UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

BIOCORROSÃO DE AÇO CARBONO EM SISTEMA DINÂMICO EXPOSTO EM FLUIDO CONTENDO ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Diogo de Oliveira Padrão

RIO DE JANEIRO

2015

DIOGO DE OLIVEIRA PADRÃO

BIOCORROSÃO DE AÇO CARBONO EM SISTEMA DINÂMICO EXPOSTO EM FLUIDO CONTENDO ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Francisca Pessoa de França, D.Sc.

Co-orientador: Walter Barreiro Cravo Junior, D.Sc.

Escola de Química

Universidade Federal do Rio de Janeiro

2015

DIOGO DE OLIVEIRA PADRÃO

BIOCORROSÃO DE AÇO CARBONO EM SISTEMA DINÂMICO EXPOSTO EM FLUIDO CONTENDO ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado por:

Francisca Pessoa de França, D.Sc
(orientador – presidente da banca)

Walter Barreiro Cravo Junior, D.Sc
(Co-orientador)

Márcia Teresa Soares Lutterbach, D.Sc

Ladimir José de Carvalho, D.Sc

Selma Gomes Ferreira Leite, D.Sc

Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro
2015

FICHA CATALOGRÁFICA

P123b

Padrão, Diogo de Oliveira
BIOCORROSÃO DE AÇO CARBONO EM SISTEMA DINÂMICO EXPOSTO EM FLUIDO CONTENDO ÁCIDOS NAFTÊNICOS / Diogo de Oliveira Padrão. -- Rio de Janeiro, 2015.
98 f.

Orientadora: Francisca Pessoa de França.
Coorientadora: Walter Barreiro Cravo Junior.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2015.

1. corrosão. 2. ácidos naftênicos. 3. micro organismos. I. França, Francisca Pessoa de , orient. II. Junior, Walter Barreiro Cravo, coorient. III. Título.

A Deus

AGRADECIMENTOS

- A Deus, pela força e determinação dada;
- À minha amiga Priscila Rocha pela ajuda, paciência, ensinamentos, colaboração e incentivo todos os dias de mestrado;
- Aos meus orientadores pelo auxílio;
- Ao professor Ladimir pela ajuda experimental e esclarecimento de dados e análises eletroquímicas, pois sem ele essa parte seria incompleta;
- À minha família, em especial minha tia Rosalina pelo suporte e exemplo de vida dados diariamente, tia Rita de Cássia pelos conselhos e incentivo em sempre ser bom e ao Victor Alves pela amizade;
- Ao laboratório de microscopia eletrônica de varredura do INT e as técnicas pelas análises de MEV-EDS;
- Ao CNPq e PETROBRAS pelo auxílio financeiro.

PADRÃO, Diogo de Oliveira. BIOCORROSÃO DE AÇO CARBONO EM SISTEMA DINÂMICO EXPOSTO EM FLUIDO CONTENDO ÁCIDOS NAFTÊNICOS. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

RESUMO

Os ácidos naftênicos são conhecidos por serem os principais responsáveis pela corrosão em linhas de transferências durante o processo de refino. A corrosão provocada por estes ácidos está associada à alta temperatura, número de acidez total e presença de compostos de enxofre. Os ácidos naftênicos são encontrados em águas residuais de refinarias, que são muitas vezes despejadas no meio ambiente sem tratamento adequado. Estes ácidos são considerados tóxicos aos micro-organismos terrestres e marinhos. Neste trabalho foi avaliada a influência dos ácidos naftênicos em diferentes concentrações (175, 250 e 500 ppm) na corrosão de aço carbono AISI 1018 usando como fluido a água do mar coletada na praia do Galeão (Rio de Janeiro). Os experimentos foram realizados em sistema dinâmico, temperatura ambiente, vazão de 3L/min e tempo de processo de 12 dias. Os ácidos naftênicos apresentaram efeito tóxico para as bactérias aeróbias heterotróficas cultiváveis, anaeróbias heterotróficas cultiváveis, e anaeróbias produtoras de ácido na concentração de 250 ppm. A taxa de corrosão foi de 0,7334 mm/ano para os ensaios sem adição de ácidos naftênicos; 0,6613 mm/ano, 0,6532 mm/ano e 0, 2664 mm/ano nos experimentos contendo respectivamente 175, 250 e 500 ppm e em concentração de 500ppm em condições assépticas, a taxa de corrosão foi de 0,0558 mm/ano. As análises de (MEV) e (EDS) mostraram maior incidência de enxofre e ferro nos ensaios contendo a maior concentração de ácidos naftênicos, com adição de biocida ou não, em relação a outras concentrações, o que indica possivelmente uma camada protetora de sulfeto de ferro sobre o metal que pode contribuir para a diminuição da taxa de corrosão. Através das análises eletroquímicas, a menor taxa de corrosão foi corroborada pelo menor potencial destes corpos de prova em relação aos demais.

Palavra-chave: ácidos naftênicos, corrosão, micro-organismos

Padrão, Diogo de Oliveira. CARBON STEEL BIOCORROSION IN DYNAMIC SYSTEM EXPOSED IN FLUID CONTAINING NAPHTHENIC ACIDS. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

ABSTRACT

Naphthenic acids are known for being the primary responsibility of corrosion in oil pipelines during refining process. The corrosion caused by these acids is associated with hight temperature, total acid number, and presence of sulfur compounds. The naphthenic acids are found in wastewater refinieres which are often dumped into the environment whithout a satisfactory treatment. These acids are considered toxic to terrestrial and marine micro-organisms. This research evaluated the influence of naphthenic acids in different concentration (175, 250 and 500 ppm) in carbon steel corrosion AISI 1018 using seawater as fluid collected on the Galeão Beach (Rio de Janeiro). The experimentes were placed in dynamic system, room temperature, flow 3L/min and 12- process time. The napththenic acids showed toxic effect toxic effect on total heterotrophic aerobic, total heterotrophic anaerobic and acid producing bacterias only in the test containing 250 ppm. The corrosion rate was 0,7334mm/year for the without N.A test, 0,6613 mm/year, 0,6532 mm/ano and in experiments containing respectively 175, 250 and 500ppm, about 500ppm concentration in aseptic condition, the corrosion rate was 0,0558mm/ano. The analysis (SEM - EDS) showed higher incidence of sulfur and iron in the highest concentration, with or without addition of biocide, in relation to the other concentrations, which may indicate a possible protective layer formation of iron sulfide on the metal that can contribute to reducing the corrosion ratein theses assays. Through electrochemical analysis, the lowest corrosion rate was corroborate by the smallest potential of theses specimens compared to others.

Keywords: naphthenic acids, corrosion, micro-organisms

SUMÁRIO

Capítulo 1 1

Introdução 1

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS 1

Capítulo 2 4

Objetivos 4

2.1. OBJETIVO GERAL 4

2.2. Objetivos Específicos 4

Capítulo 3 5

Revisão Bibliográfica 5

3.1. PETRÓLEO 5

3.2. ÁCIDOS NAFTÊNICOS 5

3.2.1. Corrosividade dos Ácidos Naftênicos 8

3.3. CORROSÃO 10

3.3.1. Mecanismos de Corrosão 10

3.4. BIOCORROSÃO OU CORROSÃO MICROBIOLOGICAMENTE INDUZIDA 14

3.5. BACTÉRIAS ENVOLVIDAS NA BIOCORROSÃO 18

3.5.1. Bactérias Redutoras de Sulfato 19

3.5.2. Bactérias Produtoras de Ácidos 20

3.5.3. Bactérias Produtoras de EPS 21

3.6. NUTRIÇÃO MICROBIANA.....22

3.7. BIOFILME 23

3.8. SUBSTÂNCIAS POLIMÉRICAS EXTRACELULARES 26

3.9. ÁGUA DO MAR.....28

3.10. MEDIDAS ELETROQUIMICAS.....29

3.10.1. Potencial de Corrosão a Circuito Aberto.....29

3.10.2. Condutividade.....30

Capítulo 4..... 31

Materiais e Métodos..... 31

4.1. SISTEMA DE PROCESSAMENTO - *LOOPING* 31

4.2. FLUIDO DE PROCESSO.....32

4.3. CORPOS DE PROVA 32

4.4. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....34

4.4.1. Experimentos Controle 34

4.4.2. Experimentos Contendo Concentrações de Ácidos Naftênicos.....34

4.4.3. Experimentos Abióticos 35

4.5. DETERMINAÇÕES QUANTITATIVAS.....35

4.5.1. Determinação dos Ácidos Naftênicos com KOH.....35

4.5.2. Quantificação de Micro-organismos.....36

4.5.3. Determinação da Perda de Massa.....39

4.6. ANÁLISES ELETROQUÍMICAS.....40

4.6.1. Medidas do Potencial de Corrosão a Circuito Aberto 41

4.6.2. Medida de Condutibilidade 41

4.7. DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS INORGÂNICOS NOS CUPONS.....41

Capítulo 5..... 43

Resultados e Discussões..... 43

5.1. RESULTADOS E DISCUSSÕES 43

5.1.2. MICRO-ORGANISMOS PLANCTÔNICOS NO EXPERIMENTO BRANCO 43

5.1.3. Efeito dos Ácidos Naftênicos sobre a Microbiota da Água do Mar contendo 175, 250 e 500ppm do composto 44

5.1.4. Análise Microbiológica da Água do Mar e Análise após 2 horas de contato com 0,5% m/v de Azida de Sódio (NaN_3) 48

5.1.5. Micro-organismos Sésseis em Função de Teores Diferentes de Ácidos Naftênicos após 12 dias de Processo.....48

5.2. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.....53

5.3. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE 56

5.4. NÚMERO DE ACIDEZ TOTAL DOS ÁCIDOS UTILIZADOS 57

5.5. PERDA DE MASSA DO CORPO DE PROVA E TAXA DE CORROSÃO.....58

5.6. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VERREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....61

Capítulo 6..... 70

Conclusões..... 70

6.1. CONCLUSÕES 70

Capítulo 8..... 73

Referênicas..... 73

8.1. REFERÊNCIAS.....73

ANEXO 1.....80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura Geral dos Ácidos Naftênicos 6

Figura 2. Estrutura Representativa dos Ácidos Naftênicos com Frações de Componentes 7

Figura 3. Corrosão Eletroquímica.....12

Figura 4. Esquema da Biocorrosão de Aço e seus Produtos de Corrosão 14

Figura 5. Mecanismos de Biocorrosão por *Desulfovibrio* sp.....17

Figura 6. Esquema do Ciclo do Enxofre. 21

Figura 7. Diagrama Ilustrado Sobre as Etapas de Formação do Biofilme Multiespécie 24

Figura 8. Ciclo de Desenvolvimento do Biofilme 25

Figura 9. Substância Polimérica Extracelular em Diferentes Dimensões.....27

Figura 10. *Looping* 31

Figura 11. Corpos de Prova tratados. 33

Figura 12. Micro-organismos Planctônicos da Água do Mar (experimento controle). 44

Figura 13. Micro-organismos na Água do Mar e após 2 horas de Contato com 175 ppm de Ácidos Naftênicos.....45

Figura 14. Micro-organismos na Água do Mar e após 2 horas de Contato com 250 ppm de Ácidos Naftênicos.....46

Figura 15. Micro-organismos na Água do Mar e após 2 horas de Contato com 500ppm de Ácidos Naftênicos.....47

Figura 16. Micro-organismos Sésseis em Aço carbono AISI 1018 Exposto a Água do Mar com 12 dias de Processo. 49

Figura 17. Micro-organismos Sésseis em Aço CarbonoAISI 1018 nos Experimentos Contendo 175ppm de Ácidos Naftênicos, com 12 dias de processo. 50

Figura 18. Micro-organismos Sésseis no Aço Carbono AISI 1018 nos Experimentos Contendo 250ppm de Ácidos Naftênicos, com 12 dias de processo. 51

Figura 19. Micro-organismos Sésseis no Aço Carbono AISI 1018 nos Experimentos Contendo 500ppm de Ácidos Naftênicos, com 12 dias de processo. 52

Figura 20. Potencial de Circuito Aberto dos corpos de prova. 54

Figura 21. Escala da Condutividade inicial e Final dos Experimentos. 56

Figura 22. Taxa de corrosão dos cupons. 59

Figura 23. MEV/ EDS dos Cupons dos Experimentos Controle (23A), contendo 175 ppm (23B) e 250 ppm (23C) de Ácidos Naftênicos. 62

Figura 24. MEV/EDS dos Cupons dos Experimentos Contendo 500 ppm de Ácidos Naftênicos (24A), 500ppm com 0,5% m/v de Biocida (24B) e Fluido de Processo com 0,5% m/v de Azida de Sódio (24C). 63

Figura 25. Análise Semi-Quantitativa do EDS dos Cupons dos Experimentos Contendo 500 ppm de A.N (25A), 500 ppm de Ácidos Naftênicos com Biocida (25B) e Fluido com Biocida (25C). 65

Figura 26. Mecanismos de Passivação ou Corrosão Naftênica (GRUBER et al., 2012). 68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação dos Macronutrientes e suas funções celulares 23

Tabela 2. Composição do meio Caldo Nutriente 37

Tabela 3. Composição Caldo Vermelho de Fenol 37

Tabela 4. Meio para Bactéria Anaeróbia Cultiváveis 38

Tabela 5. Caldo Vermelho Fenol.....38

Tabela 6. Meio Postgate E Modificado.....39

Tabela 7. Classificação da Taxa de Corrosão.....40

Tabela 8. Tabela de Degradação de Ácidos Naftênicos.....57

Tabela 9. Perda de Massa e Taxa de Corrosão dos Corpos de Prova, após 12 dias de processo.....59

Capítulo 1

Introdução

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os processos de extração, transporte e refino do petróleo vem se tornando cada vez mais desafiante para as indústrias do ramo devido ao custo-benefício e subproduto sem alto valor agregado não gerando grandes lucros para compensar os custos. Um dos problemas conhecido no processamento de óleo cru é a ocorrência de corrosão associada aos constituintes ácidos em altas temperaturas.

O petróleo pode apresentar, ácidos naftênicos, em sua composição, sendo a corrosão metálica acelerada por estes compostos em altas temperaturas e, além disso, estes compostos podem ocasionar a emulsificação do óleo durante os processos de refino do petróleo (YAN-ZHEN, 2014).

A degradação dos ácidos naftênicos está relacionada à sua recalcitrância, isto é, os ácidos naftênicos que apresentam um maior peso molecular ou maior número de grupos cíclicos em sua estrutura são mais recalcitrantes e, consequentemente, mais difíceis de serem degradados. Contudo, na maioria dos casos, a degradação aeróbica é mais eficiente do que a degradação anaeróbica (BIRYUKOVA *et al*,. 2007). Além disso, foram encontrados pouquíssimos trabalhos sobre a influência dos ácidos naftênicos sobre a biocorrosão de aço carbono exposto à água do mar em temperatura ambiente

Os ácidos naftênicos de alto peso molecular podem causar grave corrosão durante o processo de refino (ANDERSON, 2013). Geralmente, a corrosão provocada pelos ácidos naftênicos também está associada ao teor total destes e de outros ácidos, à vazão do fluido e à alta temperatura. Além disso, teor de enxofre no óleo cru é um importante fator na corrosão oriunda destes ácidos devido à competição entre o ataque naftênico e o ataque do enxofre pelo sulfeto de hidrogênio que em determinadas concentrações pode aumentar a corrosão

provocada pelos ácidos naftênicos. Essa competição desestabiliza a superfície do metal (LAREDO, 2004). Naturalmente, os ácidos naftênicos são encontrados, em sua maioria, na forma de sulfetos que são conhecidos por suas características corrosivas.Portanto, a disponibilidade dos grupos carboxílicos agrega a capacidade de corrosão provocada pelos ácidos naftênicos devido às reações que estes grupos fazem com os íons metálicos (FRANK *et al.*, 2008).

A corrosão que um metal sofre devido à condições ambientais pode ser verificada através da medida do potencial de corrosão a circuito aberto (GENTIL, 1996). Quando o metal está submerso em uma solução, ocorre uma diferença de potencial entre a fase sólida do cupom e a fase líquida do eletrólito, conhecido por potencial de eletrodo, sendo medido em relação ao eletrodo de referência, neste caso, calomenalo. Esse potencial recebe o nome de potencial de corrosão a circuito aberto (SAHRANI, AZIZ, IBRAHIM & YAHYA, 2008).

De acordo com ALVISI & LINS (2011); YÉPEZ, (2005) e SLAVCHEVA *et al.*, (1999) a corrosão provocada pelos ácidos naftênicos ocorre devido a sua reação com o ferro, como mostra a Equação 1, a seguir.

$$Fe + 2\,R(CH_2)_n\,COOH \rightarrow Fe(R[CH_2]_n COO)_2 + H_2 \qquad (Eq.1)$$

Onde:

R = Um ou mais anéis saturados de ciclopentano ou ciclohexano ligados a grupos carboxílicos (n>12), e com formação do naftenato de ferro, solúvel em óleo.

A corrosão provocada pelos ácidos naftênicos em altas temperaturas pode ser potencializada ou desacelarada dependendo da concentração de compostos de enxofre no petróleo ou gerados durante o processo de refino em altas temperaturas. Geralmente, a determinação da corrosividade dos compostos de enxofre é dada através do enxofre total. Esse método é ineficiente devido à natureza de alguns compostos que podem apresentar uma reatividade fraca diante do ferro (ALVISI & LINS, 2011). Por outro lado, existem compostos de enxofre que apresentam alta reatividade com o ferro e que podem gerar uma camada protetora na superfície do metal, como o gás sulfídrico, em altas temperaturas. Ademais, quando ocorre a

produção de água, proveniente de uma reação de redução dos compostos de enxofre contendo oxigênio, a corrosão pelos ácidos naftênicos é potencializada (YÉPEZ, 2005).

A preocupação com a presença de ácidos naftênicos na indústria do petróleo é bastante pertinente devido à propriedade corrosiva que estes ácidos apresentam, em alta temperatura. Entretanto, poucos estudos foram feitos sobre a influência que os ácidos naftênicos exercem sobre a corrosão metálica e microbiota da água do mar em temperatura ambiente, pois praticamente todos os trabalhos visam a corrosão ocasionada por estes compostos em altas temperaturas (MISITI *et al*., 2013). Por isso, um estudo sobre a propriedade corrosiva que os ácidos naftênicos exercem sobre o metarial metálico é de grande importância para verificar a ambrangência que estes compostos possuem. No presente trabalho, o aço carbono AISI 1018 foi exposto a água do mar contendo diferentes concentrações de ácidos naftênicos (175, 250 e 500ppm, que foram determinadas através de levantamento bibliográfico que fala sobre a propriedade corrosiva destas concentrações envolvidas, em altas temperaturas), para verificar principalmente a influência destes ácidos sobre a corrosão de materiais metálicos e a atuação sobre a microbiota da água do mar em temperatura ambiente. Portanto, dentro da problemática corrosão provocada pelos ácidos naftênico em altas temperaturas, o estudo sobre a influência dos ácidos naftênicos sobre a corrosão de aço carbono e microbiota da água do mar em temperatura ambiente é de suma importância.

Capítulo 2

Objetivos

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo principal a verificação da atuação dos ácidos naftênicos no processo de corrosão de aço carbono em temperatura ambiente na ausência e presença de micro-organismos em sistema dinâmico.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar o comportamento, em relação a biocorrosão, dos grupos de bactérias aeróbias heterotróficas cultiváveis, aeróbias produtoras de ácido, anaeróbias heterotróficas cultiváveis, anaeróbias produtoras de ácido e bactérias redutoras de sulfato encontrados na água do mar;

- Avaliar a biocorrosão do aço carbono em presença de diferentes teores de ácidos naftênicos (175, 250 e 500ppm) em sistema contendo água do mar como fluido e microbiota correspondente;

- Avaliar a corrosão dos corpos de prova em condições abióticas.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3.1. PETRÓLEO

O petróleo é derivado de processos de refino do óleo cru e é considerado uma substância inflamável, oleosa, de cheiro característico e, em geral, sua densidade é inferior à densidade da água. O petróleo apresenta-se como uma mistura complexa de hidrocarbonetos e compostos orgânicos contendo heteroátomos, tais como enxofre, oxigênio e nitrogênio, e, devido à sua complexidade, a caracterização de todas as substâncias é difícil. Entre os compostos oxigenados, destacam-se os ácidos naftênicos, que são conhecidos por serem prejudiciais quando em contato com equipamentos e tubos metálicos devido à sua capacidade de corrosão em altas temperaturas (PASQUINI & BUENO, 2007).

3.2. ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Os ácidos naftênicos são compostos monocarboxílicos derivados de naftenos que são cicloalcanos, neste caso, ciclopentanos ou ciclohexanos e foram reconhecidos pela UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA em 1997 (GREWER *et al*., 2010). MOHAMED *et al*., (2013) definem os ácidos naftênicos como materiais coloidais com atividade superficial variável capaz de ocasionar emulsificação em petróleo.

O petróleo pode apresentar, em sua composição, ácidos orgânicos e, dentre eles, estão incluídos os ácidos carboxílicos, como os ácidos naftênicos, que são formados a partir de uma catagênese incompleta ou por degradação microbiológica incompleta dos óleos crus. O grupo dos ácidos naftênicos é um grupo complexo que apresenta uma mistura de ácido carboxílico cicloalifático, ácido monocíclico e ácido aquil-substituído. São dissociados em água em pH neutro ou levemente alcalino devido à polaridade, são monobásicos, surfatantes aniônicos, com fórmula química geral $(C_n H_{2n+z} O_2)$, onde *n* é o número de carbono e *Z* é o número de átomos de

hidrogênios perdidos devido à formação do anel, como mostra a Figura 1 (MISITI, TEZEL & PAVLOSTATHIS, 2013).

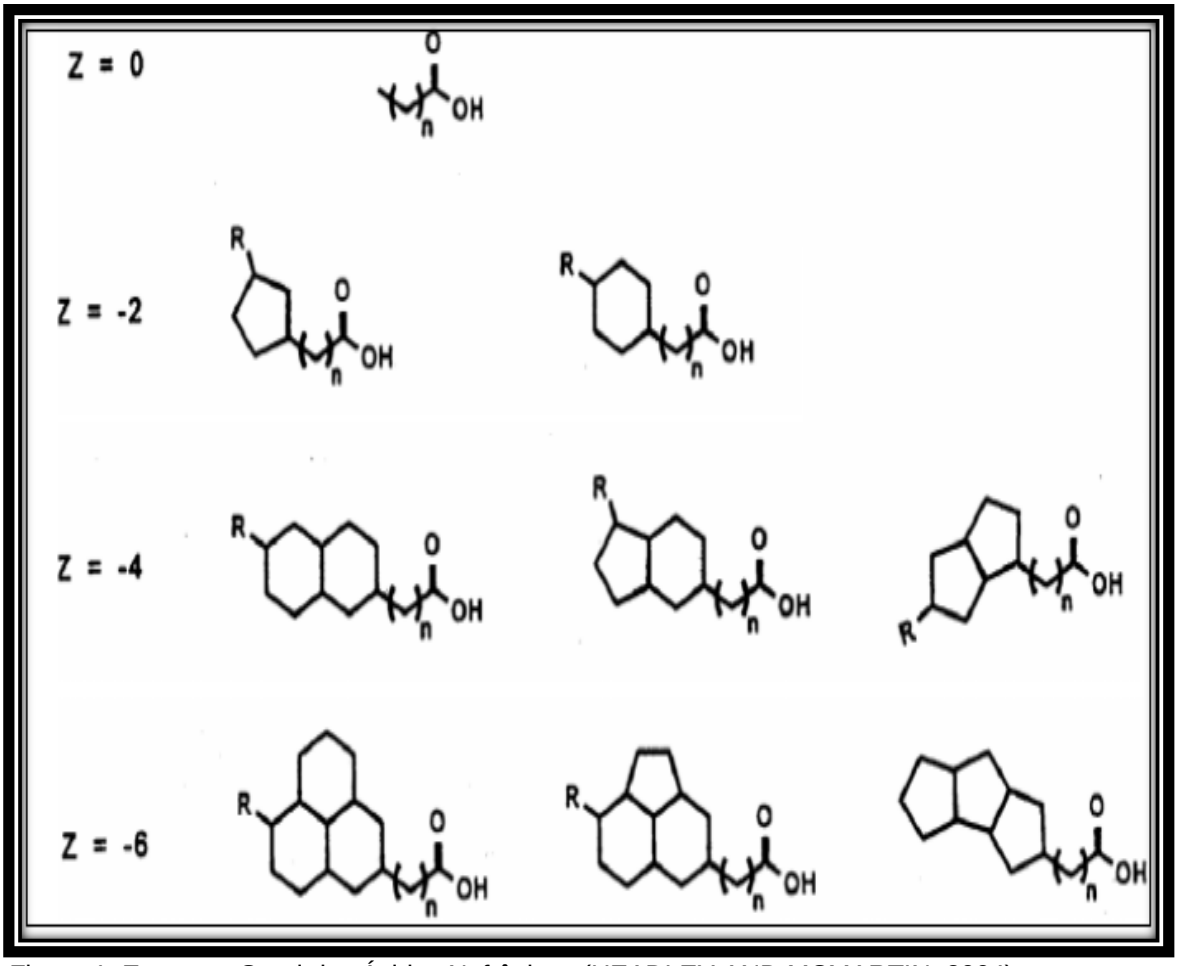


Figura 1. Estrutura Geral dos Ácidos Naftênicos (HEADLEY AND MCMARTIN, 2004).

Estes ácidos não são voláteis, são quimicamente estáveis e, quanto maior o seu peso molecular, maior a sua polarização e estabilidade química (HEADLEY & McMARTIN, 2004). Os ácidos naftênicos são considerados os principais agentes corrosivos no óleo cru. Representam 3% de peso/volume total do óleo, sendo o seu principal constituinte, o ácido carboxílico com fórmula geral ($R\text{-}(CH_2)_n\text{–}COOH$), onde R representa anéis ciclopentano ou ciclohexano (DIAS *et al*., 2014*apud*BARROW MP *et al*., 2009).

Estudos mostram que ácidos naftênicos possuem teor de carbono de C_{20}-C_{50} e faixa de massa de 115-1500Da (MAPOLELO *et al*., 2011). De acordo com HUANG *et al*., (2012), os sulfetos podem ser formados do óleo cru durante o processo de refino. Os ácidos naftênicos são hidrofílicos devido à presença de grupos

carboxílicos, ou seja, dissociam-se na água com a formação do radical $[R(CH_2)COO^-)]$ e, também, são hidrofóbicos devido à presença de grupos alifáticos (KAMALUDDIN & ZWIAZEK, 2002*apud*FTFC, 1995) (ALVISI & LINS, 2011). Estes ácidos passaram a ser considerados prejudiciais aos materiais metálicos há quase um século (X.Q, *et al*., 2004).

Estudos recentes mostram que os ácidos naftênicos possuem também diversos grupos hidroxílicos, heteroátomos como nitrogênio, enxofre e metais como vanádio, ferro e níquel, que estão presentes na fração polar do petróleo. A definição mais ampla para os ácidos naftênicos é “ácidos constituintes do óleo cru contendo grupos aromáticos, átomos de nitrogênio e enxofre ligado a grupos insaturados” (DAMASCENO *et al*., 2014). De acordo com MOHAMED *et al*., (2013), a estrutura representativa dos ácidos naftênicos e frações de seus componentes é representada pela Figura 2, onde *R* = grupo alquil, *X* = COOH, R, OH, SO_x, NO_x, SH e *Y* = C, S ou N.

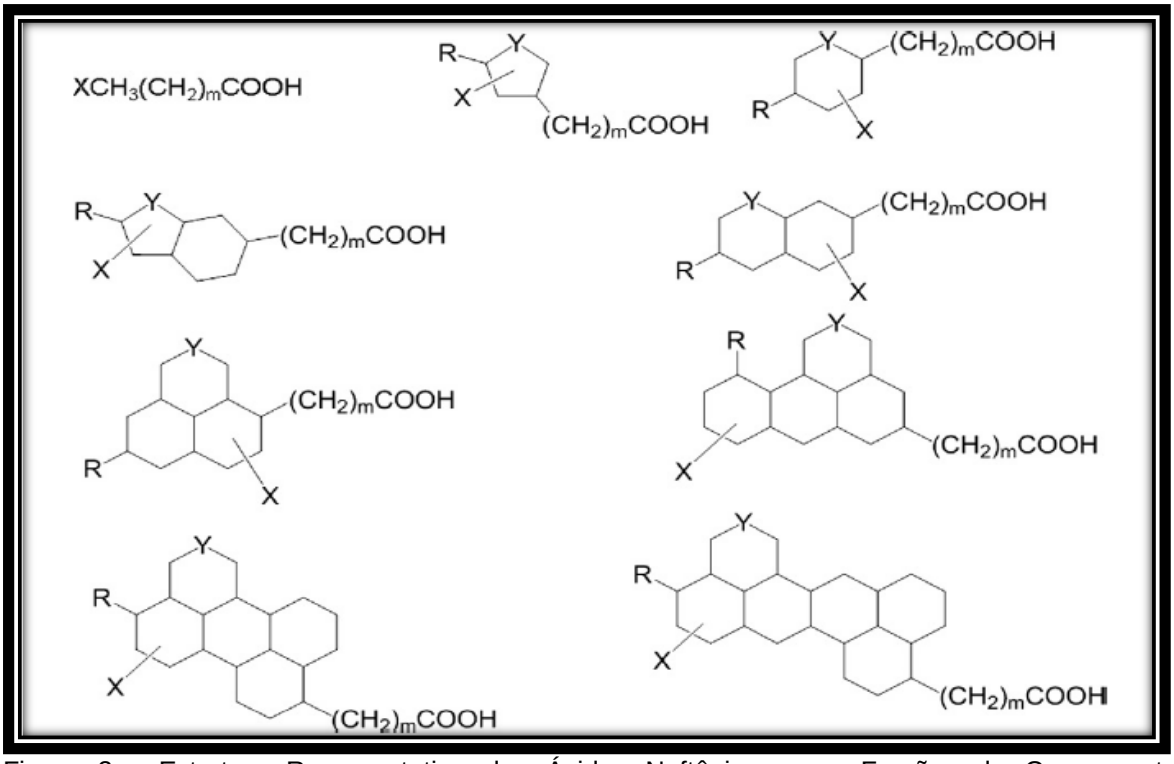


Figura 2. Estrutura Representativa dos Ácidos Naftênicos com Frações de Componentes (MOHAMED *et al*., 2013).

A biodegradação dos ácidos naftênicos pode ser realizada em condições aeróbicas ou anaeróbicas, porém existem poucos trabalhos sobre a biodegradação anaeróbia desses compostos. A biodegradação aeróbia exige um custo maior devido

à aeração do sistema para garantir a atividade dos micro-organismos aeróbios e uma forma de conter esses gastos é a biodegradação anaeróbia que não depende de altos gastos energéticos para manter a atividade dos micro-organismos (GUNAWAN, 2013). Algumas indústrias utilizam vários métodos de degradação como lavagem do refino com hidróxidos, hidrorefinação e refino com amônia, porém esses métodos geram alto custo, poluentes agressivos e geralmente não ocorre a degradação completa dos ácidos naftênicos (YU & LI, 2012).

Muitos fatores sobre a corrosão no refino provocada pelos ácidos naftênicos em altas temperaturas ainda são desconhecidos, contudo, sabe-se que a corrosão provocada pelos ácidos naftênicos ocorre através de reações químicas com o ferro e que o enxofre, oriundo do gás sulfídrico em certas concentrações, pode limitar a corrosão através da formação de filme protetor na superfície do metal em temperaturas acima de 260 ºC (YÉPEZ, 2005). HUANG *et al*., (2012) afirmam que a corrosão provocada pelos ácidos naftênicos pode ser favorecida quando o sulfeto de hidrogênio reage com o naftenato de ferro.

3.2.1. Corrosividade dos Ácidos Naftênicos

Os óleos crus são considerados corrosivos quando através do método de número de acidez total exceder o valor de 0,5 mgKOH/g óleo cru contendo ácidos naftênicos (ANDERSON *et al*., 2013). Essa titulação determina o teor dos ácidos naftênicos através da titulação com uma solução padrão de hidróxido de potássio (KOH) e o valor obtido nesta titulação é usado para expressar miligramas de KOH necessários para neutralizar todas as espécies ácidas em um grama de amostra contendo ácidos naftênicos, porém de acordo com MAHAJAN *et al*., (2006), embora seja titulada a amostra contendo ácidos naftênicos, esse resultado é expresso somente em grama de ácidos naftênicos, pois estes ácidos são considerados os responsáveis pela acidez total do petróleo. Com isso, quanto maior o valor da neutralização, maior a ação corrosiva destes ácidos (CLEMENTE & FEDORAK, 2005). Entretanto, alguns fatores também podem influenciar a ação corrosiva desses ácidos, como a quantidade de cadeia alquil com um menor número de grupos metílicos possíveis e disponibilidade de grupos de carboxílicos (SLAVCHEVA *et al*. 1999), assim como, as interações que os ácidos naftênicos fazem com os sulfetos, dióxido de carbono e outros compostos. A ação corrosiva destes ácidos está

relacionada também aos tamanhos e estruturas dos mesmos e à temperatura elevada (DIAS, 2014).

Nos efluentes e águas residuais de refinarias do ramo, os ácidos naftênicos são considerados os compostos mais tóxicos presentes no meio, apresentando efeitos tóxicos aos organismos aquáticos (CLEMENTE & FEDORAK, 2005; KAMALUDDIN & ZWIAZEK, 2002 *apud*BAKER 1970, DOKHOLYAN & MAGOMEDOV, 1983). O acúmulo de ácidos naftênicos apresenta-se como um problema cada vez mais frequente nos poços de petróleo e a presença de heteroátomos como enxofre, ferro e nitrogênio presentes na fração polar do petróleo, auxiliam no aumento do teor de acidez dos ácidos naftênicos devido à perda de hidrocarbonetos saturados durante a biodegradação. Portanto, os ácidos naftênicos presentes no petróleo podem gerar sérios danos a equipamentos e tubulações que ficam em contato com estas substâncias, em alta temperatura (MAPOLELO *et al*., 2011). MacKINNON and BOERGER, (1986) afirmam que a toxicidade dos óleos crus está relacionanda à presença de ácidos carboxílicos polares, isto é, devido à presença de ácidos naftênicos.

De acordo com MOHAMED, 2013*apud*MURPHY *et al*., (2005), os ácidos naftênicos são moléculas anfipáticas, possuindo grupo carboxílico polar e, por isso, apresentam características coloidais e, além disso, a molécula possui frações de hidrocarbonetos que são lipofílicos. A presença de heteroátomos, como, por exemplo, nitrogênio e enxofre nos ácidos naftênicos pode aumentar a toxicidade da substância devido à capacidade de ligações ou de transporte de outros contaminantes que não apresentariam elevado risco ao meio ambiente sem a presença destes heteroátomos (METCALFE,T.L, DILLON & METCALFE, C. D 2008). A toxicidade dos ácidos naftênicos está relacionada a sua complexidade. Por exemplo, o aumento da toxidade está relacionada à menor presença de compostos alifáticos cíclicos similares, assim como a quantidade de cadeias lineares (MOHAMED, 2013*apud*FRANK *et al*., 2009). Um dos primeiros pesquisadores a confirmar a toxidade dos ácidos naftênicos contendo número de carbonos menor ou igual a 21 em comparação com ácidos naftênicos com maior número de carbono na estrutura foi WOLOWENKO *et al*., (2002).

A característica surfatante dos ácidos naftênicos atribui aos mesmos a propriedade de materiais coloidais (AHLSTRÕM, CHELMINSKA-BERTILSSON, THOMPSON & EDEBO, 1996). Os mesmos autores afirmam que a toxicidade de compostos surfatantes está relacionada aos valores de concentrações micelares, ou seja, a menor concentração do composto onde ocorre a formação de micelas de um surfatante. Além disso, vários estudos mostram que os ácidos naftênicos que apresentam, em sua cadeia, maiores números de grupamentos de anéis aromáticos diferentes são consideravelmente mais tóxicos quando comparados com os ácidos naftênicos contendo vários grupos de anéis aromáticos similares. MISITI *et al.*, (2013) comprovaram que a toxicidade metanogênica dos ácidos naftênicos para cultivos contendo bactérias metanogênicas e aeróbias heterotróficas totais, foi em concentrações abaixo de 80mg L^{-1} . Além disso, os autores verificaram que em concentrações acima de 400mg L^{-1} não houve nenhum efeito inibitório às bactérias denitrificantes.

3.3. CORROSÃO

A deterioração que um material sofre devido às interações físico-químicas, químicas e eletroquímicas promovem certas alterações indesejáveis ao material que fica inutilizado. Essa deterioração espontânea diminui a durabilidade destes materiais, o que aumenta os gastos com reparo e manutenção. A deterioração destes materiais, sendo metálicos ou não, em processo abiótico, pode ser definida como corrosão. Portanto, por se tratarem de reações que ocorrem na superfície dos materiais, a corrosão pode ser potencializada ou impedida dependendo do meio e da superfície do material (GENTIL, 1996; MIRANDA, 2006).

3.3.1. Mecanismos de Corrosão

As reações de corrosão podem envolver transferência de elétrons de um material para outro ou no mesmo material, em um sistema. Essas reações são ocasionadas por mecanismo químico ou por mecanismo eletroquímico (GEMELLI, 2001;GENTIL, 1996).

3.3.1.2. Mecanismo Químico

O mecanismo químico de corrosão se dá quando ocorrem reações químicas diretas entre o metal e não-metal com o meio e não ocorre a transferência de elétrons. Por exemplo (GENTIL, 1996; GEMELLI, 2001):

- ✓ Corrosão de material metálico em altas temperaturas, por gases vapores e ausência de umidade (corrosão seca), destacando-se:

- Ataque de metais como o níquel (Ni), por monóxido de carbono (CO), formando carbonila de níquel (líquido volátil);

$$\mathrm{Ni_{(s)} + 4CO_{(g)} \rightarrow Ni(CO)_{4(l)}} \qquad (\mathrm{Eq.}\,2)$$

- Ataque de metais como ferro, alumínio e cobre por cloro em temperaturas elevadas, com formação de cloretos;

$$M + {}^{n}/_{2}\, Cl_2^- \xrightarrow{\Delta} MCl_n \qquad (Eq.3)$$

- ✓ Corrosão em solventes orgânicos isentos de água, incluindo:

- Ataque de metais por solventes orgânicos, na ausência de água com a formação e obtenção de composto de Gringard. O magnésio reage com halogenetos de alquila e brometo de etila (X – Halogênios);

$$Mg + RX \rightarrow RMgX \qquad (Eq.4)$$

$$Mg + C_2H_5Br \rightarrow C_2H_5MgBr \qquad (Eq.5)$$

- ✓ Corrosão de materiais não metálicos, incluindo:

- Ataque da borracha por oxidação do ozônio, havendo a perda da elasticidade;

- Deterioração da massa do concreto por sulfato;

- Oxidação a seco devido à falta de eletrólito, porém fornece óxidos de alta qualidade;

$$Si + O_2 \rightarrow SiO_2 \qquad (Eq. 6)$$

3.3.1.3. Mecanismo Eletroquímico

No mecanismo eletroquímico, os elétrons são cedidos da área anódica e recebidos na área catódica, isto é, os elétrons são recebidos por um despolarizador, por exemplo, o oxigênio que sofrerá redução. O processo de corrosão eletroquímica é composto por três etapas (GENTIL, 1996), como mostra a Figura 3:

- Processo Anódico - transferência dos íons para a solução;
- Deslocamento de elétrons e íons - transferência de elétrons das regiões anódicas para as catódicas;
- Processo Catódico - recepção dos elétrons, na área catódica, pelos íons ou moléculas existentes na solução.

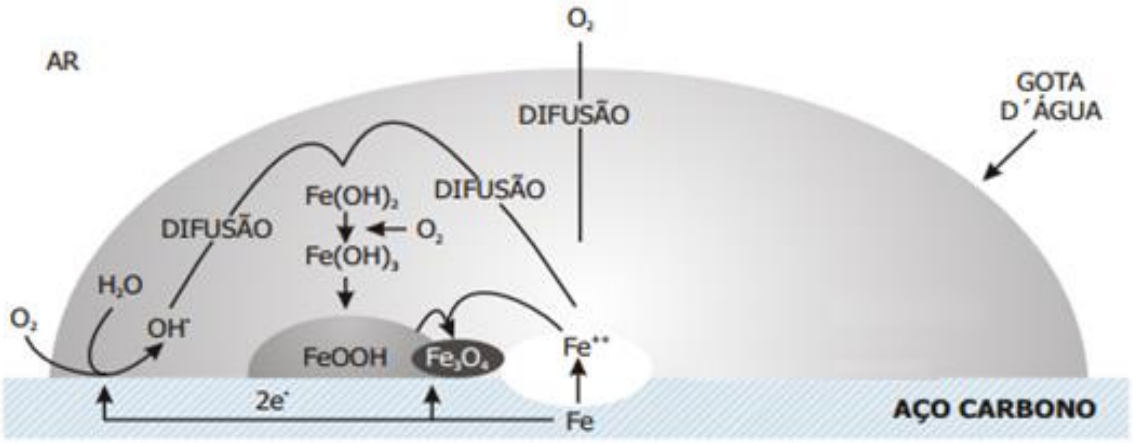


Figura 3. Corrosão Eletroquímica (Manual de Corrosão da Gerdau, 2007 /http://www.chem1.com/acad/webtext/elchem/ec7.html;).

A Figura 3 mostra a oxidação do ferro a íon ferroso, no ânodo. Por outro lado, a formação dos íons hidroxilas ocorre no cátodo. Nesta pilha, os íons metálicos irão se direcionar para o cátodo e os íons hidroxilas para ânodo e, consequentemente, os íons se ligarão, ou não, na metade do caminho até as extremidades, formando o hidróxido ferroso ($Fe(OH)_2$). Contudo, este hidróxido ferroso não será o produto final

da corrosão, pois dependendo do teor de oxigênio presente nesta atmosfera, podemos ter outros produtos: a magnetita verde (Fe_3O_4 + H_2O + H_2 - hidratada) ou a magnetita anidra (Fe_3O_4 – preta)(GENTIL, 1996). No processo de corrosão eletroquímica ocorre a geração de corrente elétrica entre a superfície metálica e o meio corrosivo (GEMELLI, 2001).

O mecanismo de corrosão eletroquímica apresenta a fórmula geral:

$$Fe_{(s)} + \frac{1}{2}\, O_2 + \, H_2O \rightarrow \, Fe^{2+} + 2OH^- \qquad (Eq.7)$$

O íon ferroso pode ser oxidado novamente a íon férrico (Fe^{3+}), entretanto, em meio aquoso, pode-se formar, inicialmente, o sólido amorfo $Fe(OH)_3$, seguido do óxido de ferro, como a hematita (Fe_2O_3) e oxi-hidróxidos de ferro, por exemplo, a goetita (α- FeOOH). Esses produtos podem se aderir à superfície metálica e a taxa de reação de oxidação pode ser reduzida devido à formação de barreiras de difusão para outros reagentes, sendo criada a partir deste processo de aderência (BEECH & SUNNER, 2006).

As variadas formas de corrosão exigem o conhecimento de cada uma destas etapas para o estudo do processo. Neste caso, os tipos de corrosão podem ser caracterizados de diversas formas, sendo as características principais: uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular ou intercristalina, intragranular ou transcristalina, filiforme, por esfoliação, grafítica, dezincificação, empelotamento pelo hidrogênio e em torno do cordão de solda (GENTIL, 1996). De acordo com BUSALMEN, VÁZQUEZ & DE SÁNCHEZ (2002), o potencial de corrosão de vários metais apresenta uma mudança para o lado positivo todas as vezes que estes metais estão em contato com meios ambientes naturais. Essa mudança está relacionada ao contato com biofilmes de micro-organismos e a justificativa eletroquimicamente para esse comportamento é o aumento da taxa da redução do oxigênio em contato com micro-organismos autóctones do meio em que o metal se encontra. Essa mudança no potencial pode ser anulada quando adicionado biocida no sistema reacional (DIAS, BITTENCOURT e de FRANÇA, 2009).

3.4. BIOCORROSÃO OU CORROSÃO MICROBIOLOGICAMENTE INDUZIDA

A biocorrosão é um processo que ocorre quando diversos micro-organismos participam do processo de corrosão e este processo se inicia quando o biofilme é formado na superfície do metal através da aderência destes micro-organismos (LITTLE AND LEE, 2007). A corrosão microbiologicamente induzida é ocasionada pelo acúmulo de células viáveis que participam da formação do produto de corrosão, através dos metabólitos dos micro-organismos, modificando a superfície metálica e a condição eletroquímica (BEECH & SUNNER, 2004).

A aderência dos micro-organismos na superfície do metal, possivelmente, influenciará nas mudanças de pH, de concentração de íons, de potencial redox e criação de aeração diferencial. A biocorrosão pode ser detectada quando o sulfeto de ferro, sulfeto de hidrogênio, corrosão e formação de biofilme estão presente no processo, como mostra a Figura 4 (JAVAHERDASHTI, 2008).

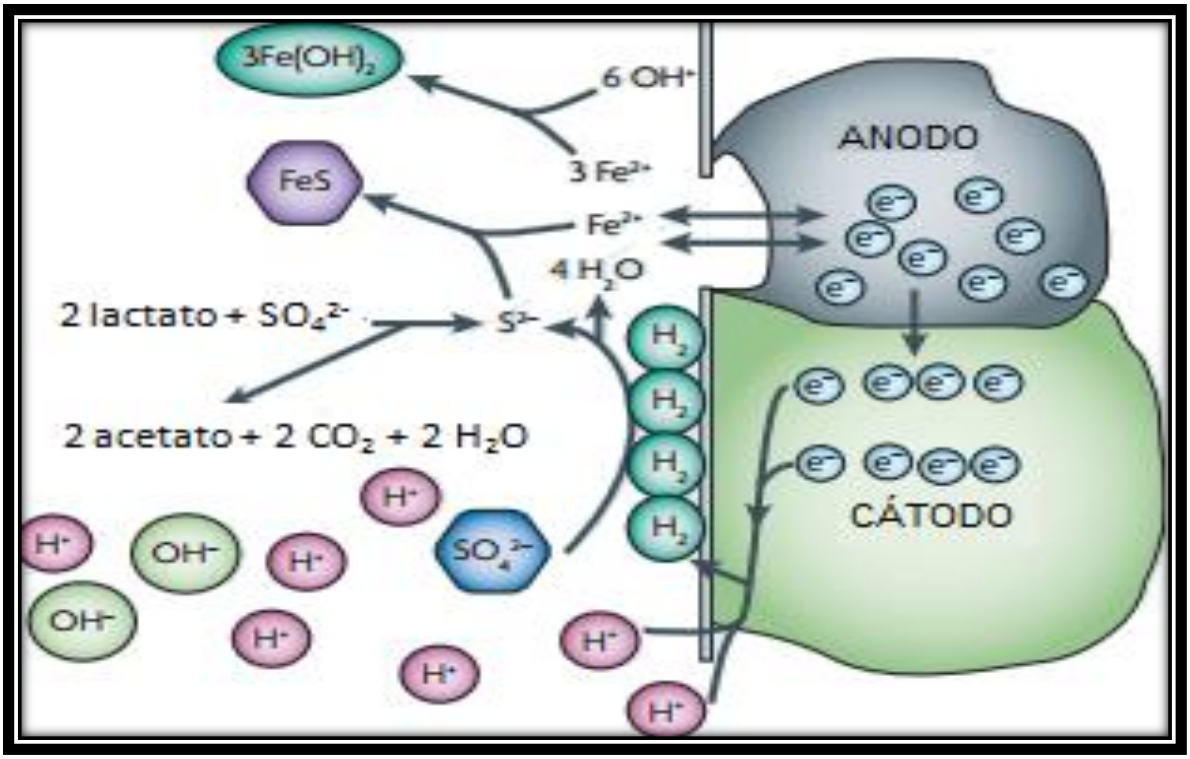


Figura 4. Esquema da Biocorrosão de Aço e seus Produtos de Corrosão (Adaptado por MUYZER, 2008).

De acordo com LITTLE & LEE (2007), a biocorrosão pode ser descrita como a atividade microbiana produtora de biofilmes na superfície metálica que pode ser

encontrada em diversos ambientes marinhos e em águas residuais. As diversas espécies de micro-organismos aeróbios e anaeróbios são capazes de produzir metabólitos que auxiliam o processo de corrosão (LUTTERBACH, M. T. S & de FRANÇA, 1997). Dentre eles, os mais importantes são: bactérias redutoras de sulfato, de oxigênio e de íons férricos, bactérias oxidantes de enxofre, de ferro, bactérias que excretam substâncias poliméricas extracelulares, bactérias produtoras de ácidos e produtoras de amônia. Esses micro-organismos atuam no processo de dissolução do metal sem provocar grandes alterações eletroquímicas no processo (LEE *et al*., 2006).

De modo geral, o mecanismo da corrosão microbiologicamente induzida é representado pela presença de bactérias redutoras de sulfato, porém esse processo pode ser obtido através da presença de outros tipos de bactérias (BHOLA *et al*., 2014). Inicialmente, ocorre a redução da água, Equação 8, que é um processo lento, ou seja, a taxa de corrosão do metal será lenta nesta etapa. O hidrogênio gerado é produto da reação catódica de dissociação da água;

.

$$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^+ \qquad (Eq.8)$$

A contribuição das bactérias redutoras de sulfato no processo de corrosão é bastante conhecida pela capacidade destes micro-organismos utilizarem o sulfato como aceptor final de elétrons, sendo reduzido a sulfeto por atividade metabólica, Equação 9, isto é, através da enzima hidrogenase, o micro-organismo consegue captar o H_2 que pode estar na superfície do metal e obter elétrons para reduzir o NAD^+ a NADH+H (LITTLE & LEE, 2007);

$$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8\bar{e} \rightarrow HS^- + OH^- + 3H_2O \qquad (Eq.9)$$

De acordo com BHOLA *et al.,* 2014*apud*LEWANDOWSKI & BEYENAL (2009) alguns íons sulfetos produzidos em meios bióticos são convertidos a sulfetos de hidrogênio, em meios com pH ácido, como mostra a Equação 10. Estas bactérias necessitam de energia para produzir este sulfeto de hidrogênio e, uma forma de adquirir esta energia, é através da captação de moléculas de hidrogênio que são liberadas durante a conversão do lactato a acetato (MADIGAN *et al*., 2010);

$$HS^- + H^+ \rightarrow H_2S \qquad (Eq.10)$$

Na superfície metálica, o sulfeto de hidrogênio favorecerá as reações anódicas e, consequentemente, a oxidação do ferro gerando o sulfeto de ferro e posteriormente o hidróxido de ferro Equações 11 – 13 (BHOLA *et al*., 2014*apud*HAMILTON, 1985). A Figura 5 representa o esquema do mecanismo de corrosão por *Desulfovibrio* sp.

$$\mathrm{Fe} \rightarrow \mathrm{Fe}^{2+} + 2\overline{\mathrm{e}} \qquad (Eq.11)$$

$$Fe^{2+} + H_2S \rightarrow FeS + 2H^+ \qquad (Eq.12)$$

$$3Fe^2 + 6OH^- \rightarrow 3Fe(OH)_2 \qquad (Eq.13)$$

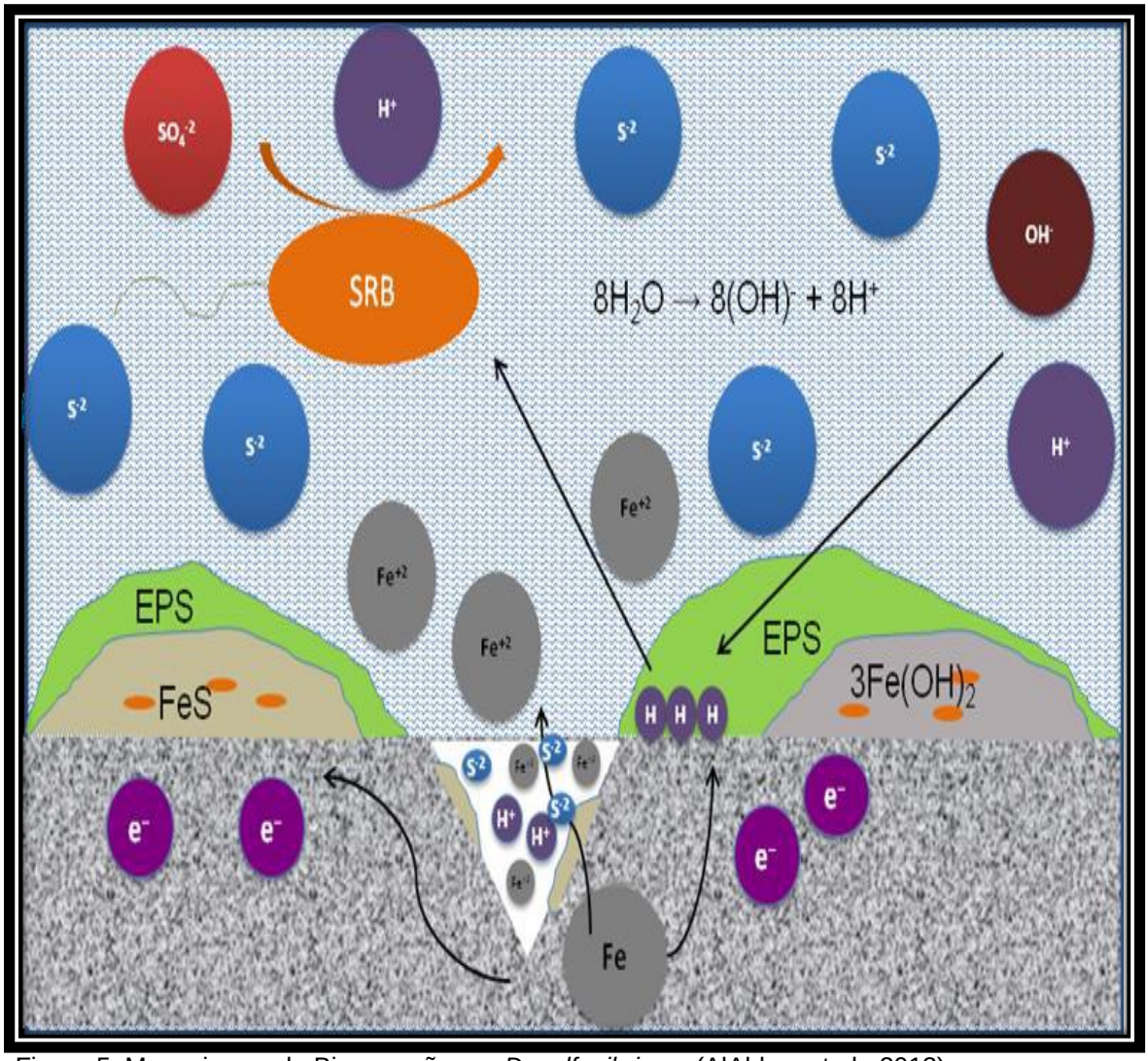


Figura 5. Mecanismos de Biocorrosão por *Desulfovibrio* sp.(AlAbbas et al., 2013).

A corrosão microbiologicamente induzida ocorre, também, pela geração de ácido sulfúrico (agente corrosivo) produzido a partir da oxidação de compostos de enxofre. As espécies *Acidithiobacillus ferrooxidans* é bastante conhecida por oxidar compostos contendo enxofre reduzido, como a pirita e, consequentemente, a geração do ácido sulfúrico, como mostra a Equação 14 (JANICZEK., MANDL & CESKOVÁ, 1998);

$$4FeS_2 + 15O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4 \qquad (Eq.14)$$

As bactérias do gênero *Acidithiobacillus* são capazes de metabolizar sulfetos solúveis quando a concentração do gás sulfídrico estiver abaixo de 200ppm e frequentemente estão associadas a bactérias que convertem sulfato (SO_4^{2-}) a sulfeto

(S^-) e sulfeto a enxofre (S). Além da *A. ferrooxidans,* as espécies *Acidithiobacilus thioparus, Acidithiobacillus thiooxidans* e *Acidithiobacillus concretivorus* são as mais encontradas no processo de corrosão (JANICZEK., MANDL & CESKOVÁ, 1998);

$$2S + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 \qquad (Eq.15)$$

Em presença do gás sulfídrico;

$$2H_2S + 2O_2 \rightarrow H_2S_2O_3 + H_2O \qquad (Eq.16)$$

O tiossulfato gerado é considerado o principal substrato para obtenção de energia para síntese celular, como mostra a Equação 17 (GENTIL, 1996)

$$H_2S_2O_3 + 4O_2 + H_2O \rightarrow 6H_2SO_4 + 4S \qquad (Eq.17)$$

De acordo com a Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO), a corrosão e a corrosão microbiologicamente induzida apresentam elevados e diversos custos diretos ou indiretos. A corrosão microbiologicamente induzida é uma das maiores preocupações no cenário ambiental devido à grande perda econômica que este processo pode ocasionar quando a manutenção de dutos e equipamentos metálicos for necessária. Contudo, esse grande prejuízo impulsiona a interação diferentes áreas e suas técnicas, como a microbiologia, a eletroquímica e a ciência de materiais para terem o conhecimento, de fato, de como ocorre o processo de biocorrosão (SHERAR *et al*., 2011).

3.5. BACTÉRIAS ENVOLVIDAS NA BIOCORROSÃO

O processo de biocorrosão envolve grupos de bactérias aeróbias e anaeróbias encontradas em ambientes terrestres e aquáticos, em consequência de suas atividades metabólicas. Dentre estes grupos, estão presentes as bactérias redutoras de sulfato, que são encontradas em ambientes anaeróbicos, principalmente, em água do mar devido ao elevado teor de sulfato, bactérias redutoras de dióxido de carbono (metanogênicas), bactérias precipitantes de ferro, que são aeróbias e obtêm energia através da oxidação de íons ferrosos, bactérias

oxidantes de enxofre, que são micro-organismos quimioautotróficos e aeróbicos que utilizam o dióxido de carbono como única fonte de carbono, bactérias produtoras de ácidos tais, como o ácido acético, butírico, fórmico e propiônico que são considerados substâncias corrosivas, e bactérias produtoras de substâncias exopoliméricas que participam do processo (BEECH & SUNNER, 2004). Os biopolímeros participam do processo através de grupamentos que captam os íons e pelo aumento da espessura do biofilme impedindo a passagem de O_2 para a base da estrutura e, consequentemente, criando condições anóxicas (MIRANDA *et al.,* 2006; VIDELA, 2003). Segundo AlAbbas *et al*., (2013), a corrosão microbiologicamente induzida ocorre devido à capacidade de micro-organismos endógenos promoverem mudanças localizadas, como alteração de pH, concentração de oxigênio, de eletrólitos e nutrientes.

3.5.1. Bactérias Redutoras de Sulfato

As bactérias redutoras de sulfato são encontradas em solos, água doce ou salgada, poços de água, óleo, gás, etc. Esses micro-organismos são anaeróbicos e utilizam o sulfato como aceptor final de elétrons, podendo utilizar vários compostos orgânicos como doadores de elétrons para a redução do sulfato (HUISMA, STAMS, ENCINA & MUYZER, 2009). GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, RODRÍGUEZ-GÓMEZ & GENESCÁ-LLONGUERAS 2008*apud*POSTGATE, (1984) afirmam que a redução do sulfato é o tipo de oxidação padrão do metabolismo dessas bactérias e, por isso, definiram o termo “redutora de sulfato” para essa classe de micro-organismos. Nesse metabolismo, uma pequena quantidade de enxofre reduzido pode ser assimilada pelo organismo, mas praticamente todo o elemento é liberado no ambiente externo como íon sulfeto (H_2S).

As bactérias redutoras de sulfato são conhecidas pela participação de 95% no processo de biocorrosão e estão presentes na corrosão de ligas de cobre, aço inox, aço carbono e ligas de níquel em meios anaeróbicos ou com pequenas concentrações de oxigênio (WEN & HONG-BO, 2011). Essas bactérias possuem grande destaque no processo de biocorrosão devido à formação de sulfeto na redução do sulfato. O sulfeto é conhecido por ser corrosivo devido ao seu caráter ácido. A sinergia que pode ocorrer entre as bactérias redutoras de sulfato, micro-organismos aeróbios (bactérias oxidantes) e os micro-organismo produtores de

ácidos também favorecem a biocorrosão devido à alteração de pH na superfície (VIDELA, 2004).

O método mais utilizado para a quantificação das bactérias redutoras de sulfato é o método do número mais provável (OBLINGER AND KOGURGUER, 1975). A detecção do crescimento celular é dada através da reação dos íons ferrosos com os íons sulfetos, em que ocorre a precipitação de sulfeto de ferro (FeS) com coloração escura (CASTILHO *et al.,* 2012).

O sulfeto é geralmente formado através da via assimilativa por micro-organismos anaeróbios durante a quebra de proteínas a aminoácidos e, posteriormente, degradação destes aminoácidos a sulfetos, ou por redução direta de sulfato a sulfeto por bactérias redutoras de sulfato. Na redução assimilativa do sulfato, uma quantidade suficiente do sulfato é reduzida para manter as necessidades de biossínteses, e os produtos são convertidos em material celular. A redução dissimilativa do sulfato ocorre através das bactérias redutoras de sulfato ou enxofre que são reduzidos, sendo o produto reduzido excretado no meio (CASTANEDA & BENETTON, 2008).

3.5.2. Bactérias Produtoras de Ácidos

Ácidos inorgânicos e orgânicos podem ser produzidos através de metabolismo microbiano. Os micro-organismos participantes do ciclo do enxofre, ferro, nitrogênio e carbono são os mais citados na produção destes ácidos, como ácido nítrico (*Nitrobacter* e *Pseudomonas*), ácido nitroso (*Nitrosomonas*), ácido sulfídrico (BRS, *Clostridium) e* ácido sulfúrico *(Acidithiobacillus thiooxidans*). Além disso, os ácidos orgânicos, como o ácido propiônico, ácido acético, ácido lático, ácido fórmico e ácido butírico, são principalmente formados por metabolismo de micro-organismos quimioheterotróficos (MADIGAN *et al*, 2010).

O ácido sulfídrico é a forma reduzida de enxofre mais conhecida na área da biocorrosão e esse ácido pode ser oxidado a enxofre elementar ou a sulfato que pode ser reduzido a sulfeto por BRS, como mostra a Figura 6 (TANG, BASKARAN & NEMATI, 2009).

O ciclo do enxofre fornece três tipos de estados de oxidação do metal:

- Com número de oxidação (-2), os compostos sulfetos e compostos reduzidos de enxofre atuam como doadores de elétrons;

- Com o número de oxidação (0); ou com número de oxidação (+6), os sulfatos agem como aceptores finais de elétrons (CASTILHO *et al.,* 2012).

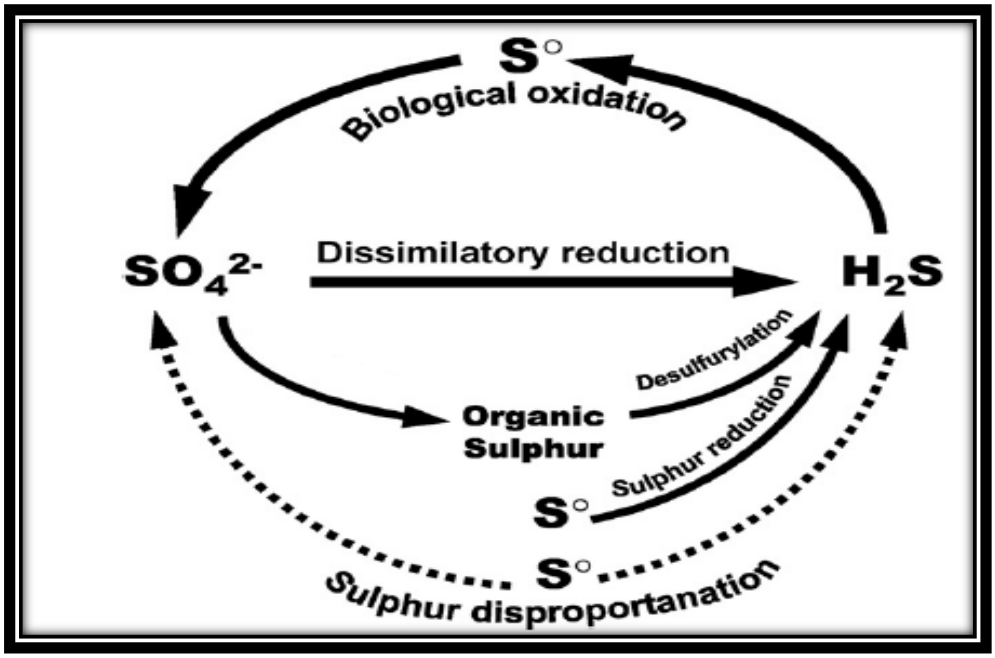


Figura 6. Esquema do Ciclo do Enxofre (TANG, BASKARAN & NEMATI, 2009).

De acordo com BAK & PFENNIG (1987), o ciclo de enxofre tende a acumular enxofre elementar, sulfato ou gás sulfídrico quando ocorre o desequilíbrio entre as reações. As reações de oxidação e redução do enxofre ocorrem devido à presença de bactérias redutoras de sulfato ou outros micro-organismos específicos no ciclo do enxofre e essas reações representam um processo de geração de energia, sendo o enxofre ou o tiossulfato doadores ou aceptores finais de elétrons (TANG, BASKARAN & NEMATI, 2009).

3.5.3. Bactérias Produtoras de EPS

A adesão de micro-organismos em superfícies metálicas está relacionada também à capacidade de alguns micro-organismos produzirem substâncias poliméricas extracelulares (EPS). Essas substâncias podem interferir na adesão de

íons metálicos que podem ser tóxicos às células além das mudanças eletrostáticas entre as células e o eletrólito (TOURNEY & NGWENYA, 2010). De acordo com DENG e colaboradores (2015), os biofilmes são formados por diversos tipos de substâncias devido à sinergia que ocorre entre as células distintas na matriz do biofilme, como EPS, proteínas e DNA. Portanto, a substância polimérica extracelular é capaz de se adaptar a diversos ambientes e permanecer saturada dependendo da espessura.

3.6. NUTRIÇÃO MICROBIANA

Os micro-organismos necessitam de vários compostos para efetuarem o metabolismo celular e esses compostos podem ser considerados, como micronutrientes que são requeridos em pequenas quantidades ou macronutrientes que são requeridos em quantidades maiores.

As replicações das células envolvem diversas reações químicas em conjunto. Este conjunto é denominado metabolismo. Para a realização deste metabolismo, as células necessitam de fontes de carbono e de nitrogênio que é utilizado, na maioria das vezes, na forma de amonia (NH_3) necessitam ainda, de compostos essenciais para a síntese de proteínas e ácidos nucleicos, e de outros nutrientes como enxofre, ferro e fósforo.

Alguns micro-organismos são classificados como heterotróficos quando são capazes de assimilar carbono orgânico de açúcares, aminoácidos, ácidos graxos, ácidos orgânicos, bases nitrogenadas e compostos aromáticos; ou classificados como autotróficos que assimiliam dióxido de carbono atmosférico para realizar o metabolimo celular (<http://textbookofbacteriology.net/nutgro.html>). Acessado em: 10/12/2014).

Além do carbono e nitrogênio, outros macronutrientes são requeridos pelas células para diversas funções celulares. O fósforo (P) é utilizado sob formas de fosfatos orgânicos e inorgânicos; o enxofre (S) é utilizado na maior parte sob a forma inorgânica, como sulfatos (SO_4^{2-}) ou sulfetos (HS^-); o potássio (K), magnésio (Mg), sódio (Na) e o cálcio (Ca) são utilizados sob forma de seus sais em soluções; o ferro é considerado um micronutriente, porém é necessário maiores quantidades deste

nutriente em relação aos outros nutrientes traços. O ferro é encontrado em sais ferrosos (Fe^{2+}) e férricos (Fe^{3+}), em soluções.

Os micronutrientes como o cromo (Cr), boro (B), cobre (Cu) e níquel são requeridos para a síntese de enzimas específicas. A Tabela 1, a seguir, mostra os macronutrientes e suas funções celulares (MADIGAN *et al*., 2010, p. 108-110).

Tabela 1. Relação dos Macronutrientes e suas funções celulares (MADIGAN *et a*l., 2010, p. 108-110).

NUTRIENTES	FUNÇÃO CELULAR
Carbono	Síntese de material celular
Nitrogênio	Síntese de proteínas e ácidos nucleicos
Fósforo	Síntese de ácidos nucleicos e fosfolipídeos
Enxofre	Estrutura de aminoácidos, vitaminas e coenzima A.
Potássio	Presentes em enzimas para sintetizar proteínas
Magnésio	Estabilizantes de ribossomos, membranas a ácidos nucleicos e ativo de muitas enzimas.
Cálcio	Estabilizante das paredes celulares e estabilidade térmica dos endósporos.
Sódio	Age como um eletrólito quando dissolvido e utilizado para crescimento celular.
Ferro	Importante na respiração celular, componente nos citocromos e proteínas.

3.7. BIOFILME

O biofilme é formado quando ocorre a movimentação de células e moléculas orgânicas à determinada superfície beneficiando condições favoráreis e posteriormente a aderência em superfície sólidas de um ambiente (MORTON & SURMAN,1994 *apud* HAMILTON AND CHARACKLIS (1989). Portanto, no meio ambiente, os biofilmes podem se desenvolver em superfícies de quaisquer materiais, inclusive, os materiais metálicos, que podem sofrer com a biocorrosão provocada pela formação deste biofilme. Esse biofilme é capaz de formar complexos com os íons metálicos devido à sua composição química (GIACOBONE *et al.,*2011).

Através de muitos estudos e técnicas para ter conhecimento sobre a formação e desenvolvimento do biofilme, vários pesquisadores representam a formação do biofilme de acordo com as Figuras 7 e 8 (BOARI *et al*., 2009).

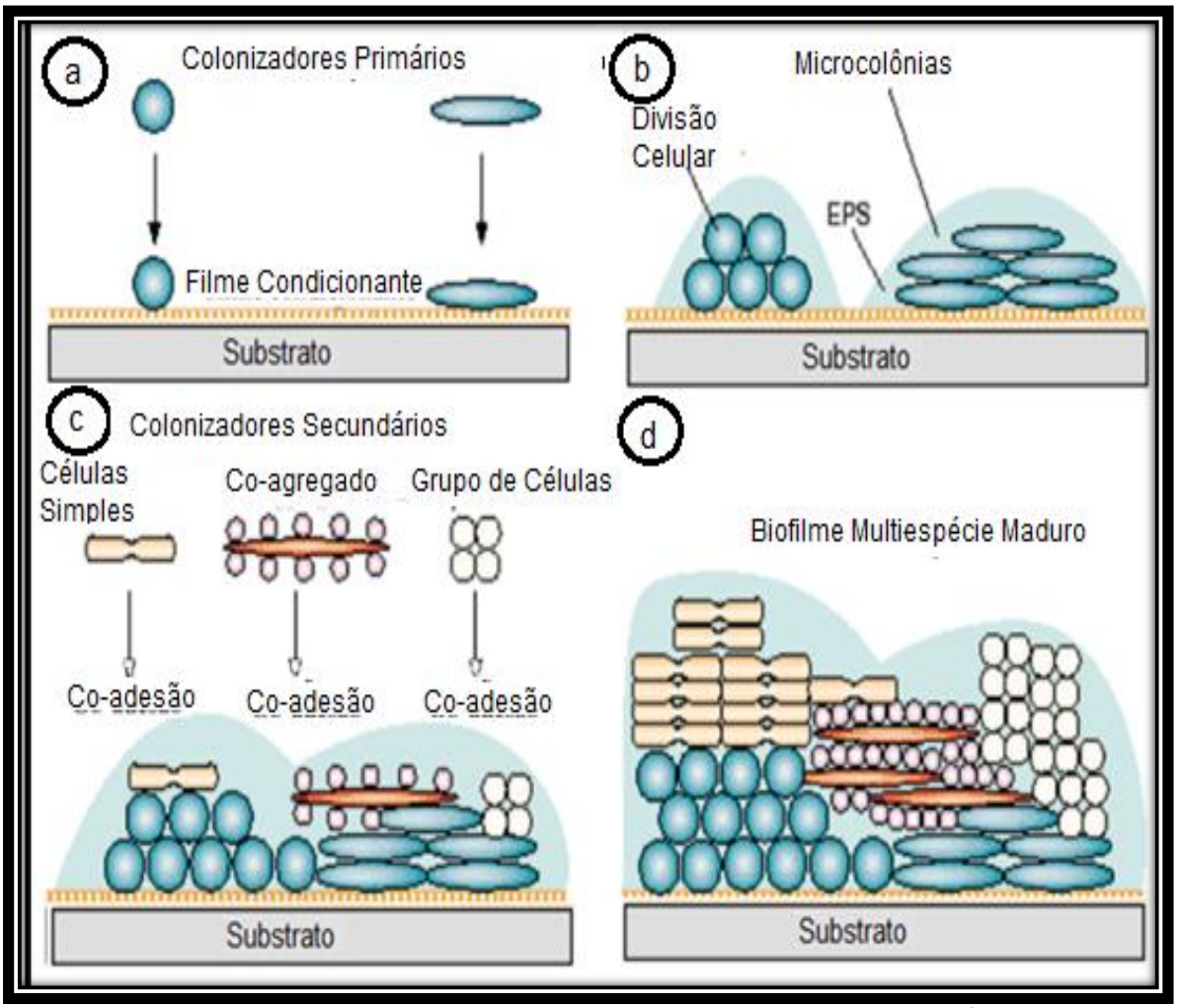


Figura 7. Diagrama Ilustrado Sobre as Etapas de Formação do Biofilme Multiespécie (Adaptado por BOARI et al.,2009*apud*RICKARD et al., 2003).

Na Figura 7, observam-se várias etapas da formação do biofilme: a) Colonização primária da superfície, recoberta por um filme condicionante composto por polissacarídeos, proteínas, lipídeos, dentre outros compostos orgânicos e parte inorgânica de possíveis sais utilizados como nutrientes, modificando a superfície do metal; b) divisão celular, síntese de EPS e formação das microcolônias; c) coadesão de células simples, coagregação de células ou de grupo de micro-organismos e, consequentemente, o crescimento de micro-organismos anaeróbios devido aos fatores de mutualismos e comensais; d) maturação e formação de mosaicos clonais em um biofilme multiespécie. A Figura 8 apresenta ainda o cisalhamento hidrodinâmico com desprendimento das células e camadas mais

externas do biofilme, sendo também formado por processo simbiótico entre as bactérias aeróbias e anaeróbias (BAORI *et al*., 2009*apud*JENKINSON; LAPPIN-SCOTT, 2001) (BOARI *et al*.,2009*apud*RICKARD et al., 2003).

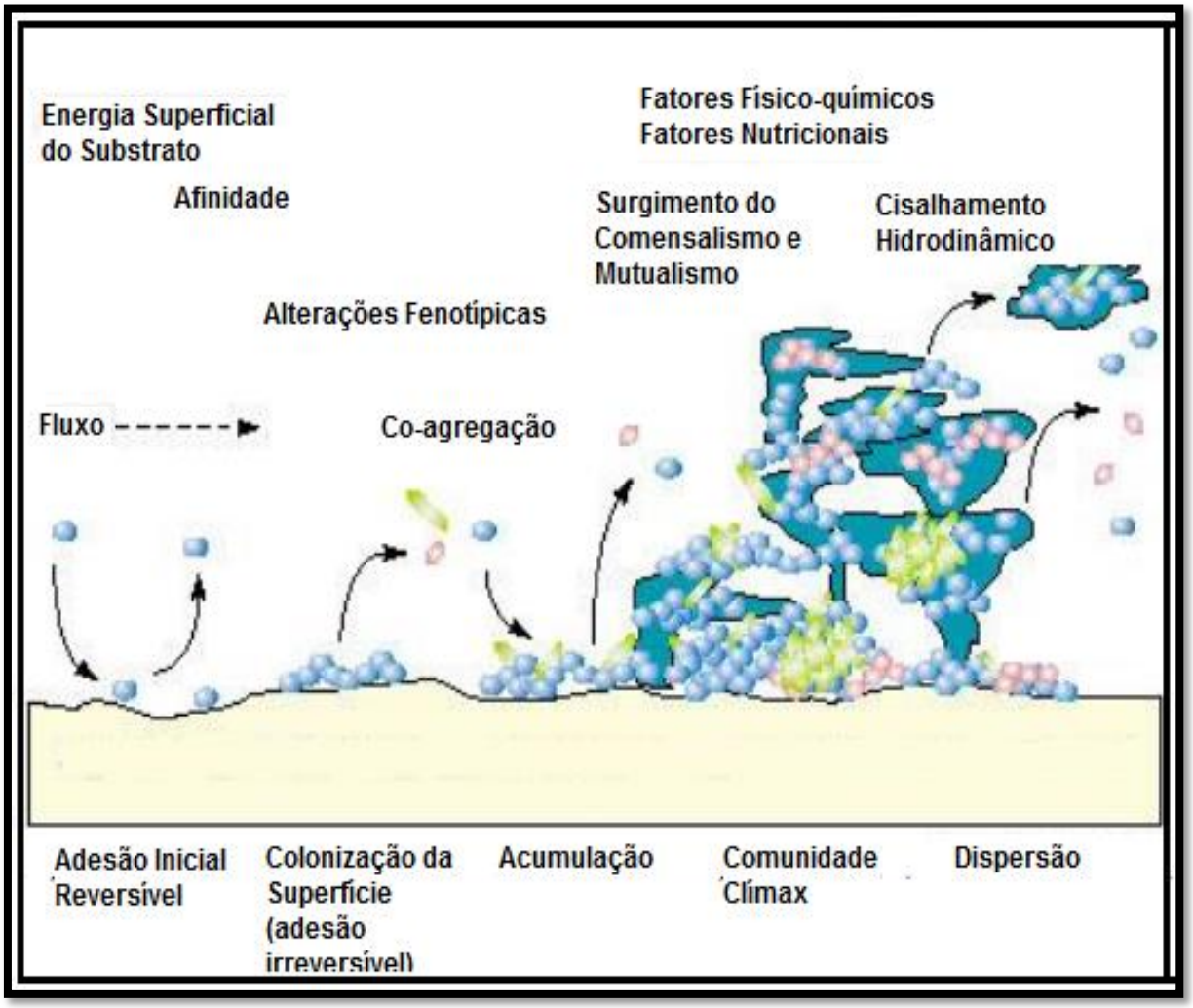


Figura 8. Ciclo de Desenvolvimento do Biofilme (Adaptado por BAORI *et al*., 2009apud JENKINSON; LAPPIN-SCOTT, 2001).

BHOLA e colaboradores., (2014) definem o biofilme como acúmulo do conjunto de células microbianas aderidas à superfície do metal, maturação do biofilme em microcolônias complexas e a dispersão de células móveis. Além disso, a estrutura da superfície em que o biofilme será formado e suas características influenciam a morfologia do biofilme (BHOLA *et al.,* 2014; SUSANNE LANGER *et al*., 2014*apud*MCDOUGALD *et al.*, 2012).

Além da água que está presente em 90% da composição do biofilme, o biofilme é composto também de substâncias poliméricas extracelulares que apresenta-sem como a principal matéria orgânica no biofilme e partículas

inorgânicas. O biofilme é inicialmente formado no primeiro contato do metal sobre um meio aquoso em presença de micro-organismos. A partir da formação inicial, ocorrem mudanças eletrostáticas na superfície do metal, novas colonizações e o acúmulo do produto de corrosão, aumentando o volume do biofilme (VIDELA & HERRERA, 2004). De acordo com JEFFERSON *et al*., (2004) os biofilmes formam-se, também, em ambientes desfavoráveis ao fornecimento de nutrientes e ambientes agressivos às células impedindo a reprodução. Os biofilmes são utilizados pelos micro-organismos para preservar as células de mudanças de pH, morte por cisalhamento, aeração diferencial e agentes biocidas. As bactérias são as principais formadoras de biofilmes por apresentarem taxa de reprodução elevada e produção de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) que estão presentes na matriz do biofilme. Além disso, as células distintas ao redor da estrutura do biofilme são beneficiadas pelo efeito do sintrofismo (VIDELA, 2004).

3.8. SUBSTÂNCIAS POLIMÉRICAS EXTRACELULARES

As substâncias poliméricas extracelulares são compostas por polissacarídeos, lipídeos, proteínas e DNA microbiano. As bactérias *Pseudomonas* sp. são citadas como as colonizadoras primárias do biofilme devido a formação dessas substâncias (ZHANG *et al*., 2014). A Figura 9 a seguir mostra diferentes dimensões dos polímeros. Observa-se em: (a) o modelo de biofilme bacteriano, produção inicial da matriz com ligações intercelulares na superfície metálica; (b) componentes da matriz (polissacarídeos, proteínas e DNA) distribuídos entre as células e a criação de diferentes regiões na matriz; (c) interações físico-químicas fracas e o aprisionamento de biopolímeros que influenciam a estabilidade da matriz de EPS; (d) uma simulação de modelagem molecular da interação entre o exopolissacarídeo alginato (à direita - filamento) e a enzima extracelular lipase (à esquerda - aglomerado) de *Pseudomonas aeruginosa,* em solução aquosa (FLEMING & WINDENGER, 2010).

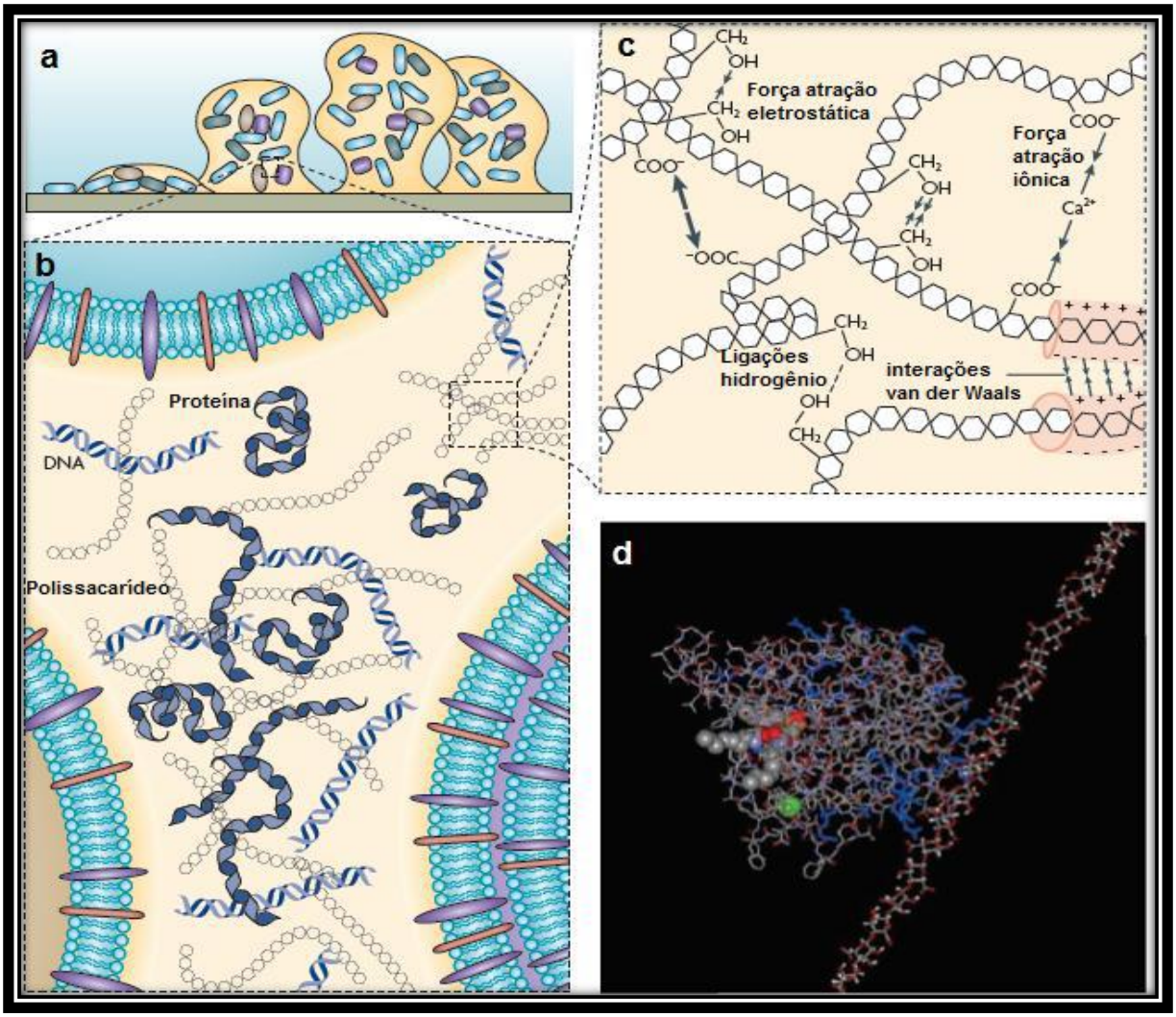


Figura 9. Substância Polimérica Extracelular em Diferentes Dimensões (Fonte: FLEMMING e WINGENDER, 2010 adaptado por OLIVEIRA, E. S. D, 2013).

As substâncias poliméricas extracelulares contêm grupos funcionais que podem ser ligados facilmente aos íons metálicos, principalmente, os íons de ferro. Essa ligação é considerada fraca, porém considera-se catalítica no processo de corrosão do metal. A propriedade aniônica do EPS é favorecida pela presença de grupos carboxílicos, que estão presentes nos grupos polissacarídeos, como os ácidos urónicos e os substituintes como o piruvato, fosfato, sulfato, succinato e glicerato além dos grupos das proteínas ricas em aminoácidos, como ácido glutâmico e aspártico (WASHIZU, KATADA & KODAMA, 2004).

Embora o conceito geral de biofilmes não atribui o valor necessário para o EPS, na transferência de elétrons, as reações catódicas podem ser catalisadas através de ligações dos íons e o EPS. Além da propriedade catalítica das substâncias poliméricas extracelulares, elas favorecem a adesão microbiana à

superfície metálica e o desenvolvimento do biofilme. A presença de grupos aniônicos funcionais dos carboidratos e proteínas é responsável pelas ligações do EPS com os íons de ferro (JIN & GUAN, 2014). Contudo, STADLER *et al*., (2008) mostram que as substâncias poliméricas extracelulares podem apresentar propriedades anti-corrosivas devido à exclusão do oxigênio dos biofilmes. O EPS apresenta-se como uma macromolécula, com ligações β - 1,6, poliônica devido à presença de ácidos, em sua maioria, com conformação D (SUTHERLAND, 2001; ACRIOLA *et al*., 2012).

A formação das substâncias poliméricas extracelulares é consequência do efeito de sintrofismo. Este efeito é a aproximação física de micro-organismos diferentes para a degradação de um substrato que, possivelmente, não seria degradado sem a união dos diferentes grupos e o beneficiamento deste efeito é a adesão de célula por célula, formação de substância polimérica extracelular e divisão celuar (SCHINK, 1997). Além deste efeito, a substância polimérica extracelular (EPS) atribui resistência física e química ao biofilme, funciona como barreira de difusão, pois impede a saída de enzimas de dentro do biofilme e impede a entrada de compostos agressivos às células (SCHINK, 1997).

3.9. ÁGUA DO MAR

De acordo com JOHNSIRANI *et al.,* (2012) a água do mar é um dos eletrólitos mais potentes e abundantes do mundo, tendo a capacidade de atacar a maioria das ligas. A água do mar pode apresentar-se em condições diferentes e o aço carbono é atingido por todas as condições. (AL-FOZAN, MALIK, 2008*apud* F. L. LAQUE, 1975). Essas condições são criadas através das características físico-químicas que são alteradas por ausência de raios de sol, alta pressão hidrostática, variação de temperatura e profundidade, presença de sulfetos, sulfatos, oxigênio e carbonatos dissolvidos. A zona da água do mar classificada como “zona submersa” é considerada a zona que mais causa a corrosão por “pit” devido à presença de oxigênio dissolvido, atividades biológicas, temperatura, poluição, salinidade e velocidade de escoamento (TRAVERSO & CANEPA, 2014*apud*DEXTER & CULBERSO, 1980).

A água do mar acelera a corrosão em metais devido à presença de eletrólitos, impurezas contaminantes, compostos orgânicos e microbiota, possíveis gases

dissolvidos, pH e temperatura característicos. O eletrólito cloreto de sódio (NaCl) está presente na água do mar em altas concetrações. Além disso, o cloreto de sódio é considerado um dos eletrólitos mais fortes, isto é, quando dissociado em água, a condutividade elétrica da água aumenta consideravelmente (TRAVERSO & CANEPA, 2014).

A água do mar apresenta outros fatores que contribuem para o aumento da corrosão de metais. A presença de sais dissolvidos em água, pode aumentar a corrosão devido a formação de soluções ácidas e consequentemente o desprendimento de hidrogênio (RAFELSKI & KEELING, 2015). Contudo, alguns sais quando dissociados na água formam soluções alcalinas que podem diminuir a taxa de corrosão pelo pH elevado (GENTIL, 1996).

Além dos sais dissolvidos que aumenta a propriedade de condução elétrica da água, o outro fator contribuinte é a presença de gases dissolvidos como o oxigênio. Neste caso, ele despolariza a área catódica a partir da redução da água. Entretanto, em concentrações elevadas de cloreto de sódio na água, a taxa de corrosão pode ser reduzida devido à baixa solubilidade que o gás possui diante de altas concentrações deste eletrólito (GENTIL, 1996). As Equações 18-20 mostram a reação global do processo de corrosão em presença do oxigênio dissolvido em água do mar (<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap9.pdf>). Acessado em: 23/01/2015.

$$M_{metal} \rightarrow M^{+} + e^{-} \qquad (Eq.18)$$

$$H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-} \qquad (Eq.19)$$

$$M + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow M^{+}(OH) \qquad (Eq.20)$$

3.10. MEDIDAS ELETROQUIMICAS

3.10.1. Potencial de Corrosão a Circuito Aberto

O potencial de corrosão a circuito aberto é uma medida utilizada durante anos em processos de biocorrosão. Essa medida é obtida através da medição do

potencial de corrosão em relação ao eletrodo de referência, ou seja, pode ser medida através da voltagem entre o metal imerso em solução e um eletrodo de referência, possivelmente, calomelano (VIDELA, 1994). Segundo TUOVINEN & CRAGNOLINO (1986), a medição do potencial de corrosão de circuito aberto deve ser realizada periodicamente para verificar a despolarização das reações de corrosão, pois através de um certo ponto deste potencial é possível detectar o inicio da corrosão e biocorrosão. A detecção do inicio da corrosão neste potencial ocorre através da despolarização do catodo, isto é, o aumento do potencial está diretamente relacionado ao inicio da corrosão ou aumento da mesma, ocorrendo a diminuição deste potencial, ocorre a diminuição da corrosão ou a formação de um filme protetor (LITTLE *et al.,* 1999).

De acordo com FRANKLIN & WHITE (1991), muitos testes eletroquímicos eram feitos no inicio das avaliações dos potencias, porém eles destruíam o biofilme e a medida era perdida. O potencial de circuito aberto se tornou um dos mais utilizados pelo baixo risco de raspagem do material e perda do biofilme. Este potencial é muito importante para a verificação do aumento da corrosividade do metal e quanto maior for a probabilidade de corrosão deste material em meio aquoso, maior será o valor deste potencial (GENTIL, 1996)

3.10.2. Condutividade

A capacidade de um eletrólito transportar corrente é denominada “condutividade”, que está diretamente relacionada com a natureza e composição deste eletrólito, isto é, quanto maior a condutividade de um líquido, maior será a probabilidade de corrosão do material imerso neste eletrólito (GENTIL, 1996). Esse transporte de corrente elétrica é veiculada por íons presente no eletrólito. Entretanto, outros fatores também influenciam a variação da condutividade, por exemplo: tamanho, concentrações e diâmetros de íons, comportamento de íons no eletrólito visando a solubilidade dos mesmo em eletrólitos orgânicos e inorgânicos e temperatura do ambiente em análise. (GASPAR & NAKAGAWA, 2002*apud*DIAS & MARCOS FILHO, 1995; VANZOLINI, 1998; VIEIRA & KRZYZANOWSKI, 1999). É importante ressaltar que a literatura evidencia a corrosão provocada pelos ácidos naftênicos em alta temperatura e não tem relatos sobre o comportamento destes ácidos em temperatura ambiente.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4.1. SISTEMA DE PROCESSAMENTO - *LOOPING*

Utilizou-se um sistema do tipo *looping (*Figura 10) de modelo PS (Biofilm Technology) com capacidade de 5 litros e vazão de 3 L/min. Este equipamento é composto de entrada (1) e saída (2) do fluido de processo, por cinco suportes de acrílicos (3), onde são colocados os corpos de prova cilíndricos. O equipamento apresenta sistemas de controle de temperatura (4), de vazão do efluente (5) e pH (6).

Figura 10. *Looping* (PADRÃO, D. O, 2015)

Antes e depois de cada teste, realizava-se a limpeza do sistema com a circulação de água deionizada e azida de sódio 0,5% m/v por cerca de vinte minutos. Essa água era trocada até a água sair límpida. Esse equipamento foi

utilizado diversas vezes para as diferentes condições experimentais. O *looping* funciona com auxílio de uma bomba que circula o fluido de processo, passando pelos suportes de acrílicos onde os corpos de prova são colocados.

4.2. FLUIDO DE PROCESSO

Para a realização dos ensaios, foi coletada água do mar, da Baía de Guanabara – Praia do Galeão, na Ilha do Governador. O fluido foi submetido a uma prévia filtração em papel de filtro Whatman (Cat nº 1001 110 – 18,5cm) para retirada de particulados e não foi realizado nenhum tratamento físico-químico, procurando-se manter as características originais do líquido e dos micro-organismos. Foram feitas análises microbiológicas da água do mar para verificar a densidade populacional inicial. Foram utilizados 3 litros do fluido, em cada fase experimental, *"in natura"* e contendo concentrações diferentes de ácidos naftênicos (175, 250 e 500 ppm – concentrações citadas na literatura) em cada experimento. As diferentes concentrações foram adicionadas ao fluido de processo ainda no recipiente da coleta, fora do *looping* e misturadas com auxílio de um bastão de vidro. Realizaram-se testes abióticos utilizando-se uma concentração de 0,5%m/v do biocida (azida de sódio - NaN_3): experimento contendo somente com água do mar e, experimento com adição de 500 ppm de ácidos naftênicos. O teor de sulfato nos fluidos de processos foi de aproximadamente 2600ppm para todas as coletas, análise realizada por espectrofotômetro. O fluido de processo possui a seguinte composição em mg/L: 19.355mg/L Cl^-; 10.760 mg/L Na^+ ; 2.712 mg/L $SO4^=$; 1.294 mg/L Mg^{+2}; 413 mg/L Ca^{+2}; 387 mg/L K^+; 142 mg/L HCO_3^-; 67 mg/L Br^-; Sr^{+2} 8 mg/L; 4 mg/L BO_4^-; 1,3 mg/L F^-;

4.3. CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova cilíndricos (Figura 11) constituídos de aço carbono AISI 1018 apresentava área de 8,1032 cm^2 e densidade de 7,86kg/L ou 0,284lb/in^3. A composição química do aço carbono AISI 1018 apresenta um percentual de 0,79-0,88 C; 0,60-0,90 Mn; 0,040 P; 0,050 S. Esses cupons foram tratados, previamente, com isopropanol para retirada de possíveis frações de gordura, seguido da imersão rápida em acetona para a retirada de fragmentos orgânicos, deixados no dessecador por 24 horas e, então, pesados ao décimo miligrama. Após esse tratamento, os

corpos de prova foram inseridos no sistema e ficaram em contato com o fluido, no *looping*, durante 12 dias.

Figura 11. Corpos de Prova tratados (PADRÃO, D. O, 2015).

Ao final de cada teste, os corpos de prova passaram por determinações quantitativas. Primeiramente, para quantificar os micro-organismos sésseis presentes no biofilme, o cupom foi retirado do sistema com um pinça estéril, lavado com água deionizada estéril para a remoção dos micro-organismos não aderidos e, então, raspados com o auxílio de uma espátula previamente esterilizada. É importante ressaltar que, para quantificação dos micro-organismos aeróbios, a suspensão das células foi feita em solução salina e para quantificação dos micro-organismos anaeróbios, em solução redutora, com a seguinte composição: 0,124g/L de Tioglicolato de Sódio, 0,1g/L de Ácido ascóbico, 35g/L de NaCl e 4,0mL de Resazurina (0,025%), com pH 7,6.

Em seguida, determinou-se a perda de massa dos cupons. Para tal, os corpos de prova passaram por um tratamento químico que consistiu de 6 etapas: imersão do cupom em solução de ácido clorídrico 30% por 5 segundos; lavagem em água corrente; imersão em solução de hidróxido de sódio 10% por 5 segundos; lavagem em água corrente; imersão em acetona por cinco 5 segundos e deixado em dessecador a vácuo por 24 horas, seguida da pesagem para análise da perda de massa ao décimo miligrama (DANTAS, 1988).

Após a retirada do biofilme e tratamento, os corpos de prova foram submetidos a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), realizada no Instituto Nacional de Tecnologia (INT- CENANO).

4.4. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

4.4.1. Experimentos Controle

Os experimentos controle foram realizados utilizando-se apenas água do mar com a finalidade de obter dados para a verificação do efeito dos ácidos naftênicos no processo. O tempo de processo foi de 12 dias, no looping.

4.4.2. Experimentos Contendo Concentrações de Ácidos Naftênicos

Os ensaios contendo 175, 250 e 500 ppm de ácidos naftênicos foram realizados após os experimentos controle, um após o outro.

Inicialmente, a água do mar foi submetida à análise microbiológica (quantificação dos micro-organismos planctônicos) antes da adição dos ácidos naftênicos, e uma nova análise dos micro-organismos planctônicos foi realizada após 2 horas da adição de ácidos naftênicos para verificar a influência desses compostos sobre os micro-organismos e possível consumo ou degradação. Estas análises foram realizadas em todas as condições experimentais.

Em seguida, colocou-se os corpos de prova no sistema e o tempo de processo para cada concentração dos ácidos foi de 12 dias. As determinações quantitativas foram realizadas no início e final de cada experimento.

Todas as análises microbiológicas dos micro-organismos planctônicos e quantificação das células sésseis foram realizadas em ambiente estéril, na câmara de fluxo laminar (modelo-PALOCHE). As concentrações de ácidos naftênicos utilizadas foram baseadas em dados da literatura que evidencia o poder inibidor ao crescimento microbiano em concentrações de 80 mg/L de ácidos naftênicos. Entretanto, não há esclarecimento do efeito inibidor em concentrações menores de 80 mg/L e superiores a 1000 mg/L dos compostos (MISITI *et al*., 2013).

4.4.3. Experimentos Abióticos

Os experimentos abióticos foram realizados usando água do mar *in natura* e água do mar contendo 500ppm de ácidos naftênicos. Para estes ensaios, foi utilizada a concentração 0,5% m/v de azida de sódio (NaN_3) (BANDEIRA, L. F. M, 2007) e, diariamente, foram retiradas amostras do fluido de processo do sistema, nas condições abióticas, e os respectivos meios de cultivos foram inoculados para certificarmos a eficiência da azida de sódio (NaN_3). Todos os exprimentos tiveram duração de 12 dias.

4.5. DETERMINAÇÕES QUANTITATIVAS

4.5.1. Determinação dos Ácidos Naftênicos com KOH

De acordo com MAHAJAN *et al*., (2006), o método de redução do número de acidez total pode ser empregado nos processos para a verificação de acidez total dos ácidos naftênicos, que é medida através da titulação com o hidróxido de potássio.

Para a realização desse método, foi utilizado fenolftaleína como indicador. A solução 1:1 de tolueno com 2-propanol foi utilizada como solvente e uma solução padrão de hidróxido de potássio 0,05mol/L como titulante. O número de acidez total é expresso em miligramas de hidróxido de potássio necessários para titular 1g ácidos naftênicos;

$$NAT\left(\frac{mg\ KOH}{g\ AN}\right) = \left[\frac{V_{KOH}\ X\ N_{KOH}\ X\ CF}{p_{AN,o}}\right] \qquad (Eq.21)$$

Onde:

NAT: número de acidez total.

V_{KOH} : volume de hidróxido de potássio gasto em mL.

N_{KOH} : concentração de hidróxido de potássio em mmol/mL.

$P_{NA,\ O}$: peso do ácido naftênico em grama.

CF: fator de conversão (56,10 mg/mmol).

A avaliação da redução da acidez do ácido naftênico será definida como:

$$redução\ NAT\ (\%) = \frac{NAT_0 - NAT_t}{NAT_0} \times 100 \qquad \text{(Eq.22)}$$

Onde:

NAT_0 : número de acidez total no ácido naftênico.

NATt : número de acidez total no tempo de reação (t).

Esse procedimento foi realizado em todos os ensaios que continham ácidos naftênicos, exceto nos abióticos. A titulação ocorreu na hora zero após a adição dos ácidos naftênicos no fluido de processo e no final de cada experimento, ou seja, com 12 dias para verificar o consumoou degradação doas ácidos naftênicos. Todas as titulações foram feitas em triplicata e serão apresentadas as médias dos resultados.

4.5.2. Quantificação de Micro-organismos

As verificações de crescimento dos micro-organismos foram realizadas em meios de culturas específicos para cada grupo. A incubação foi feita a 37± 1ºC durante 48 horas para bactérias aeróbias heterotróficas viáveis e aeróbias produtoras de ácido. Para os micro-organismos anaeróbios heterotróficos viáveis, anaeróbios produtores de ácido o tempo foi de 15 dias e para as bactérias redutoras de sulfato, o tempo de incubação foi de 28 dia, porém após 15 dias não foi detectado nenhum crescimento celular no meio, ou seja, o mesmo resultado obtido em 15 dias, foi obtido com 28 dias de incubação. Para os respectivos meios para micro-organismos anaeróbios foram purgados com gás N_2 durante 20 minutos (OBLINGER & KOLBURGUER, 1975; SILVA *et al.*, 2005).

Na quantificação dos micro-organismos na fase planctônica e séssil, adotou-se o método do número mais provável (NMP)(OBLINGER & KOBURGUER, 1975). Para os micro-organismos aeróbios, a quantificação foi feita em tubo de ensaio contendo 9 mL do meio específico para cada grupo, fechado com rolha de algodão. Os micro-organismos anaeróbios foram quantificados em tubos do tipo penicilina com tampa de borracha e lacre de alumínio. Cada tubo foi inoculado com 1 mL das respectivas diluições. As diluições para os micro-organismos aeróbios, foram realizadas em presença de solução salina e, para os anaeróbios, a diluição foi feita

em solução redutora. As diluição foram de 10^{-1} a 10^{-10}. Para a determinação quantitativa dos micro-organismos sésseis, os corpos de prova foram raspados com auxílio de uma espátula estéril em solução salina e redutora a fim de se obter uma suspensão celular. Após a obtenção das suspensões, realizaram-se diluições decimais sucessivas. Todas as quantificações foram feitas em triplicata (OBLINGER & KOBURGER, 1975)(Microbiologia de Brock. 12ª Ed. Pg- 657-658) (STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 2005).

4.5.2.1. Bactérias Aeróbias Heterotróficas Viáveis – CALDO NUTRIENTE

O meio de crescimento é apresentado na Tabela 2 e não necessitou de ajuste do pH, pois se matinha em torno de 7,0. O meio foi esterilizado em 0,5 atm durante 20 minutos e a detecção do crescimento microbiano foi observada através da turvação do meio (HIMEDIA):

Tabela 2. Composição do meio Caldo Nutriente (HIMEDIA).

Tabela 2 - Composição do meio Caldo Nutriente	
COMPOSIÇÃO	QUANTIDADE g/L
Peptona Universal	10
Extrato de carne	3
NaCl	35
K_2HPO_4	1

4.5.2.2. Bactérias Aeróbias Produtoras de Ácido orgânico - CALDO VERMELHO FENOL

A composição do meio vermelho de Fenol está descrita na Tabela 3. O pH deste meio foi ajustado para 7,2 com solução 1M de hidróxido de sódio e esterilizado por 20 minutos, a 0,5 atm e a detecção do crescimento microbiano se deu através do surgimento da coloração amarela, indicando a mudança de pH:

Tabela 3. Composição Caldo Vermelho de Fenol (HIMEDIA).

Tabela 3 - Composição Caldo Vermelho de Fenol	
COMPOSIÇÃO	QUANTIDADE g/L
Vermelho de fenol	16
NaCl	30
Glicose	1

4.5.2.3. Bactérias Anaeróbias Heterotróficas Viáveis

O meio foi preparado de acordo com a composição da Tabela 4. Por ser um meio para bactérias anaeróbias, foi purgado com gás nitrogênio durante 20 minutos para a retirada de oxigênio. Durante o preparo, o meio foi submetido a aquecimento brando e agitação. O pH do meio foi ajustado 7,6. Os frascos do tipo penicilina contendo 9 mL do meio foram esterilizados em autoclave, a 0,5 atm, por 20 minutos e o crescimento das células se deu através da mudança de coloração do meio;

Tabela 4. Meio para Bactéria Anaeróbia Cultiváveis (HIMEDIA).

Tabela 4. Meio Bactéria Anaeróbia Total	
COMPOSIÇÃO	QUANTIDADE g/L
Glicose	5
Extrato de levedura	1
Peptona Universal	4
Rezarzurina	4mL (0,025%p/v)
NaCl	35

4.5.2.4. Bactérias Anaeróbias Produtoras de Ácido Orgânico - CALDO VERMELHO DE FENOL

Este meio foi preparado de acordo com a Tabela 5. Procedeu-se a purga com gás nitrogênio por 20 minutos. O pH foi ajustado em torno de 7,4 e os frascos do tipo penicilina contendo 9 mL do meio foram esterilizados em autoclave, a 0,5 atm, por 20 minutos e o crescimento de células foi observado através da mudança de cor do meio.

Tabela 5. Caldo Vermelho Fenol (HIMEDIA)

Tabela 5. Caldo Vermelho de Fenol	
COMPOSIÇÃO	QUANTIDADE g/L
Vermelho de Fenol	16
NaCl	35
Extrato de Levedura	1

4.5.2.5. Bactérias Redutoras de Sulfato - MEIO POSTGATE- E MODIFICADO

O meio foi preparado de acordo com a Tabela 6. Procedeu-se a purga com nitrogênio gasoso por 20 minutos e com aquecimento brando e o pH ajustado em 7,8. Os tubos do tipo penicilina com os meios de cultutra foram esterilizados em autoclave, a 0,5 atm durante 20 minutos e o crescimento de células foi detectado através da precipitação do FeS, com coloração escura, no meio;

Tabela 6. Meio Postgate E Modificado(POSTGATE,1984).

Tabela 6. Meio Postgate modificado	
COMPOSIÇÃO	QUANTIDADE g/L
Extrado de Levedura	1,5
Lactato de Sódio	10,5
Ácido Ascórbico	0,15
Rezarzurina	6 mL
Agar	2,85
NaCl	35
KH_2PO_4	0,75
NH_4Cl	1,5
Na_2SO_4	1,5
$FeSO_4 . 7H_2O$	0,75
$CaCl_2 . 2H_2O$	1,0065
$MgCl_2 . 6H_2O$	2,5215

4.5.3. Determinação da Perda de Massa

Como descrito, os corpo de prova foi tratado no início de cada teste para a retirada de impurezas e, no final, para retirada do biofilme e determinação de perda de massa. A medida da perda de massa do cupom foi realizada para obtenção da taxa de corrosão após cada experimento, de acordo com as condições experimentais.

A taxa de corrosão do corpo de prova foi determinada após a pesagem do cupom no final do processo, como segue a Equação 23. Essa medida é muito utilizada para averiguar a velocidade da corrosão e dos produtos formados (GENTIL, 1996; BO, LuFENG, MIN & BING Li, 2014). Essas medições foram realizadas em triplicata (OLIVEIRA, E. S. D, 2013):

$$Taxa\ de\ Corrosão\ \left(\frac{mm}{ano}\right) = \frac{perda\ de\ massa\ (g) x\ 365\ \left(\frac{dias}{ano}\right) x\ 10\ (\frac{mm}{cm})}{densidade\ do\ metal\ \left(\frac{g}{cm^3}\right) x\ área\ (cm^2) x\ tempo\ (dias)} \quad (Eq. 23)$$

A tabela 7 mostra valores relacionados à norma NACE –RP -07 – 75 (1999) utilizada para a classificação da corrosividadade dos ambientes de produção de petróleo em que o aço carbono está em relação a taxa de corrosão uniforme expressa em mm/ano, ou seja, esta norma fornece a categorização qualitativa da taxa de corrosão do aço carbono em áreas de produção de petróleo.

Tabela 7. Classificação da Taxa de Corrosão (NACE –RP -07 – 75, 1999).

TAXA DE CORROSÃO UNIFORME (MM/ANO)	CORROSIVIDADE DO AÇO CARBONO
< 0,025	Baixa
0,025 a 0,12	Moderada
0,13 a 0,25	Alta
>0,25	Severa

4.6. ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

A diferença do potencial eletroquímico é dada quando o metal que está submerso em uma solução eletrolítica, estabelece uma diferença de potencial entre a fase líquida e a sólida, sendo o metal o eletrodo e a solução o eletrólito (VIDELA, 1994).

Nas análises eletroquímicas, foi utilizado o eletrodo de calomelano, sendo considerado um eletrodo de segunda espécie por ser composto de mercúrio em contato com cloreto mercuroso e solução de KCl ($Hg,Hg_2Cl_{2(s)}$ I $KCl_{(aq)}$), ou seja, metal em contato com sal do próprio metal imerso em solução contendo anions do sal (VIDELA, 2004; GENTIL, 1996).

Nos experimentos eletroquímicos, o desempenho do aço carbono foi analisado por medidas de potencial de eletrodo a circuito aberto. Os diferentes cupons metálicos foram submersos em frascos de vidro contendo 100mL de fluido de processo com diferentes concentrações de ácidos naftênicos e adicionado ou não de biocida.

4.6.1. Medidas do Potencial de Corrosão a Circuito Aberto

O potencial dos corpos de prova foi medido com auxilio do multímetro digital portátil (Worker – modelo 100706). Nos primeiros dias, a medição foi realizada a cada 1 hora durante 4 horas e, a partir do terceiro dia, a cada duas horas. Os ensaios eletroquímicos duraram exatamente 12 dias, isto é, o mesmo período de duração dos ensaios no sistema *looping.* As medições de potencial foram feitas em triplicata.

4.6.2. Medida de Condutibilidade

As medidas de condutividade foram feitas simultaneamente às medidas do potencial de corrosão em circuito aberto. As medidas foram feitas em frascos de vidro contendo 100mL de cada fluido com diferentes concentrações de ácidos naftênicos sem ou com azida de sódio, usando condutivímetro de bancada (Q405M-QUIMIS). As medições foram feitas no inicio e no final de cada ensaio para verificar as variações de condutividade do fluido de processo nas diferentes condições experimentais devido a presença dos ácidos naftênicos e do biocida.

4.7. DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS INORGÂNICOS NOS CUPONS

Os elementos inorgânicos remanescentes foram determinados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (MEV Inspect S50 - FEI Company) Este microscópio é capaz de operar em alto vácuo. As análises foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia (INT-CENANO).

Antes de serem avaliados no MEV, os cupons metálicos passaram pelo processo de limpeza para determinações quantitativas sem a necessidade de serem metalizados.

É importante ressaltar que o escopo do presente trabalho é estudar o efeito dos ácidos naftênicos sobre a corrosão metálica exposto em água do mar e microbiota correspondente, em temperatura ambiente, já que na literatura a maioria dos estudos evidencia a corrosão provocada por estes ácidos somente em altas

temperaturas e não citam o efeito que estes ácidos exercem sobre o metal em temperatura ambiente.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os experimentos foram realizados em situações diferentes, sendo:

- Experimento Controle - Fluido de processo sem ácidos naftênicos;
- Experimento com fluido de processo contendo 175 ppm de ácidos naftênicos;
- Experimento com fluido de processo contendo 250 ppm de ácidos naftênicos;
- Experimento com fluido de processo contendo 500 ppm de ácidos naftênicos;
- Experimento abiótico com fluido de processo contendo 500 ppm de ácidos naftênicos e azida de sódio (NaN_3) 0,5% m/v;
- Experimento abiótico contendo fluido de processo e azida de sódio 0,5% m/v.

Todos os resultados mostrados representam a média dos resultados e que todos os experimentos foram feitos em temperatura ambiente para verificar a influência dos ácidos naftênicos sobra a corrosão metálica.

5.1.2. MICRO-ORGANISMOS PLANCTÔNICOS NO EXPERIMENTO BRANCO

Observou-se na água do mar a presença de bactérias aeróbias e anaeróbias, porém a concentração de bactérias redutoras de sulfato foi baixa. As várias espécies de bactérias produtoras de ácidos podem formar diversos produtos, dependendo do metabolismo. Assim, elas podem produzir ácidos orgânicos, tais como ácido acético, ácido lático, ácido propiônico e etc.

A Figura 12 apresenta a análise microbiológica da água do mar. Os resultados mostram que as maiores densidades populacionais foram dos micro-organismos aeróbios cultiváveis e anaeróbios cultiváveis. É importante ressaltar que, a literatura evidencia a corrosão provocada pelos ácidos naftênicos apenas em altas temperaturas e que o nosso trabalho foi realizado em temperatura ambiente para verificar o efeito destes ácidos sobre a corrosão do metal utilizado.

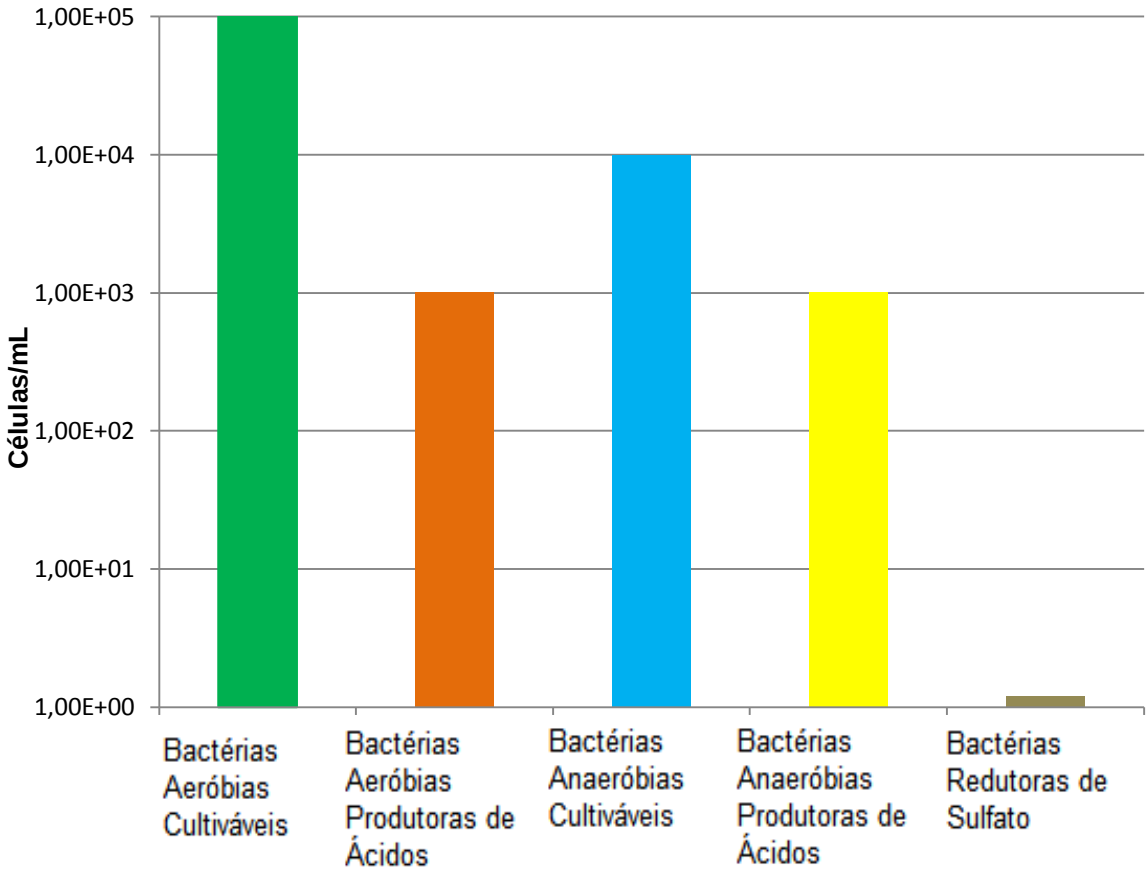


Figura 12. Micro-organismos Planctônicos da Água do Mar (experimento controle).

5.1.3. Efeito dos Ácidos Naftênicos sobre a Microbiota da Água do Mar contendo 175, 250 e 500ppm do composto

A microbiota de um ambiente varia em função de diversas condições, e, consequentemente, o número de micro-organismos é alterado dependendo também das variações sazonais, apesar do mesmo local da coleta. As atividades dos ácidos sobre os micro-ganismos são mostrados nas Figuras 13, 14 e 15. Convém salientar que para esses testes utilizou-se diferentes amostragens de água do mar, coletadas em épocas diferentes.

Através da Figura 13 é possível observar que 175 ppm de ácidos naftênicos não apresentaram influência no crescimento microbiano para nenhum grupo de micro-organismo avaliado após 2 horas de contato.

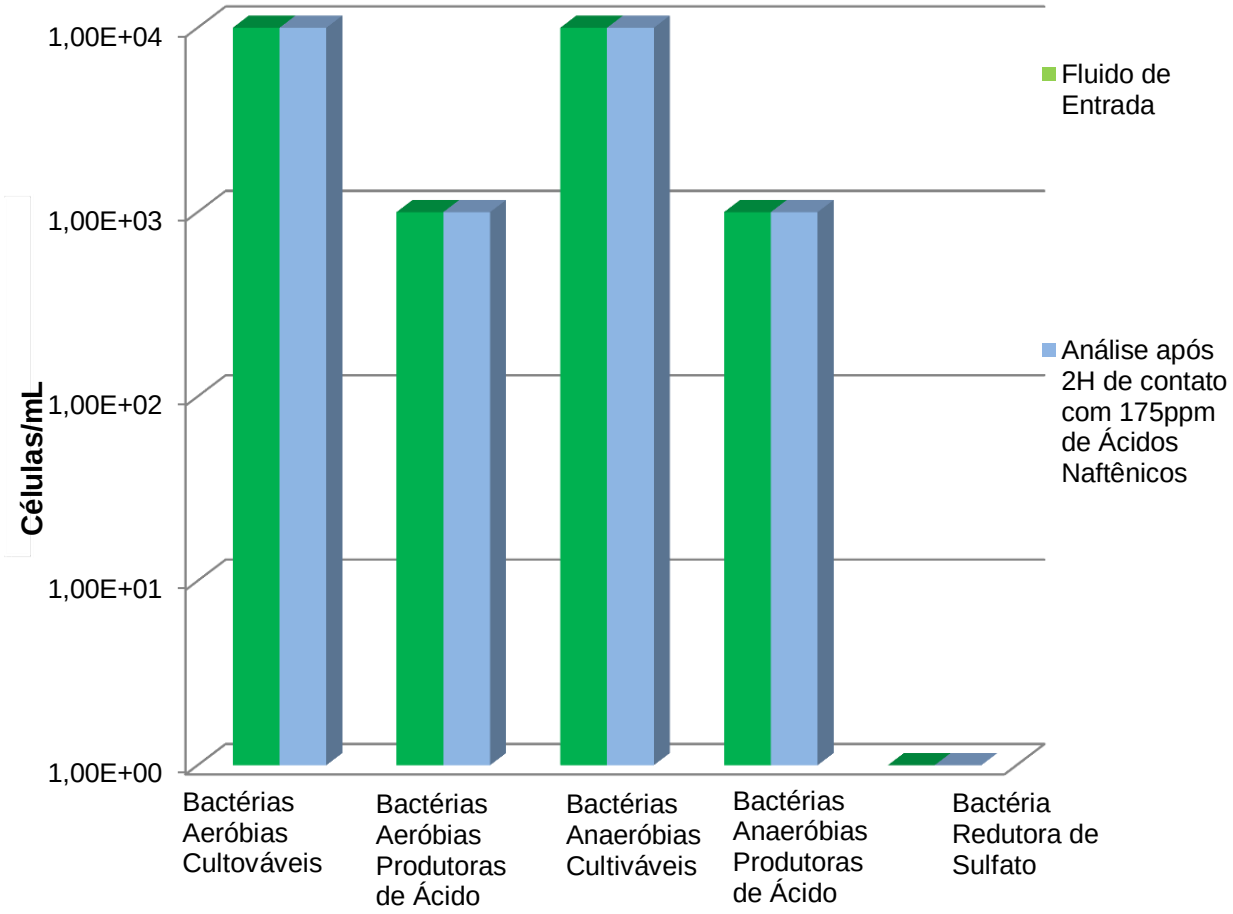


Figura 13. Micro-organismos na Água do Mar e após 2 horas de Contato com 175 ppm de Ácidos Naftênicos.

Na Figura 14, é possível observar que com o aumento do produto para 250 ppm, ocorreu a diminuição da densidade populacional dos grupos de bactérias aeróbias heterotróficas cultiváveis, bactérias anaeróbias heterotróficas cultiváveis e bactérias anaeróbias produtoras de ácido, com exceção das bactérias aeróbias produtoras de ácidos, após 2 horas de contato com os ácidos e a diferença dos números de células entre os experimento pode ser justificado devido as variações sazonais, pois a época das coletas das amostras de fluido de processo foram diferentes.

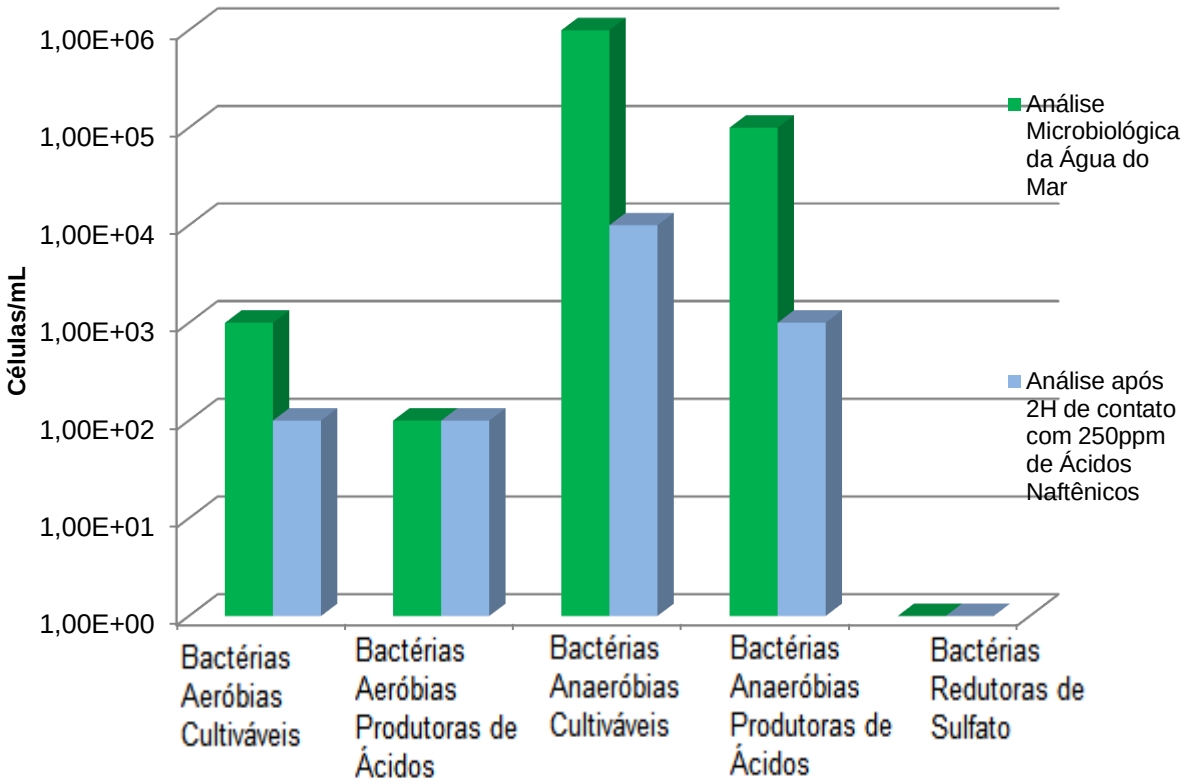


Figura 14. Micro-organismos na Água do Mar e após 2 horas de Contato com 250 ppm de Ácidos Naftênicos.

A Figura 15 mostra que não houve diminuição da densidade populacional dos grupos, em presença de 500 ppm de ácidos naftênicos. Observa-se que a presença de 500 ppm de ácidos naftênicos não apresentou efeito inibidor para as bactérias aeróbias heterotróficas cultiváveis e aeróbias produtoras de ácidos ou por ter dado uma densidade populacional muito alta, o efeito inibitório desta concentração de ácidos nos grupos das bactérias aeróbias cultiváveis ficou mascarado e, possivelmente, ocorreu uma proteção às células anaeróbias cultiváveis, embora o teor menor de ácidos (250 ppm) tenha apresentado ação inibitória, confirmando resultados obtidos por MISITI *et al*., (2013). Entretanto, nessa condição, ocorreu o aumento das bactérias anaeróbias heterotróficas cultiváveis e anaeróbias produtoras de ácidos e uma forma de explicar o ocorrido seria, possivelmente, a ativação metabólica de algumas linhagens pelo elevado teor de ácido. Por ser tratar de um teste praticamente inédito sobre a influência dos ácidos naftênicos sobre a microbiota da água do mar em temperatura ambiente, estudos mais aprofundados, incluindo isolamento das espécies microbianas são indicados. Em todos os ensaios, as quantidades de bactérias redutoras de sulfato foram baixas.

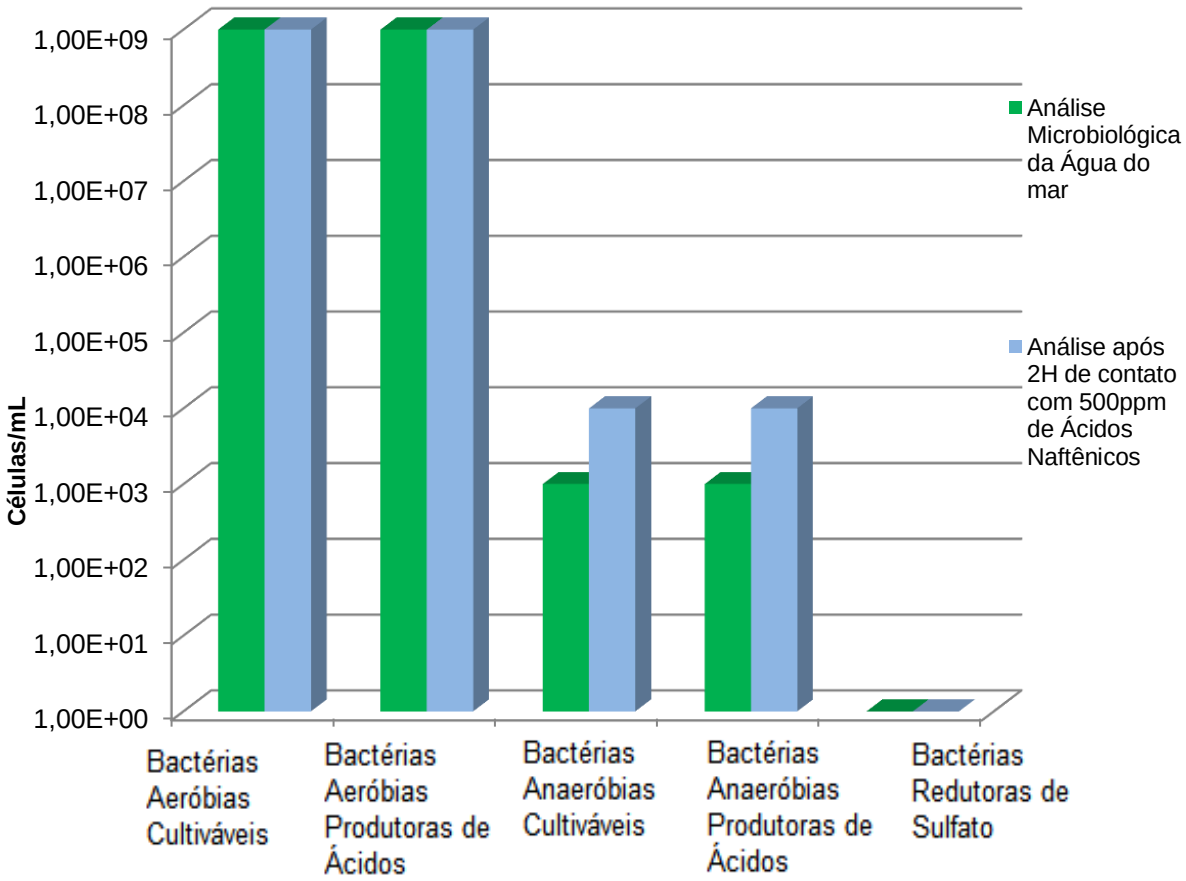


Figura 15. Micro-organismos na Água do Mar e após 2 horas de Contato com 500ppm de Ácidos Naftênicos.

Os ácidos naftênicos apresentam elevada toxicidade ao meio ambiente, a diversos seres vivos e organismos aquáticos (KAMALUDDIN & ZWIAZEK, 2002*apud*BAKER 1970; DOKHOLYAN & MAGOMEDOV, 1983). Esta toxicidade está relacionada à propriedade em formar micelas. De acordo com MOHAMED *et al*.,(2013) a toxicidade dos ácidos naftênicos pode ser mensurada e controlada a partir do tamanho, de sua estrutura e da formação de micelas que está diretamente relacionada à fração lipofílica que estes ácidos apresentam.

MISITI *et al*., (2013) avaliaram os potenciais de biodegradação e inibitórios dos ácidos naftênicos sob diferentes condições de aceptores de elétrons e concluíram que, em condições de redução de nitrato, mesmo aumentando as concentrações iniciais de ácidos naftênicos de 200 para 400 ppm, não houve a detecção de inibição do crescimento das bactérias desnitrificantes e a redução de nitrato foi a mesma para todas as concentrações. Contudo, o artigo afirma que em concentrações de 400ppm de ácidos naftênicos um maior número de lise celular ocorreu e, além disso, os autores mostram que em um período de 28 dias, os ácidos

naftênicos não foram degradados em condições de redução de sulfato. Resultados no mesmo trabalho mostram que em condições metanogênicas a mistura de ácidos naftênicos apresentou caráter inibidor temporário às metanogênicas em concentrações de 80 ppm. SCHRAMM, STASIUK and MacKINNON, (2000) afirmam que a concentração de ácidos naftênicos em águas de rejeito (em uma localidade no Canadá) é de 40 a 120 ppm e que essas concentrações são consideradas tóxicas aos micro-organismos.

5.1.4. Análise Microbiológica da Água do Mar e Análise após 2 horas de contato com 0,5% m/v de Azida de Sódio (NaN_3)

Na concentração de biocida utilizada nos experimentos, não houve detecção de micro-organismos nos ensaios abióticos, o que comprovou a efetividade da azida de sódio. Essa condição permitiu verificar, em experimentos adequados, o efeito dos micro-organismos e dos ácidos no processo de corrosão.

5.1.5. Micro-organismos Sésseis em Função de Teores Diferentes de Ácidos Naftênicos após 12 dias de Processo

As quantificações dos micro-organismos sésseis ocorreu após o período de 12 dias, no sistema dinâmico. Os resultados expressos são as médias da duplicata. É importante ressaltar que para cada experimento foi coletada uma amostra da água do mar, ou seja, utilizamos diferentes amostras do fluido do processo coletadas em épocas diferentes do ano.

A Figura 16 apresenta o resultado das células sésseis do cupom no experimento sem adição de ácidos naftênicos (experimento controle) durante o período de contato de 12 dias em sistema dinâmico. É possível observar que as células das bactérias aeróbias cultiváveis e bactérias anaeróbias cultiváveis apresentaram-se em densidade populacional mais elavada em relação as bactérias aeróbias produtoras de ácidos e bactérias anaeróbias produtoras de ácidos, fato já esperado, visto que existem linhagens que desenvolvem diferentes metabolismos. Além disso, é importante ressaltar que a densidade populacional de bactérias redutoras de sulfato apresentou um valor muito baixo. Esses valores evidenciam que as condições do sistema foram adequadas para a adesão das células e formação do

biofilme devido ao número de células cultiváveis que cresceram nos respectivos meios, após as raspagens dos corpos de prova. É importante ressaltar que esses dados serão usados para comparar as células sésseis dos outros corpos de provas, nas diferentes condições experimentais.

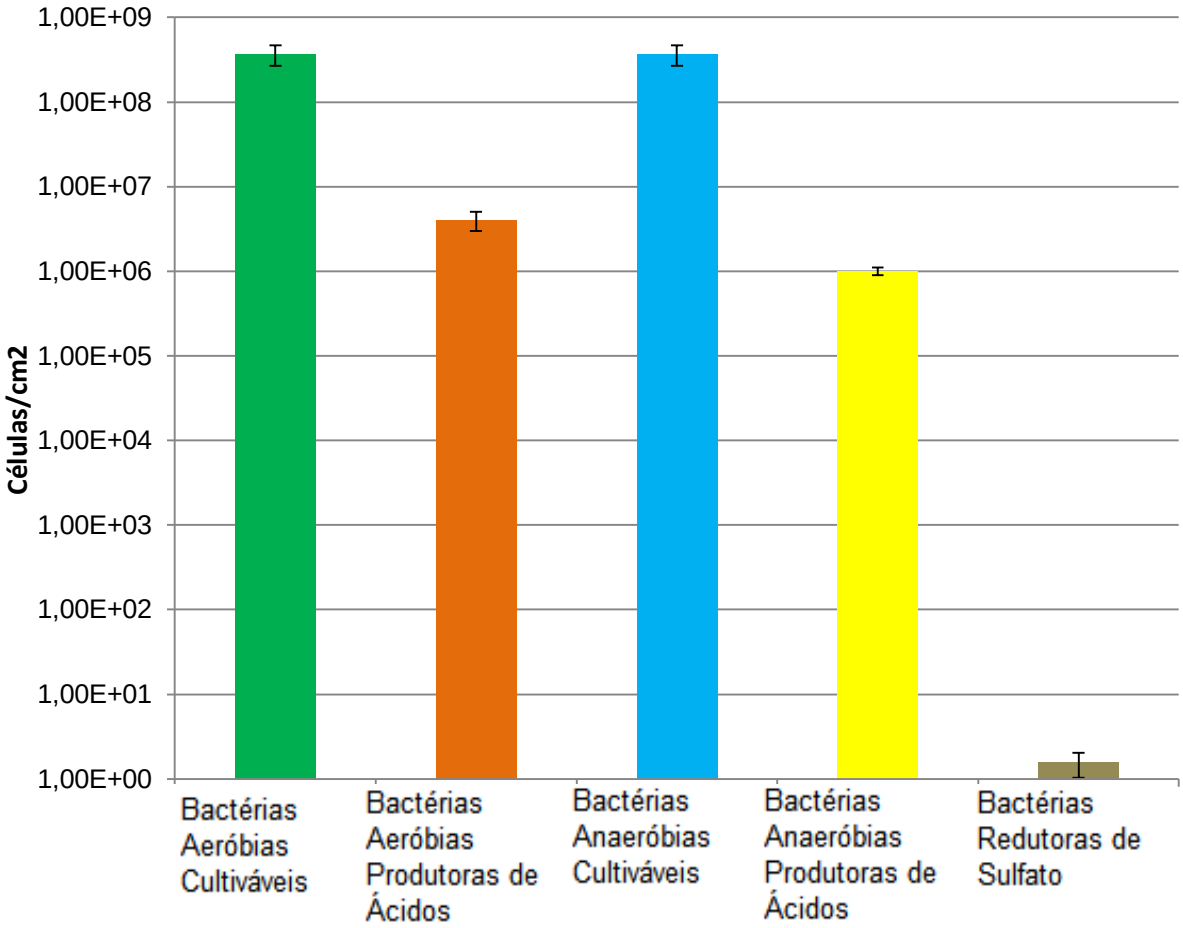


Figura 16. Micro-organismos Sésseis em Aço carbono AISI 1018 Exposto a Água do Mar com 12 dias de Processo.

A Figura 17 apresenta o resultado da quantificação dos micro-organsimos sésseis do corpo de prova em um período de tempo de 12 dias em sistema dinâmico, em amostra de fluido de processo contendo 175 ppm de ácidos naftênicos. Os resultados mostram que houve uma redução da densidade populacional de todas os micro-organismos quando comparadas com as células sésseis do ensaio sem adição de ácidos naftênicos. Contudo, é possível observar que as células das bactérias anaeróbias cultiváveis e bactérias anaeróbias produtoras de ácido apresentaram densidade populacional mais elevada em relação às bactérias aeróbias viáveis e bactérias aeróbias produtoras de ácido na mesma condição experimental; estes resultados mostram que ocorreu a formação de

condições anaeróbicas na base dos biofilmes, provavelmente, devido o uso de oxigênio pelas bactérias aeróbias e formação de polímeros que impedem a passagem de oxigênio ou que possivelmente os ácidos naftênicos, nesta concentração, afetaram menos as células anaeróbias

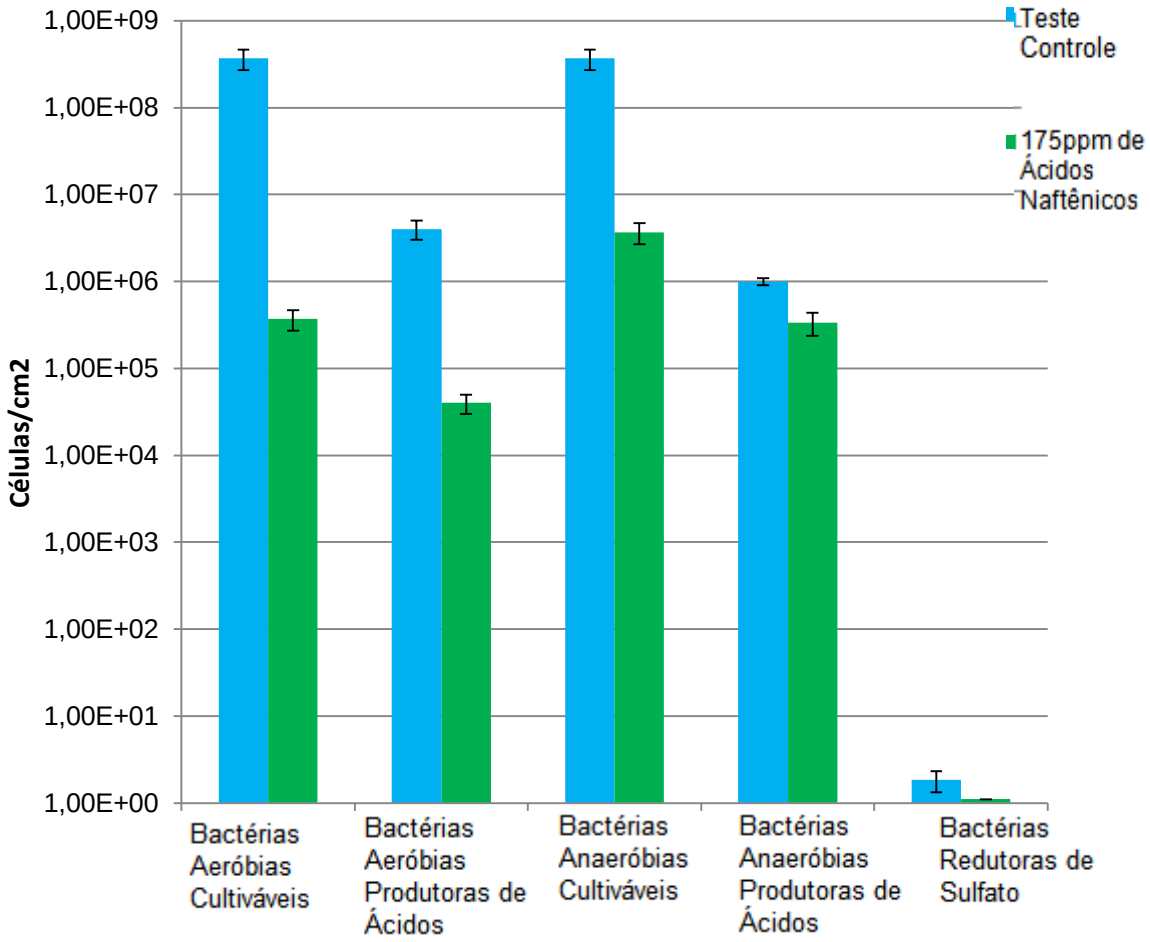


Figura 17. Micro-organismos Sésseis em Aço CarbonoAISI 1018 nos Experimentos Contendo 175ppm de Ácidos Naftênicos, com 12 dias de processo.

A Figura 18 mostra a quantificação dos micro-organismos sésseis do experimento contendo 250 ppm de ácidos naftênicos, em sitema agitado e tempo de processo de 12 dias. É possível verificar que a densidade populacional das células aderidas ao corpo de prova foram inferiores ao número de células detectadas no experimento branco. Observa-se ainda, que o número das bactérias sésseis aeróbias cultiviáveis foram significantemente maiores em relação as outras bactérias.

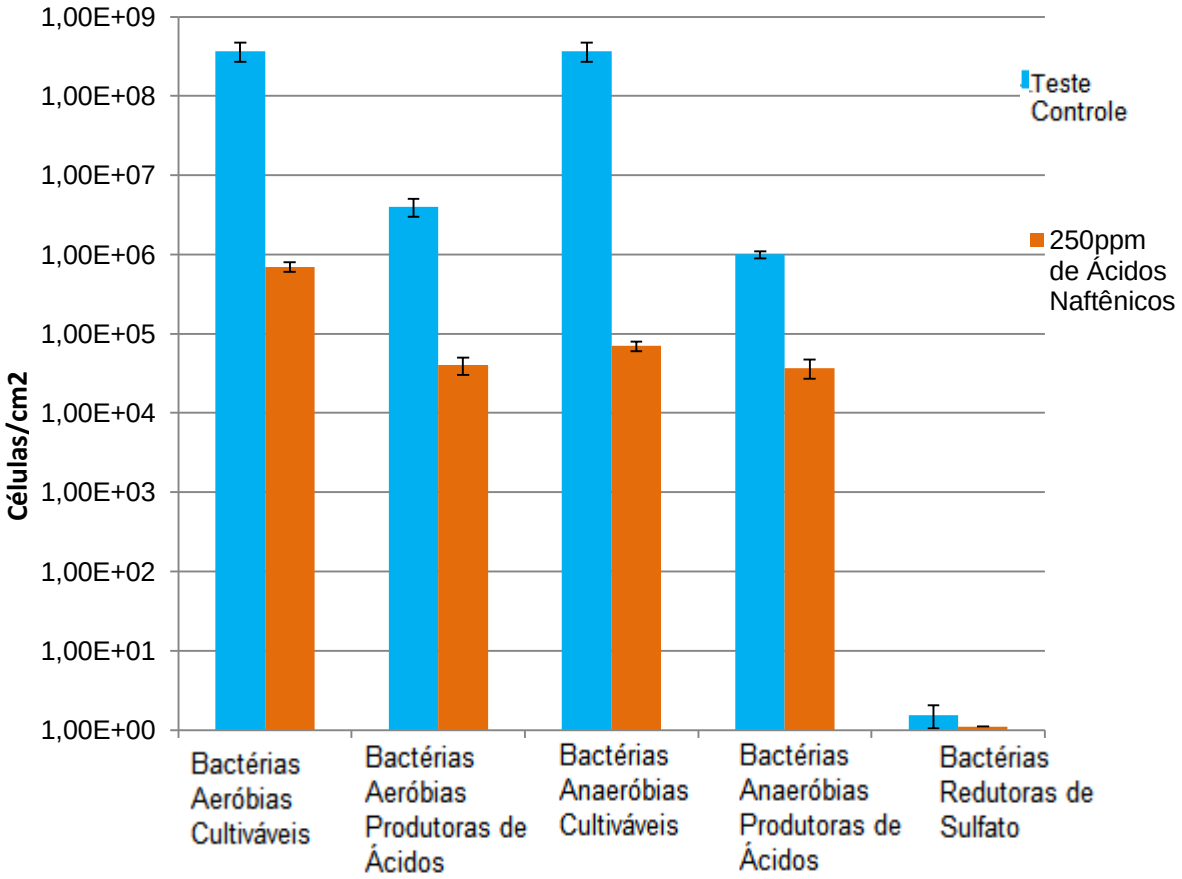


Figura 18. Micro-organismos Sésseis no Aço Carbono AISI 1018 nos Experimentos Contendo 250ppm de Ácidos Naftênicos, com 12 dias de processo.

A Figura 19 apresenta os resultados da quantificação das células aderidas ao cupom do experimento contendo 500 ppm de ácidos naftênicos. É possível observar que houve uma diminuição significativa das células das bactérias aeróbias produtoras de ácidos, bactérias anaeróbias cultiváveis e bactérias anaeróbias produtoras de ácido e as bactérias redutoras de sulfato apresentaram-se em valores muito baixos.

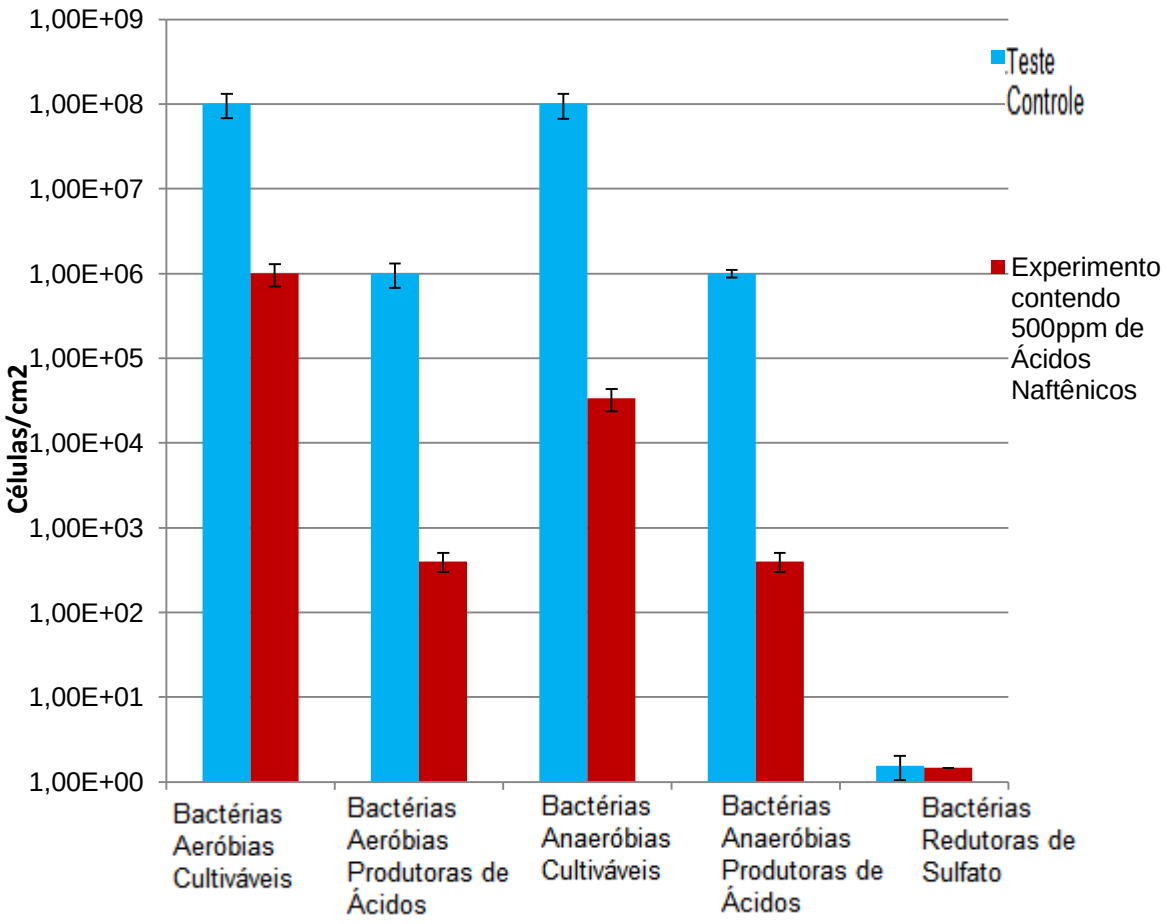


Figura 19. Micro-organismos Sésseis no Aço Carbono AISI 1018 nos Experimentos Contendo 500ppm de Ácidos Naftênicos, com 12 dias de processo.

Através dos resultados das células sésseis de todos os experimentos, observou-se que a quantidade de células aderidas foi inversamente proporcional às concentrações de ácidos naftênicos. Essa proporcionalidade está relacionada a uma possível camada de sulfeto de ferro que pode se aderir a superfície metálica dificultando a aderência dos micro-organismos, em temperatura ambiente. Embora tenha sido feito em altas temperaturas, um estudo feito por HUANG *et al.*, (2012) mostra através da análise de microscopia eletrônica de varredura que em valores do número de acidez total entre 3 e 6 mg KOH/g A.N o sulfeto de ferro é formado e fica aderido à superfície do cupom, porém quando o valor desta titulação ultrapassa 6 mg KOH/g A.N, os ácidos naftênicos podem reagir com a camada de sulfeto de ferro desprendendo esta camada da superfície metálica. Além disso, a capacidade de vazão do fluxo do equipamento pode ter contribuído para o desprendimento da

camada de sulfeto de ferro e, consequentemente, as células que estavam aderidas à camada por cisalhamento hidrodinâmico (VIDELA & HERRERA, 2004).

5.2. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO

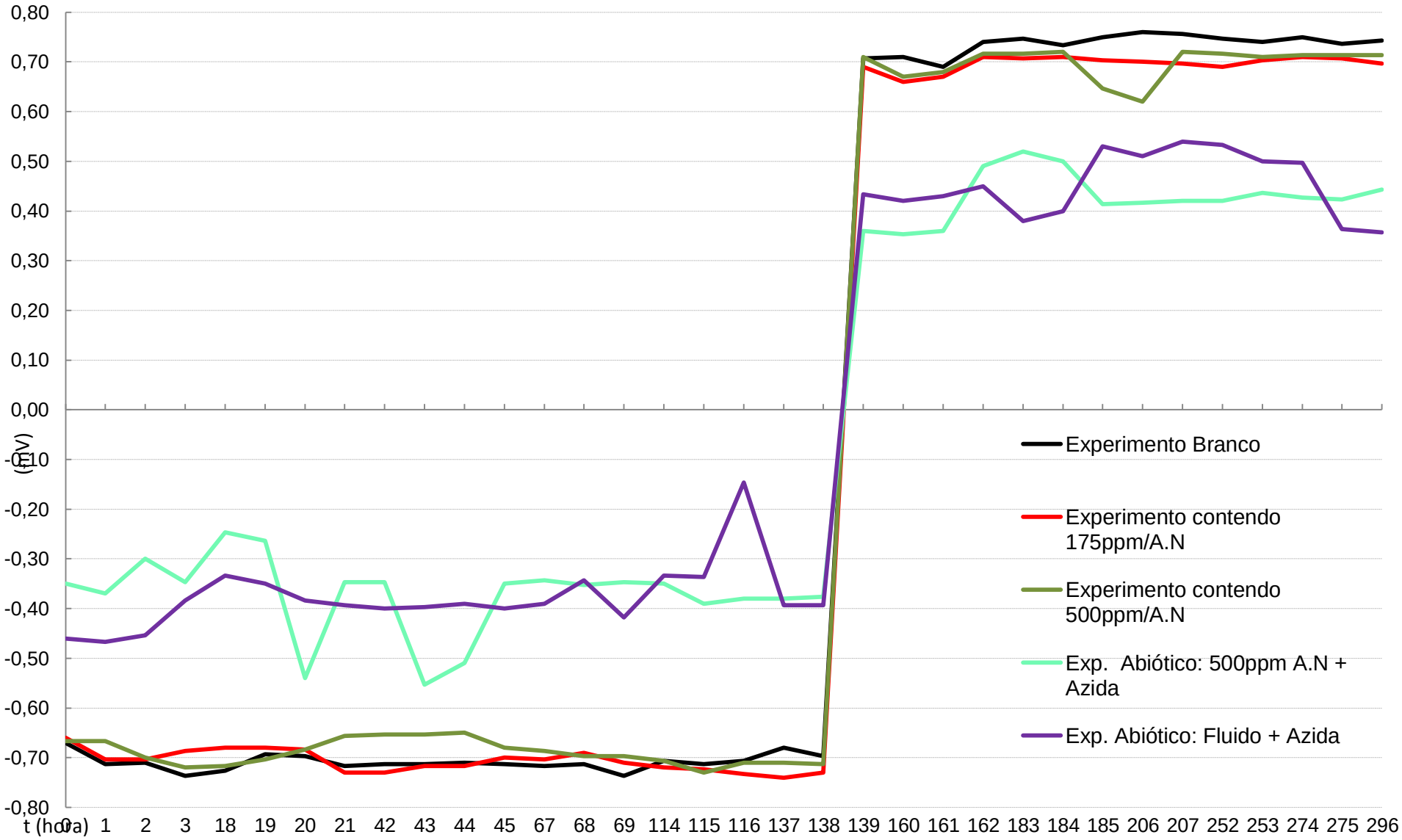


Figura 20. Potencial de Circuito Aberto dos corpos de prova.

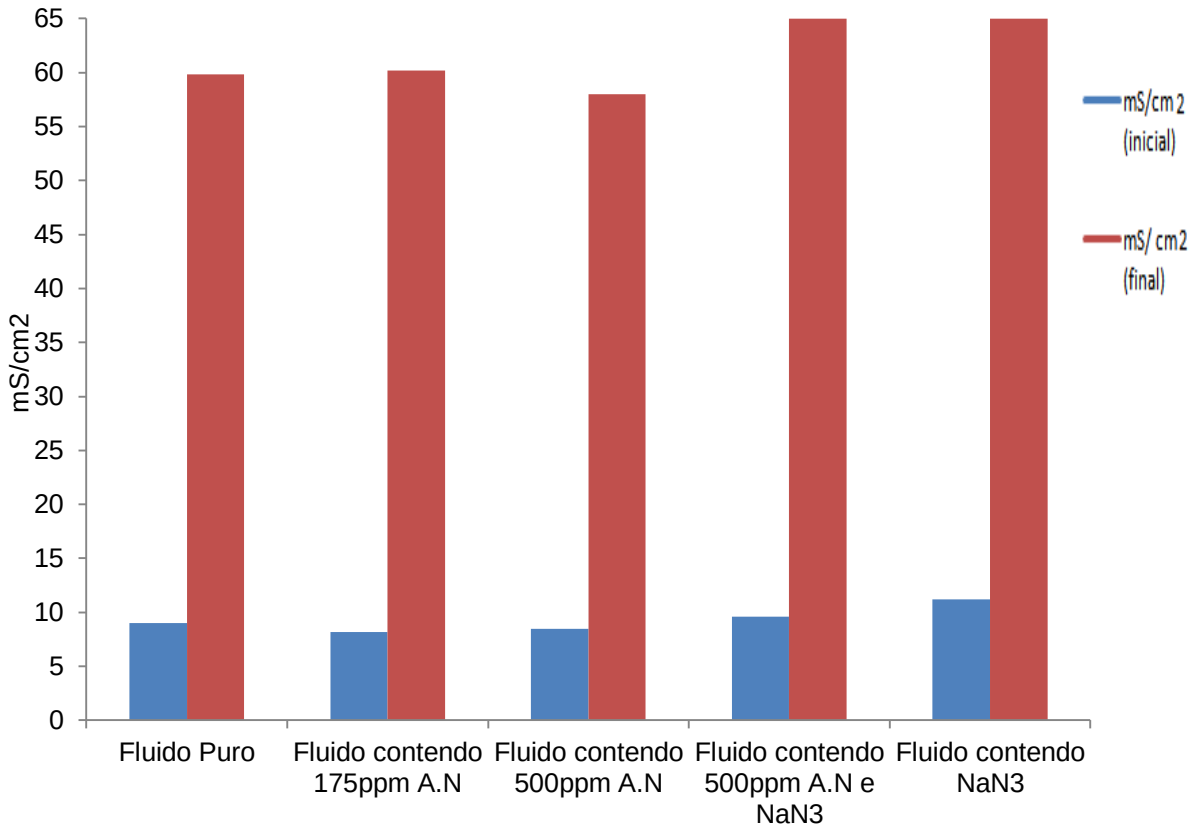
A partir da imersão do cupom ao eletrólito, iniciou-se, imediatamente, a passagem de corrente elétrica e, essa passagem, foi medida contra um eletrodo de calomelano. A Figura 20 mostra o desempenho do aço carbono (eletrodo) imerso na água do mar em diferentes situações, no período de 0 horas (inicial) até 12º dia (288 horas). A Figura 20 ilustra que até 139 horas de processo não houve variação expressiva nas curvas do potencial e, mesmo as pequenas variações, não foram intensas o suficiente para dar início ao processo de corrosão em todos os ensaios. Entretanto, o potencial nos experimentos controle, experimentos contendo 175 e 500 ppm de ácidos naftênicos iniciaram-se aproximadamente com os valores mais negativos (-620mV) em relação aos valores dos experimentos abióticos (-280 a -420mV) e, uma forma de explicar esses potenciais menos negativos inicialmente é devido a presença da azida de sódio nos experimentos abióticos que possuem propriedades corrosivas ao metal. A partir de, aproximadamente, 140 horas de teste, ocorreram elevações no potencial de todos os experimentos e os pontenciais passaram da escala negativa para a escala positiva, nas condições estudadas, porém nos experimentos brancos (controle), experimentos contendo 175 e 500 ppm de ácidos naftênicos os valores dos potenciais foram os mais elevados (+0,80; +0,75 e ,+076mV), respectivamente e os potenciais dos experimentos abióticos foram mais baixos em relação aos bióticos. Especificamente, o experimento contendo 500 ppm A.N mais biocida foi o que apresentou o menor potencial de corrosão (+0,43mV) após 12 dias de experimento. Essa diferença de potencial entre os experimentos bióticos e abióticos é eletroquicamente justificável, pois a presença de micro-organismo e formação de biofilme na superfície metálica favorecem o aumento da taxa da redução do oxigênio e, consequentemente, a oxidação mais severa do metal. Além disso, os micro-organismos produziram metabólitos que favoreceram a corrosão do corpo de prova. De acordo com SAHRANI, AZIZ, IBRAHIM & YAHYA, (2008)*apud*MANSFIELD & LITTLE 1990.; RAINHA & FONSECA 1997.; FONSECA *et al.* (1997).; KERESZTES *et al*, (1997).; SARIOGLU *et al*, (1997), a presença de micro-organismos, ação corrosiva do fluido e a mudança do potencial para valores positivos indicam que houve a perda de camada protetora do metal (aço carbono) e, por isso, uma maior perda de massa do cupom é observada nos ensaios em que se alcançou os maiores valores positivos. Contudo, a ação dos micro-organismos sobre o metal é identificada quando o potencial está em valores negativos e passa para escala positiva rapidamente além de outros agentes corrosivos presentes na água

do mar que podem favorecer a corrosão do cupom (SAHRANI, AZIZ, IBRAHIM and YAHYA 2008*apud*DEXTER *et al.* 1991; POPE & MORRIS 1995). SAHRANI, AZIZ, IBRAHIM & YAHYA (2008)*apud*FRANKLIN *et al.*, (1989) afirmam que a corrosão é potencializada quando existe uma vasta variedade de colônias no biofilme. Os dados do teste com 250 ppm não foram expostos pois os seus valores foram similares ao teste contendo 175 ppm de ácidos naftênicos.

5.3. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE

As medidas de condutividade foram medidas em triplicata e os resultados apresentados representam as médias obtidas.

Figura 21. Escala da Condutividade inicial e Final dos Experimentos.



A Figura 21 ilustra as medições da condutividade dos diferentes fluidos de processo utilizados durante os experimentos. Através dessa figura, é possível notar que a condutividade inicial dos diferentes fluidos apresentaram-se aproximadamente na mesma faixa, porém nos experimentos abióticos (contendo 0,5% m/v de azida de sódio) a condutivade do fluido de processo foi maior (aproximadamente 0,30 mV maior) em relação ao experiementos bióticos, e essas alterações devem ser

atribuídas ao fato da azida de sódio ser um sal altamente solúvel em água que favorece o aumento de condutividade da água devido a sua composição química (NaN_3). A alta condutividade no final dos experimentos já era esperada visto que com o tempo de 12 dias de processo um maior número de íons de ferro foram liberados no sistema, aumentando a condutividade do fluido de processo. Além disso, é possível observar que o experimento que apresentou a menor condutividade final foi o experimento contendo 500 ppm de ácidos naftênicos. Nos experimentos abióticos, a alta condutividade final do fluido está atribuída a produção de íons de ferro e presença de azida de sódio que favorecem o aumento da condutividade do fluido. Embora os fluidos dos experimentos abióticos tenham tido as maiores medidas de condutividade, os corpos de prova não tiveram perda de massa tão elevadas em relação aos outros cupons, fato que pode ser explicado através da taxa de corrosão.

5.4. NÚMERO DE ACIDEZ TOTAL DOS ÁCIDOS UTILIZADOS

A titulação feita nos ensaios contendo ácidos naftênicos, em temperatura ambiente, resultou em 1,548mg de hidróxido de potássio necessárias para neutralizar 1 grama de ácidos naftênicos e taxa de redução de 98% em temperatura ambiente. Esse valor representa o número de acidez total dos ácidos naftênicos presentes em 1 grama da amostra. HAU *et al*., (2003) afirma que quando uma amostra de ácidos naftênicos apresenta um número de acidez total maior do que 0,5 mgKOH/gAN, esta amostra pode ser considerada agressiva à metais contendo carbono. Entretanto, os mesmo autores afirmam que a quantidade de compostos de enxofre podem influenciar a corrosividade dos ácidos naftênicos. A Tabela 8 exibe as médias dos resultados dos ensaios contendo diferentes concentrações de ácidos naftênicos. Com estes resultados é possível entender que o consumo ou degradação dos ácidos naftênicos foi gradativo.

Tabela 8. Tabela de Degradação de Ácidos Naftênicos.

Consumo de Ácidos Naftênicos com 12 dias de processo.			Porcentagem do Consumo de Ácidos Naftênicos
ppm Inicial	ppm Final	ppm Consumido	(%)
175	154	21	12
250	93	157	63
500	205	295	59

Embora seja muito usada para a determinação do número de ácido totais, essa técnica vem sendo bastante questionada devido ao fato de alguns ácidos naftênicos apresentarem ações corrosivas quando os valores de neutralização estão abaixo de 0,3mg KOH/A.N. Ademais, estudos recentes mostram que não é somente este número que determina a ação corrosiva destes ácidos e, conjutamente a este procedimento, utilizam- se o teste de ferro em pó (HAU, YÈPEZ, TORRES & VERA, 2003). Segundo LAREDO *et al., (*2004); YÉPEZ, (2004), o maior consumo ou degradação dos ácidos naftênicos ocorre devido a dissociação do grupo carboxílico presentes nestes ácidos e, consequentemente, a maior formação do sulfeto de ferro que pode atuar como uma camada protetora diminuindo a taxa de corrosão.

Diferentemente dos nossos resultados em temperatura ambiente, em um estudo sobre o efeito da corrosão provocada por ácidos naftênicos em conjunto com corrosão provocada por compostos contendo enxofre em altas temperaturas (280ºC) em unidades de destilação. HUANG *et al*., (2012), usou como corpos de prova os aços inoxidáveis 316 e o aços Q235. Os resultados deste estudo mostram que no maior teor de enxofre utilizado (5%), as taxas de corrosão dos corpos de prova foram menores em comparação com as taxas de corrosão dos corpos de prova em teores menores de enxofre. A partir deste resultado, os autores utilizaram o teor de enxofre (5%) que apresentou as menores taxas de corrosão para verificar a influência deste teor sobre a corrosão provocada pelos ácidos naftênicos sobre os corpos de prova. Os resultados mostraram que quando o valor da titulação dos ácidos naftênicos ultrapassou de 3mg KOH/g A. N, a taxa de corrosão aumentou de forma gradual até chegar a 9mg KOH/g A. N. A partir deste valor de titulação, a taxa de corrosão elevou-se rapidamente até a titulação atingir o valor de 15mg KOH/g A. N, em 280ºC.

5.5. PERDA DE MASSA DO CORPO DE PROVA E TAXA DE CORROSÃO

A taxa de corrosão é calculada de acordo com a Fórmula 24. A Tabela 9 exibe as taxas de corrosão dos corpos de prova após 12 dias de processo, em sistema dinâmico e temperatura ambiente. Os resultados mostram as médias dos cálculos.

$$Taxa\ de\ Corrosão\ \left(\frac{mm}{ano}\right) = \frac{perda\ de\ massa\ (g) x\ 365\ \left(\frac{dias}{ano}\right) x\ 10\ \left(\frac{mm}{cm}\right)}{densidade\ do\ meta\ \left(\frac{g}{cm^3}\right) x\ área\ (cm^2) x\ tempo\ (dias)} \quad (Eq.24)$$

Tabela 9. Perda de Massa e Taxa de Corrosão dos Corpos de Prova, após 12 dias de processo.

Experimentos	Taxa de Corrosão (mm/ano)
Experimento Branco	0,7334
175ppm de Ácidos Naftênicos	0,6532
250ppm de Ácidos Naftênicos	0,6613
500ppm de Ácidos Naftênicos	0,2664
500ppm de Ácidos Naftênicos com 0,5%m/v de biocida	0,0558
Fluido de processo com 0,5%m/v	0,3590

As análises de perda de massa e taxa de corrosão foram realizadas em triplicata em todos os ensaios. A Figura 22 apresenta as médias das taxas de corrosão.

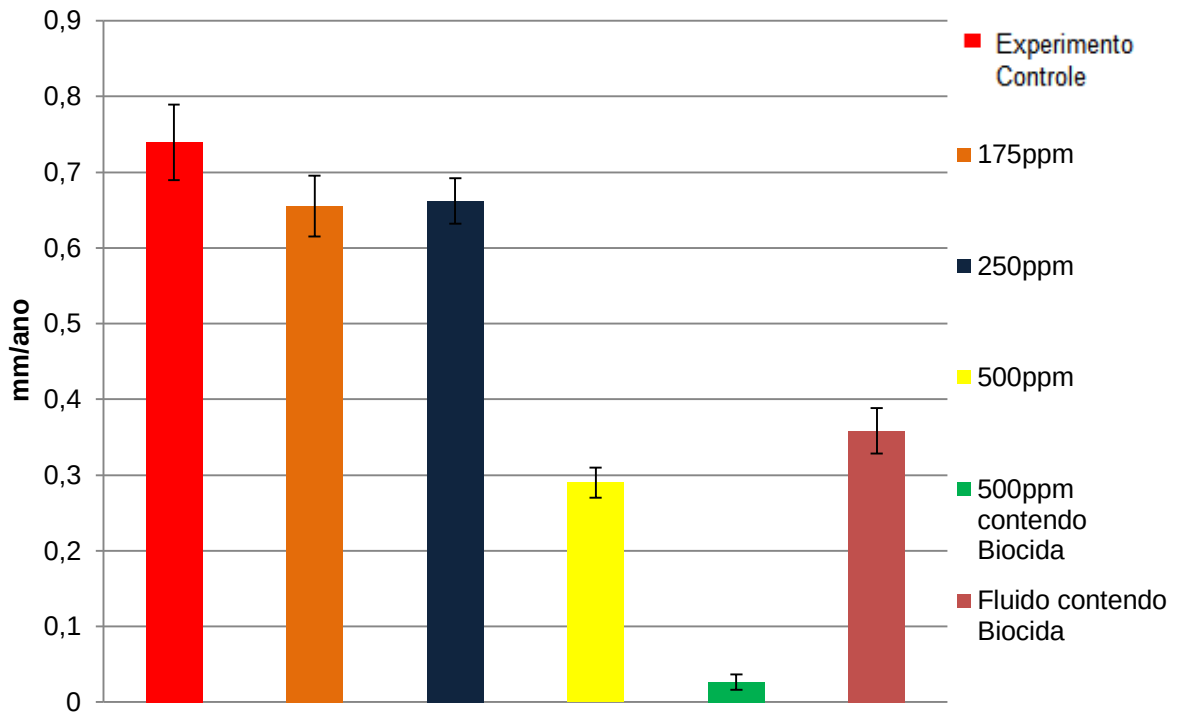


Figura 22. Taxa de corrosão dos cupons.

A maior perda de massa e, consequentemente, a maior taxa de corrosão foi obtida no experimento controle (água do mar) com 0,7334 mm/ano e esse valor é atribuído ao efeito corrosivo da água do mar e da ação dos micro-organismos

presentes no meio. Os segundos maiores valores de perda de massa foram dos ensaios contendo 250 ppm de ácidos naftênicos com valores respectivos de 0,6613 mm/ano e 0,6532 mm/ano. Os menores valores de perda de massa e taxa de corrosão foram nos ensaios contendo 500 ppm de ácidos naftênicos com e sem adição de biocida apresentando valores respectivos de 0,0558 mm/ano e 0,2664 mm/ano. Estes resultados mostram que os micro-organismos participam do processo de corrosão, fato confirmado quando comparando-se os resultados dos testes branco com os resultados adicionados de biocida. De acordo com a NACE – RP -07 – 75 (1999), para as taxas de corrosão de 0,0558 mm/ano a corrosão é considerada moderada, os demais resultados ultrapassaram a faixa considerada severa. As taxas de corrosão dos ensaios contendo 175 e 250 ppm de ácidos naftênicos foram similiares e essa pequena redução em relação ao experimento branco está relacionada a formação de uma fina camada de sulfeto de ferro. No ensaio contendo 500 ppm de ácidos naftênicos, é possível verificar que a taxa de corrosão de 0,2664 mm/ano sofreu uma redução significativa em relação aos ensaios anteriores confirmando a formação da camada de sulfeto de ferro, fato confirmado anteriormente. No último ensaio, fluido com biocida, a taxa de corrosão foi de 0,3590mm/ano e esse valor é atribuído à ação corrosiva da água por não ter influência de micro-organismos.

Em relação conjunta com o teste de condutividade do fluido de processo e taxa de corrosão, é possível observar que mesmo que os experimentos abióticos tenham apresentados as maiores medidas de condutividade iniciais e finais devido à presença de azida de sódio, o experimento contendo 500 ppm de ácidos naftênicos com o biocida foi o que apresentou a menor taxa de corrosão em temperatura ambiente. É importante ressaltar, que os resultados que foram gerados nesse trabalho, foram obtidos em temperatura ambiente. Contudo, como na literatura não foram encontrados trabalhos sobre a influência dos ácidos naftênicos sobre corrosão de metais, na mesma condição, então, os trabalhos citados foram utilizados apenas como comparativos dos resultados em temperatura ambiente.

Em condições experimentais com altas temperaturas, alguns trabalhos informam que o íon sulfeto gerado durante o processo de corrosão pode reagir com o naftenato de ferro, acelerando a corrosão provocada pelos ácidos. Entretanto, em temperaturas superiores a 290ºC a aceleração da corrosão provocada pela reação

entre o íon sulfeto e o produto naftenato de ferro é mais severa (HUANG *et al*., 2012*apud*COOPER, 1975). De acordo com ZHENG *et al*., (2006), a aceleração da corrosão em altas temperaturas provocada por estes ácidos através da reação entre o sulfeto de hidrogênio e o naftenato de ferro ocorre através de determinada concentrações do íon sulfeto no meio, porém não informa a média destas concentrações. O mesmo autor ainda cita que determinadas concentrações deste íon pode diminuir a taxa de corrosão do corpo de prova provocada pelos ácidos naftênicos. Contudo, por se tratar de um trabalho novo, não foram encontrados, na literatura, trabalhos sobre a influência que a reação entre o íon sulfeto e o naftenato de ferro apresenta sobre a aceleração da corrosão em temperatura ambiente e a única forma de detectar essa variável foi através da perda de massa dos cupons, taxas de corrosão e análises de MEV/EDS, pois através da análise semi quantitativa de EDS é possível detectar se nos experimentos contendo ácidos naftênicos, os picos de enxofre serão maiores em relação aos experimentos sem adição dos ácidos naftênicos. Além disso, a taxa de corrosão mostra claramente que em temperatura ambiente, quanto maior a concentração de ácidos naftênicos no fluido de processo, menor foi a perda de massa, o que pode ser justificada, possivelmente, pela formação da proteção por barreira de sulfeto de ferro.

5.6. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VERREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A Figura 23 apresenta imagens das superfícies dos corpos de prova em análises de (MEV-EDS). A Figura 23A representa a imagem do cupom do experimento branco, a figura 23B (experimento contendo 175 ppm de ácidos naftênicos), 23C (experimento contendo 250 ppm de ácidos naftênicos).

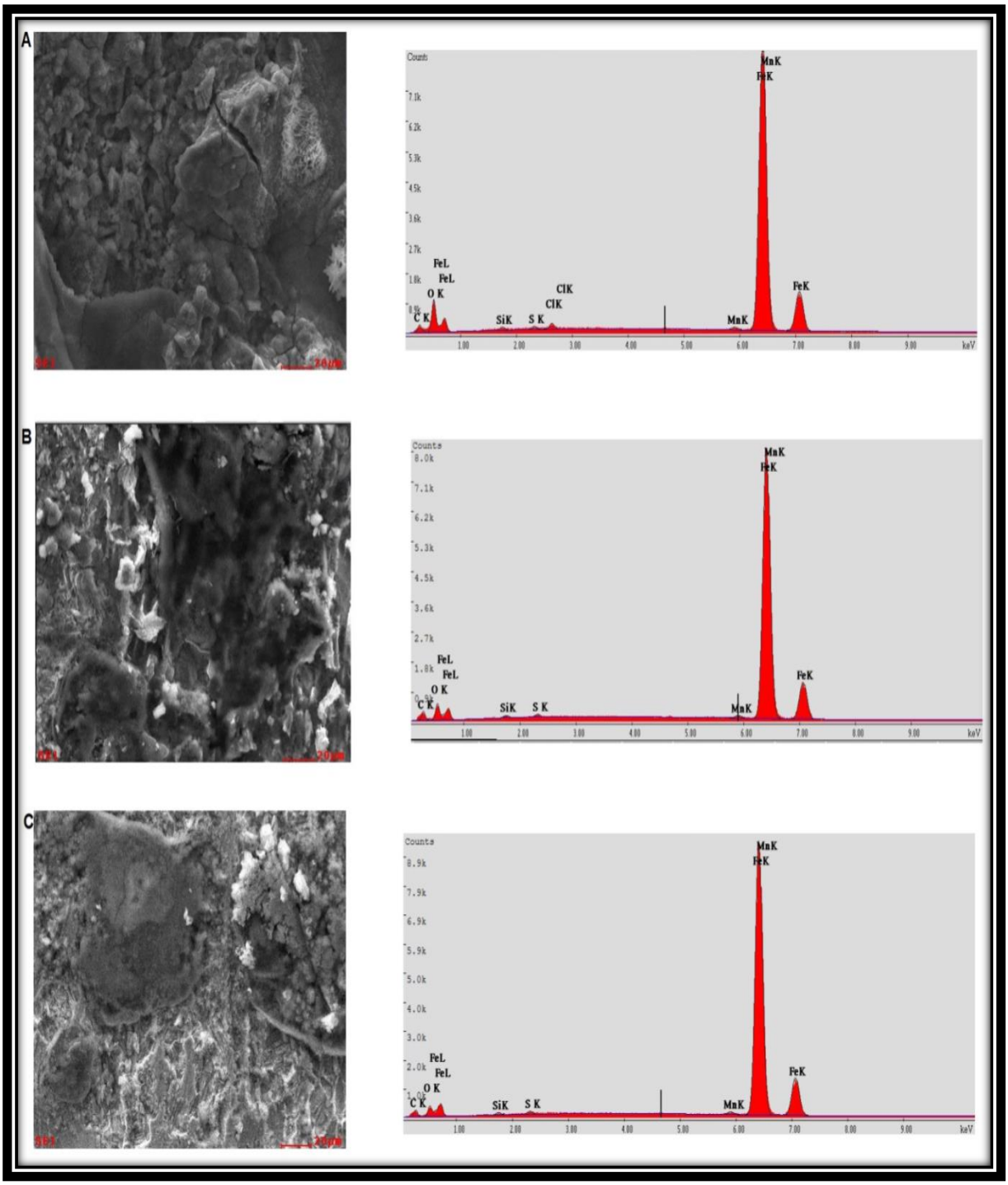


Figura 23. MEV/ EDS dos Cupons dos Experimentos Controle (23A), contendo 175 ppm (23B) e 250 ppm (23C) de Ácidos Naftênicos.

As imagens mostram apectos morfológicos distintos entre os cupons sem e com diferentes concentrações (175 e 250 ppm) de ácidos naftênicos. Na Figura 23A, é possível verificar um desgaste maior da superfície do cupom do experimento controle em relação aos demais corpos de prova. Nas Figuras 23B e 23C, as deformações podem ser compostos inorgânicos que agruparam-se na superfície

metálica agindo como proteção por barreira impedindo uma taxa de corrosão mais elevada. Além disso, o teor de enxofre e ferro nestas últimas figuras foi superior ao teor dos mesmos elementos na Figura 23A. A Figura 24 mostra o MEV-EDS dos cupons dos testes contendo 500 ppm de ácidos naftênicos, 500 ppm de ácidos naftênicos com 0,5% m/v de azida de sódio e fluido com biocida.

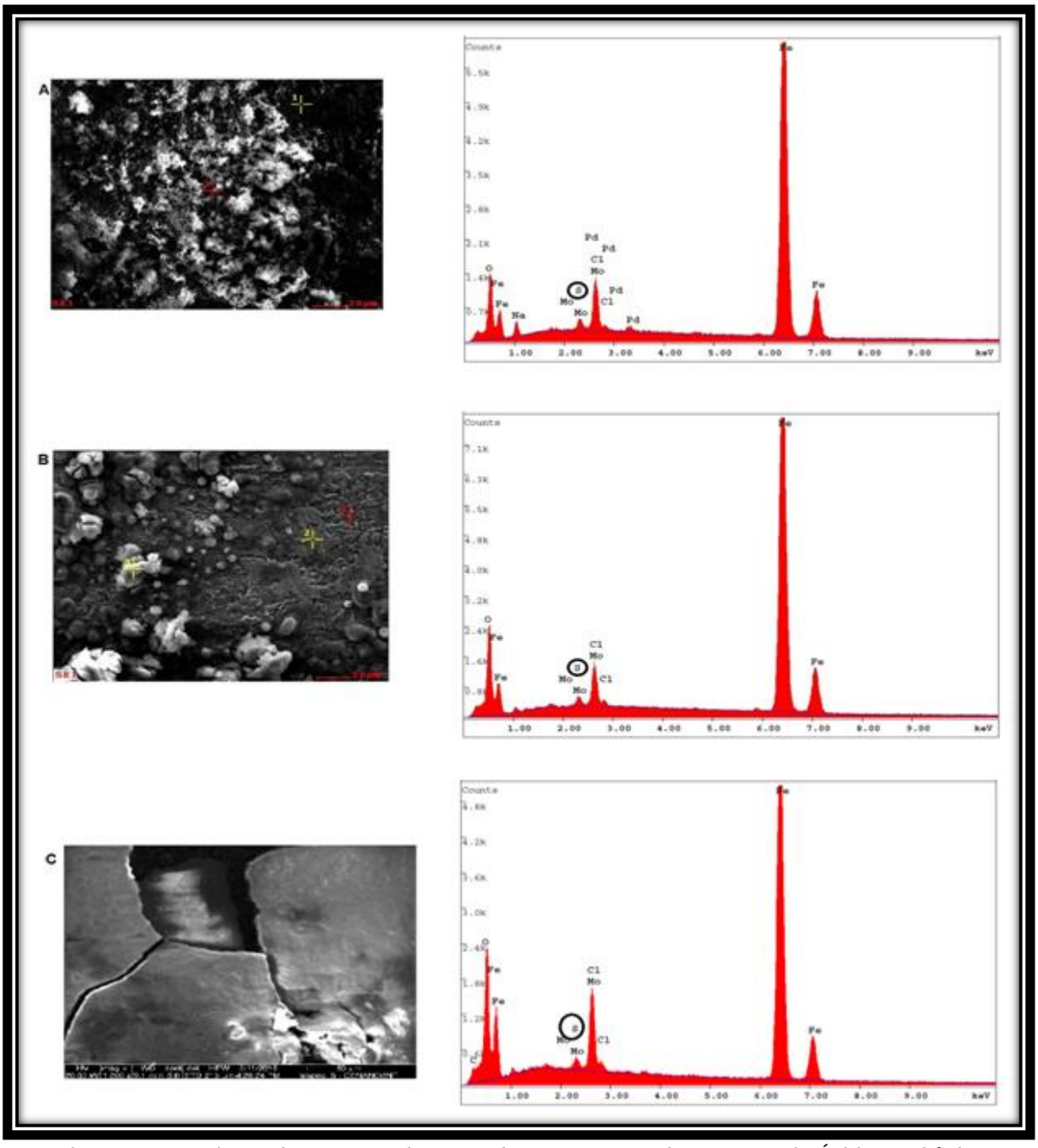


Figura 24. MEV/EDS dos Cupons dos Experimentos Contendo 500 ppm de Ácidos Naftênicos (24A), 500ppm com 0,5% m/v de Biocida (24B) e Fluido de Processo com 0,5% m/v de Azida de Sódio (24C).

As análises no microscópico eletrônico de varredura permitiram a visualização de picos de ferro e carbono em todos os ensaios. Somente nos processos contendo ácidos naftênicos ocorreram as maiores visualizações de picos de enxofre, o que pode ser visto através da Figura 25 (Tabela de EDS), justificando a possível formação de sulfeto de ferro. De acordo (LAREDO *et al.,*2004,; YÉPEZ, 2004), é possível que ocorra formação do sulfeto de ferro nos testes contendo ácidos naftênicos e que este sulfeto de ferro seja aderido a superfície do metal agindo, como proteção por barreira, ao efeito corrosivo do ácido naftênico e da água, em altas temperaturas, porém não encontramos relatos sobre esse comportamento em temperatura ambiente (HUANG, YIN & JIANG, 2012). Contudo, a atividade dos micro-organismos no interior do biofilme pode catalisar reações anódicas e catódicas e zonas aeróbicas ou anaeróbias nas superficies metálicas. Essas propriedades eletroquímicas são capazes de contribuir para modificações físico-quimicas dos produtos de corrosão aderidos à superfície metálica, agindo como uma barreira de difusão e podem favorecer ou dificultar o processo de corrosão (ZHANG *et al*., 2014.; BEECH e SUNNER, 2004). GHAFARI *et al*., (2013)*apud* BEECH*et al*., (1998) afirmam que o biofilme gerado pelas bactérias redutoras de sulfato são mais agressivos à corrosão metálica se comparado com os biofilmes de outras bactérias, como produtoras de ácido (FINKENSTADT, CÔTÉ AND WILLETT, 2011).

O ambiente marinho é um dos mais propícios ambientes para que ocorra a oxidação de metais devido aos compostos inorgânicos e orgânicos presentes na água, sendo a atividade microbiológica um catalisador da deteriorização destes metais devido à capacidade de transferência de elétrons que ocorre nos processos de formação de biofilme (CASTANEDA & BENETTON, 2008). De acordo com CASTANEDA e BENETTON (2008)*apud*WIMPENNY (2000), as diferentes colônias de micro-organismos podem se aderir à superfície metálica através da produção da substância polimérica extracelular, o qual pode gerar sulfeto de hidrogênio modificando físico-quimicamente o ambiente. Contudo, os sulfetos de ferro formados como produtos de corrosão ou degradação de compostos orgânicos, como o sulfeto ferroso, podem diminuir ou acelar a corrosão da superfície metálica dependendo das condições eletroquímicas do ambiente, ou seja, dependendo da natureza do sulfeto, esse íon pode acentuar ou impedir o processo corrosivo.

A Figura 25 mostra uma análise semi quantitativa de EDS dos corpos de prova dos testes contento 500 ppm de ácidos naftênicos, 500 ppm com biocida e fluido de processo com biocida. Essas análises foram feitas em todos os cupons, porém somente os dados mais significativos foram expostos devido à quantidade de enxofre e, consequentemente, a formação da possível camada protetora de sulfeto de ferro.

A

EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	9.17	24.66	0.0364	1.1413	0.3471	1.0037
NaK	3.44	6.43	0.0053	1.0672	0.1442	1.0001
MoL	1.32	0.59	0.0093	0.8779	0.7998	1.0015
S K	0.39	0.52	0.0028	1.0944	0.6449	1.0064
ClK	4.12	5.00	0.0317	1.0442	0.7321	1.0074
PdL	0.19	0.08	0.0015	0.8711	0.9073	1.0110
FeK	81.39	62.73	0.7923	0.9758	0.9977	1.0000
Total	100.00	100.00				

B

EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	11.55	30.90	0.0490	1.1405	0.3708	1.0037
MoL	1.08	0.48	0.0077	0.8774	0.8099	1.0012
S K	0.32	0.43	0.0023	1.0937	0.6596	1.0061
ClK	3.31	3.99	0.0259	1.0436	0.7462	1.0077
FeK	83.74	64.19	0.8161	0.9752	0.9993	1.0000
Total	100.00	100.00				

C

EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	7.95	21.23	0.0149	1.1305	0.1655	1.0005
O K	17.07	34.22	0.0599	1.1112	0.3150	1.0025
MoL	1.40	0.47	0.0103	0.8516	0.8610	1.0021
S K	0.13	0.13	0.0010	1.0615	0.6968	1.0070
ClK	5.28	4.78	0.0419	1.0134	0.7776	1.0067
FeK	68.18	39.17	0.6473	0.9478	1.0018	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 25. Análise Semi-Quantitativa do EDS dos Cupons dos Experimentos Contendo 500 ppm de A.N (25A), 500 ppm de Ácidos Naftênicos com Biocida (25B) e Fluido com Biocida (25C).

Através das análises de EDS foi possível verificar que no teste contendo 500 ppm de ácidos naftênicos (25A) ocorreu maior detecção do enxofre (0,39%) e a taxa de corrosão deste cupom foi 0,2661 mm/ano. Na Figura 25B a detecção do enxofre foi um pouco menor (0,32%), porém a taxa de corrosão foi de 0,0558 mm/ano, devido à possível formação do sulfeto de ferro na superfície do metal e a não atividade microbiológica, ou seja, a ausência biocorrosão. Na figura 25C a detecção do enxofre foi de (0,13%) e com taxa de corrosão de 0,3590 mm/ano, devido somente aos efeitos corrosivos da água do mar por não ter influência dos micro-organismos sobre o metal.

De acordo com DIAS e colaboradores (2014), a corrosão provocada pelos ácidos naftênicos está associado ao número de acidez total, em altas temperaturas. Essa corrosão pode ser confirmada através da análise de (EDS) para a identificação da incidência de ferro e oxigênio oriundos do produto de corrosão. De acordo com Dias*apud*CUNICO, RL.; SHEU, EY & MULLINS, OC, 2004), o enxofre que é detectado no (EDS) pode ser originário do sulfeto de ferro e pode agir como uma camada que protege o metal de forma mecânica, diminuindo a taxa de corrosão.

Uma forma de explicar a formação do sulfeto de ferro sobre o metal e, consequentemente, a proteção por barreira em altas temperaturas ocorre devido à reação dos ácidos naftênicos com o ferro, qual forma o produto naftenato ferroso que é muito solúvel em óleo (Eq 25). Além disso, a quantidade de números de ácidos totais e enxofre presentes no ácido são fatores que aumentam o processo de corrosão. O mecanismo de corrosão também envolve a reação do gás sulfídrico que está presente ou que pode ser gerado através de alguns compostos presentes no pretóleo, com o ferro gerando um produto insolúvel, o sulfeto ferroso, que tende a forma uma camada protetora (mecânica) sobre o metal quando em altas concentrações de enxofre (Eq 26). A última reação deste processo indica que o gás sulfídrico pode reagir com o naftenato ferroso (produto da reação 25) desestabilizando o equilíbrio químico entre o metal e o ácido naftênico (Eq 27), consequentemente, essa desestabilização aumentará a corrosão provocada por estes ácidos, pois ocorre a regeneração dos ácidos naftênicos que poderá atacar o metal novamente. (YÉPES, 2005.; ALVISI & LINS, 2011,; LAREDO, LÒPEZ, ÁLVAREZ & CANO, 2004).

$$Fe + 2RCOOH \rightarrow Fe(RCOO)_2 + H_2 \quad \text{(Eq.25)}$$

$$Fe + H_2S \rightarrow FeS + H_2 \quad (Eq.26)$$

$$Fe(RCCOO)_2 + H_2S \rightarrow FeS + 2RCOOH \quad (Eq.27)$$

É Importante ressaltar que a revisão bibliográfica deste estudo foi feita sobre estudos da corrosão provocada pelos ácidos naftênicos aos metais, como aço carbono, em altas temperaturas. Entretanto, como comparativo dos resultados da literatura (testes em altas temperaturas), é possível verificar que alguns resultados dos nossos experimentos em temperatura ambiente, foi similar ao que a literatura afirma que ocorreria em altas temperaturas, porém o mais importante a ser destacado é que diferentemente do que a literatura afirma em altas temperaturas, nos resultados obtidos em nossos experimentos em temperatura ambiente, em maior concentração de ácidos naftênicos, menor foi a taxa de corrosão do aço carbono. Através das análises de perda de massa e taxa de corrosão, MEV-EDS e condutividade, é possível observar que o sulfeto de ferro provavelmente agiu por proteção por barreira ao aço carbono e que este sulfeto pode se formar também em temperatura ambiente, além de ser formado em altas temperaturas, porém análises mais detalhadas, quantitativas e qualitativas da superfície do cupom ao final do teste são indicadas para certificarmos, de fato, a formação deste sulfeto.

A dissocição dos ácidos naftênicos em água gera o radical ($R(CH_2)COO^-$) que liga-se rapidamente com o íon ferroso formando um complexo estável. Esse complexo é formado devido ao ferro ter grande afinidade com o ligante frente a outros metais presentes no aço carbono, como molibdênio (Mo), níquel (Ni), cromo (Cr) e manganês (Mn), o que faz com que a corrosão naftênica seja ainda mais severa. Contudo, GRUBER *et al., (*2012) afirmam que a formação de uma possível proteção por barreira na superfície do metal ocorre quando se tem a presença do gás sulfídrico, como produto de redução, como mostra a Figura 26.

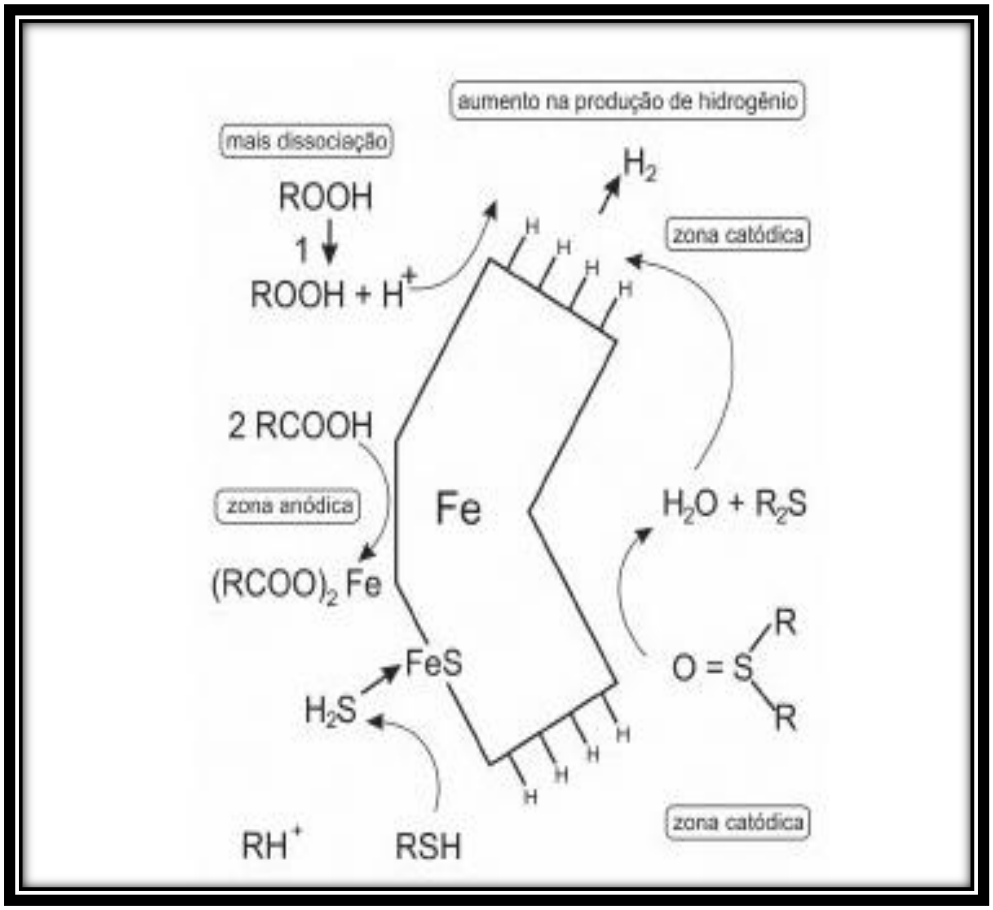


Figura 26. Mecanismos de Passivação ou Corrosão Naftênica (GRUBER et al., 2012).

A Figura 26 ilustra o processso que ocorre durante a corrosão provacada pelos ácidos naftênicos. A formação da camada de sulfeto de ferro (FeS), que age como uma barreira mecânica, ocorre quando a superfície metálica é atacada pelo sulfeto de hidrogênio proveniente da redução de um composto orgânico contendo enxofre e pelo surgimento de um átomo de hidrogênio oriundo do processo de corrosão naftênica. Esse processo de corrosão naftênica pode ser visto através da zona catódica com a subsequente formação de água (GRUBER *et al*., 2012).

Essa camada protetora que pode diminuir a taxa de corrosão do aço carbono devido ao seu efeito mecânico, também foi citada pelo autor YÈPES, (2005) que afirma que ela é produzida a partir da reatividade entre o gás sulfídrico, oriundo do composto mercaptano (R-SH) com o ferro e, por isso, a quantidade de enxofre não interfere sobre a ação corrosiva dos ácidos naftênicos. CLEMENTE & FEDORAK, (2005) *apud*SLAVCHEVA *et al*., (2005) afirmam que o processo da corrosão provocada pelos ácidos naftênicos não é amplamente esclarecido, mas informam que o sulfeto de hidrogênio pode ser gerado através da ligação do íon metalíco com

o carboxilato. Por outro lado, compostos mais recalcitrantes, como o tiofeno, apresentam fraca interação com o ferro e que a corrosão provocada pelos ácidos naftênicos pode ser favorecida quando um dos produtos é a água devido à dissociação dos ácidos.

Capítulo 6

Conclusões

6.1. CONCLUSÕES

A partir dos resultados de todos os experimentos, foi possível concluir que diferentemente dos resultados de diversos pesquisadores que afirmam que em altas temperaturas e maiores concentrações de ácidos naftênicos, maiores foram as taxas de corrosão. Em temperatura ambiente, os resultados desse trabalho mostram que quanto maior a concentração de ácidos naftênicos, menor foi a taxa de corrosão e em presença de biocida, a taxa de corrosão foi ainda menor. Então, como conclusões temos que:

- A maior taxa de corrosão foi observada na ausência de ácidos naftênicos (experimentos brancos), com taxa de corrosão de 0,7334mm/ano;
- A biocorrosão foi detectada a partir da comparação dos resultados da menor perda de massa, quando o biocida foi utilizado no sistema;
- A taxa de corrosão do cupom no teste contendo 500ppm de ácidos naftênicos foi de 0,2264mm/ano;
- A menor taxa de corrosão (0,0558mm/ano) foi visualizada na presença de 500ppm de ácidos naftênicos com 0,5%m/v de azida de sódio, em temperatura ambiente;
- Em um estudo, HUANG e colaboradores comprovaram que em maiores concentrações de ácidos naftênicos, em altas temperaturas, maiores foram a taxa de corrosão;
- Ocorreu a formação de sulfeto de ferro em todos os testes contendo ácidos naftênicos;
- No teste contendo 500ppm de ácidos naftênicos apresentou maior incidência de enxofre (0,39%) em relação às outras condições;
- O número de acidez total da amostra de ácidos naftênnicos utilizada foi de 1,548mgKOH/gA.N;

- O sulfeto de ferro gerado agiu possivelmente como uma barreira mecânica à corrosão mais severa do metal.

Capítulo 7

SUGESTÕES

- Fazer experimentos com maiores concentrações de ácidos naftênicos;
- Fazer experimentos utilizando as mesmas concentrações, porém em temperaturas de cultivo para os micro-organismos extremófilos;
- Realizar análises de biologia molecular nos cultivos que sofreram redução da densidade populacional em presença de diferentes concentrações de ácidos naftênicos;
- Analisar o biofilme formado sobre os cupons através de microscopia de força atômica.

Capítulo 8

Referênicas

8.1. REFERÊNCIAS

ADRIANA, Doylea.; ALVARO, Saavedra.; MARIA, Luiza, B. Tristão.; LUIZ, A.N. Mendes.; RICARDO, Q. Aucélio. **Spectrometric methods for the determination of chlorine in crude oil and petroleum derivatives — A review** . Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**,** Rio de Janeiro, v. 86, p. 102-107, 2013;

ALFONS, J, M., STAMS.; JACCO HUISMAN.; PEDRO, A., GARCIA ENCINA; GERARD MUYZER. **Citric acid wastewater as electron donor for biological sulfate reduction.** Environmental Biotechnology. Wageningen, The Netherlands, Appl Microbiol Biotechnol DOI 10.1007/s00253-009-1995-7, 2009;

ALABBAS, F. M.; BHOLA R.; SPEAR, J. R.; OLSON, D. L.; MISHRA, B. **Electrochemical Characterization of Microbiologically Influenced Corrosion on Linepipe Steel Exposed to Facultative Anaerobic *Desulfovibrio sp.*** Int. J. Electrochem. Sci., v. 8, p. 859 – 871, 2013;

AL-FOZAN, S. A., MALIK, A. U.; **Effect of seawater level on corrosion behavior of different alloys.** Desalination, Saudi Arabia, v. 228, p. 61-67, 2008;

ALVISI, P.P & E LINS, V. F.C. **An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant**. Engineering Failure analysis. Betim, Brazil., v. 18, p. 1403-1406 , 2011;

ANDERSON K.; GOODRICH P.; HARDRACRE C.; HUSSAIN A.; D.W. ROONEY, D. W.; WASSEL D. **Removal of naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids**. Fuel, Belfast, UK, v. 108, p. 715-722, 2013;

ARCIOLA, Carla Renata.; CAMPOCCIA, DAVIDE.; SPEZIALE, Pietro.; MONTANARO, Lucio.; COSTERTON, J. W**. Biofilm formation in Staphylococcus implant infections. A review of molecular mechanisms and implications for biofilm-resistant materials**. Biomaterials, Italy, v. 33, p. 5967-5982, 2012;

BANDEIRA, L. F. M. **Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção.** 2007. 148 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007;

BEECH, I. B.; JAN SUNNE, J. **Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metal.** Current Opinion in Biotechnology, Montana, USA, v. 15, p. 181-186, 2004;

BEECH, I. B .; SUNNER, J. **Chaper 14: Biocorrosion in drinking water distribution systems.** Interface Science and Technology, Montana, USA, v. 10, p. 245-255 , 2006;

BERNHARD, Schink. **Energetics of Syntrophic Cooperation in Methanogenic Degradation.** Microbiology and molecular biology reviews **,** Konstanz, Germany, v. 61, n. 2, p. 262–280, 1997**;**

BHOLA, S. M.; ALABBAS, F. M.; BHOLA, R.; SPEA, J. R.; MISHRA, B.; OLSON, D. L.; KAKPOVBIA, A. E. **Neem extract as an inhibitor for biocorrosion influenced by sulfate reducing bacteria: A preliminary investigation.** Engineering Failure Analysis, v. 36, USA, p. 92-103, 2014;

BOARI, C. A.; ALVES, M. P.; TEBALDI, V. M.R.; SAVIAN, T. V.; PICCOLI, R. H. **Formação de biofilme em aço inoxidável por *Aeromonas hydrophila* e *Staphylococcus aureus* usando leite e diferentes condições de cultivo.** Ciência e Tecnologia. Alimentos. Campinas, v. 29(4), p. 886-895, out.-dez. 2009;

BO, Yu.; LuFENG, Yang.; MIN, Wu.; BING Li. **Practical model for predicting corrosion rate of steel reinforcement in concrete structures.** Construction and Building Materials, China, v. 54, p. 385-401, 2014;

BUSALMEN, J. P.; VÁZQUEZ, M.; DE SÁNCHEZ, S. R. **New evidences on the catalase mechanism of microbial corrosion.** , Electrochimica Acta. Mar del Plata, Argentina, v. 47, p. 1857-1865, 2002;

CASTILLO J.; PÉREZ-LÓPEZ, R.; CARABALLO, M. A; NIETO, J. M.; MARTINS M.; COSTA C. M.; OLÍAS M.; JUAN C. CERÓN, J. C.; TUCOULOU R. **Biologically-induced precipitation of sphalerite–wurtzite nanoparticles by sulfate-reducing bacteria: Implications for acid mine drainage treatment.** Science of the Total Environment, Huelva, Spain, v. 423, p. 176-184, 2012;

CLEMENTE, J. S & FEDORAK, P. M. **A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids.** Alberta , Canadá, v. 60, p. 585-600, 2005**;**

Capítulo 9. Apostila de Deteriorização de Materiais. (<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap9.pdf>). Acessado em: 23/01/2015.

DAMASCENO, F. C.; GRUBER, L. D. A.; GELLER, A. M.; de Campos MCV.; GOMES, A. O.; GUIMARÃES, REGINA C. L.; PÉRES, VALÉRIA FLORES.; JACQUES, ROSANGELA ASSIS.; CARAMÃO, ELINA BASTOS. **Characterization of naphthenic acids using mass spectroscopy and chromatographic techniques: study of technical mixtures**. The Royal Society of Chemistry 2014, Anal. Methods, v. 6, p. 807-816, Aracaju, SE, Brazil, 2014;

DENG, J.; ORNER, E. P.; CHAU, J. F.; ANDERSON, E. M.; ANDREA L.; KADILAK, A. L.; RUBINSTEIN, R. L.; BOUCHILLON, G. M.; GOODWIN, R.; GAGE, D. J & LESLIE M. SHOR, L. M. **Synergistic effects of soil microstructure and bacterial EPS on drying rate in emulated soil micromodels.** Soil Biology & Biochemistry, Storrs, USA, v. 83, p. 116-124, 2015;

DIAS, H. P.; PEREIRA, THIERES M. C.; GABRIELA VANINI, PEDRO V. DIXINI, VINICIUS G. CELANTE,EUSTÁQUIO V.R. CASTRO, BONIEK G. VAZ, FELIPE P. FLEMING, ALEXANDRE O. GOMES, GLÓRIA M.F.V. AQUIJE,WANDERSON ROMÃO. **Monitoring the degradation and the corrosion of naphthenic acids by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and atomic force microscopy.** Fuel, Vitória – ES, Brazil, v. 126, p .85-95, 2014;

DIAS, D. S. B. ; BITTENCOURT, R. P. ; de FRANÇA, F.P. **Avaliação da Biocorrosão do Aço Carbono AISI 1018 e Influência de Nitrato de sódio como Biocida.** In: XVII SINAFERM (XVII SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOPROCESSOS), 2009, Natal. XVII SINAFERM (XVII SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOPROCESSOS). Natal: SBM, 2009. p. 1-6;

EDKARLLA SOUSA DANTAS DE OLIVEIRA. **BIOCORROSÃO EM CUPONS DE AÇO CARBONO EXPOSTOS À ÁGUA DOCE.** DISSERTAÇÂO DE MESTRADO EM BIOTECNOLOGIA INDUSTRIAL. RECIFE, 71f, 2013;

FINKENSTADT, V. L.; CÔTÉ, G. L.; WILLETT, J. L. **Corrosion protection of low-carbon steel using exopolysaccharide coatings from *Leuconostoc mesenteroide*.** Biotechnology letters. USA, v. 33 p. 1093-1100, 2011;

FLEMMING, H-C.; WINGENDER, J. **The biofilm matrix.** Nature Reviews Microbiology, v. 8, p. 623-633, 2010;

FORTE GIACOBONE, A., F.; RODRIGUEZA, S., A.; BURKARTA, A., L.; PIZARRO, R., A. **Microbiological induced corrosion of AA 6061 nuclear alloy in highly diluted media by *Bacillus cereus* RE 10.** International Biodeterioration & Biodegradation, San Martin, Argentina, v. 65, p. 1161-1168, 2011;

FRANK, R. A.; FISCHER, K. F.; KAVANAGH, R.; B.; BURNISON, K.; ARSENAULT, G.; HEADLEY, J. V.; PERU, K. M.; VAN DER KRAAK, G.; SOLOMON, K. R.; **Effect of Carboxylic Acid Content on the Acute Toxicity of Oil Sands Naphthenic Acids.** EnvironmentaL science & TechnologY, Waterloo, Canada, v. 43, n. 2, 2009;

FRANKLIN MJ., WHITE, D. C. **Biocorrosion.** Current Biology, Tenessee, USA, v. 2, p. 450-456, 1991;

GASPAR, C. M.; NAKAGAWA, João. **Teste de condutividade elétrica em função do número de sementes e da quantidade de água para sementes de milheto.** Revista Brasileira de Sementes, v. 24, n. 2, p. 70-76, 2002;

GENTIL, Vicente. **Corrosão.** 3ª .ed. Rio de Janeiro; LTC, p. 345, 1996;

GEMELLI, Eroni. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Editora LTC, 2001, 183 folhas;

GERARD MUYZER.; ALFONS J. M. STAMS. **The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria.** Nature reviews. Disponível em: <www.nature.com/reviews/micro> acessado em 29/08/2014 as 14:08 , v. 6, p. 442-454, 2008;

GONZÁLEZ-RODRIÍGUEZ, C. A.; RODRÍGUEZ-GÓMEZ, F. J.; GENESCÁ-LLONGUERAS, J. **The influence of *Desulfovibrio vulgaris* on the efficiency of imidazoline as acorrosion inhibitor on low-carbon steel in seawater.** Electrochimica Acta. México, D.F., Mexico, v. 54, Issue 1, p. 86-90, 2008;

GREWER, D. M.; YOUNG, R. F.; WHITTAL, R. M.; FEDORAK, P. M. **Naphtthenic acids and other acid- extractables in water samples from Alberta: what is being measured?** Science of the Total Environment, Alberta, Canada, v. 408, p. 5997-6010, 2010;

GRUBER, L. D. A; DAMASCENO, F. C.; CARAMÃO, E. B.; JACQUES, R. A.; GELLER, Ana Maria.; de CAMPOS MCV. **Ácidos naftênicos no petróleo.** Porto Alegre - RS, Brasil. Química Nova, v. 35, n. 7. P, 1423- 1433, 2012;

GUNAWAN, Y.; NEMAT, M.; DALAI, A. Biodegradation of a surrogate naphthenic acid under denitrifying conditions. **Water Reseach, Saskatoon, Canadá, n. 51, p. 11-24, 2013;**

HEADLEY, J. V.; PERU, K. M.; MOHAMED, M. H.; WILSON, L.; McMARTIN, D.W.; MAPOLELO, M.M; LOBODIN V.V.; McKENNA, A.M.; RODGERS, R.P.; MARSHAL, A.G. FT-ICR MS Electrospray Ionization Characterization of Tunable Carbohydrate-Based Polymers for sorption of oil Sands Naphthenic Acids, **13th Petrophase Conf., St. Petersburg, FL, June 10-14, 2012**;

HEADLEY, J. V.; MCMARTIN, D. W. **A Review of the Occurrence and Fate of Naphthenic Acids in Aquatic Environments.** Journal of Environmental Science and Health-Part A—Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, v. A39, Nº. 8, p. 1989–2010, 2004;

HISCOCK, K. M.; LLOYD, J. W.; LERNER, D. N. **Review os natural and artificial denitrification of ground water.** Water Research, England, v. 25, n. 9, p. 1099-1111, 1991;

HUANG, B., S.; YIN, W., F.; SANG, D., H.; JIANG, Z., Y**. Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit.** Applied Surface Science, Chengdu, n. 259, p. 664-670, 2012;

JOHNSIRANI, V.; SATHIYABAMA, J.; RAJENDRAN, S.; PRABHA, A. S. **Inhibitory mechanism of carbon steel corrosion in seawater by an aqeous extract of henna leaves.** International Scholarly Research Network. India, v. 2012, p. 9, 2012;

JUNTAO, JIN.; YUNTAO, GUAN. **The mutual co-regulation of extracellular polymeric substances and iron ions in biocorrosion of cast iron pipes.** Bioresource Technology. Guangdong, China, v. 169, p. 387-394, 2014;

KAMALUDDIN, M & ZWIAZEK, J. J. **Naphthenic acids inhibit root water transport, gas exchange and leaf growth in aspen (*Populus tremuloides*) seedlings.** Vitoria, Canada. Tree Physiology, v. 22, p. 1265-170, 2002. Downloaded from http://treephys.oxfordjournals.org/ at UFRJ J on September 11, 2014;

KARANASOIS, K. A.; VASILIADOU, I. A.; PAVLOU, S.; VAYENAS, D. V. **Hydrogenotrophic denitrification of potable water : a Review.** Journal of Hazardous Materials, Patras, Greece, v. 180, p. 20-37, 2010;

KENNETH TODAR. **Nutrition and Growth of Bacteria.** Todar's Oline Textbook of Bacteriology. Disponível em: http://textbookofbacteriology.net/nutgro_4.html. Acesso em 17/01/2015;

LAREDO, GC.; LÓPEZ, C. R.; ÁLVAREZ, R. E.; CANO, J. L. **Naphthenic acids, total acid number and súlfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oil**. Fuel, San Bartolo Atepehuacam, México, v. 83, p. 1689-1695, 2004;

LITTLE, B. J.; LEE, J. S. **Microbiologically Influenced Corrosion;** In *Wiley Series in Corrosion;* Review. R. W., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken. New Jersey – USA , 2007, 279p;

LUTTERBACH, M. T. S.; de FRANÇA, F. P. **Biofilm Formation on Brass Coupons Exposed to Cooling Water.** Brasilian Journal of Chemical Engineering, Brazil, v. 14. n.1, p. 81-87 ,1997;

MacKINNON, MD.; and BOERGER, H. **Description of two treatment methods for detoxifying oil sands tailings pond water.** Water Pollut Reaserch. Canada, v. 21, p. 496- 512, 1986;

MADIGAN TM.; MARTINKO JM; DUNLAP P.V.; CLARK, F. P. Microbiologia de Brock. A.T. Nutrição, cultura e metabolismo de micro-organismos. Português**. Microbiologia de Brock.** Tradução de Andrea Queiroz Maranhão et al. 12ª ed . Porto Alegre; Artmed, 2010, 1160 p;

MAHAJAN S, KONAR SK, BOOCOCK DGB. **Determining the acid number of biodiesel.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v.83, p. 567–570, 2006;

MAPOLELO, M. M.; RODGERS, R. P.; BLAKNEY, G. T.; YEN, A. T.; ASOMANING S.; MARSHALL, A. G. **Characterization of naphthenic acids in crude oils and naphthenates by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry**. International Journal of Mass Spectrometry, Tallahassee-USA, v. 300, issues 2-3, p. 149-157, 2011;

METCALFE TL.; DILLON PJ.; METCALFE CD.. **Detecting the transport of toxic pesticides from golf courses into watersheds in the Precambrian Shield region of Ontario, Canada.** Environmental Toxicology and Chemistry. Canada, v. 27, n. 4, p. 811–818, 2008;

MIRANDA, E.; BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; CANO, M. J.; SÁNCHEZ-AMAYA M. L.; CORZO, A.; DE LOMAS, G. J.; FARDEAU, M. L.; OLLIVER, B.. **Biocorrosion of carbon steel alloys by an hydrogenotrophic sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio capillatus* isolated from Mexican oil field separator.** Corrosion Science, v. 38 , France, p. 2417-2431, 2006;

MISHRA, S.; MEDA, V.; DALAI, A. K.; MCMARTIN, D. W.; HEADLEY, J. V.; PERU, K. M. **Photocatalysis of Naphthenic Acids in Water.** Journal Water Resource and Protection, India, v. 2, p. 644-650, 2010;

MISITI, T. M.; TEZEL, U.; MADAN TANDUKAR, M.; PAVLOSTATHIS, S. G. **Aerobic biotransformation potential of a commercial mixture of naphthenic acids.** Water research, Atlanta, USA, v. 47, p. 5520-5534, 2013;

MOHAMED, M. H.; WILSONL. D.; PERU, K. M.; HEADLEY, J. V. **Colloidal properties of single component naphthenic acids and complex naphthenic acid mixtures**. Journal of Colloid and Interface Science, Canada, v. 395, p. 104-110, 2013;

NACE RP-07-75. **Standard recommended practice, preparation, installation, analysis and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations**. 1999;

N, WASHIZU.; Y, KATADA.; T, KODAMA . **Role of H2O2 in microbially influenced ennoblement of open circuit potentials for type 316L stainless steel in seawater.** Corrosion Science**.** Japan. v. 46, p . 1291-1300, 2004;

O. JANICZEK.,M. MANDL & P. CES'KOVÁ. **Metabolic activity of *Thiobacillus ferrooxidans* on reduced sulfur compounds detected by capillary isotachophoresis**. Jounarl of Biotechnology. Czech Republic, v. 61, p. 225-229, 1998;

PASQUINI, Cleio.; BUENO, A. F. **Characterization of petroleum using near-infrared espectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity.** Fuel, v.86, Campinas, SP, p. 1927–1934, 2007;

PENG, Zhang.; FANG, Fang.; YOU-PENG, Chen.; YU, Shen.; WEI, Zhang.; JI-XIANG, Yang.; CHUN, Li.; JIN-SONG, Guo.; SHAO-YANG, Liu.; YANG, Huang.; SHAN Li.; XU, Gao.; PENG, Yan. **Composition of EPS fractions from suspended sludge and biofilm and their roles in microbial cell aggregation**. Chemosphere. China, v. 117, p. 59-65, 2014;

QAMIRANI, E.; RAZAVI, H. M.; WU X.; DAVIS, M. J.; KUO L.; HEIN, T. W. **Sodium azide dilates coronary arterioles via activation of inward rectifier K^+ channels and Na^+-K^+-ATPase.** American Journal of Physiology-Heart and Circulatory Physiology, TX, USA, v. 290, n. 4, 2006;

RAFAELSKI, L. E, PAPLAWSKY, B, KEELING, R. F. **Continuous measurements of dissolved O2 and oxygen isotopes in the Southern California coastal ocean**. Marine Chemistry, San Diego, United States, v. 174, p. 94-102, 2015;

RAO, ST.; SAIRAM, N.; VISWANATHAN, B.; NAIR, K.V. K. **Carbon Steel Corrosion by iron oxidising and sulphate reducing bacteria in a freshwater cooling system.** Corrosion Science, vol. 42, p. 1417–1431, 2000;

SCARLETT, A. G.; WEST, C. E.; JONES, D.; GALLOWAY, T. S.; ROWLAND, S. J**. Predicted toxicity of naphthenic acids present in oil sands process-affected waters toa range of environmental and human endpoints**. Science of the Total Environment, v. 425, Devon, UK, p. 119 -127, 2012;

SCHRAMM, L L.; STASIUK, E. N.; MaCKINNON, M. **Surfactants: Fundaments and Applications in the Petroleum Industry.** Cambridge University Press, UK, p. 365- 430, 2000;

SHERAR, B., W. A.; POWER, I., M.; KEECH, P., G.; MITLIN, S.; SOUTHAM, G.; SHOESMITH, B.,D. W. **Characterizing the effect of carbon steel exposure in sulfide containing solutions to microbially induced corrosion**. Corrosion Science, Canada, v. 53, p. 955-960, 2011;

SILVA, N.; NETO, R. C.; JUNQUEIRA, V. C.; SILVEIRA, N. F. **Manual de métodos de análise microbiológica da água.** São Paulo: Varela Editora e Livraria Ltda, 2005;

SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL, A. **Review of naphthenic acid corrosion in oil refining.** British Corrosion Journal, v. 34, UK, No 2, p. 125 – 131, 1999;

SOJU, Chang., LAMM, S. H. **Human Health Effects of Sodium Azide Exposure: A Literature Review and Analysis.** International Journal of Toxicology, Washington DC, USA, v. 22, p. 175-186, 2003;

STADLE, R.; FUERBETHA, W.; HARNEI, K.; GROOTERS, M.; WOELLBRINK, M.; SAND, W. **First evaluation of the applicability of microbial extracellular polymeric substances for corrosion protection of metal substrates.** Frankfurt , Germany. Electrochimica Acta, v .54, p. 91-99, 2008;

SUTHERLAND, I. **Biofilm exopolysaccharides: a strong and sticky framework**. Microbiology, v. 147, p. 3-9, 2001;

TANG K.; BASKARAN V.; NEMATI M. **Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries.** Biochemical Engineering Journal. Canadda, v. 44, p. 73-94,2009;

TOURNEY, J.; NGWENYA, B. T. **The effect of ionic strength on the electrophoretic mobility and protonation constants of an EPS-producing bacterial strain.** Journal of Colloid and Interface Science, UK, v. 348, p. 348-354, 2010;

TRAVERSO P., CANEPA E. **A review of studies on corrosion of metals and alloys in deep-sea environment.** Ocean Engineering. Genoa, Italy, v. 87, p. 10-15, 2014;

TORRES, E. S. **Potencialidade de pigs na remoção de biofilmes formados em dutos**. 2005. 108 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, 2005;

TUOVINEN, O. H; CRAGNOLINO, G. **A review of microbiological and electrochemical techniques in the study of corrosion induced by sulfate-reducing bacteria.** The center for clinical & translational science. USA, p. 413- 432, 1986;

VANZOLINI, S.; NAKAGAWA, J. Teste de condutividade elétrica em genótipos de sementes de amendoim. **Revista Brasileira de Sementes**, Brasília, v.20, n.1, p.178-183, 1998;

VIEIRA, R.; KRZYZANOWSKI, F.C. Teste de condutividade elétrica. In: KRZYZANOWSKI, F.C.; VIEIRA, R.D.; FRANÇA NETO, J.B. (Eds.). **Vigor de sementes**: conceitos e testes. Londrina: ABRATES, p.4.1-4.26, 1999;

VIDELA, H. A. **Biofilms and Corrosion Interactions on Stainless Steel in Seawater.** International Biodeterioration and Biodegradation, London, v. 34, Issue 3-4, p. 245-257, 1994;

VIDELA, H. A. **Microcially Induced Corrosion: an Update Review Overview.** International Biodeterioration and Biodegradation, London, v. 48, p. 176-201, 2001;

VIDELA, H. A & HERRERA, L. K. **Biocorrosion – Chapter 7.** Depertment of Chemistry. College of Pure Science, INIFTA, University oh La Plata, Argentina, v. 151, p. 192-218, 2004;

WANG, Yan-Zhen , LI, Jin-Yung, SUN, Xue-Ying, DUAN, Hong-Ling, SONG, Chun- Min, ZIANG, Miao-Miao, LIU, Yang –Pin. **Removal of naphthenic acids from crude oils by fixed-bed catalytic esterification.** Fuel, Qingdao, China. n. 116, p. 723-728, 2014;

WEN, Z & HONG-BO, S. **Applications of molecular biology and biotechnology in oil field microbial biodiversity research.** African Journal of Microbiology Research, v.5, p.3103 – 3112, 2011;

WOLOWENK, F. M.; MacKINNON, M. D.; FEDORAK, P. M. **Characterization of Naphthenic Acids in Oil Sands Tailings Wasterwater by Gas Chromatography-mass Spectrometry.** WATER RESEARCH. Canada, v. 36, p. 2843-2855, 2002;

X.Q, Wu.; H.M, Jing.; Y.G, Zheng.; Z.M, Yao.; W, Ke. **Resistance of Mo-bearing stainless steels and Mo-bearing stainless-steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion–corrosion.** Corrosion Science, China, v. 46 , p. 1013-1032, 2004;

YÉPEZ O. **Influence of differente sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid.** Fuel, Canada, n. 84, p. 97-104, 2005;

Y. G, ZHENG.; D. R, QU.; H. M, JING.; Z. M, YAO. **High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media**. Corrosion Science. China, v. 48, p. 1960-1985, 2006;

YU, Sun., LI, Shi. **Basic ionic liquids with imidazole anion: New Reagents to remove naphthenic acids from crude oil with high total acid number.** Fuel, China, v. 99, p.83-87, 2012;

ANEXO 1

Trabalho apresentado no 54º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA – NATAL, RIO GRANDE DO NORTE (RESUMO EXPANDIDO)

Área: Bioquímica e Biotecnologia ISBN: 978-85-85905-10-1

Autores: PADRÃO, D. (UFRJ); ROCHA, P. (UFRJ); CRAVO JUNIOR, W. B; FRANCISCA P. de FRANÇA

Comportamento de aço carbono AISI 1018 exposto a fluido contendo ácidos naftênicos

Resumo: Este trabalho tem como objetivo verificar a atuação, relacionada à biocorrosão, dos micro-organismos sobre o aço carbono AISI 1018 adicionado em fluidos contendo diferentes concentrações de ácidos naftênicos. Foram quantificados a microbiota da água do mar e os micro-organismos sésseis aderidos à superfície do cupom e realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os experimentos foram conduzidos em sistema dinâmico. Observou-se uma diminuição significativa da concentração celular dos micro-organismos aeróbios presentes na água do mar após duas horas de contato quando se utilizou as menores concentrações de ácidos naftênicos. Em relação à perda massa dos biocupons observou-se menores valores nos sistemas contendo maiores concentrações de ácidos naftênicos.

1- Introdução

Os processos de refino, transporte e extração do petróleo vêm se tornando cada vez mais desafiantes para as indústrias do ramo de petróleo devido ao custo-benefício e subprodutos sem alto valor agregado. Um problema conhecido no processamento de óleo cru é a corrosão associada aos constituintes ácidos.

Os ácidos naftênicos de alto peso molecular podem causar graves corrosões em sistemas de refino (ANDERSON, 2013). Geralmente, a corrosão provocada pelos ácidos naftênicos também está associada ao número de ácidos totais, vazão do fluido e temperatura. O teor de enxofre no óleo cru é um importante fator na corrosão provocada por estes ácidos devido à competição entre o ataque naftênico e o ataque pelo sulfeto de hidrogênio (LAREDO, 2004).

Os compostos de enxofre gerados ou presentes no petróleo podem inibir, aumentar ou serem inertes à corrosão provocada pelos ácidos naftênicos. Contudo, alguns compostos de enxofre apresentam alta reatividade frente ao ferro e que podem gerar uma camada protetora na superfície do metal, como o gás sulfídrico. (YÉPEZ, 2005).

A biodegradação dos ácidos naftênicos pode ser realizada em condições aeróbia ou anaeróbia, porém existem poucos trabalhos sobre a biodegradação anaeróbia desses compostos. Entretanto, a biodegradação aeróbia exige um custo maior devido à aeração para garantir a atividade dos micro-organismos estritos. Uma forma de conter esses gastos é a biodegradação anaeróbia que não depende de altos gastos energéticos para manter a atividade dos micro-organismos (GUNAWAN, 2013). No meio ambiente, os ácidos naftênicos são considerados tóxicos a todos os seres vivos, principalmente, para os organismos aquáticos devido à concentração e características surfactantes (SCALERT *et al*., 2012).

2- Materiais e Métodos

Neste trabalho foi utilizado ácido naftênico produzido pela Sigma Aldrich, adicionado ao fluido de processo (água do mar) e cupons metálicos de aço carbono AISI 1018. Os experimentos foram conduzidos em sistema dinâmico *(looping*) com diferentes concentrações de ácidos naftênicos (175ppm e 250ppm), além do teste controle, sem adição de ácido naftênico. Não houve ajuste de pH ou alterações físico-químicas no fluido de processo visando-se a originalidade do meio para os micro-organismos presentes. Preliminarmente à adição de ácidos naftênicos, uma análise microbiológica da água do mar foi realizada para verificar os micro-organismos presentes e suas concentrações. Após a inoculação dos ácidos naftênicos no fluido de processo, procedeu-se a quantificação dos micro-organismos com intuito de verificar o efeito destes ácidos sobre os micro-organismos planctônicos. Os grupos de micro-organismos quantificados foram bactérias aeróbias heterotróficas totais, anaeróbias heterotróficas totais, aeróbias e anaeróbias produtores de ácidos, bactérias redutoras de sulfato e bactérias precipitantes de ferro, utilizando-se meios específicos para cada grupo. Realizou-se a quantificação através da contagem do número mais provável (OBLINGER & KOBURGER, 1975) (Microbiologia de Brock. 12ª Ed. Pg- 657-658). Os testes foram realizados em temperatura ambiente e a incubação dos meios de cultura inoculados foi realizada a 37 ± 1 ºC em incubadora B. O. D 411D. Os experimentos foram realizados no período de 12 dias. Após esse período, os cupons foram retirados do sistema e, posteriormente, ao tratamento adequado verificou-se a perda de massa para obtenção da taxa de corrosão. Medida de acidez total foi realizada de acordo com MAHAJAN *et al*,. (2006). O cupom metálico, após a retirada do biofilme, foi submetido à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3- Resultados

Após 12 dias de processo a taxa de corrosão foi 5,95mm/ano nos experimentos sem adição de ácidos naftênicos, 5,29mm/ano teste com 175ppm de ácidos naftênicos, 5,36mm/ano no teste contendo 250ppm de ácidos naftênicos; os dados de corrosão obtidos corresponde a classificação severa de corrosão de acordo com à norma NACE – RP - 07 – 75 (1999). Houve um decaimento na

concentração celular no fluido de processo após duas horas de contato com ácidos naftênicos nas concentrações (175ppm e 250ppm) (figura 1).

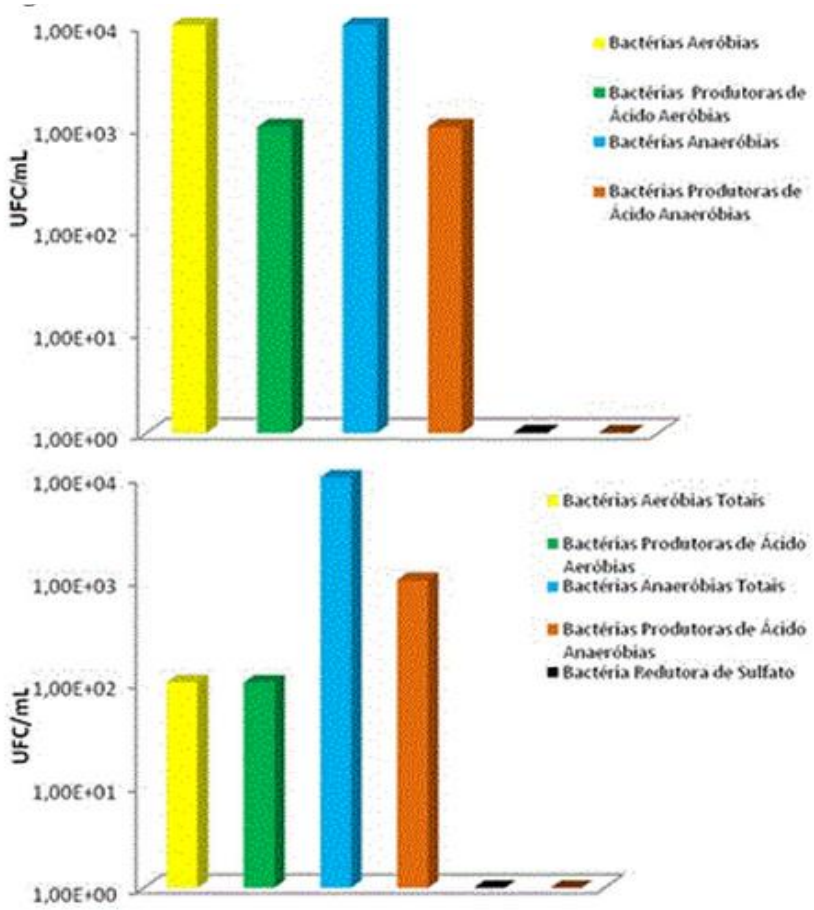


Figura 1. Microbiota da água do mar contendo 175 e 250ppm de A.N após duas horas de contato

Através da análise de microscopia eletrônica de varredura, visualizou-se a possível formação de sulfeto de ferro devido à presença de enxofre nos gráficos de EDS nos testes contendo 175ppm e 250ppm de ácidos naftênicos corroborando menores perdas de massas e taxas de corrosão dos corpos de prova nos testes com adições de ácidos naftênicos em relação ao teste sem adição destes ácidos (figura 2).

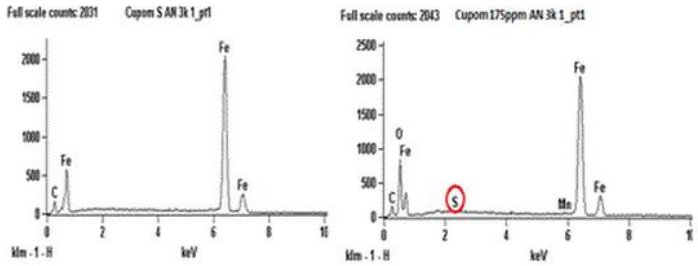


Figura 2. Análise de EDS dos cupons dos ensaios sem e com 175ppm de A.N

A corrosão pelo ácido naftênico ocorre devido à sua reação com o ferro, produzindo, provavelmente, um produto solúvel, o naftenato ferroso que é muito

solúvel em óleo. O mecanismo de corrosão também envolve a reação do gás sulfídrico que está presente em algumas frações de hidrocarbonetos com o ferro gerando um produto insolúvel, o sulfeto ferroso, que tende a formar uma camada protetora sobre o metal quando em altas concentrações de enxofre. A última reação, no processo de corrosão, indica que o gás sulfídrico pode reagir com o naftenato ferroso desestabilizando o equilíbrio químico entre o metal e o ácido naftênico consequentemente, essa desestabilização aumentará a corrosão pelo ácido. Este sulfeto de ferro é formado por reações anódicas e , quando muito denso, possui a característica de diminuir a corrosão provocada pelo ácido naftênico (ZHIHONG WANG, CHAOYUE YANG, LIN ZHU, 2014).

4- Conclusões:

Todos os testes apresentaram taxas de corrosão severa do cupom de aço carbono AISI 1018, porém o teste sem adição dos ácidos naftênicos apresentou-se como o mais agressivo em relação às taxas de corrosão comparado aos testes com adição destes ácidos. Houve a inibição de crescimento celular apenas nas concentrações menores destes ácidos (175ppm e 250ppm). Entretanto, nos testes utilizando ácidos naftênicos, ocorreu a formação de possível sulfeto de ferro que, provavelmente, se comportou como filme protetor ao metal impedindo maiores perda de massa do cupom (YÉPEZ, 2005).

AGRADECIMENTOS: os autores agradecem ao CNPq e CENPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAN G. SCARLETT, CHARLES E. WEST , DAVID JONES , TAMARA S. GALLOWAY , STEVEN J. ROWLAND. Predicted toxicity of naphthenic acids present in oil sands process-affected waters to a range of environmental and human endpoints. **Science of the Total Environment. Devon, UK, v. 425, p. 119-127, 2012.**

GEORGINA C. LAREDO, CARLA. R. LÓPEZ, REGINA E. ÁLVAREZ, JOSÉ L. CANO. Naphthenic acids, total acid number and súlfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oil. **Fuel (Elsevier), San Bartolo Atepehuacam, México, n. 83, p. 1689-1695, 2004.**

J.L. OBLINGER AND J. A. KOBURGER. Understanding and teaching the most probable number technique. **Food Science Depertament, v. 38, No. 9, p. 540-545, 1975.**

K.ANDERSON, P. GOODRICH, C. HARDRACRE, A. HUSSAIN , D.W. ROONEY, D. WASSELL. Removal of naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids. **Fuel (Elsevier), Belfast, UK, n. 108, p. 715-722, 2013.**

MAHAJAN S, KONAR SK, BOOCOCK DGB. Determining the acid number of biodiesel. **J Am Oil Chemists' Soc, 2006, v.83, p. 567–70, 2006.**

MICHAEL T. MADIGAN; JOHN M. MARTINKO; PAUL V. DUNLAP; DAVID P. CLARK. Microbiologia de Brock. Português**. Microbiologia de Brock.** Tradução de Andrea Queiroz Maranhão; Beatriz Dolabela de Lima; Cynthia Maria Kyaw. 12ª ed . Porto Alegre; Artmed, p. 657-658, 2010, 1160 p.

OMAR YÉPEZ. Influence of differente sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. **Fuel (Elsevier), Canada, n. 84, p. 97-104, 2005.**

YETTI GUNAWAN, MAHDI NEMATI, AJAY DALAI.
Biodegradation of a surrogate **naphthenic acid under denitrifying conditions**. **Water Reseach, Saskatoon, Canadá, n. 51, p. 11-24, 2013.**

Zhihong Wang, Chaoyue Yang, Lin Zhu. Corrosion analysis and inhibition studies in the process of natural gas wet desulfurization. **Engineering Failure Analysis, V. 44,China,p. 66-73, 2014.**