

---

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

## LEGENDA:

### **Estudo do processo de biocorrosão na superfície do aço carbono ASTM A283, exposto em óleo diesel S10 e água doce**

Diana M. Frazão<sup>a</sup>, Ivanilda R. de Melo<sup>b</sup>, Severino L. U. Filho<sup>c</sup>

#### **Abstract**

---

The present work had as objective to evaluate the process of biocorrosion of carbon steel ASTM A283, when exposed to the two-phase system Diesel S10/fresh water, when the vehicle is stationary. In fresh water was evaluated the quantification of planktonic microorganisms. In the biofilm and the waste deposited at the bottom of the reactor were also quantified the sessile microorganisms, during 30 days. The evaluation of the corrosion process was carried out by surface analysis by means of optical microscopy (MO). Localized corrosion was observed in the areas immersed in Diesel S10 and in fresh water. This result can be seen also through the quantification, which showed growth of microorganisms characteristic of corrosive process.

**Keywords:** diesel S10, carbon steel A283, biocorrosion, biofilm.

#### **Resumo**

---

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o processo de biocorrosão do aço carbono ASTM A283, quando exposto ao sistema bifásico óleo Diesel S10/água doce, em condições estáticas. Na água doce foi avaliada a quantificação dos micro-organismos planctônicos. No biofilme e no resíduo depositado no fundo do reator também foram quantificados os micro-organismos sésseis, no decorrer de 30 dias. A avaliação do processo de corrosão foi realizada por análise da superfície através de Microscopia Ótica (MO). A corrosão localizada foi observada nas áreas imersas em óleo Diesel S10 e na água doce. Este resultado pode ser observado também através das quantificações, as quais mostraram o crescimento de micro-organismos característicos do processo corrosivo.

**Palavras-chave:** diesel S10, aço carbono A283, biocorrosão, biofilme.

---

<sup>a</sup> Mestra, Engenheira Mecânica - UFPE

<sup>b</sup> Doutora, Engenheira Química - UFPE

<sup>c</sup> Doutor, Engenheiro Mecânico - UFPE

## **Introdução**

---

Um grave problema que surge nos diversos setores industriais é o processo de corrosão de estruturas e equipamentos metálicos. Neste processo ocorrem reações químicas e eletroquímicas, associadas ao meio em que se encontram de forma a degradar a superfície do material. Processos de corrosão podem alterar a qualidade do produto, de modo que a durabilidade e o desempenho dos materiais metálicos deixam de satisfazer os fins a que se destinam, causando elevados prejuízos econômicos e podendo também ocasionar graves acidentes (1).

Uma vez que o processo de corrosão está associado à ação do meio, fatores químicos, físicos e biológicos influenciarão diretamente à ocorrência desse fenômeno de deterioração. No caso específico da ação biológica, grande destaque é dado no setor industrial à atuação ou ação de micro-organismos, que podem ter participação direta ou indiretamente no processo de corrosão de superfícies metálicas (1; 2).

A atuação de micro-organismos no processo de corrosão é denominada de biocorrosão ou corrosão microbiologicamente influenciada (CMI). Nesse mecanismo há o crescimento de micro-organismos, tais como, bactérias, fungos e/ou algas, que participam de forma ativa no processo de corrosão da superfície metálica, sem alterar a natureza eletroquímica do processo de corrosão (2).

Tendo em vista a crescente demanda energética voltada ao setor de combustíveis, é bastante significativa a preocupação desse segmento industrial com o desenvolvimento e produção de combustíveis que ocasionem uma redução nas contaminações ambientais. Esse crescimento produtivo traz consigo a necessidade de materiais metálicos resistentes aos processos de corrosão e biocorrosão, seja nas etapas de armazenamento ou transporte (1; 3).

O presente trabalho é de extrema relevância como uma proposta de investigação dos processos de corrosão em aço carbono, causado pelo contato direto do óleo Diesel S10 com a água doce. As ferramentas de estudo utilizadas foram a quantificação microbiológica e a avaliação da microscopia ótica (MO). Destaca-se ainda, que o óleo Diesel S10 foi escolhido nesse estudo por ser um combustível com baixo teor de enxofre, tornando-se susceptível à degradação microbiológica, e também, por ser um combustível que vem sendo bastante comercializado no Brasil.

## **Metodologia**

---

Inicialmente, as peças passaram pelo processo de jateamento, com a finalidade de obter uma superfície que causasse melhor efeito de aderência para o biofilme, com o intuito de conseguir o maior número de informações, de acordo com o tempo de estudo.

Posteriormente, passaram por um processo de limpeza, ficando 5s em álcool isopropílico e 5s em acetona, de acordo com a Norma G1-03 (4).

Os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de imersão, no sistema contendo Diesel S10 e água doce nas mesmas proporções, durante 30 dias. E após serem retirados do ensaio de imersão em sistema bifásico passaram pelos processos de limpeza, sendo realizada a

raspagem mecânica, onde cada corpo de prova foi transferido para uma placa de Petri e passaram pela decapagem ácida, ficando 10 segundos em solução ácida, depois em álcool isopropílico e por último em acetona. Os corpos de prova foram transferidos para um dessecador e mantidos, sob vácuo, por 5 minutos.

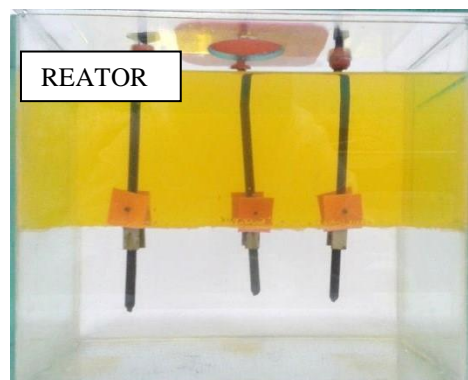
Suas superfícies foram observadas através das análises em MO, marca OLYMPUS, modelo BX51M, para realizar o estudo da morfologia do processo corrosivo nos corpos de prova. Foram obtidas imagens da superfície metálica, com aumento de até 100 vezes. Com o uso dessa técnica foi possível observar degradações nas amostras, possibilitando conclusões quanto às formas de corrosão do material em estudo.

Quanto às análises microbiológicas, foram quantificados os micro-organismos planctônicos na água, os sésseis aderidos à superfície do aço carbono e os sésseis que se depositaram no fundo do reator, através dos principais grupos microbianos: bactérias aeróbias totais, bactérias aeróbias produtoras de ácidos, fungos, bactérias precipitantes de ferro, bactérias anaeróbias totais e bactérias anaeróbias produtoras de ácidos.

Os micro-organismos aeróbios e anaeróbios foram quantificados e os resultados foram expressos, respectivamente, em Unidade Formadora de Colônias (UFC) e em Número Mais Provável (NMP).

Todos os meios destinados para quantificação de micro-organismos aeróbios foram distribuídos em tubos de ensaio estéreis e tampados com algodão. Para os micro-organismos anaeróbios, todas as soluções e meios foram purgados com nitrogênio para obtenção de condição de anaerobiose. Os micro-organismos anaeróbios foram acondicionados em frascos de penicilina, tampados e lacrados. Todos os tubos e meios foram autoclavados, em uma autoclave da marca Prismatec, modelo Autoclave Vertical CS, à pressão de 1atm e à temperatura de 121°C, por 15 minutos. Ao retirar os meios da autoclave, foi preciso agitá-los para homogeneização completa.

A Figura 1 apresenta a fotografia do reator contendo 6 corpos de prova jateados em aço carbono ASTM A283, que estão dispostos na mesma altura, de tal maneira que metade de cada um ficou imerso em água e a outra metade em óleo Diesel S10, para o sistema bifásico.



**Figura 1 - Reator contendo 6 corpos de prova jateados em aço A283.**

## Resultados e discussão

Na Figura 2 são apresentados os resultados referentes à quantificação microbiológica em água doce em 30 dias. Observou-se que durante este tempo houve variações comportamentais dos micro-organismos, que podem estar relacionadas ao fato de não ter havido renovação dos nutrientes, pois a água doce não foi substituída ao longo dos 30 dias. Além disso, Videla (2) afirmou que a insuficiência de oxigênio restringe o crescimento e a atividade celular, já o excesso favorece ao crescimento descontrolado de algumas espécies em detrimento de outras.

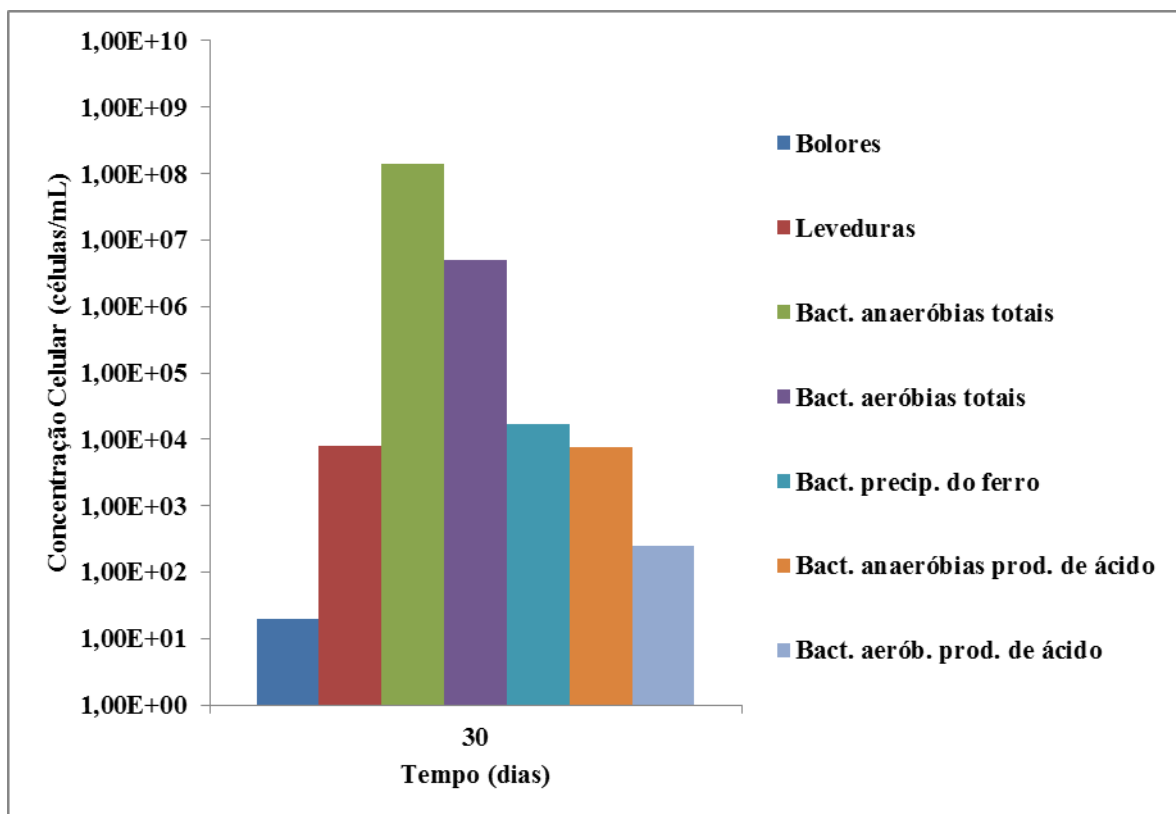


Figura 2 - Quantificação dos micro-organismos planctônicos em água doce

As concentrações das bactérias aeróbias totais e bactérias precipitantes do ferro cresceram significativamente aos 30 dias, cujos valores respectivos foram  $4,9 \times 10^6$  UFC/mL e  $1,7 \times 10^4$  UFC/mL. Isto pode ter ocorrido por que, inicialmente, o meio continha uma quantidade de oxigênio necessária para o desenvolvimento das bactérias aeróbias e dos fungos, cujos valores foram de  $2,0 \times 10^1$  UFC/mL para os bolores e  $7,9 \times 10^3$  UFC/mL para as leveduras. No entanto, devido às análises não terem sido realizadas inicialmente, não foi possível obter maiores informações quanto à quantificação microbiológica em água doce.

As bactérias precipitantes do ferro possuem bainhas perpendiculares aos eixos das células. A depender das espécies, podem ser compostas por hidróxidos de ferro ou matriz orgânica impregnada com óxido de ferro e magnésio. Estas bainhas aumentam a quantidade de sólidos em suspensão no meio ao se desprenderem da bactéria (2; 5).

---

Gentil (1) complementou essa afirmação, relatando que essas bactérias são importantes no processo de biocorrosão, devido à produção de hidróxidos de ferro, que dificultam a difusão de oxigênio até o substrato e, conseqüentemente, facilitam o desenvolvimento de bactérias anaeróbias.

Delaunois *et al.* (6) ao analisarem os processos de biocorrosão do aço, em sistema de distribuição de água observaram que a difusão de oxigênio foi limitada, devido aos depósitos de Zn atuarem como uma barreira de proteção, controlando a reação do oxigênio dissolvido. Além disso, a formação de uma camada de produtos de corrosão contribuiu, sobretudo, para reduzir a difusão de oxigênio dissolvido. Isso favoreceu ao crescimento das bactérias anaeróbias em tubos de aço.

À medida que o tempo foi passando, observou-se que a água do reator foi ficando cada vez mais turva. Rodrigues *et al.* (7) relataram que após o crescimento dos micro-organismos, a fase de água fica mais turva, provavelmente por causa da formação de produtos solúveis e compostos insolúveis e também devido aos micro-organismos, que contribuem para esta instabilidade química (escurecimento).

Essa relação dos micro-organismos em água doce, segundo Simões *et al.* (8), contribuiu no processo de corrosão, através da formação de biofilmes na superfície metálica.

Lopes *et al.* (9) e Gentil (1) relataram que a corrosão induzida por micro-organismos em tanques de armazenamento de combustíveis, ocorreu devido à presença de água, onde, geralmente, as bactérias estão presentes e abundantes, a qual pode penetrar no combustível e se acumular nas regiões de difícil drenagem. Mas, se o combustível estiver completamente livre de água, não se observa a presença de micro-organismos, e mesmo que eles existam não são ativos nesse meio. A CMI pode influenciar na corrosão metálica com perda de material, devido à exposição da superfície a um ataque localizado, que pode tornar-se generalizado.

A análise quantitativa das concentrações microbiológicas estudadas no biofilme formado sobre o metal revelou que o diesel em contato com água doce influenciou no desenvolvimento das populações microbianas, em 30 dias. Através da Figura 3, observou-se uma população microbiana sésil superior quando comparada ao crescimento apresentado para a água doce.

O fato de algumas populações microbianas se desenvolverem e se manterem crescendo e outras terem um decréscimo está associado à própria dinâmica de formação do biofilme, pois à medida que o tempo passa a espessura do biofilme aumenta, tornando-se mais difícil a difusão de oxigênio e nutrientes no seu interior, auxiliando para o desprendimento do mesmo. Forma-se assim um processo de renovação dinâmico do biofilme (2).

Para Hibiya *et al.* (10) o oxigênio é um elemento importante nos processos de oxidação de materiais metálicos, a depender da sua concentração e distribuição no meio. A formação de biofilmes sobre a superfície metálica contribui para uma distribuição heterogênea de oxigênio dentro do biofilme, que com o seu amadurecimento e conseqüente aumento da espessura reduz a difusão de oxigênio no seu interior, formando zonas de aeração diferencial.

Observou-se que o desenvolvimento mais acentuado das bactérias anaeróbias está associado não somente ao sinergismo dos micro-organismos presentes no meio, como também ao fato

de o sistema ser estático, não havendo renovação de oxigênio. Inicialmente, as bactérias aeróbias consumiram o oxigênio presente no meio, utilizando-o para o seu mecanismo. Com o esgotamento de oxigênio no meio proporcionou condições favoráveis para o desenvolvimento e crescimento das bactérias anaeróbias, caracterizando assim a existência de um consórcio microbiano (2).

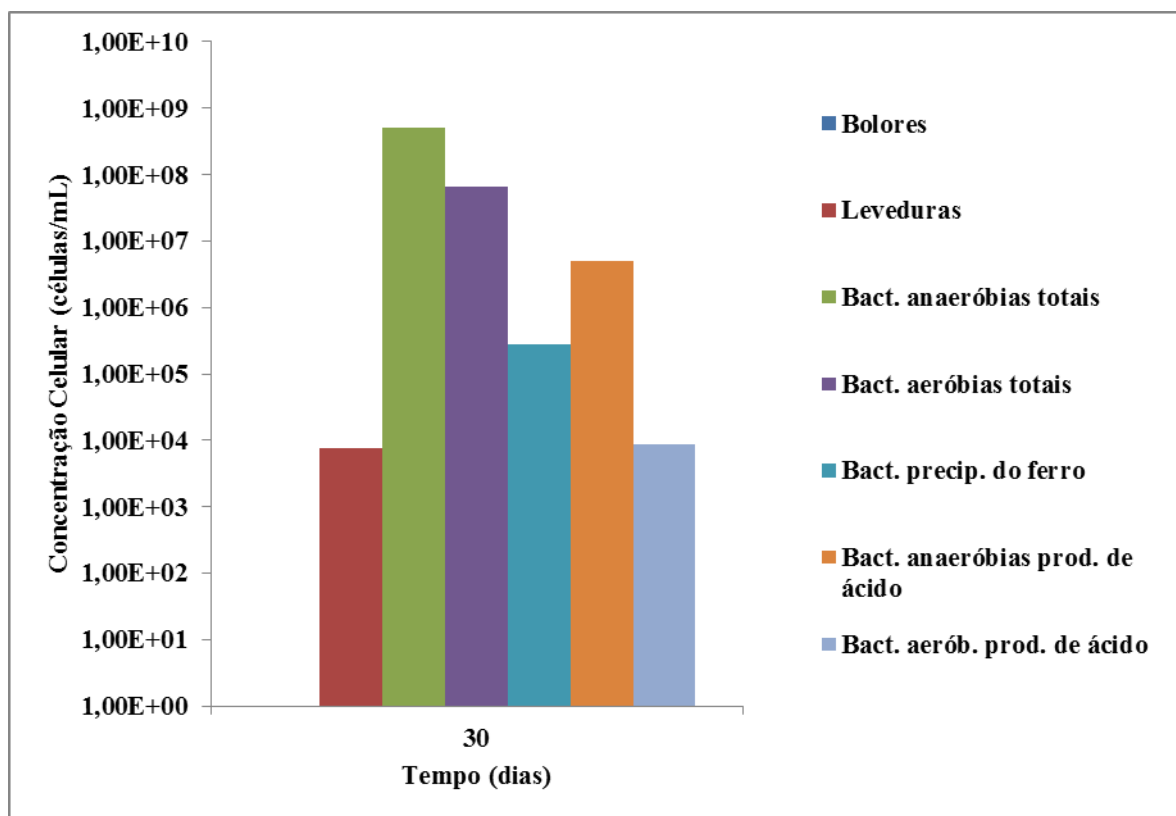


Figura 3 - Quantificação dos micro-organismos sésseis no biofilme

Os resultados apresentados para as bactérias anaeróbias totais na água doce ( $1,4 \times 10^8$  NMP/mL) e no biofilme ( $5,0 \times 10^8$  NMP/mL), Figuras 2 e 3, respectivamente, permaneceram como maioria microbiana, pois mostraram comportamento semelhante na quantificação destes micro-organismos presentes no resíduo (Figura 4), cujo valor foi de  $1,4 \times 10^8$  NMP/mL. Os resultados da quantificação microbiológica estão correlacionados com a concentração de oxigênio ao longo do tempo. Como não houve renovação deste elemento, devido ao sistema ser estático e não haver a troca dos fluidos, durante os experimentos, observou-se que as bactérias aeróbias ao consumirem o oxigênio presente no meio criaram condições favoráveis para o desenvolvimento e crescimento das bactérias anaeróbias (2; 10).

Chao *et al.* (11), ao analisarem os sedimentos no fundo do tanque de combustível, contaminado com água, isolaram e caracterizaram bactérias e fungos. Eles observaram ausência de fungos, mas encontraram bactérias, cujos isolamentos identificaram as espécies *Klebsiella oxytoca*, *Klebsiella nov. sp.* e *Staphylococcus sp.* Verificou-se ainda que dentre as três bactérias, a *Klebsiella oxytoca* seria a responsável pela formação de polissacarídeos extracelulares (exopolissacarídeos) e, do conseqüente aparecimento de sedimentos e formação de biofilmes na superfície metálica, que seriam responsáveis pelo entupimento de válvulas e filtros do sistema de abastecimento de combustíveis.

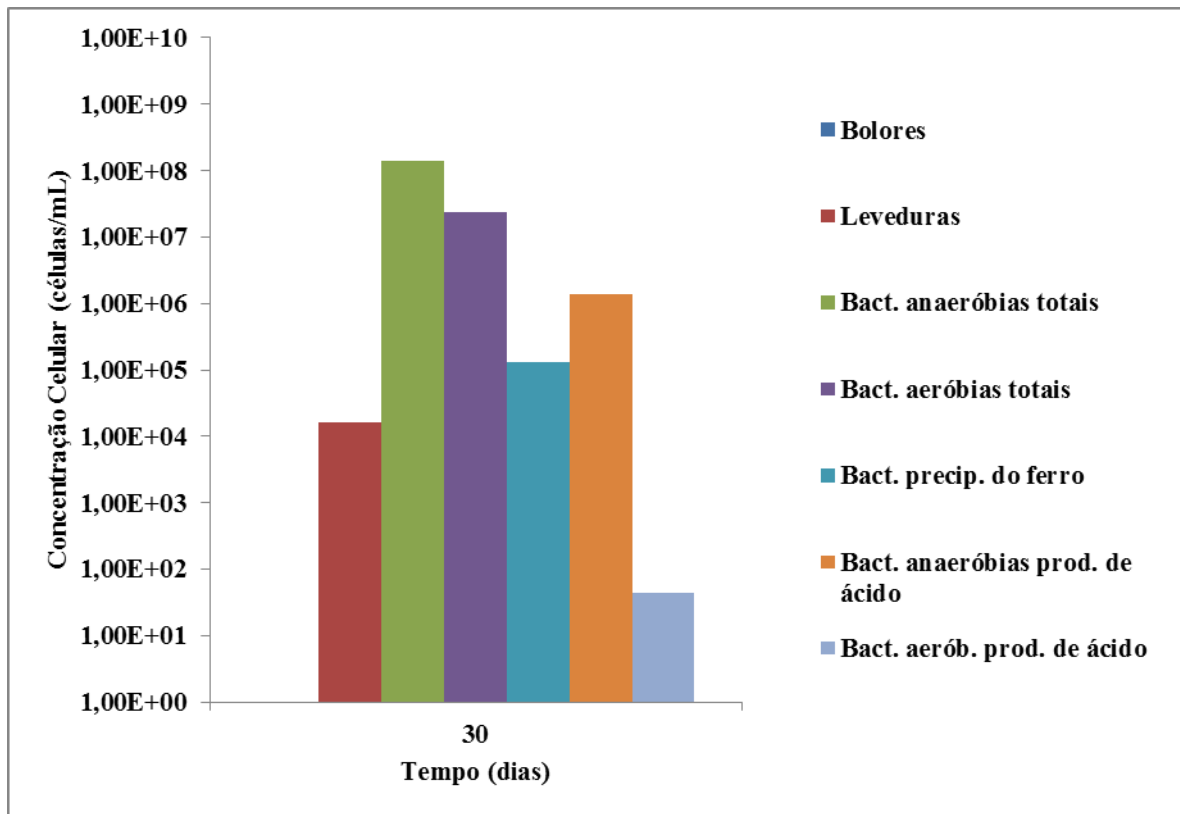


Figura 4 - Quantificação dos micro-organismos sésseis para o resíduo

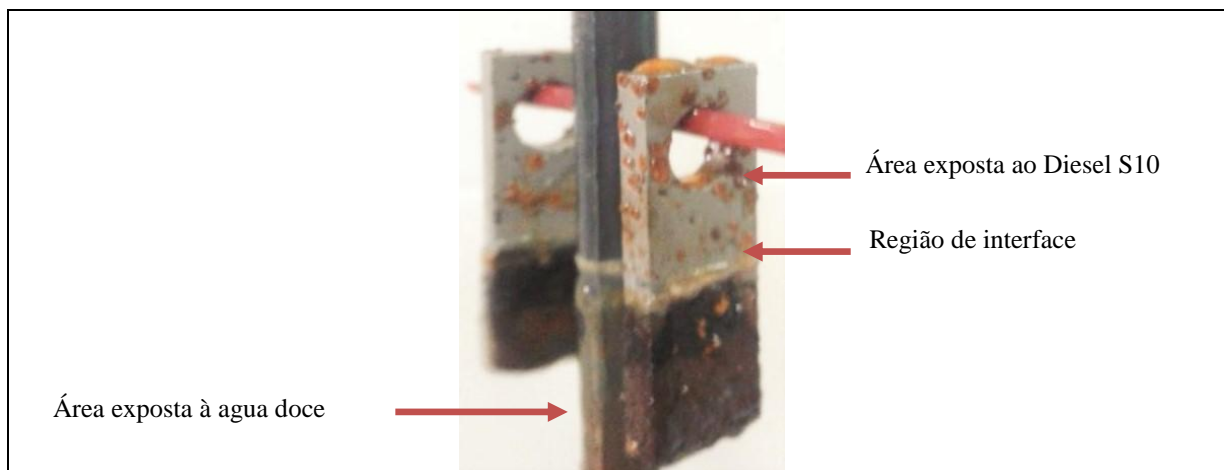
As análises realizadas nas superfícies dos corpos de prova foram observadas por microscopia ótica para realizar o estudo da morfologia da corrosão. Com o uso dessa técnica foi possível observar as degradações nas superfícies dos corpos de prova.

Na conclusão dos experimentos, a inspeção visual dos corpos de prova expostos ao sistema bifásico revelou produtos: mais espesso e com estrutura porosa (não compacta) e presença de ferrugem, cobrindo a superfície de forma heterogênea. A Figura 5 mostra com detalhes o corpo de prova exposto aos dois meios (óleo Diesel S10 e água doce), enfatizando a zona interfacial.

Observou-se que as duas regiões expostas sofreram processos de corrosão, principalmente a área exposta à água doce, apresentando-se bastante deteriorada em comparação com a área exposta ao diesel.

O aço carbono exposto à água foi coberto com uma camada porosa marrom. Segundo Castaneda e Benetton (12), Cetin e Aksu (13) a substância gelatinosa presente na interface do corpo de prova pode ser observada entre os produtos de corrosão, que pode ser biofilme produzido, juntamente com material polimérico extracelular (MPE).





**Figura 5 - Aspecto do corpo de prova, imediatamente após ser retirado do sistema bifásico (óleo/água), depois de 90 dias de imersão.**

Na Figura 6 são apresentadas microscopias dos corpos de prova jateados, onde é mostrada a imagem antes da imersão em sistema bifásico (Figura 6 (A)), comparando-a com as imagens após os processos de corrosão em 30 dias de experimentos. Estas imagens foram realizadas nas regiões imersas em contato com a água (Figura 6 (B)), com a interface (Figura 6 (C)) e em contato com o diesel (Figura 6 (D)).

Comparando as imagens após 30 dias de imersão, observou-se que o processo de corrosão foi se intensificando, tanto pelo fato da superfície metálica ainda está em contato direto com o eletrólito, proporcionando o processo de corrosão eletroquímica, devido a uma maior troca iônica, quanto pelas ações metabólicas dos micro-organismos presentes, principalmente, na região de água, como foi observado, anteriormente, na formação do biofilme aderido à superfície (Figura 5).

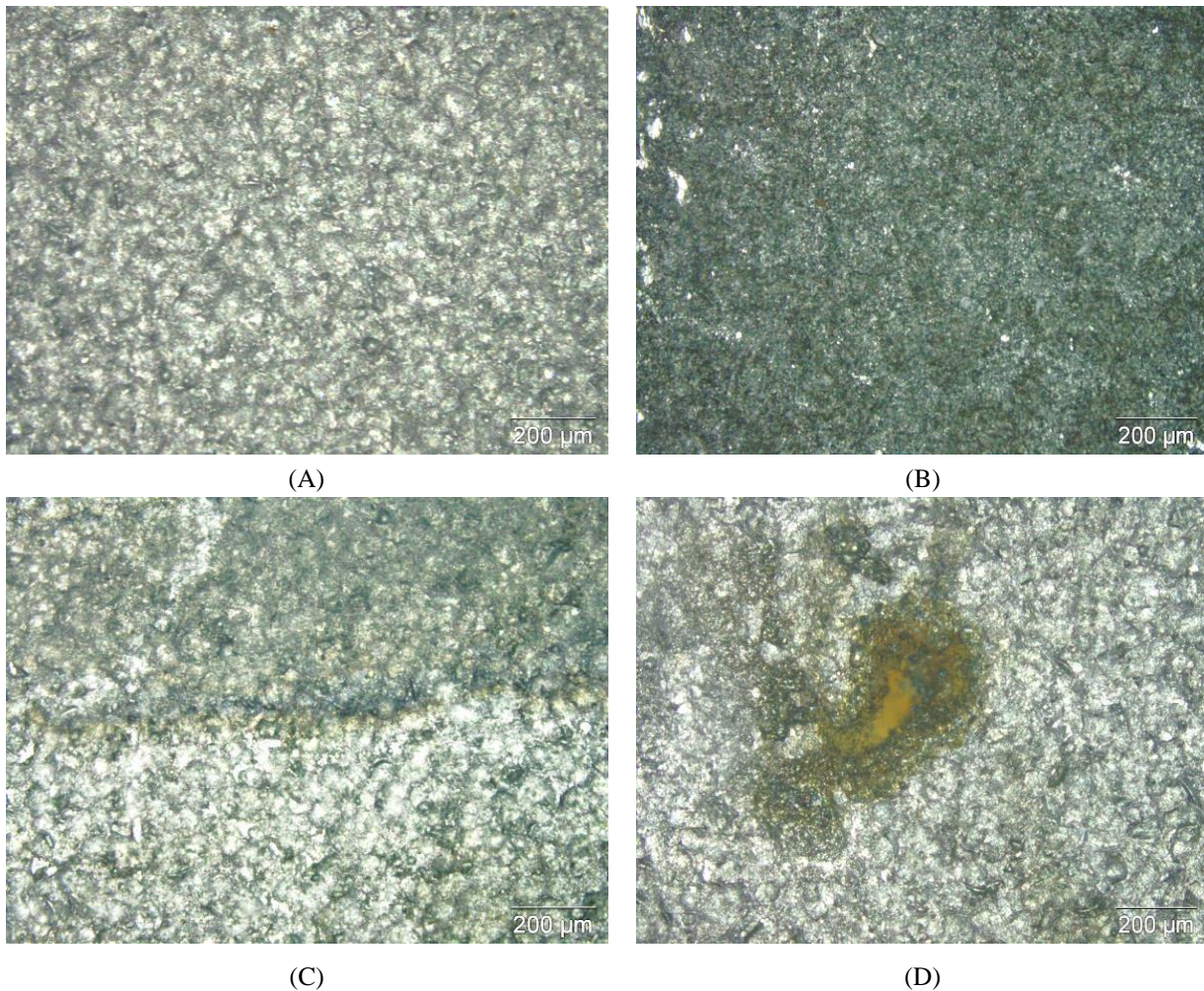
Apesar do óleo ter uma baixa condutividade, contribuindo para que haja uma pequena troca iônica entre o meio e a superfície metálica, Knothe *et al.* (14) relataram que o diesel é composto por produtos derivados de enxofre e apresenta teores de água, o que possibilita ações corrosivas sobre o substrato. Vieira (15) complementou esse argumento mostrando que foi possível a ocorrência de corrosão na superfície do metal em contato com o óleo, devido a este meio promover uma maior solubilidade de oxigênio.

A corrosão alveolar se processou na superfície metálica, produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, com fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro (1). Deve-se ressaltar que o processo de corrosão localizada pode estar associado à presença de metabólitos ácidos produzidos por micro-organismos, com ação corrosiva, que participam do processo de acidificação localizada (2).

Peters *et al.* (16) investigaram o caráter corrosivo de águas naturais, água doce e água do mar, sobre amostras metálicas de aço carbono, empregado na construção de dutos para o transporte de petróleo e derivados. Eles analisaram a morfologia das amostras, através da caracterização de microscopia ótica do ataque corrosivo. Os dois tipos de água mostraram-se como meios corrosivos ao metal, principalmente a água do mar, propiciando processos de corrosão localizada, com formação de pites, para menos tempo de exposição (1 hora), e para mais tempo (5 dias), o ataque foi generalizado.



Baeza *et al.* (17) em suas análises sobre biocorrosão em aço, na presença de *Escherichia coli*, observaram que a adesão e subsequente colonização de bactérias sobre a superfície metálica contribuiu para a corrosão localizada pela influência dos micro-organismos. A morfologia do processo corrosivo na superfície foi observada através de MO. Os resultados mostraram que além da superfície apresentar ranhuras do processo de usinagem havia pequenas regiões escuras associadas às inclusões. Isso mostrou que o processo de corrosão pode ter sido acelerado tanto pela ação microbiana quanto pela rugosidade presente na superfície, devido à presença de sulcos mais profundos, que contribuíram para a aderência microbiológica.



**Figura 6 – (A) Corpo de prova jateado antes da imersão – (B) Corpo de prova após 30 dias imerso em água; (C) imerso na interface; (D) imerso em óleo. (\*)**  
(\*) Magnificação: (A, B, C, D) 100X. Imagens obtidas por microscopia ótica (MO)

## Conclusões

O comportamento da corrosão do aço carbono ASTM A283 submetido a um sistema de imersão bifásico óleo/água foi investigado, e as seguintes conclusões foram obtidas:

Na quantificação dos micro-organismos observou-se que, enquanto existiu a presença de oxigênio houve a ação das bactérias aeróbias, que contribuíram para o desenvolvimento das

anaeróbias, as quais foram detectadas na água, no biofilme e no resíduo depositado no fundo do reator, que de certa forma influenciaram nos resultados obtidos através da análise microscópica nas superfícies metálicas;

As imagens de MO para os corpos de prova expostos ao sistema bifásico mostraram corrosão localizada, principalmente na região de óleo. Isso estava associado ao diesel ser composto por produtos derivados de enxofre e apresentar teores de água, promovendo maior solubilidade de oxigênio, o que possibilitou ações corrosivas sobre o substrato;

Sendo assim, a proposta de estudo de sistema bifásico óleo/água, em condições estáticas mostrou que as superfícies dos corpos de prova de aço submetidas aos processos de imersão em água apresentaram processos de corrosão mais severos do que as superfícies imersas nas regiões de interface e nas regiões de óleo diesel. Este comportamento pode ser semelhante ao que ocorre em tanques de armazenamento de combustível, podendo se tornar um sério agravante no processo de corrosão e biocorrosão.

### **Referências bibliográficas**

---

- (1) GENTIL, V. **Corrosão**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- (2) VIDELA, H. A. **Biocorrosão, biofouling e biodeterioração de materiais**. 1 ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 2003.
- (3) MAIA, M. H. L.; FLEURY, A. T.; TRIELLI, M. A.; SOUZA, J. L.; NOCCIOLINI, R. L.; HIGA, R. XXII Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva, São Paulo. **Influência do condensado no sistema EGR**. n° 2, 2014.
- (4) Resolução G1-03. **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**, 2011.
- (5) VIANA, M. G. **Avaliação de produtos naturais sobre biofilmes formados em sistemas dinâmicos**. 2009. 72f. Dissertação de Mestrado (Ciência e Engenharia do Petróleo), Universidade Federal do Rio do Norte, Natal, 2009.
- (6) DELAUNOIS, F.; TOSAR, F.; VITRY, V. **Corrosion behaviour and biocorrosion of galvanized steel water distribution systems**. *Bioelectrochemistry*, v. 97, p. 110-119, 2014.
- (7) RODRIGUES, E. G. C.; SCOFIELD, A. L.; MENEZES, E. P.; SANTANA, L. M. M.; FURTADO, M. A. L.; ROCHA, M. I.; JUAN, V. **Seminário sobre a qualidade e uso de combustíveis para veículos Pesados**. Rio de Janeiro, Brasil, p. 142–153, 1993.
- (8) SIMÕES, M.; SIMÕES, L. C.; VIEIRA, M. J. **A review of current and emergent biofilm control strategies**. *LWT – Food Science and Technology*, v. 43, p. 573-583, 2010.
- (9) LOPES, F.A.; MORIN, P.; OLIVEIRA, R.; MELO, L.F. **Interaction of *Desulfovibrio desulfuricans* biofilms with stainless steel surface and its impact on bacterial metabolism**. *J. Appl. Microbiol.*, v. 101, n. 5, p. 1087–1095, 2006.

- 
- (10) HIBIYA, K; NAGAI, J; TSUNEDA, S; HIRATA, A. **Simple prediction of oxygen penetration depth in biofilms for wastewater treatment.** Biochemical Engineering Journal, v. 19, p. 61-68, 2004.
- (11) CHAO, Y.; LIU, N.; ZHANG, T.; CHEN, S. **Isolation and characterization of bacteria from engine sludge generated from biodiesel-diesel blends.** Fuel, v. 89, p. 3358-3364, 2010.
- (12) CASTANEDA, H.; BENETTON, X. D. **SRB-Biofilm Influenced in Active Corrosion Sites Formed at the Steel-Electrolyte Interface When Exposed to Artificial Seawater Conditions.** Corrosion Science, v. 50, n. 4, p. 1169–1183, 2008.
- (13) CETIN, D.; AKSU, L. **Corrosion Behavior of Low-Alloy Steel in the Presence of Desulfotomaculum sp.** Corrosion Science, p. 51, p. 1584–1588, 2009.
- (14) KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel.** 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 2006.
- (15) VIEIRA, M. R. S. **Corrosão e biocorrosão em aço API 5L X60 exposto a óleo bruto e água produzida.** Corrosão & Proteção. São Paulo, v. 9, n. 44, p. 20–27, 2012.
- (16) PETERS, S. R.; LIMA, L. R. M.; SILVA, S. N.; RODRIGUES, L. M. Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. XI, 2015, Campinas. **Corrosão de aço carbono para dutos em águas naturais.** São Paulo, 2015.
- (17) BAEZA, S.; VEJAR, N.; GULPPI, M.; AZOCAR, M.; MELO, F.; MONSALVE, A.; PÉREZ-DONOSO, J.; VÁSQUEZ, C. C.; PAVEZ, J.; ZAGAL, J. H.; ZHOU, X.; THOMPSON, G. E.; PÁEZ, M. A. **New evidence on the role of catalase in Escherichia coli-mediated biocorrosion.** Corrosion Science, v. 67, p. 32–41, 2013.