

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).

Proteção Catódica de Aços Carbono em Ambientes Contendo BRS e Ferrobactérias Vinícius Giorgetti^a, Eduardo Wlaudemir Laurino^b, Sebastião Elias Kuri^c

Abstract

Several industrial sectors are affected by the corrosion caused by the presence of microorganisms widely distributed in environments such as fresh water, seawater and soils. Cathodic protection is applied to prevent corrosion on buried metal structures, whose criterion determines the application of different minimum potential -0,85 V (Cu/CuSO₄) and -0,95 (Cu/CuSO₄) according to the absence or presence of sulfate reducing bacteria (SRB), respectively. This study aimed to evaluate the influence of the concentration of SRB in production water on corrosion of carbon steel, depending on the applied potential. Coupons were polarized to -0,85 V (Cu/CuSO₄), -0,95 V (Cu/CuSO₄) and -1,05 V (Cu/CuSO₄) for 90 days at room temperature (20 °C to 30 °C) in bioreactor containing production water from oil tank, when the population of SRB e iron bacteria present in production water and formed biofilms were quantified, localized corrosion and corrosion rate analyzed. The results indicate that the presence of localized corrosion and general corrosion were more pronounced in trials without cathodic protection. In tests with cathodic protection, the corrosion process is less pronounced regardless of the type of bacteria. In the presence of a single type of bacteria, the potential for cathodic protection of -0.95 V (Cu/CuSO₄) is more appropriate. However, in the presence of BRS and Iron Bacteria is necessary to reduce the potential for cathodic protection to -1,05 V (Cu/CuSO₄).

Keywords: Cathodic Protection, Bacteria, Corrosion

Resumo

Diversos setores industriais são afetados pela corrosão causada pela presença de micro-organismos, vastamente distribuídos em ambientes tais como águas, doce, do mar e solos. Para prevenção da corrosão em estruturas metálicas enterradas aplica-se proteção catódica, cujo critério estabelece a aplicação de distintos potenciais mínimos, -0,85 V (Cu/CuSO₄) ou 0-95 V (Cu/CuSO₄), em função da ausência ou presença de bactérias redutoras de sulfato (BRS), respectivamente. Este estudo teve como objetivo avaliar a influência da presença de BRS em água de formação na corrosão de aço carbono, em função do potencial aplicado. Corpos de provas foram polarizados a -0,85 V (Cu/CuSO₄), -0,95 V (Cu/CuSO₄) e -1,05 V (Cu/CuSO₄) por aproximadamente 90 dias à temperatura ambiente (20 °C a 30 °C) em bioreatores contendo água de formação provenientes de tanques de armazenamento de petróleo, quando as populações de BRS e Ferrobactérias presentes na água de formação e aderidas nos corpos de provas foram quantificadas, corrosão localizada e taxa de corrosão analisadas. Os resultados obtidos permitem concluir que a presença de corrosão localizada e corrosão generalizada foram mais acentuadas nos ensaios sem proteção catódica.

^a Mestre, Engenheiro de Materiais – Petrobras Transportes SA - Transpetro

^b Consultor Técnico - Petrobras Transportes SA - Transpetro

^c Prof. Dr da UFSCar/DEMA

Nos ensaios com proteção catódica, o processo corrosivo é menos acentuado independentemente do tipo de bactéria. Na presença de um único tipo de bactéria, o potencial de proteção catódica de $-0,95$ V (Cu/CuSO₄) é mais adequado. Porém, na presença de BRS e Ferrobactérias é necessário diminuir o potencial de proteção catódica para $-1,05$ V (Cu/CuSO₄).

Palavras-chave: Proteção Catódica, Bactérias, Corrosão.

Introdução

A proteção catódica é uma técnica consagrada no mundo inteiro para combater a corrosão de estruturas metálicas [1] permitindo o controle dos processos corrosivos em estruturas.

Quando a corrosão das superfícies metálicas ocorre mediante a participação de microrganismos, recebe a denominação de biocorrosão ou corrosão microbiologicamente induzida (CMI). Os microrganismos estão amplamente distribuídos na natureza e apresentam tendência a aderir às superfícies que ofereçam condições favoráveis ao seu desenvolvimento, formando estruturas denominadas de biofilmes. Estas películas biológicas modificam drasticamente as condições da interface metal/solução intensificando a deterioração do material, quer por alteração química, quer por modificação estrutural. Desta forma, a corrosão microbiológica ocorre sobre uma superfície modificada, com características físico-químicas e biológicas muito particulares.

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) são amplamente distribuídas na natureza. As espécies constituintes deste grupo são consideradas as principais responsáveis pela CMI posto que, comparativamente as demais espécies microbianas, liberam durante o seu metabolismo elevada quantidade de ácido sulfídrico (H₂S), agente reativo, tóxico e corrosivo [2,3].

Alguns critérios são sugeridos em normas para o potencial de proteção catódica [4,5,6]. Dentre estes, o mais comumente aplicado é o critério de potencial mínimo que estabelece, para o caso de estruturas enterradas, o valor de $-0,85$ V (Cu/CuSO₄). No entanto, na presença de BRS sugere-se potencial mais catódico, de $-0,95$ V (Cu/CuSO₄). Porém, já foram relatados casos onde produtos de corrosão associados a BRS foram encontrados abaixo de incrustações de estruturas polarizadas a $-0,95$ V (Cu/CuSO₄). [7].

Por isso, é fundamental avaliar a efetividade do potencial adotado em normas para proteção catódica em meio contendo diferentes concentrações de BRS, microrganismos considerados os principais responsáveis pelo processo de CMI.

Com isso, propõe-se como objetivo específico: Identificar a influência das bactérias redutoras de sulfato (BRS) e Ferrobactérias nos parâmetros normalmente utilizados nos sistemas de proteção catódica.

Metodologia

Com o objetivo de avaliar a eficácia do critério proposto pela literatura para prever termodinamicamente a probabilidade de ocorrência de corrosão microbiológica foram realizados ensaios de laboratório utilizando bioreatores conforme ilustrado na Figura 1.



Figura 1 - Bioreator

Os bioreatores foram confeccionados com capacidade de armazenar 4 L de solução aquosa e podem ser ensaiados 5 corpos de provas (em aço carbono ASTM 1020) simultaneamente. Estes corpos de provas ficam alojados na parte inferior do bioreator na tentativa de simular uma chapa de fundo de um tanque de armazenamento de petróleo. Destes cinco corpos de provas, quatro deles possuem área aproximada de 7 cm² e um deles possui área aproximada de 28 cm². Após o ensaio os corpos de prova podem ser removidos do bioreator a fim de se determinar a taxa de corrosão.

Como o objetivo destes ensaios era verificar a eficácia do sistema de proteção catódica na presença de bactérias e alta salinidade, os bioreatores foram projetados para operar com proteção catódica.

Para a corrente impressa, foram utilizadas fontes de corrente DC na qual o pólo negativo foi interligado aos corpos de provas e o pólo positivo interligado ao anodo de alumínio. Esta fonte consistiu em baterias de 12 V e 60 A/h.

Na escolha do eletrólito, foram coletadas amostras de água de formação em um dos tanques existentes do terminal de São Sebastião. As águas foram esterilizadas em autoclave, com objetivo de eliminar por completo quaisquer microorganismos que estivessem presentes. Por se tratar de ensaio de corrosão microbiológica, todos os materiais utilizados nos ensaios também foram esterilizados em autoclave. Com os bioreatores já montados, as águas de formação foram adicionadas aos bioreatores e, em seguida, microorganismos foram inoculados.

Nos ensaios realizados em bioreatores foram testados corpos de prova, com e sem proteção catódica e os potenciais de proteção foram monitorados ao longo do teste. O sistema foi mantido em temperatura ambiente sem agitação. .

Nestes bioreatores foram inoculados microrganismos (BRS e Ferrobactérias) e quantificado seu crescimento, e a partir dele verificado o comportamento do potencial de proteção catódica durante o período de teste.

Para todos os ensaios, todos os cinco (5) corpo de provas estavam curto circuitados, para assim estar submetido ao mesmo potencial eletroquímico durante todo o ensaio.

As condições de temperatura e pressão imposta ao sistema não foram monitorados e se mantiveram conforme o ambiente, pois não há correlação de temperatura e pressão com os resultados dos ensaios.

Ao final dos ensaios, avaliou-se o desgaste dos corpos de provas a fim de relacionar a taxa de corrosão com o potencial de proteção catódico aplicado

Foram montadas bateladas de testes com diferentes potenciais de proteção e inoculação de microrganismos, conforme descrito abaixo:

A - Sem proteção catódica

- _ Água de formação (não estéril) – Ensaio 1
- _ Água de formação esterilizada + BRS – Ensaio 2
- _ Água de formação esterilizada + Ferrobactérias – Ensaio 3
- _ Água de formação esterilizada + BRS + Ferrobactérias – Ensaio 4

B - Com corrente impressa – Potencial de Proteção de - 0,85 V (Cu/CuSO₄)

- _ Água de formação (não estéril) – Ensaio 5
- _ Água de formação esterilizada + BRS – Ensaio 6
- _ Água de formação esterilizada + Ferrobactérias – Ensaio 7
- _ Água de formação esterilizada + BRS + Ferrobactérias – Ensaio 8

C - Com corrente impressa – Potencial de Proteção de - 0,95 V (Cu/CuSO₄)

- _ Água de formação (não estéril) – Ensaio 9
- _ Água de formação esterilizada + BRS – Ensaio 10
- _ Água de formação esterilizada + Ferrobactérias – Ensaio 11
- _ Água de formação esterilizada + BRS + Ferrobactérias – Ensaio 12

A - Sem proteção catódica

- _ Água de formação esterilizada – Ensaio 13

B - Com corrente impressa – Potencial de Proteção de -1,05 V (Cu/CuSO₄)

- _ Água de formação esterilizada – Ensaio 14
- _ Água de formação esterilizada + BRS – Ensaio 15
- _ Água de formação esterilizada + Ferrobactérias – Ensaio 16
- _ Água de formação esterilizada + BRS + Ferrobactérias – Ensaio 17
- _ Água de formação (não estéril) – Ensaio 18

A - Sem proteção catódica

- _ Água do mar sintética + BRS – Ensaio 19
- _ Água do mar sintética + Ferrobactérias – Ensaio 20
- _ Água do mar sintética + BRS + Ferrobactérias – Ensaio 21

B - Com corrente impressa – Potencial de Proteção de -0,85 V (Cu/CuSO₄), -0,95 V (Cu/CuSO₄) e -1,05 V (Cu/CuSO₄)

- _ Água do mar sintética + BRS – Ensaio 22, 25 e 28
- _ Água do mar sintética + Ferrobactérias – Ensaio 23, 26 e 29
- _ Água do mar sintética + BRS + Ferrobactérias – Ensaio 24, 27 e 30.

Resultados e discussão

A Tabela 1 também mostra os resultados de taxas de corrosão média obtidas nos ensaios experimentais realizados em laboratórios utilizando água de formação como solução aquosa para diferentes potenciais de proteção catódica.

Tabela 1 - Taxa de corrosão dos corpos de provas.

Condição	Potencial aplicado			
	Sem proteção catódica	Com proteção catódica - 0,85 V(Cu/CuSO ₄) corrente impressa	Com proteção catódica -0,95 V (Cu/CuSO ₄) corrente impressa	Com proteção catódica -1,05 V (Cu/CuSO ₄) corrente impressa
Água do tanque sem esterilizar (sem adição de bactérias)	Ensaio 1	Ensaio 5	Ensaio 9	Ensaio 18
Taxa de corrosão (µm/ano)	139,9 ± 10,3	13,6 ± 0,1	21,1 ± 3,3	15,1 ± 4,6
Água de formação esterilizada (sem adição de bactérias)	Ensaio 13	---	---	Ensaio 14
Taxa de corrosão (µm/ano)	175,1 ± 41,6	---	---	13,2 ± 1,1
Água de formação esterilizada com adição de BRS	Ensaio 2	Ensaio 6	Ensaio 10	Ensaio 15
Taxa de corrosão (µm/ano)	90,9 ± 12,1	10,4 ± 2,6	9,9 ± 1,6	21,2 ± 3,0
Água de formação esterilizada com adição de Ferrobactéria	Ensaio 3	Ensaio 7	Ensaio 11	Ensaio 16
Taxa de corrosão (µm/ano)	126,0 ± 29,6	12,1 ± 1,2	12,5 ± 2,1	28,3 ± 11,7
Água de formação esterilizada com adição de BRS e Ferrobactérias	Ensaio 4	Ensaio 8	Ensaio 12	Ensaio 17
Taxa de corrosão (µm/ano)	105,6 ± 33,1	14,9 ± 3,5	9,8 ± 4,9	10,8 ± 1,3

Os dados da Tabela 1 estão plotados na Figura 2, Figura 3, Figura 4, Figura 5 e Figura 6 abaixo:

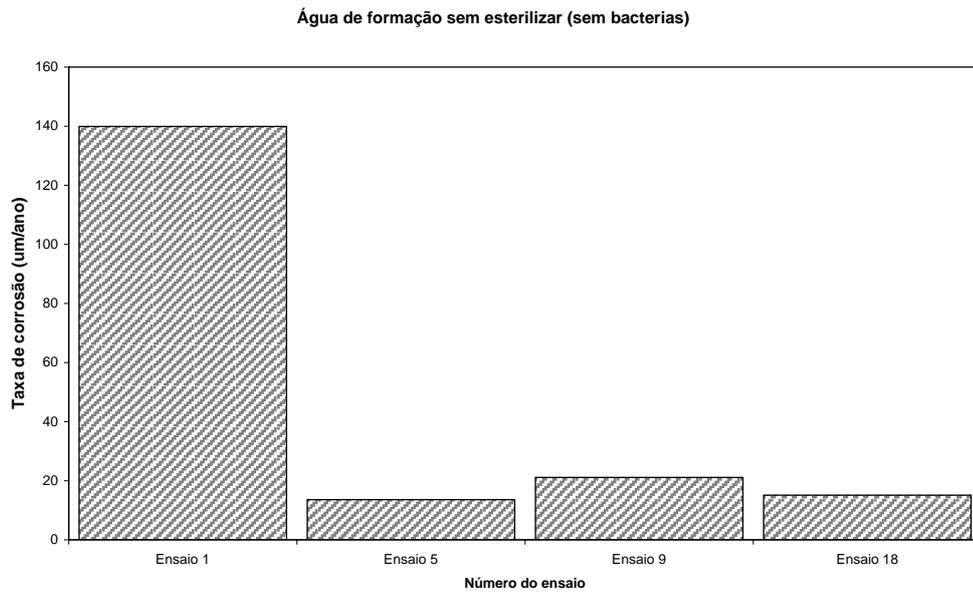


Figura 2 - Resultados das taxas de corrosão dos ensaios realizados em água de formação sem esterilizar na ausência de bactérias (sem inoculação de bactérias).

Nota-se nitidamente que para o ensaio sem proteção catódica a taxa de corrosão foi maior, atingindo 140 µm/ano. Compara-se assim a eficiência do uso de proteção catódica a fim de evitar corrosão do aço carbono.

Comparando-se os ensaios com potencial de proteção catódica de -0,85 V (Cu/CuSO₄), -0,95 V (Cu/CuSO₄) e -1,05 V (Cu/CuSO₄), verifica-se que a menor taxa de corrosão encontrada foi para o potencial de proteção catódica de -0,85 V (Cu/CuSO₄). Resultado este de acordo com a Norma NACE RP-01-69, 200267 [8] a qual estabelece que estruturas enterradas e submersas, seja submetida a potencial de proteção catódica de -0,85 V (Cu/CuSO₄) como critério de modo a estender sua vida útil.

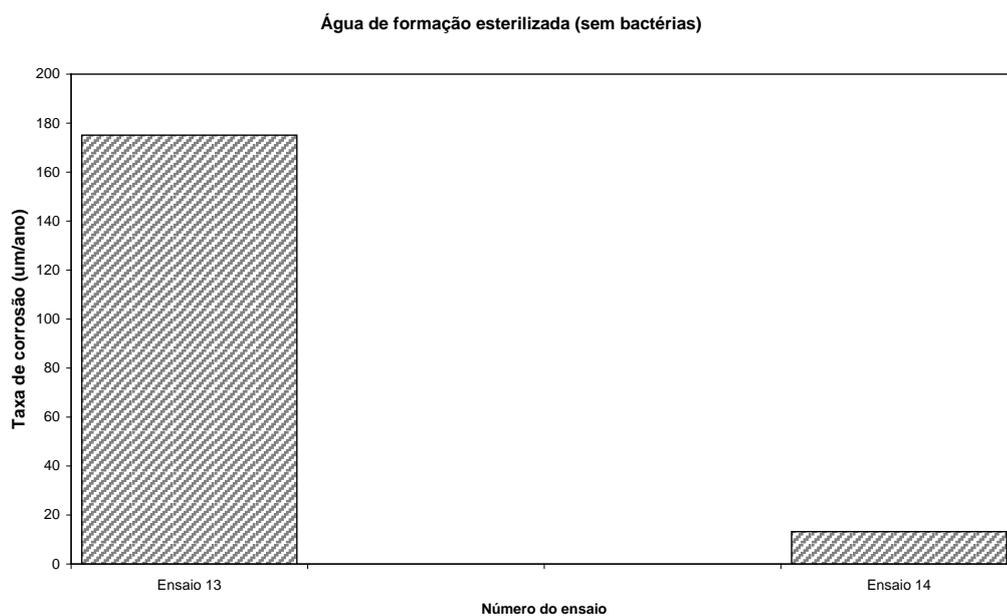


Figura 3 - Resultados das taxas de corrosão dos ensaios realizados em água de formação esterilizada na ausência de bactérias (sem adição de bactérias).

No bioreator com água de formação esterilizada, apenas se realizou ensaio com potencial de proteção catódica de $-1,05\text{ V}$ (Cu/CuSO_4). A taxa de corrosão verificada para este sistema, água de formação esterilizada e potencial de proteção catódica de $-1,05\text{ V}$ (Cu/CuSO_4), foi de $13,2\text{ }\mu\text{m}/\text{ano}$.

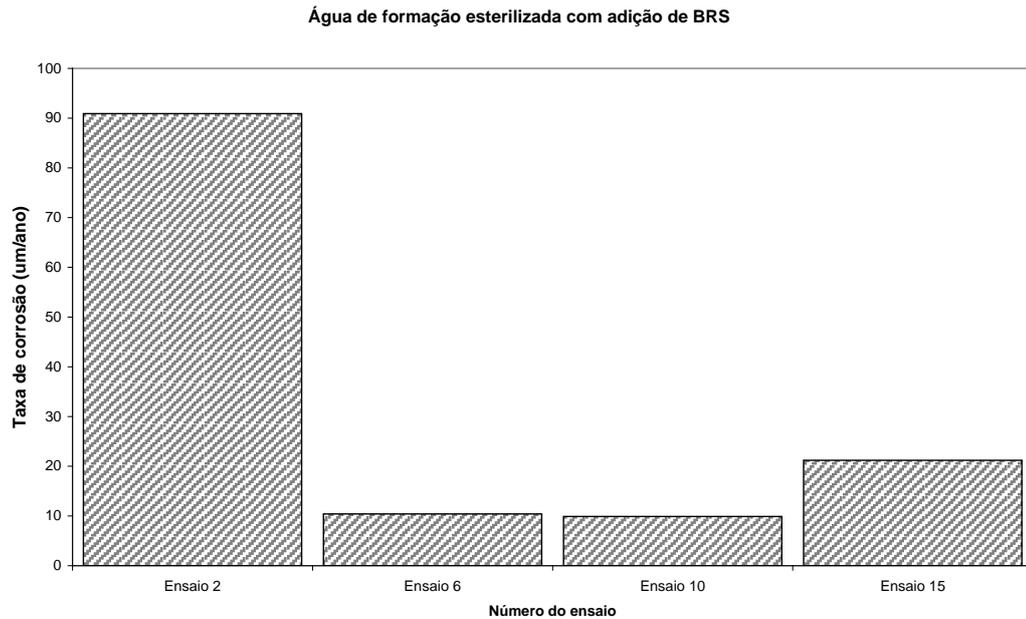


Figura 4 - Resultados das taxas de corrosão dos ensaios realizados em água de formação esterilizada com adição de BRS (com adição de BRS).

Nos bioreatores inoculados somente com BRS, a menor taxa de corrosão foi de $9,9\text{ }\mu\text{m}/\text{ano}$ para o potencial de proteção catódica de $-0,95\text{ V}$ (Cu/CuSO_4). Isto colabora com os valores propostos por Horvath e Novak (1964) [9], que define que quando se tem ambientes contendo microorganismos, como BRS, o potencial de proteção catódica deve ser ao menos $-0,95\text{ V}$ (Cu/CuSO_4) afim de polarizar a estrutura metálica de forma adequada.

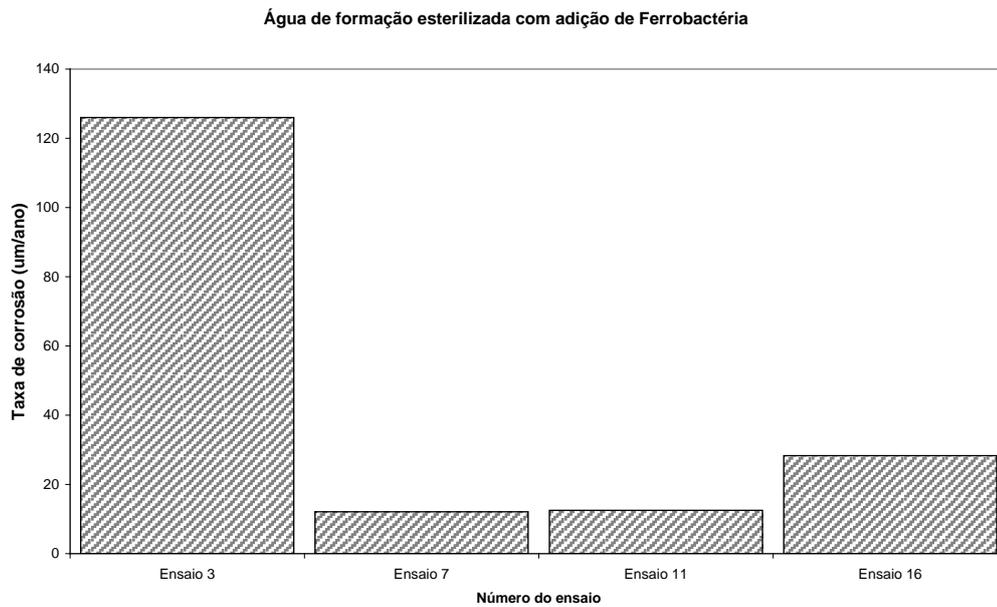


Figura 5 - Resultados das taxas de corrosão dos ensaios realizados em água de formação esterilizada com adição de ferrobactéria (com adição de Ferrobactéria).

Analisando os ensaios realizados com inoculação de Ferrobactérias, as taxa de corrosão encontrada para o potencial de proteção catódica de $-0,85\text{ V}$ (Cu/CuSO_4) e $-0,95\text{ V}$ (Cu/CuSO_4) ficaram muito próximas. Os valores foram $12,1\text{ }\mu\text{m/ano}$ e $12,5\text{ }\mu\text{m/ano}$. Sendo assim, conclui-se que ambos os potenciais foram suficientes para proteger a estrutura metálica de grandes corrosões. Para o potencial de proteção catódica de $-1,05\text{ V}$ (Cu/CuSO_4), a taxa de corrosão aumentou para $28,3\text{ }\mu\text{m/ano}$, se tornando o dobro em relação aos outros potenciais.

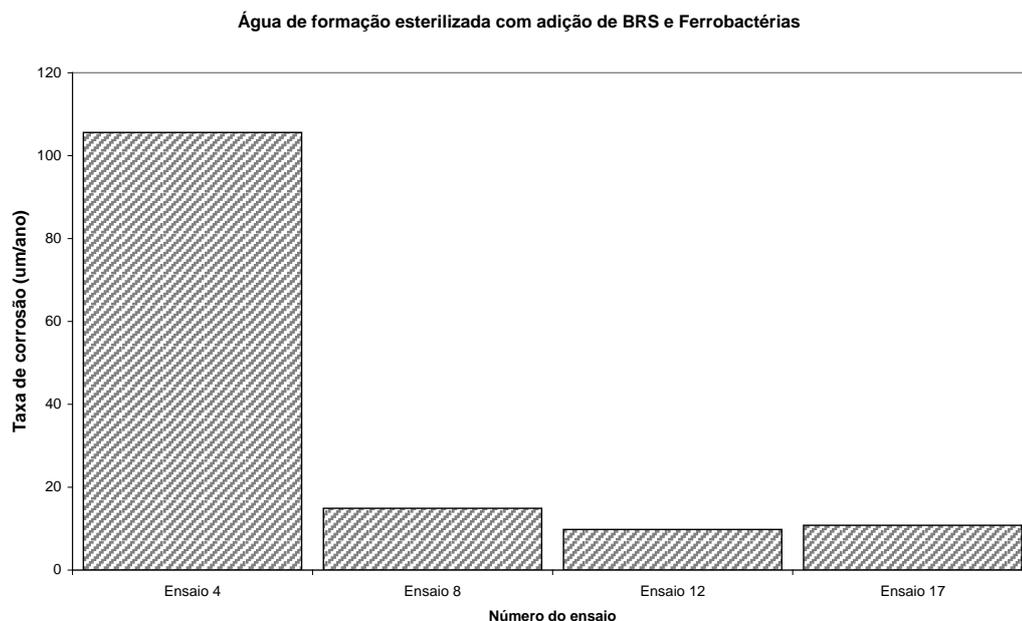


Figura 6 - Resultados das taxas de corrosão dos ensaios realizados em água de formação esterilizada com adição de BRS e ferrobactéria (com adição de BRS e Ferrobactéria).

Analisando os resultados dos bioreatores que foram inoculados com ambos os tipos de bactérias, BRS e Ferrobactérias, notamos que a menor taxa de corrosão encontrada foi para o potencial de proteção catódica de $-0,95\text{ V}$ (Cu/CuSO_4). Seu valor foi de $9,8\ \mu\text{m}/\text{ano}$. Porém para este potencial, os ensaios mostraram valores com maior variação. A variação foi de $\pm 4,9\ \mu\text{m}/\text{ano}$.

Para o potencial de proteção catódica de $-1,05\text{ V}$ (Cu/CuSO_4), embora a taxa de corrosão foi $10,8\ \mu\text{m}/\text{ano}$, um pouco maior do que para o potencial de $-0,95\text{ V}$ (Cu/CuSO_4), a variação foi de somente $\pm 1,3\ \mu\text{m}/\text{ano}$.

Sendo assim, conclui-se que o melhor potencial de proteção catódica para ambientes contendo BRS e Ferrobactérias é de $-1,05\text{ V}$ (Cu/CuSO_4).

Em situações reais, ou seja, no armazenamento de petróleo e seus derivados em tanque, haverá sempre a presença de vários tipos de microorganismos, inclusive as BRS e Ferrobactérias.

Pela análise da Figura 6 verifica-se que as maiores taxas de corrosão foram observadas para os sistemas sem proteção catódica.

Dando continuidade aos resultados a Tabela 2 também mostra os resultados de taxas de corrosão média obtidas nos ensaios experimentais realizados em laboratórios utilizando água de mar sintética como solução aquosa para diferentes potenciais de proteção catódica.

Tabela 2 - Taxa de corrosão dos corpos de provas dos ensaios da terceira batelada.

Condição	Potencial aplicado			
	Sem proteção catódica	Com proteção catódica $-0,85\text{ V}$ (Cu/CuSO_4) corrente impressa	Com proteção catódica $-0,95\text{ V}$ (Cu/CuSO_4) corrente impressa	Com proteção catódica $-1,05\text{ V}$ (Cu/CuSO_4) corrente impressa
Água de mar sintética com adição de BRS	Ensaio 19	Ensaio 22	Ensaio 25	Ensaio 28
Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)	18,0	3,0	$3,0 \pm 2,0$	$10,0 \pm 1,0$
Água de mar sintética com adição de Ferrobactérias	Ensaio 20	Ensaio 23	Ensaio 26	Ensaio 29
Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)	$27,0 \pm 6,0$	$3,5 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,5$	$9,5 \pm 1,5$
Água de mar sintética com adição de BRS e Ferrobactérias	Ensaio 21	Ensaio 24	Ensaio 27	Ensaio 30
Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)	15,0	$6,5 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,5$	$2,0 \pm 1,0$

Os dados da Tabela 2 estão plotados na Figura 7, Figura 8 e Figura 9, abaixo:

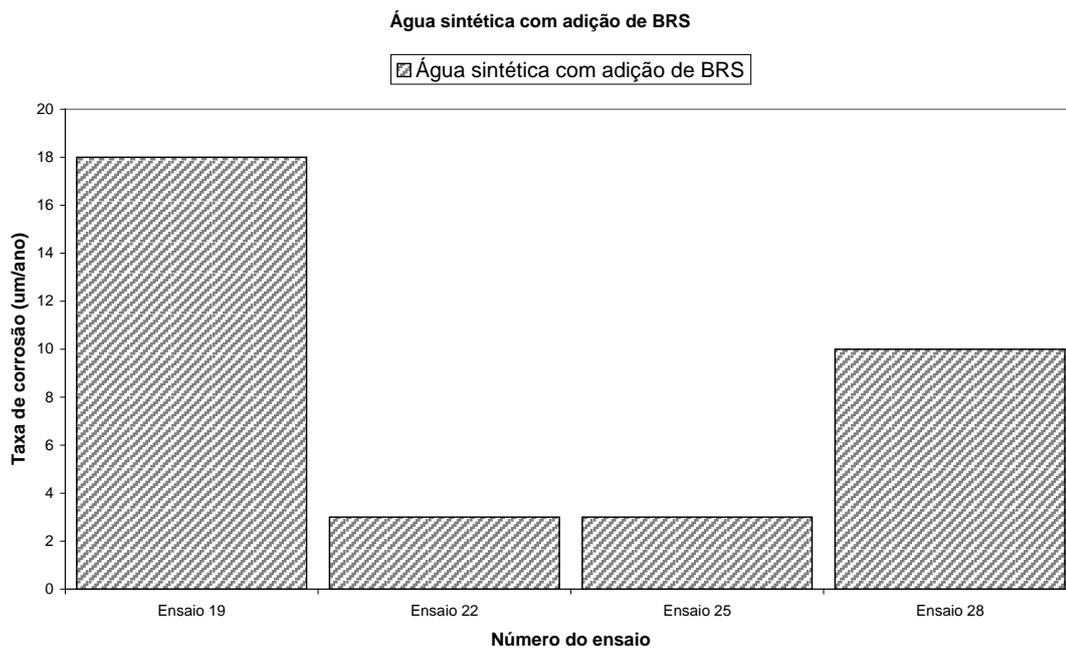


Figura 7 - Resultados das taxas de corrosão dos ensaios realizados em água de mar sintética esterilizada com adição de BRS.

De acordo com a figura 7 acima, verifica-se que a menor taxa de corrosão encontrada foi de 3,0 $\mu\text{m}/\text{ano}$ para os potenciais de proteção catódica de -0,85 V (Cu/CuSO₄) e -0,95 V (Cu/CuSO₄) em ambientes contendo somente BRS.

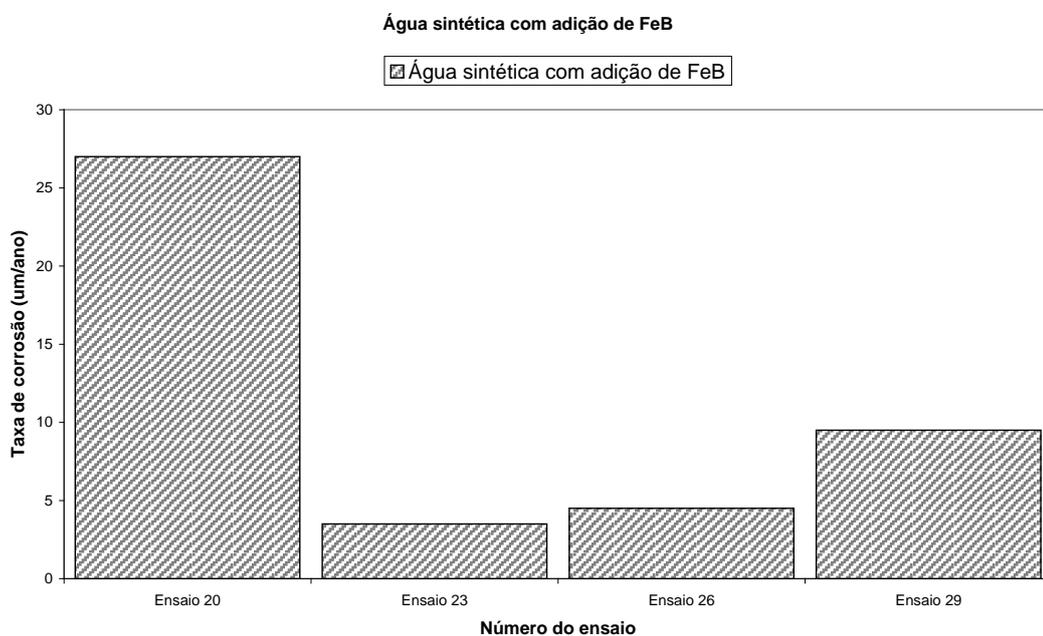


Figura 8 - Resultados das taxas de corrosão dos ensaios realizados em água de mar sintética esterilizada com adição de Ferrobactéria.

Para os ensaios contendo somente Ferrobactérias a menor taxa de corrosão encontrada foi de 3,5 $\mu\text{m}/\text{ano}$ para o potencial de proteção catódica de -0,85 V (Cu/CuSO₄).

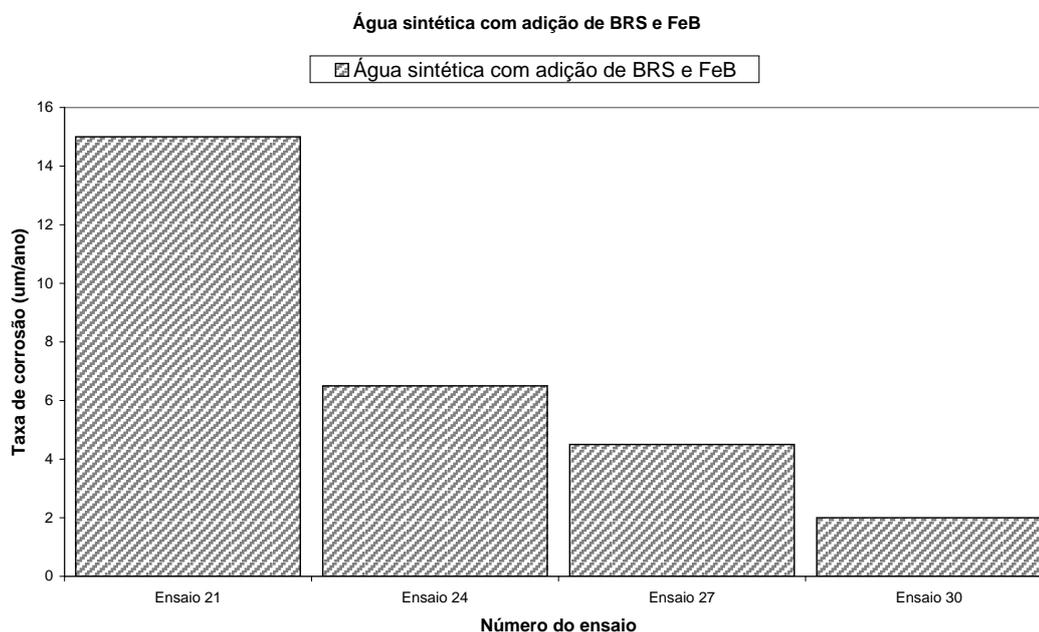


Figura 9 - Resultados das taxas de corrosão dos ensaios realizados em água de mar sintética esterilizada com adição de BRS e ferrobactéria.

Para os bioreatores contendo BRS e Ferrobactérias, a menor taxa de corrosão encontrada foi de 2,0 µm/ano para o potencial de proteção catódico de -1,05 V (Cu/CuSO₄). Nota-se pela figura que a taxa de corrosão foi diminuindo a medida que o potencial de proteção catódico foi se tornando mais negativo.

Conclusões

- 1- A presença de corrosão localizada foi mais acentuada nos ensaios sem proteção catódica. Nos ensaios com proteção catódica o processo corrosivo é menos acentuado independentemente do tipo de bactéria.
- 2- A perda de massa é acentuada nos ensaios sem proteção catódica independentemente do tipo de bactéria.
- 3- Na presença de um único tipo de bactéria, o potencial de proteção catódica de -0,95 V (Cu/CuSO₄) é mais adequado.
- 4- Na presença de BRS e Ferrobactérias, é necessário diminuir o potencial de proteção catódica para -1,05 V (Cu/CuSO₄).

Referências bibliográficas

1. GENTIL, V. Corrosão. 5ªed. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2007.
2. KUANG, F., WANG, J., YAN, L., ZHANG, D. Effects of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of carbon steel. *Electrochimica Acta*. p. 6084-6088, 2007.

3. MUYER, G. & STAMS, A. J. M. The ecology and biotechnology of sulphatereducing bacteria. *Nature*, 2008.
4. NACE Standard RP0169 - 2002, Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems, (Houston, TX: NACE, 2002).
5. Norma ISO 15589-1, Petroleum and natural gas industries- Cathodic protection of pipeline transportation systems. p. 6, 2003.
6. Norma ISO 15589-2, Petroleum and natural gas industries- Cathodic protection of pipeline transportation systems. p. 6, 2003.
7. ROMERO, M. F.; PARRA, J.; RUIZ, R.; OCANDO, L.; BRACHO, M.; RINCON, O.T.; ROMERO, G.; QUINTERO, A. Cathodic Polarization effect on sessile SRB growth and iron protection. *Corrosion*. Paper 06526, p. 1-22, 2006.
8. Norma NACE RP-01-69- Recommended Practice "Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems" National
9. HOVARTH J. & NOVAK, M. *Corrosion science*, p. 159, 1964.