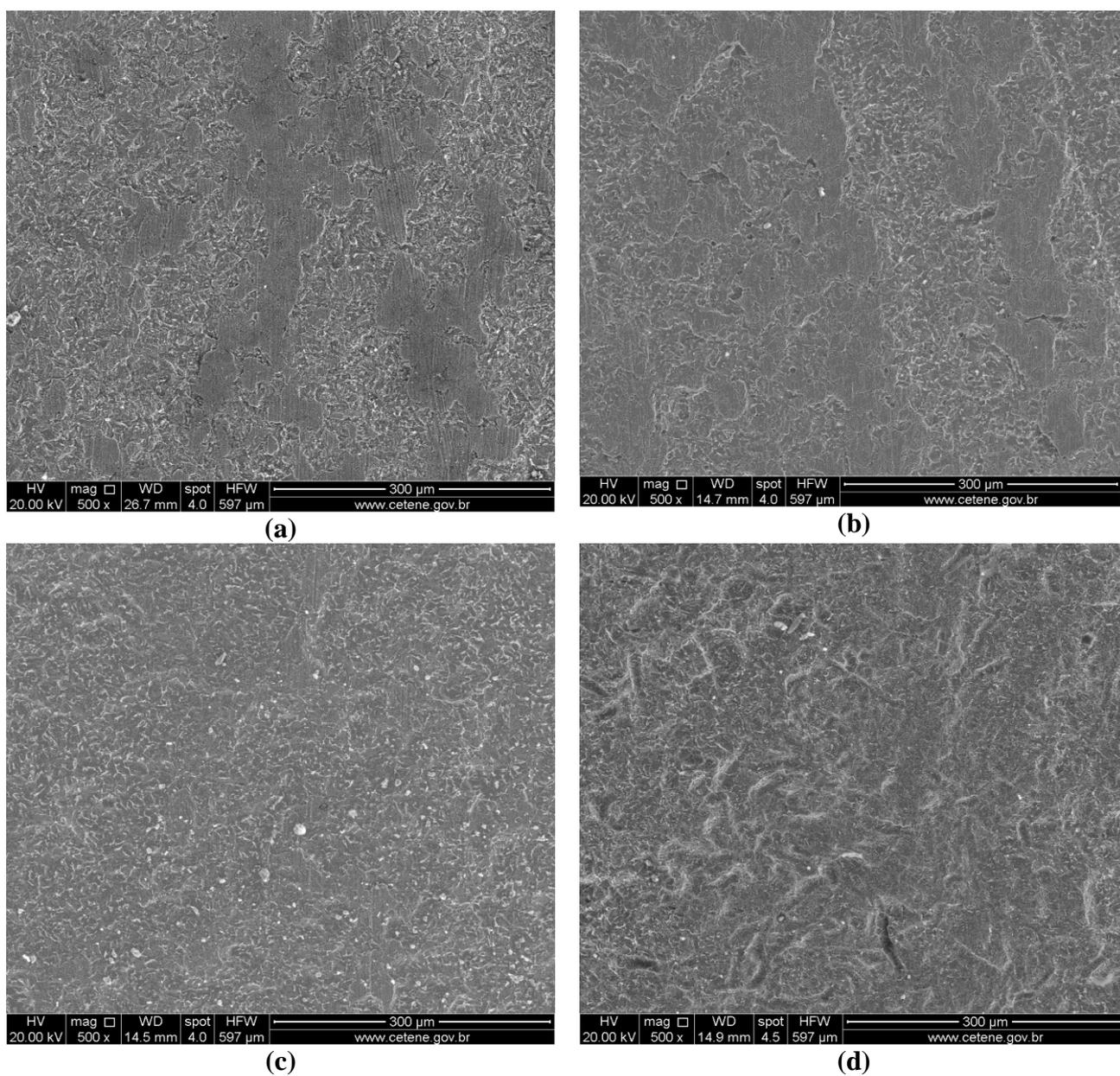


Figura 66 – Micrografias das superfícies dos cupons sem biofilmes, *looping* com escoamento laminar (a) controle, ciclo I (b) com adição de hipoclorito, ciclo II (c) com adição de hipoclorito e xantana, ciclo III (d) com adição de xantana, ciclo IV.

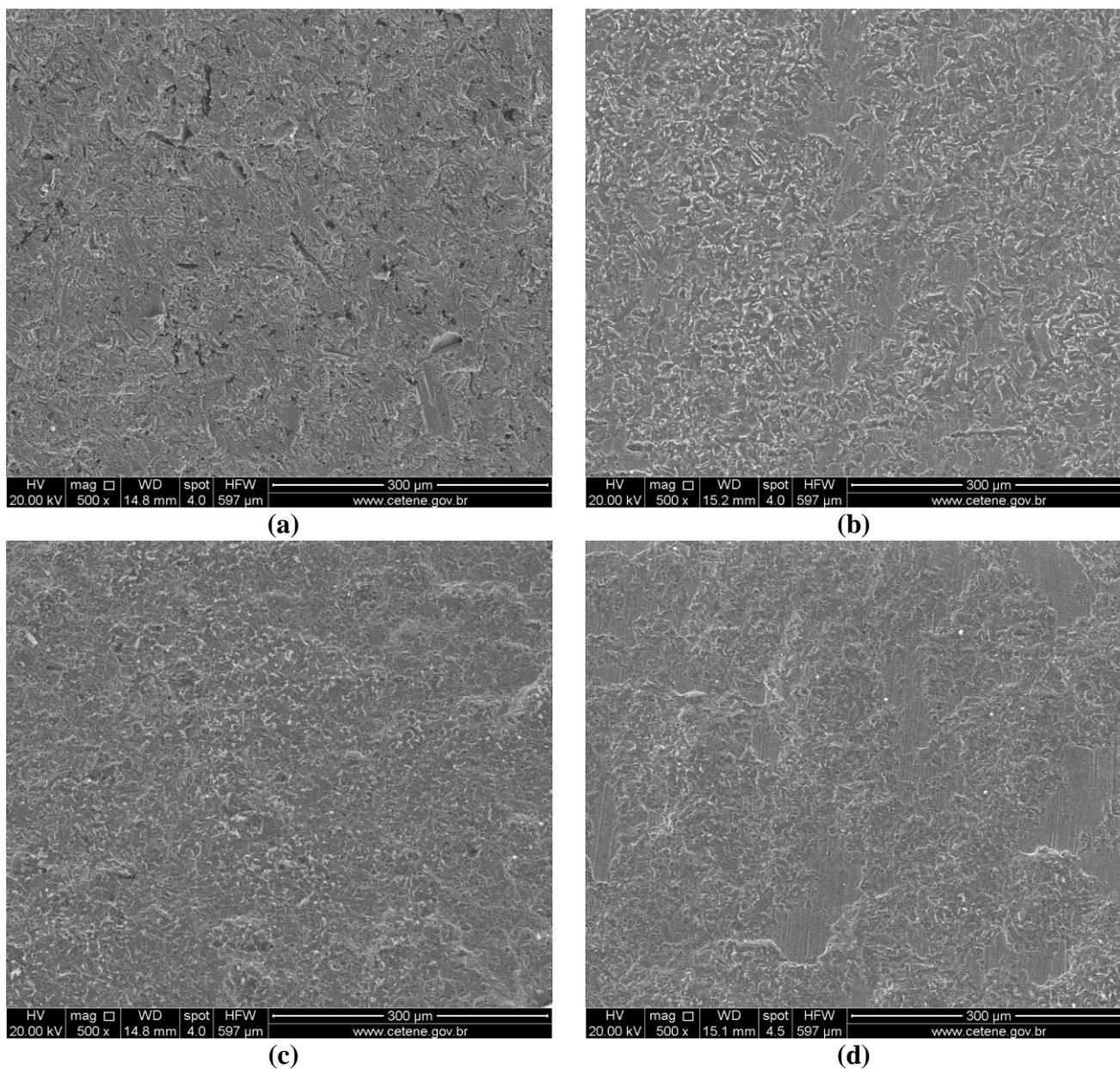


Figura 67 - Micrografias das superfícies dos cupons sem biofilmes, *looping* com escoamento turbulento (a) controle, ciclo I (b) com adição de hipoclorito, ciclo II (b) com adição de hipoclorito e xantana, ciclo III (d) com adição de xantana, ciclo IV.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

ESTUDOS PRELIMINARES

INFLUÊNCIA DA BACTÉRIA *PSEUDOMONAS AERUGINOSA* NA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO:

- As taxas de corrosão dos aços diminuíram nos biorreatores onde foi inoculada *Pseudomonas aeruginosa* em água do mar.
- As taxas de corrosão dos aços aumentaram nos biorreatores onde as bactérias *Pseudomonas aeruginosa* foram inoculadas em água salina.
- As taxas de corrosão dos aços diminuíram nos biorreatores onde ocorreu apenas à corrosão não biológica (água do mar e água salina).

INFLUÊNCIA DO BIOFILME COM CULTURA MISTA NA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO:

- A concentração celular na superfície do aço foi menor no biorreator onde foi avaliada somente a influência dos micro-organismos presentes na água do mar. Onde se avaliou a influência do conjunto, cupons e água do mar, essa concentração celular foi maior.
- A taxa de corrosão microbiológica foi de 18,66% nos cupons do biorreator onde somente a água do mar contribuiu na corrosão microbiológica. Onde se avaliou a corrosão microbiológica do conjunto, cupons e água do mar, a taxa subiu para 27,71%.
- O difratograma no cupom do biorreator, onde foi analisado somente a influencia da água do mar, apresentou apenas picos da goetita (α -FeOOH). Já o difratograma no

cupom onde o conjunto estava não estéril, cupons e água do mar, foi caracterizado mais produtos de corrosão, a lepidocrocita (γ -FeOOH), e a pirrotita ($\text{Fe}_{0,875-1}\text{S}$).

EXPERIMENTO III

USO DO HIPOCLORITO DE SÓDIO E XANTANA COMO ESTRATÉGIA PARA CONTROLE DA BIOCORROSÃO EM SISTEMAS ESTÁTICOS:

- De uma forma geral, em relação ao controle, houve redução ou eliminação da concentração celular de todos os grupos microbianos nas superfícies do aço onde houve adição do hipoclorito de sódio, isolado ou associado à xantana.
- As superfícies do aço tiveram um aumento na concentração celular nos biorreatores onde foi adicionado somente o biopolímero xantana.
- A aplicação do hipoclorito de sódio, isolado ou associado à maior concentração de xantana, eliminou as BRS nas superfícies dos aços dos biorreatores.
- As taxas de corrosão dos cupons nos diferentes biorreatores não tiveram comportamento comparável ao crescimento microbiano nas superfícies dos aços.
- Nos cupons dos biorreatores, onde foi adicionado apenas xantana, incidiram as menores taxas de corrosão.
- As taxas de corrosão dos aços mostraram um acréscimo com o aumento da dosagem do hipoclorito de sódio aos sistemas, apresentado a maior taxa de corrosão o aço do biorreator onde foi dosada a maior concentração de hipoclorito.
- As taxas de corrosão dos aços decresceram nos biorreatores com aplicação do biocida hipoclorito acrescido da xantana.
- O difatograma dos cupons nos biorreatores estudados indicaram os seguintes compostos: lepidocrocita (γ - FeOOH), goetita (α - FeOOH), magnetita (Fe_3O_4), pirrotita ($\text{Fe}_{0,875-1}\text{S}$) e akaganeíta (β - FeOOH).

EXPERIMENTO IV**UTILIZAÇÃO DO HIPOCLORITO DE SÓDIO E XANTANA COMO ESTRATÉGIA PARA CONTROLE DA BIOCORROSÃO EM SISTEMAS DINÂMICOS, LAMINAR E TURBULENTO:**

- No planejamento fatorial do experimento, o fator que obteve efeito significativo sobre a taxa de corrosão dos aços, aumentando-a, foi o tipo de fluxo (TF). Nenhuma interação foi significativa para aumentar a taxa de corrosão dos aços.
- Em regime de escoamento laminar a aplicação dos diferentes agentes químicos, hipoclorito de sódio, hipoclorito de sódio com xantana, e xantana diminuíram a concentração celular séssil de todos os grupos de micro-organismos aeróbios analisados.
- Em regime de escoamento laminar, o biocida hipoclorito de sódio foi mais eficaz com os micro-organismos aeróbios do que os outros agentes químicos, pois baixou a concentração celular séssil nos tempos finais analisados.
- Em regime de escoamento laminar a aplicação do hipoclorito de sódio isolado eliminou as *Pseudomonas sp.* sésseis.
- Em regime de escoamento laminar a xantana aumentou a concentração celular séssil dos micro-organismos anaérobios heterotróficos.
- Em regime de escoamento laminar houve um pequeno acréscimo nas taxas de corrosão dos aços ao longo do tempo, em todos os ciclos e tratamentos estudados.
- Em regime de escoamento laminar houve uma redução nas taxas de corrosão dos aços onde ocorreram tratamentos com agentes químicos, em relação as taxas de corrosão dos aços controle.
- Em regime de escoamento turbulento, a aplicação do hipoclorito de sódio ao sistema diminuiu a concentração celular séssil de todos os grupos de micro-organismos analisados.

-
- Em regime de escoamento turbulento, a aplicação do composto biocida hipoclorito de sódio com xantana, e a aplicação da xantana isolada, aumentaram a concentração celular sésil das bactérias aeróbias heterotróficas.
 - Em regime de escoamento turbulento, a aplicação do composto biocida hipoclorito de sódio com xantana, e a aplicação da xantana isolada reduziram a concentração celular sésil das bactérias precipitantes do ferro e das BRS.
 - Em regime de escoamento turbulento, as bactérias anaeróbias heterotróficas sésseis não responderam bem ao tratamento com os compostos, hipoclorito de sódio com xantana e xantana isolada.
 - Em regime de escoamento turbulento, a aplicação da xantana isolada estimulou o crescimento das bactérias *Pseudomonas sp.* sésseis.
 - Em regime de escoamento turbulento houve um decréscimo nas taxas de corrosão dos aços ao longo do tempo, em todos os ciclos e tratamentos estudados.
 - Em regime de escoamento turbulento houve uma redução nas taxas de corrosão dos aços onde foram aplicados tratamentos com agentes químicos, em relação as taxas dos aços controle.
 - A mudança do regime de escoamento laminar para turbulento provocou uma redução nas concentrações sésseis todos os grupos microbianos aeróbios com os diferentes tratamentos.
 - A mudança do regime de escoamento laminar para turbulento provocou um aumento nas concentrações sésseis das bactérias redutoras de sulfato (BRS), nos ciclos controle, com adição de hipoclorito e xantana e no ciclo somente com a xantana.
 - A mudança do regime de escoamento laminar para turbulento não alterou a concentração sésil das bactérias anaeróbias heterotróficas, quando estas foram tratadas com a xantana isoladamente.
 - Nos dois regimes de escoamento estudados, quando se aplicou aos sistemas o biocida hipoclorito de sódio com xantana, a concentração celular sésil subiu em relação ao biocida aplicado isoladamente.

- Nos dois regimes de escoamento estudados, nos ciclos onde foram aplicados a xantana isoladamente, a concentração séssil de vários grupos de micro-organismos aeróbios diminuíram em relação ao ciclo controle, mas aumentaram em relação aos ciclos com compostos biocidas.
- Nos dois regimes de escoamento estudados, nos ciclos onde foram aplicados a xantana isoladamente, as bactérias sésseis anaeróbias heterotróficas aumentaram as suas concentrações.
- Nos dois regimes de escoamento estudados, os tratamentos com agentes químicos foram eficazes na diminuição das massas de biofilmes nos cupons de aço carbono.
- A quantidade de EPS diminuiu em relação ao controle, nos biofilmes dos cupons onde houve dosagens de hipoclorito de sódio nos sistemas laminar e turbulento.
- A quantidade de EPS foi maior, nos meios e biofilmes dos cupons, onde houve dosagens de xantana nos sistemas laminar e turbulento.
- De uma forma geral, as superfícies dos cupons nos dois regimes de escoamento apresentaram uma corrosão uniforme.
- Os resultados de DRX apontaram que não houve diferença significativa na composição dos produtos de corrosão retirados dos cupons de aço dos *loopings* analisados, com os diferentes ciclos e tratamentos. Os picos dos difratogramas apontaram as substâncias goetita (α -FeOOH), akaganeíta (β -FeOOH), lepidocrocita (γ -FeOOH), magnetita (Fe_3O_4), pirrotita ($\text{Fe}_{0,875-1}\text{S}$), e hematita (α Fe_2O_3).

CAPÍTULO VI**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ALMEIDA, M. A. N.; SÉRVULO, E. F. C.; FRANÇA, F. P. **Monitoramento da formação de biofilmes em torres de refrigeração**. 2002. Trabalho apresentado ao 6^a COTEQ - Conferência sobre tecnologia de equipamentos, Salvador, 2002.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 17th edn. Washington, DC, 1989.

ANDRADE, C. A.; MULLER, E. G.; SILVA, O. P. **Avaliação em campo do tratamento com íons nitrato para controle da geração de H₂S biogênico em tanques de navio-plataforma**. Parte 2: Impactos na corrosão. 2007. Trabalho apresentado ao 9^a COTEQ - Conferência sobre tecnologia de equipamentos, Salvador, 2007.

ANTONY, P.J. et al. 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.

AZEREDO, J.; OLIVEIRA, R. The role of exopolymers produced by *Sphingomonas paucimobilis* in biofilm formation and composition. **Biofouling**, v.16, n.1, p.17-27, 2000.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3a ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2007. 480p.

BEECH, I.B; SUNNER, J. A. **Current Opinion in Biotechnology**, v.15, 2004.

BEECH, I.B.; SUNNER, J.A.; HIRAOKA, K. Microbe-surface interactions in biofouling and biocorrosion processes. **International Microbiology**, v.8, p.157-168, 2005.

BORGMANN-STRAHSEN, R. Comparative assessment of different biocides in swimming pool water. **International biodeterioration & Biodegradation**, v.51, p.291-297, 2003.

BOTT, T. R. **Fouling of Heat Exchangers**. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science B. V., 1995.

BRASIL, S. L. D. C. et al. **Corrosion behavior of AISI 1020 in the presence of biofilms of *Pseudomonas* and/or SRB using electrochemical techniques**. 2005. Trabalho apresentado ao 16th International Corrosion Congress, Beijing, China, 2005.

BRASIL, J. L. C. et al. Planejamento estatístico de experimentos como ferramenta para otimização das condições de biofilme de Cu (II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como bioadsorvente. **Química Nova**, v.30, n.3, 2007.

BUENO, G. V. **Formulação e otimização de uma mistura de inibidores de corrosão para aço carbono em meio de água de resfriamento industrial usando planejamento estatístico**. 2008. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamentos de experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers serviços Editoriais, 2003. 260p.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC – livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2002. 589p.

CASTANEDA H.; BENETTON X. D. SRB-biofilm influence in active corrosion sites formed at the steel-electrolyte interface when exposed to artificial seawater conditions. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1169–1183, 2008.

CASTRO, H. F.; WILLIAMS, N. H.; OGRAM, A. Phylogeny of sulfate-reducing bacteria. **FEMS Microbiology Ecology**, v.31, p.1-9, 2000.

CETESB, Determinação do número mais provável de *Pseudomonas aeruginosa* pela técnica dos tubos múltiplos. **Normalização Técnica L5. 220**, p.1-27, 1979.

CETESB, Contagens de colônias de bactérias que precipitam o ferro. **Norma L5.207**, p. 1-11, 1992.

CHARACKLIS, W.G. Biofilm development: a process analysis. **Microbial adhesion and aggregation**. New York, 1984.

CHARACKLIS, W.G.; MARSHALL, K.C. Biofilms: A basis for in interdisciplinary approach. In: CHARACKLIS, W.G.; MARSHALL, K.C. **Biofilms**. New York: John Wiley & Sons, 1990. 796 p.

CHIAVERINI, V. **Aços-carbonos e Aços-liga**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1971.

CHONGDAR, S.; GUNASEKARAN, G.; KUMAR, P. Corrosion inhibition of mild steel by aerobic biofilm. **Electrochim Acta**, v.50, p.4655–4665, 2005.

CHRISTENSEN B. E.; CHARACKLIS W. G. **Biofilms**. New York: John Wiley & Sons, p. 93-130, 1990.

CLAUSS, G.; MULLER, R. Biofilms in a paper mill process water system. In: HEITZ, E.; FLEMMING, H-C.; SAND, W. **Microbially Influenced Corrosion of Materials**. Heidelberg: Springer-Verlag, p.429-437, 1996.

CLOETE, T. E.; JACOBS, L.; BROZEL, V. S. The chemical control of biofouling in industrial water systems. **Biodegradation**, v.9, p.23-37, 1998.

CORRÊA, O. L. S. **Petróleo: noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 90p.

COSTERTON, J.W. et al. Bacterial biofilms in nature and disease. **Annual Reviews of Microbiolog**, v.41, p. 435-464, 1987.

CRAVO JÚNIOR, W. B. **Estudo do efeito de diferentes parâmetros na formação de biofilmes e no processo de biocorrosão**. 2004.114f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

DAGBERT, C. et al. Corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in presence of a biosurfactant produced by *Pseudomonas fluorescens*. **Eletrochimica Acta**, v.51, p.5221-5227, 2006.

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

DE FRANÇA, F. P.; FERREIRA, C. A.; LUTTERBACH, M. T. S. Effect of different salinities of a dynamic water system on biofilm formation. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v.25, p.45-48, 2000.

DE SARAIVA, S.G.G.; GUIAMET, P.S.; VIDELA, H.A. Microbial biodeterioration of corrosion inhibitors and its effect on corrosion. **Corros Ver**, v.17, p.401-409, 1999.

DE VUYST, L.; VERMEIRE, A. Use of industrial medium components for xanthan production by *Xanthomonas campestris*. **Applied Microbiology Biotechnology**, v.42, p.187-191, 1994.

DUAN, J. et al. Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilms in natural seawater. **Electrochimica Acta**, v.54, p.22-28, 2008.

DUBOIS, M.G., HAMILTON, K.A., REBERS, P.A., SMITH, F. **Anal. Chem.**, v.28, 1956.

EBERL, H. J.; SUDARSAN, R. Exposure of biofilms to slow flow fields: The convective contribution to growth and disinfection. **Journal of Theoretical Biology**, v.253, p.788-807, 2008.

EGUIA et al. Biofilm control in tubular heat exchangers refrigerated by seawater using flow inversion physical treatment. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.62, p.79-87, 2008.

ESSS, Engineering Simulation Scientific Software. Disponível em: <<http://www.esss.com.br/index.php?pg=viewprojeto&project=28>>. Acesso em: 01 Dez. 2010.

EVANS, U. R. **Trans. Inst. Met. Fin.**, v.37,1, 1960.

FATIBELLO, S. H. S. A. **Estudos sobre a ocorrência e caracterização das Partículas de Exopolímeros Transparentes (TEP) no reservatório de Barra Bonita e sua colonização por bactérias.** 2005. 128p. Tese (Doutorado em Ciências), Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais da Universidade de São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2006.

FAUST, S. D.; ALY, O. A. **Chemistry of water Treatment.** Washington: Lewis Publishers, 1998. 571p.

FAZENDA, J. M. R. (Coord.). **Tintas e Vernizes: ciência e tecnologia**. 3. ed. São Paulo: Abrafati, 2005. 1044p.

FENTANES, E. G. Polisacárideos microbianos. In: RAMIREZ, R. Q. (Ed.), **Prospectiva de la biotecnología en México**. México: Fundación Javier Barros Sierra, p.73-92, 1985.

FERNANDES SILVA, M. et al. Production and characterization of xanthan gum by *Xanthomonas campestris* using cheese whey as sole carbon source. **Journal of Food Engineering**, v.90, p.119-123, 2009.

FLEMMING, H-C. Biofouling in water treatment. In: FLEMMING, H. C.; GEESEY, G. G. eds. **Biofouling and biocorrosion in industrial water systems**. Heidelberg: Springer-Verlag, p. 47-80, 1991.

FLEMMING, H-C. Biofilms and environmental protection. **Wat. Sci. Tech**, v.27, p.1-10, 1993.

FLEMMING, H-C.; GRIEBE, T.; SCHAULE, G. Antifouling strategies in technical systems a short review. **Wat. Sci. Tech**, v.34, p.517-524, 1996.

FLEMMING, H-C.; SCHAULE, G. Measures against biofouling. In: Heitz, E.; Flemming, H-C.; Sand W. eds. **Microbially Influenced Corrosion of Materials**. Heidelberg: Springer-Verlag, p.121-139, 1996.

FLEMMING, H. C.; WINGENDER, J. Extracellular Polimeric Substances (EPS): The biofilm construction material. In: WEBER, J.; SAND, W. eds. **Biofouling and Material: COST 520 Workshop**. Bern: EDMZ, p. 2-18, 1999.

FONTANA, M.G. **Corrosion Engineering**, 3rd edn. New York: McGraw-Hill, 1986.

FRANKLIN, M.J. et al. Effect of chlorine and chlorine bromine biocide treatments on the number and activity of biofilm bacteria and on carbon steel corrosion. **Corrosion**, v.47, p.128-134, 1991.

FURTADO, M. Automação e novas alternativas para o controle microbiológico movimentam o mercado de sistemas de resfriamento de água. **Revista Química e Derivados**, 2007.

FURTADO, P. **Pintura anticorrosiva dos metais**, Rio de Janeiro: LTC, 2010.

GALDAMEZ, E. C.; CARPINETTI, L.R. Aplicação de técnicas de planejamento e análise de experimentos no processo de injeção plástica. **Gestão e Produção**, v.11, n.1, 2004.

GARCIA-OCHOA, F.; SANTOS, V. E.; FRITSCH, A. P. Nutritional study of *Xanthomonas campestris* in xanthan gum production by factorial design of experiments. **Enzyme Microbiology Technology**, v.14, p.991-996, 1992.

GARCÍA-OCHOA, F.; SANTOS, V. E.; CASAS, J. A.; GOMEZ, E. Xanthan gum: production, recovery, and properties. **Biotechnology Advances**, Madrid, v. 18, p. 549-579, 2000.

GENTIL, V. **Corrosão**. Livros Técnicos e Científicos. 4a ed. Rio de Janeiro: Editora S.A, 2003. 341p.

GONÇALVES, N. J. **Potencialidade do tratamento por choque com biocidas na remoção e/ou formação de biofilmes**. 2002. 146f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

GONÇALVES, N. J.; SÉRVULO, E. F. C; FRANÇA, F. P. **Ação de biocida à base de glutaraldeído e sal quaternário de amônio no controle de microrganismos sésseis**. 2002. Trabalho apresentado ao 6^a COTEQ - Conferência sobre tecnologia de equipamentos, Salvador, 2002.

GUEZENNEC, J.G. Cathodic protection and microbially induced corrosion. **Int Biodeter Biodegr**, v.34, p.275–288, 1994.

GUIAMET, P. S.; SARAIVA, S. G. G.; VIDELA, H. A. An innovative method for preventing biocorrosion through microbial adhesion inhibition. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.43, p.31-35, 1999.

GUIAMET, P.S; SARAIVA, G. G. Laboratories studies of biocorrosion control using traditional and environmentally friendly biocides: an overview. **Latin American Applied Research**, v.35, p.295-300, 2005.

GUIAMET, P. S. et al. Natural products isolated from plants used in biodeterioration control. **Pharmacologyonline**, v.3, p.537-544, 2006.

GUNASEKARAN, G et al. Influence of bacteria on film formation inhibiting corrosion. **Corrosion Science**, v.46, p.1953-1967, 2004.

HAMILTON, W.A. Sulphate-reducing bacteria and their role in biocorrosion. **International workshop on industrial biofouling and biocorrosion**. Springer, Stuttgart, Germany. 1990.

HANSON, D. Water line cleaning reduce corrosion failure. **Materials Performane**, 1994.

HORAN, N. J., ECCLES, C. R. Purification and characterization of extracellular polysaccharide from activated sludges. **Water Research**, v.20, p.1427-1432, 1986.

ISMAIL, K.M. Corrosion control of mild steel by aerobic bacteria under continuous flow conditions. **Corrosion**, v.58, p.417-423, 2002.

IVERSON, W. P.; OLSON, J. G.; HEVERLY, L. F. the role of phosphorus and hydrogen sulfide in the anaerobic corrosion on of iron and the possible detection of the corrosion by an electrochemical noise technique, **Proceedings of the International Conference on Biologically Induced Corrosion**, Maryland, p.154-161, 1985.

JAHN, A., GRIEBE, T., NIELSEN, P. H. Composition of *Pseudomonas putida* biofilmes: accumulation of protein in the biofilm matrix. **Biofouling**, v.14, p.49-57, 1999.

JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. **Corrosão – Fundamentos, Monitoração e Controle**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda., 2008. 342p.

JAYARAMAN, A.; EARTHMAN, J.C.; WOOD, T.K. Corrosion inhibition by aerobic biofilms on SAE 1018 steel. **Appl Microbiol Biot**, v.47, p.62-68, 1997a.

JAYARAMAN, A.; CHENG, E. T.; EARTHMAN, J.C.; WOOD, T.K. Axenic aerobic biofilms inhibit corrosion of SAE 1018 steel through oxygen depletion. **Appl Microbiol Biotechnol**, v.48, p.11-17, 1997b.

JAYARAMAN, A.; CHENG, E.T.; EARTHMAN, J.C. WOOD, T.K. Importance of biofilm formation for corrosion inhibition of SAE 1018 steel by axenic aerobic biofilms. **J Ind Microbiol Biot**, v.18, p.396-401, 1997c.

JAYARAMAN, A.; SUN, A.K.; WOOD, T.K. Characterization of axenic *Pseudomonas fragi* and *Escherichia coli* biofilms that inhibit corrosion of SAE 1018 steel. **J Appl Microbiol**, v.84, p.485-492, 1998.

JAYARAMAN, A. et al. Axenic aerobic biofilms inhibit corrosion of copper and aluminum. **Appl Microbiol Biot**, v.52, p.787–790, 1999a.

JAYARAMAN, A.; MANSFELD, F.B.; WOOD, T.K. Inhibiting sulfatereducing bacteria in biofilms by expressing the antimicrobial peptides indolicidin and bactenecin. **J Ind Microbiol Biot**, v.22, p.167–175, 1999b.

JAYARAMAN, A. Inhibiting sulfate-reducing bacteria in biofilms on steel with antimicrobial peptides generated in situ. **Appl Microbiol Biot**, v. 52, p.267–275, 1999c.

JUZELIUNAS, E. et al. Influence of wild strain *Bacillus mycoides* on metals: From corrosion acceleration to environmentally friendly protection. **Electrochimi Acta**, v.51, p.6085–6090, 2006.

KOCH, G.H.; BRONGERS, M.P.H.; THOMPSON, N.G.; VIRMANI, Y.P.; PAYER, J.H. Corrosion costs and preventive strategies in the United States. **Report FHWA-RD-01-156**, 2001.

KOPTEVA, Z.P.; ZANINA, V.V.; KOZLOVA, I.A. Microbial corrosion of protective coatings. **Surf Eng**, v.20, p.275–280, 2004.

LEE, A. K.; NEWMAN, D.K. Microbial iron respiration: impacts on corrosion processes. **Appl Microbiol Biotechnol**, v.62, p.134-139, 2003.

LEE, J. S. et al. An evaluation of carbon steel corrosion under stagnant sweater conditions. **Biofouling**, v.20, p.237–247, 2004.

LE CHEVALLIER, M. W. Biocides and the current status of biofouling control in water systems. In: FLEMMING, H-C.; GEESEY, G.G. eds. **Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems**. Heidelberg: Springer-Verlag, p.113-132, 1990.

LIMA, U. A. (Coord.). Biotecnologia Industrial. In: MAUGERI FILHO, F. **Produção de Polissacarídeos**. São Paulo: Editora Edgard Blucher LTDA. p.125-154. 2001.

LOPES, F.A.; MORIN, P.; OLIVEIRA, R.; MELO, L.F. Interaction of *Desulfovibrio desulfuricans* biofilms with stainless steel surface and its impact on bacterial metabolism. **J Appl Microbiol**, v.101, p.1087–1095, 2006.

LOWRY, O.H., ROSEBROUGH, N.J., FARR, A.I., RUNDALL, R.J. **Biol. Chem**, v.193, 1951.

LUTEY, R. W. Process cooling water. In: ROSSMORE, II. W. ed. **Handbook of Biocide and Preservative Use**. Glasgow, UK: Blackie Academic & Professional, p. 51-82, 1995.

MANSFELD, F.; XIAO, H.; HAN, L.T.; LEE, C.C. Electrochemical impedance and noise data for polymer coated steel exposed at remote marine test sites. **Progress in Organic Coatings**, v.30, p.89-100, 1997.

MANSFELD, F. et al. Corrosion control using regenerative biofilms on aluminum 2024 and brass in different media. **J Electrochem Soc**, v.149, p.B130–B138, 2002.

MARTELLI, H. L. PANEK, A. D. **Bioquímica Experimental**. Rio de Janeiro: Editora Ao Livro Técnico S.A, 1968. 112p.

MATTÊA, D. W. C.; SANTOS, H. A.; CAMPOS, A. J. L. **Tratamento químico da água dos sistemas abertos de resfriamento das unidades geradoras de hidreletricidade**. Simpósio de Especialistas em Operação de Centrais hidrelétricas. Disponível em: <<http://www2.itaipu.gov.br/sepoch/>>. Acesso em: 02 Fev. 2008.

MEHANNA, M. et al. New hypotheses for hydrogenase implication in the corrosion of mild steel. **Electrochimica Acta**, v.54, p.140-147, 2008.

MEYLHEUC, T.; RENAULT, M.; BELLON-FONTAINE, M.N. Adsorption of a biosurfactant on surfaces to enhance the disinfection of surfaces contaminated with *Listeria monocytogenes*. **International Journal of Food Microbiology**, v. 109, p.71-78, 2006.

MIRANDA et al. Biocorrosion of carbon steel alloys by an hydrogenophilic sulfate-reducing bacterium *Desulfo Vibrio capillatus* isolated from a Mexico oil field separator. **Corrosion Science**, v.48, p.2417-2431, 2006.

NUNES, L. P. **Fundamentos de resistência à corrosão**. Rio de Janeiro: Interciência, 2007. 330p.

ORNEK, D. et al. Pitting corrosion inhibition of aluminum 2024 by Bacillus biofilms secreting polyaspartate or g-polyglutamate. **Appl Microbiol Biot**, v.58, p.651–657, 2002a.

ORNEK, D. et al. Corrosion control using regenerative biofilms (CCURB) on brass in different media. **Corros Sci**, v.44, p.2291–2302, 2002b.

ORNEK, D. et al. Pitting corrosion control of aluminum 2024 using protective biofilms that secrete corrosion inhibitors. **Corrosion**, v.58, p.761–767, 2002c.

OSIRO, D.; COLETA FILHO, H. D.; MACHADO, M. A.; COLNAGO, L. A. Uso de FTIR para análise de bactérias causadoras do cancro cítrico e CVC. **Embrapa Comunicado Técnico**, v.40, p.1-5, 2000.

PANG et al. A wireless magnetoelastic-sensing device for in situ evaluation of *Pseudomonas aeruginosa* biofilm formation. **Sensors and Actuators**, v.133, p.473-477, 2008.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1a ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. v.II.

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

PENNA, M.O. et al., Sistema dinâmico para avaliação de técnicas de monitoração e controle da CIM. **Boletim Técnico da Petrobrás**, v.45, n.1, p.26-33, 2002.

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 Petrobrás**, v.46, n.3/4, p.208-219, 2003.

PEREIRA, M. O. **Comparação da eficácia de dois biocidas (carbamato e glutaraldeído) em sistemas de biofilme**. 2001. 211p. Tese (Doutorado), Universidade do Minho, Braga, 2001.

PERES, F. A. S. Tratamento de águas de refrigeração com peróxido de hidrogênio. **Quim. Nova**, v.31, n.7, p.1851-1855, 2008.

PIMENTA, G., PEPE, N. **Microbially influenced corrosion associated to AISI 304/316 in water conveying systems**, in Symposium New Trends in Molecular Electrochemistry e XII Meeting of the Portuguese Electrochemical Society, Academia de Ciências, Lisboa, Portugal, 2003.

POSTGATE, J. R. **The sulphate-reducing bacteria**. 2a ed. Cambridge, England: Cambridge University Press, 1984.

POTEKHINA, J.S. et al. Role of microorganisms in corrosion inhibition of metals in aquatic habitats. **Appl Microbiol Biotechnol**, v.52, p.639-646, 1999.

PRASAD, R. **Selection of corrosion inhibitors to control microbiologically**. In: corrosion 98. NACE International, Houston, TX, 1998.

POHLING, R. **Reações químicas na análise de água**. Fortaleza: Editora Arte Visual Gráfica e editora Ltda. 2009. 334p.

RAMESH BABU, B. et al. Microbiologically influenced corrosion in dairy effluent. **Int. J. Environ. Sci. Tech**, v. 3, n.2, p.159-166, 2006.

RAO, T.S. et al. Carbon steel corrosion by iron oxidising and sulphate reducing bacteria in a freshwater cooling system. **Corros Sci**, v.42, p.1417-1431, 2000.

RICHTER, C.A.; AZEVEDO NETO, J. M. **Tratamento de água**. São Paulo: Editora Edgard blucher Ltda. 1991. 332p.

RODRIGUEZ, J. J. S; HERNANDEZ, F. J. S; GONZALEZ, J. E. G. XRD and SEM studies of the layer of corrosion products for carbon steel in various different environments in the province of Las Palmas (The Canary Islands, Spain). **Corrosion Science**, v.44, p.2425-2438, 2002.

ROSSMORE, II. W. Introduction to biocide use. In: ROSSMORE, II. W. ed. **Handbook of Biocide and Preservative Use**. Glasgow, UK: Blackie Academic & Professional, p.1-18, 1995.

ROSSONI, E.M.M.; GAYLARDE, C.C. Comparison of sodium hypochlorite and peracetic acid as sanitizing agents for stainless steel food processing surfaces using epifluorescence microscopy. **International Journal of Food Microbiology**, v.61, p.81-85, 2000.

SILVA, N.; NETO, R. C; JUNQUEIRA, V. C. A.; SILVEIRA, N. F. A. **Manual de métodos de análise microbiológica da água**. São Paulo: Varela Editora e Livraria Ltda, 2005. 164 p.

- SILVRSTEIN, R. M. **Spectrometric identification of organic compounds**. John Wiley & Sons, Inc., 1979. 299p.
- SIMÕES, M.; PEREIRA, M. O.; VIEIRA, M. J. Effect of mechanical stress on biofilms challenged by different chemicals. **Water Research**, v. 39, p. 5142-5152, 2005.
- SIMÕES, M.; SIMOES, L. C.; VIEIRA, M. J. A review of current and emergent biofilm control strategies, LWT- **Food Science and Technology**, v.43, p.573-583, 2010.
- STEINENBERG, R. E.; HOLDEN, P.A. Macromolecular composition of unsaturated *Pseudomonas aeruginosa* biofilms with time and carbon source. **Biofilms**, v.1, p.37-47, 2004.
- SOUZA, D. M.; GARCIA-CRUZ, C. H. Produção fermentativa de polissacarídeos extracelulares por bactérias. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v.25, n.4, p.331-340, 2004.
- SUCI, P.A. et al.. Investigation of ciprofloxacin penetration into *Pseudomonas aeruginosa* biofilms. **Antimicrob Agents Chemother**, v.38, p.2125-2133, 1994.
- SUTHERLAND, I. W. Microbial polysaccharides from gram-negative. **International Dairy Journal**, Barking, n.11, p.663-674, 2001.
- TANG, J. L. et al. Genetic and molecular analysis of a cluster of rpf genes involved in positive regulation of synthesis of extracellular enzymes and polysaccharide in *Xanthomonas campestris pathovar campestris*. **Molecular and General Genetics**, v.226, p.409-417, 1991.
- TEBALDI, V. M. R. **Análise e potencial de uso de óleos essenciais no controle de *Pseudomonas sp.* e na formação de biofilmes por *Pseudomonas aeruginosa***. 2008. 94f. Tese (Doutorado), Departamento de microbiologia de Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG.
- TELLES, P. C. S. **Materiais para equipamentos de processo**. 6.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 275 p.
- TORRES, E. S. **Potencialidade de PIGs na remoção de biofilmes formados em dutos**. 2005. 108 p. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

VESCHETTI, E. et al. Pilot-plant comparative study of peracetic acid and sodium hypochlority wastewater disinfection. **Water Research**, v.37, p.78-94, 2003.

VIANA, M.G. **Avaliação de produtos naturais sobre biofilmes formados em sistemas dinâmicos**. 2009. 72f. Dissertação (Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

VIANA, M.G. et al. Avaliação da atividade do óleo essencial de *Lippia garacillis Schauer* sobre biofilmes formados em sistemas dinâmicos. 2010. Trabalho apresentado ao ITERCORR – Internacional de Corrosão, Fortaleza-Ceara, 2010.

VIDELA, H.A.; CHARACKLIS, W.G. Biofouling and microbially influenced corrosion. **Int Biodeter Biodegr**, v.29, p.195–212, 1992.

VIDELA, H.A. **Biocorrosão, biofouling e biodeterioração de materiais**. 1. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 2003. 148p.

VIDELA, H. A.; HERRERA, L. K. Microbiologically influenced corrosion: looking to the future. **International Microbiology**, v.8, p.169-180, 2005.

VIEIRA, D. M.; DE FRANÇA, F. P. **Corrosion Review**, v.26, 2008.

WHISTLER, R. L.; BeMILLER, J. N. **Industrial gums**. 3.ed. San Diego: Academic Press, 1993. 642p.

WOO BYUM, M. et al. Effects of irradiation and sodium hypochlority on the microorganisms attached to a commercial food container. **Food Microbiology**, v.24, p.544-548, 2007.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003. 166p.

YU LIU; TAY, J.H. The essencial role of hidrogenase shear force in the formation of biofilm and granular sludge. **Water Research**, v.36, p.1653-1655, 2002.

YUAN, S.J.; CHOONG, A.M.F.; PEHKONEN, S.O. The influence of the marine aerobic *Pseudomonas* strain on the corrosion of 70/30 Cu-Ni alloy. **Corrosion Science**, v.49, p.4352-4385, 2007.

XIAO K. et al. Corrosion products and formation mechanism during initial stage of atmospheric corrosion of carbon steel. **Journal of iron and steel research**, v.15, p.42-48, 2008.

ZUO, R.; WOOD, T.K. Inhibiting mild steel corrosion from sulfatereducing and iron-oxidizing bacteria using gramicidin-S-producing biofilms. **Appl Microbiol Biot**, v.65, p.747-753, 2004.

ZUO, R. Biofilms: strategies for metal corrosion inhibition employing microorganisms. **Appl Microbiol Biotechnol**, v.76, p.1245-1253, 2007.