

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Efeito do Potencial de Proteção Catódica Sobre a Biocorrosão de Aço-Carbono em Solo Contendo BRS.

Tatiana de Campos Rodrigues¹, Eliana Flávia Camporese Sérvulo², Simone Louise Delarue Cezar Brasil³

Abstract

Several industrial sectors are affected by the corrosion caused by the presence of microorganisms widely distributed in environments such as seawater and soil. Cathodic protection is applied to prevent corrosion on buried metal structures. The usual criterion for cathodic protection of structures in soils determines the application of a minimum potential of $-0.95 V_{Cu/CuSO_4}$, according to the presence of sulfate-reducing bacteria (SRB). This study aimed to evaluate the influence of the SRB concentration in clay soil on carbon steel corrosion, according to the applied potential. Coupons have been polarized to $-0.85 V_{Cu/CuSO_4}$ and $-0.95 V_{Cu/CuSO_4}$ during seven days, when the visual aspect of the coupons were analyzed. The results showed that the minimum potential for cathodic protection is influenced by the SRB contents. In soil with low concentration of this microbial group, the value accepted in the literature ($-0.95 V_{Cu/CuSO_4}$) was enough to an effective protection. However, localized corrosion has been observed in coupons polarized at this lower potential, in medium with a high SRB concentration. Therefore, these results confirm the importance of performing a microbiological monitoring of soils to ensure an adequate protection.

Resumo

Diversos setores industriais são afetados pela corrosão causada pela presença de micro-organismos, vastamente distribuídos em ambientes tais como água do mar e solos. Para prevenção da corrosão em estruturas metálicas enterradas aplica-se proteção catódica, cujo critério usual estabelece o potencial mínimo de $-0,95 V_{Cu/CuSO_4}$, quando há presença de bactérias redutoras de sulfato (BRS). Este estudo teve como objetivo avaliar a influência da concentração de BRS em solo argiloso na corrosão de aço carbono, em função do potencial aplicado. Corpos-de-prova foram polarizados a $-0,85 V_{Cu/CuSO_4}$ e $-0,95 V_{Cu/CuSO_4}$ por 7 dias quando corrosão por pites foi analisada. Os resultados obtidos permitem concluir que o potencial mínimo adotado como critério de proteção catódica é influenciado pela

¹M.Sc. - Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro

²D.Sc - Professor Adjunto - Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro

³D.Sc - Professor Associado - Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro

concentração de BRS presente. Em solo com baixa concentração deste grupo microbiano, o valor admitido na literatura, de $-0,95 \text{ V}_{\text{Cu/CuSO}_4}$ foi suficiente para uma adequada proteção. Contudo, foi observada corrosão localizada em cupons polarizados neste potencial mais catódico, em alta concentração de BRS. Desta forma, confirma-se a importância de se efetuar o monitoramento microbiológico do solo para garantir uma adequada proteção.

Palavras-chaves: Proteção Catódica, Corrosão Microbiológica, Corrosão em Solo.

Introdução

A deterioração de metais enterrados representa um problema real para a economia e para o meio ambiente. Por isso, estruturas metálicas devem ser protegidas contra processos corrosivos que, provavelmente, ocorrerão. Neste contexto, é fundamental uma análise criteriosa do meio onde o material será enterrado a fim de definir os métodos de prevenção a serem adotados.

Para controle da corrosão de estruturas enterradas aplica-se proteção catódica associada a revestimentos protetores. A determinação da corrente de proteção catódica de forma criteriosa é fundamental. A quantidade de corrente aplicada depende, dentre outros fatores, das propriedades eletroquímicas da superfície metálica e do tipo de filme que é formado sobre essa superfície. Em geral, considera-se o valor de $-850 \text{ mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$ para estruturas enterradas. No entanto, na presença de bactérias redutoras de sulfato (BRS) tem sido sugerido potencial mínimo de proteção mais negativo ($-950 \text{ mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$).

Informações sobre a interação da proteção catódica e da atividade microbiana são ainda muito limitadas para o caso de estruturas enterradas. Por isso, é relevante avaliar a efetividade do potencial adotado na prevenção da corrosão em função da presença e da quantidade de BRS, micro-organismos considerados os principais responsáveis pelo processo de corrosão microbiologicamente induzida (CMI). Assim sendo, o presente estudo teve como objetivo principal avaliar a influência de diferentes concentrações de BRS (10^1 células/g solo e 10^6 células/g solo) no efeito dos potenciais de proteção catódica ($-850 \text{ mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$ e $-950 \text{ mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$) em aço carbono AISI 1020 enterrado em solo argiloso. Tal avaliação consistiu na determinação da quantificação celular dos biofilmes formados e do ataque decorrente à superfície do metal.

Corrosão Microbiologicamente Induzida

Quando a corrosão de um material se processa sob a influência de micro-organismos, este processo é denominado biocorrosão ou corrosão microbiologicamente induzida (CMI). Os micro-organismos estão amplamente distribuídos na natureza e apresentam tendência a aderir às superfícies que ofereçam condições favoráveis ao seu desenvolvimento, formando estruturas denominadas de biofilmes. Embora a natureza eletroquímica da corrosão

continue válida para a CMI, a participação de micro-organismos no processo, no entanto, confere várias características únicas, sendo que a mais significativa é a modificação da interface metal-solução causada pelo biofilme formado [1].

De acordo com conceito atual, o biofilme pode ser definido como uma estrutura complexa constituída por uma matriz com, no mínimo, 95% de água contendo células microbianas e material polimérico extracelular (EPS), resultante do metabolismo microbiano, além de outros materiais orgânicos e compostos inorgânicos. A formação de biofilmes sobre metais é um processo acumulativo, dinâmico e geralmente não uniforme [2].

O EPS, além de favorecer a fixação dos microrganismos, também serve como fonte nutricional no caso de uma condição de estarvação, ou seja, baixa disponibilidade de nutrientes. As proteínas e carboidratos que compõem os exopolímeros podem ainda se ligar a íons metálicos através de seus grupos funcionais disponibilizando-os para a atividade microbiana; em contrapartida, isto pode intensificar o processo corrosivo [3]. Por outro lado, para as células microbianas, a presença de EPS no biofilme pode ter ação protetora contra diferentes produtos químicos, que dependendo da concentração poderiam rapidamente causar sua inativação. Em contrapartida, a colonização microbiana de superfícies pode intensificar o processo corrosivo.

A colonização microbiana de superfícies metálicas muda drasticamente o conceito clássico da interface elétrica comumente utilizada em corrosão eletroquímica. Mudanças importantes, como por exemplo, no tipo e concentração de íons, pH, potencial de oxidação e de redução são induzidos pelo biofilme, alterando o comportamento passivo ou ativo do substrato metálico e seus produtos de corrosão, bem como as variáveis eletroquímicas utilizadas para avaliar as taxas de corrosão [2].

Diversos grupos microbianos podem participar do processo de biocorrosão, direta ou indiretamente. Os mais frequentemente isolados são bactérias oxidantes de enxofre, redutoras de sulfato, produtoras de ácido, precipitantes de ferro e produtoras de EPS, além de fungos e algas.

As BRS podem ser encontradas em zonas anaeróbicas de diferentes ambientes como solo, sedimentos, águas doce e salgada, assim como na boca e intestino de muitos animais, incluindo o homem [4]. Diferenciadamente dos demais micro-organismos as BRS realizam o processo de respiração anaeróbia utilizando o sulfato como aceptor final de elétrons.

Este grupo microbiano é constituído por bactérias heterotróficas capazes de utilizar, como doadores de elétrons, diferentes compostos orgânicos, desde moléculas simples como ácidos orgânicos de cadeia curta, até hidrocarbonetos do petróleo; inclusive, algumas espécies podem utilizar H_2 [5]. Como resultado da atividade de BRS tem-se a produção de sulfetos, bissulfetos e gás sulfídrico, assim como produtos metabólicos intermediários que possuem um papel importante na corrosão anaeróbica do ferro [2].

A corrosão por ação de BRS ocorre abaixo de tubérculos, sob os quais se pode encontrar pites profundos em função de produtos gerados durante seu metabolismo. Dentre as bactérias ainda cabe mencionar as do gênero *Pseudomonas*. Essas bactérias têm importante papel no processo corrosivo, já que produzem EPS que criam condição de anaerobiose, protegem as células contra íons metálicos servem como fonte nutricional, o que favorece o desenvolvimento das BRS presentes no interior do biofilme [6].

A utilização de técnicas de amostragem e monitoramento adequadas, complementadas por metodologias microbiológicas, eletroquímicas e por análises físico-químicas é necessária para entender os efeitos resultantes da atividade microbiana para, depois, implementar medidas de prevenção adequadas. Assim sendo, faz-se necessário identificar e enumerar os grupos microbianos causadores da corrosão. De modo geral, são realizadas contagens de bactérias aeróbias cultiváveis e BRS. Já os métodos eletroquímicos são eficazes no monitoramento *in situ* da evolução do processo corrosivo, posto que permitem a detecção de alterações sensíveis como é o caso dos pites, que podem não ser detectados por passagem de *pigs*, uma das técnicas mais empregadas para o monitoramento da corrosão. Dentre os métodos eletroquímicos, estão a determinação do potencial de corrosão (E_{corr}), ou potencial de circuito aberto, e o levantamento de curvas de polarização.

Corrosividade de Solos

Considera-se que o estudo do solo como um meio corrosivo deva ser feito devido ao grande número de tubulações enterradas como oleodutos, gasodutos, adutoras e tanques de combustíveis e de armazenamento em geral. A corrosão provoca desgaste do material destas estruturas, sendo possível a ocorrência de perfurações que provocam vazamentos e, como consequência, a contaminação do solo e de lençóis freáticos, com a possibilidade de incêndios e explosões dependendo do material armazenado [7].

A corrosividade de um solo pode ser definida como a capacidade do ambiente de produzir e desenvolver o fenômeno da corrosão. Tal característica pode estar relacionada a propriedades físico-químicas e biológicas bem como as condições externas que são capazes de modificar o processo de corrosão, sendo estas intimamente ligadas às propriedades locais [8].

O solo é constituído de sólidos, líquidos e gases, sendo os principais fatores representativos de sua agressividade os seguintes: oxigênio, sais dissolvidos, ácidos, íons cloreto, sulfato e sulfeto, resistividade, umidade, acidez ou alcalinização, potencial redox, sólidos voláteis, permeabilidade ao ar e a água (compactação e textura) e micro-organismos [9].

O processo anódico de dissolução de um dado metal é influenciado pelo teor da umidade e pela precipitação de produtos insolúveis no eletrólito. O pH, além de estar relacionado com o processo corrosivo, define as populações microbianas que efetivamente irão apresentar atividade metabólica.

As BRS reduzem o sulfato presente no solo a H_2S . Na presença do gás sulfídrico, o hidrogênio atômico, formado quando a água reage na superfície do duto, penetra no metal podendo levar a fraturas resultantes de modificações das propriedades mecânicas do aço. Faz-se necessário ressaltar que a análise isolada de uma ou de outra propriedade pode levar a conclusões pouco consistentes, por não representar adequadamente essa agressividade.

Diversos critérios já foram propostos para a avaliação da agressividade dos solos a partir do conhecimento das suas propriedades físico-químicas ou através de técnicas eletroquímicas. LOUREIRO [10] realizou um estudo onde a agressividade total de solo contaminado com três substâncias industriais foi avaliada a partir de ensaios de perda de massa, eletroquímicos e medidas do Índice de Steinrath, o qual baseia-se em parâmetros físico-químicos. Neste estudo observou-se que os ensaios de polarização e a avaliação da corrosividade do solo pelo Índice de Steinrath nem sempre concordaram com os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa.

Diversos métodos como, por exemplo, limpeza mecânica e química, podem ser empregados para prevenir e/ou controlar a CMI. A escolha do método será ditada pela relação custo-benefício, ou seja, eficiência pretendida e estimativa de custos. Um sistema de proteção contra corrosão externa composta de um revestimento de alta qualidade e bem aplicado, conjugado a um sistema de proteção catódica eficaz, garante a proteção do duto e mantém sua integridade.

Alguns critérios têm sido adotados na prática para se determinar o potencial que a estrutura metálica deve atingir na proteção catódica sendo que, dentre eles, o mais utilizado é a aplicação de um potencial mínimo de proteção [11]. Em geral, considera-se o valor de $-850 \text{ mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$ para estruturas enterradas, no entanto, algumas normas internacionais sugerem a adoção de um potencial mínimo de proteção mais negativo na presença de BRS, de $-950 \text{ mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$ [12-14]. Segundo essas normas, em ambientes com sulfetos seria necessária uma redução do potencial, pelo fornecimento de maiores correntes.

Já foram observados casos onde a proteção catódica tem estimulado o crescimento das bactérias, sendo uma das prováveis razões o aumento do pH de solos ácidos [15]. As interações entre proteção catódica, revestimentos e micro-organismos são bastante complexas. DE BERRY e colaboradores [16] indicaram que em potenciais mais catódicos há um maior percentual de população de BRS e, como consequência, um aumento da evolução de hidrogênio. Neste estudo, ligas metálicas polarizadas a $-1200 \text{ mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$ apresentavam maior crescimento de bactérias em sua superfície do que amostras com $-850 \text{ mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$.

Convém ressaltar que o potencial proposto para proteção na presença de BRS ($-950 \text{ mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$) ainda não apresenta base científica comprovada dependendo, portanto, de estudos investigativos que relacionem os processos eletroquímico e microbiológico.

Metodologia

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em cuba de vidro de 10 cm de altura por 10,4 cm de diâmetro, previamente esterilizada com álcool 70% (v/v), que foi preenchida com 800 g de solo, cujos valores de pH e umidade foram ajustados a 7,0 e 30%, respectivamente. Adicionalmente, foram adicionados nutrientes de modo a estabelecer as condições nutricionais mínimas para garantir a viabilidade das populações microbianas presentes no solo. Os ensaios foram realizados em local refrigerado, com temperatura variando entre 25 e 28°C.

O solo utilizado foi proveniente do município de Belford Roxo, RJ, classificado como argilossolo (antigo podzólico vermelho-amarelo), segunda ordem mais extensa de solos brasileiros, e representativo do Estado do Rio de Janeiro. A análise microbiológica do solo revelou a presença de bactérias heterotróficas aeróbias ($2,1 \times 10^6$ UFC/g de solo) e de BRS ($3,5 \times 10^1$ NMP/g de solo).

De modo que alguns ensaios fossem realizados em condição de alta concentração de BRS (10^6 NMP/g de solo), nestes casos, o solo foi incorporado com volume adequado de suspensão celular, obtida a partir de cultivos sucessivos de amostra do solo em meio específico para a proliferação desta população microbiana [7].

No solo foram introduzidos corpos-de-prova retangulares de aço carbono AISI 1020, previamente soldados a um fio de cobre, para estabelecer as conexões elétrica, e revestidos com tinta epóxi em uma das faces e em todas as laterais, de modo que apenas uma das faces ficasse exposta (área média de $4,8 \text{ cm}^2$). Os corpos-de-prova foram lixados (lixa 100 a 600), desengordurados por imersão em acetona, secos com ar quente, e mantidos em dessecador até o momento do uso.

Foram levantadas curvas de polarização anódicas e catódicas utilizando um potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT 100. As curvas foram feitas através da técnica potenciostática com velocidade de varredura de 30 mV/min. Foi utilizado o eletrodo de cobre/sulfato de cobre (Cu/CuSO_4) como referência e platina como contra-eletrodo.

Para os ensaios de proteção catódica, aos corpos-de prova foram aplicados potenciais de $-850 \text{ mV}_{\text{Cu}/\text{CuSO}_4}$ para $-950 \text{ mV}_{\text{Cu}/\text{CuSO}_4}$, por 7 dias. Ao termino de cada ensaio, os corpos-de-prova foram cuidadosamente desenterrados de modo a não danificar o biofilme formado sobre a sua superfície. Em seguida, foram raspados em tampão fosfato 10 mM (pH 7,0) de onde foram retiradas alíquotas para a quantificação celular de bactérias heterotróficas cultiváveis e BRS. Após raspagem dos biofilmes, foi feita a avaliação da corrosão dos corpos-de-prova pela contagem de pites. Para fins de controle foram realizados experimentos sem proteção catódica para as mesmas concentrações de BRS, ou seja, de 10^1 e 10^6 células/g solo.

Cada condição ensaiada foi realizada em duplicata, de modo que os resultados representam os valores médios das determinações.

As bactérias heterotróficas aeróbias foram quantificadas através da contagem de unidades formadoras de colônias (UFC), usando a técnica *pour-plate*, em placas de Petri contendo

gelose nutriente (Merck), e a quantificação das BRS foi feita pela técnica do número mais provável (NMP) [17] utilizando o meio Postgate E [7].

Antes do início dos ensaios, foram realizadas inspeções visuais das superfícies metálicas dos corpos-de-prova em estereoscópio em aumento de 50X. Finalizados os ensaios, estes foram retirados e raspados para remoção dos biofilmes sendo em seguida decapados de acordo com a Norma ASTM G1-03 [18]. Por fim, foram inspecionados novamente com estereoscópio, quanto à presença e distribuição dos pites na superfície metálica, em aumentos de 50X e 200X.

Resultados e Discussão

As curvas anódica e catódica (Figura 1) apresentaram perfis bastante similares nas duas distintas concentrações de BRS ensaiadas. O potencial de corrosão se tornou ligeiramente mais catódico com o aumento da concentração de BRS, variando de $-794 \text{ mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$ para $-824 \text{ mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$, característico de meios mais redutores que, neste caso, deve-se provavelmente ao maior teor de sulfeto como consequência do bioaumento. Outros estudos observaram as mesmas características [19-20].

As curvas anódicas, para ambas concentrações de BRS, apresentaram valores relativamente elevados de corrente limite, de aproximadamente $1,3 \text{ mA/cm}^2$. Altos valores de corrente limite geralmente não caracterizam filmes passivantes, contudo, a não passivação não anula a característica protetora do filme formado. As concentrações de BRS pouco influenciaram a corrente limite anódica, a qual pode estar atribuída à presença de filme de sulfeto, na forma de FeS, cujas características protetoras dependem de fatores relativos ao meio e ao produto formado [20].

Das curvas catódicas pode-se avaliar as densidades de corrente requeridas para a proteção nas duas concentrações de BRS, sendo obtidos valores 50% maiores de densidade de corrente no caso do solo com menor concentração de BRS, conforme Tabela 1. Fato que também pode estar relacionado ao filme formado sobre a superfície.

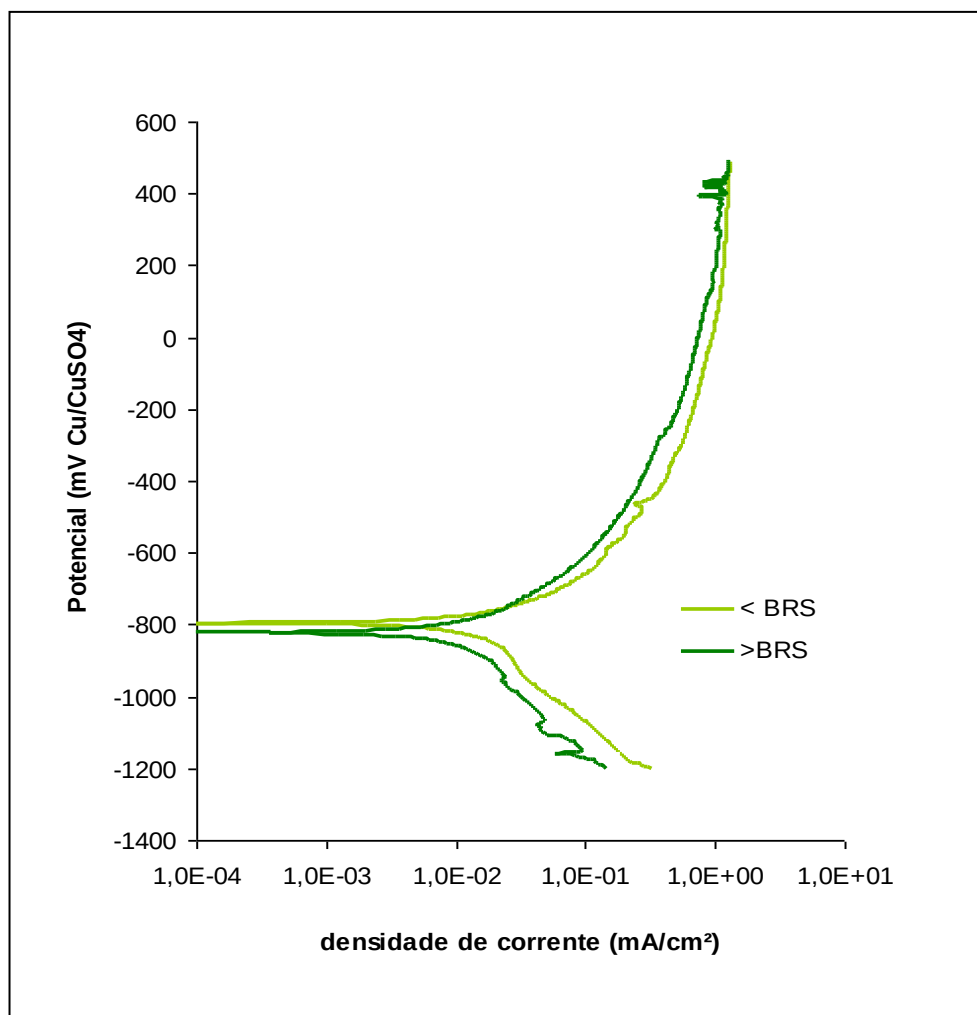


Figura 1: Curvas de Polarização em solos contendo 10^1 e 10^6 NMP BRS/g solo.

Tabela 1: Valores das densidades de corrente obtidas para as diferentes condições experimentais ensaiadas a partir das suas respectivas curvas anódicas.

Condição Experimental	BRS (NMP/ g solo)	Densidade de corrente (mA/cm ²)
- 850 mV	10^1	$1,91 \times 10^{-2}$
	10^6	$8,02 \times 10^{-3}$
- 950 mV	10^1	$3,50 \times 10^{-2}$
	10^6	$2,35 \times 10^{-2}$

Corpos-de-prova em duplicata, foram polarizados, com potenciostato, a $-850 \text{ mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$ e $-950 \text{ mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$ durante sete dias, nos solos com concentrações variadas de BRS. Na Figura 2 é apresentada a variação da densidade de corrente necessária à polarização nos potenciais definidos ao longo do tempo. De forma a tornar mais clara a avaliação, apresenta-se apenas um trecho resultados após um período inicial de maior variação da corrente.

Pode-se observar que, na presença de menores concentrações de BRS, as densidades de corrente catódicas foram ligeiramente mais elevadas, o que pode indicar a presença de produtos com características menos protetoras.

Assim, pode-se admitir que a atividade biológica na superfície metálica interfere nas reações eletroquímicas que ocorrem durante a proteção catódica, induzindo a mudanças na demanda de corrente catódica necessária para manter um potencial fixo sobre a superfície do aço carbono.

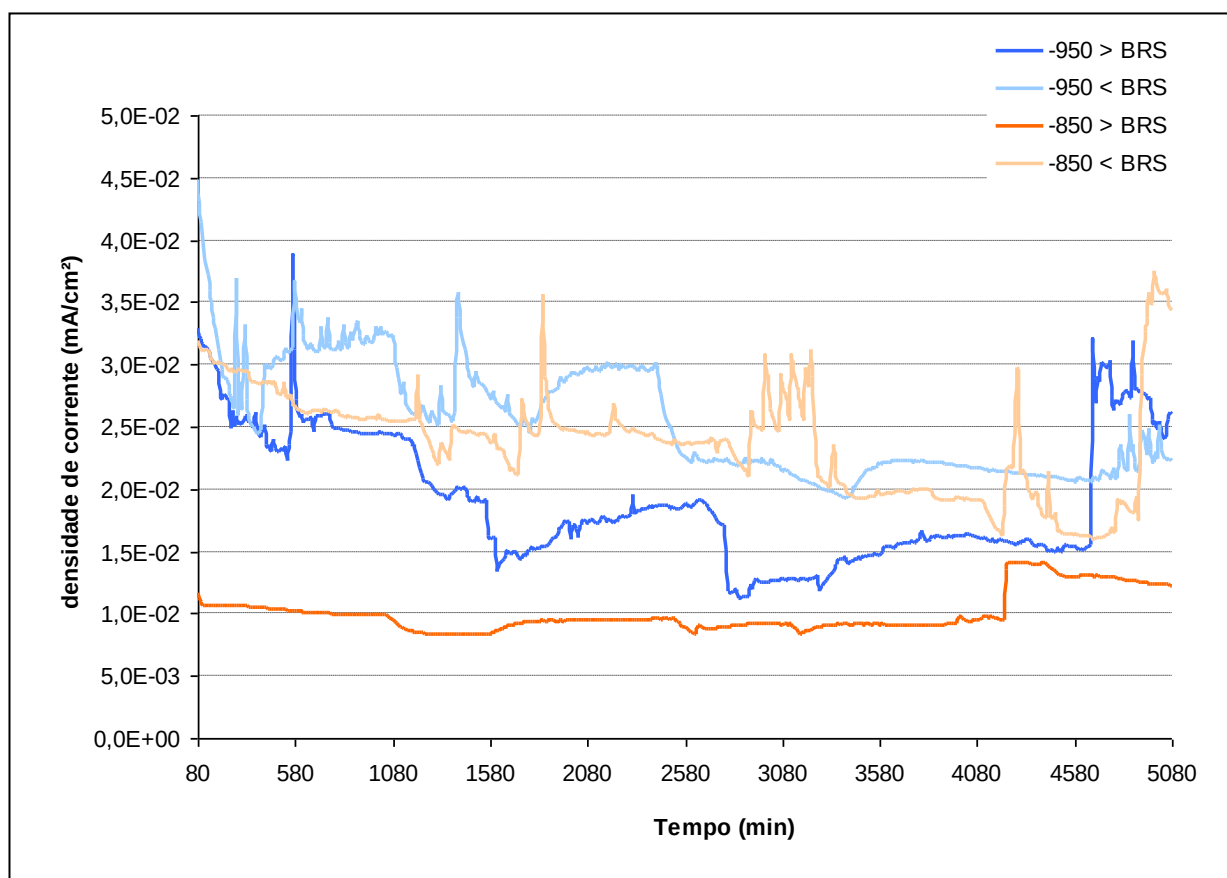


Figura 2: Variação da densidade de corrente de proteção catódica ao longo do tempo para cupons em solo com diferentes concentrações de BRS, em distintos potenciais.

A formação de biofilmes foi acompanhada, através de medidas de quantificação celular, nos diferentes potenciais de proteção catódica e também sobre corpos-de-prova não protegidos, nas diferentes concentrações de BRS.

Observou-se que a concentração inicial de BRS no solo promoveu a formação de biofilmes em todas as condições estudadas, sendo as concentrações de bactérias colonizando os cupons (bactérias sésseis) proporcionais às presentes inicialmente no solo. Na condição de alta concentração de BRS (10^6 NMP/g solo), houve decréscimo do NMP de $3,0 \times 10^3$ NMP/cm² no ensaio sem proteção, para uma média de $2,4 \times 10^2$ NMP/cm² em ambos potenciais aplicados (-850 e -950 mV_{Cu/CuSO4}). Para a condição de menor concentração de BRS (10^1 NMP/g solo), o decréscimo do NMP foi mais significativo apenas na aplicação do potencial de -950 mV_{Cu/CuSO4}, que passou de $1,7 \times 10^1$ NMP/cm² no ensaio sem proteção para $2,1 \times 10^0$ NMP/cm². No ensaio em potencial de -850 mV_{Cu/CuSO4}, este valor se manteve constante em relação ao ensaio sem proteção. É interessante salientar que a concentração de BRS presente no solo foi mais decisiva na colonização do corpo-de-prova do que o potencial de proteção catódica aplicado.

A adesão de micro-organismos em uma superfície também é influenciada por interações eletrostáticas. Uma superfície protegida catodicamente é uma região carregada negativamente e, portanto, repele qualquer partícula de carga negativa. Mesmo aceitando a repulsão eletrostática e sabendo-se que os micro-organismos são negativamente carregados, é notória a capacidade de adesão das bactérias a superfícies carregadas negativamente através da ligação com cátions divalentes como Ca^{2+} e Mg^{2+} [21]. Assim, é possível explicar o menor número de micro-organismos nas superfícies metálicas polarizadas catodicamente.

Para as quantificações das bactérias heterotróficas cultiváveis, observou-se constância na concentração celular encontrada nos ensaios sem proteção e nos ensaios com proteção (em torno de 10^7 UFC/cm²), permitindo estabelecer que a efetividade da proteção catódica no controle do crescimento bactérias heterotróficas não foi observado.

Alguns autores mostraram que a proteção catódica reduz a adesão e reprodução de bactérias aeróbias durante os primeiros estágios da exposição e que o grau dessa redução depende da densidade de corrente aplicada [22]. Isso poderia ser uma explicação para a não redução do número de bactérias heterotróficas cultiváveis no presente estudo, cujos valores de densidades de corrente aplicadas foram relativamente baixos (0,01 a 0,2 mA/cm²). Concordando com esses autores, pode-se ainda citar o decréscimo na atividade dessas bactérias nos ensaios com proteção catódica realizados em água do mar por GALVÃO [19], cuja densidade de corrente foi mais elevada, atingindo valores na faixa de 5 a 55 mA/cm², devido à baixa resistividade do meio.

No caso de corrosão localizada, na forma de pites por ação de BRS, a extensão do processo corrosivo não pode ser determinada somente por ensaios de perda de massa. Quando se trata de corrosão localizada, a perda de massa é pequena, o que poderia indicar erroneamente um processo brando de corrosão.

A fim de validar a hipótese de que a colonização, e conseqüentemente a corrosão pelas BRS, está diretamente relacionada com a concentração deste grupo microbiano no solo e não ao valor do potencial de proteção catódica aplicado, as superfícies dos cupons foram avaliadas de forma a verificar possíveis processos de corrosão localizada.

Ao observar a superfície dos cupons em estereoscópio foi possível detectar a presença de regiões de ataque. Há uma nítida distinção entre os cupons protegidos catodicamente, em ambos os potenciais, e os não protegidos expostos a solo com maior concentração de BRS. Neste último, foi possível observar a maior densidade de pites avaliada neste trabalho. Dentre todos os cupons (polarizados ou não), os únicos onde não foram observados presença de pites, foram aqueles polarizados a $-950 \text{ mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$ com 10^1 células BRS/g solo.

Na Figura 3 são apresentadas as superfícies de um dos corpos-de-prova ensaiados sob cada condição: a $-850 \text{ mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$ e a $-950 \text{ mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$, nas diferentes concentrações e BRS no solo.

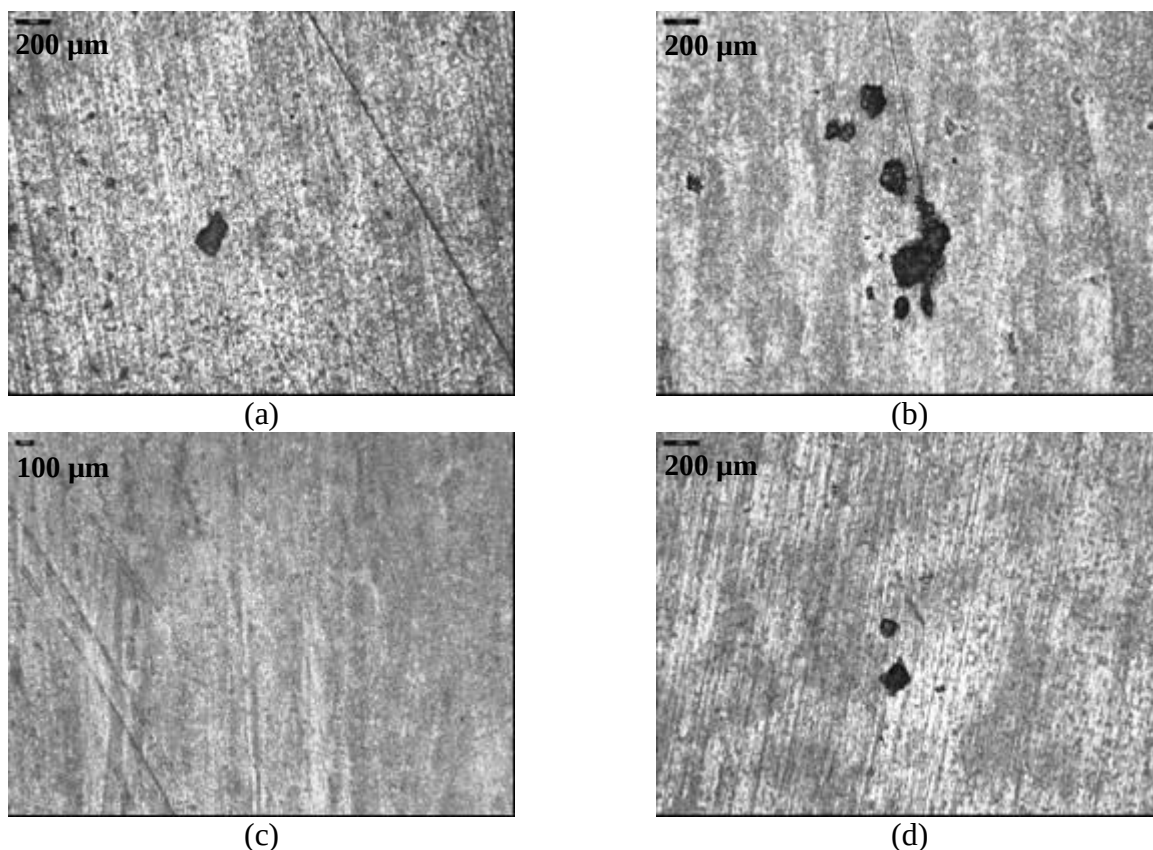


Figura 3: Superfícies dos corpos-de-prova.

- a) -850 mV com 10^1 células BRS/g solo (200X); b) -850 mV com 10^6 células BRS/g solo (200X);
c) -950 mV com 10^1 células BRS/g solo (100X); d) -950 mV com 10^6 células BRS/g solo (200X).

Com base na observação das superfícies dos corpos-de-prova foram determinadas as densidades de pites para cada potencial e concentração celular, cujos resultados são apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Dados da corrosão localizada dos corpos-de-prova protegidos e não protegidos catodicamente nas diferentes concentrações de BRS.

Condição Experimental	BRS (NMP/g solo)	Densidade (pites/m ²)
Sem Proteção	10 ¹	2,8 x 10 ⁵
	10 ⁶	1,8 x 10 ⁶
- 850 mV	10 ¹	1,2 x 10 ⁵
	10 ⁶	2,8 x 10 ⁵
- 950 mV	10 ¹	Sem pites
	10 ⁶	1,6 x 10 ⁵

A presença de corrosão localizada sob potencial de -950mV em alta concentração de BRS, demonstra que o critério de proteção catódica descrito na literatura deve levar em consideração a concentração deste grupo microbiano no meio. Neste estudo, foi claramente observado que em baixas concentrações de BRS a proteção catódica a -950mV foi efetiva. Porém, em altas concentrações foi observada corrosão localizada mesmo neste potencial mais catódico, embora deva ser ressaltado que, de fato, ocorreu uma redução da densidade de pites em relação ao potencial de -850mV. Com isso, fica demonstrado que a aplicação do potencial mais catódico é necessário, mas que ainda assim, pode haver corrosão localizada dependendo da concentração de BRS no solo.

Tal resultado chama atenção para a crescente necessidade de maiores estudos nesta área de atuação, onde maiores informações sobre corrosão microbiologicamente induzida em solos ainda são escassas.

Conclusões

- As concentrações de BRS sésseis, relacionadas à sua concentração no ambiente, apresentam efeito direto na densidade de corrente para proteção catódica;
- Não foi possível verificar a eficácia da proteção catódica no controle do crescimento de bactérias heterotróficas cultiváveis.
- No potencial de -850 mV_{Cu/CuSO₄} não foi possível proteger catodicamente o aço carbono AISI 1020 enterrado, independentemente da concentração de BRS (10¹ e 10⁶ células/g) presente no solo;

- O potencial de proteção catódica de $-950\text{mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$ mostrou-se eficaz na proteção do aço carbono AISI 1020 em ambiente com baixa concentração de BRS (10^1 células BRS/ g solo) e ineficaz em ambiente com alta concentração (10^6 células BRS/ g solo). Conclui-se que a eficácia da proteção catódica de aço carbono AISI 1020 se mostrou diretamente relacionada à concentração de BRS no solo.

Referências

- (1) VIDELA H.A., HERRERA, L.K. Biocorrosion. In: Vazquez-Duhalt R, Quintero-Ramírez R (eds), Petroleum biotechnology. Developments and perspectives. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp 193-218, 2004.
- (2) VIDELA. H.A.; HERRERA, L.K. Microbiologically influenced corrosion: looking to the future. **International Microbiology** 8:169-180, 2005.
- (3) COSTERTON, J.W., LEWANDOWSKI, Z., CALDWELL, D.E., KORBER, D.R., LAPPIN-SCOTT, H.M. Microbial Biofilms. **Annual Review of Microbiology**, v. 49, p.711-745, 1995
- (4) POSTGATE, J. R. **The sulphate-reducing bacteria**. 2. ed. Cambridge: University Press, 209 p. 1984.
- (5) JUZELIUNAS, E.; RAMANAUSKAS, R.; LUGAUSKAS, A.; LEINARTAS, K.; SAMULEVICIEM, M.; SUDAVICIUS, A.; JUSKENAS, R. Microbially influenced corrosion of zinc and aluminum – two years of *Aspergillus niger*. **Corrosion Science**, v. 49, n. 11, p.4098-4112, 2007.
- (6) GONZÁLEZ, J.E.G., SANTANA, F.J.H., MIRZA-ROSCA, J.C. Effect of bacterial biofilm on 316SS corrosion in natural seawater by eis. **Corrosion Science**. v. 40, n.12, p. 2141-2154, 1998.
- (7) GENTIL, V. **Corrosão**. 3ªed.rev. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2003.
- (8) VIDELA, H.A. **Biocorrosão, Biofouling e Bioterioração de materiais**. 1ª ed., Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 2003.148 p.
- (9) ROBINSON, W. C. Testing Soil for Corrosiveness, In: Materials Performance, Tacoma, 1993.
- (10) LOUREIRO, A.M.V. **Estudo da Corrosão de Dutos Enterrados em Solos Contaminados por Substâncias Químicas**. 2005. 122p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- (11) NACE RP-01-69- Recommended Practice “Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems” National Association of Corrosion Engineers. Julho, 2002.
- (12) Norma BS 7361-1. Cathodic Protection- Part 1: Code of practice for land and marine applications. p. 11, 1991.
- (13) Norma ISO 15589-1, Petroleum and natural gas industries- Cathodic protection of pipeline transportation systems. p. 6, 2003.
- (14) Norma DNV-RP-B401, Cathodic Protection Design. p. 10, 2005.

- (15) BRADFORD, S. A., **Practical handbook of Corrosion Control in Soil**; 6 ed., Canadá; 2002.
- (16) DE BERRY, D. W., ELLIS, P. F., JACKSON, D. R., SCHRAB, G.E; icrobiologically influenced corrosion in the natural gas industry, **Radian Corporation**, EUA; 1991.
- (17) HARRISON JR., A.P. Microbial sucession and mineral leaching in a artificial coal spoil. **Applied and Environmental Microbiology**, v.131, p.68-76, 1982.
- (18) Norma ASTM G1-03: Standard Practice for Preparing, cleaning and Evaluation Corrosion Test Specimens, ASTM – **American Society for Testing and Materials**, 2003.
- (19) GALVÃO, M.M. **Efeito do Potencial de Proteção Catódica na Corrosão Microbiologicamente Induzida**. 2008. 104p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- (20) MA, H. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions. **Corrosion Science**, v.42, n.10, p.1669-1683, 2000.
- (21) COSTERTON, J.W.; LEWANDOWSKI, Z.; CALDWELL, D.E.; KORBER, D.R.; LAPPIN-SCOTT, H.M. Microbial Biofilms. **Annual Review of Microbiology**, v. 49, p.711-745, 1995.
- (22) ROMERO, M.F.; PARRA, J.; RUIZ, R.; OCANDO, L.; BRACHO, M.; RINCON, O.T.; ROMERO, G.; QUINTERO, A. Cathodic Polarization effect on sessile SRB growth and iron protection. **Corrosion**. Paper 06526, p. 1-22, 2006.