

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

Estudo sobre sistemas de proteção catódica em meios contendo bactérias e alta salinidade

Neusvaldo L. Almeida¹; Gutemberg de S. Pimenta²; Vanessa Y. N. Ferrari¹; Marcelo Araújo³; Márcia T. S. Lutterbach⁴; Viviane de Oliveira⁴; Eduardo W. Laurino⁵; Johnny H. Oliveira⁶; Mariliza dos Santos⁶.

Abstract

The bottom of oil storage tanks can corrode due to the accumulation of produced water and also the high concentration of bacteria that are known to MIC process, especially the SRB. The cathodic protection with galvanic anode associated with high performance organic coatings have been used to protect these devices. However, according to the literature, the limits of cathodic protection potential are not the same when these microorganisms are present. In this case, it is usual to polarize -100 mV, raising the potential to -900 mV (Ag/AgCl). Nevertheless, this criterion is not consensus in the literature; some researchers argue that the potential of up to -1300 mV (Cu/CuSO₄) is not able to protect structures in presence of bacteria. In this work, different potentials of cathodic protection and also galvanic protection, in high salinity media containing bacteria were studied. Tests were performed with produced water, with the original concentration of bacteria and in sterile water with SRB and iron-bacteria. The results showed that the cathodic protection with impressed current and galvanic anode was effective to prevent general corrosion. Localized corrosion was observed only when the medium was sterilized and with subsequent inoculation of SRB and iron-bacteria, even with cathodic protection. In tests with natural produced water, with original concentration of bacteria, cathodic protection was effective in preventing both general and localized corrosion.

Keywords: *produced water; biocorrosion; SRB; iron-bacteria; cathodic protection.*

Resumo

Tanques de armazenamento de petróleo podem apresentar corrosão no fundo, devido ao acúmulo de água produzida e também à elevada concentração de bactérias que são

¹ Pesquisador do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT.

² Consultor sênior, Petrobras-Cenpes.

³ Técnico de Inspeção de Equipamentos, Petrobras-Cenpes.

⁴ Pesquisadora INT

⁵ Consultor Transpetro

⁶ Técnicos do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT

conhecidamente indutoras de processos corrosivos, principalmente as redutoras de sulfato e as ferrobactérias. Proteção catódica por anodo galvânico associada a revestimentos orgânicos de alto desempenho tem sido utilizada para proteger estes equipamentos. Porém, de acordo com a literatura, os limites de potenciais de proteção catódica não são os mesmos quando estes microrganismos estão presentes, sendo prática usual polarizar em -100 mV, elevando o potencial limite de proteção para $-900 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$. Este critério, no entanto, não é consenso na literatura; alguns pesquisadores afirmam que potenciais de até -1300 mV (Cu/CuSO_4) não são capazes de proteger catodicamente as estruturas quando bactérias estão presentes. Neste trabalho, foram estudados diferentes potenciais de proteção catódica e também proteção catódica galvânica em meios de alta salinidade contendo bactérias. Os ensaios foram realizados com água produzida, com concentração original de bactérias e em água esterilizada com inoculação de BRS e de ferrobactérias. Os resultados mostraram que a proteção catódica com corrente impressa e por anodo galvânico foi eficaz para evitar a corrosão generalizada. Foi constatada corrosão localizada apenas quando o meio foi esterilizado e com posterior inoculação de *BRS e ferrobactérias, mesmo com proteção catódica*. Nos ensaios com água produzida natural e com concentração original de bactérias, a proteção catódica foi eficaz para evitar tanto a corrosão generalizada como localizada.

Palavras-chave: *água produzida; biocorrosão; BRS; corrosão; ferrobactérias; proteção catódica.*

Introdução

A superfície interna de fundos de tanques de armazenamento de petróleo pode sofrer corrosão, devido ao acúmulo de água produzida contendo alta salinidade e gases dissolvidos, embora revestimentos orgânicos e proteção catódica com anodo galvânico sejam normalmente utilizados para proteger estes equipamentos. Em muitos casos observam-se anodos corroídos; em outros, os anodos estão intactos. Em geral, nestas águas, há também concentrações elevadas de bactérias que são conhecidas indutoras de processos corrosivos, como as redutoras de sulfato (BRS) e as ferrobactérias (FeB). De acordo com a literatura, os limites de potenciais de proteção catódica não são os mesmos quando estes microrganismos estão presentes porque, na presença de sulfeto, o potencial de equilíbrio do ferro torna-se mais negativo quando comparado com uma condição sem sulfeto. Assim, uma prática usual tem sido aumentar a polarização em -100 mV elevando o limite para $-900 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ para garantir a passivação da estrutura metálica. No entanto, este critério não é consenso na literatura. Alguns pesquisadores afirmam que potenciais de até $-1300 \text{ mV}_{(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)}$ não são capazes de proteger catodicamente as estruturas quando bactérias estão presentes. Neste trabalho, serão discutidos resultados de um estudo feito em laboratório com águas produzidas, com e sem proteção catódica, nas seguintes condições: com concentrações originais de bactérias, sem bactérias, somente com BRS, somente com FeB e com BRS+FeB.

Metodologia

Os ensaios foram realizados em biorreatores específicos, com água produzida, coletada diretamente nos tanques de armazenamento de petróleo, em diferentes condições:

- água com concentração original de bactérias;

- água esterilizada (sem bactérias);
- água esterilizada + inoculação de BRS;
- água esterilizada + inoculação de ferrobactérias;
- água esterilizada + inoculação de BRS e de ferrobactérias.

Foram utilizados os seguintes potenciais de proteção catódica: $-800 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$, $-900 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$, $-1000 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ e com anodo galvânico de alumínio e também sem proteção catódica. A influência das BRS e das ferrobactérias foi estudada isoladamente e em associações.

Os potenciais foram monitorados regularmente, determinadas as taxas de corrosão generalizada e localizada do aço carbono, realizadas análises microbiológicas nos meios de ensaio e no biofilme e realizadas análises dos produtos de corrosão, por difratometria de raios X.

Procedimento experimental

A Figura 1 mostra um biorreator e os corpos de prova instalados. No fundo dos biorreatores, foram montados cinco corpos de prova de formato circular com duas dimensões: um corpo de prova central com área de 30 cm^2 e quatro corpos de prova com área de 7 cm^2 que circundavam o corpo de prova maior.



Figura 1 – Biorreator utilizado nos ensaios.

Os seguintes ensaios foram realizados:

Ensaio 1

- água produzida com concentração original de bactérias;
- água produzida esterilizada em autoclave (isenta de bactérias);
- água produzida esterilizada e com inoculação de BRS;
- água produzida esterilizada e com inoculação de ferrobactérias;
- água produzida esterilizada e com inoculação de BRS e de ferrobactérias.

Para cada condição, foram estudados sistemas sem proteção catódica, com proteção catódica com potenciais de $-800 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$; $-900 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ e $-1000 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ e com anodo galvânico de alumínio. A duração destes ensaios foi de 90 dias e após os ensaios, foram

determinadas as taxas de corrosão generalizada dos cupons, a taxa de pite, a concentração de bactérias no biofilme e realizadas análises por DRX nos produtos de corrosão. A remoção dos produtos de corrosão, para cálculo das taxas de corrosão, foi feita por meio de decapagem em solução de Clark de acordo com a norma ASTM G1. Os resultados estão apresentados na Tabela 1. Os resultados das análises bacteriológicas e por DRX estão apresentadas nas Tabelas 2 e 3 respectivamente. As Figuras 2 a 7 mostram aspectos de pites nos cupons com e sem proteção catódica.

Tabela 1 – Taxas de corrosão generalizada (T.C.) e localizada (C.L.) com água produzida. *Ensaio 1*, com e sem proteção catódica.

Condição	Sem proteção catódica		V = - 800 mV (Ag/AgCl)		V = - 900 mV (Ag/AgCl)		V = - 1000 mV (Ag/AgCl)		Anodo galvânico	
	T.C. (mm/a)	C.L. (mm/a)	T.C. (mm/a)	C.L. (mm/a)	T.C. (mm/a)	C.L. (mm/a)	T.C. (mm/a)	C.L. (mm/a)	T.C. (mm/a)	C.L. (mm/a)
Original	0,14	1,14	0,01	nd	0,02	nd	0,02	nd	0,01	nd
Sem bactérias	0,18	0,52							0,1	0,50
BRS	0,09	0,24	0,01	nd	0,02	0,17	0,02	0,22	0,01	0,90
FeB	0,13	0,34	0,01	nd	0,03	nd	0,03	nd	0,01	0,48
BRS + FeB	0,11	-	0,02	0,22	0,01	nd	0,01	nd	0,03	0,58

nd: Não detectado.

Tabela 2 – Concentração de bactérias no biofilme. *Ensaio 1*, com e sem proteção catódica.

Condição	Sem proteção catódica		V = - 800 mV (Ag/AgCl)		V = - 900 mV (Ag/AgCl)		V = - 1000 mV (Ag/AgCl)		Anodo galvânico	
	BRS	FeB	BRS	FeB	BRS	FeB	BRS	FeB	BRS	FeB
Original (NMP/mL)	10 ⁵	30	10 ⁷	20	10 ⁵	10	10 ⁵	nd	10 ⁴	60
BRS (NMP/mL)	10 ⁵	-	10 ⁶	-	10 ⁷	-	10 ⁵	-	10 ³	-
FeB (NMP/mL)	-	10	-	20	-	nd	-	30	-	50
BRS + FeB (NMP/mL)	10 ³	10 ⁶	10 ⁴	nd	10 ⁵	10 ⁷	10 ⁵	5	10 ⁵	nd

NMP: Número mais provável

Tabela 3 – Análise por difração de raios X (DRX) dos produtos de corrosão. *Ensaio 1*, com e sem proteção catódica.

Condição	Sem PC	- 800 mV (Ag/AgCl)	- 900 mV (Ag/AgCl)	- 1000 mV (Ag/AgCl)	Anodo galvânico
Original	Fe ₂ O ₃ , CaCO ₃ , S	CaCO ₃ , Mg(OH) ₂	CaCO ₃ , Mg(OH) ₂ , BaSO ₄ , SrSO ₄	NaCl, CaCO ₃ , Mg(OH) ₂	CaCO ₃ , Mg(OH) ₂ , NaCl
Sem bactérias	NaCl, CaCO ₃ , S, Fe ₂ O ₃				CaCO ₃ , CaSO ₄ , NaCl
BRS	CaCO ₃ , Fe ₂ O ₃ , S, BaSO ₄ , SrSO ₄	CaCO ₃ , BaSO ₄ , SrSO ₄	CaCO ₃ , BaSO ₄ , SrSO ₄	CaCO ₃ , Mg(OH) ₂ , NaCl	CaCO ₃ , CaSO ₄ , NaCl
FeB	Fe ₂ O ₃ , CaCO ₃	CaCO ₃ , BaSO ₄ , SrSO ₄	CaCO ₃ , BaSO ₄ , SrSO ₄	Mg(OH) ₂ , CaCO ₃ , NaCl	CaCO ₃ , NaCl, CaSO ₄
BRS + FeB	CaCO ₃ , Fe ₂ O ₃ , BaSO ₄ , SrSO ₄	CaCO ₃ , Mg(OH) ₂ , BaSO ₄ , SrSO ₄	CaCO ₃ , BaSO ₄ , SrSO ₄	CaCO ₃ , NaCl, SiO ₂	CaCO ₃ , NaCl, SiO ₂ , CaSO ₄ , Mg(OH) ₂

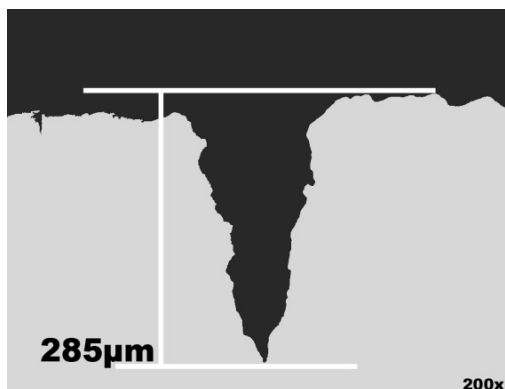


Figura 2 – Ensaio 1. Água produzida, sem proteção catódica. Tempo de ensaio: 90 dias.

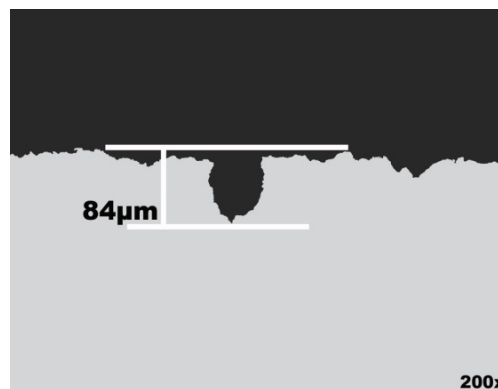


Figura 3 – Ensaio 1. Água produzida com inoculação de FeB, sem proteção catódica. Tempo de ensaio: 90 dias.

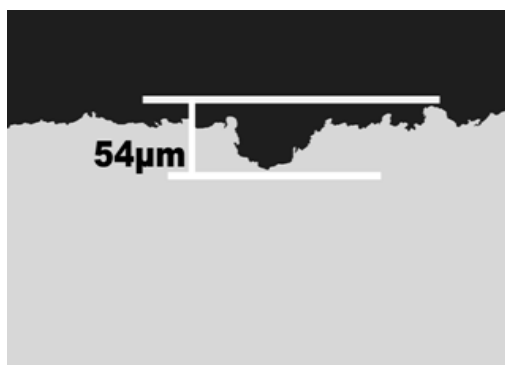


Figura 4 – Ensaio 1. Água produzida com inoculação de BRS+FeB, com proteção catódica (-800 mV_(Ag/AgCl)). Tempo de ensaio: 90 dias.

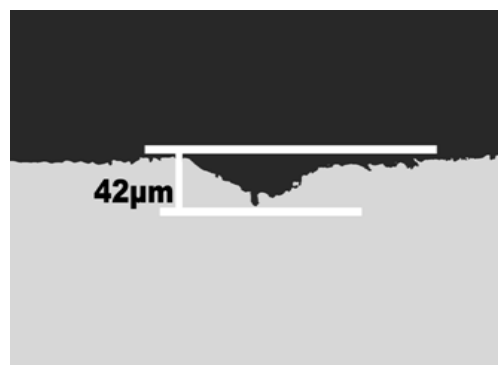


Figura 5 – Ensaio 1. Água produzida com inoculação de BRS, com proteção catódica (-900 mV_(Ag/AgCl)). Tempo de ensaio: 90 dias.

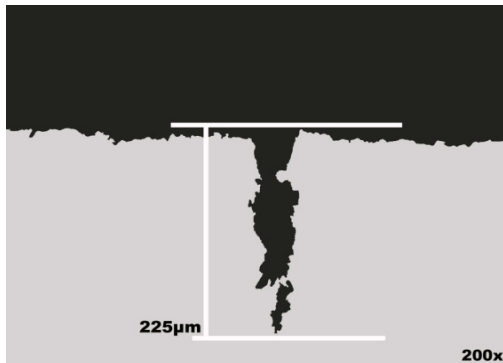


Figura 6 – Ensaio 1. Água produzida com inoculação de BRS, com proteção catódica galvânica. Tempo de ensaio: 90 dias.

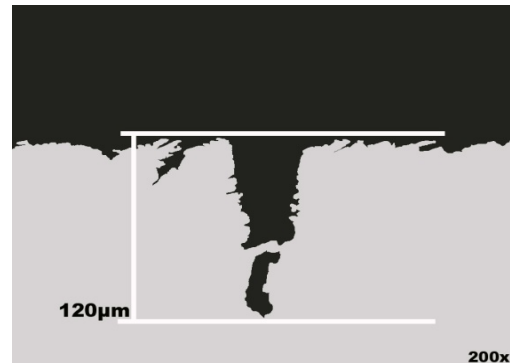


Figura 7 – Ensaio 1. Água produzida com inoculação de FeB, com proteção catódica galvânica. Tempo de ensaio: 90 dias.

Nos ensaios sem proteção catódica, as taxas de corrosão generalizadas do aço-carbono variaram de cerca de 100 $\mu\text{m}/\text{ano}$ a cerca de 200 $\mu\text{m}/\text{ano}$. Observou-se ainda que, no meio estéril, a taxa de corrosão foi maior do que nos meios com bactéria; isto parece indicar que a formação de biofilme reduziu a taxa de corrosão generalizada. Nestes ensaios, exceto no meio com inoculação de BRS+FeB, foi constatada corrosão localizada. A maior taxa de pite (1,1 mm/ano) foi observada no meio com concentração original de bactérias. A menor taxa de pite foi observada no meio sem bactéria, cuja taxa de pite foi de 0,7 mm/ano.

Os resultados da Tabela 1 mostraram que a proteção catódica, para todos os valores de potenciais e também com anodo galvânico, foi eficaz para mitigar a corrosão generalizada, uma vez que as taxas de corrosão do aço-carbono foram muito baixas (da ordem de 10 $\mu\text{m}/\text{ano}$). A ausência de óxidos de ferro nos produtos de corrosão, como mostrado na Tabela 3, é também um indicativo de que não houve corrosão significativa. No entanto, nos ensaios com inoculação de BRS, de *ferrobactérias* e de BRS+*ferrobactérias* houve corrosão localizada, com taxas de pite da ordem de 900 $\mu\text{m}/\text{ano}$, mesmo com proteção catódica. Nestes ensaios, não foi possível fazer considerações sobre a influência das *ferrobactérias* nos processos de corrosão localizada, uma vez que a concentração destas bactérias no biofilme era muito baixa.

Analisando-se os resultados apresentados nas Tabelas 1 a 3, pode-se inferir que a proteção catódica com potenciais de $-800 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$, $-900 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$, $-1000 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ e com anodo galvânico foi eficaz para evitar a corrosão generalizada. Porém, nos ensaios com meio esterilizado e com inoculação de bactérias, houve formação de pite, cujas taxas podem ser consideradas severas, o que pode indicar que, nestas condições, a proteção catódica não foi capaz de evitar a corrosão localizada. ***No entanto, é importante observar que nos ensaios com proteção catódica em água produzida com concentração natural de bactérias, não houve corrosão localizada. Este resultado pode estar relacionado com alguma competição entre as várias colônias existentes que minimizaram o efeito deletério das BRS e/ou das FeB.***

Ensaio 2

As seguintes condições foram estudadas:

- água produzida com concentração original de bactérias, sem proteção catódica;

- água produzida com concentração original de bactérias, com proteção catódica. Potencial - 800 mV_(Ag/AgCl);
- água produzida com concentração original de bactérias, com proteção catódica. Potencial - 900 mV_(Ag/AgCl);
- água produzida com concentração original de bactérias, com proteção catódica. Potencial = - 1000 mV_(Ag/AgCl);
- água produzida com concentração original de bactérias, com proteção catódica. Anodo galvânico.

A duração destes ensaios foi de 90 dias, com troca da água a cada 30 dias. A cada troca, foram feitas análises bacteriológicas na água de entrada e na água substituída. Após 90 dias, foram determinadas as taxas de corrosão generalizada e localizada e realizadas análises por DRX nos produtos de corrosão e análises no biofilme. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados do *Ensaio 2*. Água produzida, sem e com proteção catódica.

Condição		T. C. (mm/a)	C. L. (mm/a)	Análise por DRX	Conc. de bactérias no biofilme (NMP/mL)
Sem proteção catódica		0,18	nd	CaCO ₃ , MgCO ₃ , FeCO ₃	FeB: 10 ⁹ BRS: 10 ⁶
Com proteção catódica	- 800 mV _(Ag/AgCl)	0,01	nd	CaCO ₃ , MgCO ₃ , NaCl	FeB: 10 ² BRS: 10 ³
	- 900 mV _(Ag/AgCl)	0,01	nd	CaCO ₃ , MgCO ₃ , NaCl	FeB: 50 BRS: 50
	-1000 mV _(Ag/AgCl)	0,002	nd	CaCO ₃ , NaCl	FeB: 10 ³ BRS: 10 ³
	Anodo galvânico	0,01	nd	CaCO ₃ , MgCO ₃ , NaCl	FeB: 10 ¹⁰ BRS: 10 ⁷

Os resultados da Tabela 4 mostram que a proteção catódica com potenciais de - 800mV_(Ag/AgCl), -900mV_(Ag/AgCl), -1000 mV_(Ag/AgCl) e com anodo galvânico foi eficaz para evitar tanto a corrosão generalizada como localizada. Em todas as condições estudadas, não houve corrosão localizada inclusive nos meios contendo altas concentrações de bactérias, como no ensaio com proteção catódica com anodo galvânico.

Nos ensaios com proteção catódica por anodo galvânico, constatou-se que a corrosão dos anodos foi completamente irregular. A Figura 8 mostra anodos que foram instalados nos cupons após *três meses de ensaio*. Em um dos ensaios, houve ataque intenso em um dos anodos e o outro praticamente não sofreu corrosão. No outro conjunto, os dois anodos sofreram corrosão aparentemente de mesma intensidade. Este fato pode indicar que um dos

anodos se manteve passivo e isso pode ter acelerado a corrosão daquele que não estava passivo.

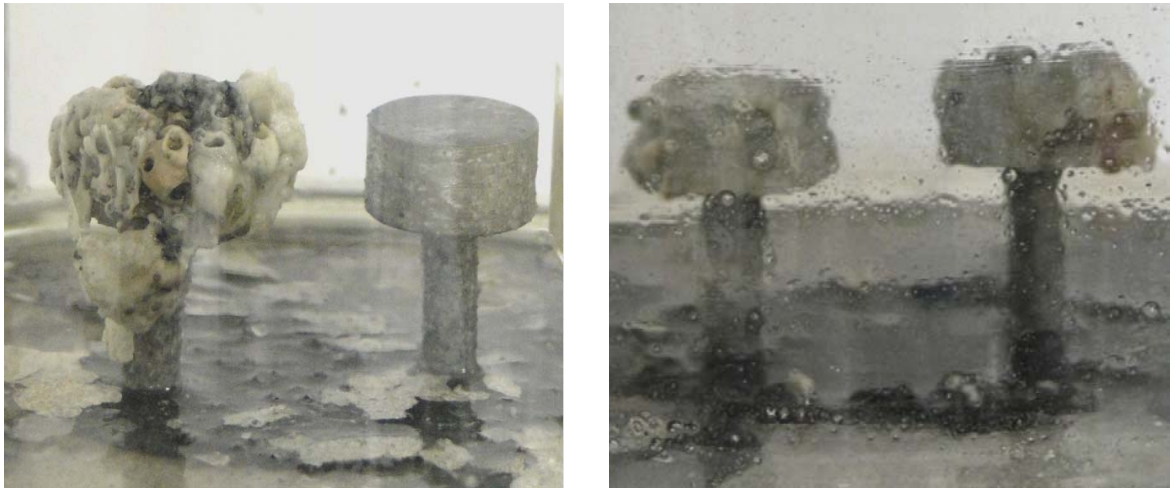


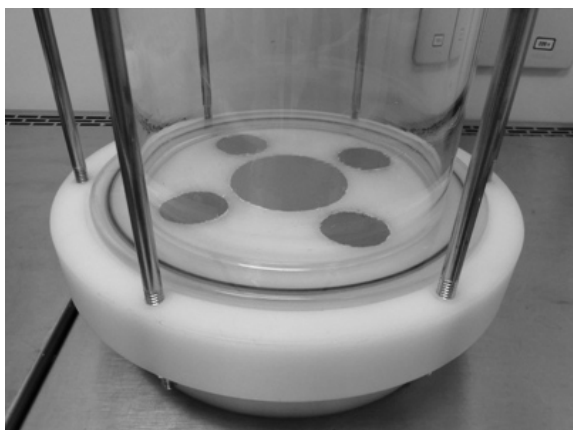
Figura 8 - Aspectos dos anodos galvânicos mostrando duas situações: à esquerda, com comportamentos distintos e à direita, com comportamentos similares.

Ensaio 3

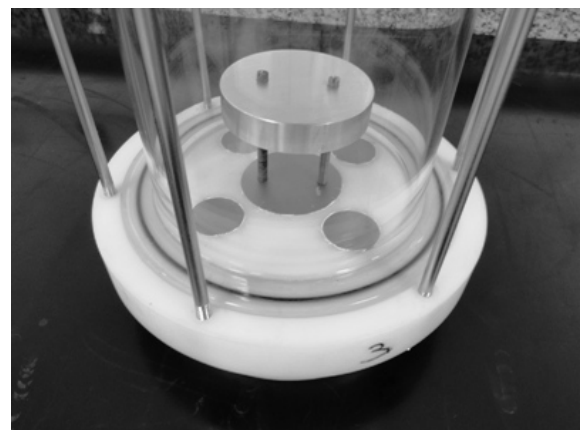
As seguintes condições foram estudadas:

- água produzida com concentração original de bactérias, sem proteção catódica;
- água produzida com concentração original de bactérias, com proteção catódica por anodo galvânico.

Neste meio, foram estudados sistemas sem proteção catódica e com proteção catódica com anodo galvânico de alumínio. Foram montados três conjuntos de ensaios e, em cada um deles, havia cupons com proteção catódica e sem proteção catódica. O primeiro conjunto foi ensaiado durante 60 dias, o segundo, 120 dias e o último, 180 dias. A Figura 9 mostra biorreatores com cupons com e sem proteção catódica.



Sem proteção catódica



Com proteção catódica

Figura 9 - Biorreatores utilizados no Ensaio 3.

Para cada período, foram determinadas as concentrações de bactérias na água e no biofilme, determinadas as taxas de corrosão generalizada e localizada e realizadas análises por DRX dos produtos de corrosão. Os valores de taxas de corrosão generalizadas, localizadas e das análises no biofilme estão apresentados na Tabela 5. Aspectos de corpos de prova após os ensaios e após a limpeza dos produtos de corrosão estão mostrados nas Figuras 10 e 11.

Tabela 5 – Taxas de corrosão generalizada e localizada e análises do biofilme, no *Ensaio 3*. Água produzida, com concentração original de bactérias sem proteção catódica e com proteção catódica por anodo galvânico.

Tempo de ensaio	Condição	T. C. (mm/a)	C. L. (mm/a)	Conc. de bactérias no biofilme (NMP/mL)
60 dias	Sem proteção catódica	0,09	-	FeB: 10^2 BRS: 10^2
	Com proteção catódica	0,04	-	FeB: 10^3 BRS: 10^3
120 dias	Sem proteção catódica	0,12	0,50	FeB: 10^4 BRS: 60
	Com proteção catódica	0,03	-	FeB: 10^3 BRS: 10^3
180 dias	Sem proteção catódica	0,05	0,42	FeB: nd BRS: nd
	Com proteção catódica	0,001	-	FeB: nd BRS: nd

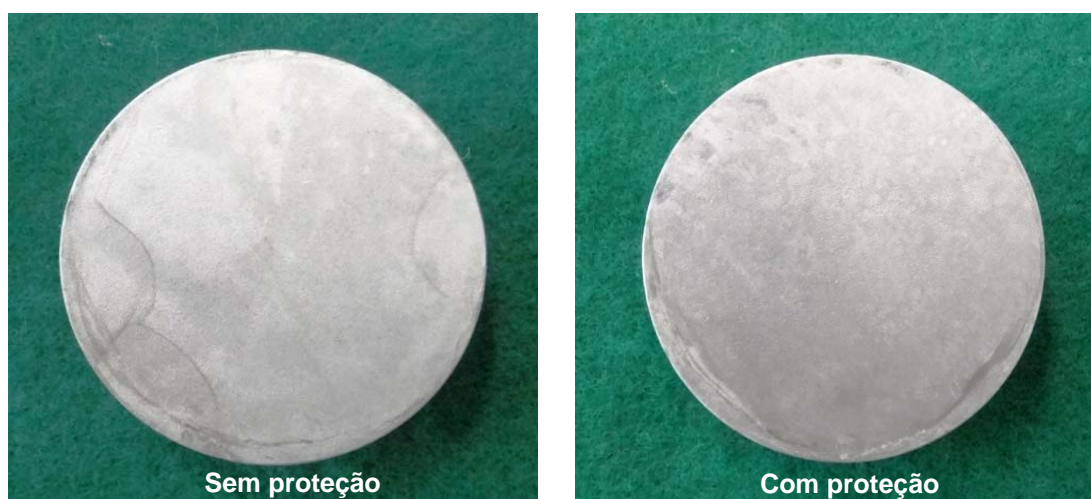


Figura 10 - Corpos de prova após 60 dias de ensaio.

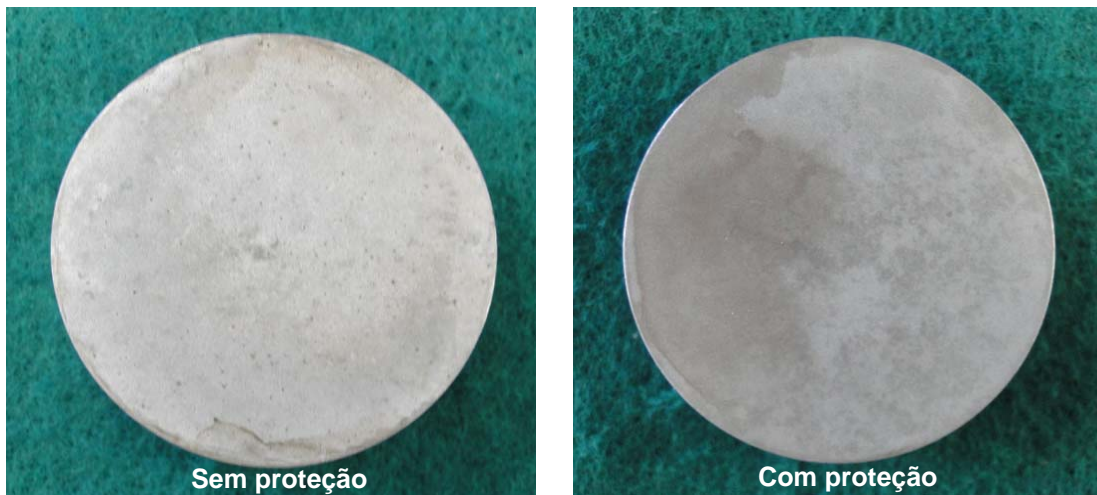


Figura 11 - Corpos de prova após 180 dias de ensaio.

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram que a proteção catódica com anodo galvânico reduziu as taxas de corrosão generalizada dos cupons de aço-carbono. No que se refere à corrosão localizada, apenas nos ensaios sem proteção catódica (com 120 dias e 180 dias), houve formação de pites nos cupons, cujas taxas foram de cerca de 250 $\mu\text{m}/\text{ano}$ e 210 $\mu\text{m}/\text{ano}$, respectivamente. Observe-se que nos ensaios com proteção catódica, não houve corrosão localizada. A Figura 12 mostra corpos de prova sem proteção catódica com corrosão localizada, após 180 dias e as Figuras 13 e 14 mostram pites avaliados com microscópio confocal, após 120 dias e 180 dias, respectivamente.



Figura 12 - Corpos de prova sem proteção catódica e com corrosão localizada, após 180 dias de ensaio.

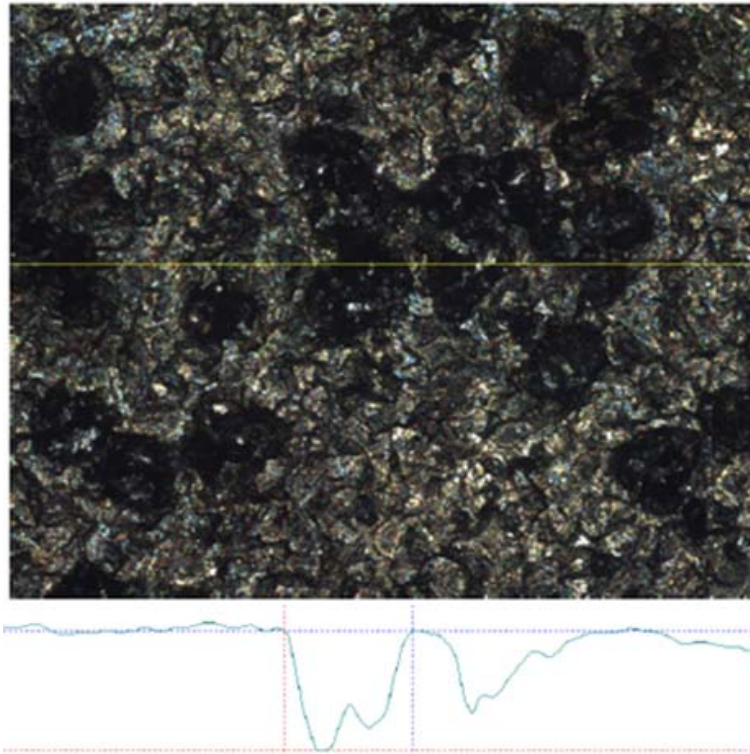


Figura 13 - Corrosão localizada no ensaio sem proteção catódica, após 120 dias de ensaio. Taxa de corrosão localizada: 250 $\mu\text{m}/\text{ano}$.

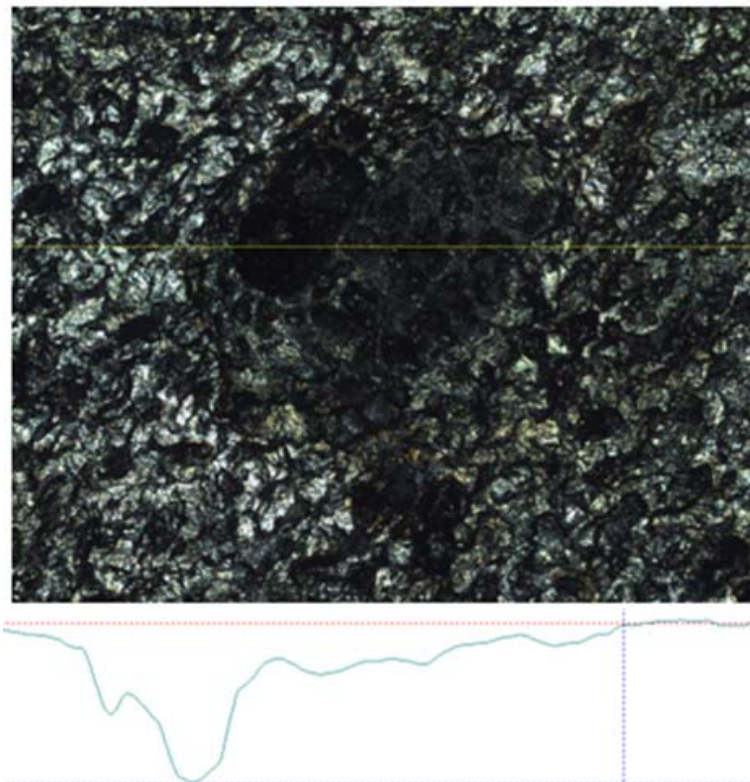


Figura 14 - Corrosão localizada no cupom sem proteção catódica, após 180 dias de ensaio. Taxa de pite de 210 $\mu\text{m}/\text{ano}$.

Discussão dos Resultados

Os maiores problemas de corrosão interna de fundo de tanque estão associados à água produzida que é carregada junto com o petróleo e fica acumulada nos fundos dos tanques. Esta água possui alta salinidade, às vezes superior inclusive à da água do mar, alta concentração de H_2S e de *bactérias redutoras de sulfato (BRS)* e *ferrobactérias*. Para evitar ou minimizar estes problemas, tem sido utilizados revestimentos orgânicos de alto desempenho associados com proteção catódica com anodos galvânicos.

De acordo com a literatura, a presença de bactérias no meio influencia negativamente os potenciais de proteção catódica. Na ausência de bactérias, adota-se como critério de proteção catódica o potencial de - 800 mV medido com relação a um eletrodo de referência de Ag/AgCl. Ou seja, se a estrutura estiver com potencial mais negativo do que - 800 mV_(Ag/AgCl) não sofrerá corrosão ou as taxas serão extremamente baixas. No entanto, quando há bactérias, o critério de proteção universalmente aceito é o de - 900 mV_(Ag/AgCl) (NACE RP 0169, 2002). Isto porque, na presença de BRS, há formação de sulfeto que abaixa o potencial de equilíbrio do ferro e também porque no caso das BRS, há formação de um biopolímero que impede a corrente de proteção de chegar até o aço-carbono, resultando em corrosão localizada. Este critério, no entanto, não é consenso entre vários pesquisadores; de acordo com Romero, 2009 não há limite seguro de potenciais que garantam a efetividade de sistemas de proteção catódica quando há bactérias. Em estudos realizados com potenciais de até cerca de -1300 mV_(Cu/CuSO4) não houve proteção catódica da estrutura quando estava sob ação de BRS.

No caso das ferrobactérias (VIDELA, 2003) este tipo de biocorrosão se deve a um grupo heterogêneo de microrganismos (bactérias do gênero *Gallionella*, *Sphaerotillus*, *Crenothrix* e *Leptothrix* entre as mais frequentes) que têm em comum a capacidade de oxidar os íons Fe^{++} a Fe^{+++} como forma de obter energia. O produto dessa oxidação é geralmente hidróxido férrico precipitado. Em geral, os microrganismos oxidantes de íons metálicos (ferro, manganês) criam ambientes fortemente corrosivos para o ferro e suas ligas, pelo aumento da concentração de íons cloreto, pela formação de cloreto de ferro ácido e pela produção de cloreto de manganês. Este tipo de corrosão é considerado grave, já que ocorre predominantemente na forma de pites. A parede da tubulação é perfurada por baixo da massa tubercular, devido à alta corrosividade do meio criado por estas bactérias. Esses tubérculos criam condições anaeróbicas que favorecem o desenvolvimento das BRS já que estas são anaeróbicas. Assim, sob os tubérculos podem ser encontrados pites e depósitos escuros com odor característico de sulfeto de hidrogênio e concentrações de sulfetos da ordem de 1,5 % a 2,5 % e de BRS, de até 1.000 células por grama.

O mecanismo de corrosão pode ser explicado pela formação de uma célula de aeração diferencial entre a parte externa (aeróbica) do tubérculo, em contato com o oxigênio dissolvido na água e que atua como cátodo, e a parte interna (anaeróbica), onde ocorre o processo anódico e corrosão por pites. Uma característica única desse tipo de biocorrosão é que, uma vez formada a estrutura tubercular pela ação metabólica dos microrganismos, a aceleração da corrosão por aeração diferencial pode continuar ativa mesmo depois da morte da população microbiana, desde que se mantenha a barreira à difusão do oxigênio constituída pela massa tubercular. As Figuras 15 e 16 ilustram os processos químicos e biológicos produzidos sob os tubérculos.

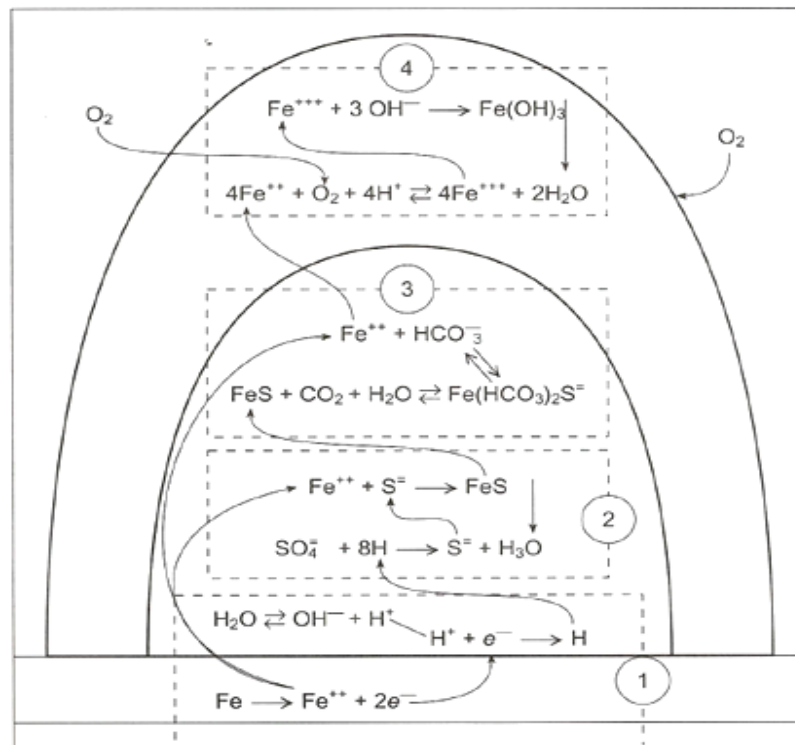


Figura 15 - Ilustração do processo químico produzido nos túberculos (VIDELA, 2003).

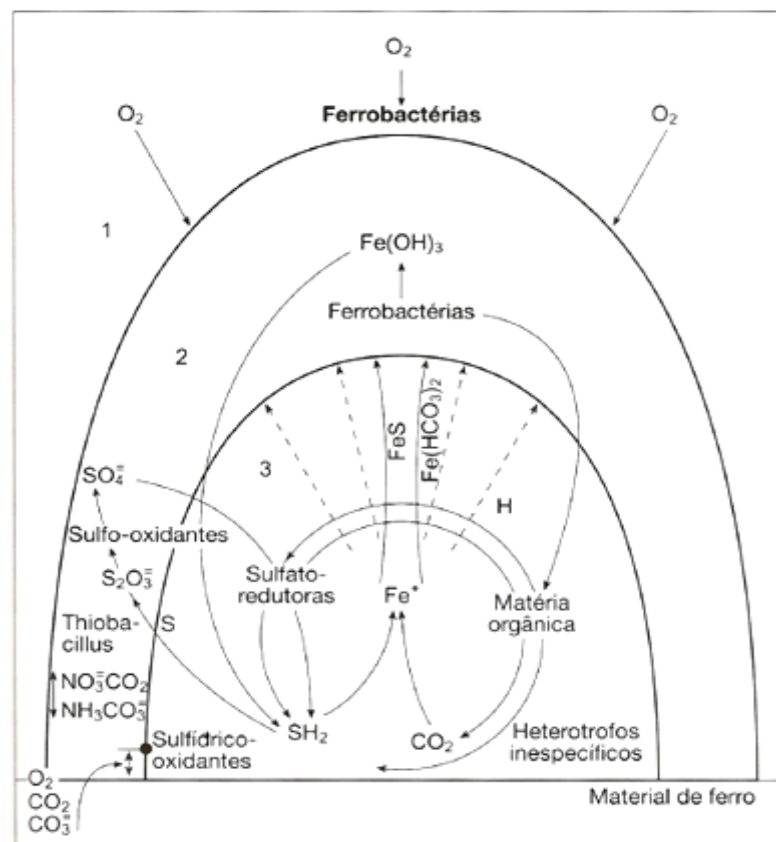


Figura 16 - Ilustração do processo biológico produzido nos túberculos (VIDELA, 2003).

Neste estudo, foram realizados ensaios com biorretores, em laboratório, com objetivo de verificar quais são os níveis de potenciais de proteção catódica, capazes de garantir a integridade dos equipamentos. De acordo com a Tabela 1, a proteção catódica com potenciais de $-800 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$, $-900 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ e $-1000 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ e com anodo galvânico foi eficaz, uma vez que as taxas de corrosão do aço-carbono foram muito baixas (da ordem de $10 \mu\text{m}/\text{ano}$) corroborado pela ausência de óxidos de ferro nos produtos de corrosão. No entanto, em todos os ensaios com água esterilizada e com inoculação de bactérias (*BRS*, *ferrobactérias* e *BRS+ferrobactérias*), houve corrosão localizada, com taxa de pite da ordem de $200 \mu\text{m}/\text{ano}$, inclusive nos ensaios com proteção catódica. ***Ou seja, na presença de BRS e ferrobactérias, proteção catódica com potenciais de $-800 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$, $-900 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ e $-1000 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ e também com anodo galvânico não evitaram corrosão localizada.*** Estes resultados estão em concordância com as citações da literatura, para as quais, quando bactérias estão presentes, a proteção catódica não é capaz de evitar a corrosão localizada. Entretanto, é importante observar que esta condição não é a que prevalece nos tanques de armazenamento; isto é, nos tanques, há vários grupos de bactérias atuando simultaneamente que podem, tanto potencializar como minimizar os processos de corrosão localizada.

Nos ensaios água produzida, com concentração original de bactérias, a proteção catódica com potenciais de $-800 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$, $-900 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ e $-1000 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ e também com anodo galvânico, atuou de modo eficaz ***para evitar tanto a corrosão generalizada como localizada, inclusive no meio contendo altas concentrações de bactérias.*** Nestes ensaios, só houve corrosão localizada quando não havia proteção catódica. No que se refere à corrosão localizada, estes resultados foram distintos daqueles obtidos nos ensaios com inoculação de bactérias. ***Ou seja, nos ensaios com concentração original de bactérias e com proteção catódica não houve corrosão localizada. Enquanto que nos ensaios com inoculação de bactérias e com proteção catódica, houve corrosão localizada.*** Uma hipótese possível para explicar este fenômeno é que a ação simultânea de vários microrganismos pode ter uma interação positiva no sentido de evitar corrosão localizada.

Conclusão

Os resultados obtidos nos ensaios de laboratório, com e sem proteção catódica e com e sem bactérias permitiram obter as seguintes conclusões:

- para todos os níveis de potenciais aplicados desde $-800 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ até $-1000 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ e também com anodo galvânico de alumínio, a proteção catódica foi eficiente para evitar a corrosão generalizada;
- as taxas de corrosão generalizadas do aço-carbono sem proteção catódica foram elevadas, o que era esperado e, há evidências, ***de que na presença de biofilme***, a taxa de corrosão generalizada foi menor do que nos meios sem biofilme;
- em todos os ensaios com ***água esterilizada e com inoculação de BRS e de ferrobactérias***, houve corrosão localizada, inclusive naqueles com proteção catódica. ***Ou seja, na presença de BRS e Ferrobactérias, potenciais de proteção catódica de $-800 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$, $-900 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ e $-1000 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ e também com anodo galvânico não foram capazes de evitar corrosão localizada.*** É importante ressaltar que esta não é a condição que prevalece nos tanques de armazenamento.
- nos ensaios com água produzida, com concentração original de bactérias, a proteção catódica com potenciais de $-800 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$, $-900 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ e $-1000 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ e também com anodo galvânico, atuou de modo eficaz para evitar tanto a corrosão

generalizada como localizada. Nestes ensaios, *só houve corrosão localizada quando não havia proteção catódica* seja por corrente impressa ou com anodo galvânico. *Ou seja, nos ensaios com concentração original de bactérias e com proteção catódica não houve corrosão localizada.* Uma conclusão possível é que vários microrganismos atuando simultaneamente devem minimizar ou evitar corrosão localizada; ao passo que quando há somente BRS, ferrobactérias ou associação destas, a proteção catódica não é capaz de evitar a corrosão localizada;

- e) é possível afirmar que, nas condições estudadas; isto é, quando há atuação simultânea de vários grupos de bactérias, os níveis de potenciais aplicados nos sistemas de proteção catódica e, também, com anodo galvânico, foram eficientes para evitar a corrosão generalizada e localizada

Referências Bibliográficas

NACE International (2002). Control of external corrosion on underground or submerged metallic piping systems” Standard RP 0169. p.13.

ROMERO, M. F.; RINCÓN, O. T.; OCANDO. L. “Cathodic Protection Efficiency in presence of SRB: State of the Art”. CORROSION/09, paper n. 09407, (Atlanta, GA: NACE 2009).

VIDELA, H. A. “Biocorrosão, Biofouling e Biodeterioração de Materiais (tradução Biagio F. Giannetti, Cecília M. V. de Almeida, Cynthia J. Kunigk)”, São Paulo. Edgard Blucher Ltda., p. 51-53, 2003.