

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).

Análise da Biocorrosão do Aço Carbono AISI 1020 em face a proteção de uma tinta pigmentada com Óxido de Nióbio.

Lindomar C. A. de Araújo^a, Leila Y. Reznik^b, Márcia T.S. Luttebach^c, Ladimir J. de Carvalho^b,
Eliana F. C. Servulo^b

Abstract

This work was carried out a comparative evaluation between the colonization and the biocorrosion of carbon steel AISI 1020, in the presence and absence of coating the oxide based niobium, in water of mar (Guanabara Bay). Toxic effect has been observed of the components of the coating (oxide, niobium, epoxy resin) on the populations of planktonic bacteria heterotrophic aerobic, sulfate reducing bacteria (BRS) and bacteria triggers of iron, but the bacteria heterotrophic anaerobic were not sensitive to the compounds, separately or in combination. In general, in biofilms formed on the test specimens in water of mar, after seven days of exposure, was evidenced a greater number of bacterial populations in the coated steel compared to without coating, with the exception of BRS. At the end of the monitoring (35 days), the concentration of BRS in biofilms on the test specimens with coating was less than 5 orders of magnitude. For the test specimens without coating were observed uniform corrosion and corrosion located. Already the test specimens coated does not show evidence of drama and rustiness. The electrochemical analysis showed that few variations were detected when the metal was coated with ink, noting the effectiveness of the oxide, niobium in protection of carbon steel.

Keywords: Biocorrosion, carbon steel, coating, niobium oxide, bacteria.

Resumo

Neste trabalho foi realizada uma avaliação comparativa entre a colonização e a biocorrosão do aço carbono AISI 1020, na presença e ausência de revestimento à base de óxido de nióbio, em água do mar (Baía de Guanabara). Foi observado efeito tóxico dos componentes do revestimento (óxido de nióbio, resina epóxi) sobre as populações planctônicas de bactérias heterotróficas aeróbias, bactérias redutoras de sulfato (BRS) e bactérias precipitantes de ferro, mas as bactérias heterotróficas anaeróbias não foram sensíveis aos compostos, separadamente ou em mistura. Em geral, nos biofilmes formados sobre os corpos-de-prova em água do mar, após sete dias de exposição, foi evidenciado um número maior das populações bacterianas para o aço revestido comparativamente ao sem revestimento, à exceção das BRS. Ao final do monitoramento (35 dias), a concentração de BRS nos biofilmes sobre os corpos-de-prova com revestimento foi inferior em 5 ordens de grandeza. Para os corpos-de-prova sem revestimento foram observada corrosão uniforme e corrosão localizada. Já os corpos-de-prova revestidos não apresentaram evidências de empolamento e enferrujamento. As análises eletroquímicas mostraram que poucas variações foram detectadas quando o metal foi revestido com a tinta, verificando a eficácia do óxido de nióbio na proteção do aço carbono.

Palavras-chave: Biocorrosão, aço carbono, revestimento, óxido de nióbio, bactérias.

^a MSc, Estudante de Doutorado – EQ/UFRJ

^b DSc, Professor Adjunto – EQ/UFRJ

^c DSc, Gerente - LABIO/INT

Introdução

A corrosão microbiana tem causado problemas e perdas inestimáveis nas indústrias químicas, petroquímicas, civil, naval, em estruturas de aço, como pontes, cais, plataformas e nas indústrias de energia elétrica (1 e 2). Isto porque os micro-organismos estão amplamente distribuídos na natureza e apresentam tendência a aderir às superfícies, metálicas e não metálicas nos mais diferentes tipos de ambientes.

Quando os micro-organismos aderem a um material, estes modificam as condições na interface sólido/solução, intensificando o processo corrosivo. A nova interface material/solução é denominada de interface bioeletroquímica, já que seu comportamento depende tanto das variáveis eletroquímicas (que controlam a corrosão) quanto das biológicas (que condicionam o biofilme) (3).

O aço carbono tem sido o material mais empregado mundialmente nos mais variados seguimentos industriais devido ao seu baixo custo e propriedades mecânicas (4; 3; 2 e 5). Contudo, apresenta certas limitações, a principal delas sendo a baixa resistência à corrosão (6). Quando o aço carbono é exposto à água, particularmente água do mar, a presença e a atividade dos micro-organismos podem causar corrosão por pite, abertura de fendas em estruturas metálicas, surgimento de células de aeração diferencial, além da corrosão galvânica (4; 3; 2 e 5).

No entanto, em várias situações é possível proteger uma superfície metálica que eventualmente venha a sofrer biocorrosão através do emprego de revestimentos. No presente trabalho, um revestimento constituído por tinta à base de óxido de nióbio, foi aplicado ao aço ao carbono AISI 1020, através da técnica de pintura. O óxido de nióbio apresenta-se quimicamente inerte aos agentes corrosivos que provocam corrosões severas, normalmente presentes em refinarias (7).

Porém, poucas informações existem sobre a ação do óxido de nióbio como agente antimicrobiano e sua eficácia na aderência, colonização e biocorrosão. Portanto, dentro desta perspectiva, o presente trabalho teve como objetivo geral avaliar o efeito do óxido de nióbio quando aplicado na superfície de aço carbono AISI 1020, exposto à água do mar, na prevenção à colonização e à biocorrosão.

Materiais e Métodos

Corpos-de-prova

Para a realização deste trabalho, foram utilizados corpos-de-prova (CPS) de aço carbono AISI 1020. Estes CPS apresentaram formatos e dimensões diferenciados dependendo da finalidade do ensaio, conforme descrito a seguir:

- **Perda de massa e monitoramento microbiológico:** foram usados corpos-de-prova retangulares de dimensões 4,0 cm x 1,0 cm x 0,3 cm e furo de 0,2 cm de diâmetro, perfazendo uma área total de aproximadamente 8,0 cm², considerando as duas faces do CP. Estes corpos-de-prova foram lixados com lixa 600, desengordurados por imersão em acetona e, em seguida, secos com jatos de ar quente. Os CPS foram mantidos em dessecador até o momento

de uso, quando foram pesados ao décimo de miligrama. Também foram utilizados CPS, com as mesmas especificações, previamente revestidos com tinta a base de nióbio.

- **Ensaios eletroquímicos** – foram usados CPS com área média de $1,5 \text{ cm}^2$, soldados a um fio de cobre de modo a efetuar as conexões elétricas. Para a realização destes ensaios, os CPS foram previamente embutidos em resina epóxi para que apenas uma de suas faces ficasse exposta. Antes do uso, os cupons foram lixados com lixas 100 e 600, desengordurados por imersão em acetona e secos com jatos de ar quente.

Revestimento

Neste trabalho foi avaliado o emprego de revestimento epóxi à base de óxido de nióbio para proteção de aço carbono contra a CIM. Para tanto, foi preparado um revestimento bi-componente constituído de:

- Componente A: Tinta com pigmento de óxido de nióbio (produto fluido de cor branca de densidade $1,57 \text{ g/cm}^3$);
- Componente B: Resina epóxi (produto fluido de cor marrom com $0,97 \text{ g/cm}^3$ de densidade).

Fluido do processo

Para a realização dos ensaios foi coletada água do mar, da Baía de Guanabara. A água foi utilizada tanto *in natura* como previamente esterilizada. Para esterilização, a água foi primeiramente filtrada em papel de filtro Whatman, de forma a remover as partículas em suspensão e, a seguir, foi autoclavada à temperatura de 121°C (1 atm) por 20 minutos. Antes do seu uso, foram feitos testes de esterilidade através da inoculação de alíquotas em caldo nutriente, Postgate E modificado, meio fluido ao tioglicolato (Difco 256) e citrato férrico amoniaco verde, para a detecção de bactérias aeróbicas, redutoras de sulfato e anaeróbicas, bactérias precipitantes de ferro respectivamente. Para os ensaios de perda de massa e monitoramento microbiológico, a água foi coletada a cada experimento, enquanto que para os ensaios eletroquímicos, a água foi proveniente de uma única coleta, que foi armazenada em geladeira ($4 - 5^\circ\text{C}$).

O Sistema

Para montagem do sistema, os corpos-de-prova foram inseridos (fixados à tampa com fios de nylon) no interior de uma cuba com 1L de capacidade e 800mL de água do mar, constantemente e suavemente agitada através de bastão magnético, com o intuito de manter as células planctônicas em suspensão e assim favorecer a colonização dos corpos-de-prova. A figura 1 apresenta o sistema montado em diferentes ângulos. Como pode ser visualizado na figura 1a, algumas aberturas foram vedadas com algodão cardado (hidrófobo) a fim de permitir a entrada de ar no sistema e, ao mesmo tempo, evitar contaminação durante o período total de ensaio. A cuba foi mantida à temperatura de 25°C , em sala refrigerada.



Figura 1: Sistema utilizado no monitoramento da formação de biofilme e biocorrosão [vista superior (a); e vista frontal, apresentando CPS sem revestimento (b) e com revestimento (c)].

Avaliação da toxicidade dos componentes do revestimento

Este teste foi feito no intuito de avaliar a toxicidade dos componentes do revestimento (tinta, resina e óxido de nióbio) sobre populações de bactérias planctônicas consideradas importantes na biocorrosão. Os ensaios foram realizados tanto para micro-organismos aeróbios quanto anaeróbios. Para tanto, os cultivos foram incubados em frascos tipo de penicilina de 10 mL de capacidade e em tubo de ensaios, de modo a estabelecer condição de anaerobiose e aerobiose, respectivamente.

Para o teste, em cada frasco/tubo estéril primeiramente foi adicionado o produto – tinta (1 mL), resina (1 mL) – seguida da adição de 1mL de uma das suspensões celulares (BRS, bactérias anaeróbias, bactérias aeróbias e ferrobactérias), contendo 10^6 NMP/mL, obtidas a partir de cultivos sucessivos em meios específicos. Após 15, 30 e 60 minutos de contato, foram adicionados 9 mL do meio de cultura específico para a população de bactéria em teste. Os frascos/tubos foram incubados de acordo com as exigências de cada população, quando foram observados para avaliação do crescimento. Nos casos em que não foi detectado crescimento, alíquotas foram semeadas em novos meio de cultura de mesma composição, sem adição de tinta, resina ou óxido de nióbio, a fim de determinar o efeito bacteriostático. A Tabela 1 apresenta as condições experimentais dos três testes realizados para cada um dos grupos microbianos avaliados, para os três tempos de contato.

Tabela 1 – Condições dos testes de toxicidade

Ensaio	Tinta (mL)	Resina (mL)	Nb ₂ O ₅ (g)	Meio de Cultura* (mL)
1	1	-	-	9
2	-	1	-	9
3	-	-	1	9

* Meios de cultura: meio Postgate E; meio fluido ao tioglicolato; meio líquido citrato férrico amoniacal verde; caldo nutriente; Volume do inóculo: 1 mL (10⁶ NMP/mL)

Para o óxido de nióbio, em face da insolubilidade em água, o teste foi feito com o produto (1 g) previamente homogeneizado no meio de cultura (9 mL), sendo somente após adicionado o inóculo. Portanto, para este produto, não foi possível analisar diferentes tempos de contato.

Análises Eletroquímicas

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com eletrodos de trabalho (aço carbono) com área exposta de 1,5cm². Um fio de platina foi utilizado como contra eletrodo e eletrodo de calomelano como eletrodo de referencia. Nos teste de polarização foram levantadas tanto curvas anódicas quanto catódicas com o auxílio do equipamento Autolab PGSTAT 30, em seu modulo GPES (General Purpose System Software) versão 4.9, com velocidade de Varredura de 20mV/min, em meio ligeiramente agitado com auxílio de bastão magnético. As curvas foram levantadas para corpos-de-prova imersos em água do mar (com adição de caldo nutriente ao 14º dia), tanto para meio estéril quanto *in natura*, nos tempos 0, 15 e 28 dias. As medições foram feitas para aço carbono sem revestimento, sendo usado um corpo-de-prova para cada uma das medidas.

O potencial a circuito aberto dos corpos-de-prova foi medido com o auxílio de um multímetro portátil (Minipa Et 20 33), sendo as medidas feitas em intervalos de 24 horas durante 35 dias, para que fosse possível notar variações pertinentes à formação dos biofilmes e de depósitos abióticos (óxidos metálicos). Para cada tempo, o comportamento do potencial medido representa à média das determinações feitas com 3 corpos-de-prova.

Análises Analíticas

Após cada período de exposição (7, 14, 21, 28 e 35 dias) na água do mar, os cupons foram removidos assepticamente e tratados conforme descrito por de França & Lutterbach (8) para quantificação dos micro-organismos nos biofilmes formados.

As determinações quantitativas dos diferentes grupos de bactérias foram feitos através da técnica convencional de Microbiologia, isto é, do cultivo em meios apropriados. As análises microbiológicas foram realizadas para micro-organismos sésseis e planctônicos, pela técnica do Número Mais Provável (NMP) (11). As bactérias heterotróficas aeróbias, bactérias precipitantes de ferro, bactérias heterotróficas anaeróbias e bactérias redutoras de sulfato (BRS) foram realizadas utilizando caldo nutriente (Merk No 5443, Germany), meio citrato férrico amoniacal (9), meio fluido ao tioglicolato (Merk No 8191, Germany) e meio Postgate E modificado (10), respectivamente.

Após os ensaios, os corpos-de-prova foram cuidadosamente raspados com o auxílio de uma espátula, para remover os depósitos bióticos e abióticos neles presentes. A perda de massa de cada corpo-de-prova foi determinada através da construção de curva de decapagem em solução de Cark (preparada com 1 L de HCl concentrado, 20 g de Sb_2O_3 e 50 g de $SnCl_2$), sendo determinado o seu valor médio. O valor correspondente à diferença das massas para cada corpo-de-prova, antes e após os ensaios, dividido pelo valor referente à área total do corpo-de-prova representa a massa perdida num dado intervalo de tempo. A taxa de corrosão foi calculada a partir dos resultados de perda de massa, de acordo com a 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 intuito de avaliar a taxa de corrosão do aço carbono durante o ensaio de perda de massa, foi adotada a Norma NACE RP-07-75 (12) que define a intensidade do processo corrosivo.

As análises de densidade e profundidade de pites foram feitas nos corpos-de-prova, após raspagem para remoção dos biofilmes. Para tanto foi utilizado um microscópio digital, ALICONA, InfiniteFocus, em aumento de 100X, sob condições adequadas de iluminação incidente. A densidade de pites foi calculada a partir da relação número total de pites, visualizados em ambas as faces do corpo-de-prova, pela área total expressa em metros quadrados. A profundidade dos pites foi determinada também com o auxílio do estereoscópio, em aumento de 100x, utilizando programa que correlaciona a diferença entre as leituras de foco do ajuste fino da superfície do metal e da base do pite. A visualização de pites na superfície dos corpos-de-prova foi também feita através de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) – marca FEI Company, Modelo Quanta 200.

Resultados e discussão

A Tabela 2 apresenta os resultados dos testes de toxicidade para bactérias heterotróficas na fase planctônicas, cultivadas em condição de aerobiose (BHA) e anaerobiose (BHAn), bactérias precipitantes do ferro (BPF) e bactérias redutoras de sulfato (BRS), para os principais constituintes do revestimento em três tempos de contato. Os componentes do revestimento apresentaram efeitos antimicrobianos diferenciados conforme a população microbiana e o tempo de contato.

Tabela 2 – Efeito tóxico dos componentes do revestimento sobre diferentes grupos bacterianos

Componentes	Tempo de contato (min.)	BHA	BHAn	BRS	BPF
Tinta	15	+++	+++	+++	***
	30	---	+++	---	***
	60	---	+++	---	***
Resina	15	---	+++	---	---
	30	---	+++	---	---
	60	---	+++	---	---
Óxido de Nióbio	-	---	+++	+-	***

BHA – Bactérias heterotróficas aeróbias; BHAn – Bactérias heterotróficas anaeróbias; BRS – Bactérias redutoras de sulfato; BPF – bactérias precipitantes de ferro; (+)- crescimento positivo e (-) não houve crescimento; * - dados não confiáveis.

As bactérias heterotróficas anaeróbias foram às únicas a apresentar resistência para todos os produtos testados em diferentes tempos de contato. Por outro lado as BRS, também anaeróbias, foram inativadas quer pela resina, quer pela tinta, embora neste último caso tenham apresentado crescimento quando expostas ao produto por menos tempo. Comportamento similar às BRS foi constatado para as bactérias heterotróficas cultivadas em condição de aerobiose.

A resina também teve efeito tóxico sobre as ferrobactérias, ainda que, *a priori*, tenha sido observado o crescimento deste grupo microbiano na tinta, nos três tempos de contato. No entanto, estes resultados não foram considerados, uma vez que não houve miscibilidade da tinta no meio de cultura. Da mesma forma, os dados referentes à toxicidade do óxido de nióbio sobre as distintas populações microbianas não foram contabilizados, pois, como no caso da tinta, a insolubilidade do óxido de nióbio em água não permitiu que as células presentes no meio ficassem igualmente expostas ao produto.

Na Figura 2 são apresentadas as concentrações das células planctônicas expressas em NMP/mL, nos sistemas contendo os corpos-de-prova (sem e com revestimento) imersos em água do mar *in natura* ao longo do tempo por 35 dias. Os valores plotados correspondem aos valores médios das análises microbiológicas realizadas em duplicata, para todos os ensaios executados. Na água do mar proveniente da Baía de Guanabara, foi detectado elevado número de células microbianas cultiváveis, evidenciando-se a presença de bactérias heterotróficas aeróbias (BHA), bactérias heterotróficas anaeróbias (BHAn), bactérias precipitantes de ferro (BPF) e bactérias redutoras de sulfato (BRS), com predominância das primeiras.

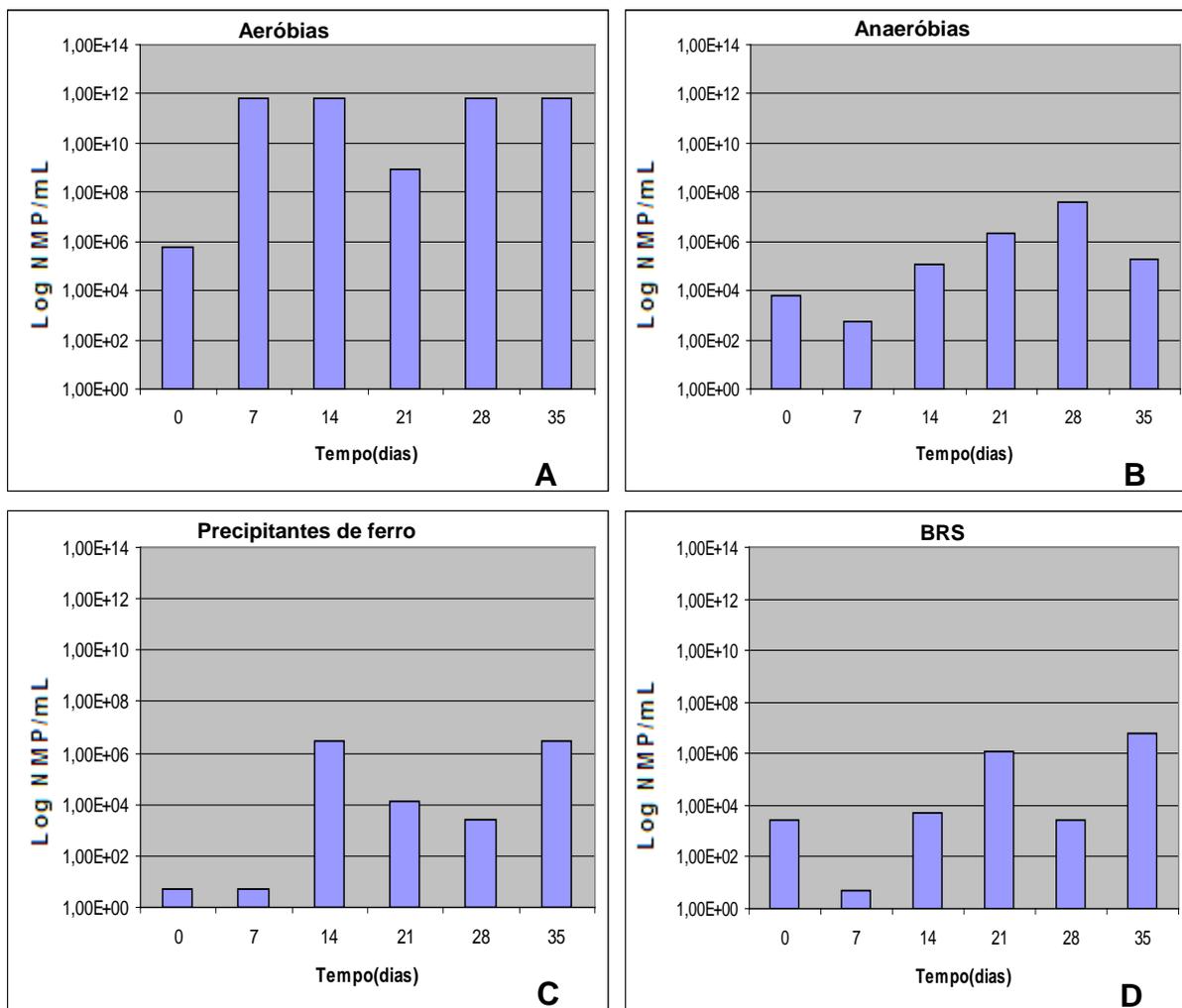


Figura 2: Monitoramento de diferentes populações de bactérias na fase planctônica de sistema experimental contendo água do mar, onde foram inseridos corpos-de-prova de aço carbono.

Os perfis de evolução dos grupos bacterianos ao longo dos 35 dias, embora distintos, demonstram que as condições ambientais foram suficientes para garantir seu metabolismo (Figura 2). As bactérias heterotróficas aeróbias apresentaram o maior crescimento, atingido 10^{11} NMP/mL já no sétimo dia (Figura 2 A). Esta ordem de grandeza se manteve praticamente constante durante todo o período monitorado. No caso das bactérias precipitantes de ferro é evidenciado um perfil bem diferente, com oscilações durante todo o período (Figura 2 C). Este comportamento pode ser explicado pela necessidade de ferro, fonte de energia para BPF, que vai sendo disponibilizado aos poucos à medida que o processo corrosivo avança.

Além disso, a deposição dos produtos de corrosão, ao recobrir a superfície dos metais, diminui a disponibilidade de oxigênio e do íon ferroso para as células microbianas, limitando sua atividade metabólica. Por outro lado, o arraste de depósitos bióticos e abióticos pelo fluxo aquoso expõe novamente a superfície do metal ao ataque corrosivo. Para as bactérias anaeróbias - BHA e BRS - pode-se evidenciar um aumento gradativo no decorrer do tempo, atingindo valores máximos de 10^7 NMP/mL ao 28º dia e 10^6 NMP/mL em 35 dias, respectivamente (Figuras 2 B e D).

A Figura 3 (A-D) foram plotados os resultados referentes ao monitoramento de microorganismos sésseis (BHA, BHAn, BPF e BRS) em corpos-de-prova de aço carbono sem revestimentos expostos à água da Baía de Guanabara, por um período de 35 dias. Analisando a figura, é possível evidenciar ao sétimo dia, a presença de todas as espécies monitoradas na fase sésil. Este resultado confirma que o sistema apresentava as condições nutricionais e físicas favoráveis à atividade das bactérias produtoras de EPS e que, uma vez formado o biofilme, foram estabelecidas as condições necessárias para o desenvolvimento das espécies anaeróbias.

No sétimo dia, observa-se predominância de bactérias heterotróficas aeróbias nos biofilmes formados sobre as superfícies do aço carbono. Neste tempo, as BRS estavam em menor número o que corrobora com a capacidade dessas espécies de sobreviver na presença de oxigênio, mas depender de ser estabelecida uma condição de anaerobiose para seu desenvolvimento, além do seu crescimento ser mais lento.

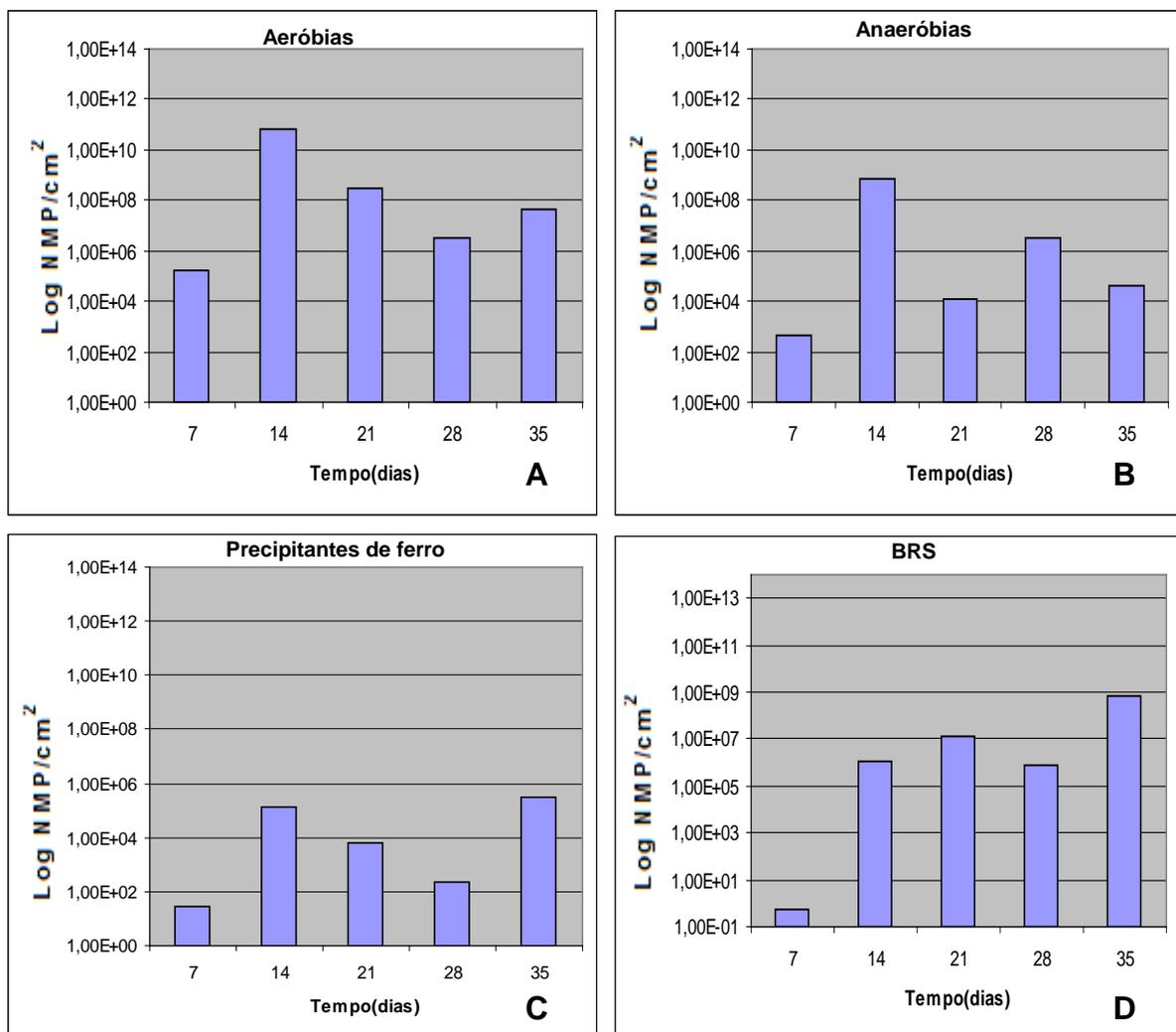


Figura 3: Variação das populações de bactérias sésseis em biofilmes formados sobre superfícies de aço carbono em água do mar.

No presente estudo, as BRS foram beneficiadas com o aumento da espessura do biofilme atingindo seu valor máximo ao final do experimento. Note-se que aos 35 dias, as BRS estavam em maior número no biofilme, seguidas das bactérias heterotróficas aeróbias, cuja concentração foi uma ordem de grandeza inferior.

A concentração máxima de BRS sésseis de $7,04 \times 10^8$ NMP/cm² está em consonância com os valores referendados na literatura para biofilmes maduros (10^3 a 10^5 NMP/cm²) formados sobre cupons de aço carbono expostos à água do mar, contendo altos teores de matéria orgânica e células microbianas (13; 14 e 15). Nestes trabalhos, a quantidade de BRS na fase planctônica também era baixa, variando entre 10^2 e 10^3 NMP/mL.

Nos biofilmes, após o décimo quarto dia, observa-se o decaimento do número de bactérias heterotróficas cultivadas em aerobiose, embora, ao final do experimento, sua concentração fosse ainda superior, em duas ordens de grandeza, ao determinado no sétimo dia. Já as bactérias precipitantes de ferro apresentaram um perfil diferenciado, mas similar ao observado para as células na fase planctônica. Conforme justificativa já apresentada, os decréscimos de concentração das células sésseis podem ser consequência da remoção parcial do biofilme pelo fluido em circulação, em função do espessamento do biofilme. O mesmo comentário pode ser usado para explicar o comportamento das bactérias heterotróficas cultivadas em anaerobiose.

Comparativamente ao evidenciado para o aço carbono nos experimentos sem revestimento, a colonização do aço carbono revestido com tinta a base de óxido de nióbio foi mais rápida (Figura 4, A a D). Analisando as figuras 3 e 4, observa-se que os perfis de evolução das bactérias estudadas, com algumas exceções, são parecidos. Porém, houve uma tendência maior da comunidade microbiana de colonizar e se desenvolver sobre as superfícies quando recobertas por tinta a base óxido de nióbio.

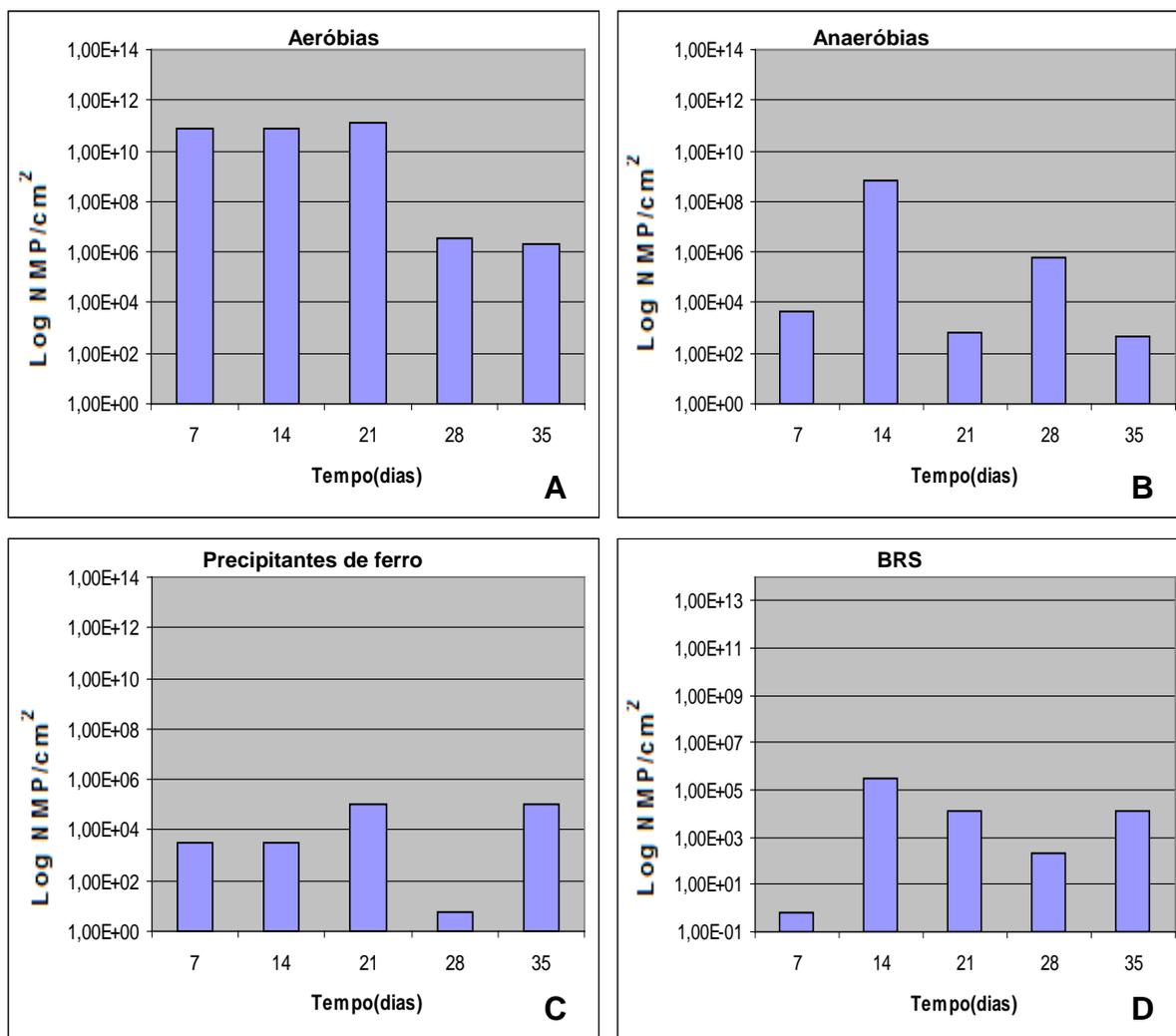


Figura 4: Variação das populações de bactérias em biofilmes formados sobre superfícies de aço carbono com revestimento à base de óxido nióbio, em água do mar.

A exceção das BRS, que apresentaram as mesmas concentrações celulares na fase séssil, independentemente do metal estar ou não protegido, os números correspondentes aos demais grupos de bactérias foram superiores de 1, 2 e 5 ordens de grandeza para BHAn, BPF e BHA, respectivamente, no aço revestido com tinta à base de óxido de nióbio. Isto pode estar relacionado ao aumento da produção de EPS. Segundo alguns autores a produção de EPS é mais intensa quando os micro-organismos estão em contato com substâncias agressivas, por exemplo, ao aderir a superfícies de ligas metálicas que apresentem metais tóxicos. O EPS por ser negativamente carregado se complexa a íons metálicos, tais como Pb, Ni, Cd, mitigando a ação tóxica destes elementos (11 e 16).

Analogamente ao observado para os corpos-de-prova não revestidos (Figura 3), os perfis microbiológicos dos corpos-de-prova revestidos foram distintos entre si (Figura 4). No caso das BHA, a concentração se manteve constante por 21 dias, quando decaiu em 4 ordens de grandeza, seu número se mantendo inalterado em $3,23 \times 10^6$ NMP/cm² (Figura 4A). Valor semelhante foi detectado ao final do período para BHA sésseis em aço carbono sem revestimento (Figura 3A).

No decorrer do tempo, houve variação das concentrações de BPF e BHA n sésseis (Figuras 4 B e C), conforme também observado para o aço carbono sem proteção (Figuras 3 B e C). A queda do número de micro-organismos sésseis pode estar relacionada ao desprendimento celular e/ou a remoção do biofilme pelo fluido. Esta hipótese é endossada pelos dados levantados durante o monitoramento microbiológico na fase planctônica. Note-se que, em geral, quando há aumento das populações na fase aquosa observa um decréscimo no biofilme.

No caso das BRS, a concentração inicial muito baixa ($5,9 \times 10^1$ NMP/cm²) apresentou aumento atingindo o valor máximo de 10^5 NMP/cm² no 14º dia, e entre 10^2 e 10^4 NMP/cm² no restante do tempo. Logo, em comparação com o biofilme formado diretamente sobre o aço carbono, o desenvolvimento das BRS no biofilme formado sobre o revestimento foi menor 5 ordens de grandeza.

Logo, o presente trabalho demonstra a capacidade das espécies bacterianas em aderir ao revestimento (óxido de nióbio) e colonizá-lo. Também comprova o efeito inibitório do óxido de nióbio para BRS sésseis, conforme constatado para este grupo microbiano na fase planctônica (Tabela 02). Além disso, ratifica a resistência das bactérias heterotróficas anaeróbias ao óxido de nióbio. Por fim, pôde-se evidenciar que apesar da susceptibilidade das BHA planctônicas ao óxido de nióbio, a presença deste elemento não foi impeditiva para colonização do aço carbono revestido, ao contrário, favoreceu o seu desenvolvimento no biofilme.

A seguir são apresentados os resultados correspondentes às perdas de massa, expressos em valores médios, para corpos-de-prova de aço carbono AISI 1020, sem e com revestimento à base de óxido de nióbio, durante exposição em água do mar (*in natura* e estéril), ao longo de 35 dias (Figura 5). Segundo Gentil (5), a determinação da perda de massa de corpos-de-prova metálicos permite avaliar a extensão da deterioração.

Observa-se maior perda de massa quando os corpos de provas de aço carbono (revestido e não revestidos) foram imersos em água do mar *in natura*. Como as perdas de massa foram diferenciadas para água do mar quer estéril quer *in natura*, a corrosão mais intensa pode ser atribuída especificamente à formação de biofilmes e à atividade dos micro-organismos neles presentes, por vários mecanismos como, por exemplo, pela geração de agentes corrosivos (ácidos orgânicos e inorgânicos) e por mecanismos de aeração diferencial.

Em todas as condições testadas, há uma tendência crescente e linear de perda de massa, ou seja, quanto maior o tempo de exposição, maior a degradação do material metálico. Contudo, o recobrimento da superfície metálica com a tinta contendo o pigmento de óxido de nióbio reduziu o processo corrosivo, mesmo quando houve a formação de biofilme (água do mar *in natura*).

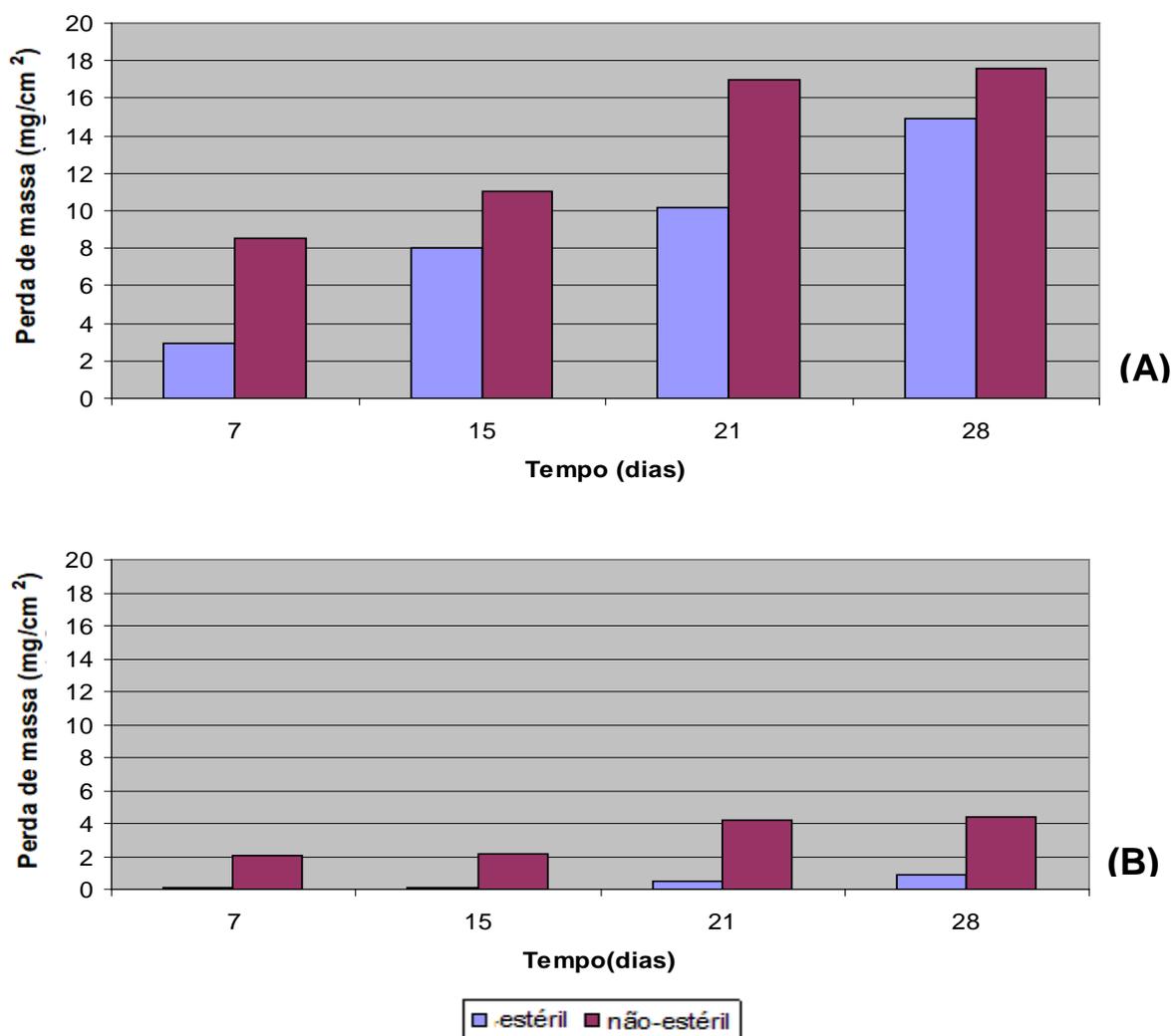


Figura 5: Variação da perda de massa para corpos-de-prova de aço carbono, sem (A) e com revestimento (B), durante exposição em água do mar *in natura* e estéril.

A partir dos dados de perda de massa dos corpos-de-prova não revestidos foram calculadas as respectivas taxas de corrosão (Tabela 3). Verifica-se que em todos os intervalos de tempos analisados temos baixas e moderadas taxa de corrosão. A água do mar foi agressiva ao metal em estudo, provocando corrosão uniforme. No caso da água do mar não estéril, obteve-se uma taxa de corrosão maior do que o observado na água do mar estéril.

Ao final de 28 dias, têm-se menores taxa de corrosão. O metal quando começa a sofrer corrosão, tende a formar uma camada de óxido que pode agir como uma barreira entre a superfície metálica e o meio corrosivo, o que poderá dificultar o processo de corrosão. No caso da água do mar com a presença dos grupos bacterianos, além do produto de corrosão tem-se a formação de um biofilme, o que ajudará a formar uma barreira entre a superfície do metal e a água do mar. No entanto, mediante os metabólicos originados da atividade bacteriana, isto pode gerar outro tipo de corrosão (localizada), que embora não haja grande perda de massa, compromete ainda mais as funções a que o metal se destina. Mediante a isto, podemos afirmar que a presença de várias espécies bacterianas sobre o aço ao carbono intensifica o processo corrosivo, colocando em risco a vida útil do metal.

Tabela 3 – Taxas de corrosão e classificação do processo corrosivo correspondente para os diferentes ensaios realizados

Água do mar estéril			Água do mar não-estéril	
Tempo (dias)	Taxa (mm/ano) (média de 2 amostras)	Classificação da corrosão de acordo com a Norma NACE RP-07-75	Taxa (mm/ano) (média de 2 amostras)	Classificação da corrosão de acordo com a Norma NACE RP-07-75
7	0,019	baixa	0,057	moderada
14	0,027	moderada	0,037	moderada
21	0,022	baixa	0,038	moderada
28	0,025	moderada	0,029	moderada

Na figura 6 são apresentadas às imagens feitas por MEV das superfícies de corpos-de-prova de aço carbono sem revestimento exposto à água do mar, *in natura* e estéril. Pela análise das imagens se observa que o metal, quando exposto à água do mar *in natura*, sofreu maior corrosão localizada (formação de pites) do que o corpo-de-prova que foi imerso em água estéril sendo tanto maior quanto o tempo de exposição no meio corrosivo. Portanto, apesar dos pites não representarem perda de massa significativa, a densidade de pites, evidenciada nas imagens, tem correlação com a presença de micro-organismos.

Entretanto, mesmo os corpos-de-prova do sistema com água do mar estéril, isto é, na ausência de micro-organismos, apresentaram pites, embora em área e em densidade bem menor do que os corpos-de-prova imersos em água do mar *in natura*.

Os pites são difíceis de serem previstos, mesmo em ensaios de laboratórios pois precisam de um longo período de iniciação, que pode levar meses e até anos antes de se tornarem visíveis. A seguir, os pites se propagam a uma taxa elevada devido às reações autocatalíticas que se processam no seu interior, pois o eletrólito do interior tende a ser mais concentrado que o eletrólito que circunda o metal. A formação de pites se caracteriza por corrosão localizada do material em áreas limitadas, mas, em geral, de considerável profundidade (5).

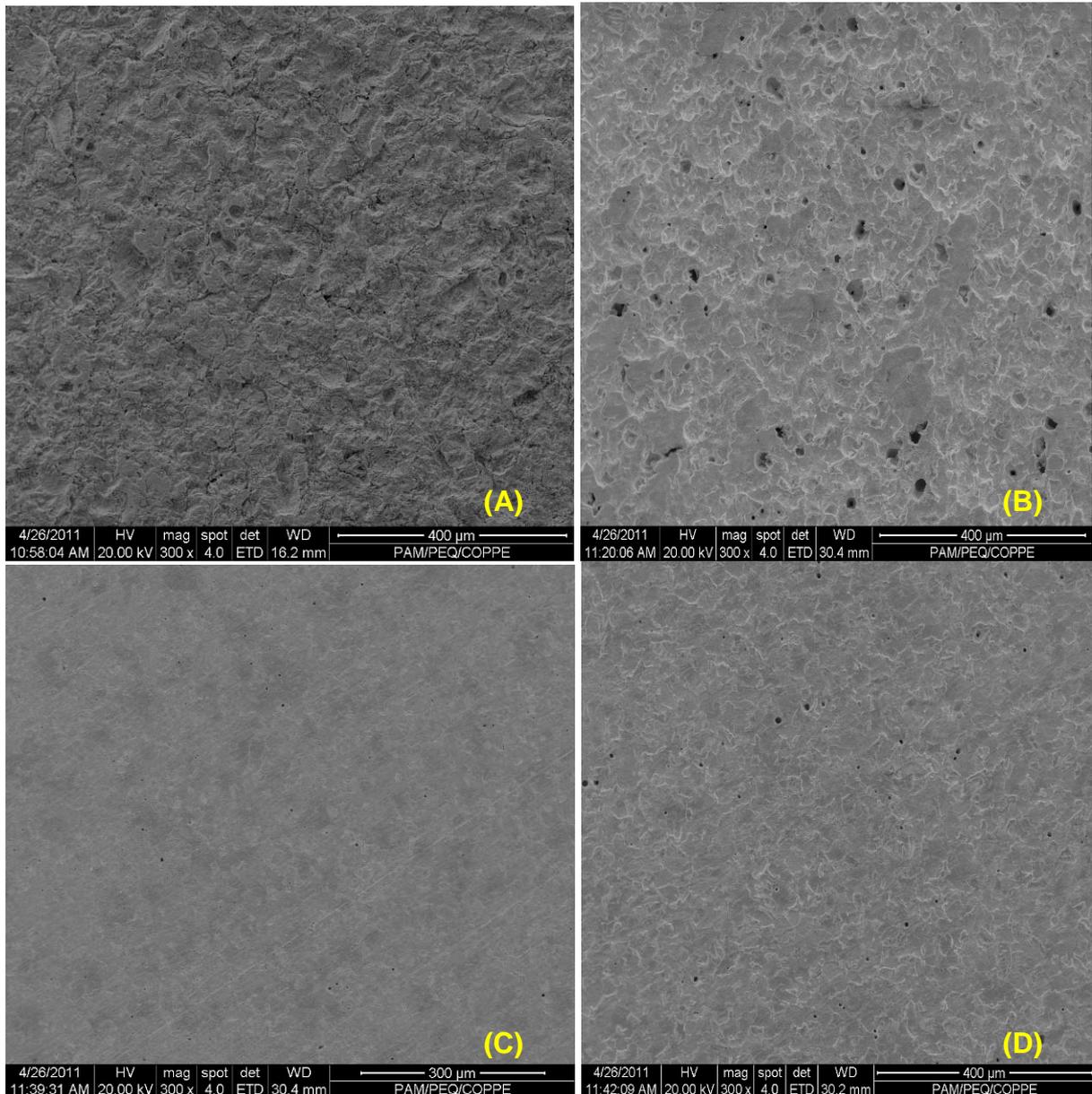


Figura 6: Imagens (MEV) das superfícies dos corpos-de-prova imersos em água do mar *in natura* (A e B) e água do mar estéril (C e D) por 7 e 28 dias, respectivamente (aumento de 400x).

A corrosão por pites depende de vários fatores, tais como potencial eletroquímico, quantidade de cloreto, temperatura, inclusões não metálicas, oxigênio dissolvido, transporte de massa, rugosidade superficial, dentre outros (3 e 17).

As imagens (MEV) dos cupons metálicos revestidos com a tinta a base de óxido de nióbio (Figura 7) também mostram ter havido algum tipo de ataque na superfície, o que corrobora os resultados de perda de massa (Figura 5). Tal comportamento pode ser explicado, pela presença de defeitos oriundos do processo de aplicação e secagem da tinta sobre a superfície metálica (imersão do corpo-de-prova em um recipiente contendo a tinta).

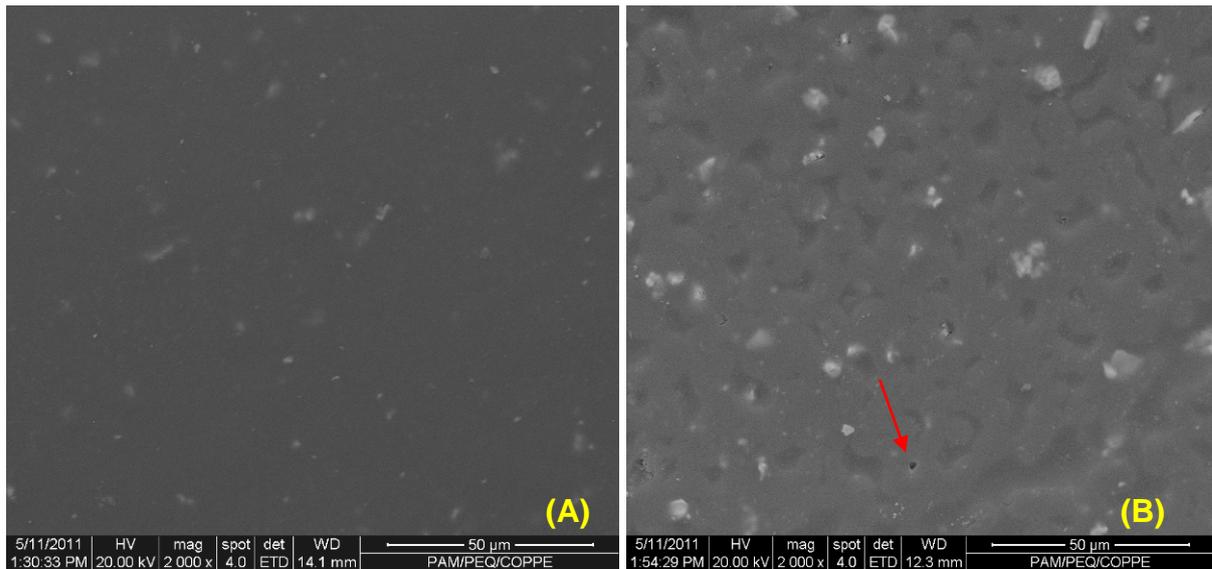


Figura 7: Imagens (MEV) das superfícies dos corpos-de-prova revestidos com tinta à base de óxido de nióbio após 28 dias de exposição em água do mar estéril (A) e *in natura* (B) (aumento de 2000x).

Nota-se que o número de áreas de corrosão localizada foi mais intenso na presença das comunidades bacterianas. Pode-se então concluir que maiores áreas de ataque e maiores densidades de pites estão relacionadas à presença de micro-organismos, mesmo quando o aço carbono, revestido com tinta à base de óxido de nióbio é exposto à água do mar.

As Figuras 8 e 9 mostram o ataque generalizado da superfície do aço carbono em água do mar *in natura* para tempos de 21 e 35 dias, respectivamente. O ataque é tão intenso que fica difícil observar a presença de pites. Só é possível avaliar a presença de pites e dimensionar a sua intensidade através da análise da imagem do corte transversal dos pites (Figuras 8C e 9C). Em ambos os sistemas, se evidencia corrosão uniforme sendo a formação de pites apenas observada decorridos 28 dias de imersão (Figura 6). Em menos tempo, foi somente detectada corrosão uniforme intensa, o que pode ser comprovado pela análise das perdas de massa (Figura 5).

Os ácidos produzidos por micro-organismos aceleram a corrosão dissolvendo óxidos (filme passivo) da superfície do metal e acelerando a velocidade de corrosão, inclusive, podendo induzir a formação de pites. Neste caso, a densidade de pites ao final do experimento foi de $8,90 \times 10^3$ pites/cm² ($\pm 1,53$).

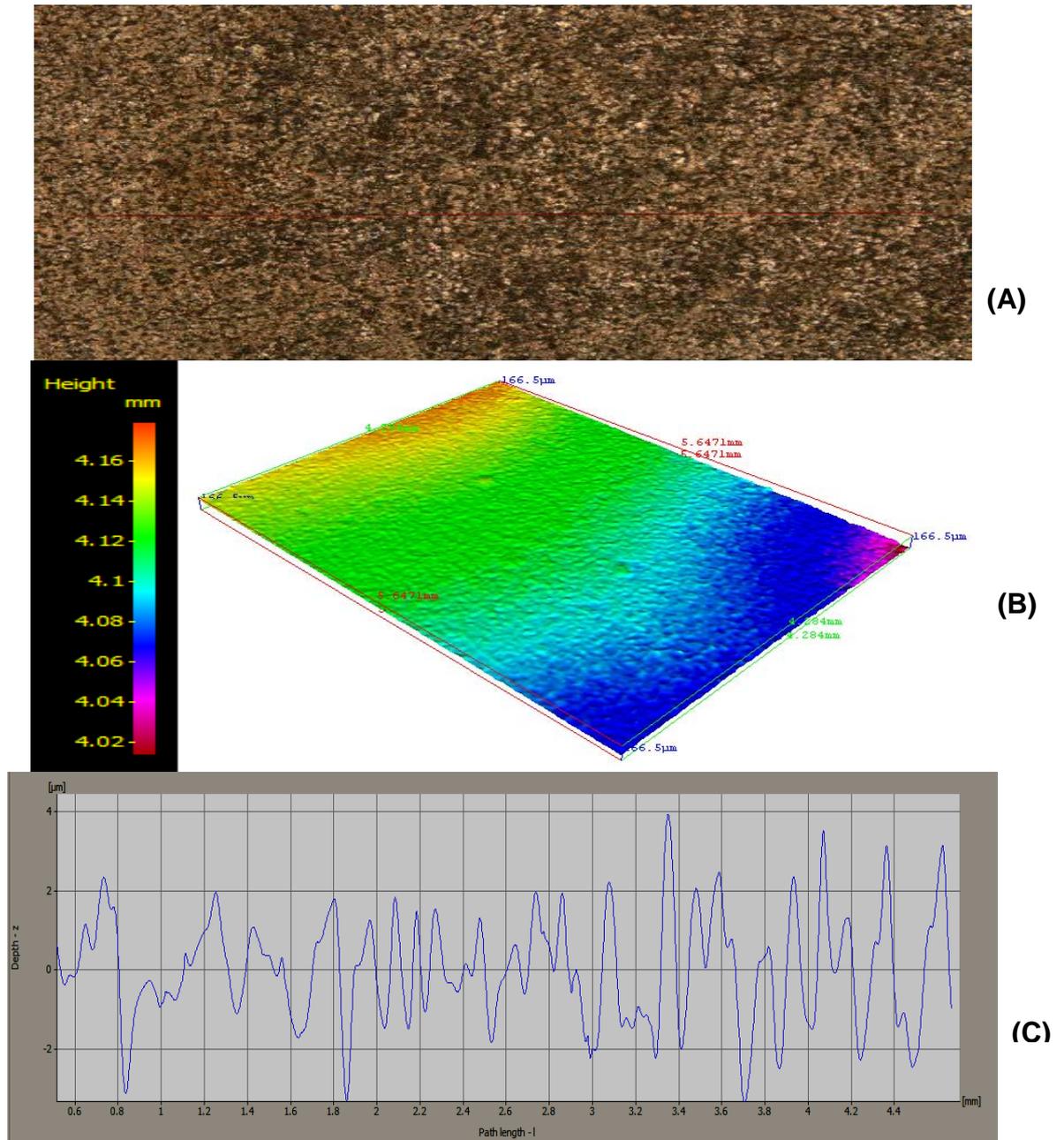


Figura 8: Imagens da superfície do corpo-de-prova de aço carbono em água do mar *in natura* no tempo de 21 dias (A - imagem localizada (100x), B - imagem colorida do ataque localizado, C - imagem representativa do corte transversal).

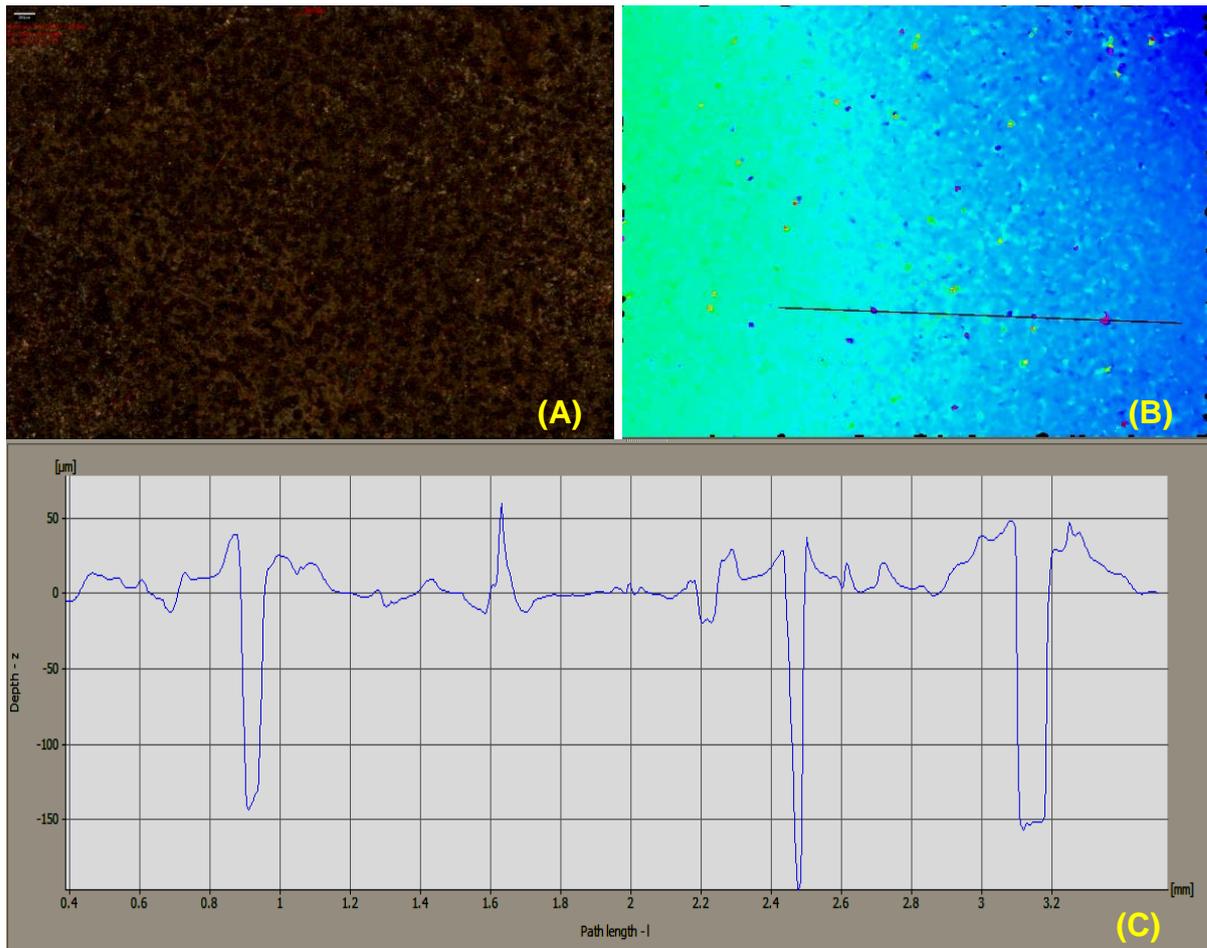
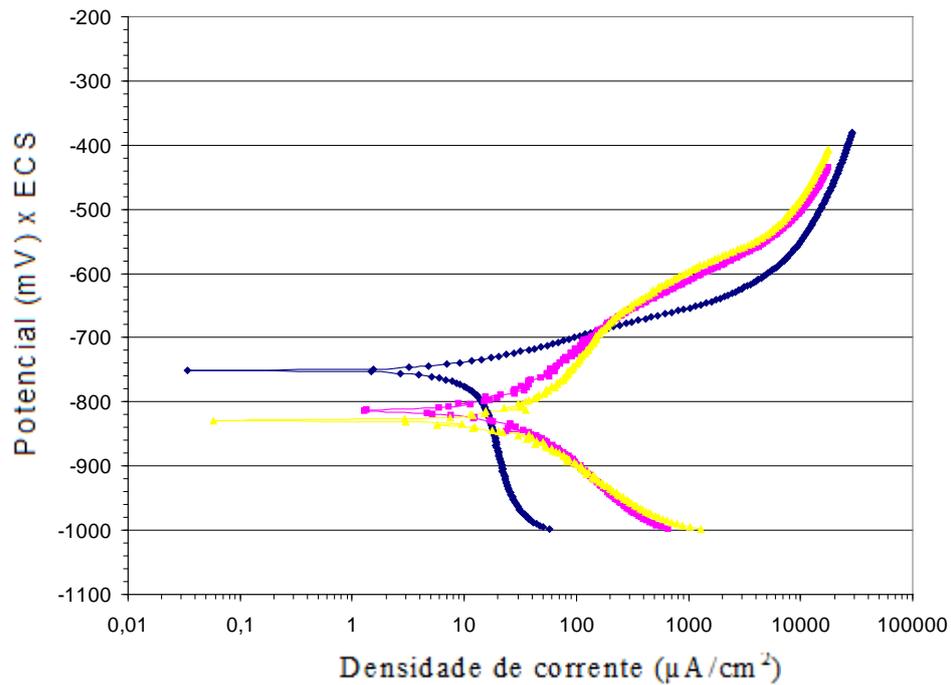


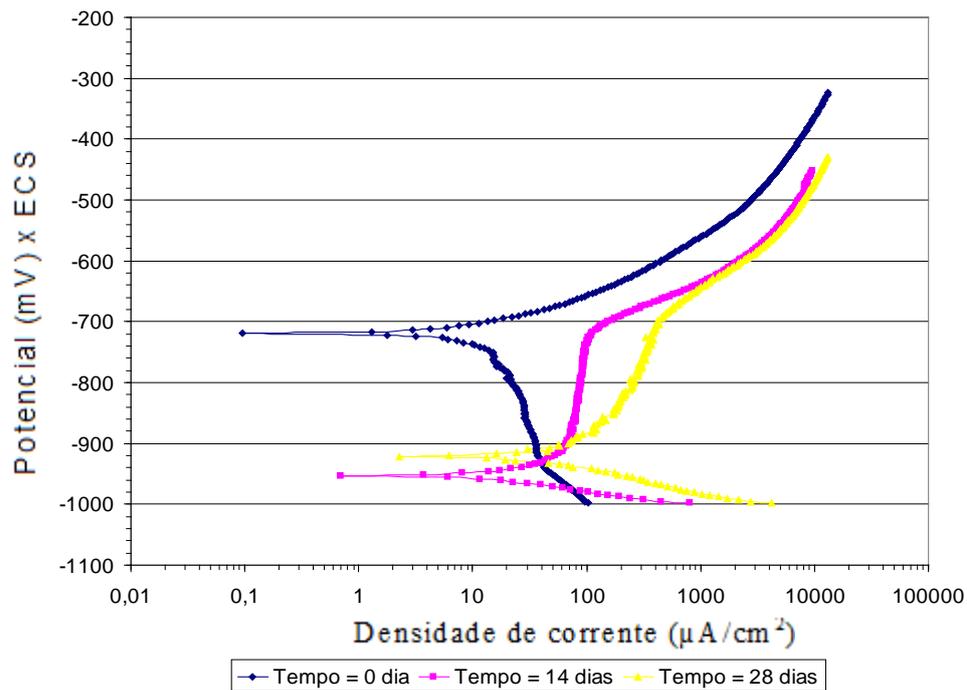
Figura 9: Imagem mostrando corrosão localizada no corpo-de-prova em água do mar *in natura* no tempo de 35 dias (A - imagem localizada (100x), B - imagem colorida do ataque localizado, C - imagem representativa do corte transversal do pites).

A Figura 10 mostra o comportamento de polarização do eletrodo de aço carbono imerso no sistema contendo água do mar – *in natura* e estéril – para tempos de 0, 14 e 28 dias. Quando a amostra foi colocada em condição estéril (Figura 10 A), observa-se que não houve modificação expressiva nas curvas de polarização em 14 e 28 dias, sendo pequenas as variações de densidade de corrente e potencial de corrosão.

Ao contrário, na presença de bactérias (água do mar *in natura*), houve mudanças significativas nos perfis das curvas de polarização, com mudanças no potencial de corrosão, para os corpos-de-prova em 0, 14 e 28 dias (Figura 10 B). Observa-se que, com o passar do tempo, ocorreu queda no potencial de corrosão do eletrodo e aumento das densidades de corrente. Isto também está relacionado com a presença de sulfeto de hidrogênio (H_2S) produzido pelas BRS, o qual pode estar promovendo o deslocamento do potencial a valores cada vez mais negativos. Ou seja, quanto maior a concentração do sulfeto (H_2S), maior será a dissolução do metal. Com isto, pode-se aferir que a presença do sulfeto também influencia na variação do potencial de corrosão.



(A)



(B)

Figura 10: Curva de polarização para os ensaios conduzidos com corpo-de-prova de aço carbono sem revestimento em água do mar (A) – estéril, (B) – *in natura*, em função do tempo.

As curvas de polarização mostram potenciais de corrosão muito baixos e curvas anódicas que caracterizam dissolução ativa do metal. No caso das curvas anódicas em água do mar *in natura* (Figura 10 B), verifica-se faixas onde não há crescimento de corrente – formando barreira mecânica forte de biofilme e produtos de corrosão.

Comparativamente, com o passar do tempo, o aço carbono na presença de bactérias apresentou um potencial de corrosão menor e uma maior densidade de corrente (Figura 10B). Isto indica que, o biofilme microbiano é capaz de influenciar tanto o potencial quanto a corrente de corrosão. Mediante isto, pode-se concluir que a condição mais agressiva ao aço carbono foi em água do mar não-estéril, haja vista que os micro-organismos comprometem a estrutura do material metálico.

A variação do potencial de corrosão do aço carbono AISI 1020 sem revestimento quando exposto a água do mar, com e sem micro-organismos, é mostrada na Figura 30.

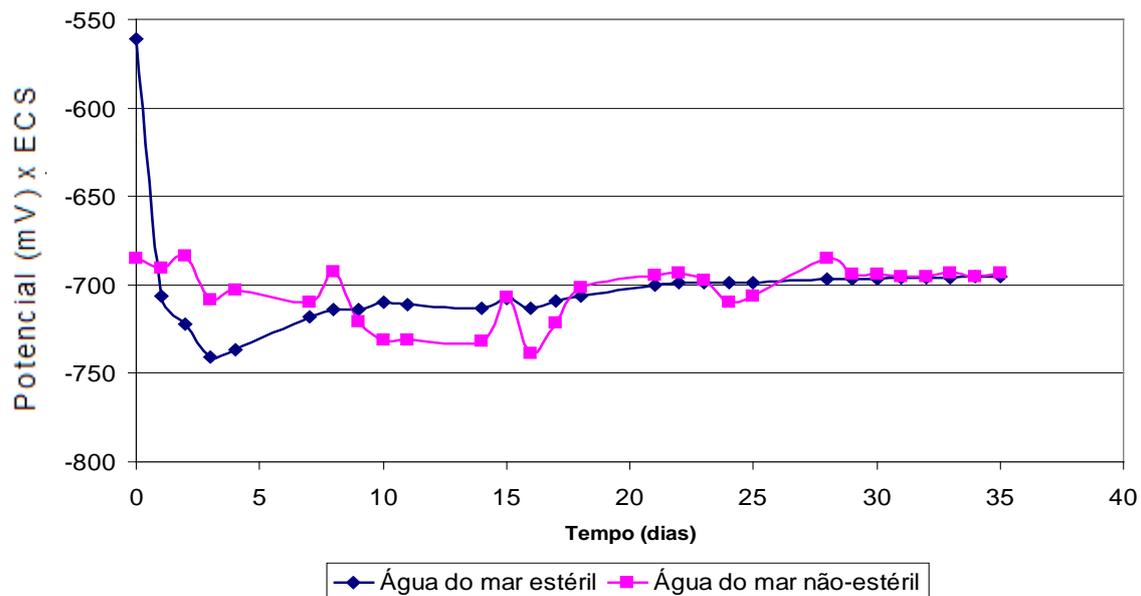


Figura 11: Medida de potencial em circuito aberto do aço carbono AISI 1020 em água do mar.

O potencial de corrosão dos eletrodos de aço carbono quando em água do mar estéril sofreu um decréscimo em torno dos primeiros 5 dias, possivelmente devido à presença do íon cloreto que pode atacar superfícies metálicas. Quando uma liga como o aço carbono é imersa em água do mar, o processo de corrosão inicia instantaneamente, com um processo de liberação de íons. Com a formação do óxido metálico, e cria-se uma barreira entre o eletrodo e a água do mar, promovendo a estabilização do potencial. Neste caso, a estabilização ocorreu no 29º dia, mantendo-se constante até o final do experimento.

Podemos ainda observar que entre o 10º e 15º dia houve maior variação do potencial do experimento *in natura*, provavelmente devido ao desprendimento parcial do biofilme presente na superfície do corpo-de-prova, conforme pode ser visualizado na figura 12.

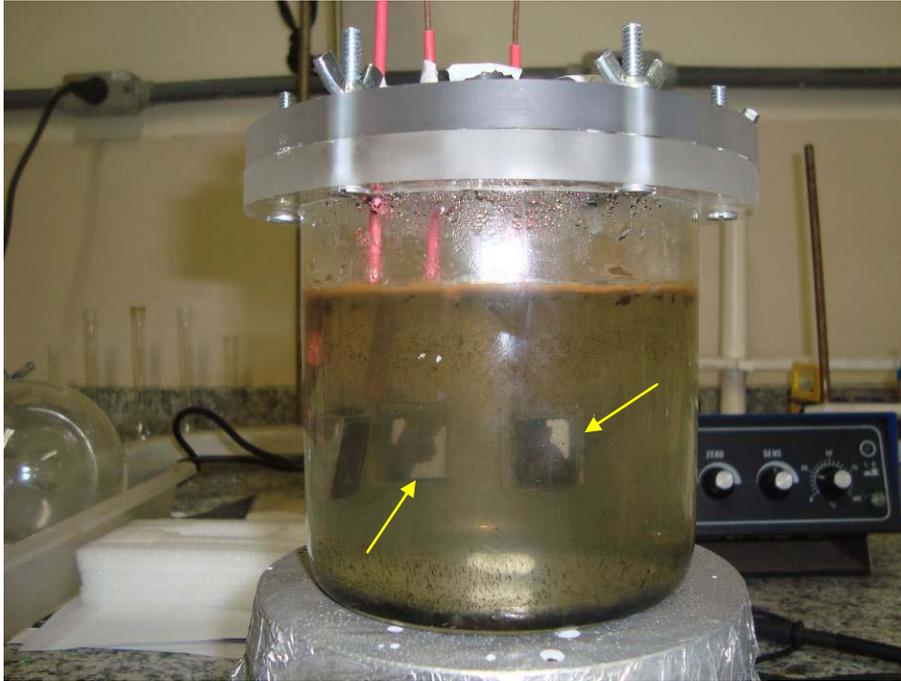


Figura 12: Sistema experimental empregado nos ensaios eletroquímicos. As setas indicam a ausência de biofilme sobre corpos-de-prova de aço carbono em função do seu desprendimento parcial.

Em seguida ocorreu a regeneração do biofilme, quando o potencial se voltou para o sentido positivo, mantendo-se constante do 29º ao 35º dia.

A Figura 13 mostra o comportamento do potencial do aço carbono, revestido com tinta a base de óxido de nióbio, quando imerso em água do mar, na presença e ausência de microorganismos. A variação do potencial foi similar independentemente do meio, haja visto que, a superfície metálica não estava em contato diretamente com a água do mar. A seguir, os potenciais dos corpos-de-prova, nas duas condições, se direcionam para o lado negativo do gráfico, mantendo poucas variações entre -600 e -700mV.

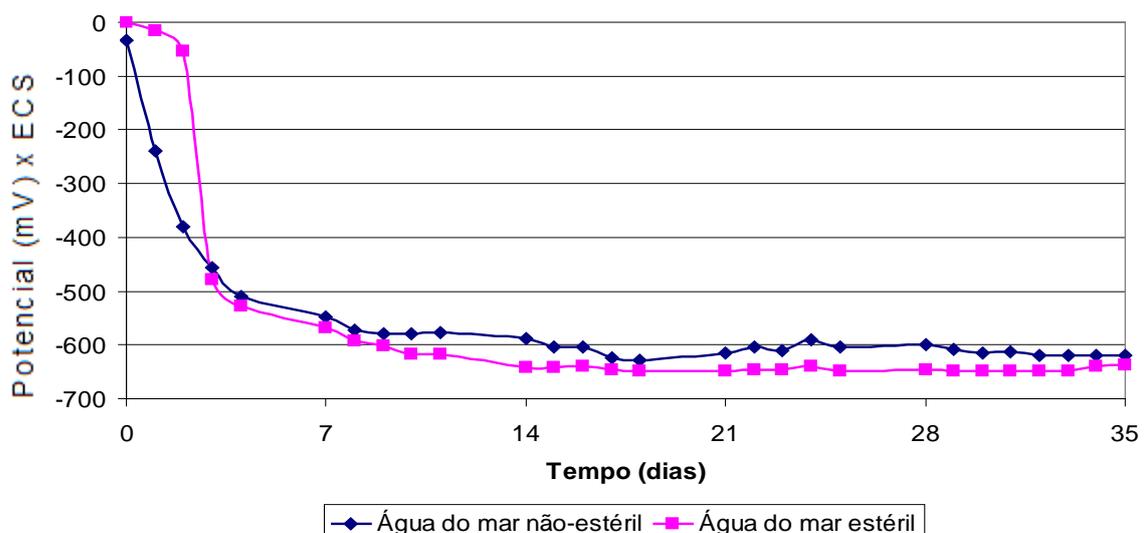


Figura 13: Medida de potencial em circuito aberto do aço carbono AISI 1020 com revestimento à base de óxido de nióbio em na água do mar.

É importante salientar também que os corpos-de-prova pintados expostos à água do mar não apresentaram nenhum tipo de empolamento ou enferrujamento visível, após o período de 35 dias de exposição, demonstrando a eficiência do revestimento sobre a superfície metálica, contribuindo deste modo para as poucas variações do potencial ao final do ensaio.

Também foi feito um ensaio eletroquímico com corpo-de-prova revestido e com defeito (risco), a fim de observar o seu comportamento em água do mar em condição biótica e abiótica (Figura 14). A falha no revestimento mostrou perfis dos potenciais diferentes daqueles vistos nos dos corpos-de-prova adequadamente revestidos (figura 13).

Para todos os corpos-de-prova observaram-se potenciais mais negativos, mostrando a evolução da interface metal/revestimento, e depois deslocando gradativamente para potenciais mais positivos. Verifica-se no gráfico que no decorrer do tempo, o potencial dos corpos-de-prova em condição biótica foi mais baixo (-774 mV) do que em condição abiótica (-634 mV). No entanto os potenciais de corrosão apresentaram perfis semelhantes independentemente da condição em que os corpos-de-prova foram dispostos. Os perfis do potencial mostrado no gráfico mostram ainda que devido ao defeito superficial, o revestimento permitiu a passagem de íons, água e oxigênio (além de micro-organismos), que atingem a superfície do metal e são detectados pela variação do potencial ao longo do tempo.

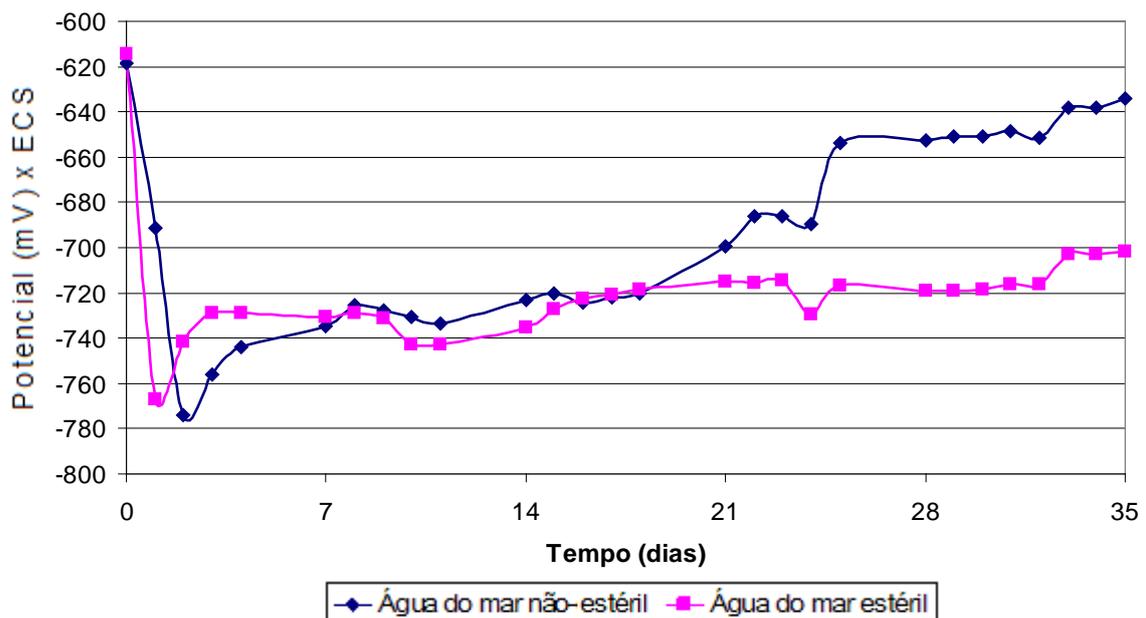


Figura 14: Medida de potencial em circuito aberto do aço carbono AISI 1020 com revestimento à base de óxido de nióbio, com defeito (risco), em água do mar.

A Figura 15 mostra os corpos-de-prova imersos nos diferentes meios após 35 dias. Observou-se que nos corpos-de-prova, após este período de tempo, houve indícios de corrosão na região do corte (risco) em baixo do revestimento. Com isto, observando a figura 15 C e D, verifica-se que no meio com presença de micro-organismo obteve-se corrosão com maior intensidade.

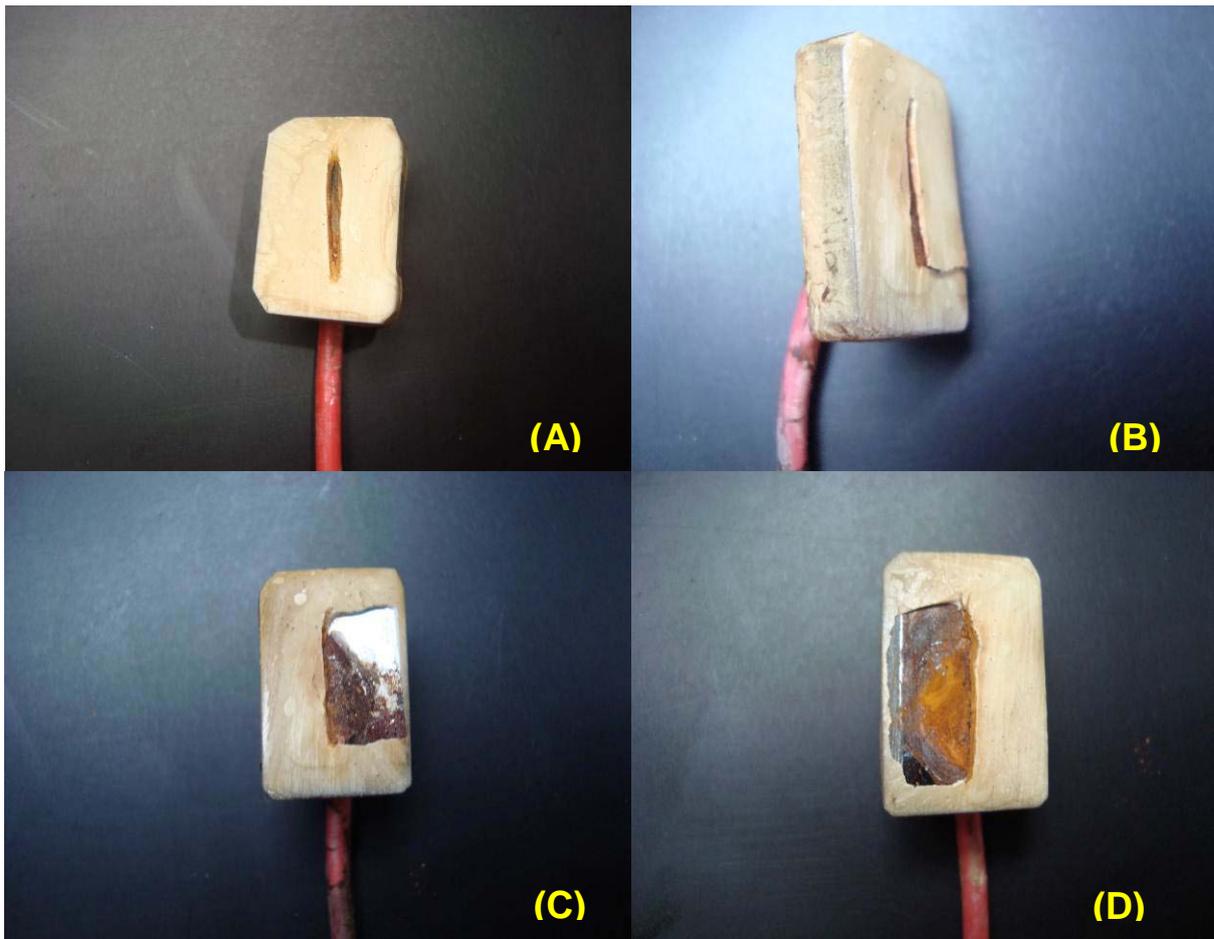


Figura 15: Aspecto do corpo-de-prova de aço carbono revestido com defeito ao final de 35 dias (A e C – meio estéril; B e D – meio não estéril).

Conclusões

Os resultados do presente trabalho permitem concluir que o óxido de nióbio e a resina epoxi, constituintes do revestimento empregado na proteção do aço carbono, apresentaram efeito tóxico sobre as populações planctônicas de bactérias heterotróficas aeróbias (BHA), bactérias redutoras de sulfato (BRS) e bactérias precipitantes de ferro (BPF), enquanto as bactérias heterotróficas anaeróbias (BHAn) não foram susceptíveis. Decorridos sete dias de exposição, os números de BHA, BHAn, BPF nos biofilmes formados sobre os CPs de aço carbono com revestimento foi maior (com exceção das BRS) do que os determinados sobre os de aço carbono não-revestido. Nos sistemas em que os CPs foram expostos à água do mar – *in natura* e estéril – se evidenciou corrosão uniforme das superfícies, sendo a formação de pites somente detectada após 28 dias. Os CPs apresentaram corrosão uniforme e localizada mais intensa quando imersos em água do mar *in natura*, demonstrando a efetiva participação dos micro-organismos na degradação do material. Nos ensaios eletroquímicos de polarização, as maiores densidades de corrente e os menores potenciais de corrosão na água do mar foram observados quando os CPs foram expostos à água do mar *in natura*, ou seja, na presença de micro-organismos. Poucas variações dos potenciais, medidos em circuito aberto, ocorreram ao longo do tempo, quando os CPs foram revestidos com tinta à base de óxido de nióbio e imersos em água do mar (estéril e não-estéril), com tendência para o lado negativo. Os CPs pintados(sem risco) e imersos em água do mar (estéril e não-estéril) não apresentaram

nenhum tipo de empolamento ou enferrujamento visível após 35 dias de exposição. Os CPs revestidos com defeito (risco) apresentaram variações de potencial ao longo do tempo e indicações de corrosão embaixo do revestimento, com maior intensidade quando imersos em água do mar não estéril.

Referências bibliográficas

- (1) CAPELETTI, R.V. **Avaliação da atividade de biocidas em biofilmes formados a parti de fluídos de corte utilizados em usinagem de metais**. 2004. 207p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- (2) VIDELA & HERRERA, L.K. J. Microbiologically influenced corrosion: looking to the future. **International Microbiology**. v. 8, p. 169-180, 2005.
- (3) VIDELA, H.A. **Biocorrosão, Biofouling e Bioterioração de materiais**. 1ª ed., Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 2003.
- (4) LITTLE, B.; WAGNER, P. Myths Related to Microbiologically Influenced Corrosion. **Material Performance**. v. 36. p.40-44, 1997.
- (5) GENTIL, V. **Corrosão**. 5ªed. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2007.
- (6) MAINIER, F.B. Curso de Corrosão e Inibidores. **Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, ABRACO**. Porto Alegre, 2005.
- (7) CARVALHO, L.J. de. **Estudo do comportamento de revestimentos à base de Nióbio aplicados por Aspersão Térmica a Chama, na corrosão de aços ao carbono em presença de ácidos naftênicos e sulfetos em altas temperaturas**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.
- (8) DE FRANÇA F.P. e LUTTERBACH M.T.S., “Variation in Sessile Microflora during Biofilm Formation on AISI-304 Stainless Steel Coupons”, **Journal of Industrial Microbiology**, v.17 p.6-10, 1996.
- (9) American Public Health Association (APHA), “**Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**”, 18ª ed., Washington DC, 1992
- (10) Postgate J. R., “The Sulphate Reducing Bacteria”, **Cambridge: Cambridge University**, v.2, p.209, 1984
- (11) HARRISON JR., A. P. Microbial succession and mineral leaching in a artificial coal spoil. **Applied and Environmental Microbiology**, v.131, p.68-76, 1982.

(12) Norma NACE RP-07-75. Standard recommended practice, preparation, installation, analysis and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations. 1999.

(13) TORRES, E.S. **Cinética de parâmetros microbiológicos na formação de biofilmes**. 2001. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

(14) 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**, Santiago. LATINCORR 2003, p. 894-899, 2003.

(15) GALVÃO, M. M. **Efeito do potencial de proteção catódica na corrosão microbiologicamente induzida**. 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

(16) MA, H. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions. **Corrosion Science**, v.42, n.10, p.1669-1683, 2000.

(17) SCHMUKI, P.; HILDEBRAND, H.; FRIEDRICH, A.; VIRTANEN, S. The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion, **Corrosion Science**, Vol.47, p.1239-1250, 2005