

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Aplicação do THPS e xantana no controle da corrosão microbiológica em sistema dinâmico de escoamento turbulento.

Sara H. Oliveira^a, Pulkra Silva^b, Diniz R. Lima Junior^c, Edkarlla S. D. Oliveira^d, Gloria M. Vinhas^e, Severino L. Urtiga Filho^f, Maria Alice G. A Lima^g.

Abstract

The control of biocorrosion of metallic materials is directly linked to the formation of biofilms on surfaces. It is natural tendency of the micro-organisms settle in wet surfaces, multiply and incorporating them in a viscous matrix, comprising extracellular polymeric substances (EPS), forming a biofilm. Biofilmes causes diverse operational difficulties in the industrials, but they are difficult to eradicate due to its resistance phenotype, however, regimes of cleanness conventional and continuous disinfections contribute for its control. This study aimed to evaluate the efficiency of sulfate biocide tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium sulphate (THPS), used alone or plus biodispersante xanthan, in order to minimize the effects of biocorrosion. The work was carried out with turbulent flow in a loop, using sea water in the region of Port Complex SUAPE and coupons of carbon steel. The results showed that the biocide THPS was more effective for sessile anaerobic heterotrophic bacteria and SRB, after 28 days of analysis. Already the set THPS and xantana diminished the sessile concentrations of all microorganisms, aerobic and anaerobes organisms. The corrosion rates of coupons treated with THPS biocides and / or THPS with xanthan, increased compared to control.

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

Resumo

O controle da biocorrosão em materiais metálicos está diretamente ligado à formação de biofilmes em superfícies. É tendência natural dos micro-organismos fixarem-se em superfícies úmidas, multiplicarem-se e incorporarem-se em uma matriz viscosa, composta de substâncias poliméricas extracelulares (EPS), formando um biofilme. Os biofilmes causam diversas dificuldades operacionais nas industriais, mas são difíceis de erradicar devido ao seu fenótipo de resistência, no entanto, regimes de limpeza convencionais e desinfecções contínuas contribuem para o seu controle. Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do biocida Sulfato de Tetrakis (Hidroximetil) Fosfônio (THPS), usado isoladamente ou acrescido do biodispersante xantana, com a finalidade de minimizar os efeitos da biocorrosão. O trabalho foi realizado em *looping* com escoamento turbulento, usando água do mar da região

^a PHD, Pesquisadora - UFPE

^b Mestre, Engenheira Química - UFPE

^c Mestrando, Engenheiro Mecânico – UFPE

^d Mestranda, Biomédica - UFPE

^e PHD, Professora - UFPE

^f PHD, Professor - UFPE

^g PHD, Professora – UFPE.

do Complexo Portuário de SUAPE e cupons de aço carbono. Os resultados mostraram que o biocida THPS foi mais efetivo para as bactérias sésseis anaeróbias heterotróficas e BRS, ao final de 28 dias de análise. Já o conjunto THPS e xantana diminuiu as concentrações sésseis de todos os micro-organismos, aeróbios e anaeróbios. As taxas de corrosão dos cupons tratados com os biocidas THPS e/ou THPS com xantana, aumentaram em relação ao controle.

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

Introdução

Biocidas tem sido a principal arma usada para controlar biofilmes indesejados (1). Aplicações dos produtos podem ser utilizadas de forma contínua ou intermitentemente, dependendo da gravidade do problema e custo. Frequência de dosagem em relação a concentração do biocida pode otimizar o custo para abrandar o problema. Há necessidade que o biocida alcance efetivamente o biofilme, por isso, é necessário garantir que o fluxo seja turbulento de modo que a transferência de massa do biocida através da camada limite para o biofilme seja maximizada. Fendas contendo micro-organismos não podem ser penetradas por um biocida, e esses focos de atividade representam inóculos para um novo crescimento (2). Apesar de biocidas facilmente destruírem as células planctônicas, as células do biofilme localizadas nas superfícies de tubulações são protegidas por uma camada de polissacarídeos e diminuem os efeitos dos produtos utilizados. Um aumento na dosagem dos biocidas pode, ou não, superar a proteção oferecida por essa camada de polissacarídeos (3). Cloro tem sido muito utilizado industrialmente, geralmente requerendo baixas concentrações de uso, mas os produtos das reações do cloro com a matéria orgânica são tóxicos ao corpo d'água. Por essa razão, o uso de cloro está sendo restringido em favor de biocidas ambientalmente mais aceitáveis, tais como o glutaraldeído, THPS, entre outros (2,4,5). O THPS é um biocida eficaz contra bactérias, fungos e algas; é utilizado em diversos setores industriais, tais como os sistemas de resfriamento e situações em campo de petróleo. Na indústria petrolífera, é usado por dissolver o sulfeto de ferro. O THPS tem baixa toxicidade ambiental, degradando-se rapidamente, depois de eliminado, em produtos não poluentes (6,7). Além dos biocidas, dispersantes também são empregados para manter as células em suspensão, reduzindo assim a aderência das células microbianas nas superfícies sólidas e também ajudando na penetração do biocida nos depósitos orgânicos, facilitando sua remoção pela turbulência da água circulante. Cuidados devem ser exercidos no uso de aditivos químicos para o combate da formação de biofilmes, de modo a evitar a corrosão dos equipamentos em contato com a água utilizada (2). Neste trabalho, o biocida utilizado foi o THPS. Foi acrescido um biodispersante (goma xantana) para atuar nas populações microbianas, tornando-as mais sujeitas à ação do biocida. A xantana não eliminará os micro-organismos nem inibirá o seu crescimento, mas como dispersante pode apresentar a capacidade de fragilizar as interações da matriz polimérica, bem como as interações entre o biofilme e o material de suporte (4,5).

Metodologia

• Materiais

Corpos de prova

Foram utilizados cupons retangulares de aço carbono SAE 1010 com dimensões 100mm x 10mm x 3mm, área em torno de 27,96 cm².

Fluído de Processo

O fluido utilizado foi a água do mar coletada na região do Complexo Portuário de SUAPE, Ipojuca-PE. As amostras de água do mar foram sempre coletadas do mesmo local e analisadas sob o ponto de vista microbiológico, sendo posteriormente depositadas no sistema dinâmico (*looping*) fechado. O volume de água do mar, utilizado para cada equipamento foi de 13L.

Agentes químicos

Foram testados dois agentes químicos e uma mistura destes, ou seja: um biocida oxidante (THPS), um biopolímero produzido por micro-organismos (xantana), e o biocida (THPS) associado ao biopolímero xantana; todos testados em dosagens intermitentes. Os agentes químicos e as concentrações utilizadas estão relacionados na Tabela 1.

Tabela 1 - Descrição dos agentes químicos e concentrações utilizadas.

Código agentes químicos	Agentes químicos	Concentração/tempo
AQ ₁	THPS	100ppm/dia
AQ ₂	Xantana	1,0ppm/14dias
AQ ₁ + AQ ₂	THPS com Xantana	100ppm THPS/dia + 1ppm xantana/14 dias

O THPS utilizado foi adquirido com as seguintes características: massa específica de 1,37 g/cm³, peso molecular de 406,28 g/mol, hidrossolúvel e com formaldeído.

A xantana foi importada da China através da empresa Quimitêxtil LTDA com as características de pH: 7,5 e viscosidade (sol. 1% KCl) cps: 1544.

Equipamentos

Os experimentos foram conduzidos em sistema dinâmico (*looping*) fechado constituído de material não-metálico, policloreto de vinila (PVC), com 1,5” de diâmetro, conectado a um tanque de 20 litros de capacidade. A circulação da água foi realizada com auxílio de uma bomba de 1/2 HP de potência, vazão 0,0022 m³/s e velocidade de 2,7 m/s. A utilização deste valor foi escolhida para possibilitar o estabelecimento de um regime turbulento ($Re > 4000$), simulando condições de campo. Todos os ensaios foram realizados nesta vazão, para que se pudesse comparar a ação das diferentes condições do fluido. Estes ensaios foram realizados em ambiente naturalmente aerado e com temperatura de processo na faixa de (33±3)°C.

Os cupons de aço carbono foram presos às hastes plásticas por intermédio de parafusos também de plástico, de maneira a evitar a interferência de diferentes materiais daquele em estudo, o que propiciaria o processo de corrosão galvânica. Estes foram dispostos internamente ao longo dos tubos de PVC e posicionados a ficarem igualmente expostos ao fluxo de água circulante.

- **Métodos**

Descrição dos experimentos

Os cupons de aço carbono inseridos no sistema foram previamente tratados antes de cada experimento, através de jateamento com microesferas de vidro, lavagem com álcool isopropílico, e posteriormente acetona para remoção da matéria orgânica. Em seguida estes cupons foram secos em estufa à 70°C por 30 minutos, levados a dessecador por 20 minutos e pesados, para depois serem expostos aos meios (8).

Estes cupons foram expostos aos fluidos por um período de 28 dias para cada ciclo e agente químico analisado; o monitoramento destes foi feito com 14 e 28 dias. Neste período foram analisadas as concentrações celulares dos grupos microbianos presentes nos biofilmes (14 e 28 dias), a caracterização física do biofilme (28 dias) e as perdas de massa e taxas de corrosão (14 e 28 dias). A troca da água do mar dos sistemas ocorreu a cada 14 dias, tempo da exaustão dos nutrientes para os micro-organismos presentes na água (9).

As amostras, dos fluidos e cupons, foram removidas dos sistemas e colocados em recipientes apropriados para cada análise a ser realizada. Para quantificação dos micro-organismos sésseis aeróbios, estes cupons foram colocados em recipientes com 30 mL de solução fisiológica, e colocados em 30 mL de solução redutora, para análise de micro-organismos sésseis anaeróbios. Em seguida, estes recipientes para a quantificação celular foram submetidos a ultrassom por 15 segundos, para garantir a remoção e dispersão dos micro-organismos sésseis. Posteriormente, os biofilmes formados nas superfícies dos cupons foram removidos através da raspagem da superfície do metal com espátula estéril, nas soluções apropriadas. Todos os procedimentos foram feitos obedecendo às normas da técnica asséptica.

Análises microbiológicas dos micro-organismos sésseis

I - Quantificação de Bactérias Aeróbias Heterotróficas - Estas bactérias foram quantificadas conforme metodologia padrão (10)

II – Quantificação de *Pseudomonas sp.* – Este grupo microbiano foi quantificado conforme metodologia padrão (10)

III - Quantificação das Bactérias Precipitantes do Ferro – Foram quantificadas conforme metodologia descrita para esse tipo de bactéria (11)

IV - Quantificação de Bactérias Anaeróbias Heterotróficas - Foram quantificadas conforme metodologias (10,12)

V - Quantificação de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) - A quantificação deste grupo microbiano foi realizada conforme metodologia descrita para essas bactérias (13).

Quantificação da Biomassa

A biomassa presente no biofilme foi estimada determinando o teor em sólidos voláteis totais. Estes foram obtidos após ignição da massa total do biofilme a $500^{\circ}\text{C}\pm 50^{\circ}\text{C}$, seguindo-se o método descrito no Standard Method of Analysis (14).

Perda de massa e taxa de corrosão

A perda de massa e taxa de corrosão foi realizada conforme metodologia para decapagem de corpos de prova em aço carbono (8).

Resultados e discussão

Concentração celular de micro-organismos sésseis

A Figura 1 (a e b) apresenta as concentrações dos grupos de micro-organismos aeróbios sésseis em aço carbono, nos tempos de estudo de 14 e 28 dias de exposição à água do mar em diferentes ciclos e tratamentos, em *looping* de escoamento turbulento; a Figura 2 (a e b) apresenta as concentrações dos micro-organismos anaeróbios sésseis nas mesmas condições. No ciclo I (controle), os cupons foram expostos à água do mar sem adição de biocida; no ciclo II, os cupons foram expostos ao biocida THPS; no ciclo III, os cupons foram expostos ao biocida THPS + biodispersante xantana e no ciclo IV os cupons ficaram expostos somente ao biodispersante xantana.

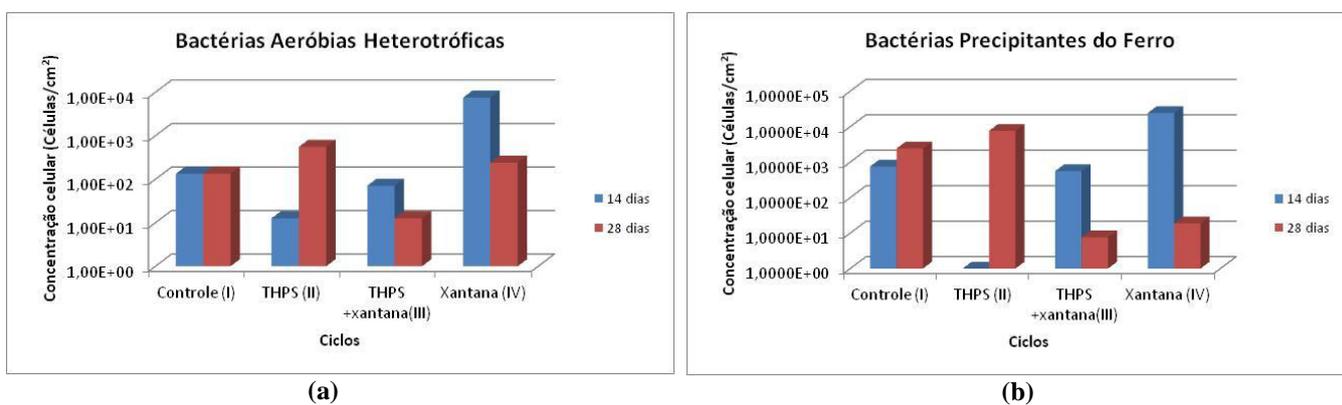


Figura 1 - Concentração celular das bactérias sésseis (a) aeróbias heterotróficas (b) precipitantes do ferro.

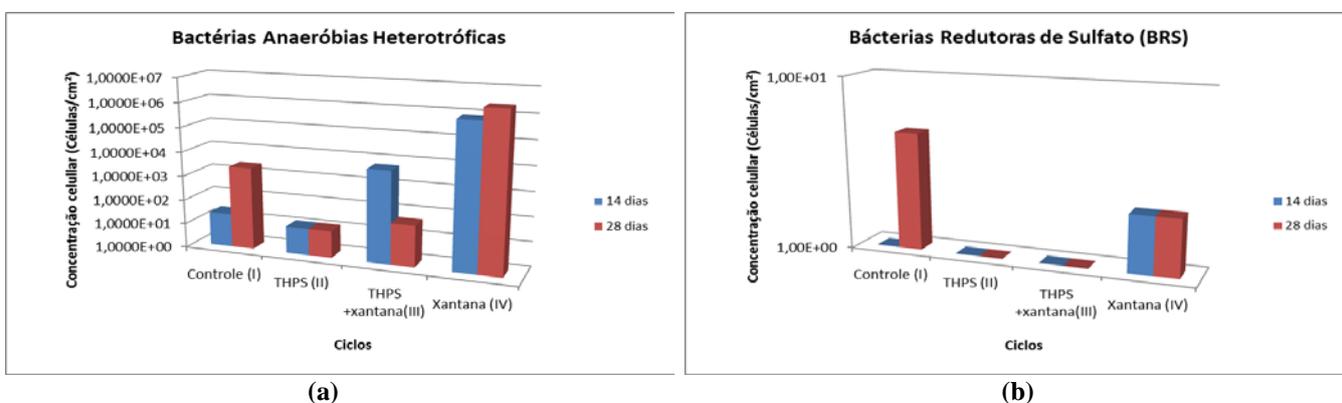


Figura 2 - Concentração celular das bactérias sésseis anaeróbias (a) anaeróbias heterotróficas (b) BRS nos tempos de 14 e 28 dias, nos diferentes ciclos estudados.

Através dos gráficos (Figura 1) pode-se observar que a aplicação isolada do biocida THPS (ciclo II) ao *looping* não foi eficaz para o grupo de micro-organismos aeróbios heterotróficos e precipitantes do ferro, pois aumentou a concentração celular séssil destes grupos no tempo final de 28 dias. O grupo *pseudomonas sp.*, mesmo estando presente nas águas de alimentação dos diferentes ciclos, não se desenvolveram nos biofilmes dos ciclos controle, THPS e THPS + xantana. Essas bactérias foram quantificadas no biofilme retirado dos cupons ($1,1 \times 10^1$ cel/cm²), com o tempo final de 28 dias com aplicação da xantana isolada (ciclo IV).

O biocida THPS (ciclo II) foi muito eficaz com o grupo de micro-organismos anaeróbios, pois diminuiu a concentração celular séssil em 3 ordens de grandeza dos anaeróbios heterotróficos e eliminou as BRS do biofilme.

Pesquisadores (15) avaliaram a ação biocida de seis produtos comerciais para controle de uma cultura mista de bactérias redutoras de sulfato (BRS), em amostra de óleo proveniente de um oleoduto da Petrobras. As composições foram avaliadas quanto à ação no controle das BRS planctônicas e sésseis. Os resultados mostraram que os produtos que apresentaram melhor desempenho na presença de óleo foram os biocidas THPS e uma mistura de surfactantes, aldeídos e quaternários; sendo o THPS o mais efetivo com as BRS planctônicas e sésseis. Outros autores (7) também comprovaram o efeito do THPS contra as BRS planctônicas e sésseis.

A adição do biodispersante ao THPS (ciclo III) foi efetiva na diminuição da concentração celular séssil das bactérias aeróbias heterotróficas e precipitantes do ferro em relação ao controle. O THPS + xantana também reduziu as concentrações celulares dos micro-organismos anaeróbios heterotróficos e eliminou as BRS do biofilme.

Na Figura 1 (b) e Figura 2 (b), observa-se que a aplicação da xantana (ciclo IV) foi eficaz com o grupo de micro-organismos precipitantes do ferro e BRS quando comparados ao controle. Com os micro-organismos *pseudomonas sp.* e anaeróbios heterotróficos, Figura 2 (a), essa aplicação do biopolímero provocou um aumento na concentração celular séssil em relação ao controle. Esses efeitos, provavelmente, devem-se ao fato da xantana ter uma composição que se assemelha ao EPS expelido por alguns micro-organismos (16). Com o aumento de EPS no biofilme, o crescimento das bactérias anaeróbias heterotróficas é favorecido.

Taxas de corrosão em *looping* com regime de escoamento turbulento.

A Figura 3 apresenta as taxas de corrosão para os cupons em aço carbono expostos a água do mar em sistema turbulento, submetidos a diferentes ciclos e tempos de 14 e 28 dias.

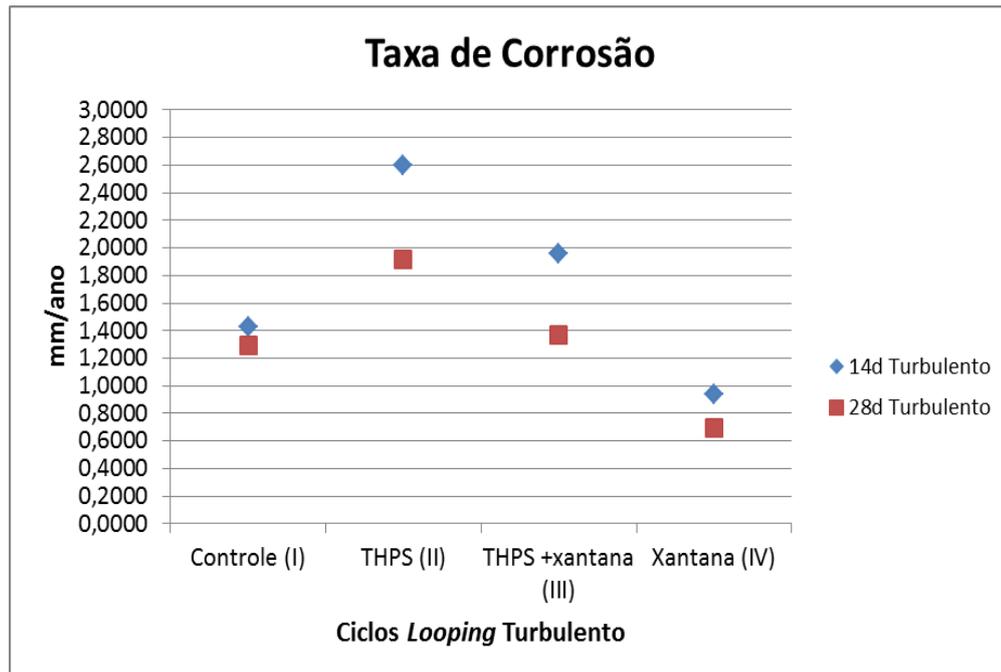


Figura 3 - Taxas de corrosão dos cupons em aço carbono expostos á agua do mar em 14 e 28 dias, no regime de escoamento turbulento e em diferentes ciclos de tratamento.

Pelo gráfico (Figura 3), verifica-se um comportamento semelhante nos ciclos I (controle) e IV (xantana). Provavelmente houve a formação de um filme com características semelhantes, pois ambas apresentam menores taxas de corrosão. No ciclo IV, o efeito de proteção da xantana diminuiu a taxa de corrosão, mas não eliminou os micro-organismos como pode ser observado no item da concentração celular (Figura 1 e Figura 2). Nesse ciclo, a goma xantana deve ter formado um filme aderente, mas não uniforme sobre a superfície do metal, e que apresentou falhas, conforme mostra a Figura 4d. Contudo, o fato de apresentar uma menor taxa de corrosão, quando comparado com o ciclo I, não significa que o ataque corrosivo seja mais ameno, uma vez que pode ocorrer ataque localizado (pites ou alvéolos).

Com relação aos ciclos II (THPS) e III (THPS + xantana), observou-se um efeito semelhante ao comentado no parágrafo anterior, ou seja, o efeito de proteção da xantana diminuiu a taxa de corrosão. O filme formado pela goma xantana apresenta falhas criando pequenas áreas anódicas em relação às áreas cobertas. Com a introdução do THPS, nota-se que o biofilme perde aderência e provoca a exposição do substrato metálico, com maior frequência, ao eletrólito (Figura 4c). Por isso, as taxas de corrosão foram maiores no ciclo III em relação aos ciclos I e IV.

Os cupons do ciclo sem nenhum tratamento (controle) apresentou uma camada de produtos de corrosão mais espessa, Figura 4a, do que nos ciclos onde incidiram tratamentos (II, III e IV), conforme mostram as Figuras 4 (b, c, d).

Comparando-se os resultados de 14 e 28 dias, observa-se que as taxas de corrosão do período de 28 dias foram menores. Segundo pesquisadores (17), as taxas de corrosão para o aço carbono são mais altas em uma fase inicial de exposição, estabilizando-se depois com o tempo. Esse fato ocorre devido aos óxidos formados nas amostras tornarem-se mais compactos com o tempo, em função do tipo de ambiente e presença de substâncias.

Pesquisadores (18) realizaram trabalhos utilizando o biocida THPS em substituição do nitrato de sódio, que havia elevado consideravelmente as taxas de corrosão em tanques usados para processar e armazenar água produzida em navio-plataforma. A pesquisadora observou que apesar da dosagem do biocida THPS ter reduzido a corrosividade do fluido em relação ao tratamento com nitrato, este biocida também provocou elevação nas taxas de corrosão do aço carbono.

À medida que aumenta a espessura do biofilme, as camadas de micro-organismos tornam-se vulneráveis às forças de remoção. No entanto, com o passar do tempo a estrutura torna-se mais resistente a essas forças, devido à remoção das partes mais fracas do biofilme que já ocorreu, para ser substituído por uma estrutura mais reforçada. Os biofilmes formados sob condições turbulentas (Figura 4) tendem a ser densos, com matrizes fortes de polissacarídeos extracelulares (19).

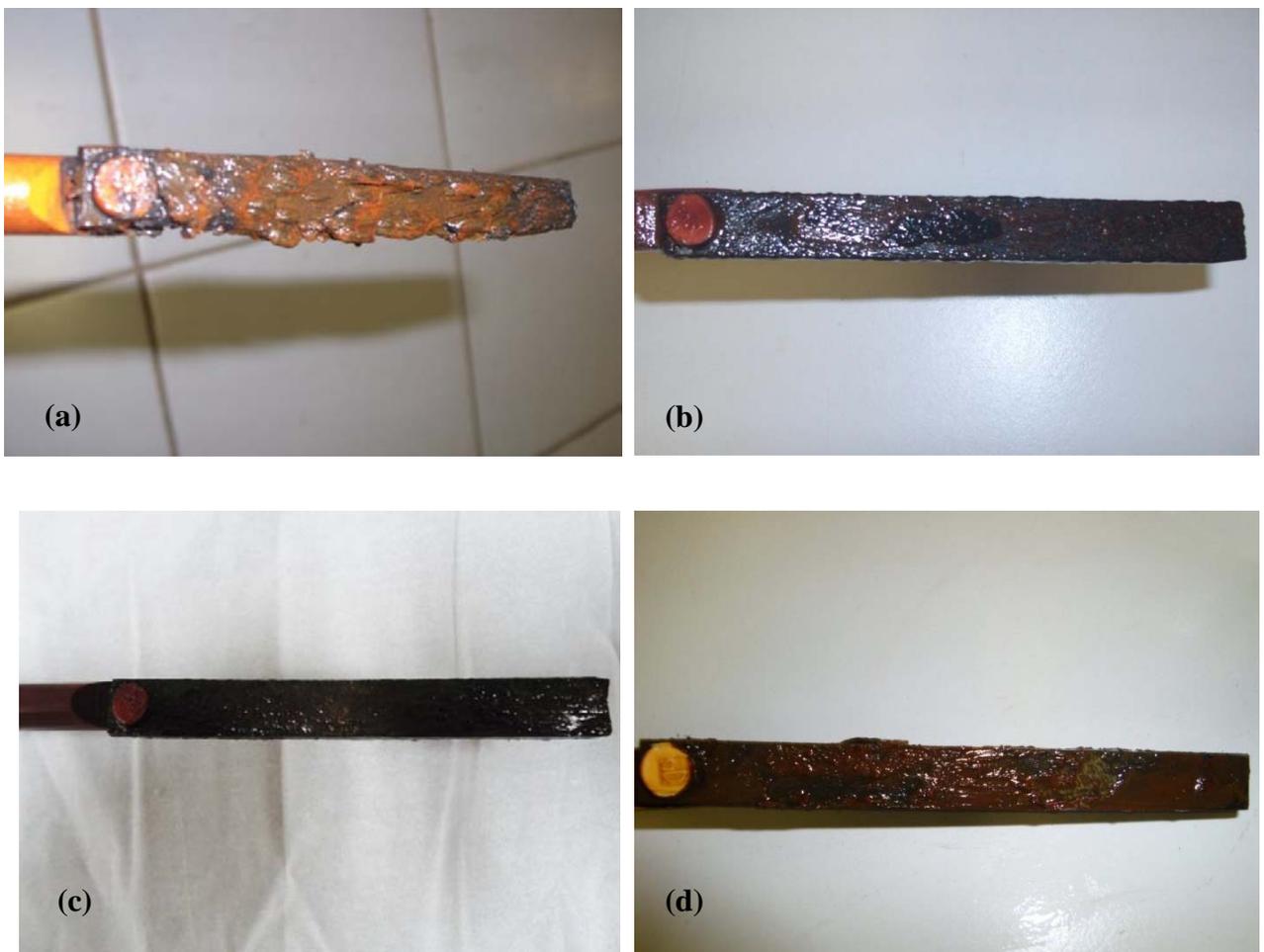


Figura 4 - Cupons retirados do *looping* (a) ciclo I, controle (b) ciclo II, THPS (c) ciclo III, THPS e xantana (d) ciclo IV, xantana.

Quantificação da Biomassa nos cupons

A Tabela 2 caracteriza a biomassa de biofilmes dos cupons em ensaio dinâmico nos ciclos estudados.

Tabela 2 – Caracterização física de biofilmes dos cupons do *looping* com escoamento turbulento.

Caracterização Física Biofilme	Ciclo I	Ciclo II	Ciclo III	Ciclo IV
Biomassa (mg)/cm ²	11,92	6,42	1,59	0,86

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

Nessa Tabela pode-se observar que houve redução da biomassa em todos os ciclos onde ocorreram tratamentos (ciclo II, III e IV), evidenciando que esses tratamentos foram eficientes na redução do biofilme.

Os biocidas ajudam apenas na morte de células, e a biomassa morta muitas vezes acelera o processo de aderência por oferecer uma superfície rugosa. Além disso, os biocidas aumentam a matéria orgânica biodegradável na água com tratamento. Ao invés de limpar o sistema, os biocidas podem aumentar a quantidade de nutrientes disponíveis para o crescimento. Daí a importância da adição de um dispersante, para difundir essa biomassa e produtos de corrosão, evitando que esses se depositem na superfície metálica. Em geral, o tratamento e a eficácia dos agentes de controle microbiano devem ser monitorados periodicamente usando uma combinação de inspeção visual e diferentes análises microbiológicas (20).

Conclusões

- Em ensaio dinâmico, o biocida THPS foi eficaz na redução da concentração celular dos micro-organismos anaeróbios heterotróficos e eliminou as BRS do biofilme.
- A aplicação isolada do biocida THPS não foi eficaz para o grupo de micro-organismos aeróbios heterotróficos e precipitantes do ferro.
- A adição do biodispersante xantana ao THPS foi efetiva na diminuição da concentração celular sésil das bactérias aeróbias heterotróficas e precipitantes do ferro.
- O THPS + xantana também reduziu as concentrações celulares dos micro-organismos anaeróbios heterotróficos e eliminou as BRS do biofilme.
- A aplicação da xantana somente foi eficaz com o grupo de micro-organismos precipitantes do ferro e BRS.
- Os ensaios contendo THPS revelaram que este biocida favorece o aumento das taxas de corrosão do aço carbono em ambientes contendo cloretos.
- Os ensaios contendo apenas xantana revelaram que este biodispersante promove a redução das taxas de corrosão do aço carbono em ambientes contendo cloretos.

Referências bibliográficas

1. CHEN, X.; STEWART, P. S. Biofilm removal caused by chemical treatments. **Wat. Res.** v. 34, n. 17, p. 4229-4233, 2000.
2. MELO, L. F.; BOTT, T. R. Biofouling in Water Systems. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 14, p. 375-381, 1997.
3. LAVANIA, M. et al. Efficacy of natural biocide on control of microbial induced corrosion in oil pipelines mediated by *Desulfovibrio vulgaris* and *Desulfovibrio gigas*. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, p. 1394–1402, 2011.
4. LIMA, M. A. G.A; OLIVEIRA, S.H.; SILVA, P.; LIMA JÚNIOR, D. R.; DE FRANÇA, F. P.; URTIGA FILHO, S. L. Use of sodium hypochlorite and xanthan as strategy for control of biocorrosion in static system. Resumo do **Eurocorr 2010**, Moscow, Russia, 2010.
5. OLIVEIRA, S. H. **Estudo da utilização da xantana e hipoclorito de sódio como estratégia para controle da biocorrosão**. 2010. 174 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.
6. SILVA, P. **Utilização de THPS e xantana como estratégia para o controle da corrosão microbiologicamente induzida**. 2011. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.
7. DOWNWARD, B.; TALBOT, R. Tetrakis Hydroxymethyl Phosphonium Sulfate (THPS): A new Industrial Biocide with Low Environmental Toxicity. **Corrosion**, v. 97, p. 1-11, 1997.
8. DANTAS E. **Geração de vapor e água de refrigeração, falhas – tratamentos – limpeza química**. Rio de Janeiro: Ecolab, 1988. 305p.
9. DE FRANÇA, F. P.; FERREIRA, C. A.; LUTTERBACH, M. T. S. Effect of different salinities of a dynamic water system on biofilm formation. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 25, p. 45-48, 2000.
10. SILVA, N.; NETO, R. C; JUNQUEIRA, V. C. A.; SILVEIRA, N. F. A. **Manual de métodos de análise microbiológica da água**. São Paulo: Varela Editora e Livraria Ltda, 2005. 164 p.
11. CETESB, Contagens de colônias de bactérias que precipitam o ferro. **Norma L5.207**, p. 1-11, 1992.

12. VIEIRA, D. M.; DE FRANÇA, F. P. **Corrosion Review**, v.26, 2008.
13. POSTGATE, J. R. **The sulphate-reducing bacteria**. Cambridge, England: Cambridge University Press, 1984.
14. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 17th edn. Washington, DC, 1989.
15. PENNA, M. D.; ANDRADE, C. D.; NASCIMENTO, J. R.; SILVA, E. D.; SOUZA, L. S. Avaliação da ação Biocida de Produtos para o Controle de Micro-organismos associados a Processos Corrosivos em Oleodutos da Bacia de Campos. **Boletim Técnico PETROBRÁS**, v. 44(1/4), p. 17-28, 2001.
16. FATIBELLO, S. H. S. A. **Estudos sobre a ocorrência e caracterização das Partículas de Exopolímeros Transparentes (TEP) no reservatório de Barra Bonita e sua colonização por bactérias**. 2005. 128p. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2006.
17. RODRIGUEZ, J. J.; HERNANDEZ, F. J.; GONZALEZ, J. E. XRD and SEM studies of the layer of corrosion products for carbon steel in various different environments in the province of Las Palmas (The Canary Islands, Spain). **Corrosion Science**, v. 44, p. 2425-2438, 2002.
18. ANDRADE, C. A.; MULLER, E. G.; SILVA, O. P. Avaliação em campo do tratamento com íons nitrato para controle da geração de H₂S biogênico em tanques de navio-plataforma. Parte 2: Impactos na corrosão. Trabalho apresentado ao 9^a COTEQ - Conferência sobre tecnologia de equipamentos, 2007.
19. VIEIRA, M. J. **Ph.D. Thesis**, University of Minho, 1992.
20. FLEMMING, H. C.; MURTHY, P. S.; VENKATESAN, R.; COOKSEY, K. **Marine and Industrial Biofouling**, Los Angeles, USA: Springer, 2009.