

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).

Formação De Biofilmes E Consequências Sobre O Aço Carbono AISI - 1020 Exposto Em Sistema Dinâmico Contendo Como Fluido Água + 10% Da Mistura Petrodiesel/Biodiesel (B3) Comercial

¹Francisca Pessoa de França,² Ivanilda Ramos de Melo, ³Severino Urtiga Filho, ⁴Fernando Jorge S. Oliveira

Abstract

Biofuel is obtained through mixtures of different portions of diesel and esters of vegetable oils. It emerges as an alternative for the cutback of oil derived fuel dependence, but it can suffer alteration in its properties throughout time, due to the hydrolytic, microbiological and oxidative reactions. The fuel corrosion and degradation processes may be induced and speeded due to the presence of water or microorganisms. This paper aims to assess the formation of biofilms in dynamic system using as circulating fluid sweet water with 10% of B3 (petrodiesel/biodiesel) in the metallic surface of the carbonic steel AISI - 1020. A closed looping system was used built on stainless steel 316L. The process was conducted for 15 days, being monitored through the quantification of plankton and sessile microorganisms and mass loss of the metallic coupons. The findings have shown that there has been variation of the microbial throughout the experiment, the adherence of microorganisms over the metallic surface. In the biofilms significant aerobic, anaerobic, bacterial concentrations, fungi, iron bacteria, aerobic and anaerobic acid producer bacteria and *Pseudomonas aeruginosa* were quantified. It was not detected the presence of sulfate reducer bacteria (SRB). The corrosion rate as of $0,35 \pm 0,05$ mm/year. With the 15-day-process. The X-ray diffractogram has shown the presence of several forms of FeOOH, Magnetite, Fe_xS_y , Faelite ($(Fe,Mg)_2SO_4$), silicate ($Mg_2(Si_2O_6)$). In the mixture of sweet water + 10% of petrodiesel/biodiesel, a gassed chromatography was observed, the presence of hydrocarbonets de n-C9 a n-C20. After 15 days of the experiment there was a total degradation of these compounds.

Key-words: biofilms, stainless steel AISI - 1020, petrodiesel/biodiesel (B3), biocorrosion and degradation.

Resumo

O biodiesel obtido a partir de óleos vegetais vem sendo usado misturado com óleo diesel, em diferentes proporções. Este biocombustível surge como uma alternativa para a diminuição da dependência dos derivados de petróleo, mas pode sofrer alteração nas suas propriedades ao longo do tempo devido a reações de natureza hidrolítica, microbiológica e

¹Doutor, Engenheiro Químico – Pontifícia Universidade Católica (PUC-Rio)

²Mestre, Bióloga - Pontifícia Universidade Católica (PUC-Rio)

³PHD, Física – Pontifícia Universidade Católica (PUC-Rio)

⁴Doutor, Engenheira Química - Pontifícia Universidade Católica (PUC-Rio)

⁵Mestre, Química de Petróleo – Petróleo Brasileiro S.A.

oxidativa. Os processos de corrosão e degradação de combustíveis podem ser induzidos e acelerados pela presença de água e microrganismos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a formação de biofilmes na superfície metálica do aço carbono AISI - 1020 exposta em sistema dinâmico usando como fluido circulante água doce contendo 10% de B3 (petrodiesel/biodiesel). Utilizou-se um sistema de *Looping* fechado construído em aço inox 316L. O processo foi conduzido por período de 15 dias, sendo monitorado através da quantificação de microrganismos planctônicos, sésses e perda de massa dos cupons metálicos. Os resultados mostraram que houve variação da microbiota ao longo do experimento, ocorrendo aderência de microrganismos sobre a superfície metálica. Nos biofilmes foram quantificadas concentrações significativas de bactérias aeróbias, anaeróbias, fungos, ferrobactérias, aeróbias e anaeróbias produtoras de ácidos e *Pseudomonas aeruginosa*. Não foi detectada a presença de bactérias sulfato redutoras (BRS). A taxa de corrosão foi de $0,35 \pm 0,05$ mm/ano, com 15 dias de processo. O difratograma de Raios-X mostrou a presença de várias formas de FeOOH, Magnetita, Fe_xS_y , Faelita ($(Fe,Mg)_2SO_4$), silicato ($Mg_2(Si_2O_6)$). Na mistura de água doce + 10% de petrodiesel/biodiesel, verificou-se por cromatografia gasosa, a presença de hidrocarbonetos de n-C9 a n-C20. Após 15 dias de experimento houve degradação total desses compostos.

Palavras - chave: biofilmes, aço carbono AISI – 1020, petrodiesel/biodiesel (B3), biocorrosão, biodegradação.

Introdução

Devido à crescente preocupação com o meio ambiente e aos efeitos negativos do consumo dos derivados do petróleo, expandiu a busca por combustíveis alternativos rapidamente nos últimos anos. A necessidade da diminuição da dependência de combustíveis não-renováveis derivados do petróleo e da diminuição da poluição causada pela combustão desses combustíveis acelerou o mundo na busca por fontes energéticas alternativas, os chamados biocombustíveis (1).

Diversos trabalhos estão sendo desenvolvidos testando diferentes tipos de óleos transesterificados puros ou misturados ao diesel de petróleo em diferentes proporções e tem demonstrado bons resultados quando testados em motores a diesel de ônibus, caminhões, tratores e geradores elétricos (2).

A presença da água e de microrganismos em combustíveis pode induzir alteração nas suas propriedades ao longo do tempo devido a reações de natureza hidrolítica, microbiológica e oxidativa. Os processos de corrosão e degradação podem ser acelerados por estes fatores.

Os microrganismos envolvidos nos processos de corrosão estão associados a sistemas de biofilmes que são estruturas complexas, apresentando uma variável distribuição de células e agregados celulares, produtos metabólitos como polímeros extracelulares e espaços vazios de canais por onde circula a água e nutrientes (3).

O estudo da corrosão é importante para evitar perdas e colapso de materiais metálicos utilizados em construções de dutos e tanques de armazenamentos. Aço carbono é composto por uma liga ferro-carbono com teor de carbono inferior a 2% e alguns elementos residuais em pequenas concentrações, como silício, fósforo e enxofre.

O aço carbono utilizado de uma forma mais geral tem um percentual de carbono inferior a 1%, sendo o material de construção industrial de maior importância na sociedade moderna, seja pelas características mecânicas, seja pela facilidade de construção, especialmente quanto à soldabilidade e baixo custo. Ele possui de uma forma geral baixa resistência à corrosão que é compensada pela utilização revestimentos, modificação do meio corrosivo,

inibidores de corrosão e proteção catódica (4). Diante do exposto o objetivo deste trabalho foi avaliar a formação de biofilmes em sistema dinâmico usando como fluido circulante água doce contendo 10% de B3 (petrodiesel/biodiesel) na superfície metálica do aço carbono AISI - 1020.

Material métodos

Cupons

Foram utilizados cupons cilíndricos confeccionados em aço carbono AISI - 1020 (diâmetro interno de 50mm e comprimento 10mm), que equivale a uma área exposta de 1587 mm². Os cupons foram jateados com micro esferas de vidro e tratados quimicamente, conforme descrito por Torres et al, 2004 (5).

Ensaio em sistema dinâmico

Foi utilizada água doce adicionada de 10% de petrodiesel/biodiesel como fluido de escoamento. A água foi coletada na estação de tratamento da UFPE e o combustível foi comprado em postos próximo a UFPE. Foram acondicionadas em bombonas plásticas com capacidade para 20L e, em seguida encaminhadas para o laboratório.

A mistura foi transferida para o reservatório do *Looping* (Figura 1), construído em aço inoxidável 316L.

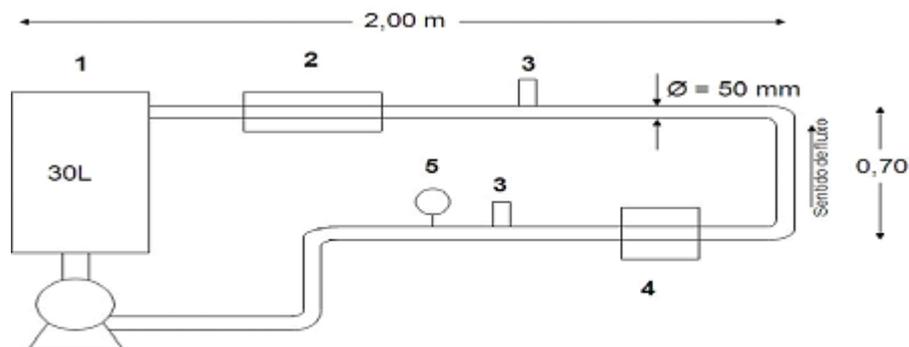


Figura 1 - Esquema do *looping*. 1 - Reservatório contendo o fluido; 2 - Suporte para os corpos-de-prova; 3 - Termopar, 4 - Medidor de vazão; 5 - Medidor de pressão; 6 - Bomba centrífuga

O experimento foi executado em temperatura ambiente (35 - 45 °C) e conduzido por um período de 15 dias. A vazão foi fixada em 1 L/s, que equivale, a velocidade de escoamento de 0,42m/s. Os microrganismos planctônicos foram quantificados apenas no início do experimento e ao final apenas as sésseis.

Quantificações microbianas

As bactérias foram quantificadas no início e na finalização dos experimentos. As bactérias aeróbias totais foram quantificadas por contagem de unidades formadoras de colônia (UFC)

em meio de cultura *plate count* agar (Merck, 105463.0500) empregando a técnica *pour plate*, após 48 horas de incubação a $35\pm 1^\circ\text{C}$. As bactérias anaeróbias totais foram quantificadas pela técnica de Número Mais Provável (NMP), em meio ao fluido de Tioglicolato (Merck 108190.0500) purgado com N_2 , após 21 dias de incubação a $35\pm 1^\circ\text{C}$. As bactérias redutoras de sulfato (BRS) foram quantificadas pela técnica de NMP, em meio Postgate E modificado e purgado com N_2 , após 21 dias de incubação a $35\pm 1^\circ\text{C}$. Os Fungos totais foram quantificados por contagem de unidades formadoras de colônia (UFC) empregando a técnica *pour plate* em meio potato dextrose agar (Merck, 110130.0500) após 5 dias de incubação a $30\pm 1^\circ\text{C}$. As Ferrobactérias também foram quantificadas empregando a técnica *pour plate*, utilizando-se um meio contendo citrato férrico amoniacoal (3), após 15 dias de incubação a $35\pm 1^\circ\text{C}$. As bactérias produtoras de ácidos totais foram quantificadas pela técnica de Número Mais Provável (NMP), em meio caldo vermelho de fenol (Acumedia 7148A.0500) após 21 dias de incubação a $35\pm 1^\circ\text{C}$.

Quantificações de perda massa e determinação das taxas de corrosão

A perda de massa foi quantificada ao final de 15 dias, após a retirada dos biofilmes, considerando-se a massa do cupom antes de sua introdução no sistema. Utilizou-se procedimento que envolveu etapas de decapagem ácida com uso de HCl 26% (v/v), seguido de neutralização com NaOH 10% (m/v), lavagem com água destilada e desengraxamento com álcool isopropílico e acetona. Após secagem em estufa a vácuo modelo MA - 030 (150mmHg) por 30 minutos a 70°C , os cupons eram transferidos para um dessecador e subsequentemente, pesados em balança analítica marca TECNAL.

A taxa de corrosão foi obtida a partir da Equação A:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{pi - pf}{A \cdot T \cdot D} \quad (\text{A})$$

Onde:

pi = peso inicial; pf = peso final; A = área do cupom e D = densidade do aço carbono ($0,00786\text{g}/\text{mm}^3$), T = tempo de exposição.

Difração de Raios - X (DRX)

Os resíduos formados na superfície dos cupons foram raspados, secos a 45°C e analisados por difratometria de Raios - X, em equipamento da Rigaku, acoplado a uma fonte de Cu de 40kV e 20mA de corrente (7).

Análises cromatográficas

Realizaram-se análises por cromatografia gasosa acoplada espectrometria de massas, GC/MS-QP5050A, nas seguintes condições:

Coluna: Valcobond VB-5; Tamanho: 30; Espessura: $0,25\ \mu\text{m}$; Diâmetro: $0,25\ \text{mm}$.

Temperatura do Injetor: 290°C ; Temperatura da Interface: 280°C ; Modo de Injeção: Split; Gás de Arraste: Hélio; Pressão Interna na Coluna: 52,8 Kpa; Fluxo da Coluna: 1mL/minutos; Velocidade Linear: 36,3 cm/seg; Razão de Split: 48; Fluxo Total: 50ml/minutos. Programação de Temperatura Inicial: 50°C por 2 minutos; Variação: 6 em 6°C até 280°C estabilizado por 20 minutos.

Espectrômetro de Massas: Tempo de Varredura: 3 minutos. até 60,37 minutos.; Varredura: 40 m/z até 350 m/z. As amostras foram tratadas por extração líquido-líquido com Diclorometano (CH_2Cl_2), segundo Miranda, R. C. et al, 2007 (8).

Resultados e discussões

Nas tabelas 1 e 2 estão apresentados os resultados da análise físico-química da água e da quantificação inicial dos microrganismos planctônicos na mistura água doce + petrodiesel/biodiesel no início do experimento.

Tabela 1 - Análise físico-química da água doce

Parâmetros analisados	Resultados
Turbidez	<100NTU
Cloretos	ausência
Alcalinidade total (CaCO ₃)	64 mg/L
Oxigênio dissolvido (em O ₂)	4,4 mg/L
Nitrogênio amoniacal	0,35 mg/L
pH	6,4

O fluido em estudo ofereceu as condições necessárias para crescimento de alguns grupos de microrganismos. Observa-se que o número de bactérias anaeróbias totais foi significativamente superior ao de bactérias aeróbias, entretanto, deve-se considerar o possível crescimento de bactérias facultativas. Enfatiza-se os números significativos de bactérias anaeróbias produtoras de ácidos, substâncias altamente corrosivas e de Ferrobactérias, microrganismos oxidantes de ferro. Convém salientar que não foi detectada a presença de bactérias sulfato redutoras (BRS), grupo bastante evidenciado em água salgada. Conclui-se então que a microbiota da água é capaz de aderir a superfícies metálicas e acelerar o processo de corrosão.

Tabela 2 - Análises microbiológicas dos microrganismos planctônicos da mistura água + 10% petrodiesel/biodiesel (B3).

Microrganismos	Água doce + 10% petrodiesel/biodiesel
Bactérias aeróbias totais (UFC/mL)	1,8x10 ⁴
Ferrobactérias (UFC/mL)	1,1x10 ³
BRS (NMP/mL)	ND
Bactérias anaeróbias totais (NMP/mL)	1,4x10 ⁵
Fungos (UFC/mL)	9,1x10 ²
Bactérias aeróbias produtoras de ácidos (NMP/mL)	4,5x10 ²
Bactérias anaeróbias produtoras de ácidos (NMP/mL)	1,1x10 ³
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (UFC/mL)	3,0 x10
ND - não detectado	

Na figura 2 observa-se que o número de microrganismos sésseis foi significativo, com exceção das bactérias aeróbias produtoras de ácidos ($< 10^3$ cels/ cm^2). Nota-se que todos os grupos de microrganismos planctônicos apresentaram capacidade de aderência sobre a superfície metálica, destacando-se o número elevado de *Pseudomonas*, bactérias produtoras de biopolímeros, o que facilita a adesão de outros microrganismos, podendo participar do processo de biocorrosão pela aceleração das reações anódicas. Ressalta-se que na quantificação total de fungos só foi observado apenas o crescimento de fungos filamentosos.

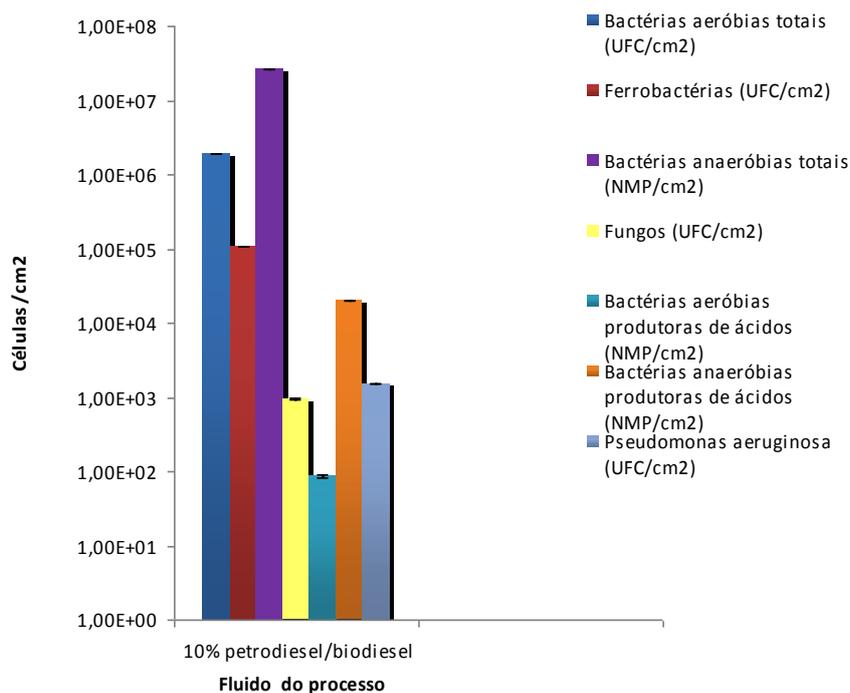


Figura 2 - Quantificação dos microrganismos sésseis em ligas de aço carbono AISI - 1020 ao final de 15 dias sob a vazão 0,42m/s em água doce + 10 % de petrodiesel/biodiesel (B3).

A taxa de corrosão foi de $0,35 \pm 0,05$ mm/ano após 15 dias de experimento. Segundo a classificação da norma NACE - RP-07-75, a taxa de corrosão (mm/ano) maior que $> 0,25$ é classificada como severa. Esse elevado valor pode estar relacionado com a presença elevada de ferrobactérias e de bactérias anaeróbias produtoras de ácidos.

A partir da análise do difratograma, figura 3, foi detectada a presença de todas as formas de hidratos de ferro (FeOOH), todas as formas de Fe_xS_y , Magnetita, Faelita ($(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SO}_4$) e silicato ($\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$).

Estes resultados corroboram com estudos anteriores realizados por microscopia eletrônica e DRX em água do mar, os autores confirmam que a Goetita e Lepidocrocita (hidratos de ferro) são as principais fases cristalinas da composição da ferrugem, que é uma mistura complexa de várias fases cristalinas de óxidos e hidróxidos de ferro cuja estequiometria correspondente aproximadamente a fórmula global FeOOH . Eles são principalmente responsáveis pela coloração (8).

Na mistura de água doce adicionada de diesel/biodiesel a 10%, foi verificada a presença de hidrocarbonetos lineares n-C9 a n-C20. Esses compostos estão presentes na fração diesel dos combustíveis e corroboram com a matriz analisada. Compostos insaturados também foram

detectados nos cromatogramas, apresentando-se ao lado dos compostos saturados de peso molecular equivalente. O óleo cru normalmente não contém olefinas, estes compostos são resultante do processo de craqueamento. A detecção dos hidrocarbonetos ficou limitada apenas aos compostos alifáticos, devido ao método de extração e de análise cromatográfico empregados. Após 15 dias de experimento houve biodegradação total dos compostos identificados, como pode ser evidenciado na comparação dos cromatogramas nas figuras 4 e 5.

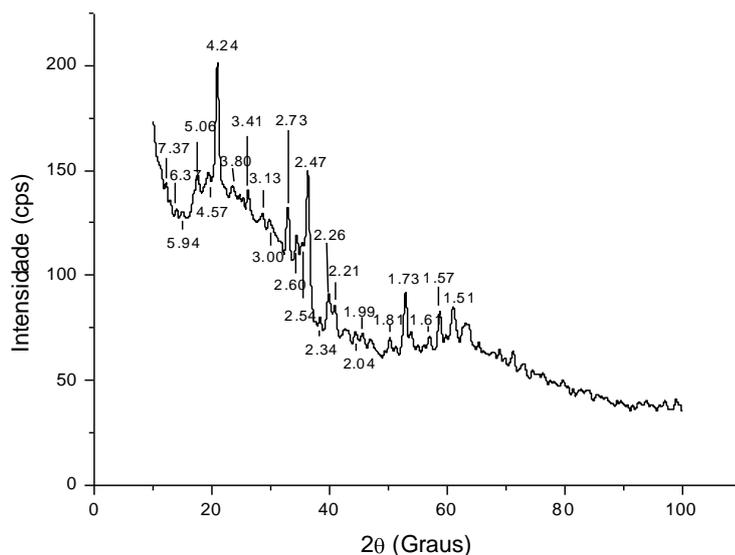


Figura 3 - Difratograma de Raios-X obtidos dos produtos de corrosão provenientes do cupom submetido à mistura de água + 10%, de diesel/biodiesel após um período de 15 dias. A barra lateral indica a intensidade dos picos em contagem por segundo (cps) e os números abaixo da identificação indicam a distância “d” (em Angstroms) características de cada fase cristalina.

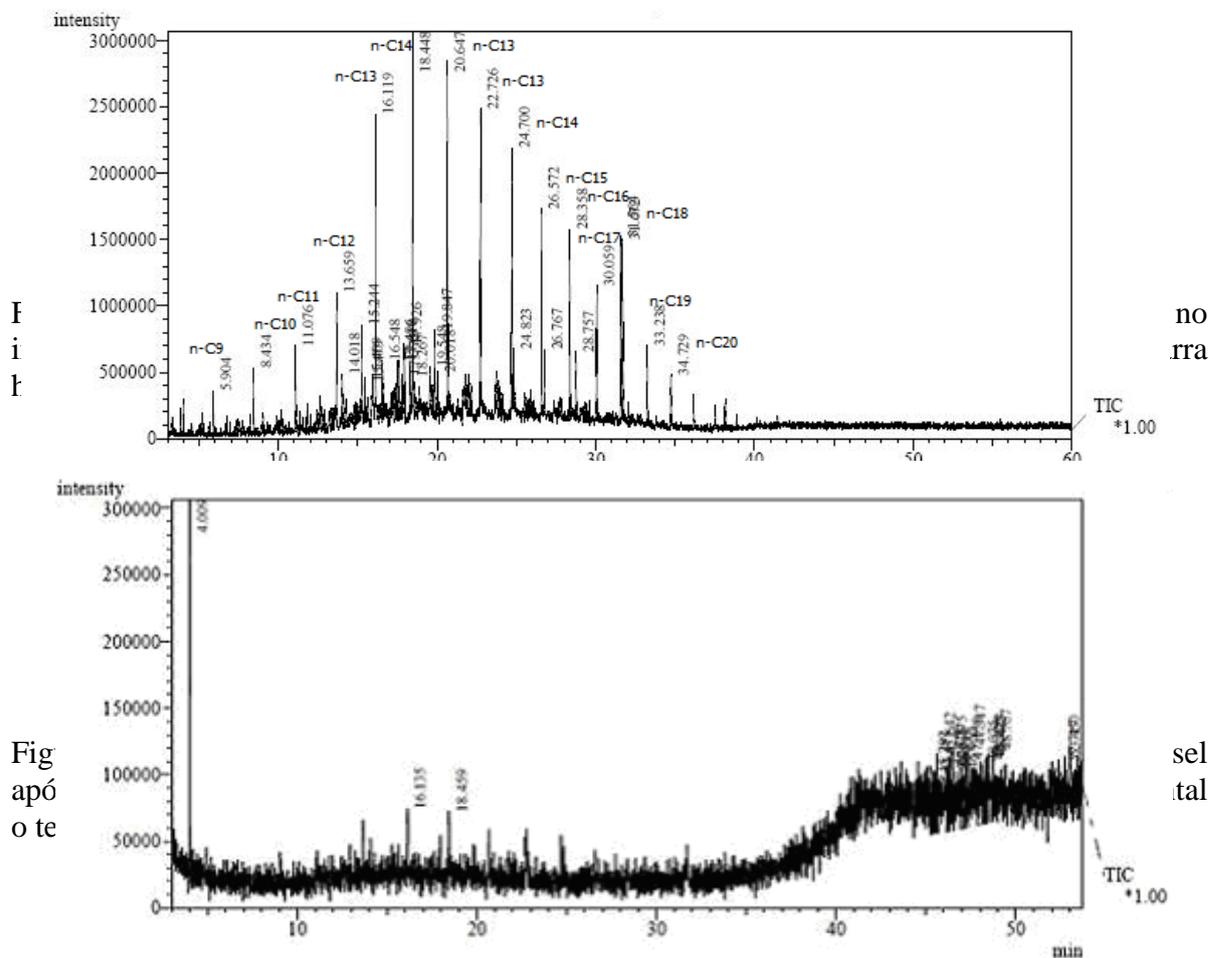


Fig
apó
o te

no
rra

sel
tal

Conclusão

Na condição estudada foi verificada a adesão dos microrganismos à superfície metálica e taxas de corrosão ao final do experimento classificadas como severas. Todos os hidrocarbonetos identificados no início do experimento foram degradados ao final de 15 dias.

Referências bibliográficas

- 1-HILL, J.; NELSON, E.; TILMAN, D.; POLASKY, S. and TIFFANY, D. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. Proceedings of the National Academy of Science 103, 11206-11210.2006.
- 2-FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja - Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Química Nova, Vol. 28, no. 1, 19-23. 2005.

3-VIDELA, H. Biocorrosão, biofouling e biodeterioração de materiais. Editora Edgard Blucher Ltda, 1º edição. São Paulo. 2003. 148 págs.

4-NUNES, L. P. Fundamentos de resistência à corrosão. Editora Interciência, 1º Edição, São Paulo, 2007. 330 págs.

5-TORRES, E. S. and de FRANÇA, F. P. Performance of foamy on the removal of biofilms from AISI – 1020 carbon steel pipelines. Corrosion Reviews. Vol. 22. No. 3. 2004.

6-OLIVEIRA, S. H.; SANTOS, L. A.; LIMA, E. S.; LIMA, D. R.; GONZALEZ, C. H.; VINHAS, G. M.; de FRANÇA, F. P.; LIMA, M. A. G. A.; URTIGA, S. L. F. Influência da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* na taxa de corrosão do aço carbono SAE 1010. In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, Porto de Galinhas, CBCiMat 2008, CD-ROM, novembro. 2008.

7-MIRANDA, R. C.; SOUZA, C. S.; GOMES, E. B.; LOVAGLIO, R. B.; LOPES, C. E.; SOUSA, M. F. V. Q. Biodegradation of diesel oil by yeasts isolated from the vicinity of Suape Port in the state of Pernambuco - Brazil. Brazilian Archives of Biology and Technology. Vol. 50. pp.147-152. January. 2007.

8- DUAN, J.; WU, S.; ZHANG, X.; HUANG, G.; DU, M.; HOU, B. Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater. Electrochimica Acta, 54: 22-28. 2008.

Agradecimentos: os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado Rio de Janeiro (FAPERJ), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao CENPES/PETROBRAS pelo apoio financeiro.