

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).

Avaliação da biocorrosão de aço carbono AISI 1020 em sistema tratado com nitrato para o controle de acidificação biogênica

Kally Alves de Sousa¹, Eliana Flávia Campoprese Sérvulo², Magali Christe Cammarota³

Abstract

The corrosive process associated with the use of nitrate to reduce the production of biogenic sulfide was evaluated in an anaerobic bioreactor of working volume 1.1 L, operated in batches of 10 days at 30°C and 250 rpm, with medium consisting of produced water supplemented with minerals and organic acids. The initial condition (10^4 MPN/mL of nitrate reducing bacteria and sulphate reducing bacteria and 427.5 mg/L nitrate) was determined in advance and the intermittent application of nitrate in the reaction medium was performed after the detection of sulfide in the system. For evaluation of corrosion (weight loss and pitting corrosion), were inserted in the bioreactor coupons of carbon steel AISI 1020 rectangular 2.46 cm². The study also includes images of the biofilm adhered to the surface of metal coupons by scanning electron microscopy (SEM) and the characterization of corrosion products by energy dispersive spectroscopy (EDS). The results showed that the corrosion rates in the system treated with intermittent injections of nitrate were higher (0.38 mm/year) than those reported for untreated system (0.09 mm/year), confirming the association between corrosion and the intermittent use of nitrate in mitigation of souring. It was also observed that the corrosion was more associated with weight loss than pitting corrosion.

Resumo

O processo corrosivo associado ao uso de nitrato para redução da produção biogênica de sulfeto foi avaliado em um biorreator anaeróbico de volume útil de 1,1 L, operado em bateladas de 10 dias a 30°C e 250 rpm, com meio constituído de água produzida suplementada com sais minerais e ácidos orgânicos. A condição inicial (10^4 NMP/mL de bactérias redutoras de nitrato e bactérias redutoras de sulfato e 427,5 mg/L de nitrato) foi determinada previamente, sendo a aplicação intermitente de nitrato no meio reacional realizada após a detecção de sulfeto no sistema. Para avaliação da corrosão (perda de massa e corrosão por pite), foram inseridos no biorreator cupons de aço carbono AISI 1020 retangulares de 2,46 cm². Também foram realizadas imagens do biofilme aderido à superfície metálica dos cupons através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a caracterização dos produtos de corrosão por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os resultados demonstraram que a taxas de corrosão no sistema tratado com injeções intermitentes de nitrato foram superiores (0,38 mm/ano) às registradas em sistema não tratado (0,09 mm/ano), confirmando a associação entre corrosão e o uso intermitente de nitrato na mitigação de *souring*. Observou-

¹ Doutora, Bióloga - Universidade Federal do Rio de Janeiro

² Doutora, Engenheira Química, Prof^a. Adjunto I - Universidade Federal do Rio de Janeiro

³ Doutora, Engenheira Química, Prof^a. Associado I - Universidade Federal do Rio de Janeiro

se também que a corrosão estava mais associada à perda de massa do que à corrosão localizada por pite.

Palavras-chave: bactérias redutoras de sulfato, bactérias redutoras de nitrato, nitrato, corrosão

Introdução

Os campos marítimos (*offshore*) fazem uso de água do mar para a recuperação secundária de óleo, devido a sua disponibilidade, ou da reinjeção de água produzida para manter a pressão do reservatório (1,2). No entanto, tais fluidos injetores apresentam concentração de sulfato em torno de 3.000 mg/L, o qual pode ser reduzido a sulfeto por bactérias redutoras de sulfato (BRS) presentes nos fluidos ou reservatório. Este fenômeno, conhecido como acidificação ou *souring*, constitui um grave problema nas indústrias petrolíferas.

A acidificação de reservatórios associada à injeção de água do mar ou à reinjeção de água produzida pode resultar não só em corrosão, como também na obstrução dos poços injetores e produtores pela deposição de FeS, e na redução da produtividade dos poços e da qualidade do petróleo produzido. A possibilidade de ocorrência de todos esses problemas impulsionou estudos sobre possíveis soluções para os mesmos (3-5).

Uma alternativa promissora que vem sendo cada vez mais explorada no controle da atividade de BRS e, conseqüentemente, na redução da produção de sulfeto, tem sido a aplicação do íon nitrato (1, 6-10). O seu uso em substituição aos biocidas normalmente empregados representa redução nos custos de aplicação e redução de agressões ao ambiente. Esta técnica favorece a atividade de bactérias redutoras de nitrato (BRN), pois a redução do nitrato concede aos micro-organismos um ganho energético consideravelmente maior do que a redução do sulfato. Assim, a presença de nitrato estimula o crescimento de BRN e inibe o metabolismo de BRS.

No entanto, há que se considerar que o nitrato, e os intermediários de sua redução, particularmente o nitrito, são agentes que podem propiciar a corrosão de metais existentes nos sistemas. Alguns estudos têm associado a corrosão ao emprego deste íon (5, 11, 12). Termodinamicamente, tanto o nitrato quanto o nitrito, podem intensificar o processo corrosivo pela possibilidade de oxidação do Fe^0 a Fe^{2+} sob condições neutras. Quando se compara o nitrato com outros ânions encontrados no ambiente marinho, fica evidente que o nitrato é menos agressivo. O nitrito, por sua vez, é considerado tanto agente oxidante quanto promotor ou inibidor da corrosão, dependendo de sua concentração. Assim, o nitrato pode se tornar potencialmente corrosivo quando é convertido biologicamente a nitrito. O poder corrosivo do nitrito é dependente de sua concentração. Em concentrações elevadas é considerado agente inibidor da corrosão, pois acaba sendo responsável pela formação de uma camada passivante sobre o aço carbono. Já em concentrações baixas associa-se ao aumento do processo corrosivo, quer pela distribuição não uniforme do material aderido quer pela formação de pites, que se caracterizam pela perda de massa pontual, em geral de considerável profundidade (13).

Assim sendo, o presente estudo teve como objetivo principal analisar os efeitos corrosivos associados ao tratamento com nitrato de sódio em um biorreator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais. O meio reacional foi constituído de água produzida e inoculado com um consórcio microbiano enriquecido de BRS e uma cultura pura de BRN, ambos mesófilos.

Materiais e Métodos

Culturas microbianas

Foram empregados um consórcio microbiano enriquecido de BRS obtido de campo de petróleo *offshore* da Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras) e uma cultura pura de BRN (*Halomonas halodenitrificans* - DSM 735), adquirida da Coleção de Culturas DSMZ (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen, Braunschweig, Alemanha). As culturas foram mantidas através de repiques mensais em meios específicos. Para o consórcio de BRS utilizou-se o meio Postgate E modificado (14) e para a cultura de BRN empregou-se caldo nutriente, conforme indicado pela DSMZ. Após incubação a 30±1°C por 72 h, as culturas de BRS e BRN foram estocadas a 24±1°C e a 5±2°C, respectivamente.

Meio constituído de água produzida

Para os ensaios no biorreator foi utilizado um meio constituído de água produzida suplementada com sais essenciais e ácidos orgânicos de cadeia curta como fonte de carbono na seguinte concentração: ácido láctico (60,8 g/L), ácido propiônico (50,0 g/L) e ácido butírico (44,6 g/L), como apresentado na Tabela 1. A concentração dos ácidos orgânicos foi calculada de modo a estabelecer a relação carbono/sulfato do meio Postgate E (14), cuja composição é específica para o cultivo de BRS. A composição do meio constituído de água produzida foi definida com base no conteúdo de sulfato na água produzida (1650 mg SO₄²⁻/L) e em estudos prévios em que o meio empregado também foi formulado com água produzida (15). O meio foi ainda acrescido de 0,053 g/L de ácido ascórbico como agente redutor, a fim de estabelecer a condição de anaerobiose.

Ensaio no biorreator

Foi utilizado um biorreator anaeróbio de bancada, com volume útil de 1,1 L, operado em bateladas seqüenciais, com meio reacional constituído de água produzida, com controle de temperatura (30°C) e agitação (250 rpm). As condições iniciais de operação do biorreator foram estabelecidas previamente por planejamento experimental, onde se determinaram concentrações iniciais de BRS e BRN de 10⁴ NMP/mL e de nitrato de 427,5 mg/L, além do tempo de operação das bateladas de 10 dias (16). A aplicação de nitrato no meio reacional seguiu um regime intermitente após a detecção de sulfeto no sistema. Antes da inoculação dos micro-organismos e para coleta e quantificação do gás sulfídrico gerado no sistema, purgas de nitrogênio foram realizadas. As concentrações celulares dos inóculos de cada experimento foram estabelecidas por diluições seriadas. Utilizaram-se inóculos de BRS e BRN com 96 h de crescimento após prévia ativação nos meios Postgate E modificado e caldo nitrato para BRS e BRN, respectivamente. Diluições seriadas em solução salina redutora (pH 7,6) permitiram a obtenção de populações microbianas iniciais de 10⁴ NMP/mL. O tempo de ativação e os procedimentos de diluições foram definidos após prévio estabelecimento da cinética de crescimento desses micro-organismos. O inóculo era transferido para o biorreator através de sistema fechado que permitia a injeção de nitrogênio nos frascos que continham as suspensões celulares, o que resultava em aumento da pressão interna dos mesmos, permitindo sua passagem para o biorreator.

O biorreator foi monitorado diariamente através da determinação das concentrações de sulfeto (fase líquida e gasosa) e ao final de cada batelada realizaram-se os ensaios de biocorrosão, a quantificação de micro-organismos sésseis, as imagens do biofilme formado e a caracterização dos produtos de corrosão.

Para os ensaios de corrosão (perda de massa e avaliação da corrosão por pite) acoplaram-se, no biorreator, cupons de aço carbono AISI 1020 retangulares, que apresentavam uma área

aproximada de 2,46 cm², considerando ambas as faces. Como mostra a Figura 1, três cupons foram fixados com o auxílio de fios de náilon, sendo dois cupons destinados aos ensaios de perda de massa, à quantificação de micro-organismos sésseis aderidos à superfície metálica e à dosagem de exopolissacarídeos (EPS), e um cupom destinado à realização de imagens do biofilme formado sobre a superfície metálica através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A fixação dos cupons dentro do biorreator permitiu o contato dos mesmos com o meio reacional e assegurou a fixação das células. Antes dos ensaios, estes cupons foram submetidos a um tratamento prévio consistindo de jateamento de areia para a remoção de incrustações, seguido de imersão em acetona para desengraxamento e, por fim, secagem com jato de ar quente. Para o ensaio de contagem de pite um cupom de aço carbono AISI 1020 envolto em resina epóxi e preso por uma haste foi utilizado, tendo sua superfície metálica exposta ao fluido experimental.

Métodos analíticos

A determinação de sulfeto seguiu uma adaptação do método colorimétrico usando N,N-dimetil-p-fenileno-diamina e cloreto férrico (17).

Para quantificação de BRS e BRN foi utilizada a técnica do número mais provável (NMP), empregando-se meios específicos: Postgate E modificado (BRS) e caldo nitrato (BRN). A quantificação da população sésseis foi feita da mesma forma, após raspagem do biofilme aderido aos cupons e ressuspensão em solução salina.

Para os ensaios de perda de massa seguiu-se a Norma ASTM G1-90 (18). O valor correspondente à diferença dos pesos de cada cupom antes e após os ensaios, divididos pela área total do corpo-de-prova representa a massa perdida em um dado tempo. Os resultados de perda de massa foram utilizados no cálculo da taxa de corrosão, de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Taxa de corrosão (mm/ano)} = \frac{\text{perda de massa (g)} \times 365 \text{ (dias/ano)} \times 10 \text{ (mm/cm)}}{\text{densidade do metal (g/cm}^3\text{)} \times \text{área(cm}^2\text{)} \times \text{tempo (dias)}}$$

Com o propósito de avaliar a taxa de corrosão do aço carbono durante os ensaios de perda de massa, adotou-se a Norma NACE RP-07-75 (19), que caracteriza a intensidade do processo corrosivo.

Para a avaliação da corrosão por pite prepararam-se cupons de aço carbono AISI 1020 envoltos em resina epóxi. Antes do uso, os cupons foram lixados usando lixas n^o 600, desengordurados por imersão em acetona e secos com jato de ar quente para assegurar uma superfície uniforme e livre de imperfeições que poderiam comprometer a determinação da densidade e profundidade dos pites (20). Realizou-se também, antes do início dos ensaios, inspeção visual da superfície metálica desses cupons em estereoscópio (Marca Alicona, modelo InfiniteFocus) em aumento de 50X. Após a finalização dos ensaios, os cupons foram retirados e submetidos à decapagem com solução de Clark para remoção dos biofilmes e dos produtos de corrosão aderidos. Por fim, foram inspecionados novamente com estereoscópio, quanto à presença e distribuição dos pites ao longo da superfície metálica corroída, em aumento de 50X, 100X e 200X. A profundidade dos pites foi determinada também com o auxílio do estereoscópio, utilizando um programa que correlaciona a diferença entre as leituras de foco do ajuste fino da superfície do metal e da base do pite.

A concentração de exopolissacarídeos (EPS) presentes no biofilme foi determinada pelo método de Dubois (21), empregando-se glicose como padrão.

Cupons de aço carbono AISI 1020 nas bateladas também foram reservados para a realização de imagens do biofilme aderido à superfície metálica e para a caracterização dos produtos de corrosão através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia

dispersiva (EDS), respectivamente. Para tanto, após sua retirada dos ensaios, esses cupons foram processados com a finalidade de manter a integridade do material e examinados quanto ao biofilme bacteriano e aos produtos de corrosão associados à sua superfície através de MEV e de EDS, empregando-se para tal um microscópio Zeiss DSM 940 dotado de um detector de EDX Link e de um sistema automático de análise de imagens Kontron.

Resultados e Discussão

Um planejamento experimental previamente realizado estabeleceu que as melhores condições para mitigação de sulfeto foram concentrações iniciais de BRS e BRN de 10^4 NMP/mL e de nitrato de 427,5 mg/L em 10 dias de processo (16). O estudo dessas variáveis em sistema agitado apontou para a necessidade de aplicações intermitentes do íon nitrato para a mitigação de *souring*, uma vez que o tempo de residência do nitrato no meio reacional foi consideravelmente baixo, devido ao seu rápido consumo pelas populações microbianas presentes. Portanto, o estudo sobre o processo corrosivo foi direcionado em função de sistemas que aplicam intermitentemente o nitrato no controle de *souring*.

Na Tabela 2 são apresentadas as variáveis medidas durante os ensaios de biocorrosão, a partir da exposição de corpos de prova ao meio constituído de água produzida na presença de BRS e ausência de nitrato e BRN (batelada Controle) e mediante injeções intermitentes de nitrato e na presença de BRS e BRN. O monitoramento microbiológico revelou a colonização dos cupons expostos à água produzida na presença apenas de BRS planctônicas (população inicial de 10^4 NMP/mL – batelada Controle). Decorridos os 10 dias de processo, detectou-se um alto número de BRS no biofilme formado ($6,2 \times 10^9$ NMP/cm²). O considerável número de BRS ao final da batelada demonstrou a capacidade das BRS planctônicas de adesão e colonização de superfícies sólidas, em condições propícias de cultivo.

Observou-se que o número de BRS presentes no biofilme foi consideravelmente maior que o determinado em alguns estudos. Na literatura encontram-se relatos de populações de BRS variando de 10^3 a 10^5 NMP/cm² em biofilmes formados sobre cupons de aço carbono expostos à água do mar e submetidos a altos teores de fonte de carbono decorrentes da contaminação de despejos domésticos e industriais. Nesses estudos as populações de BRS planctônicas eram relativamente baixas, entre 10^2 - 10^3 NMP/mL, e freqüentemente estavam associadas a outras espécies microbianas, dentre elas bactérias com capacidade de sintetizar exopolissacarídeos (22, 23). As condições nutricionais do meio constituído de água produzida favoreceram uma colonização mais intensa dos corpos de prova pelas BRS, sendo a aderência provavelmente relacionada ao material polimérico extracelular produzido pelas próprias BRS, o que inclusive já foi descrito por outros estudos (24-26). A presença de 0,0414 mg/cm² de exopolissacarídeos (EPS) no biofilme, formados durante batelada Controle, confirmaram a existência de espécies capazes de sintetizar material polimérico no consórcio enriquecido de BRS empregado no estudo.

Na batelada sujeita a aplicações intermitentes de nitrato, na presença de BRS (10^4 NMP/mL) e BRN (10^4 NMP/mL) na fase planctônica, registrou-se a formação de um biofilme com aumento considerável de ambas as populações, predominando uma população de BRN de $4,3 \times 10^9$ NMP/cm², e uma população de BRS de $4,3 \times 10^6$ NMP/cm². Uma provável razão para o alto número de BRS sésseis no biofilme é a ocorrência de espécies de BRS capazes de utilizar o nitrato como aceptor final de elétrons durante o tratamento. A troca respiratória de sulfato por nitrato pelas BRS pode ocorrer mesmo quando concentrações ilimitadas de sulfato e nitrato estão presentes, o que acaba gerando competição entre BRS e BRN pelo íon nitrato quando ambas as espécies químicas estão disponíveis no ambiente (10). Algumas espécies

dos gêneros *Desulfovibrio*, *Desulfobulbus* e *Desulfomonas* são capazes de utilizar nitrato como acceptor final de elétrons, formando amônia como produto final, através de uma via desassimilativa que envolve a ação da enzima nitrato redutase (10, 27). Estudos monitoraram o efeito a longo prazo da aplicação de nitrato sobre a atividade de BRS e relataram que baixas aplicações contínuas do íon (cerca de 20,5 mg/L) foram capazes de reduzir a população de BRS presentes em biofilmes. No entanto, os autores destacaram que, embora o predomínio no biofilme tratado continuamente com nitrato fosse de populações de BRN (10^6 - 10^7 células/cm²), ocasionalmente houve a quantificação de populações de BRS até 10^8 células/cm²(11).

Com relação aos valores de EPS presentes no biofilme, observou-se que a presença de BRN resultou em aumento considerável da síntese do biopolímero, sendo determinado um valor de 0,1372 mg/cm² de EPS em biofilmes formados sobre os cupons de aço carbono expostos à água de produção aos 10 dias de exposição.

Com o propósito de fundamentar os resultados levantados pelas análises microbiológicas, bem como compor uma avaliação mais criteriosa dos biofilmes formados, foram feitas observações dos materiais aderidos aos corpos de prova através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figuras 2 e 4). Simultaneamente, algumas partes visualizadas por MEV foram analisadas por espectroscopia de energia dispersiva (Figuras 3 e 5). Na presença de BRS e ausência de nitrato e BRN, as imagens da MEV (Figura 2), realizadas em distintos pontos dos corpos de prova, revelaram a presença expressiva de BRS e de material polimérico, o que confirmou os valores determinados para concentração celular e EPS. Morfologicamente, verificou-se principalmente a ocorrência de bacilos curvos (Figura 2 C e D). Como constatado na Figura 3, o gráfico de EDS revelou a presença elevada de ferro, possivelmente resultante do processo corrosivo do corpo de prova, desencadeado pelo sulfeto gerado pela atividade metabólica das BRS. Como anteriormente mencionado, o sulfeto de ferro, é um agente comprovadamente corrosivo. As BRS, como micro-organismos anaeróbios, conduzem a corrosão abaixo de tubérculos (camadas de produto de corrosão), sob os quais desenvolvem-se pites profundos, em função do ataque ao metal pelos sulfetos produzidos durante seu metabolismo (13).

As imagens de MEV dos biofilmes formados sobre os corpos de provas na batelada com injeção intermitente de nitrato e presença de BRS e BRN demonstraram claramente a presença de BRN (*Halomonas halodenitrificans*), pela morfologia na forma de cocos, comprovando a sua elevada concentração nos biofilmes (Figura 4). Embora a quantificação de BRS sésseis tenha revelado uma população de $4,3 \times 10^6$ NMP/cm², as imagens de MEV não identificaram, pelo menos nas várias regiões observadas, a presença de BRS. Possivelmente, isso se deve à colonização desses micro-organismos em nichos mais profundos do biofilme (regiões anaeróbias). As imagens também revelaram claramente a presença de EPS (Figura 4 B), provavelmente sintetizados pelas BRN, o que corroborou com estudos realizados com o gênero *Halomonas*, que descrevem a capacidade desses micro-organismos halofílicos em sintetizar EPS (28-31). Com relação ao gráfico de EDS (Figura 5), a presença de elevados teores de oxigênio e baixos teores de ferro depositados podem indicar que a presença das BRN inibiu parcialmente a atividade metabólica das BRS, que não mais produziram sulfeto.

As Figuras 6 e 7 apresentam os corpos de prova submetidos aos ensaios de perda de massa executados nas bateladas. Considerando os valores de taxas de corrosão estimados através dos ensaios de perda de massa, notou-se que os corpos de prova nas condições da batelada Controle apresentaram um valor (0,09 mm/ano) menor do que o registrado para a batelada com injeções intermitentes de nitrato (0,38 mm/ano). Segundo os parâmetros de corrosividade da Norma NACE RP-07-75 (19), a corrosão nas condições da batelada Controle pode ser

classificada como moderada, ao passo que na batelada com injeção de nitrato a corrosão foi severa (Tabela 2).

A alta salinidade do meio constituído de água produzida (6%) deve ser um fator a ser considerado, uma vez que essa característica torna o ambiente altamente corrosivo. Comparativamente, a perda de massa inferior registrada na batelada Controle pode ser atribuída à formação de um filme passivante de FeS, que conferiu à superfície metálica uma certa proteção contra o ataque de íons cloreto (32). Os filmes de FeS, quando altas concentrações de sulfeto estão presentes, são duros e aderentes à superfície do aço. Em contrapartida, quando as concentrações de sulfeto são baixas, a camada de sulfeto de ferro produzido não é aderente e tem aspecto gelatinoso, conferindo pequena ou nenhuma proteção ao metal (33). Logo, a formação de uma camada relativamente protetora de FeS (Figura 6) possivelmente relacionou-se com a presença de altas concentrações de sulfeto no meio reacional do ensaio Controle, que ao final de 10 dias se situava em torno de 265,8 mg/L (sulfeto total acumulado). No entanto, mesmo com a formação de uma camada eventualmente protetora de FeS, as taxas de corrosão registradas na batelada Controle são superiores àquelas descritas na literatura. Estudos reportaram uma taxa média de 0,01 a 0,06 mm/ano para culturas puras de *Desulfovibrio* sp Lac 6 e para consórcio de BRS, respectivamente (34). Testes apontaram para taxas de corrosão ainda mais baixas de 0,003 a 0,02 mm/ano, mediante a presença de somente BRS (5). Em outro trabalho, são descritas taxas de 0,01 a 0,4 mm/ano para cupons atacados por cultura mista de BRS (12).

Já o registro de altas taxas de corrosão, apresentadas no ensaio com injeção de nitrato, pode ter sido relacionado à presença contínua de nitrato no meio e à atividade de BRN. Embora a produção de sulfeto total acumulado tenha sido elevada e, ao final de 10 dias de processo conseguiu alcançar um valor de 285,2 mg/L, esse alto valor de sulfeto no meio reacional não conferiu a mesma proteção ocorrida no ensaio Controle (Figura 7). Na literatura verifica-se que aplicações de nitrato permitiram aumentos consideráveis nas taxas de corrosão. Segundo os autores, a taxa de corrosão na ausência de BRS e BRN-OS e de sulfeto foi de 0,004 mm/ano, independente da concentração de nitrato aplicada. Já na presença exclusiva de sulfeto (sem a presença de BRS e BRN-OS), as taxas de corrosão apresentaram resultados similares. No entanto, a adição de sulfeto e de BRN-OS desencadeou um aumento da taxa de corrosão para 0,040 mm/ano. Houve ainda a elevação das taxas de corrosão para 0,075 mm/ano quando presentes 620 mg/L de nitrato, BRS e BRN-OS (34). Em outro trabalho, são descritas taxas de corrosão para sistemas tratados somente com nitrato de 0,14 mm/ano e para sistemas tratados com nitrato e BRN-OS de 0,1 mm/ano (35). Percebe-se, entretanto, que os valores registrados no presente estudo são bem superiores, possivelmente em função das aplicações intermitentes de nitrato no sistema. Taxas similares, variando de 0,23 a 0,48 mm/ano, foram detectadas nos estudos de sistemas tratados com injeções contínuas de nitrato (11).

A Figura 8 apresenta as superfícies metálicas dos corpos de prova, antes do início dos experimentos, submetidos às condições dos ensaios. A Figura 9 apresenta as superfícies metálicas dos corpos de prova após a condução da batelada Controle. A análise das superfícies metálicas permitiu observar uma corrosão localizada na forma de pites, o que confirmou as baixas taxas de corrosão verificadas através dos ensaios de perda de massa. Nos corpos de prova examinados, notou-se que duas áreas sofreram ataque localizado, para as quais foi estimada uma densidade média de $3,8 \times 10^6$ pites/m², com uma profundidade média de 9,4 µm, estimada pelo valor de delta z na Figura 10.

Diferentemente da batelada Controle, notou-se que para a batelada com injeções intermitentes de nitrato, as altas taxas de corrosão provavelmente associaram-se com a corrosão por perda de massa e não especificamente com a corrosão localizada. Isso é evidente ao se examinar as

imagens da Figura 11. Sabe-se também que o nitrato pode se tornar potencialmente corrosivo quando convertido biologicamente a nitrito, sendo a capacidade corrosiva desse íon dependente de sua concentração. O nitrito em concentrações elevadas torna-se um agente inibidor da corrosão, pois acaba sendo responsável pela formação de uma camada passivante sobre o aço carbono. Entretanto, em baixas concentrações acaba se associando ao aumento do processo corrosivo, quer pela distribuição não uniforme do material aderido quer pela formação de pites (13). Supostamente, a disponibilidade de baixas concentrações de nitrito no ensaio com injeções de nitrato tenha sido o fator desencadeador do processo corrosivo dos corpos de prova, uma vez que este íon, pela metodologia aplicada no estudo, não foi detectado no meio reacional. Provavelmente, a baixa disponibilidade do nitrito se deve a seu uso comoceptor final de elétrons pelas BRN e pelas BRS presentes no consórcio e capazes também de utilizar este íon. A capacidade de algumas espécies de BRS utilizarem nitrito já foi documentada (27, 36).

Alguns estudos destacam que a aplicação de nitrato para controle de *souring* pode ser relacionado também com o surgimento de corrosão localizada na forma de pites, principalmente em sistemas em que o íon nitrito esteja presente. Em um trabalho em que três cenários foram estudados: sistemas tratados somente com nitrito, sistemas tratados somente com nitrato e sistemas tratados com nitrato e BRN-OS, nos três cenários foi evidenciada aceleração das taxas de corrosão e da corrosão localizada, registrando-se os seguintes valores: 0,3 mm/ano, 1,4 mm/ano e 0,72 mm/ano, respectivamente. Este estudo cita apenas a ocorrência de corrosão localizada por pites e não avalia a densidade ou profundidade dos mesmos (5).

O presente estudo confirmou a relevância da análise da presença de pite para determinar a natureza do processo corrosivo. Além disso, mostrou a corrosão associada ao uso de nitrato para mitigação do *souring*. Os dados ainda corroboraram com a descrição da literatura, ao relatar a intensificação das taxas de corrosão quando presente uma população de BRN, principalmente as BRN-OS, que eventualmente poderiam estar presentes no consórcio enriquecido de BRS usado no presente estudo. As investigações realizadas também permitiram comprovar a manutenção de alta população de BRS sésseis, mesmo após a introdução de BRN e injeções intermitentes de nitrato (427,5 mg/L).

Conclusões

As taxas de corrosão no sistema tratado com injeções intermitentes de nitrato foram superiores às registradas no sistema não tratado com o íon, confirmando a associação entre corrosão e o uso intermitente de nitrato para mitigação de *souring*. Supostamente, a disponibilidade de baixas concentrações de nitrito se deve à sua geração pela redução biológica do nitrato e à sua prolongada permanência no sistema, em virtude do consumo preferencial de nitrato pelas bactérias. Ressalta-se, entretanto, que tais considerações necessitam de uma fundamentação mais consistente. Em suma, os efeitos do tratamento com nitrato nos processos de corrosão são ainda pouco conhecidos, mas parecem se relacionar com uma atividade microbiológica específica e com as características químicas do sistema sob tratamento. Um importante exame dos efeitos da corrosão relacionados ao emprego de nitrato, como forma de controle de *souring*, precisa ser analisado caso a caso.

Referências bibliográficas

1. BØDTKER, G; LYSNES, K.; TORSVIK, T.; BJØRNESTAD, E. Ø.; SUNDE, E. Microbial analysis of backflowed injection water from a nitrate-treated North Sea oil reservoir. **Journal Industrial Biotechnology**, v.36, p. 439-450, 2009.
2. HUBERT, C.; NEMATI, M.; JENNEMAN, G.; VOORDOUW. Containment of biogenic sulfide production in continuous up-flow packed-bed bioreactors with nitrate or nitrite. **Biotechnology Progress**, v. 19, p. 338-345, 2003.
3. LYSNES, K.; BØDTKER, G.; TORSVIK, T.; BJØRNESTAD, E. Ø.; SUNDE, E. Microbial response to reinjection of produced water in an oil reservoir. **Applied Microbiology Biotechnology**. DOI. 10.1007/s00253-009-2015-7, 2009.
4. KASTER, K. M.; GRIGORIYAN, A.; JENNEMAN, G.; VOORDOUW. Effect of nitrate and nitrite on sulfide production by two thermophilic, sulfate-reducing enrichments from an oil field in the North Sea. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 75, n. 1, p. 195-203, May 2007. Supplement 9.
5. REMPEL, C.L.; EVITTS, R.W.; NEMATI, M. Dynamics of corrosion rates associated with nitrite or nitrate mediated control of souring under biological conditions simulating an oil reservoir. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 33, n. 10, p. 878-886, 2006.
6. VOORDOUW, G. **Impact of nitrate on the sulfur cycle in oil fields**. In. DAHL C.; FRIEDRICH, C.G. (Eds). *Microbial Sulfur Metabolism*. Springer, Berlin New York, 2008. cap 23. p. 297-302.
7. HUBERT, C.; VOORDOUW, G. Oil field souring control by nitrate-reducing *Sulfurospirillum* spp. that outcompete sulfate-reducing bacteria for organic electron donors **Applied and Environmental Microbiology**, v. 73, n. 8, p. 2644-2652. Apr. 2007.
8. GARCIA-DE-LOMAS, J.; CORZO, A.; PORTILLO, M. C.; GONZALEZ, J. M.; ANDRADES, J. A., SAIZ-JIMENEZ, C.; GARCIA-ROBLEDO, E. Nitrate stimulation of indigenous nitrate-reducing, sulfide-oxidising bacterial community in wastewater anaerobic biofilms. **Water Research**, v. 41, p. 3121 – 3131, 2007.
9. DINNING, A. J.; OLIPHANT, D.; VIK, E. A.; BRUAS, L. Initial souring monitoring and souring-mitigation testing using an online souring-mitigation cabinet (SMC) prior to live produced water reinjection (PWRI) and nitrate-based souring-mitigation treatment on Norske Shell's Draugen Platform. In: SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY, 2005, Houston. **Proceedings**...Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2005. paper SPE 93281
10. DUNSMORE, B. C.; WHITFIELD, T. B.; LAWSON, P. A.; COLLINS, M. D. Corrosion by sulfate-reducing bacteria that utilize nitrate. In: CORROSION 2004, New Orleans. **Proceedings**....Houston: NACE International, 2004. paper 04763.

11. BØDTKER, G; THORSTENSON, T.; LILLEBØ, B. P.; THORBJØRNSSEN, B.; ULVØEN, R.; SUNDE, E.; TORSVIK, T. The effect of long-term nitrate treatment on SRB activity, corrosion rate and bacterial community composition on offshore water injection systems. **Journal Industrial Microbiology Biotechnology**, v. 35, n. 12, p. 1625-1636, 2008.
12. HUBERT, C.; NEMATI, M.; JENNEMAN, G.; VOORDOUW. Corrosion risk associated with microbial souring control using nitrate or nitrite. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 68, p. 272-282, 2005.
13. GENTIL, V. **Corrosão**. 4.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 341p. (Livros Técnicos e Científicos)
14. POSTGATE, J. R. **The sulphate-reducing bacteria**. 2. ed. Cambridge: University Press, 1984. 209 p.
15. VIEIRA, D. S. **Avaliação da biodegradação anaeróbia no tratamento de água de produção**. 2003. 156 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
16. SOUSA, K. A; CAMMAROTA, M.; SÉRVULO, E. F. Efeito da aplicação de nitrato na redução biogênica de sulfeto sob diferentes concentrações iniciais de bactérias redutoras de nitrato e sulfato. **Química Nova**. No prelo.
17. JACOBS, M. B.; BRAVERMAN, M. M. ;HOICHEISER, S. Ultramicrodetermination of sulfides in air. **Analytical Chemistry**, v. 29, p. 1349-1351, 1957.
18. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G1-90 (Reapproved 1999)**: Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 1999. 8p.
19. NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **NACE-RP-07-75**: preparation, installation, analysis, and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations. Houston, 1999. 19 p.
20. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G46-94**: Examination and evaluation of pitting corrosion. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 2005. 8p.
21. DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v.28, n.3, p. 350 – 356, 1956.
22. GONÇALVES, N.J.; FRANÇA, F.P.; SÉRVULO, E.F.C. Evaluation of commercial biocides efficacy on biofilm during shock treatment. In: 5º CONGRESO DE CORROSIÓN DE LA NACE REGIÓN LATINOAMERICA, 2003, Santiago. **Anais...**Santiago, 2003, p. 894-899.

23. TORRES, E. S. **Cinética de parâmetros microbiológicos na formação de biofilmes**. 2001. 76 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.
24. GALVÃO, M. M. **Efeito do potencial de proteção catódica na corrosão microbiologicamente induzida**. 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
25. PEREZ, E. J.; CABRERA-SIERRA, R.; GONZALEZ, I.; RAMIREZ-VIVES, F. Influence of *Desulfovibrio* sp. biofilm on SAE 1018 carbon steel corrosion in synthetic marine medium. **Corrosion Science**, v.49, p. 3580- 3597, 2007
26. CHAN, K.Y., XU, L.C., FANG, H.H.P. Anaerobic electrochemical corrosion of mild steel in the presence of extracellular polymeric substances produced by a culture enriched in sulfate-reducing bacteria. **Environmental Science Technology**, v. 36, n.8, p.1720-1727, 2002.
27. MOURA, I.; BURSAKOV, S.; COSTA, C.; MOURA, J. J. G. Nitrate and nitrite utilization in sulfate-reducing bacteria. **Anaerobe**, v. 3, p. 279-290, 1997.
28. ROJAS, R.; MIRANDA, C. D.; AMARO, A, M. Pathogenicity of a highly exopolysaccharide-producing *Halomonas* strain causing epizootics in larval cultures of the chilean scallop *Argopecten purpuratus* (Lamarck, 1819). **Microbiology Ecology**, v. 57, p. 129–139, 2009.
29. KAZAK, H.; GÜRLEYENDAG B.; POLI, A.; ÖNER, E. T.; NICOLAUS, B. Exopolysaccharide production by *Halomonas* strains isolated from Turkey. **Journal of Biotechnology**, v. 131, n. 2, p. S163, Set. 2007. Supplement 1.
30. MATA, J. A.; BÉJAR, V.; LLAMAS, I.; ARIAS, S.; BRESSOLLIER, P.; TALLON, R.; URDACI, M. C.; QUESADA, E. Exopolysaccharides produced by the recently described halophilic bacteria *Halomonas ventosae* and *Halomonas anticariensis*. **Research in Microbiology**, v. 157, n. 9, p. 827-835, Nov. 2006.
31. MARTÍNEZ-CÁNOVAS, M. J.; QUESADA, E.; LLAMAS, I.; BÉJAR, V. *Halomonas ventosae* sp. nov., a moderately halophilic, denitrifying, exopolysaccharideproducing bacterium. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v. 54, p. 733–737, 2004.
32. MA, H. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions. **Corrosion Science**, v.42, n.10, p.1669-1683, 2000.
33. SHANNON, J.S.; BOGGS, J.D.A. Nature of sulphides and their corrosive effect on ferrous metals: a review. **Journal Brazilian Corrosion**, v.10, n.3, p.136-142, 1975.
34. VOORDOUW, G.; NEMATI, M; JENNEMAN, G. E. Use of nitrate-reducing, sulfide-oxidizing bacteria to reduce souring in oil fields: interactions with SRB and effects on

corrosion. In: CORROSION 2002, Denver. **Proceedings**....Houston: NACE International, 2002. paper 02034.

35. NEMATI, M.; JENNEMAN, G. E.; VOORDOUW, G. Mechanistic study of Microbial control of hydrogen sulfide production in oil reservoirs. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 74, n. 5, p. 424-434, 2001.

36. MITCHELL, G. J.; JONES, J. G.; COLE, J. A. Distribution and regulation of nitrate and nitrite reduction by *Desulfovibrio* and *Desulfotomaculum* species. **Archives Microbiology**, v. 144, p. 35-40, 1986.

Tabela 1. Composição do meio constituído de água produzida

Componentes	Composição
KH ₂ PO ₄	0,5 g
NH ₄ Cl	1,0 g
Extrato de levedura	0,2 g
Solução de ácidos orgânicos	23 mL
Solução de resazurina (0,025%)	4,0 mL
Água produzida	q.s.p. 1000 mL

Tabela 2. Variáveis relacionadas à biocorrosão medidas nos corpos de prova após 10 dias de exposição.

Ensaio	Biofilme			Taxa de Corrosão (mm/ano)	Corrovisidade
	BRS (NMP/cm ²)	BRN (NMP/cm ²)	EPS (mg/cm ²)		
Batelada controle	6,2 x 10 ⁹	---	0,0414	0,09	Moderada
Batelada com injeções intermitentes de NO ₃ ⁻	4,3 x 10 ⁶	4,3 x 10 ⁹	0,1372	0,38	Severa

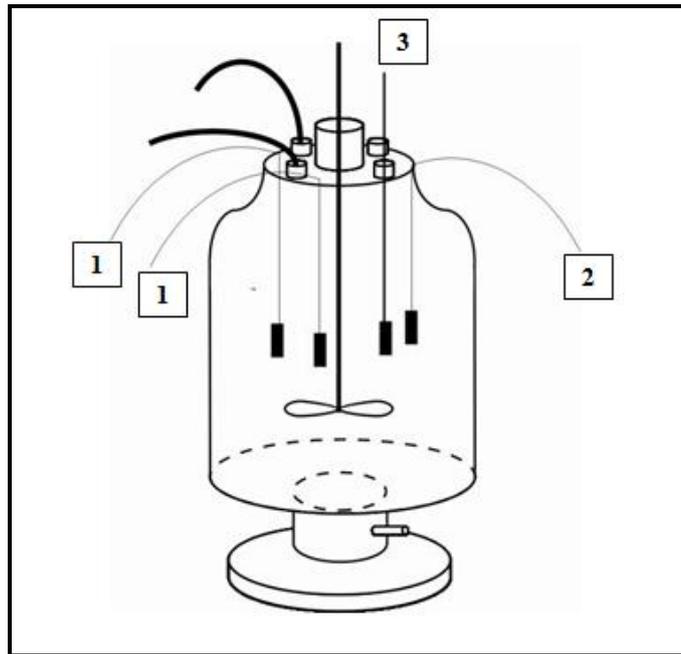


Figura 1. Disposição dos corpos-de-prova dentro do reator nos ensaios de biocorrosão: 1- cupons destinados aos ensaios de perda de massa, à quantificação de micro-organismos sésseis e à dosagem de exopolissacarídeos (EPS); 2- cupom destinado à realização de imagens do biofilme formado através de MEV; 3- cupom destinado ao ensaio de contagem de pite.

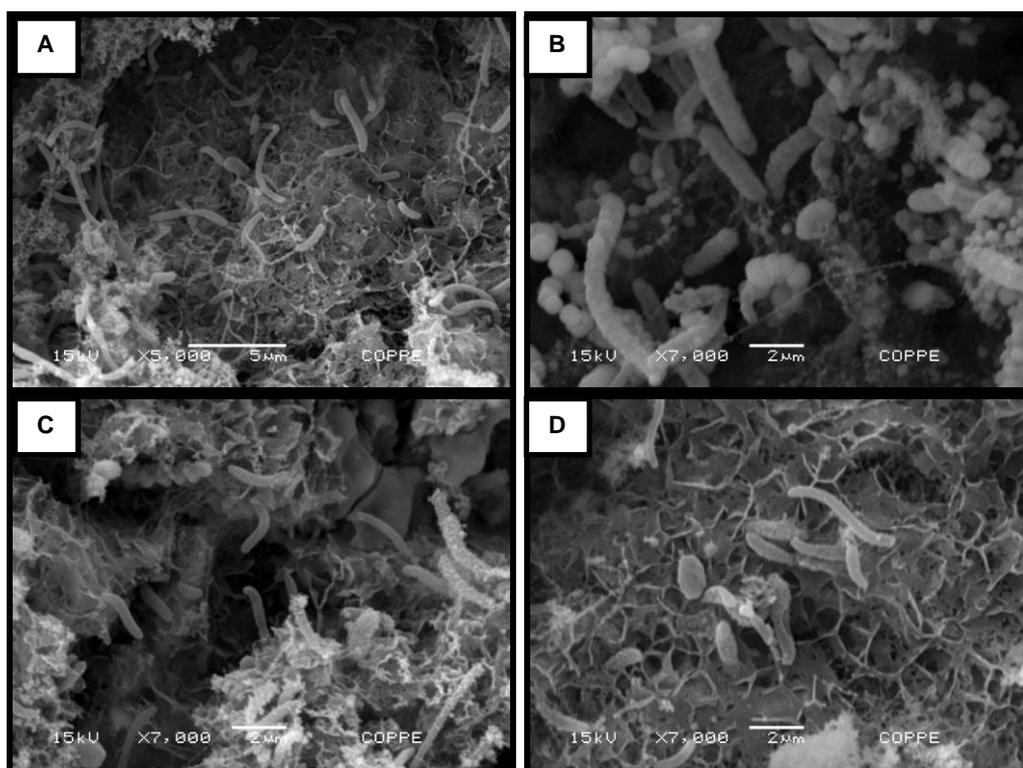


Figura 2. Micrografia Eletrônica de Varredura dos biofilmes formados pela exposição de cupons de aço carbono à água de produção na presença de BRS e ausência de nitrato e BRN (batelada Controle). (A) Aumento: 5000 X. (B) Aumento: 7000X. (C) Aumento: 7000 X. (D) Aumento: 7000 X.

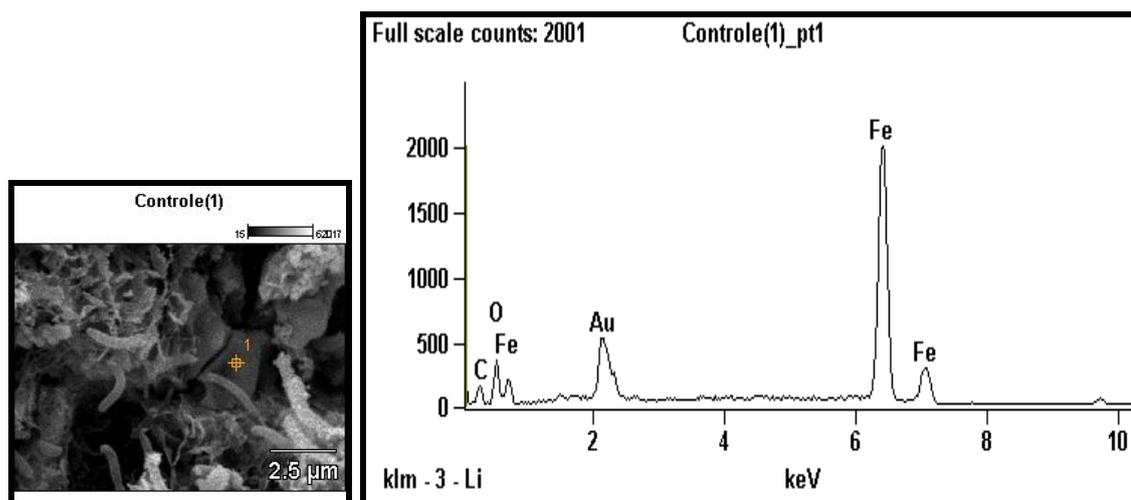


Figura 3. Gráfico de EDS dos produtos de corrosão formados sobre os corpos de prova expostos à água de produção na presença de BRS e ausência de nitrato e BRN (batelada Controle).

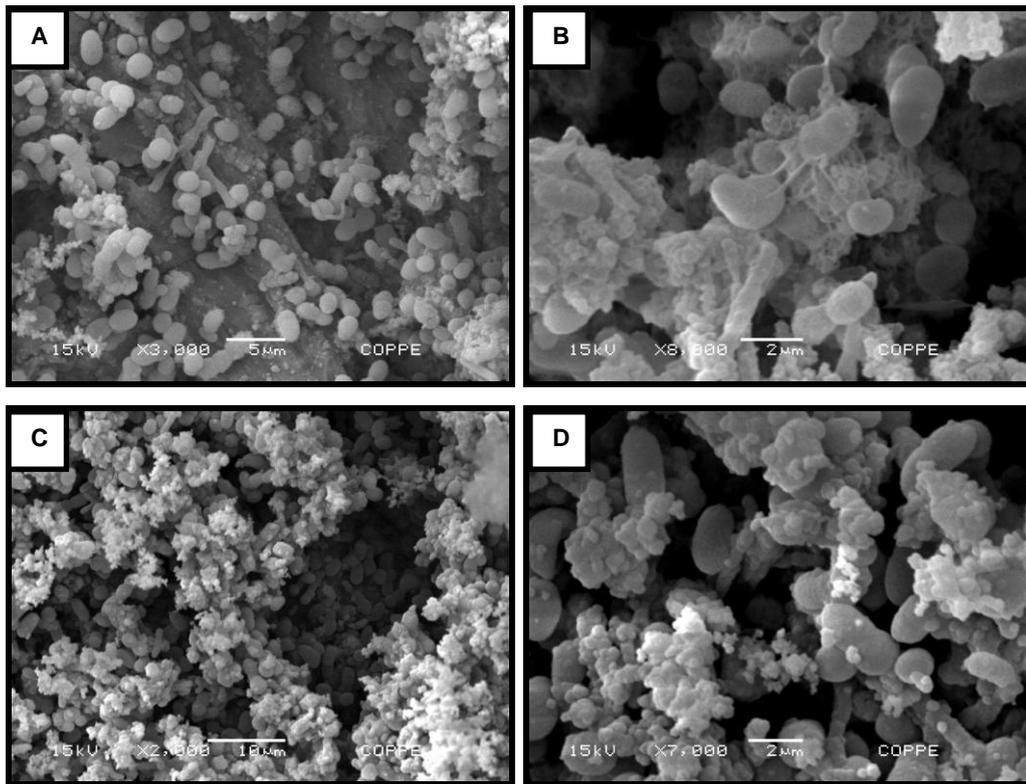


Figura 4. Micrografia Eletrônica de Varredura dos biofilmes formados pela exposição de cupons de aço carbono à água de produção na presença de BRS e BRN e de injeções intermitentes de nitrato (A) Aumento: 3000 X. (B) Aumento: 8000X. (C) Aumento: 2000 X. (D) Aumento: 7000 X.

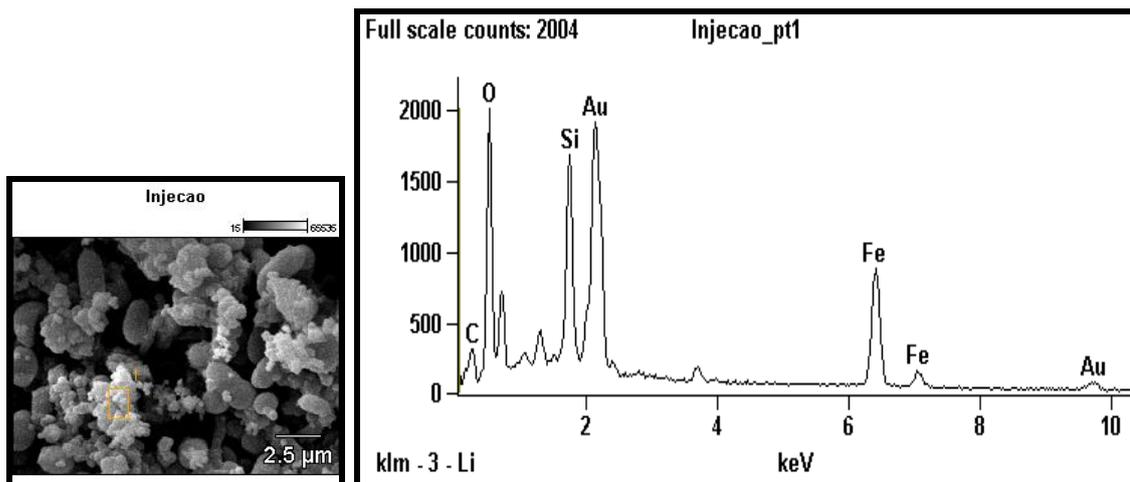


Figura 5. Gráfico de EDS dos produtos de corrosão formados sobre os corpos de prova expostos à água de produção na presença de BRS e BRN e de injeções intermitentes de nitrato.

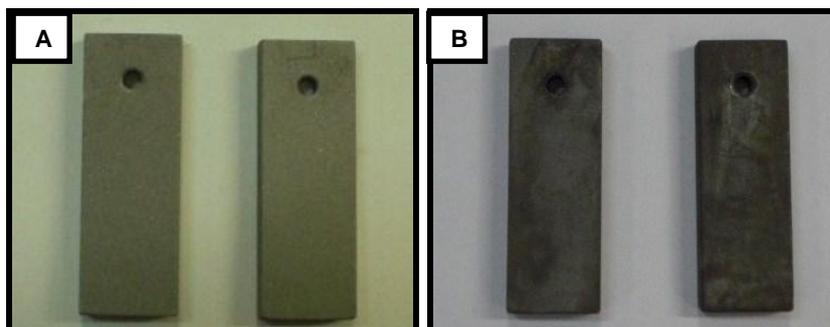


Figura 6. Corpos de prova utilizados nos ensaios de perda de massa na batelada Controle antes (A) e ao final do ensaio (B).

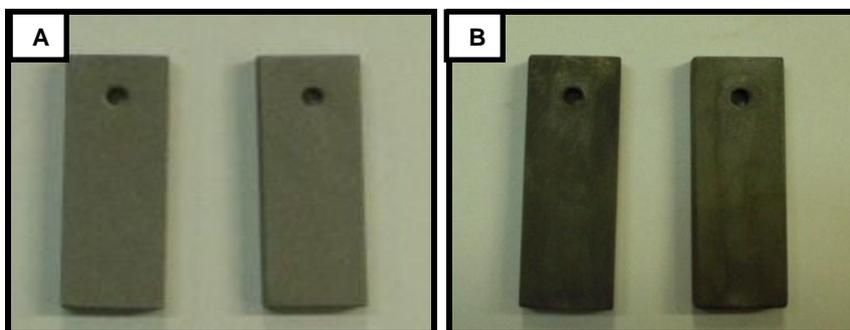


Figura 7. Corpos de prova utilizados nos ensaios de perda de massa na batelada com injeções intermitentes de nitrato antes (A) e ao final do ensaio (B).

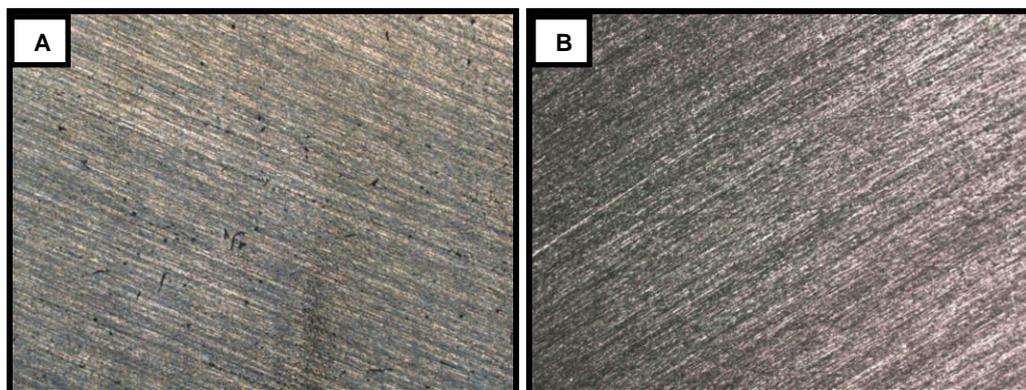


Figura 8. Superfície dos corpos de prova antes de serem submetidos às condições da batelada Controle (A) (Aumento 50 X) e da batelada com injeções intermitentes de nitrato (B) (Aumento 50 X).

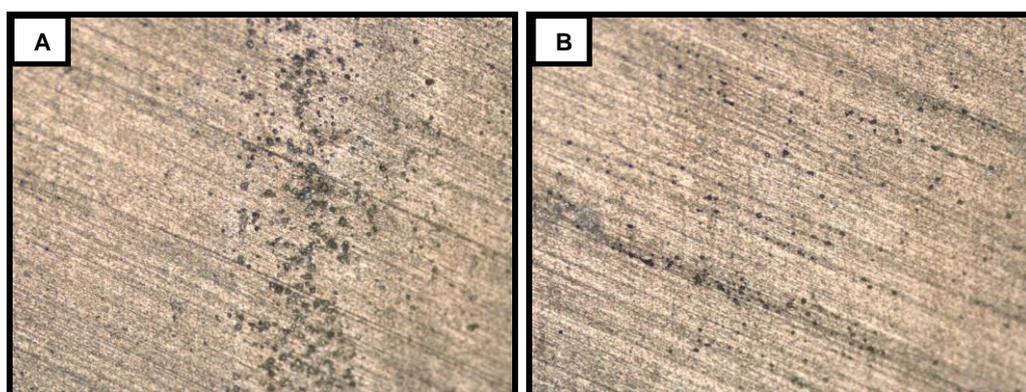


Figura 9. Superfícies metálicas de duas áreas distintas (A e B), dos corpos de prova após os ensaios de avaliação da corrosão por pite na batelada Controle (Aumento de 200 X).

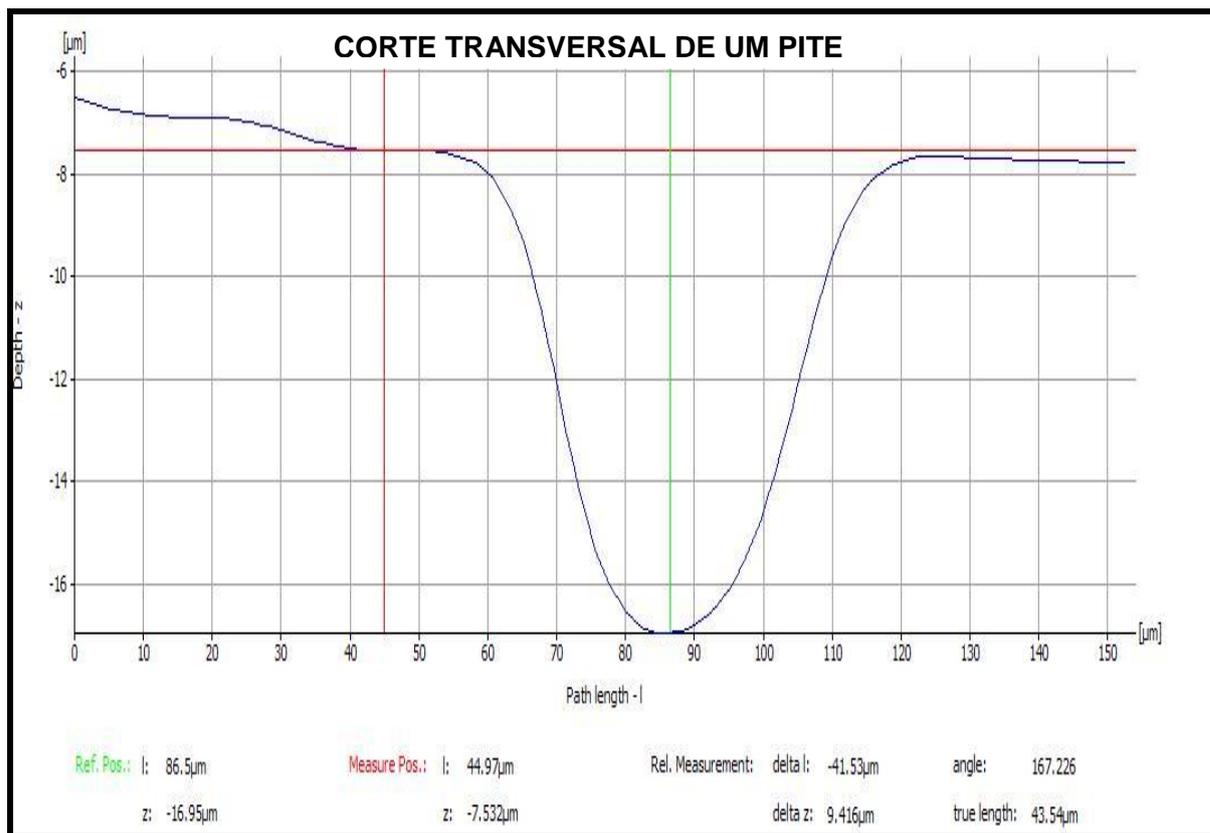


Figura 10. Imagem representativa do corte transversal de um pite em cupom submetido às condições da batelada Controle.

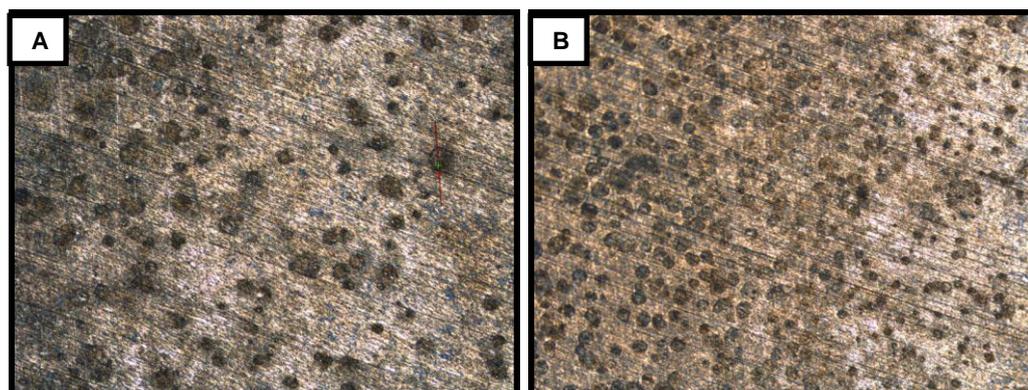


Figura 11. Superfícies metálicas de duas áreas distintas (A e B), dos corpos de prova após os ensaios de avaliação da corrosão por pites na batelada com injeção intermitente de nitrato (Aumento de 200 X - A) e (Aumento de 100 X - B).