



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**JÉSSICA SIMÕES DE ANDRADE**

**ESTUDO DO PROCESSO DE BIOCORROSÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO 5052  
POR BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO E *Pseudomonas* spp.  
EM ÁGUA DO MAR**

**Orientador: Severino Leopoldino Urtiga Filho  
Coorientadora: Magda Rosângela Santos Vieira**

**Recife  
Julho/ 2016**

**JÉSSICA SIMÕES DE ANDRADE**

**ESTUDO DO PROCESSO DE BIOCORROSÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO 5052  
POR BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO E *Pseudomonas* spp.  
EM ÁGUA DO MAR**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Mecânica na  
Universidade Federal de  
Pernambuco como requisito para  
obtenção do título de mestre em  
Engenharia de Mecânica.

**Recife  
Julho/ 2016**

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

A553e Andrade, Jéssica Simões de.  
Estudo do processo de biocorrosão da liga de alumínio 5052 por bactérias redutoras de sulfato e *Pseudomonas ssp.* em água do mar / Jéssica Simões de Andrade . - 2016.  
103 folhas, il.

Orientador: Severino Leopoldino Urtiga Filho.  
Coorientadora: Magda Rosângela Santos Vieira.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2016.  
Inclui Referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Corrosão Microbiologicamente Induzida.  
3. Biocorrosão. 4. Liga de alumínio 5052. 5. BRS. 6. *Pseudomonas spp.* I. Urtiga Filho, Severino Leopoldino (Orientador). II. Vieira, Magda Rosângela Santos (Coorientadora). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2017-122

28 de julho de 2016.

“ESTUDO DO PROCESSO DE BIOCORROSÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO 5052  
POR BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO E PSEUDOMONAS SPP. EM  
ÁGUA DO MAR”

JÉSSICA SIMÕES DE ANDRADE

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE MATERIAIS E  
FABRICAÇÃO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE

---

Prof. Dr. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO  
ORIENTADOR/PRESIDENTE

---

Prof. Dr. MAGDA ROSÂNGELA SANTOS VIEIRA  
COORIENTADORA

---

Profª Drª RITA DE CÁSSIA FERNANDES DE LIMA  
VICE-COORDENADORA DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO (UFPE)

---

Profª Drª MAGDA ROSÂNGELA SANTOS VIEIRA (UFPE)

---

Prof. Dr. CEZAR HENRIQUE GONZALEZ (UFPE)

---

Profª Drª MARIA ALICE GOMES DE ANDRADE LIMA (UFPE)

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus que está sempre comigo.

Aos meus pais Genival Francisco de Andrade e Elenilda Simões de Andrade, pelos valores ensinados e pelo amor incondicional.

Aos meus irmãos Jéssia Simões e Jéfferson Simões, e cunhados Hélio Alves e Eliane Gomes, pelo companheirismo e amizade.

À Danilo Oliveira e família, por todo apoio e carinho.

À Família Pessoa, pelo amor e torcida de sempre.

Às amigas de todas as horas Barbara Vasconcelos e Thayse Sales, pelo companheirismo e cumplicidade.

Ao professor Severino Leolpodino Urtiga Filho, pela orientação e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

À professora Magda Vieira, pela co-orientação. Agradeço pela amizade, dedicação e doação.

À professora Maria Alice Gomes, pelo apoio e incentivo dedicados desde a graduação.

Aos professores Maxime Montoya, Olga Marques e Sara Horácio, pela disponibilidade em contribuir com a melhoria deste trabalho.

Ao grupo de pesquisa do COMPOLAB: Diana Frazão, Diogo Lins; Edkarlla Dantas, Edvânia Macário, Ivanilda Melo, Luma Regina, Marcy Chiquillo, Roseana Pereira e Viviane Silva, pela contribuição e troca de conhecimentos.

Aos alunos de graduação Maria Isabel, Carlos Henrique, Rodrigo França, Tiago Varela, Washington Avelar e Wolney Cosme, pela solicitude.

Aos técnicos do departamento de engenharia mecânica, Janaína Cirino, Ivaldo França, Rubens Andrade e Walter Leandro, pela disponibilidade e apoio técnico.

## RESUMO

Os danos causados pela corrosão atingem custos extremamente altos e estão associados à substituição de estruturas e equipamentos corroídos; custos da produção interrompida ou reduzida; diminuição da vida útil dos equipamentos e medidas necessárias para evitar ou prevenir o problema. A corrosão ocorre devido às interações físico-químicas e microbiológicas entre o material e o meio a que se encontra exposto. Dentre os principais meios corrosivos, a água do mar destaca-se por ser um meio bastante complexo constituído de solução de sais, matéria orgânica viva, gases dissolvidos e matéria orgânica em decomposição. Quando a corrosão do material ocorre mediante a participação de micro-organismos, recebe a denominação de biocorrosão ou Corrosão Microbiologicamente Induzida (CMI). O alumínio é um dos metais não-ferrosos mais abundantes da crosta terrestre, o que favorece o seu uso em grande escala. Apesar de apresentar boa propriedade de resistência à corrosão, a adição de elementos de liga, utilizada para aumentar sua resistência mecânica, confere menor eficiência à esta propriedade. No presente trabalho foram avaliados os efeitos da biocorrosão na liga de alumínio 5052 causada por Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) e *Pseudomonas* spp. em água do mar estéril. Corpos de prova previamente lixados #1200, medidos, desgordurados, pesados e esterilizados foram imersos em recipientes de vidro contendo quatro meios distintos, água do mar da Região do Porto do Recife estéril; água do mar estéril com adição de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS); água do mar estéril com *Pseudomonas* spp. e água do mar estéril contendo BRS e *Pseudomonas* spp. Foram realizadas análises físico-químicas da água de entrada para caracterização de sua composição. O crescimento dos biofilmes formados sobre a superfície do material metálico foi avaliado através de análises periódicas de quantificação microbiológica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ao longo de 48 dias de imersão. O processo corrosivo envolvido, bem como a CMI, foram monitorados através de ensaios gravimétricos de perda massa para determinação da taxa de corrosão e ensaios eletroquímicos de Potencial de Circuito Aberto (PCA) e Polarização Linear. A caracterização das superfícies foi realizada através de microscopia óptica e MEV. Os resultados demonstraram que a ação microbiológica ocasionou forte influência no processo de deterioração da liga de alumínio 5052. Valores de taxa de corrosão superiores foram observados pelos corpos de prova contendo *Pseudomonas* spp. isoladamente e taxas de corrosão mais baixas foram obtidas para o sistema contendo BRS. A análise dos biofilmes por MEV permitiu identificar bactérias isoladas e agregadas a EPS. Morfologia de corrosão localizada foi identificada para todos os sistemas estudados. Os resultados de potencial de circuito aberto mostraram valores de potencial iniciais mais negativos para os meios contendo BRS (isolada e em consórcio), sugerindo maior agressividade do meio para essas condições investigadas. Os ensaios de polarização evidenciaram que em tempos mais longos, os biofilmes formados podem promover um aumento na resistência à polarização, o que foi evidenciado pela redução da corrente anódica para o tempo de 15 dias.

**Palavras-chave:** Corrosão Microbiologicamente Induzida. Biocorrosão. Liga de alumínio 5052. BRS. *Pseudomonas* spp.

## ABSTRACT

Damage caused by corrosion reach extremely high costs and are associated with the replacement of corroded structures and equipment; costs of interrupted or reduced production; decrease the useful life of equipment and necessary measures to avoid or prevent the problem. Corrosion occurs due to physical, chemical and microbiological interactions between the material and the medium to which it is exposed. Among the major corrosive media, seawater stands out to be a very complex medium consisting of a salt solution, a living organic material, dissolved gases and decaying organic matter. When corrosion of the material occurs through the participation of micro-organisms, receives biocorrosion denomination or Microbiologically Induced Corrosion (MIC). Aluminium is one of the non-ferrous metals most abundant of the crust, which favors its use on a large scale. Despite showing good corrosion resistance property, the addition of alloying elements used to increase its mechanical strength, gives lower efficiency to this property. In the present study the effects of biocorrosion in 5052 aluminum alloy caused by sulfate-reducing bacteria (SRB) and *Pseudomonas* spp. in water sterile was evaluated. Specimens previously polished #1200, measured, degreased, weighed and sterilized were immersed in glass containers with four different means of seawater the Port of Recife barren region; water sterile sea with addition of Sulfate Reducing Bacteria (SRB); water sterile sea with *Pseudomonas* spp. ; and sterile water containing SRB in associated with *Pseudomonas* spp. Physico-chemical analysis of water intake were performed to characterize their composition. The growth of biofilms formed on the surface of the metal material was evaluated through periodic analysis of microbial quantification and Scanning Electron Microscopy (SEM) over 48 days of immersion. The corrosion process involved, as well as the MIC were monitored by gravimetric weight loss assays for determining the rate of corrosion and electrochemical tests Open Circuit Potential (OCP) and Linear Polarization. The characterization of the surfaces was performed under Optic microscopy and SEM. The results showed that the microbiological action caused strong influence in the process of deterioration of 5052 aluminum alloy. Higher corrosion rate values were observed for specimens containing *Pseudomonas* spp. isolated and lower corrosion rates were obtained for the system containing SRB. The analysis of biofilms by SEM identified bacteria isolated and aggregated EPS. Localized corrosion morphology was identified for all systems studied. The open circuit potential results showed more negative initial potential values for the containing media SRB (isolated and in a consortium), suggesting more aggressive the medium for these conditions investigated. Polarization tests revealed that for longer times, the formed biofilms may promote an increase in polarization resistance, which was evidenced by reduced anode current time for 15 days.

**Keywords:** Microbiologically induced corrosion. Biocorrosion. 5052 Aluminum alloy, SRB. *Pseudomonas* spp.

## **LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

ASTM: American Standard for Testing and Methods

BRS: Bactérias Redutoras de Sulfato

CMI: Corrosão Microbiologicamente Induzida

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva

EPS: Exopolissacarídeos

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

NACE: National Association of Corrosion Engineers

NMP: Número Mais Provável

OCP: Potencial de Circuito Aberto

SCE: Eletrodo de Calomelano Saturado

UFC: Unidades Formadoras de Colônias

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- Figura 3.1 - Modelo de formação de biofilme. 29
- Figura 3.2 – Corrosão por aeração diferencial. 31
- Figura 3.3 – Esquema da despolarização catódica por BRS. 31
- Figura 3.4 – Esquema da interação entre as bactérias produtoras de ácido e as BRS na biocorrosão. 39
- Figura 3.5 - Influência de elementos de liga sobre o potencial de dissolução de ligas de alumínio. 40
- Figura 3.6 - Diagrama de Pourbaix  $E$ - pH do alumínio. 41
- Figura 3.7 - Estrutura da dupla camada elétrica. 47
- Figura 3.8 - Curvas típicas de potencial versus tempo. 48
- Figura 3.9- (A) Curva de polarização catódica e anódica e (B) Curva anódica mostrando região de passivação. 49

### CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS

- Figura 4.1– Corpos de prova utilizados no estudo. 51
- Figura 4.2 – Sistemas utilizados no estudo. 53
- Figura 4.3 – Colônias de *Pseudomonas* spp. 55
- Figura 4.4 - Meio POSTGATE sem inóculo (a) e meio POSTGATE com inóculo positivo para BRS (b). 56
- Figura 4.5: (a) Medida do potencial de corrosão; (b) Multímetro; (c) Célula eletroquímica. 58

Figura 4.6 – Potenciostato utilizado para medidas de polarização e impedância. 59

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 5.1 - Quantificação dos micro-organismos sésseis após 12, 24 e 48 dias de imersão nos sistemas bióticos: (a) meio com BRS (S2); (b) meio com *Pseudomonas* (S3); (c) meio com consórcio (S4). 62

Figura 5.2- Taxa de corrosão em mm/ano para liga de alumínio 5052 ao longo de 48 dias de exposição aos meios estudados. 65

Figura 5.3 – Célula microbiana no biofilme formado na superfície metálica após 12 dia de exposição ao sistema em consórcio (S4). 70

Figura 5.4 – EDS da micro-região de biofilme formado na superfície metálica após 12 dia de exposição ao sistema em consórcio (S4). 70

Figura 5.5 – Mapeamento de Raio-x de micro-região de biofilme formado na superfície metálica após 12 dia de exposição ao sistema em consórcio (S4). 71

Figura 5.6– Biofilme na liga 5052 após 12 dia de exposição ao sistema (S4). 72

Figura 5.7 – Detalhe de mecanismo de divisão celular no biofilme formado na liga 5052 após 12 dia de exposição ao sistema (S4). 72

Figura 5.8- MEV de formação de biofilme na liga 5052 após 12 dias de exposição ao sistema (S4). 73

Figura 5.9 – EDS de micro-região contendo material polimérico celular no biofilme formado na superfície metálica após 12 dia de exposição ao sistema em consórcio(S4)74

Figura 5.10 – Mapeamento de Raio-x de micro-região de biofilme formado na superfície metálica após 12 dias de exposição ao sistema em consórcio (S4). 74

Figura 5.11 – Macrografias (Coluna 1) e imagens de microscopia óptica (coluna 2) da liga de alumínio 5052: (a1) e (a2) corpo de prova lixado antes do ensaio de imersão; após 48 dias de imersão: (b1) e (b2) meio estéril (S1); (c1) e (c2)meio com BRS (S2);

(d1) e (d2) meio com *Pseudomonas* spp. (S3); e (e1) e (e2) meio com consórcio (S4).75

Figura 5.12 – Macrografias da liga de alumínio 5052 em estereoscópio: Coluna 1 após 12 dias de imersão com aumento de 8x; Coluna 2 após 48 dias de imersão aumento de 8x; e Coluna 3 após 48 dias de imersão com aumento de 64x: (a1), (a2) e (a3) meio estéril (S1); (b1), (b2) e (b3) meio com BRS (S2); (c1), (c2) e (c3) meio com *Pseudomonas* spp. (S3); e (d1), (d2) e (d3) meio com consórcio (S4). 77

Figura 5.13 – MEV e EDS da superfície o corpo de prova da liga de alumínio 5052 lixado antes do ensaio de imersão (a) e espectros de EDS para região com e sem pontos brancos, (b) e (c) respectivamente. 79

Figura 5.14 - Imagens de MEV das superfícies da liga de alumínio 5052 após 48 dias de imersão submetidas à decapagem: (a) meio estéril (S1); (b) meio com BRS (S2); (c) meio com *Pseudomonas* spp. (S3) e (d) meio com consórcio (S4). 81

Figura 5.15 – Curvas de potencial de circuito aberto da liga Al(5052-H32) ao longo de 15 dias de imersão nos distintos meios estudados: (a)meio estéril (S1); (b)meio com BRS (S2); (c) meio com *Pseudomonas* spp. (S3) e (d) meio com consórcio. 84

Figura 5.16 – Curvas de potencial de circuito aberto da liga Al(5052-H32) nas primeiras 48 h de imersão nos distintos meios estudados: (a)meio estéril (S1); (b)meio com BRS (S2); (c) meio com *Pseudomonas* spp. (S3) e (d) meio com consórcio. 85

Figura 5.17 – Curvas de polarização obtidas para os sistemas estudados após 0h, 24h, 48h e 15dias de imersão. 90

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 3.1 – Classificação e usos de ligas de alumínio.	21
Tabela 3.2 - Limite de composição química (%) para liga 5052.	23
Tabela 3.3 - Propriedades mecânicas da liga de alumínio 5052.	23

### CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS

Tabela 4.1 – Descrição dos corpos de prova utilizados do estudo.	50
Tabela 4.2- Composição química da liga 5052 utilizada no estudo (em peso %).	51
Tabela 4.3 - Descrição dos sistemas estudados.	53
Tabela 4.4 – Composição da solução redutora.	54
Tabela 4.5 – Composição do meio para <i>Pseudomonas</i> Cetrimid ágar.	54
Tabela 4.6 – Composição do meio Postgate E modificado (POSTGATE, 1984).	55
Tabela 4.7 - Classificação da taxa de corrosão.	57

### CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 5.1 – Análise físico-química da água do mar.	60
Tabela 5.2 – Medidas de potencial inicial e final dos sistemas para o período de 15 dias de monitoramento.	88

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>16</b>
2.1	Geral	18
2.2	Específicos	18
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>19</b>
3.1	Alumínio e Suas ligas	19
3.1.1	Classificação das ligas de alumínio	20
3.1.2	Liga de Alumínio 5052	22
3.2	Corrosão	23
3.2.1	Corrosão em água do mar	26
3.3	Biocorrosão	27
3.3.1	Biofilme	27
3.3.2	Mecanismos envolvidos na biocorrosão	30
3.3.3	Micro-organismos envolvidos na biocorrosão	32
3.4	Corrosão e biocorrosão em Ligas de Alumínio	39
3.5	Técnicas de análise de superfície	45
3.5.1	Microscopia Óptica	45
3.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV e Espectrometria de Energia Dispersiva-EDS	46
3.6	Técnicas eletroquímicas aplicadas ao estudo de corrosão e biocorrosão	46
3.6.1	Potencial de Circuito Aberto	47
3.6.2	Curvas de polarização	49
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>50</b>
4.1	Corpos de prova	50
4.2	Água do mar utilizada no estudo	51
4.3	Análises físico-químicas da água	52
4.4	Culturas microbiológicas utilizados no estudo	52
4.5	Montagem dos sistemas	52
4.6	Quantificação microbiana dos biofilmes formados na superfície do material	53
4.7	Avaliação dos biofilmes formados por Microscopia Eletrônica de Varredura	56
4.8	Análise gravimétrica de perda de massa e cálculo da taxa de corrosão	57

4.9	Caracterização das superfícies metálicas.....	57
4.10	Ensaio eletroquímico de corrosão .....	58
4.10.1	Potencial de circuito aberto-OCP.....	58
4.10.2	Polarização .....	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	60
5.1	Análises físico-químicas da água do mar utilizada no estudo.....	60
5.2	Quantificação microbiana dos biofilmes formados na superfície do material.....	62
5.3	Análise gravimétrica de perda de massa e determinação da taxa de corrosão .....	65
5.4	Avaliação dos filmes formados por Microscopia Eletrônica de Varredura	69
5.5	Caracterização da morfologia de corrosão .....	75
5.5.1	Microscopia óptica.....	75
5.5.2	MEV e EDS .....	78
5.6	Ensaio eletroquímico de corrosão.....	83
5.6.1	Potencial de circuito aberto .....	83
5.6.2	Curvas de polarização .....	89
5	CONCLUSÕES.....	92
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	96

## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão consiste na deterioração de materiais, principalmente metálicos, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, associada ou não esforços mecânicos. Os danos causados por este fenômeno atingem custos extremamente altos e estão associados à substituição de estruturas e equipamentos corroídos; custos da produção interrompida ou reduzida; diminuição da vida útil dos equipamentos e medidas necessárias para evitar ou prevenir o problema (GENTIL, 2011).

Quando a corrosão do material ocorre mediante a participação de micro-organismos, recebe a denominação de biocorrosão ou corrosão microbiologicamente induzida (CMI) (VIDELA & HERRERA, 2005). A CMI pode envolver uma quantidade significativa de micro-organismos e mecanismos, associada geralmente à formação de depósitos biológicos ou biofilmes na superfície do material (CHARACKLIS & MARSHALL, 1990). Geralmente os biofilmes formados são constituídos por células imobilizadas sobre o substrato e por polímeros extracelulares produzidos pelos micro-organismos (BEECH, 2004).

Dentre os grupos de bactérias envolvidas no processo de biocorrosão sobressaem-se as bactérias precipitantes do ferro, produtoras de ácidos, produtoras de exopolissacarídeos (*Pseudomonas* sp.) e as bactérias redutoras de sulfatos (BRS) (OLIVEIRA, 2010). Associações de bactérias pertencentes à espécie *Pseudomonas aeruginosa*, fungo filamentosos do gênero *Hormoconis* e BRS, são relatadas na literatura como responsáveis por graves casos de corrosão do alumínio e suas ligas (VIDELA, 2003).

O alumínio é dos metais não-ferrosos mais abundantes da crosta terrestre, o que favorece o seu uso em grande escala. É um metal de baixo custo, reciclável, baixa densidade, elevada razão resistência mecânica/densidade aparente, sendo utilizado em várias aplicações como embalagens de alimentos e medicamentos, material estrutural na construção civil, na indústria automobilística, aeronáutica, naval, entre outros (INFOMET, 2016).

Quando puro, o alumínio apresenta boas propriedades de resistência à corrosão, porém baixa resistência mecânica para aplicações estruturais, assim a adição de

elementos de liga é utilizada para aumentar a resistência mecânica do alumínio, conferindo porém, propriedades de corrosão inferiores às do alumínio puro. Os processos de adição são utilizados para a preparação de uma vasta gama de ligas, dependendo da aplicação.

As ligas da série 5000, objeto deste estudo, tem como principal elemento de liga o magnésio, que é um dos elementos mais efetivos no endurecimento do Al, quando utilizado sozinho ou em conjunto com o Mn, o resultado são ligas não tratáveis com resistência moderada à elevada. Ligas desta série possuem boas características de soldagem e resistência à corrosão em atmosfera marinha, tendo sua principal utilização em aplicações náuticas (ABAL, 2016).

A água do mar destaca-se por ser um meio corrosivo complexo constituído de solução de sais, matéria orgânica, *silt*, e gases dissolvidos. A imersão de qualquer superfície sólida em água do mar está sujeita a imediata e contínua adsorção de matéria orgânica e formação de *biofouling*, modificando o processo químico na interface metal/água do mar, sob diversas maneiras, tendo importante papel no processo corrosivo (GENTIL, 2011)

Neste contexto, o presente trabalho investigou a influência de *Pseudomonas* spp. e Bactérias Redutoras de Sulfato-BRS na corrosão da liga de alumínio 5052-H32 em água do mar, visando avaliar os mecanismos de corrosão envolvidos, identificar as morfologias de corrosão atuantes, e compreender o processo de adesão microbiana e formação de biofilme nas condições de estudo.

## **1.1 Estrutura da dissertação**

A estrutura dessa dissertação foi desenvolvida através de sete capítulos. O primeiro capítulo aborda a ideia central do tema estudado, onde foram apresentadas a justificativa e relevância do estudo proposto. O segundo capítulo refere-se aos objetivos geral e específicos, onde são apresentadas as metas para cumprimento da pesquisa.

No terceiro capítulo, é apresentada a revisão de literatura de acordo com o tema em estudo, onde foram descritos conceitos sobre o processo de biocorrosão, comportamento de resistência à corrosão do alumínio e suas ligas, bem como uma descrição dos

fundamentos dos métodos de caracterização utilizados nesse trabalho. Além disso, foram apresentados trabalhos recentes que evidenciam a ocorrência de corrosão e biocorrosão em ligas de alumínio.

O quarto capítulo é composto pela metodologia, que descreve: os materiais e métodos utilizados durante a pesquisa. Indicando a composição, o formato e dimensões dos corpos de prova utilizados em cada tipo de ensaio, os sistemas bióticos (contendo BRS, *Pseudomonas* spp. e consórcio microbiano) e abiótico (em condição estéril) montados, as técnicas de quantificação microbiana e os métodos de caracterização de superfície (microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva), além dos ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto e polarização linear, que foram realizados para estudar a influência dos micro-organismos no processo de corrosão.

No quarto capítulo, os resultados são apresentados e discutidos de forma a descrever os fenômenos investigados na superfície da liga de alumínio 5052 sob ação de meios ricos em cloreto, na presença e ausência de micro-organismos.

O capítulo cinco apresenta as conclusões do trabalho, onde se tem uma síntese dos principais resultados obtidos. No último capítulo seis, são apresentadas propostas e sugestões para trabalhos futuros, visando o fortalecimento dos estudos relacionados ao processo de biocorrosão e seu controle em ligas de alumínio. Por fim, no capítulo sete é apresentada a lista de referências que foram utilizadas e deram suporte teórico a esse trabalho.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Avaliar o processo de biocorrosão da liga de alumínio 5052-H32 exposta a água do mar contendo BRS e *Pseudomonas* spp., de forma isolada e em consórcio.

### **2.2 Específicos**

- Avaliar a taxa de corrosão da liga de alumínio 5052 em água do mar estéril, e em água do mar estéril contendo Bactérias Redutoras de Sulfato-BRS e *Pseudomonas* spp. isoladas e em consórcio, através de ensaio gravimétrico de perda de massa;
- Avaliar a morfologia dos biofilmes formados na superfície da liga de alumínio AA5052 frente aos micro-organismos estudados, através de Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV;
- Realizar a quantificação celular dos biofilmes formados na superfície do material estudado ao longo do processo;
- Avaliar os mecanismos de corrosão e biocorrosão envolvidos no sistema estudado e caracterizar a morfologia de corrosão por análises de microscopias óptica, e eletrônica de varredura;
- Realizar de estudo eletroquímico nos sistemas investigados, através de ensaios de Potencial de Circuito Aberto-PCA e Polarização Linear.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Alumínio e Suas ligas

O Alumínio e suas ligas constituem um dos materiais metálicos mais versáteis, econômicos e atrativos para uma vasta série de aplicações. Sua aplicação como metal estrutural só é menor que a dos aços. A baixa densidade do alumínio somado à elevada resistência mecânica de suas ligas o torna bastante útil, principalmente na construção de estruturas móveis, como veículos e aeronaves (INFOMET, 2016).

O alumínio possui densidade de 2,7 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 1/3 da do aço; não é ferromagnético; possui elevadas condutividades térmica e elétrica, sendo vantajoso seu emprego em trocadores de calor, evaporadores, aquecedores, cilindros e radiadores automotivos; é não-tóxico e por isso largamente empregado em embalagens; possui ductilidade elevada (estrutura FCC) permitindo conformação de componentes com elevadas taxas de deformação; suas ligas apresentam elevada resistência mecânica após processos de endurecimento; sua superfície é brilhante e reflectiva sendo por isso bastante aplicado em peças decorativas. É resistente à oxidação progressiva, já que os átomos da sua superfície se combinam com o oxigênio da atmosfera formando uma camada de óxido protetor que impede a progressão da deterioração do material; no entanto possui baixa temperatura de fusão (660 °C), o que limita a temperatura de trabalho destas ligas (INFOMET, 2016; MOREIRA, 2016).

Praticamente todos os aspectos da vida moderna são afetados diretamente ou indiretamente pelo uso do alumínio, dada a diversidade das suas aplicações. Atualmente os maiores mercados para as ligas de alumínio são:

- embalagens para alimentos e medicamentos - 34%;
- indústria automobilística e de transportes - 21%;
- construção civil (fachadas, pontes, torres, tanques de estocagem) - 17%;
- cabos e componentes elétricos - 9%;
- bens duráveis (8%);
- indústria de equipamentos e maquinaria - 7%;
- outros - 4% (MOREIRA, 2016).

O alumínio metálico é obtido a partir da bauxita, a qual passa por processos de mineração, refinação para obtenção da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e então a redução da alumina em alumínio metálico. Tal processo envolve um grande consumo de energia, cerca de 15 MWh por tonelada de alumínio produzido. Esta energia introduzida para sua obtenção na forma metálica representa também sua elevada tendência a retornar ao estado oxidado. Após a redução do óxido em metal, existem vários processos posteriores, como: laminação, estampagem, extrusão, trefilação, forjamento, soldagem e usinagem antes de seu uso final (ABAL, 2016). Esses processos modificam a estrutura do alumínio, portanto modificam também suas propriedades. Uma das propriedades alteradas é a resistência à corrosão (MOREIRA, 2016).

### **3.1.1 Classificação das ligas de alumínio**

O alumínio no estado puro caracteriza-se por apresentar boas propriedades de resistência à corrosão, porém baixa resistência mecânica para aplicações estruturais. A adição de elementos de liga é utilizada para aumentar a resistência mecânica do alumínio, contudo, propriedades inferiores quanto à corrosão são obtidas, quando comparadas às do alumínio puro. Os processos de adição de elementos de liga possibilitam a obtenção de uma grande variedade de ligas, com aplicabilidades específicas (MOREIRA, 2016).

O sistema de classificação das ligas de alumínio adotado pela *Aluminum Association* em 1971, é atualmente o mais aceito internacionalmente. Esse sistema subdivide-se em duas partes: o adotado para as ligas trabalhadas mecanicamente (laminação, extrusão, forjamento e outros) e o adotado para ligas destinadas exclusivamente à produção de peças fundidas. Entretanto, os principais elementos das composições das ligas e as suas aplicações gerais são as mesmas para estes dois grupos, sendo apresentadas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1 – Classificação e usos de ligas de alumínio.**

<b>Série</b>	<b>Principais elementos de liga</b>	<b>Principais aplicações</b>
1 xxx	Al comercialmente puro	Contatos elétricos, Alclad.
2 xxx	Cu e Cu-Mg	Indústria aeronáutica.
3 xxx	Mn e Mn-Mg	Latas de bebidas e painéis.
4 xxx	Si	Metal de adição para soldas e pistões forjados de motores.
5 xxx	Mg	Aplicações náuticas (navios e barcos).
6 xxx	Mg-Si	Perfis arquitetônicos e componentes automotivos.
7 xxx	Zn e Zn-Mg	Indústria aeronáutica.
8 xxx	Outros (Li, Fe...)	Várias.

**Fonte: *The Aluminum Association, 1998***

O segundo dígito do número de série indica modificações da liga original ou dos limites de impurezas. Os dois últimos dígitos identificam a liga de alumínio ou indicam a pureza do alumínio. As têmperas são classificadas de acordo com os processos a que se submete o material, da seguinte forma:

**F: COMO FABRICADO** - Aplica-se a produtos obtidos através de processos de conformação nos quais não se emprega nenhum controle especial sobre as condições térmicas ou de encruamento. Não se especificam limites para as propriedades mecânicas;

**O: RECOZIDO** - Aplica-se a produtos acabados, no estado em que apresentam o menor valor de resistência mecânica;

**H: ENCRUADA** - Aplica-se a produtos de ligas não tratáveis termicamente, ou seja, ligas onde o aumento da resistência mecânica se consegue apenas por deformação plástica a frio (encruamento). Na definição da tempera, a letra H será seguida de um ou mais dígitos onde, o primeiro dígito indica o processo ou processos a que foi submetido o material: H1 - Somente encruamento; H2 - Deformado plasticamente a frio e parcialmente recozido; e H3 - Deformado plasticamente a frio e estabilizado. O segundo dígito indica o grau de encruamento em ordem crescente, sendo os principais denominados conforme o Quadro 1 apresenta:

**Quadro 1: Classificação do grau de encruamento.**

<b>Grau</b>	<b>Termo comumente usado</b>
<b>1</b>	1/8 duro
<b>2</b>	1/4 duro
<b>4</b>	½ duro
<b>6</b>	3/4 duro
<b>8</b>	Duro
<b>9</b>	Extra duro

O terceiro dígito, quando utilizado, indica a variação de uma têmpera de dois dígitos. É usado quando o grau de controle das têmperas ou as propriedades mecânicas diferem, porém, são próximas da têmpera H de dois dígitos. Além disso, o terceiro dígito é estabelecido para chapas lavradas ou modeladas.

T: TERMICAMENTE TRATADO - para produzir têmperas estáveis diferentes de F, O ou H: aplica-se aos produtos que são termicamente tratados, com ou sem deformação suplementar;

W: SOLUBILIZADO - uma têmpera instável aplicável somente às ligas que envelhecem espontaneamente na temperatura ambiente (envelhecimento natural) após solubilização.

### **3.1.2 Liga de Alumínio 5052**

O magnésio é o principal elemento de liga da série 5000. O Mg é um dos elementos mais efetivos no endurecimento do Al. Quando utilizado como elemento principal ou em conjunto com o Mn, o resultado são ligas não tratáveis com resistência moderada à elevada. O Mg é considerado mais efetivo que o Mn como endurecedor, (0,8% de Mg tem o mesmo efeito sobre a resistência que 1,25% de Mn) e ainda, pode ser adicionado em quantidades elevadas (~15%) (MOREIRA, 2016).

Ligas desta série possuem boas características de soldagem e resistência à corrosão em atmosfera marinha. Suas principais aplicações são: uso em arquitetura e

decoreção; embalagens (tampas de latas de Al); suportes para iluminação pública; peças de barcos e navios; tanques para criogenia e componentes de guindastes e automotores.

As Tabelas 3.2 e 3.3 apresentam o limite de composição química (%), de acordo com a Companhia Brasileira de Alumínio CBA, e as propriedades mecânicas da liga de alumínio 5052, respectivamente.

**Tabela 3.2 - Limite de composição química (%) para liga 5052.**

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Outros		Alumínio (Mín.)
									Cada	Total	
0,25	0,40	0,10	0,10	2,2- 2,8	0,15- 0,35	-	0,10	-	0,05	0,15	Rest.

Fonte: Companhia Brasileira de Alumínio CBA

**Tabela 3.3 - Propriedades mecânicas da liga de alumínio 5052.**

Tempera	Limite de resistência à tração (Mpa)		Limite de escoamento (Mpa)	Alongamento mínimo "50 mm" (%)					Dureza Brinel (HB)
	Mín.	Máx.	Mín.	0,15<e >0,32	0,32<e >0,63	0,63<e >1,20	1,20<e >6,30	6,30<e >80,0	
H32	215	265	160	-	4	5	7	11	60

Fonte: Companhia Brasileira de Alumínio CBA

### 3.2 Corrosão

A corrosão é um processo de deterioração química natural que resulta da inerente tendência dos metais reverterem para sua forma mais estável. A maioria dos metais é encontrada na natureza na forma de compostos estáveis como óxidos, sulfetos, silicatos, etc. Durante o processo de extração e refino, é adicionada uma determinada quantidade de energia aos minérios para extrair o metal ou metais neles contidos. É esta mesma energia que possibilita o aparecimento de forças capazes de reverter o metal a sua forma primitiva de composto mais estável (DE NÓBREGA et al., 2003).

De acordo com Pimenta (2002), nos processos de corrosão, os metais reagem com os elementos não metálicos presentes no meio, O<sub>2</sub>, S, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> entre outros,

produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos. Esse processo espontâneo ocorre devido à diferença de potencial químico entre o metal e o meio, resultando na formação de produtos de corrosão e na liberação de energia.

Num aspecto muito difundido e aceito universalmente pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associado ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2011).

A maioria dos fenômenos de corrosão é de natureza eletroquímica. A corrosão em meios aquosos é a mais comum, e isto é esperado, uma vez que a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, no qual a água é o principal solvente. A própria corrosão atmosférica, que é a de maior incidência, ocorre através da condensação da umidade na superfície do metal (WOLYNEC, 2003).

Nos processos eletroquímicos, observados nos metais, os elétrons são cedidos em determinada região e recebidos em outra, semelhante a uma pilha de corrosão sendo mais intensa quanto menor for o pH e quanto maior for a concentração do oxigênio. Esse processo é observado sempre que existir heterogeneidade no sistema material metálico-meio corrosivo, pois a diferença de potencial resultante possibilita a formação de áreas anódicas e catódicas. Enquanto que no mecanismo químico, há reações químicas diretas entre o material metálico e o meio corrosivo não havendo geração de corrente elétrica (GENTIL, 2011).

Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam (FURTADO, 2010).

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval de construção civil, automobilística, nos meios de transportes aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na medicina e em obras de arte como monumentos e esculturas (GENTIL, 2011).

A corrosão é essencialmente um problema econômico sendo o seu custo proveniente da substituição de estruturas e equipamentos corroídos; custos da produção interrompida (para trocas e reparos) ou reduzida; diminuição da vida útil dos equipamentos e das medidas necessárias para evitar ou prevenir o problema. Cerca de 2% da tonelagem de metais usados em todo o mundo é destruída pela corrosão e aproximadamente 25% da produção anual de aço destina-se a substituir as peças destruídas pelo processo corrosivo (FURTADO, 2010).

Segundo Callister, (2008), estima-se que aproximadamente 5% das receitas de uma nação industrializada sejam gastos na prevenção da corrosão e na manutenção ou substituição de produtos perdidos ou contaminados como resultado de reações de corrosão.

De acordo com Gentil (2011), os tipos de corrosão podem ser apresentados considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Assim, pode-se ter corrosão segundo: a morfologia; as causas ou mecanismos; os fatores mecânicos; o meio corrosivo; e a localização do ataque.

O sistema heterogêneo formado por um metal e pelo meio que o envolve são dois fatores fundamentais a serem considerados no estudo da corrosão, assim como os produtos de corrosão resultantes da reação do metal com o meio. Segundo Nunes e Lobo (2007), os meios corrosivos mais frequentemente encontrados são: águas naturais (dos rios, lagos ou do subsolo), água do mar, atmosfera, solo e produtos químicos.

Dentre estes, a água do mar destaca-se por ser uma verdadeira solução salina e por isso eletrolítica, ótima condutora de corrente elétrica. Essa solução salina é altamente agressiva aos metais, que sempre dependerão de uma proteção anticorrosiva de ótima qualidade para garantir a durabilidade das estruturas em contato com esse ambiente, tais como cascos de navios, instalações off-shore para exploração de petróleo etc (FURTADO, 2010).

### 3.2.1 Corrosão em água do mar

A água do mar é um meio corrosivo bastante complexo constituído de solução de sais, matéria orgânica viva, gases dissolvidos e matéria orgânica em decomposição. Portanto, a ação corrosiva desse eletrólito não pode se restringir à ação isolada de uma solução salina, pois certamente ocorre uma ação conjunta dos diferentes constituintes (GENTIL, 2011).

Gentil (2011) divide os fatores que influenciam a corrosão através da água do mar em: químicos, físicos e biológicos. Entre os fatores químicos destacam-se gases dissolvidos, como oxigênio e gás carbônico; salinidade, que torna a água do mar um eletrólito forte; e o pH embora esse último não seja o fator mais influente na ação corrosiva da água do mar. Como fatores físicos consideram-se a velocidade do escoamento, pois seu aumento, em geral, eleva a taxa de corrosão e remove camadas de produtos de corrosão, mas se a velocidade de circulação for muito pequena, aumentará a possibilidade de corrosão por aeração diferencial devido à deposição de sólidos; a temperatura e a pressão. Dentre os fatores biológicos pode-se citar a formação do biofilme, vida vegetal (geração de oxigênio e consumo de gás carbônico) e vida animal (consumo de oxigênio e geração de gás carbônico).

De acordo com Videla (2003), as características físico-químicas e microbiológicas da água do mar, permitem encontrar nesse meio todos os tipos de mecanismos de corrosão microbiológica. Em meio de alta corrosividade como a água do mar, a dissolução metálica ocorre simultaneamente com a formação do *biofouling*. Espera-se, portanto, uma ativa interação entre o processo de corrosão e o estabelecimento de biofilmes na interfase metal/solução. O comportamento de um metal em meio marinho depende, em grande parte, da natureza e da intensidade dessa interação. A formação de substrato, por sua vez, está condicionada pelo substrato metálico e pelas características da fase aquosa.

Quando o eletrólito do processo é a água do mar observam-se, com mais frequência, as formas de corrosão uniforme, por placas e por pites ou alvéolos (GENTIL, 2011).

### **3.3 Biocorrosão**

O processo de biocorrosão ou corrosão microbiologicamente induzida (CMI) ocorre quando a corrosão tem influência de micro-organismos (VIDELA & HERRERA, 2005). A CMI pode envolver uma quantidade significativa de micro-organismos e mecanismos, associada geralmente à formação de depósitos biológicos ou biofilmes na superfície do material (CHARACKLIS & MARSHALL, 1990).

As bactérias são os principais micro-organismos causadores do processo, embora existam exemplos de corrosão atribuídos a fungos e algas (GENTIL, 2011). A CMI está diretamente associada à corrosão eletroquímica onde, em ambos os casos, têm-se uma região anódica desenvolvendo um processo de oxidação que leva a dissolução do metal (corrosão) e, simultaneamente, à redução de algum componente do meio através de reação catódica (CRAVO, 2004). Os micro-organismos participam desse processo de forma ativa sem modificar a natureza eletroquímica do fenômeno. Esses apenas alteram a interface metal/solução para induzir, acelerar ou inibir o processo anódico que controla a reação de corrosão (VIDELA, 2003).

Poucas indústrias estão livres da biocorrosão e de problemas provenientes da formação de depósitos biológicos. A indústria do petróleo, aeronáutica, naval e portuária, assim como as de geração de energia elétrica são, particularmente, vulneráveis à biocorrosão. No entanto, apenas nas últimas duas décadas se começou a dar a devida importância aos problemas causados pela CMI, em vista de uma melhor compreensão desse processo, resultado da interação entre disciplinas tão díspares com a microbiologia, a eletroquímica, o estudo de superfícies e a ciência dos materiais (VIDELA, 2003).

#### **3.3.1 Biofilme**

Os biofilmes são ecossistemas microbianos complexos uma vez que nele podem coexistir espécies de diferentes grupos microbianos como bactérias, fungos, algas e protozoários. Cabe salientar que as bactérias são os principais micro-organismos envolvidos na formação dos biofilmes. A complexidade das populações envolvidas, bem como a espessura do biofilme cria entre outros fatores, um gradiente de aeração através das várias camadas de sua estrutura. Deste modo, são formados diferentes nichos com

condições adequadas para o desenvolvimento de micro-organismos inclusive anaeróbios (CASTANEDA e BENETTON, 2008).

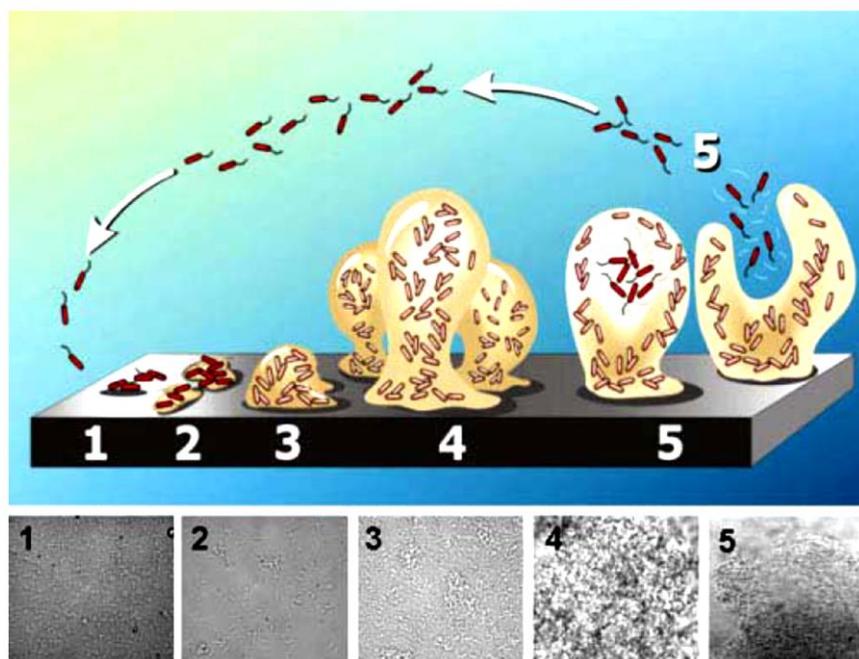
Os biofilmes são tipicamente constituídos por água, micro-organismos, substâncias poliméricas extracelulares (EPS), partículas retidas e substâncias dissolvidas e adsorvidas. Desta constituição, a água possui a fração mais significativa da massa total do biofilme, podendo variar entre 70 a 95%. Os micro-organismos representam somente uma pequena parte da massa e do volume de um biofilme (menos de 10%), embora excretem as substâncias poliméricas que representam a fração dominante da matéria orgânica seca do biofilme (entre 50 e 95%) (HORAN; ECCLES 1986).

A composição química do EPS é muito heterogênea e complexa, mas de maneira geral são os polissacarídeos que predominam, seguidos por, proteínas, ácidos nucleicos, lipídeos, entre outros. O conteúdo dessas macromoléculas no EPS varia, dependendo da espécie bacteriana produtora e das condições nutricionais e ambientais (CHAN, XU & FANG, 2002). O material polimérico, além de favorecer a fixação dos micro-organismos também serve como fonte nutricional no caso de uma condição de estarvação, ou seja, baixa disponibilidade de nutrientes (COSTERTON *et al.*, 1995). As proteínas e carboidratos que compõem os exopolímeros podem ainda se ligar a íons metálicos através de seus grupos funcionais o que pode intensificar o processo corrosivo (BEECH, 2004).

O EPS é considerado fundamental para o início e manutenção da biocorrosão, e é responsável pela agregação dos micro-organismos presentes no biofilme, conferindo-os maior resistência à ação de agentes químicos e físicos. A resistência aos agentes químicos está relacionada ao caráter aniônico de muitos polissacarídeos, que propicia o aprisionamento de cátions presentes em muitos compostos químicos, diminuindo a concentração destes compostos no meio e, portanto, atenuando a ação biocida aos micro-organismos presentes (VIANA, 2009).

A formação e acumulação de biofilmes é resultado de vários processos de natureza física e biológica. As etapas de formação e evolução do biofilme estão apresentadas na Figura 3.1 e descritas abaixo:

Figura 3.1 - Modelo de formação de biofilme.



Fonte: BLINQ, 2008.

1. Formação de um filme de material orgânico e inorgânico que modifica a distribuição de cargas na superfície sólida, facilitando a aderência dos micro-organismos presentes no líquido (micro-organismos planctônicos);
2. Aderência microbiana reversível, causada principalmente por forças físicas e interações eletrostáticas de bactérias planctônicas que se aproximam da superfície sólida pelo movimento do fluido ou por mobilidade e multiplicação de micro-organismos aeróbios (sésseis);
3. As células microbianas que permanecem na superfície iniciam um processo de multiplicação e produção de MPE, pelo qual aderem firmemente à superfície (aderência irreversível);
4. Aumento da espessura do biofilme favorecendo o crescimento de micro-organismos anaeróbios internamente ao biofilme;
5. Desprendimento das camadas mais externas e o retorno de células planctônicas.

Estabelece-se assim um processo de renovação do biofilme que é dinâmico dependente da espessura do depósito, da velocidade do fluxo do líquido e da velocidade de crescimento dos micro-organismos, como fatores mais relevantes, resultando num acúmulo superficial que não é uniforme nem no tempo nem no espaço (VIDELA, 2003).

Os biofilmes ocorrem tanto em ambientes naturais quanto industriais, especialmente quando na fase aquosa há limitação de nutrientes. A adsorção microbiana às superfícies sólidas é uma conhecida estratégia adotada por micro-organismos em meio oligotrófico, de forma a beneficiarem-se do acúmulo de nutrientes sobre as superfícies. (CHARACKLIS e MARSHALL, 1990).

Os sistemas industriais possuem várias características que podem favorecer a colonização de superfícies metálicas por micro-organismos, como por exemplo, a ocorrência de água estagnada, água não tratada e vazões intermitentes de fluidos em dutos (GONÇALVES, 2002).

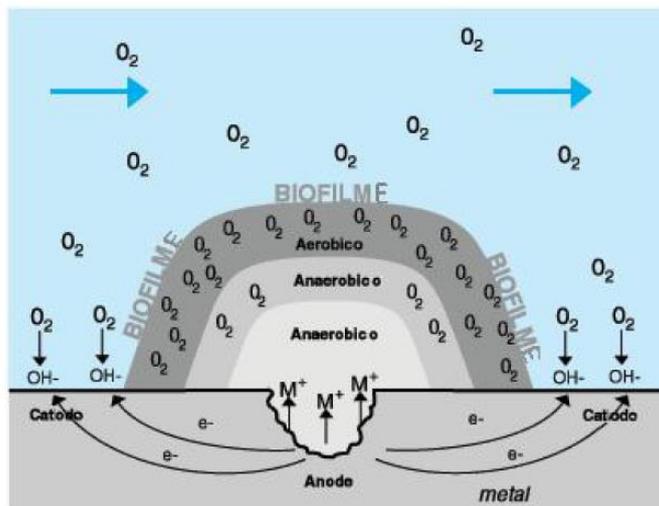
O acúmulo de biofilmes resulta no *biofouling*, que se refere ao acúmulo indesejável de depósitos biológicos sobre uma superfície. O biofouling presente nos ambientes industriais é complexo e geralmente consiste na associação de biofilmes com partículas inorgânicas, precipitados cristalinos ou produtos de corrosão. Na maioria das vezes, esses complexos depósitos formam-se mais rápido e aderem mais firmemente às superfícies que os biofilmes isolados (VIDELA, 2003).

### **3.3.2 Mecanismos envolvidos na biocorrosão**

O processo de corrosão microbiológica se dá por diferentes mecanismos:

**Corrosão por formação de pilhas de aeração diferencial** – A associação de espécies diferentes de micro-organismos, que consomem quantidades desiguais de oxigênio, estabelece condição de aeração diferencial, proporcionando um ambiente adequado para o crescimento de micro-organismos aeróbios e anaeróbios. Não havendo um filme uniforme sobre toda a superfície do metal, ou liga imersa, ocorrerá aeração diferencial em potencial, ou ainda com o acesso de oxigênio limitado pela biomassa que se deposita, se origina uma pilha de aeração diferencial entre a região situada embaixo do depósito (anodo) e a região situada na periferia do depósito (catodo), ocorrendo sob o depósito ataque localizado por pites ou em frestas (VIDELA, 1981; GEMELLI, 2001). A Figura 3.2 mostra um esquema do processo de corrosão por aeração diferencial ocasionada pela presença biofilmes, constituído por um gradiente de oxigenação.

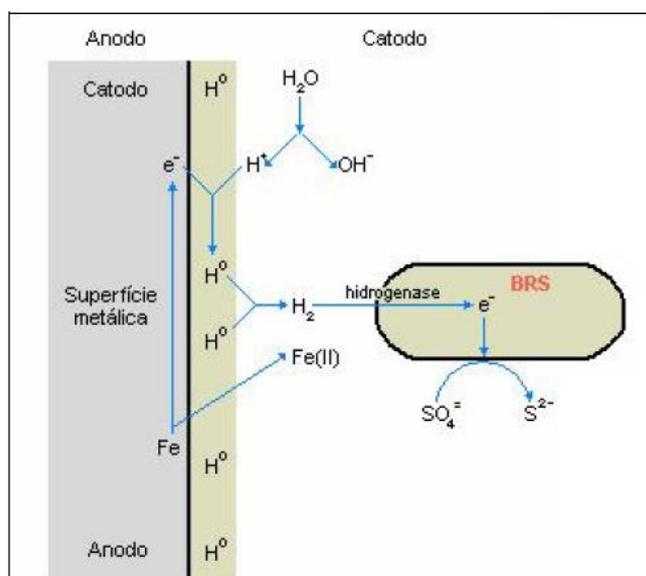
Figura 3.2 – Corrosão por aeração diferencial.



Fonte: GALVÃO, 2008.

**Corrosão por despolarização catódica** – O hidrogênio formado na área catódica pode adsorver-se na superfície do material metálico, polarizando-o e, portanto, reduzindo as velocidades das reações de corrosão. Entretanto, certas bactérias metabolizam esse hidrogênio catódico para produzir energia, despolarizando o catodo e, assim, acelerando a velocidade de corrosão. Entre essas bactérias estão as redutoras de sulfato (BRS), as redutoras de dióxido de carbono e as redutoras de nitrato (GEMELLI, 2001; GENTIL, 2011). Um esquema proposto para explicar o mecanismo de Despolarização catódica por BRS é apresentado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Esquema da despolarização catódica por BRS.



Fonte: GONÇALVES, 2002.

**Corrosão por formação de substâncias corrosivas** – Os micro-organismos durante seu crescimento e metabolismo são capazes de sintetizar e excretar ácidos (orgânicos e inorgânicos) e outras substâncias corrosivas. A produção de ácidos pode causar a ruptura de filmes protetores sobre o metal e diminuição do pH do meio, proporcionando um ataque localizado do material metálico. Por exemplo, ácido sulfúrico produzido por bactérias do gênero *Thiobacillus* (VIDELA, 2003; GEMELLI, 2001).

**Corrosão por ação conjunta de bactérias** – Ocorrem casos de corrosão microbiológica na qual é observada a ação simultânea de bactérias. Por exemplo, no centro de tubérculos, ocasionados pelas bactérias precipitantes de ferro, há o crescimento de bactérias anaeróbias redutoras de sulfato, acarretando, então, a corrosão localizada embaixo desses tubérculos, formando pites. O produto gerado pela ação de um grupo de bactérias pode ser utilizado por outras espécies podendo acelerar ainda mais a corrosão nos metais. As BRS reduzem o sulfato a H<sub>2</sub>S ou sulfeto. A espécie *Acidithiobacillus thiooxidans* oxida o H<sub>2</sub>S a ácido sulfúrico, e a bactéria *Acidithiobacilli* oxida o sulfeto a enxofre elementar (GENTIL, 2011).

### 3.3.3 Micro-organismos envolvidos na biocorrosão

Diversos micro-organismos podem participar do processo de biocorrosão, direta ou indiretamente. Em geral, os micro-organismos que participam da CMI são quantificados e estudados como grupos microbianos. Esses grupos englobam micro-organismos de diferentes espécies que apresentam características em comum (GALVÃO, 2008).

Dentre os grupos de bactérias envolvidas no processo de biocorrosão sobressaem-se as bactérias precipitantes do ferro, produtoras de ácidos, produtoras de exopolissacarídeos (*Pseudomonas aeruginosa*) e as bactérias redutoras de sulfatos-BRS (OLIVEIRA, 2010). As principais características grupos microbianos mais frequentemente isolados e reconhecidamente envolvidos em casos de CMI serão descritas a seguir:

- **Bactérias precipitantes do ferro**

Dentro deste grupo de micro-organismos, também conhecido como grupo das

ferrobactérias, encontram-se as bactérias redutoras e oxidantes do ferro, envolvidas na CMI. Esses micro-organismos são aeróbios e obtêm a energia necessária ao seu metabolismo a partir da oxidação do íon ferroso a férrico. Em decorrência desse processo de oxidação, há a formação de hidróxidos de ferro, que por serem em geral insolúveis, precipitam sobre as superfícies, possibilitando a corrosão por aeração diferencial. Desenvolvem-se no intervalo de temperatura entre 0 a 40°C, sendo faixa ótima entre 6 e 25°C e no intervalo de pH entre 5,5 a 8,2°C (EDWARDS *et al.*, 2001; STAROSVETSKY *et al.*, 2001; GENTIL, 2011).

As espécies mais conhecidas envolvidas com a biocorrosão pertencem aos gêneros *Gallionella*, *Siderophacus*, *Sphaerotilus*, *Leptothrix*, *Crenothrix* e *Clonothrix*. Todos os gêneros possuem espécies com características morfológicas e metabólicas diferenciadas. Como exemplo, a espécie *Gallionella ferrugínea* que tem metabolismo autotrófico, necessidade de baixas concentrações de oxigênio, e difícil isolamento em laboratório; ao contrário da *Sphaerotilus natans*, que necessita de considerável quantidade de oxigênio e a facilidade de ser isolada em laboratório (OLIVEIRA, 2010).

Os depósitos provenientes destes micro-organismos provocam entupimentos na indústria extrativa de petróleo, diversos problemas nos sistemas de águas industriais e redução da permeabilidade do solo (VIDELA, 2003).

- **Bactérias produtoras de exopolissacarídeos**

A produção de exopolissacarídeos microbianos (EPS) pode ser realizada por espécies de bactérias Gram-negativas e Gram-positivas, algumas microalgas e fungos (OLIVEIRA, 2010). A composição do EPS varia em função da espécie, da estirpe e das condições de crescimento, incluindo a composição do meio, o teor de oxigênio, de carbono, a osmolaridade, o pH e a idade do biofilme. Em ambientes onde há baixa disponibilidade de carbono, oxigênio e estresse hídrico, a produção de EPS é estimulada (STEINBERGER E HOLDEN, 2004).

Os gêneros das bactérias produtoras de exopolissacarídeos que mais interessam para o estudo da corrosão são: “*Pseudomonas*”, “*Flavobacterium*”, “*Escherichia*”, “*Aerobacter*” e “*Bacillus*”. Estes micro-organismos operam formando densas massas que isolam a superfície do metal do contato com oxigênio, propiciando o surgimento da corrosão por diferença de aeração, e/ou, favorecendo a atuação das bactérias redutoras

de sulfato (CORRÊA, 2003). Segundo SCOTTO (1993), *Clostridium* spp., *Flavobacterium* spp., *Bacillus* spp., *Desulfovibrio* spp., *Desulfotomaculum* spp., e *Pseudomonas* spp também podem produzir EPS e já foram isolados em processos corrosivos de aços inoxidáveis.

### ***Pseudomonas* spp.**

As espécies do gênero *Pseudomonas* são bacilos retos ou curvos, mas não vibrioides, de tamanho 0,5-1,0 µm por 1,5-4,0 µm, Gram-negativos não esporulados, possuem flagelos polares, únicos ou múltiplos, metabolismos respiratório, não fermentativo, embora possam produzir aerobicamente pequenas quantidades de ácido a partir da glicose. Utilizam compostos orgânicos de baixa massa molecular, alguns são quimiolitotróficos, utilizando H<sub>2</sub> ou CO como único doador de elétrons, alguns podem utilizar nitratos anaerobicamente como acceptor de elétrons, alguns podem utilizar arginina anaerobicamente como fonte de energia (MADIGAN et. Al., 2010).

As bactérias do gênero *Pseudomonas* apresentam necessidades nutricionais bastante simples crescem quimiorganotrophicamente em pH neutro e em temperaturas na faixa mesofílica. Uma das propriedades notáveis de *Pseudomonas* é sua capacidade de utilizar diferentes compostos orgânicos como fonte de carbono e energia (MADIGAN et. al., 2010).

Por possuir necessidades nutricionais mínimas, estas bactérias sobrevivem em uma grande variedade de ambientes. Encontram-se amplamente distribuídas no solo e na água, podendo também fazer parte da microbiota normal do trato intestinal e pele de 3 a 5 % da população.

Algumas espécies de *Pseudomonas*, predominantes em água do mar e indústrias, têm sido encontradas envolvidas no processo de corrosão do aço carbono, aço inoxidável e ligas de alumínio em ambiente marinho. Inicialmente, espécies de *Pseudomonas* aeróbias são reconhecidas por serem colonizadoras pioneiras no processo de formação do biofilme, o papel principal delas surge por criar um ambiente livre de oxigênio para nutrir as BRS. No entanto, foi posteriormente descoberto que essas espécies são antigas produtoras de material polimérico extracelular e frequentemente crescem numa distribuição superficial sobre o metal e eliminam oxigênio através da respiração; desse modo criam pilhas de aeração diferencial ou pilhas de concentração de

íons (BORENSTEIN, 1996).

Também foi demonstrado que espécies de *Pseudomonas* acentuam a corrosão de metais e induzem a ocorrência de corrosão por pites na superfície metálica (PEDERSEN, KJELLEBERG, & HERMANSSON, 1988; BEECH & SUNNER, 2004).

Pedersen e colaboradores (1988) e Videla (1996) informaram que *Pseudomonas* spp. facilitavam a desagregação da passividade pela excreção de ácidos orgânicos, dessa forma resultando no aumento de corrosão de metais.

Bactérias pertencentes à espécie *Pseudomonas aeruginosa* apresentam capacidade de se associar ao fungo filamentoso do gênero *Hormoconis* e as BRS em biofilmes formados nas paredes internas de tanques de combustível de aviões a jato. Essas associações, aparentemente, foram responsáveis por graves casos de corrosão do alumínio e suas ligas (VIDELA, 2003).

- **Bactérias oxidantes de enxofre**

A maioria das bactérias envolvidas na CMI fazem parte do ciclo do enxofre na natureza, como é o caso das bactérias oxidantes do enxofre. Dentre as bactérias oxidantes de enxofre, destaca-se o gênero *Acidithiobacillus*, antigamente denominado de *Thiobacillus* (KELLY e WOOD, 2000), que são micro-organismos quimioautotróficos aeróbicos que utilizam o dióxido de carbono como única fonte de carbono. Por exemplo, a espécie *A. thiooxidans* é capaz de oxidar 31 g de enxofre por grama de carbono, causando uma elevada acidez no meio, devido à produção metabólica de ácido sulfúrico, podendo reduzir o pH a valores inferiores a 0,5 (SAND e GEHRKE, 2003). Essa elevada acidez confere grande agressividade ao ambiente, não apenas para superfícies metálicas, mas também para estruturas de pedra e concreto (WARSCHEID e BRAAMS, 2000).

- **Bactérias redutoras de sulfato (BRS)**

As BRS compreendem vários grupos de bactérias que utilizam o sulfato como agente oxidante, reduzindo-o a sulfeto. A maioria pode também utilizar compostos de enxofre oxidados tais como o sulfito e o tiosulfato ou enxofre elementar. As informações sobre a diversidade de BRS em ambientes naturais tem sido obtida pela utilização de genes marcadores. O gene mais comumente utilizado é o que codifica

RNA 16S ribossomal (rRNA) (LEU *et al.*, 1998; SCHEID & STUBER, 2001). As análises de RNAr 16S permitiram organizar as espécies de BRS em quatro grupos distintos: (1) BRS mesófilas Gram negativas não formadoras de esporos, (2) BRS Gram positivas formadoras de esporos, (3) BRS termófilas e (4) BRS Arqueobactéria termófila (CASTRO *et al.*, 2000).

A maioria das BRS são classificada como mesófilas, com crescimento ótimo entre 25 e 40°C, mas algumas espécies podem tolerar até -5°C (psicrofílicas), enquanto outras podem apresentar crescimento ótimo em temperaturas superiores a 75°C (hipertermofílicas). Com relação aos valores de pH, crescem em valor ótimo de 7,2; entretanto, encontram-se espécies que toleram ambientes altamente ácidos (pH 4,0) e alcalinos (pH 9,5). Deve-se destacar ainda a capacidade das BRS suportarem altas pressões, como valores em torno de 105 kPa (espécies barofílicas). Todas essas características demonstram a habilidade desse grupo de micro-organismos para crescer em condições extremas e sua adaptabilidade a vários ambientes naturais (POSTGATE, 1984; BARTON e TOMEI, 1995).

GALL e XAVIER (1996) demonstraram que as BRS não são estritamente anaeróbias. Certas espécies têm a capacidade de tolerar a presença de oxigênio no meio e também de utilizar o oxigênio como acceptor final de elétrons, como acontece na respiração aeróbia (SASS *et al.*, 1997; FARELEIRA *et al.*, 2003)

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) encontram-se espalhadas em zonas anaeróbicas de diferentes ambientes como solo, sedimentos, águas doce e salgada assim como na boca e intestino de muitos animais, incluindo o homem (MATIAS *et al.*, 2005). Esses micro-organismos são particularmente relevantes em habitats marinhos devido à alta concentração de sulfato na água do mar. As BRS são consideradas os principais micro-organismos envolvidos no processo de corrosão microbiológica (JAVAHERDASHTI, 1999).

Existem diferentes mecanismos sugeridos na literatura pelos quais as BRS podem facilitar a corrosão. Exemplos de mecanismos incluem despolarização catódica, acoplamento galvânico sulfeto de ferro e absorção eletrônica direta. A principal reação eletroquímica envolve a produção de sulfeto via atividades BRS metabólicas (BHOLA *et al.*, 2013).

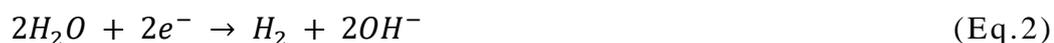
Os gêneros *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum* e *Desulfobacter* pertencem ao grupo de bactérias que reduzem o sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) a sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ), já o gênero *Desulfomonas* além de reduzir o sulfato, também reduz o enxofre elementar (S) para sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) (GENTIL, 2011). A redução do enxofre elementar ou tiosulfato produz sulfeto de hidrogênio que conseqüentemente acidifica o meio, além de catalisar a ação do hidrogênio em aços (LITTLE e LEE, 2007). Os sulfetos de ferro se caracterizam por causar um marcante efeito catódico de despolarização da reação de redução de hidrogênio, o que induz uma aceleração indireta na velocidade de corrosão por via catódica (VIDELA, 2003).

O hidrogênio é um importante componente no metabolismo da maior parte das BRS. Ele pode ser usado como única fonte de energia, na presença de acetato ou  $\text{CO}_2$  como fonte de carbono (BRANDIS e THAUER, 1981). As enzimas diretamente envolvidas no metabolismo de hidrogênio molecular, chamadas de hidrogenases, são responsáveis pela oxirredução do hidrogênio e vêm sendo cada vez mais estudadas devido ao seu envolvimento na teoria da despolarização catódica.

As BRS utilizam hidrogênio catódico, através da enzima hidrogenase para obter os elétrons necessários para reduzir sulfato para sulfeto pela seguinte reação, representada pela Equação 1:



Em um ambiente de desoxigenado, o hidrogênio é produzido pela reação catódica de dissociação da água como mostrado na Equação 2.



Reações de transporte de elétrons levam à formação de força de prótons fornecendo energia para as células. Alguns íons sulfeto biologicamente produzidos irão converter-se ao sulfeto de hidrogênio especialmente a pH ácido como se segue, na Equação 3:



A produção de sulfeto de hidrogênio e a oxidação do ferro (reação anódica) promove a formação de sulfeto de ferro como descritos nas Equações 4-6 (BHOLA et.

al., 2013):



O principal tipo de corrosão provocado pelas bactérias redutoras de sulfato é a corrosão por pites, em que se observa a deposição de sulfeto de ferro (produto de corrosão de coloração preta) dentro dos pites (HAMILTON, 1985). Considerando que as BRS são micro-organismos aerotolerantes, a corrosão ocorre abaixo de tubérculos (camadas de produto de corrosão), sob os quais se pode encontrar pites profundos, em função do ataque ao metal pelos sulfetos produzidos durante seu metabolismo (GENTIL, 2011).

- **Bactérias produtoras de ácidos**

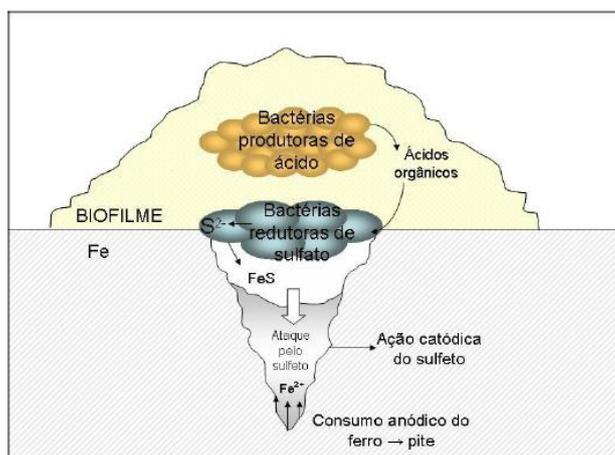
Existem várias bactérias heterotróficas que apresentam a capacidade de produzir ácidos orgânicos de cadeia curta, tais como, ácido fórmico, acético, láctico, propiônico, butílico e úrico. As bactérias produtoras de ácido estão diretamente relacionadas à biocorrosão pela produção de substâncias corrosivas. Nos últimos anos estes micro-organismos vêm recebendo uma atenção especial devido à sua relação com as BRS. Os ácidos secretados pelas bactérias produtoras de ácidos podem ser metabolizados pelas BRS. Assim, o efeito sinérgico desses dois grupos de bactérias pode intensificar a biocorrosão (Figura 3.4) (BOGAN et al., 2004).

Dentro deste grupo de bactérias pode-se destacar o gênero *Acidithiobacillus* que são micro-organismos aeróbios que se apresentam na forma de bacilos curtos, com cerca de 0,5  $\mu\text{m}$  de diâmetro e de 1,0 a 3,0  $\mu\text{m}$  de comprimento. Possuem mobilidade própria, por meio de um único flagelo polar, não formam esporos e se apresentam geralmente como células isoladas. Sua temperatura ótima de crescimento situa-se entre 10 e 37°C, mas algumas variedades termófilas são capazes de crescer em temperaturas superiores a 55°C. Desenvolvem-se em água do mar ou de rio, de acordo com as características halofílicas das espécies.

O *Acidithiobacillus thiooxidans* é capaz de oxidar 31g de enxofre por grama de carbono, causando uma elevada acidez no meio (aproximadamente pH 0,5) devido à

produção metabólica de ácido sulfúrico (VIDELA, 2003). Essa elevada acidez pode conferir grande agressividade ao ambiente, não apenas para superfícies metálicas, mas também para estrutura de pedra e de concreto (WARCHEID e BRAAMS, 2000). Outras espécies bacterianas podem produzir ácidos inorgânicos como o ácido nítrico (*Nitrobacter* e *Pseudomonas*), ácido nitroso (*Nitrosomonas*) e ácido sulfídrico (BRS e *Clostridium*) (VIDELA, 2003).

**Figura 3.4 – Esquema da interação entre as bactérias produtoras de ácido e as BRS na biocorrosão.**

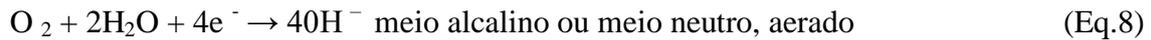


Fonte: PINEU, *et. al.*, 2003, adaptado por GALVÃO, 2008.

### 3.4 Corrosão e biocorrosão em Ligas de Alumínio

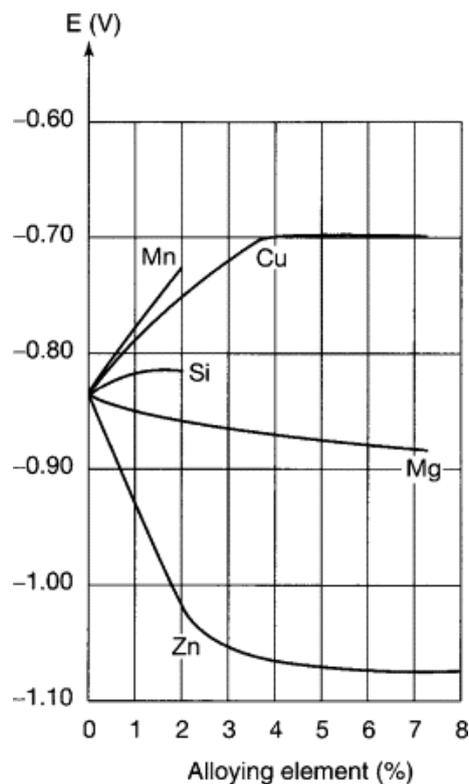
O alumínio sofre corrosão tanto em meio ácido como em meio alcalino, embora para  $4 < \text{pH} < 9$ , que corresponde a um intervalo de pH comumente encontrado em atmosferas naturais, ocorra formação de uma camada passiva de óxido protetora (MATTSSON, 1989; DAVIS, 1999). A espessura dessa camada pode variar em função da temperatura, ambiente e elementos de liga. Para óxidos formados no ar, à temperatura ambiente, as espessuras variam entre 2 e 3 nm, enquanto que, quando formados a temperaturas de 425°C, os filmes podem atingir até 20 nm de espessura (SHIMIZU, 1991). Para uso industrial são necessárias medidas de proteção para atender às exigências do mercado quanto à vida útil do material, pois em contato com meios que contenham cloretos, este filme é instável e não proporciona proteção adequada.

As equações eletroquímicas que regem a corrosão do alumínio são descritas pelas equações 7 a 9:



Nas regiões de intermetálicos das ligas de alumínio, o acoplamento galvânico facilita as reações 8 e 9. Quando o metal fica em contato com água, oxigênio ou hidrogênio a célula galvânica se completa e metal sofre corrosão. Levando em consideração que os pares galvânicos nas ligas de alumínio sempre existirão, pois os intermetálicos estão em contato com a matriz, a maneira de evitar a corrosão é evitar o contato do eletrólito com a superfície metálica e/ou os reagentes catódicos, por meio de barreiras ou inibidores de corrosão (VARGEL, 2004; RAMANATHAN, 2004 e GENTIL, 2011). Elementos de liga podem modificar o potencial de corrosão do alumínio em ambos os sentidos, conforme pode ser visto na Figura 3.5.

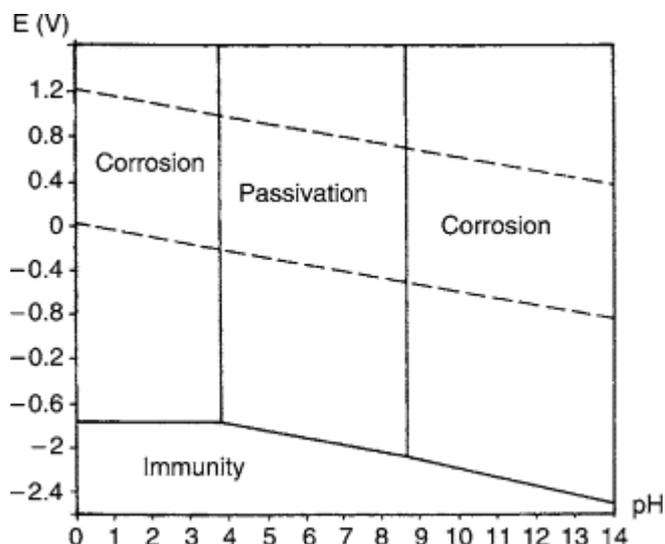
**Figura 3.5 - Influência de elementos de liga sobre o potencial de dissolução de ligas de alumínio.**



Fonte: VARGEL, 2004.

O diagrama Pourbaix E-pH de alumínio ilustra a natureza anfotérica de alumínio: ele é atacado tanto em meios ácidos e alcalinos.

Figura 3.6 - Diagrama de Pourbaix E- pH do alumínio.



Fonte: VARGEL, 2004.

O diagrama de Pourbaix simplificado ilustra as regiões onde ocorrem a passividade, a imunidade e a corrosão do alumínio puro. Observa-se que a região de passividade do alumínio em meios aquosos ocorre em um intervalo de pH que varia entre 4 e 8,5. Essa região corresponde à estabilidade do óxido de alumínio, que protege o metal contra corrosão. Porém, em regiões onde o pH está abaixo de 4 ou acima de 8,5 essa camada perde seu caráter protetor, devido à alta solubilidade deste óxido em meios ácidos e básicos. É importante ressaltar a possível ocorrência da oxidação do alumínio por um tipo específico de corrosão localizada (corrosão por pite), na região de passividade (DAVIS, 1999).

Como todos os metais passivos, o alumínio é propenso à corrosão localizada em meio aquoso perto de neutralidade. Sob estas condições, a corrosão localizada depende mais da quantidade de ânions, tais como cloretos, do que nas variações do valor de pH do meio aquoso. O alumínio sofre corrosão localizada, principalmente corrosão por pites, que consiste em um sítio de corrosão ativo que possui uma região anódica e outra catódica em contato elétrico contínuo, na presença de um eletrólito (SHIMIZU, 1991).

O comportamento eletroquímico do alumínio é influenciado pela camada de óxido natural que rege a resistência à corrosão do alumínio. O potencial medido em alumínio não corresponde ao do metal, mas constitui um potencial misto entre a camada de óxido e o metal. O potencial do metal não pode ser medido, porque em meios oxidantes, tais como água, a camada de óxido irá formar-se imediatamente (RAMANATHAN, 2004).

Ao medir uma taxa de corrosão instantânea, este valor tem de ser considerado como resultante da corrosão uniforme. Em alumínio, a corrosão vai progredir como colocando em meio próximo do neutro. A medição de uma corrente de corrosão dá alguma indicação da taxa de corrosão global, mas não revela nada sobre os aspectos morfológicos de corrosão, tais como diâmetro, densidade e localização de cavidades. (VARGEL, 2004).

Ezuber et al., (2008) investigaram o comportamento frente à corrosão da ligas de alumínio 5083 e 1100 em água do mar a 23 e 60° C. Neste estudo, ensaios de polarização mostraram que as ligas sofriam ataque por pite. O potencial de ruptura das duas ligas diminuiu com o aumento da temperatura de ensaio, com uma melhor resistência à corrosão para a liga 1100. Os ensaios de perda de massa revelaram valores baixos da taxa de corrosão para ambas as ligas, o que indica uma utilização benéfica para estas ligas em ambientes marinhos. A morfologia de pites nas ligas de alumínio polarizadas mostrou poços hemisféricos mais profundos isolados na liga de 5083. Amostras da liga de 1100 revelou um maior número de poços rasos (mais próximo de manchas de dissolução). Os resultados mostraram que o tipo de partículas intermetálicas na liga de alumínio desempenhou um papel importante na desagregação, passividade e morfologia de poços em água do mar.

A corrosão do alumínio e suas ligas por micro-organismos contaminantes de combustíveis derivados de petróleo que contenha querosene é por sua importância tecnológica e econômica o caso de corrosão microbiológica que mais estudos tem originado, juntamente com a corrosão de ferro pelas bactérias redutoras de sulfato.

Atualmente, existem bastantes evidências para considerar o *Hormoconis resiniae* entre os fungos e a *Pseudomonas aeruginosa* entre as bactérias, como os principais contaminantes de combustíveis de jatos, associados a processos de corrosão do alumínio

e suas ligas. Como resultado da ação destes e outros micro-organismos mencionados têm-se a propagação, penetração e ruptura dos revestimentos de tanque de combustível e filmes passivos sobre o metal, levando ao aparecimento de processos de corrosão localizada geralmente do tipo de pite (VIDELA e HERRERA, 2004).

Rosales e Iannuzzi (2008) investigaram a corrosão microbiologicamente induzida na liga aeronáutica AA2024 T351 pelo fungo *Hormoconis resinae*. Polarização anódica foi aplicada até o Ep da liga AA2024 após diferentes tratamentos térmicos, especialmente T351, e Al 99,999% como referência. Foi demonstrada a susceptibilidade CMI da liga AA2024 T351 por culturas de fungos e a morfologia de encapsulamento perigoso do respectivo ataque por meio de contornos de grão.

Giacobone et al. (2011) realizaram estudos microbiológicos de uma piscina de combustível nuclear para avaliar o risco biocorrosão por *Bacillus cereus* RE 10 na liga de alumínio 6061 e no alumínio puro (Al 99,999%). Após 20 dias de exposição, grandes poços cobertos com depósitos foram encontrados na liga 6061, mas não sobre Al 99,999%. Houve uma correlação estreita entre as manchas de biofilme, depósitos de corrosão, corrosão por pite Al-(Fe or Ti)-Si e inclusões. Eles postularam que esta correlação é uma consequência de uma alcalinização local em torno das inclusões que produz mudanças no padrão expressão do *B. cereus* RE 10 que permite a sobrevivência bacteriana usando outros substratos. Sob estas condições, o biofilme gerado induz um efeito de corrosão intersticial em torno das inclusões intermetálicos da liga.

Yousaf et al. (2015) investigaram o comportamento à corrosão influenciada microbiologicamente e os seus efeitos sobre as propriedades mecânicas das ligas Al-Cu na presença e ausência de bactérias *Bacillus megaterium*. A resistência de transferência de carga (RTC) encontrada foi pequena na presença da bactéria, em comparação com meio de controle. Análises da microestrutura indicaram a corrosão sob a forma de sulcos na superfície das amostras do controle e na com o micro-organismo. Os danos de corrosão em corpos de prova, causados por bactérias foram mais intensos em comparação com o controle, aumentando com o tempo de exposição. Os testes de tração das amostras indicaram que a diminuição de tensão de cedência, resistência à tração final e a percentagem de alongamento com o aumento do tempo de exposição tanto no sistema de controle e na presença de uma cultura bacteriana.

Juzeliunas et al. (2007) estudaram a corrosão microbiana do zinco e do alumínio pelo fungo *Aspergillus niger* ao longo de 2 anos de exposição em atmosfera úmida. Eles observaram por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) a aceleração da corrosão microbiologicamente induzida no Zn e inibição da CMI no Al. Embora tenha havido um aumento na resistência da camada de óxido de alumínio, a diminuição da espessura da camada implícita pela CMI afetou principalmente os locais de corrosão localizada do alumínio (poros, microfissuras, etc).

O uso do alumínio e suas ligas vem se tornando alvo de interesse de pesquisadores que buscam o desenvolvimento de novos tratamentos térmicos, modificação superficial e/ou associação de métodos de proteção anticorrosiva, visando uma aplicação eficiente desses materiais em equipamentos e processos industriais (VARGEL, 2004; AHAMAD, 2012).

Liu, et al. (2010) investigaram a redução da biocorrosão pelo *Vibrio natriegens* em alumínio usando modificações na superfícies e superfícies super-hidrofóbicas. Os resultados deste estudo mostraram que nem a anodização nem a modificação química poderia diminuir a taxa de corrosão e a aderência bacteriana individualmente. *V. natriegens* mostrou apenas fraca aderência para a superfície super-hidrofóbica, e o mecanismo de biocorrosão estava intimamente associada com a energia e topografia de superfície.

Wag et al. (2015) estudaram superfícies porosas com infusão de lubrificantes em alumínio como uma barreira à corrosão induzida por bactérias redutoras de sulfato. Análises de microscopia de fluorescência e medições eletroquímicas demonstraram elevada resistência à aderência de bactérias e a corrosão microbiológica induzida por BRS na superfície modificada em água do mar estática.

Abdoli et al. (2016) estudaram o comportamento à corrosão de revestimentos compósitos termicamente pulverizados em Al e Al / nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  em água do mar artificial na presença de bactérias de *Escherichia coli*. Estes pesquisadores observaram que a colonização das bactérias nas superfícies dos revestimentos foi seguida por formação e acumulação de um biofilme homogêneo. Testes eletroquímicos revelaram uma resistência à corrosão significativamente melhorada dos revestimentos após a cobertura homogênea e completa do biofilme.

### **3.5 Técnicas de análise de superfície**

No estudo da corrosão, as técnicas de análise de superfícies são muitas vezes indispensáveis para se identificarem os produtos de reação que aderem à superfície do material. De acordo com o tipo de ensaio de corrosão, os filmes podem ser observados durante ou após o ensaio. De modo geral, no estudo da corrosão úmida os corpos de prova são analisados após os ensaios de corrosão; já na corrosão seca, é possível analisar e acompanhar a evolução desde o início do processo (GEMELLI, 2001).

As técnicas de análise de superfície mais usadas são:

- Microscopia óptica;
- Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Microanálise por dispersão de energia ou por comprimento de onda;
- Difração de raios-X;

#### **3.5.1 Microscopia Óptica**

Dentre as técnicas de caracterização de superfície a técnica de microscopia óptica é a mais difundida em função dos custos reduzidos em comparação com outros ramos da microscopia, esta técnica permite a análise de grandes áreas, além de ser de utilização simples e rápida (RUSS, 2007; PADILHA & ANGELO, 2004). Porém a microscopia óptica apresenta duas importantes limitações, a resolução limitada a um micrometro, em função do comprimento de onda da luz visível, e uma restrita profundidade de campo. Isto gera alguns problemas no exame de superfícies. Se a superfície não é plana o suficiente e perpendicular ao feixe óptico não é possível obter foco em toda área observada. Isto limita a capacidade de obter imagens de superfícies rugosas. Por outro lado, esta aparente limitação, pode apresentar-se vantajosa em medições de alturas de superfícies através de técnica de desfocalização. Um exemplo é a medição de profundidade de pites (LANDOLT, 2007).

### **3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura-(MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva-(EDS)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é amplamente utilizada na observação de superfícies metálicas. Nesta técnica um feixe de elétrons incide sobre uma superfície, enquanto que um detector registra o fluxo de elétrons secundários irradiados pela amostra. Este depende do ângulo entre o feixe incidente e a superfície. A imagem formada pelo detector reflete a topografia da amostra. Por apresentar excelente profundidade de foco, o MEV permite a análise de superfícies irregulares, como superfícies de fratura por exemplo (LANDOLT, 2007; PADILHA & ANGELO, 2004).

A microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas utilizadas para a avaliação qualitativa dos biofilmes presentes nos metais. Ela fornece informações sobre a morfologia de células microbianas e colônias, a distribuição microbiana das colônias na superfície, a presença de EPS e a natureza de produtos de corrosão (cristalina ou amorfa). Também revela o tipo de ataque e as alterações da microestrutura do metal após a remoção do biofilme (BEECH, 2004).

A técnica de EDS (Energy Dispersive System) é usualmente apresentada juntamente com a microscopia eletrônica de varredura pela sua disponibilidade nestes equipamentos. Os microscópios eletrônicos de varredura podem possuir equipamento de microanálise acoplado permitindo a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrometros. As informações, qualitativas e semi-quantitativas, sobre os elementos presentes são obtidas pela captação dos raios-X característicos resultantes da interação do feixe primário com a amostra.

### **3.6 Técnicas eletroquímicas aplicadas ao estudo de corrosão e biocorrosão**

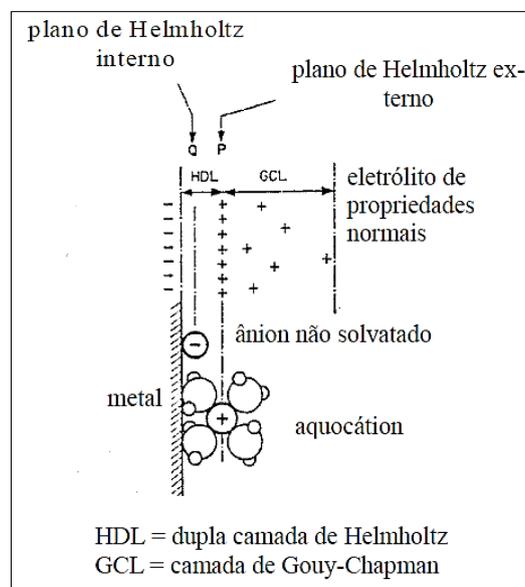
Os métodos eletroquímicos baseiam-se na natureza eletroquímica dos processos corrosivos, podendo ser utilizados com sucesso em inúmeras aplicações. Esses métodos permitem a detecção de alterações sensíveis na cinética do processo corrosivo, o que os tornam extremamente atraentes para efetuar o monitoramento *in situ* da evolução da corrosão em equipamentos industriais, através de sistemas informatizados de aquisição de dados (GENTIL, 2011).

### 3.6.1 Potencial de Circuito Aberto-(CPA)

Potencial de circuito aberto é o potencial de eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência quando nem potencial e nem corrente são aplicados. Este método se caracteriza pelo monitoramento do potencial em relação ao tempo, até que uma variação nos perfis de potencial em relação ao tempo seja observada. Por meio deste processo espontâneo podem-se conhecer os potenciais de circuito aberto e o tempo necessário para a sua estabilização (SILVA, 2005). Durante um processo corrosivo, a interface eletrodo/eletrólito adquire uma estrutura especial:

- i) Separação de cargas entre os elementos do metal e os íons da solução;
- ii) Interação entre os íons da solução e moléculas de água;
- iii) Adsorção de íons no eletrodo;
- iv) Processos difusionais e migracionais de espécies iônicas - ocorrem de maneira particular e com importância fundamental no entendimento deste processo. Essa interface é denominada de dupla camada elétrica (Figura 3.7). Sobre a dupla camada aparece uma diferença de potencial, que permite a definição de potencial de eletrodo que caracteriza a passagem de corrente entre o eletrólito e o eletrodo (MAREK, 1992).

**Figura 3.7 - Estrutura da dupla camada elétrica.**

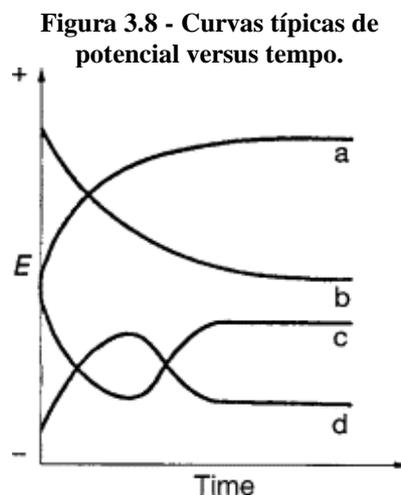


**Fonte: Wolyne, 2003.**

Nota-se nesta configuração a presença da dupla camada de Helmholtz, a qual se assemelha a um condensador elétrico, e de uma camada difusa, conhecida como camada de Gouy-Chapman, na qual os íons se espalham por uma distância de aproximadamente um micron (1  $\mu\text{m}$ ). O plano P, saturado com íons metálicos, é chamado de *plano de Helmholtz externo*, enquanto o plano Q, que forma a região em que os íons não solvatados (sem a bainha de solvatação) ou parcialmente solvatados podem ser especificamente adsorvidos, constitui o *plano de Helmholtz interno*. A estrutura inteira da dupla camada elétrica depende de fatores tais como: o grau de agitação da solução, dos íons presentes e em qual quantidade, e outros. Um metal que forma uma dupla camada elétrica é chamado de *eletrodo* (WOLYNEC, 2003).

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. O conhecimento do valor do potencial de corrosão pode fornecer informações valiosas tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão, como nas investigações de processos corrosivos. Em muitas aplicações existe interesse em se acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo, sendo recomendado sobretudo nos estágios iniciais do ensaio (WOLYNEC, 2003). Dada a sua simplicidade, a determinação do potencial de corrosão tem sido usada em estudos sobre a formação de biofilmes (IGNATIADIS e AMALHAY, 2001).

O potencial de um metal imerso numa solução aquosa estabiliza-se geralmente ao longo de várias horas ou mesmo vários dias. A evolução do potencial ao longo do tempo pode dar informações interessantes sobre a evolução dos fenômenos de corrosão ou passivação. As parcelas dadas na Figura 3.8 fornecem alguns casos clássicos:



Fonte: VARGEL, 2004.

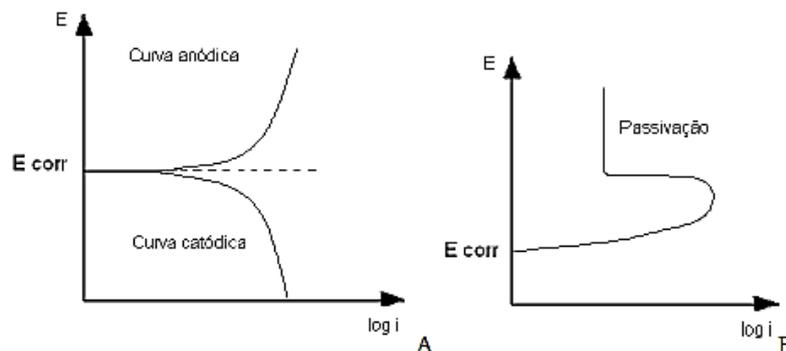
curva a: como o potencial torna-se mais nobre, o metal (ou liga) torna-se passivado;  
 curva b: o potencial torna-se cada vez menos nobre;  
 curva c: os potenciais diminui e em seguida aumenta: ataque seguido de passivação;  
 curva d: esta é observada quando a camada protetora de um metal está modificado.

### 3.6.2 Curvas de polarização

A técnica de curvas de polarização consiste na aplicação de sobrepotenciais em relação ao potencial de corrosão, tanto no sentido anódico como no sentido catódico, exercendo assim, uma polarização no metal e medindo simultaneamente a corrente que circula entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. As curvas de polarização permitem, pela observação da magnitude dos valores numéricos de corrente medidos e das formas que descrevem após plotadas, que se façam análises preliminares confiáveis sobre o tipo de processo corrosivo em andamento (NUNES, 2007).

Para o levantamento das curvas de polarização utiliza-se um potenciostato em conjunto com um eletrodo de referência e um contra-eletrodo para medir o potencial de corrosão. A operação consiste em polarizar o eletrodo de trabalho fixando valores de potencial ( $E$ ) na direção catódica (valores mais negativos), anódica (valores menos negativos) ou ambas, registrando os valores correspondentes de corrente elétrica ( $i$ ) revelados pelo próprio aparelho. A polarização pode ser feita de dois modos: controlando o potencial (potenciostática ou potenciodinâmica) ou a corrente aplicada (galvanostática ou galvanodinâmica). A partir dos potenciais e das correntes obtidas constrói-se as curvas de polarização que representam as reações catódica e anódica (Figura 3.9).

**Figura 3.9- (A) Curva de polarização catódica e anódica e (B) Curva anódica mostrando região de passivação.**



Fonte: NUNES, 2007.

Essas curvas dão indicação da formação de películas protetoras quando o metal sofre passivação de algum tipo (ex: aço inox, alumínio em alguns meios). Quando há formação de película protetora, a corrente fica extremamente baixa, seguindo quase paralela ao eixo y. Pode ocorrer ainda a formação de película após certo fornecimento de corrente (Figura 3.9 B); assim, há uma redução brusca na densidade de corrente para uma faixa de potencial, até que haja rompimento da camada passivadora por alguma reação anódica que promova elevação da corrente. Quando a corrente é variada ao longo do processo de polarização, indicando a ausência de película passivadora, pode-se dizer que está ocorrendo uma dissolução ativa, ou seja, o metal está corroendo (Figura 3.9 A). Deste modo, através das curvas de polarização pode-se verificar a formação de filmes protetores, dissolução ativa do metal no meio e, em alguns casos a corrente de corrosão (GENTIL, 2003).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Corpos de prova

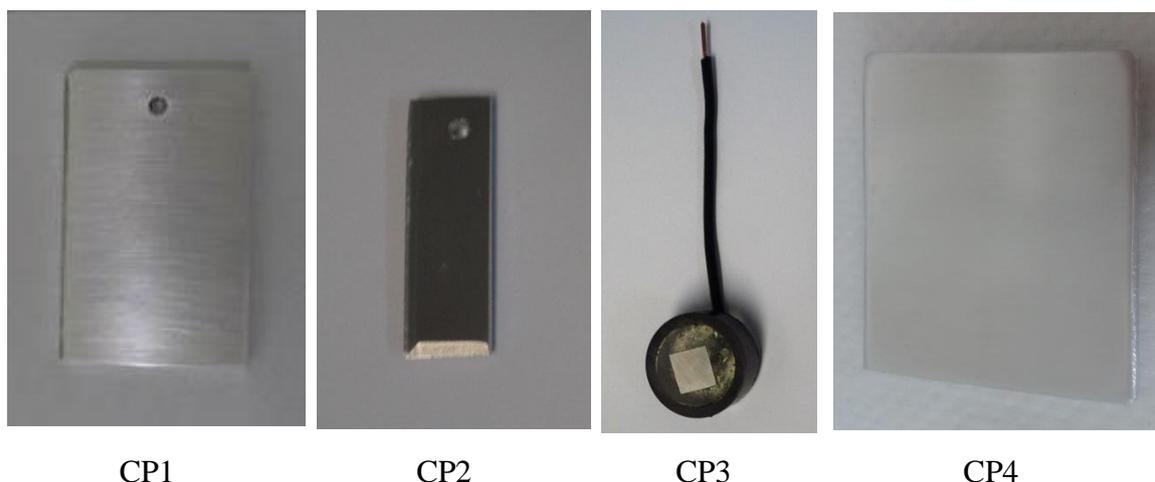
Foram utilizados corpos de prova da liga de alumínio 5052-H32 nas dimensões: 40x25x3mm (CP1) para ensaio gravimétrico de perda de massa; 30x10x3mm (CP2) para análises de MEV de biofilme; 10x10x3mm embutido em resina epóxi com encaixe de fio de cobre para medida de Potencial de Circuito Aberto-OCP; e 50x50x3mm (CP4) para ensaios de Polarização Linear, (Tabela 4.1), ambos confeccionados no Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE, (Figura 4.1). A composição química da liga utilizada foi obtida por Espectrometria de Absorção Atômica, realizada pela empresa Alcoa-PE (Tabela 4.2).

**Tabela 4.1 – Descrição dos corpos de prova utilizados do estudo.**

<b>Corpo de Prova</b>	<b>Dimensões (mm)</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Quantidade</b>
CP1	40x25x3	Taxa de corrosão e Análises de superfície	36
CP2	30x10x3	MEV de biofilme	8
*CP3	10x10x3	Medida de potencial de circuito aberto-OCP	8
CP4	50x50x3	Polarização Linear	32

\*O CP3 foi embutido em resina epóxi e recebeu um pequeno corte para encaixe de fio de cobre e obtenção de contato elétrico.

**Figura 4.1– Corpos de prova utilizados no estudo.**



CP1

CP2

CP3

CP4

Fonte: Autora

**Tabela 4.2- Composição química da liga 5052 utilizada no estudo (em peso %).**

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Al	Designação de têmpera
0,05	0,23	0,002	0,058	2,324	0,176	0,003	0,003	0,013	bal.	H32

Antes de serem introduzidos nos sistemas, os corpos de prova foram lixados em lixas de carvão de silício (sequencia 220, 320, 600 e 1200 mesh), para obtenção de um perfil de rugosidade uniforme, foram medidos com paquímetro digital, limpos em banho de ultrassom 1min em álcool isopropílico e 2 minutos em acetona, secos com jato de ar quente e pesados ao décimo de miligrama. Em seguida, os corpos de prova foram esterilizados por radiação UV em cabine biológica, 15 minutos de cada lado.

## 4.2 Água do mar utilizada no estudo

A água do mar utilizada neste estudo foi coletada na região do porto do Recife, a uma distância de aproximadamente 100 metros do cais, acondiciona em galão limpo e levada até o COMPOLAB-UFPE, onde foi esterilizada em autoclave com temperatura de 121°C e pressão de 1atm por 20 minutos.

### 4.3 Análises físico-químicas da água

As análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Análises de Minerais, Solos e Águas (LAMSA) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Os parâmetros físico-químicos analisados foram: pH, Condutividade Elétrica, Dureza Total, Cálcio, Magnésio, Alcalinidade de Carbonatos ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CO}_3$ ), Alcalinidade de Bicarbonatos ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{HCO}_3$ ), Alcalinidade de Hidróxidos ( $\text{CaCO}_3$ ), Cloretos, Sulfatos, Nitritos, Nitratos e Ferro Total, de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

### 4.4 Culturas microbiológicas utilizados no estudo

- A cultura de Bactérias Redutoras de Sulfato-BRS, cedida pelo Laboratório de Microbiologia Industrial e Ambiental do Departamento de Engenharia Química da UFPE, foi obtida a partir de cultivos sucessivos de amostras de água do mar de uma região portuária de Recife-PE em meio Postgate E modificado. A cultura foi quantificada pela técnica de número mais provável, encontrando-se uma concentração de  $1,2 \times 10^{-8}$ .
- A cultura de *Pseudomonas* spp. DA416 foi cedido pelo Departamento de Antibióticos da UFPE sob a forma de biomassa em meio *Pseudomonas Isolation Ágar*. Esta cultura foi repicada em meio sólido Cetrimide Agar sob a forma de estrias em tubos de ensaio inclinados. Para utilização desta cultura nos sistemas estudados, preparou-se uma suspensão bacteriológica em solução salina e utilizou-se o tubo padrão nº 0,5 da escala de McFarland para obtenção da concentração  $1,5 \times 10^{-8}$  por comparação da turvação.

### 4.5 Montagem dos sistemas

Os sistemas estudados (Figura 4.2) foram montados em cabine biológica, utilizando recipientes de vidro de volume útil igual a 2L, e tela de plástico para fixação dos corpos de prova suspensos por fios de nylon, ambos previamente esterilizados. Cada sistema continha 9 corpos de prova do tipo CP1 e 4 corpos de prova do tipo CP2.

Após adição da água do mar e dos respectivos inóculos, para os sistemas bióticos, os sistemas foram mantidos em temperatura ambiente e monitorados ao longo de 48 dias. A Tabela 4.3 apresenta a composição para cada sistema.

**Figura 4.2 – Sistemas utilizados no estudo.**



Fonte: Autora

**Tabela 4.3 - Descrição dos sistemas estudados.**

Sistema	Composição
S1	Água do mar estéril
S2	Água do mar estéril com 1% de inóculo de BRS $10^8$ NMP/mL
S3	Água do mar estéril com 1% de inóculo de <i>Pseudomonas</i> spp. $10^8$ UFC/mL
S4	Água do mar estéril com 1% de inóculo de BRS $10^8$ NMP/mL e 1% de inóculo de <i>Pseudomonas</i> spp. $10^8$ UFC/mL

\*O sistema S2 foi purgado com gás nitrogênio por 20 minutos para redução da concentração de oxigênio dissolvido no meio, a fim de favorecer o crescimento das BRS.

#### 4.6 Quantificação microbiana dos biofilmes formados na superfície do material

Para quantificação dos micro-organismos sésseis, 3 corpos de prova dos sistemas bióticos foram retirados após 12, 24 e 48 dias de imersão, e acondicionados em

recipientes estéreis contendo 30 mL de solução redutora, onde os biofilmes formados nas superfícies dos cupons foram removidos através da raspagem da superfície do metal com espátula de plástico. Todos os procedimentos foram realizados em cabine biológica, obedecendo às normas da técnica asséptica (CRAVO, 2004).

**Tabela 4.4 – Composição da solução redutora.**

<b>Componentes</b>	<b>Quantidades (L)</b>
Tioglicolato de sódio	0,124 g
Ácido ascórbico	0,1 g
Resazurina (0,025%)	4,0 mL
NaCl	30 g

A solução redutora foi preparada de acordo com a Tabela 4.4, em seguida, o pH foi ajustado para 7,6. A solução foi purgada com nitrogênio por 20 minutos, posteriormente foi distribuído 9 mL da solução em frascos de penicilina (capacidade de 10 mL) tampados com rolhas borracha e lacrados com lacre de alumínio. Foram esterilizados em autoclave a 1 atm, 121 °C, por 20 minutos. As suspensões celulares assim obtidas foram utilizadas para quantificação dos micro-organismos estudados:

***Pseudomonas spp.*** – A quantificação deste micro-organismo foi feita por contagem de unidades formadoras de colônias (UFC) pela técnica “pour-plate” em placas de Petri contendo o meio Cetrimid Agar. As diluições dos inóculos foram feitas em tubos de ensaio contendo 9 mL de solução salina 3,5% estéril. A quantificação celular foi determinada após um período de incubação de 48 horas a  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ . A Tabela 4.5 descreve a composição do meio Cetrimid ágar. Após o preparo o meio foi esterilizado em autoclave a 1 atm, 121 °C por 15 minutos.

**Tabela 4.5 – Composição do meio para *Pseudomonas spp.* Cetrimid ágar.**

<b>Componentes</b>	<b>Quantidades (L)</b>
Meio Cetrimed ágar	46,7g
Glicerol	10 mL
NaCl	30 g

A presença de *Pseudomonas* sp. se dá pelo crescimento através da formação de colônias circulares, creme com brilho, conforme mostra a Figura 4.3.

**Figura 4.3 – Colônias de *Pseudomonas* spp.**



**Fonte: Autora**

**Bactérias redutoras de sulfato (BRS)** – A quantificação deste grupo microbiano foi feita através da técnica do número mais provável (NMP) em tubos tipo penicilina de 10 mL de capacidade contendo 9 mL do meio Postgate E modificado. A condição de anaerobiose foi garantida através da purga (20 min.) e distribuição do meio com N<sub>2</sub> e vedação dos frascos com rolhas de borracha e lacres metálico (VIEIRA; 2008, e DE FRANÇA, 2008).

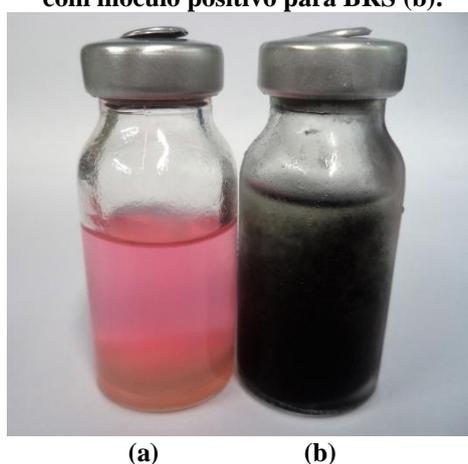
**Tabela 4.6 – Composição do meio Postgate E modificado.**

<b>Componentes</b>	<b>Quantidades (L)</b>
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,5 g
NH <sub>4</sub> Cl	1,0 g
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0 g
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,67 g
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1,68 g
Lactato de Sódio	7,0 mL
Extrato de Lêvedo	1,0 g
Ácido Ascórbico	0,1 g
Ágar-ágar	1,9 g
Resazurina (0,025%)	4,0 mL
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,5 g
NaCl	30 g

**Fonte: POSTGATE, 1984.**

O pH do meio foi ajustado para 7,6 e a esterilização a 1atm, 121°C, por 20 minutos. Antes da inoculação dos frascos foi adicionado, a cada um deles, 0,1 mL de uma solução redutora de tioglicolato de sódio 12,4 g/L (esterilizada a 1 atm, 20 minutos). As diluições dos inóculos foram feitas em solução redutora em tubos tipo penicilina contendo 9 mL de solução redutora preparada conforme descrito anteriormente. A determinação do crescimento celular será feita após incubação a 30±1°C por 28 dias. O escurecimento do meio (Figura 4.4), devido à formação de depósitos de sulfeto confirma o crescimento das BRS (POSTGATE, 1984).

**Figura 4.4 - Meio POSTGATE sem inóculo (a) e meio POSTGATE com inóculo positivo para BRS (b).**



(a) (b)

Fonte: Autora

#### **4.7 Microscopia eletrônica de varredura dos biofilmes formados**

As análises de microscopia foram realizadas no Departamento de Física da UFPE utilizando microscópio eletrônico de varredura marca TESCAN MIRA3. Após 12 dias de imersão os corpos de prova de alumínio com biofilme foram retirados dos sistemas e recebidos em glutaraldeído 5% em tampão cacodilato de sódio 0,1M, preparado com água destilada, onde permaneceram por 24h. Posteriormente, foram lavados com o tampão cacodilato de sódio duas vezes, por cerca de 10 minutos, em seguida foram gradual e completamente desidratados em acetona (30% - 100%) (PENNA et al., 2002). As amostras assim obtidas, foram então metalizadas com ouro, para serem examinadas no microscópio de varrimento.

#### 4.8 Análise gravimétrica de perda de massa e cálculo da taxa de corrosão

Após a retirada do biofilme formado, os corpos de prova foram submetidos à decapagem em ácido nítrico P.A. por 5 minutos, enxaguados em água destilada, secos com jato de ar quente e novamente pesados ao décimo de miligrama em balança analítica (ASTM G1-03). Para obtenção da taxa de corrosão utilizou-se a seguinte fórmula, descrita pela Equação 10.

$$\text{Taxa de corrosão} = (K \times W)/(A \times T \times D) \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde:

K = constante de conversão de unidades ( $8,76 \times 10^4$  para mm/ano);

T = tempo de exposição em horas;

A = área em  $\text{cm}^2$ ;

W = perda de massa em gramas;

D = densidade em  $\text{g/cm}^3$  (ASTM G1-03).

A intensidade da taxa de corrosão obtida neste ensaio foi classificada de acordo com a Norma NACE RP-07-75 (1999), apresentada na Tabela 4.7.

**Tabela 4.7 - Classificação da taxa de corrosão.**

<b>Classificação</b>	<b>Perda de massa (mm/ano)</b>
Baixa	<0,025
Moderada	0,025-0,12
Alta	0,13-0,25
Severa	>0,25

**Fonte: NACE RP-07-75, 1999.**

#### 4.9 Caracterização das superfícies metálicas

Os corpos de prova raspados e decapados após 12, 24 e 48 dias de imersão, foram levados à visualização das superfícies em: microscópio óptico, marca OLYMPUS, modelo BX51M e software ANALYSIS; e microscópio eletrônico de varredura de marca HITACHI, modelo TM3000 e software TM3000 acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDS), permitindo a realização de microanálises químicas semi-quantitativas elementares para caracterização das topografias superficiais e morfologias de corrosão envolvidas no processo.

## 4.10 Ensaios eletroquímicos de corrosão

### 4.10.1 Potencial de circuito aberto-CPA

Para realização das medidas de potencial de circuito aberto, utilizou-se um multímetro, um eletrodo de referência de calomelano saturado e corpos de prova do tipo CP3 imersos em recipientes de vidro contendo 200mL dos meios utilizados no ensaio de imersão conforme apresentado na Figura 4.5. Foram tomadas mediadas periódicas ao longo de 15 dias mantendo o mesmo padrão de distância entre o eletrodo de referência e o corpo de prova com a finalidade de evitar queda ôhmica nas leituras e obter uma maior confiabilidade dos resultados.

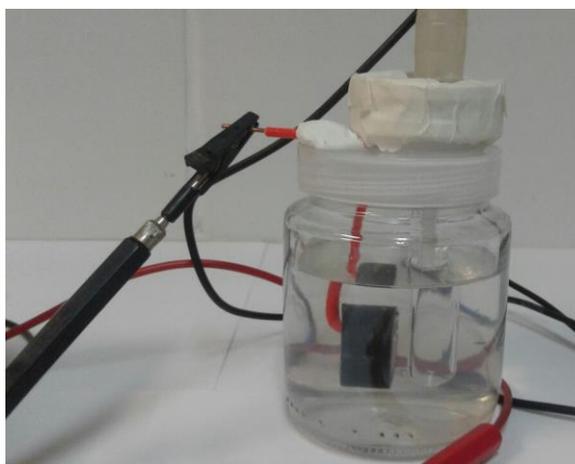
Figura 4.5: (a) Medida do potencial de corrosão; (b) Multímetro; (c) Célula eletroquímica.



(a)



(b)



(c)

#### 4.10.2 Polarização Linear

As medidas polarização linear foram tomadas utilizando-se células eletroquímicas de 3 eletrodos, compostas por um cano de PVC contendo 50 mL dos meios utilizados no ensaio de imersão (eletrólito), fixado sobre o corpo de prova do tipo CP4 (eletrodo de trabalho), deixando uma área de  $8\text{cm}^2$  da superfície metálica exposta ao meio, um eletrodo de calomelano saturado (eletrodo de referencia), e um contra-eletrodo de platina. A célula foi então devidamente conectada ao potenciostato modelo AUTOLAB83278 PGSTAT302N acoplado a um computador e as medidas então determinadas pelo software NOVA1.11 (Figura 4.6). Os ensaios foram realizados em triplicata nos tempos de 0h, 24h, 48h e 15 dias de exposição dos corpos de prova aos meios. As curvas de polarização foram realizadas numa faixa de potencial de  $-1,4\text{V}$  a  $+1,4\text{V}$ , e velocidade de varredura de  $1\text{mV/s}$ .

**Figura 4.6 – Potenciostato utilizado para medidas de polarização e impedância.**



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análises físico-químicas da água do mar utilizada no estudo

Os materiais em contato com a água tendem a sofrer corrosão, a qual vai depender de várias substâncias que podem estar contaminando a mesma. Entre os mais frequentes contaminantes têm-se: gases dissolvidos – oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono, cloro, amônia, dióxido de enxofre, e gás sulfídrico; sais dissolvidos, como, por exemplo, cloretos e sulfato de sódio, de ferro e de magnésio, carbonato de sódio, bicarbonatos de cálcio, de magnésio e de ferro; matéria orgânica; bactérias, limos e algas; sólidos suspensos. Na apreciação do caráter corrosivo da água, também devem ser considerados o pH e a temperatura. (GENTIL, 2011). A Tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos analisados para água utilizada no estudo.

Tabela 5.1 – Análise físico-química da água do mar.

Parâmetros analisados	Resultado
pH	7,96
Cor aparente (expressa em UH)	<1,00
Turbidez (expressa em UT)	1,00
Sólidos totais dissolvidos (mg/L)	27.000,00
Condutividade elétrica a 20°C (µS/cm)	54.000,00
Alcalinidade de carbonatos (mg/L em CaCO <sub>3</sub> )	52,00
Alcalinidade de bicarbonatos (mg/L em CaCO <sub>3</sub> )	80,00
Alcalinidade de hidróxidos (mg/L em CaCO <sub>3</sub> )	0,00
Alcalinidade de carbonatos hidróxidos (mg/L em CO <sub>3</sub> )	31,20
Alcalinidade de bicarbonatos hidróxidos (mg/L em HCO <sub>3</sub> )	97,54
Dureza Total (mg/L em CaCO <sub>3</sub> )	6.500,00
Cálcio (mg/L em Ca)	561,12
Magnésio (mg/L em Mg)	1.361,92
Sódio (mg/L em Na)	10.285,69
Potássio (mg/L em K)	400,00
Cloretos (mg/L em Cl)	19.000,00
Sulfatos (mg/L em SO <sub>4</sub> )	2.830,00
Nitrito (mg/L em N)	0,039
Nitrato (mg/L em N)	2,53
Ferro total (mg/L em Fe)	0,47

A água utilizada apresentou uma concentração de sódio de 10.285,69 mg/L. Em águas salgadas, ou seja, de elevada condutividade, anodo e catodo tendem a se distanciar e, portanto há formação do produto de corrosão longe da superfície metálica resultando em um depósito poroso pouco efetivo como barreira protetora (HAMILTON, 1995).

Verifica-se que o pH da água, 7, 86, encontra-se dentro da faixa de passividade para o alumínio. A maioria dos metais e ligas são passivados em presença de um meio básico, à exceção dos metais anfóteros, entre eles o alumínio, que sofre corrosão para  $4 < \text{pH} < 9$  (POURBAIX, 1987). No entanto observa-se uma alta concentração de cloretos (19000,00mg/L). Os íons cloretos são responsáveis pela quebra da passividade do óxido de alumínio favorecendo a ocorrência de corrosão por pite.

A absorção de ânions na camada superficial de óxido de alumínio que promovem a corrosão por pite é um processo competitivo. Isto é, o íon cloreto ou outro íon agressivo é absorvido competitivamente com o íon hidroxila ou moléculas de água as quais, se absorvidas, tendem a promover a passivação. Existem estudos que evidenciam a absorção dos ânions, particularmente do íon cloro, como um estágio preliminar para o pite (VARGEL, 2004).

A presença de íons cloreto, sulfato, cálcio e magnésio determinam características físico-químicas importantes das águas. De acordo com Souza (2007) os íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) são corrosivos, enquanto que os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  responsáveis pela dureza da água formam precipitados que se aderem às superfícies minimizando o efeito agressivo da água. A água estudada apresentou concentrações de 2830,00 mg/L de sulfato, 561,12 mg/L de cálcio, 1361,92 mg/L de magnésio, como dureza total de 6500,00 mg/L em  $\text{CaCO}_3$ . O grau de agressividade da água está diretamente relacionado com a dureza e alcalinidade. O teor de alcalinidade favorece a formação de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), gerando um efeito tampão controlando o pH (GENTIL, 2011).

Os efeitos diferenciados de oxi-ânions de nitritos e nitratos parecem estar relacionados com potenciais de redução no processo corrosivo em alumínio. O nitrato é termodinamicamente mais fácil de reduzir no cátodo que o nitrito, podendo atuar como despolarizante catódico aumentando a velocidade de corrosão. Em meio desaerado, somente nitrito favorece a passivação. Os nitritos e nitratos se apresentaram em baixa

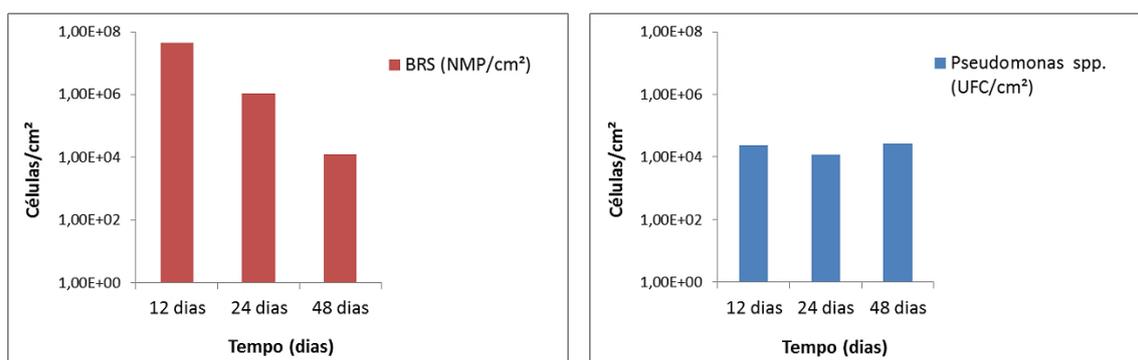
concentração 0,039mg/L e, 2,53mg/L, respectivamente (VARGEL, 2004).

A existência de sólidos suspensos como argila, lodo, hidróxido de alumínio, óxido férrico hidratado, óxido de manganês, e alguns outros produtos de corrosão na água impedem a difusão do oxigênio até a base superficial dos metais favorecendo a corrosão por aeração diferencial ou corrosão sob depósito (GENTIL, 2011; SOUZA, 2007).

## 5.2 Quantificação microbiana dos biofilmes formados na superfície do material

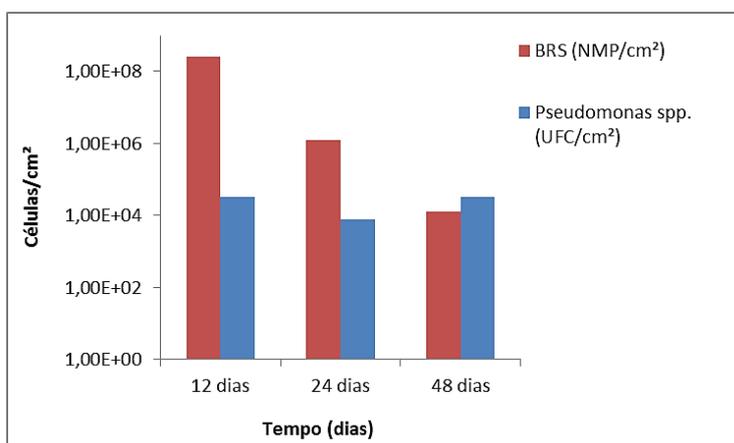
As Figuras 5.1 (a-c) apresentam a quantificação dos grupos microbianos estudados ao longo do período de 48 dias de imersão.

**Figura 5.1 - Quantificação dos micro-organismos sésseis após 12, 24 e 48 dias de imersão nos sistemas bióticos: (a) meio com BRS (S2); (b) meio com *Pseudomonas* spp.(S3); (c) meio com consórcio (S4).**



(a)

(b)



(c)

Na Figura 5.1 (a) o número de BRS sésseis confirma a capacidade de espécies deste grupo microbiano em aderir a superfícies sólidas. A aderência provavelmente ocorre via material polimérico extracelular já que, conforme evidenciado por vários autores, algumas espécies de BRS produzem EPS (CHAN, XU & FANG, 2002; PÉREZ *et al.*, 2007), no entanto observou-se um comportamento decrescente para a concentração de BRS ao longo do período de imersão, apresentando uma concentração de  $4,4 \times 10^7$  NMP/cm<sup>2</sup> com 12 dias e  $1,2 \times 10^4$  NMP/cm<sup>2</sup> após 48 dias de exposição ao meio.

Como descrito por modelos teóricos de formação de biofilme, o amadurecimento e ganho de espessura do filme formado, pode ocasionar desprendimentos de partes da matriz que o compõe, ou ainda uma redução na quantidade de nutrientes disponíveis no meio pode induzir o desprendimento das bactérias sésseis (JEFFERSON, 2004). Outra hipótese que pode justificar essa queda na adesão das BRS é a possível produção de metabólitos secundários. Existe relato de que a produção e o acúmulo de metabólitos secundários tóxicos podem iniciar o processo de morte bacteriana e a desintegração do biofilme (VERMELHO, 2007).

A geração de sulfeto pode ter contribuído para a inibição das BRS, visto que ocorreu o enegrecimento intenso do fluido ao longo do ensaio, característico da formação de sulfeto. A toxicidade das células de BRS ao H<sub>2</sub>S é dependente do seu estado de dissociação, ou seja, está relacionado ao valor de pH. A toxicidade do sulfeto decorre da sua difusão passiva pela membrana celular, desnaturação de proteínas e, conseqüentemente, enzimas por ligação cruzada e pela alteração do pH intracelular (GALVÃO, 2008).

Na literatura é mencionada a inibição de *Desulfovibrio* sp. por concentrações de H<sub>2</sub>S em torno de 550 e 250 mg/L para valores de pH de 6,2-6,6 e 7,0, respectivamente (REISS *et al.*, 1991). Segundo estes autores, o crescimento de BRS é diretamente proporcional à concentração de H<sub>2</sub>S até o seu valor inibitório, quando ocorre redução no número de células em velocidade similar a do crescimento.

Galvão (2008) não verificou uma tendência definida de aumento ou decréscimo da população sésseis de BRS ao longo de 28 dias de monitoramento do aço carbono AISI 1020 em água do mar, encontrando valores de máximo e mínimo de  $2,6 \times 10^6$  e  $7,3 \times$

$10^4$  NMP/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

A Figura 5.1 (b) mostra que o número de *Pseudomonas* spp. sésseis manteve-se praticamente constante ao longo de todo período estudado, apresentando-se na ordem de  $10^4$  UFC/cm<sup>2</sup>, o que indica uma boa adaptabilidade deste grupo a sensíveis variações sofridas pelo meio ao longo do tempo.

A adesão inicial por *Pseudomonas* pode ser facilitada pela presença de flagelos, pois estas estruturas conferem mobilidade à bactéria aproximando-a de seu substrato na superfície, ou ainda devido à presença de lipopolissacarídeos de carga negativa na superfície de bactérias Gram-negativas (FREITAS, 2003).

Oliveira (2010) estudando cupons de aço carbono SAE 1010 expostos à água do mar em sistema estático, encontrou concentrações estáveis de *Pseudomonas* sp. em  $6,1 \times 10^5$  UFC/cm<sup>2</sup> após 15 dias e  $8,9 \times 10^5$  UFC/cm<sup>2</sup> após 30 dias de exposição ao fluido.

Na Figura 5.1 (c), observa-se que o número de BRS sésseis no sistema em consórcio S4 foi inicialmente superior à quantificação feita no ensaio contendo apenas com BRS S2, apresentando um valor  $2,6 \times 10^8$  NMP/cm<sup>2</sup> com 12 dias. Este resultado sugere um comportamento de sinergia positiva entre BRS e *Pseudomonas* spp. De acordo com Iverson 1987, *Pseudomonas* sp. são colonizadoras pioneiras da superfície metálica, elas consomem o oxigênio do ambiente tornando-o propício para bactérias anaeróbias como as BRS.

Torres e de França (2002) observaram que o número de BRS em biofilmes formados sobre cupons de aço carbono expostos à água do mar foi diretamente proporcional à concentração de oxigênio presente. Os autores apontam como justificativa a produção mais intensa de EPS pelo metabolismo aeróbio do gênero *Pseudomonas* criando condições nutricionais e físicas favoráveis à atividade das BRS.

Posteriormente, observa-se um decréscimo na concentração das BRS, para valores de  $1,2 \times 10^6$  NMP/cm<sup>2</sup> após 24 dias e  $1,2 \times 10^4$  NMP/cm<sup>2</sup> após 48 dias, repetindo o comportamento observado no sistema (S2). Estes resultados sugerem que as populações de BRS presentes atingiram uma condição desfavorável, quer por estagnação nutricional quer por inibição aos produtos gerados durante seu metabolismo (POSTGATE, 1984; BARTON, 1995).

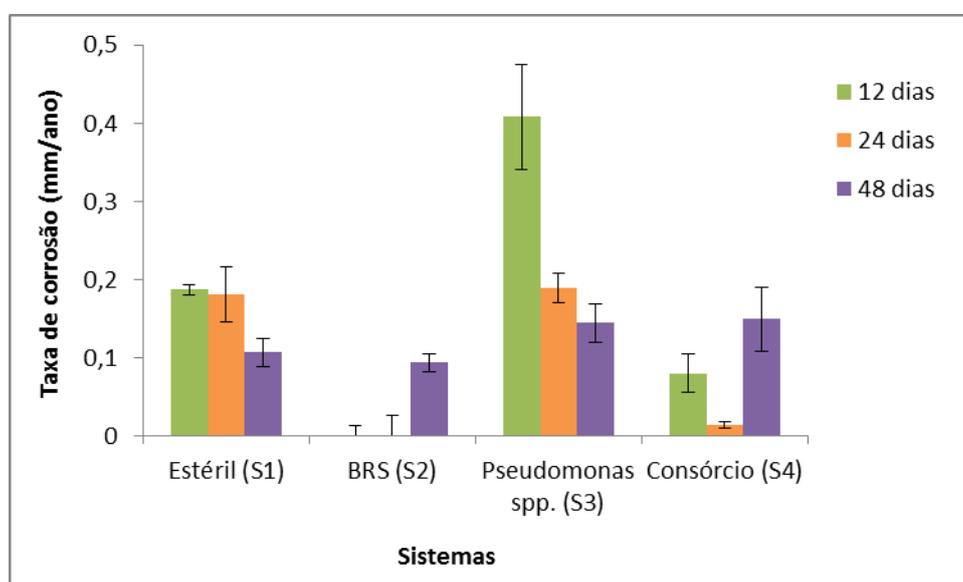
Observou-se ainda que a população sésil de *Pseudomonas* spp. também apresentou perfil semelhante ao encontrado para o ensaio apenas com *Pseudomonas* spp. S3, mantendo-se praticamente constante ao longo de todo período de imersão, com valores na ordem de  $10^4$  UFC/cm<sup>2</sup>.

O número de *Pseudomonas* spp. foi sempre menor que o de BRS para todos os ensaios e tempos. Uma possível explicação para a menor adesão de *Pseudomonas* spp. se devem à composição da sua matriz, que é extremamente hidratada, podendo ter influenciado na adesão. Outra explicação é que cepas com características hidrofóbicas tendem a ter melhor adesão às superfícies hidrofóbicas do que às superfícies hidrofílicas (FREITAS, 2008).

### 5.3 Análise gravimétrica de perda de massa e determinação da taxa de corrosão

A taxa de corrosão constitui um parâmetro de grande importância para o monitoramento do processo corrosivo em qualquer sistema. Esse parâmetro fornece informações acerca da intensidade e severidade da deterioração ao qual um determinado sistema está submetido (QUEIROZ, 2011). A Figura 5.2 exibe as taxas de corrosão em mm/ano para liga de alumínio 5052 ao longo de 48 dias de exposição aos meios estudados.

Figura 5.2- Taxa de corrosão em mm/ano para liga de alumínio 5052 ao longo de 48 dias de exposição aos meios estudados.



A Figura 5.2 mostra que o sistema (S1) manteve uma taxa de corrosão constante de 0,18 mm/ano nos períodos de 12 e 24 dias e obteve um pequeno decréscimo para 0,11 mm/ano após 48 dias de imersão. De acordo com Norma NACE Standard RP0775-2005, estes valores de taxas de corrosão evidenciam uma intensidade de corrosão alta e moderada, respectivamente.

Ezuber et al. (2008), estudando o comportamento da corrosão de ligas de AA1100 e AA5083 em água do mar à temperatura ambiente obtiveram taxas de corrosão em mm/ano relativamente baixas (inferiores a 0,1 mpy) e sua diminuição com o tempo, indicando a resistência destas ligas à corrosão em água do mar. Esses pesquisadores atribuíram este fenômeno a uma velocidade de dissolução relativamente mais elevada para menores tempos de imersão, associando a redução da taxa de corrosão ao tempo de exposição e acumulação de camadas de proteção de hidróxido de alumínio. Os valores maiores de taxa de corrosão para a liga 5083, quando comparados à liga 1100, são relacionados por estes à natureza das partículas intermetálicas presentes nesta liga.

No sistema (S2) só foi possível detectar a taxa de corrosão de intensidade moderada para o período de 48 dias de imersão (0,09 mm/ano), uma vez que não houve perda de massa significativa com 12 e 24 dias. Logo, para tempos mais curtos, apesar de se observar maiores valores de quantificação microbiológica de BRS nesses tempos (Figura 5.1(a)), possivelmente a distribuição do biofilme não se deu de maneira uniforme por toda a superfície. A formação do biofilme para os tempos de 12 e 24 dias não apresentou influência significativa na perda de massa do material, ressalta-se, porém, que essa perda de massa não detectada para esse tempo, não determina a não ocorrência de deterioração do material. O alumínio e suas ligas por se tratarem de materiais passiváveis apresentam tipicamente o mecanismo de corrosão localizada pela ação de íons halogenetos. Na presença de um meio microbiológico, a formação de colônias mais isoladas, pode favorecer a formação de corrosão localizada, tanto por células de concentração quanto por ataque localizado promovido por metabólitos ácidos, típicos das BRS (FREITAS, 2003)

De acordo com Videla (2003), os efeitos do *biofouling* na corrosão marinha de um metal podem ser opostos, conduzindo à aceleração ou à inibição do processo de corrosão. Nesse último caso, a diminuição da velocidade de corrosão geralmente se

deve ao efeito “barreira” dos depósitos de biofouling que cobrem uniformemente a superfície metálica. Entretanto, como o biofouling, poucas vezes, cobre uma superfície metálica de maneira uniforme, a aceleração da corrosão é mais frequente. Essa aceleração é consequência da separação permanente de áreas anódicas e catódicas, da ruptura dos filmes protetores de produto de corrosão e do estímulo da reação anódica, catódica ou de ambos.

Zuo (2007), ratificou que a formação de biofilmes bacterianos pode acelerar ou impedir a corrosão. Segundo este autor, o fator que promove a corrosão é a colonização das bactérias, de forma não uniforme no substrato metálico, que em presença da respiração aeróbica resulta na formação de células de aeração diferencial, com áreas mais “fechadas” abaixo das colônias (maior atividade respiratória e uma menor concentração de oxigênio) se tornando anódica; e áreas mais “abertas” na parte externa das colônias (menor atividade respiratória e maior concentração de oxigênio) se tornando catódica; assim promovendo a corrosão. Por outro lado, a matriz de biofilme constitui uma barreira de transportes, o que pode impedir a penetração de agentes corrosivos (tais como oxigênio, cloreto, etc) e diminuir seu contato com a superfície metálica, reduzindo assim a corrosão.

A baixa perda de massa em sistema contendo BRS, pode ser atribuída à formação de um filme passivante de sulfeto que confere à superfície metálica uma certa proteção contra o ataque corrosivo (NASCIMENTO, 2003). A formação de filmes de sulfetos na presença de BRS é uma consequência do metabolismo deste micro-organismo (ENNING, 2012). A camada de sulfeto formada não é estável e pode se dissolver, dependendo do nível de saturação da solução, podendo assim, funcionar como passivante ou acelerador de processo corrosivo (VENZLAFF, 2013 e ZARASVAND, 2014). Os filmes protetores podem falhar devido ao crescimento microbiano volumoso e a oxidação do meio (BHOLA, 2013).

Wu e Wu (1995) relataram que o sulfato tem um efeito repressor sobre a corrosão da liga de alumínio 7075 em solução de cloreto de sódio. O ânion sulfato compete com cloreto de sítios de adsorção eficazes e reduzem o acesso de espécies de cloreto agressivas para a parte exposta da superfície de alumínio, assim, diminuir a taxa de corrosão. Contrariamente ao resultado indicado, vários estudos têm mostrado o comportamento agressivo do ânion sulfato.

Deve-se ainda considerar, a baixa concentração de oxigênio neste sistema como outra possível explicação para a menor taxa de corrosão obtida para esta condição. Em soluções não aeradas, a reação catódica se processa com velocidade muito pequena, sendo conseqüentemente o processo anódico também lento. No caso de meio não aerado, o hidrogênio pode ficar adsorvido na superfície do catodo, polarizando a pilha formada, com conseqüente redução do processo corrosivo, (GENTIL, 2011).

As velocidades de corrosão em meio aerado estão controladas pela difusão de oxigênio desde o eletrólito (através dos poros do filme para os sítios catódicos), provavelmente, para as partículas intermetálicas que são melhores cátodos para a redução de oxigênio que os óxidos e/ou hidróxidos formados sobre as superfícies das ligas. Em soluções desaeradas, a etapa determinante da velocidade é o processo de dissolução do filme (CODARO, 2006).

O principal tipo de corrosão provocado pelas bactérias redutoras de sulfato em aço é a corrosão por pites, em que se observa a deposição de sulfeto de ferro (produto de corrosão de coloração preta) dentro dos pites (HAMILTON, 1985). O alumínio e suas ligas, por se tratarem de materiais passiváveis, também estão sujeitos a esse processo de corrosão, seja por meio da ação de cloretos, ou microbiológica, onde em ambos os casos há ruptura do filme passivo.

O sistema (S3) com *Pseudomonas* spp. apresentou inicialmente o maior valor de taxa de corrosão (0,40 mm/ano em 12 dias). Pedersen, Kjelleberg, & Hermansson (1988) e Beech & Sunner (2004) demonstraram que espécies de *Pseudomonas* acentuam a corrosão de metais e induzem a ocorrência de corrosão por pites na superfície metálica. Este gênero tem sido associado à corrosão na indústria de petróleo através da excreção de seus metabólitos ácidos e a redução do íon férrico. Esses compostos atuam rompendo a barreira passivadora de alguns metais aumentando a taxa de corrosão dos mesmos (PEDERSEN *et al.*, 1988).

No contato inicial das *Pseudomonas* spp. com o metal pode ter havido formação de células de aeração diferencial, que muitas vezes está associada a adesão heterogênea de EPS na superfície, criando zonas de gradientes de oxigenação, além de poder ocorrer associação e liberação de compostos ácidos, promovendo ataques localizados. De acordo com Beech (2000), *Pseudomonas aeruginosa* produzem polissacarídeos

extracelulares ácidos, como o ácido algínico durante a colonização de superfícies metálicas. Yuan e colaboradores (2007) relataram a influência da produção de EPS por cepas marinhas de *Pseudomonas* retardando ou comprometendo a proteção natural da película de óxido em ligas de cobre-níquel.

Este sistema apresentou uma tendência decrescente para a taxa de corrosão apresentando o valor de 0,14 mm/ano após 48 dias. Nesse último caso, a diminuição da velocidade de corrosão pode ser atribuída ao efeito "barreira" dos depósitos de biofouling acumulados na superfície metálica ao longo do tempo. De acordo com Norma NACE Standard RP0775-2005, este sistema apresentou intensidade de corrosão alta para todos os tempos.

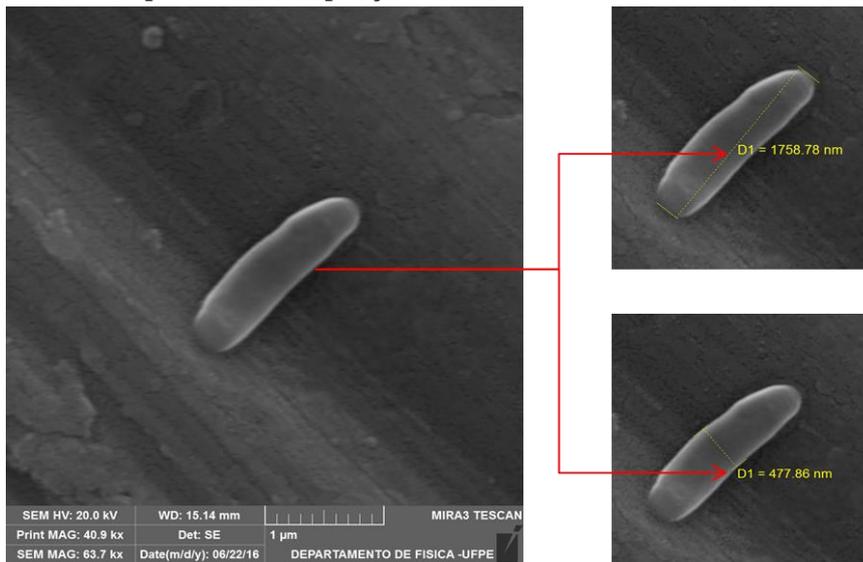
O sistema (S4) apresentou uma taxa de corrosão de 0,04 mm/ano em 12 dias de exposição, um posterior decréscimo para 0,01 mm/ano com 24 dias e um considerável incremento para 0,14 mm/ano após 48 dias. Sendo de acordo com Norma NACE Standard RP0775-2005 de intensidade moderada para o primeiros tempo, baixa para o segundo e alta após 48 dias. Este aumento final coincide com a redução da concentração de BRS e aumento da concentração de *Pseudomonas* spp. neste tempo, sugerindo contribuições opostas destes micro-organismos no processo corrosivo.

#### **5.4 Microscopia eletrônica de varredura dos biofilmes formados**

Alguns autores Lutterbach e De França (1997), Pereira e Pérez (2007) preconizam a microscopia eletrônica de varredura como meio de observação de estrutura superficial do biofilme. Lutterbach e De França (1997) observaram sinais de biocorrosão, a partir de análise de MEV em cupons metálicos, quando em presença de diferentes espécies microbianas, as quais podem causar o processo de corrosão tanto pela despolarização catódica quanto pela produção de metabólitos ácidos.

A análise de microscopia eletrônica de varredura do biofilme formado sobre a superfície do material metálico após 12 de exposição ao sistema em consórcio (S4) permitiu a observação da morfologia dos grupos microbianos presentes. Na Figura 5.3 é possível observar um bacilo levemente curvo característico do grupo das BRS, assim como suas dimensões.

**Figura 5.3 – Célula microbiana no biofilme formado na superfície metálica após 12 dia de exposição ao sistema em consórcio (S4).**



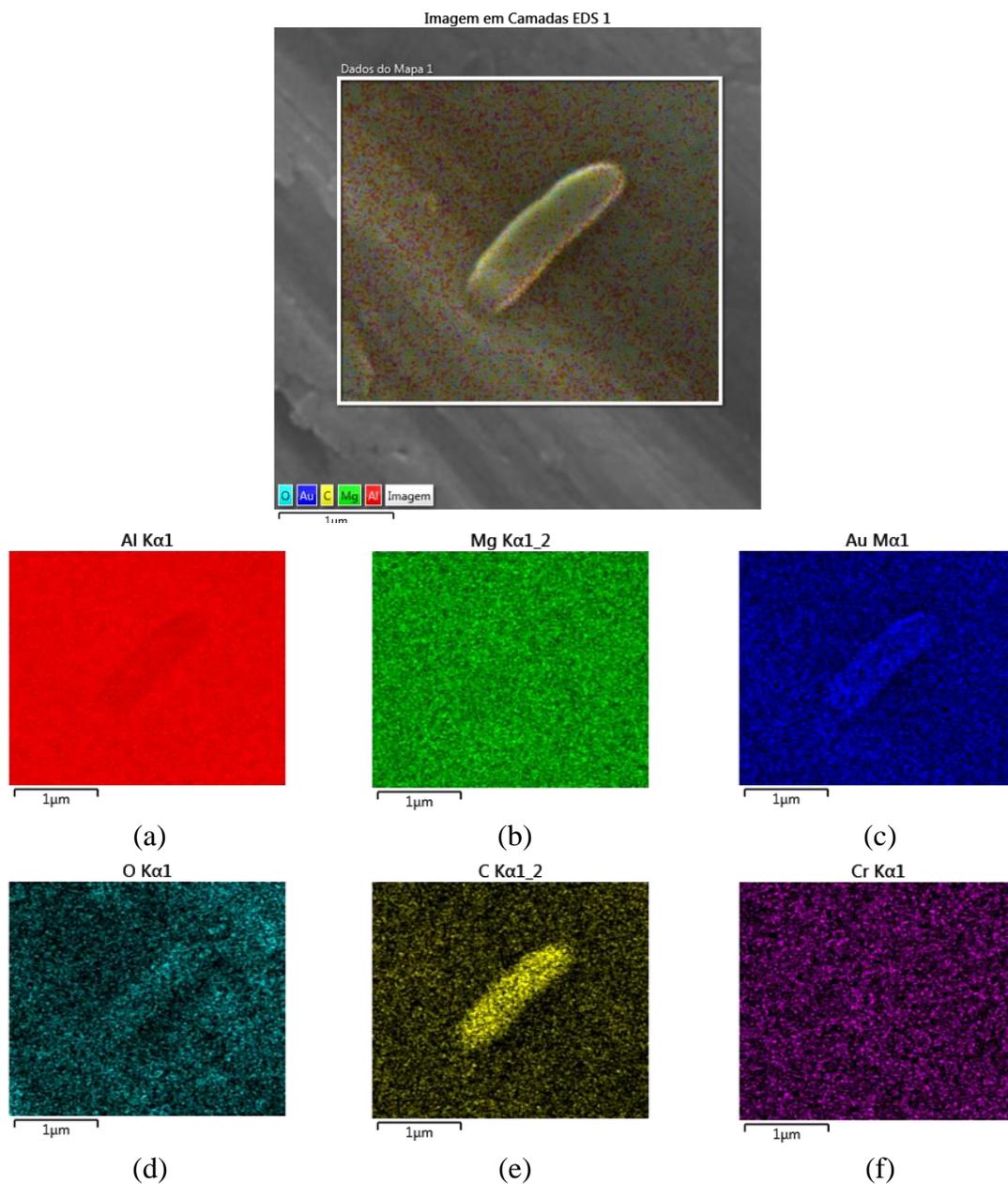
Para confirmação da composição orgânica atribuída à presença de micro-organismos no biofilme, aplicaram-se técnicas de EDS para medição qualitativa e quantitativa em micro-regiões. A Figura 5.4 apresenta o espectro obtido na análise de EDS apresentando um percentual de 23,9% de carbono para a micro-região medida.

**Figura 5.4 – EDS da micro-região de biofilme formado na superfície metálica após 12 dia de exposição ao sistema em consórcio (S4).**



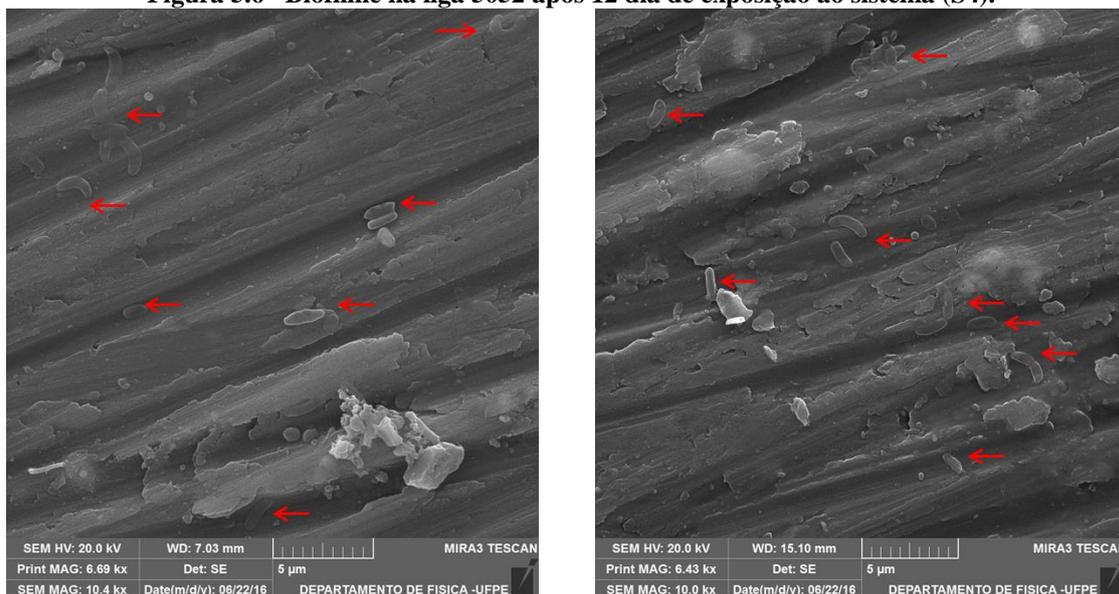
A Figura 5.5 refere-se a técnica de EDS por mapeamento de raio-x, demonstrando que a concentração de carbono é centralizada sobre o micro-organismo. Esta técnica permite uma redução da interferência dos elementos componentes da matriz metálica na quantificação dos elementos presentes no biofilme.

**Figura 5.5 – Mapeamento de Raio-x de micro-região de biofilme formado na superfície metálica após 12 dia de exposição ao sistema em consórcio (S4).**

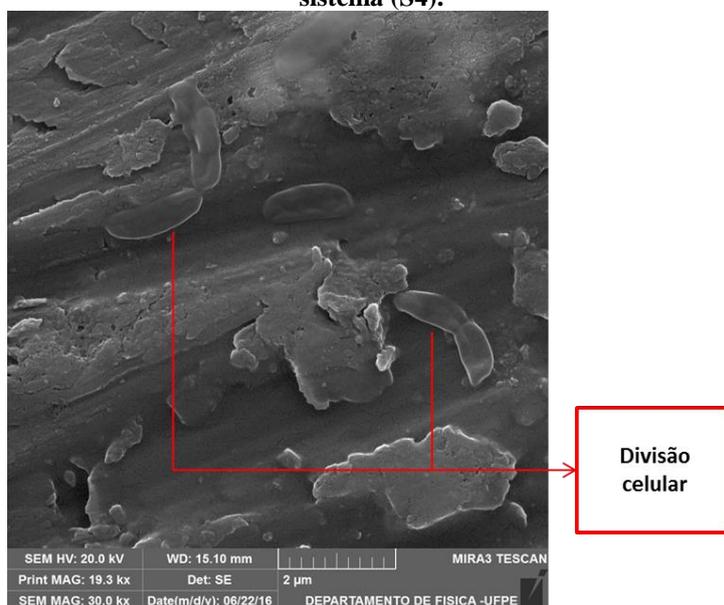


Na Figura 5.6 observa-se a distribuição de células microbianas no biofilme formado na superfície da liga de alumínio 5050 após 12 dias de exposição à água do mar estéril contendo BRS e *Pseudomonas* spp., sistema (S4). Na Figura 5.7 observam-se em detalhe células em processo de divisão celular.

**Figura 5.6– Biofilme na liga 5052 após 12 dia de exposição ao sistema (S4).**



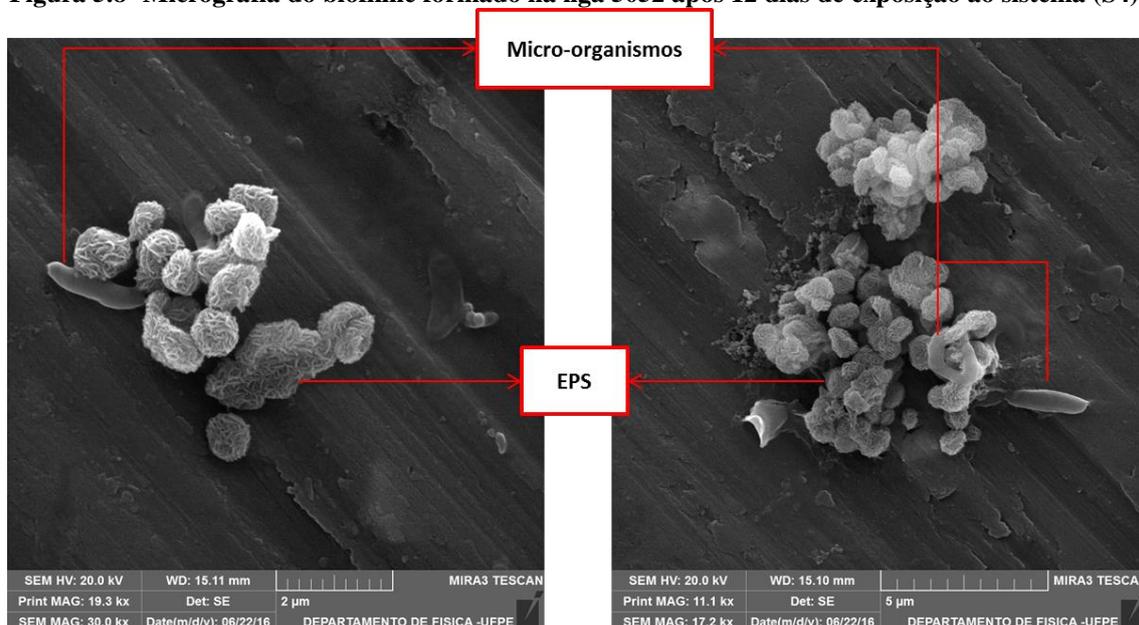
**Figura 5.7 – Detalhe de mecanismo de divisão celular no biofilme formado na liga 5052 após 12 dia de exposição ao sistema (S4).**



Em microbiologia, o crescimento é definido como um aumento no número de células. As células microbianas possuem tempo de vida limitado, e uma espécie é mantida apenas como resultado do crescimento contínuo da sua população. Em uma célula bacilar em crescimento, a elongação prossegue até a célula dividir-se em duas novas células. Esse processo é denominado fissão binária. A partição que separa a célula em duas células filhas é referida como septo, sendo resultante do crescimento da

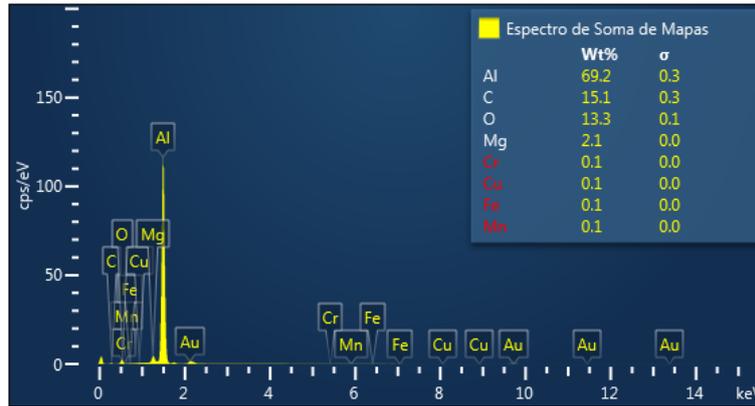
membrana citoplasmática e da parede celular para o interior da célula, em direções opostas. Por definição, quando uma célula dividi-se formando duas, ocorreu uma geração, e o tempo requerido para esse processo é denominado tempo de geração (MADIGAN, 2010).

**Figura 5.8-** Micrografia do biofilme formado na liga 5052 após 12 dias de exposição ao sistema (S4).

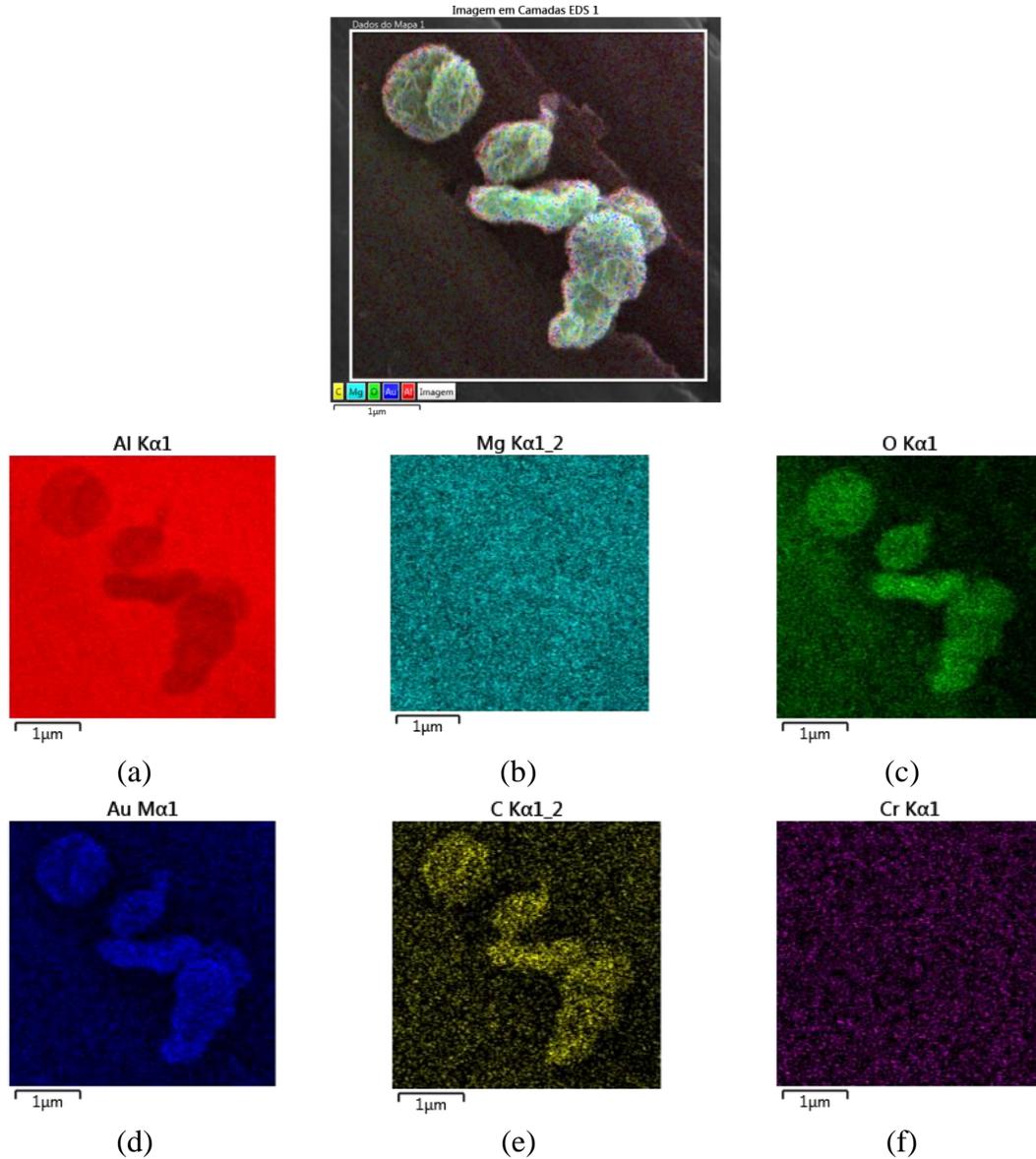


Na Figura 5.8 observam-se regiões do biofilme em que há presença de micro-organismos envoltos por material polimérico extracelular. O EPS é considerado fundamental para o início e manutenção da biocorrosão, e é responsável pela agregação dos micro-organismos presentes no biofilme, conferindo-os maior resistência à ação de agentes químicos e físicos (VIANA, 2009). Nas Figuras 5.9 e 5.10, verifica-se a composição elementar destas estruturas através das técnicas da técnica de EDS e de mapeamento de raios-x, respectivamente. Observa-se um percentual de 69,2% de alumínio e 2,1% de magnésio constituintes da superfície metálica, e 15,1% de carbono e 13,3% de oxigênio como componentes destas estruturas. A composição do EPS varia em função da espécie, da estirpe e das condições de crescimento, incluindo a composição do meio, o teor de oxigênio, de carbono, o pH e a idade do biofilme (STEINBERGER E HOLDEN, 2004).

**Figura 5.9 – EDS de micro-região contendo material polimérico celular no biofilme formado na superfície metálica após 12 dia de exposição ao sistema em consórcio (S4).**



**Figura 5.10 – Mapeamento de Raio-x de micro-região de biofilme formado na superfície metálica após 12 dias de exposição ao sistema em consórcio (S4).**

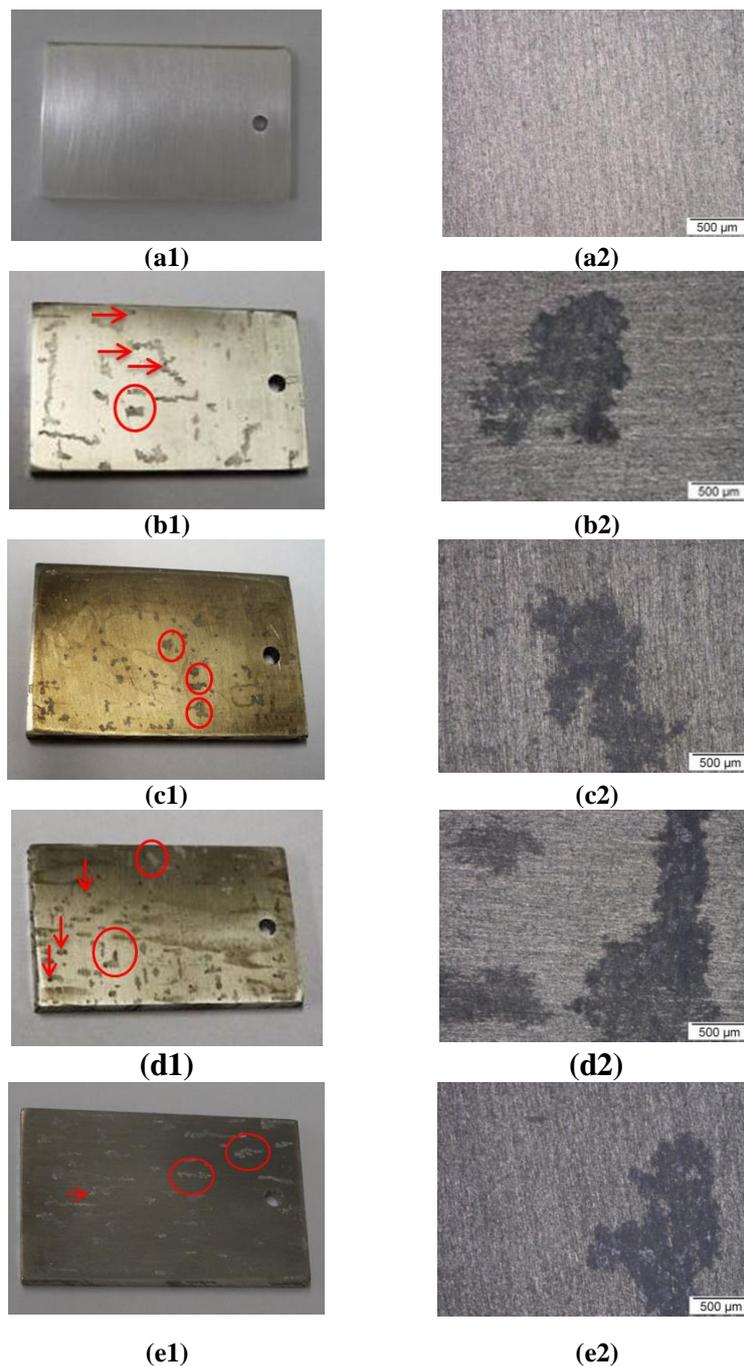


## 5.5 Caracterização da morfologia de corrosão

### 5.5.1 Microscopia óptica

Na Figura 5.11 são apresentadas macrografias e imagens de microscopia óptica da liga de alumínio antes do processo de imersão, e após 48 dias de exposição aos meios.

**Figura 5.11 – Macrografias (Coluna 1) e imagens de microscopia óptica (coluna 2) da liga de alumínio 5052: (a1) e (a2) corpo de prova lixado antes do ensaio de imersão; após 48 dias de imersão: (b1) e (b2) meio estéril (S1); (c1) e (c2) meio com BRS (S2); (d1) e (d2) meio com *Pseudomonas* spp. (S3); e (e1) e (e2) meio com consórcio (S4).**



Nas Figuras 5.11 (a1) e (a2), observa-se a uniformidade da superfície do corpo de prova antes do ensaio de imersão devido ao processo de lixamento.

Nas Figuras 5.11 (b1), (c1), (d1) e (e1) são visualizadas regiões com morfologia de corrosão localizada após 48 dias de imersão. Percebe-se também que os corpos de prova provenientes dos sistemas S2 e S4 apresentam a superfície enegrecida. Esta coloração pode ser atribuída à formação de filmes de sulfetos pelo metabolismo das BRS presentes nestes sistemas. As setas indicam pontos de corrosão localizada que sugerem a formação de pites na superfície metálica.

As imagens de microscopia óptica (b2, c2 e d2), conferem um aspecto de profundidade a estas regiões circuladas, sugerindo a formação de cavidades alveolares. É possível visualizar no entorno destas escavações, os riscos provenientes do processo de lixamento, confirmando que nem toda superfície sofreu modificação devido ao processo corrosivo. Observa-se ainda que os pontos de corrosão localizada se estendem por toda área dos corpos de prova sugerindo uma morfologia de corrosão localizada generalizada em todos os sistemas.

As macrografias apresentadas na Figura 5.12 permitem a análise da evolução progressiva do processo corrosivo nos meios estudados. Observa-se que micrografias apresentadas na coluna 2, referentes a 48 dias de imersão apresentam maior aspecto de degradação que suas respectivas micrografias para 12 dias de imersão, coluna 1. Verifica-se que os sistemas S2 e S4 apresentaram menos deterioração no período de 12 dias de imersão em relação aos demais sistemas. As imagens de 48 dias na coluna 2, permitem a observação de possíveis pites no interior das regiões desgastadas, sendo melhor detalhado na coluna 3.

**Figura 5.12 – Macrografias da liga de alumínio 5052 em estereoscópio: Coluna 1 após 12 dias de imersão com aumento de 8x; Coluna 2 após 48 dias de imersão aumento de 8x; e Coluna 3 após 48 dias de imersão com aumento de 64x: (a1), (a2) e (a3) meio estéril (S1); (b1), (b2) e (b3) meio com BRS (S2); (c1), (c2) e (c3) meio com *Pseudomonas* spp. (S3); e (d1), (d2) e (d3) meio com consórcio (S4).**



(a1)



(a2)



(a3)



(b1)



(b2)



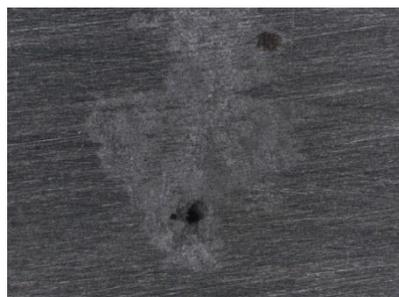
(b3)



(c1)



(c2)



(c3)



(d1)



(d2)



(d3)

Os filmes passivos geralmente formados nas superfícies de alumínio são frequentemente susceptíveis à ruptura localizada resultando em dissolução acelerada do metal. Dependendo de como se inicia o ataque, o metal pode sofrer corrosão por pites ou por fresta: no primeiro caso ocorre iniciando-se em uma superfície aberta e o segundo, em um local fechado, ou seja, em uma célula oclusa (REIS, 2005).

Nas ligas à base de alumínio, a composição também exerce uma considerável influência sobre a resistência à corrosão devido a dois fatores decisivos: (i) a própria composição da camada de óxidos; (ii) a presença de heterogeneidades nos grãos de alumínio que podem afetar a continuidade superficial da camada dos óxidos. Quando se considera o primeiro fator, a adição de cromo, tântalo, zircônio ou nióbio aumenta a resistência à corrosão. Isso parece ocorrer porque seus óxidos restringem o acesso dos ânions através do filme, deslocando o potencial de ruptura para valores mais positivos (VARGEL, 2004; DAVIS, 1999 e REIS, 2005).

Um exemplo para o segundo fator é a precipitação de fases intermetálicas decorrente do processo de fundição e dos tratamentos térmicos ou termomecânicos da liga. As fases intermetálicas endurecedoras como  $Al_2Cu_xMg_y$ ,  $MgZn_2$  e  $MgZn_{1,85}Cu_{0,15}$  são relativamente fáceis de dissolver em meios aquosos salinos, em particular, as que contêm maior concentração de Mg que dos outros elementos. Isto provoca o aparecimento de cavidades onde os pites podem ser nucleados e/ou trincas podem ser iniciadas (VARGEL, 2004; DAVIS, 1999 e REIS, 2005).

### **5.5.2 MEV e EDS dos corpos de prova decapados após ensaio de imersão**

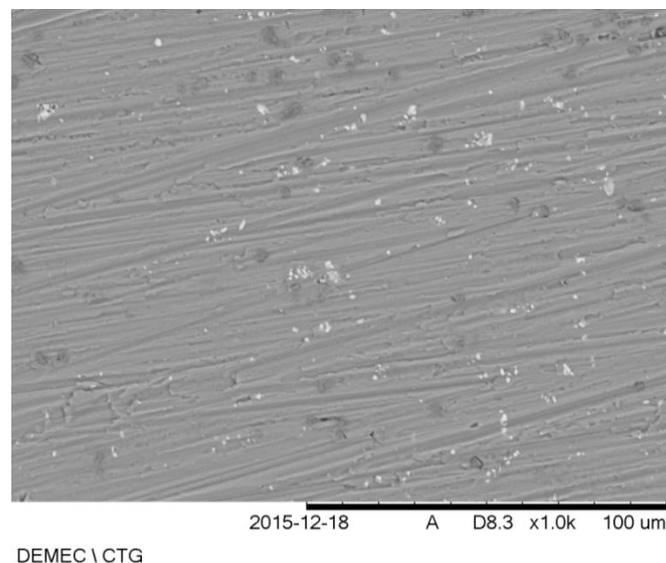
As Figuras 5.13 (a) e (b) apresentam a imagem de MEV e EDS para duas regiões da liga de alumínio 5052 após lixamento, antes do ensaio de imersão.

Na Figura 5.13 (a) são observadas as ranhuras na mesma direção, que estão relacionadas ao processo de lixamento. Na Figura 5.13 (b), a análise de EDS numa micro-região uniforme confirma a composição dos principais elementos da liga 5052 Al-Mg. Verifica-se também um grande número de partículas de segunda fase por toda a superfície (pontos claros). A análise por EDS destes pontos, Figura 5.13 (c) indicou áreas ricas em alumínio/ferro/magnésio/oxigênio (Al-Fe-Mg-O). O ferro apresenta solubilidade muito baixa (máxima 0,05% em massa) em alumínio e, portanto, partículas

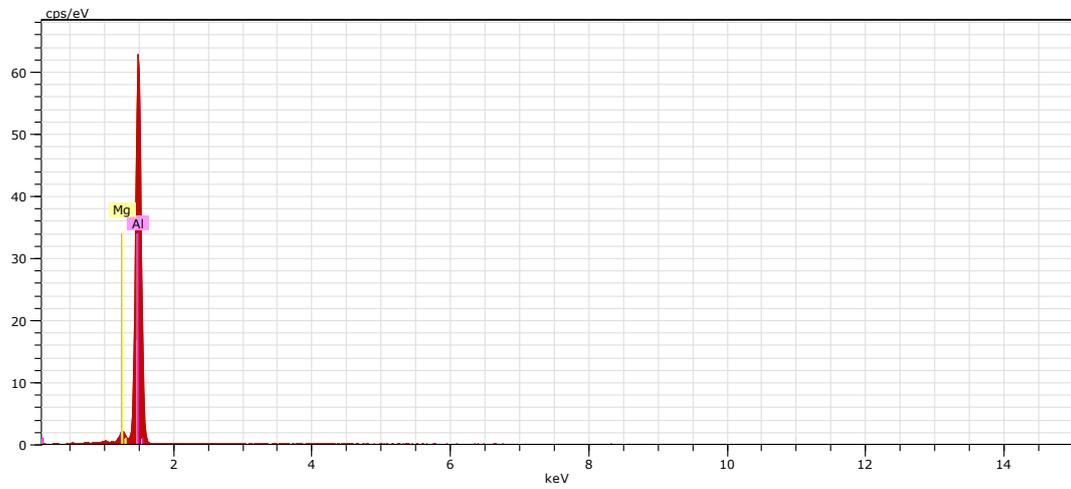
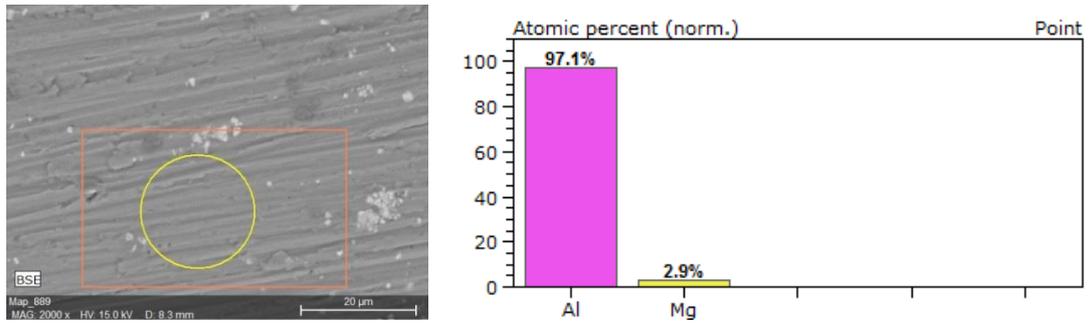
de segunda fase ricas em ferro são geralmente observadas em combinação com alumínio e outros elementos de liga da matriz (DAVIS, 1999).

Ligas de alumínio da série 5000 com concentrações em massa de Mg próximas a 3%, em massa, apresentam também precipitados de  $Al_8Mg_5$  ou  $Al_3Mg_5$ , ambos com comportamento anódico, em relação à matriz. As partículas de segunda fase encontram-se uniformemente distribuídas na matriz. Ligas da série 5000, contendo cromo podem também apresentar submicroscópicos,  $Al_{12}Mg_2Cr$ , os quais segundo a literatura não afetam significativamente a resistência frente à corrosão (DAVIS, 1999).

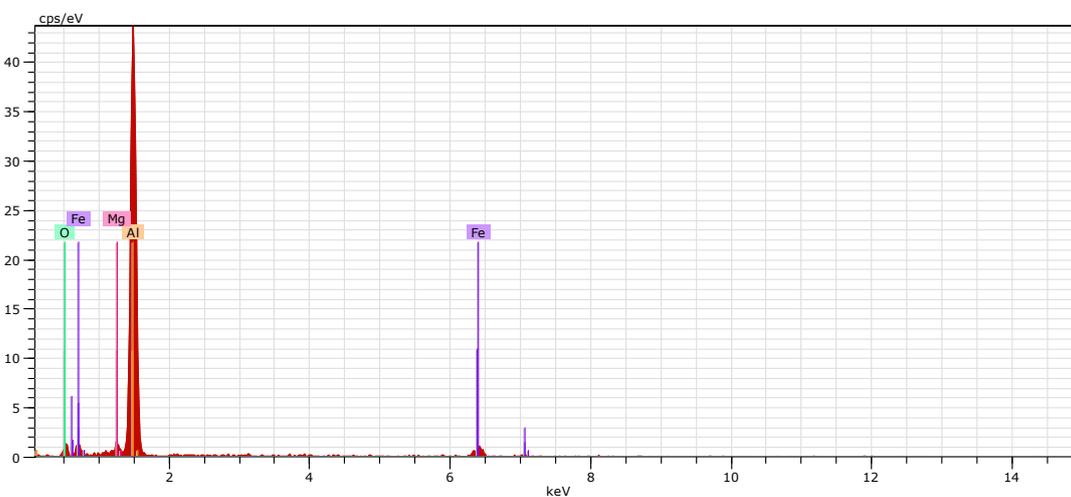
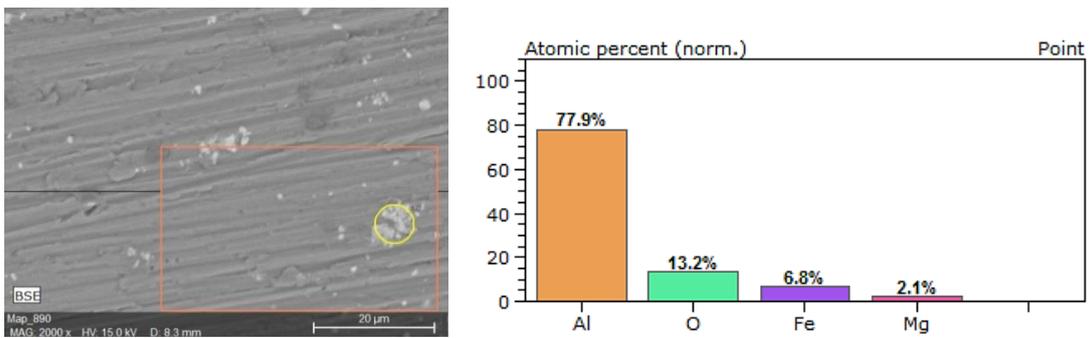
**Figura 5.13 – MEV e EDS da superfície o corpo de prova da liga de alumínio 5052 lixado antes do ensaio de imersão (a) e espectros de EDS para região com e sem pontos brancos, (b) e (c) respectivamente.**



(a)



(b)

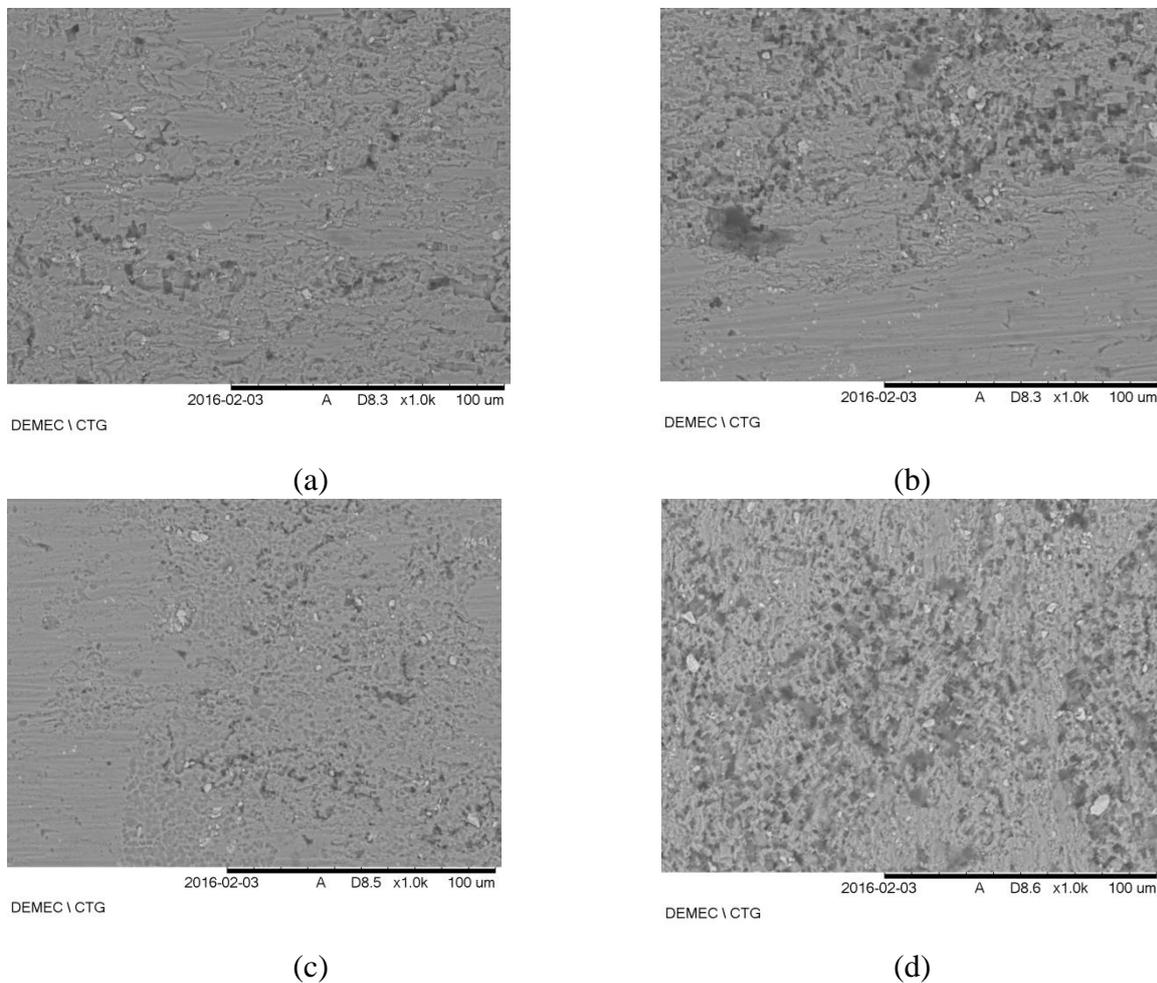


(c)

Na Figura 5.14 (a-d), são apresentadas imagens de MEV da liga de alumínio expostas aos meios contendo micro-organismos nas diferentes condições investigadas nesse trabalho. As imagens foram obtidas após decapagem dos corpos de provas expostos a 48 dias de imersão.

Nessas imagens, observa-se que houve uma diminuição no padrão de ranhuras nas superfícies, possivelmente justificada pela degradação causada pela corrosão do material. Observa-se ainda a formação de morfologia de corrosão localizada, uma vez que há a presença de regiões de escavações e regiões onde ainda é possível visualizar os riscos provenientes do processo de lixamento.

**Figura 5.14 - Imagens de MEV das superfícies da liga de alumínio 5052 após 48 dias de imersão submetidas à decapagem: (a) meio estéril (S1); (b) meio com BRS (S2); (c) meio com *Pseudomonas* spp. (S3) e (d) meio com consórcio (S4). Aumento de 1000x.**



Para o sistema estéril Figura 5.14 (a) a formação de corrosão localizada é atribuída à ação dos íons halogenetos, em especial os íons cloretos, que como é mencionado na literatura, tem a capacidade de romper a camada passiva localmente, criando uma pilha ativo-passiva. Nesse caso, uma pequena área anódica (região onde a camada de passivação foi rompida) estará em contato com grande área catódica (região onde a camada de passivação encontra-se intacta), havendo assim uma diferença de potencial estabelecida entre essas duas regiões. Sendo assim, a região de camada dissolvida apresentará o processo de corrosão no sentido interno do material, promovendo a formação de sulcos (corrosão alveolar) ou cavidades mais profundas (pites).

Os demais sistemas, contendo micro-organismos também tem o processo de corrosão associado à presença de íons halogenetos do meio. Contudo, além dessa ação, percebe-se diferença entre as superfícies do material em meio estéril quando comparado com o meio contendo micro-organismos, sugerindo que a ação microbiológica também teve influência nesse mecanismo de corrosão localizada.

No caso do sistema S2 (contendo BRS), observa-se que houve um aumento considerável da região atacada por corrosão localizada. Correlacionando os resultados de MEV para esse sistema (Figura 5.15 (b)) com os resultados de taxa de corrosão (Figura 5.2), mediante os valores mais baixos de taxa de corrosão para esse sistema, confirma-se que nesse meio o processo de corrosão localizada, caracterizado por perda de massa pouco significativa, foi o mais relevante na deterioração da liga de alumínio 5052 para essa condição investigada.

O sistema S3 mostra uma diminuição da área atacada localmente, quando comparada ao sistema S2. Os resultados de taxa de corrosão para o meio contendo *Pseudomonas* spp. (Figura 5.2) foram mais altos do que o sistema contendo BRS. Possivelmente, a adesão de EPS ao longo de toda a superfície, mesmo que forma heterogênea contribuiu para uma perda de massa mais acentuada nessa condição. A formação de corrosão localizada nesse sistema pode estar associada há ação dos cloretos, formação de células de concentração e ação de metabólitos ácidos, como EPS, que nos três casos podem favorecer a ruptura da camada passiva do metal.

Estas escavações se mostram mais intensas no sistema S4, sugerindo uma possível ação sinérgica entre os grupos microbianos presentes neste meio para o aumento do processo corrosivo.

Ezuber et al. (2008) estudando o comportamento da corrosão de ligas de AA1100 e AA5083 em água do mar, reportam que a forma e distribuição das cavidades em superfícies de liga de alumínio estão relacionados com a natureza eletroquímica das fases intermetálicas.

Abelle et al. (2003), observaram cavidades semelhantes na liga AA5083 em soluções de cloreto gaseificadas. Eles propuseram que estes poços são formados por um simples descolamento dos precipitados catódicos. As inclusões intermetálicas  $Al_3Fe$  contidos em ligas de alumínio, são catódica em relação à matriz de Al, proporcionando sítios para a redução do oxigênio durante o processo de corrosão. A reação catódica gera íons hidroxila, resultando em pH elevado em torno destes compostos intermetálicos, que se dissolvem e resultam em poços circulares em torno das inclusões.

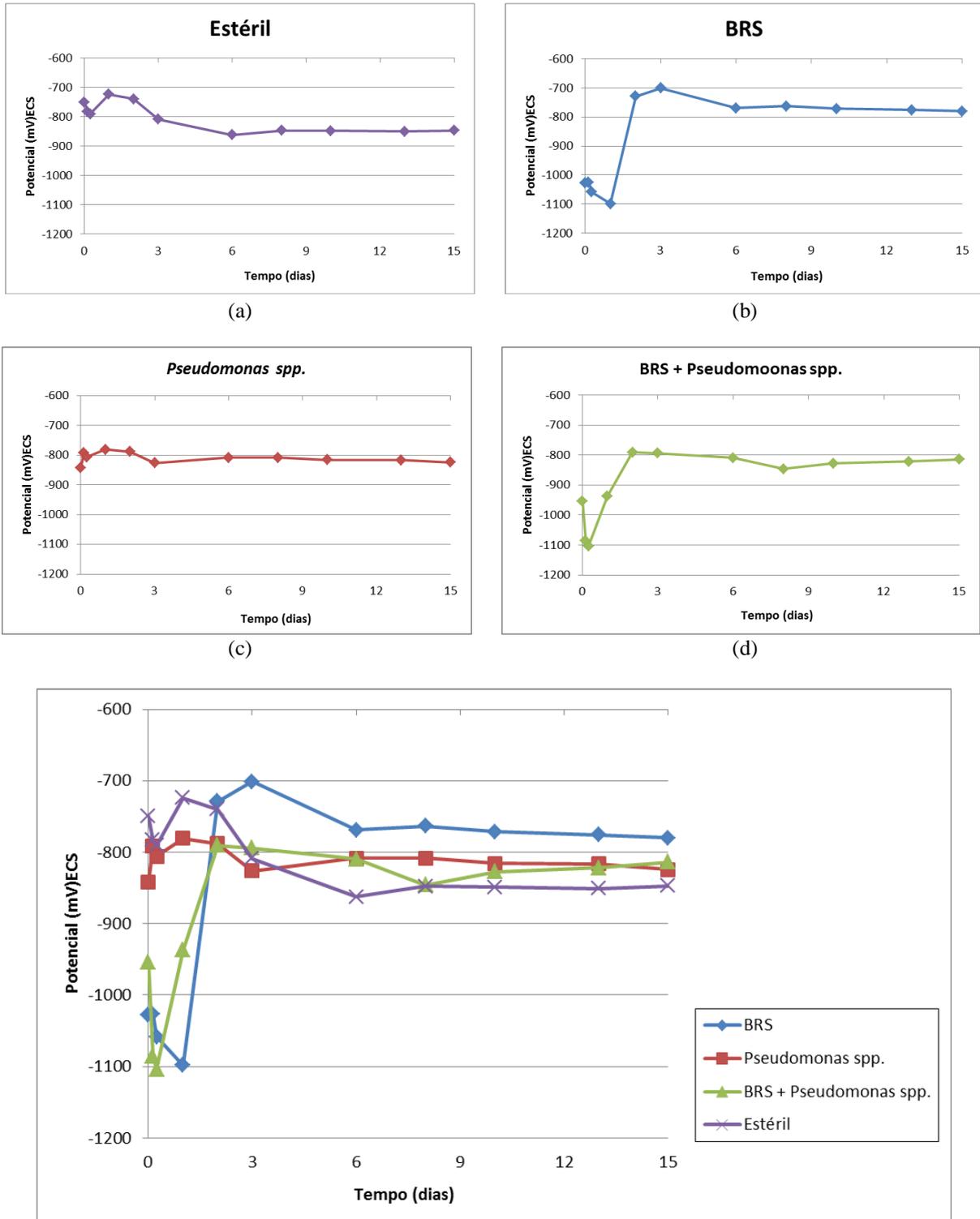
Reis (2005), relatou que um pH mais elevado dissolve seletivamente ferro no  $Al_3Fe$  e a superfície torna-se mais rica em Fe. Ele sugeriu que o ferro forma uma camada protetora de  $Fe_3O_4$  sobre as superfícies das partículas, o que inibe a dissolução de alumínio.

## **5.6 Ensaio eletroquímico de corrosão**

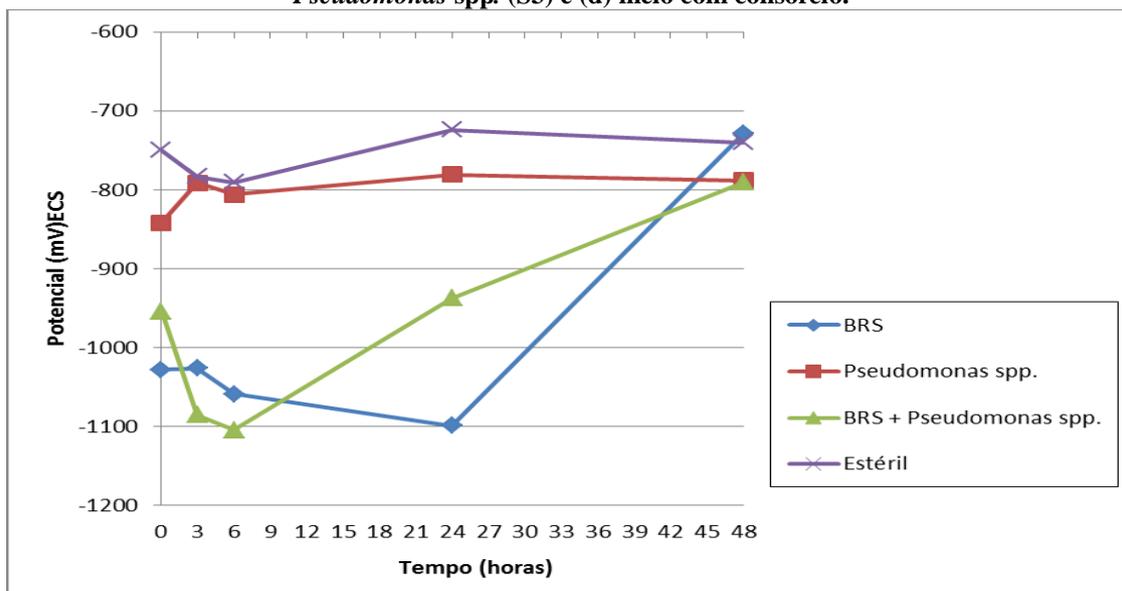
### **5.6.1 Potencial de circuito aberto-(CPA)**

A Figura 5.15 mostra os valores de potencial de circuito aberto obtidos após 15 dias de imersão nos diferentes meios. Na Figura 5.16 são apresentadas as curvas de potencial para os diferentes sistemas nas primeiras 48 horas.

**Figura 5.15 – Curvas de potencial de circuito aberto da liga Al(5052-H32) ao longo de 15 dias de imersão nos distintos meios estudados: (a) meio estéril (S1); (b) meio com BRS (S2); (c) meio com *Pseudomonas* spp. (S3) e (d) meio com consórcio.**



**Figura 5.16 – Curvas de potencial de circuito aberto da liga Al(5052-H32) nas primeiras 48 h de imersão nos distintos meios estudados: (a) meio estéril (S1); (b) meio com BRS (S2); (c) meio com *Pseudomonas* spp. (S3) e (d) meio com consórcio.**



Analisando-se a Figura 5.15 e 5.16, observa-se que valores de potenciais mais negativos foram obtidos para o sistema contendo BRS (S2) e o sistema em consórcio (S4), atribuindo-se maior agressividade a esses meios. Fica evidenciado através dos resultados de potencial de circuito aberto, que a presença de micro-organismos tem interferência direta no mecanismo de corrosão eletroquímica, visto que, diferenças significativas nos valores de potencial são observadas para os sistemas bióticos (S2, S3 e S4) quando comparados ao sistema abiótico (S1).

Na avaliação das primeiras 48h de ensaio (Figura 5.16), observa-se em maior detalhe, que os sistemas S1 (estéril) e S3 (*Pseudomonas* spp.) apresentaram potenciais mais elevados. Esses sistemas tiveram comportamento bastante próximo, não sendo percebidas mudanças bruscas de potencial ao longo de todo o período de ensaio. Em ambos os sistemas, observa-se uma tendência à estabilização nos valores de potencial, com tempos curtos de exposição aos meios corrosivos, sendo o  $E_{\text{corr}}$  (potencial de estabilização), alcançado para ambos os sistemas a partir de 3h de exposição. Contudo, vale ressaltar que mesmo o comportamento sendo semelhante, valores de potenciais mais negativos foram observados para o sistema contendo *Pseudomonas* spp. (S3) em relação ao sistema estéril (S1). Essa observação ratifica mais uma vez, que a presença de micro-organismos pode intensificar o processo corrosivo.

Ainda em relação às primeiras 48 horas de ensaio, pode ser observado que o sistema contendo apenas bactérias *Pseudomonas* spp. (S3) apresentou nesse período potenciais superiores, em relação aos sistemas contendo BRS (S2) e em consórcio (S3). Esse comportamento pode sugerir a obtenção de caráter protetivo para o biofilme formado por essas bactérias. Esse comportamento estaria associado a depósitos de EPS, que como citado na literatura (VIDELA, 2003), em algumas situações podem promover um efeito de barreira, chegando a contribuir com a inibição do processo corrosivo.

Nos sistemas S2 (BRS) e S4 (Consórcio), Figuras 5.15 (b, d), respectivamente, observa-se que, de início, o potencial de corrosão se mantém num valor mais elevado e, em pouco tempo, cai para valores mais negativos, ocorrendo em 24h para o sistema (S2) e nas primeiras 6h para os sistema (S4), o que pode ser melhor avaliado nas curvas apresentadas na Figura 5.16. Esta queda de potencial pode ser atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva. Nesses sistemas, a presença de BRS revelou escurecimento dos corpos de prova (Figura 5.11 (c1, e1)), e produtos de corrosão enegrecidos (Figura 5.11(c1)), comportamento atribuído à geração de sulfeto. A redução no valor de potencial pode ser associada à dissolução da camada passiva, pela ação de sulfeto biogênico via rota redutiva de sulfato a sulfeto pelas BRS, ou pela geração de próton, mediante a geração de metabólitos ácidos (VIDELA, 2003).

Em seguida, verifica-se que há um aumento (mais acentuado nos sistemas S2 e S4, que têm em comum a presença de BRS) e uma posterior diminuição do potencial para todos os sistemas. Esse aumento seguido pela diminuição do potencial pode estar associado a dois processos: a tendência à formação do filme e à sua dissolução (WOLYNEC, 2003).

Em alguns meios pode-se formar na superfície do metal uma película passiva ou pseudopassiva pelo mecanismo de precipitação. A formação dessa película pode ocorrer quase instantaneamente ou apenas passado um certo tempo após a imersão, ou seja, isso mostra que existe um tempo de incubação. Durante a precipitação o potencial de corrosão aumenta consideravelmente (WOLYNEC, 2003).

De acordo com Woly nec (2003), a maioria dos metais, principalmente dos que se passivam, apresentam uma película fina de óxido na sua superfície. Quando um metal passivável é imerso numa solução corrosiva, ocorre inicialmente a dissolução dessa

película. Esta etapa em geral é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão.

A etapa de dissolução se apresenta mais importante, aparentemente, após certo tempo de indução. Assim, o potencial não consegue estabilizar-se e diminui lentamente com o tempo de imersão até atingir a estabilização. Possíveis oscilações posteriores nas medições são comumente associadas a pites que acompanham a formação do filme provocando certa descontinuidade no mesmo (REIS, 2005).

Na Figura 5.15 (e), é possível observar que inicialmente os sistemas S2 e S4, que têm em comum a presença de BRS, apresentam comportamentos mais semelhantes, no entanto o sistema S2 atinge valores de potenciais mais elevados estabilizando-se em torno de  $-770\text{mV/SCE}$ , enquanto o sistema S4 estabiliza-se em torno de  $-810\text{ mV/SCE}$ .

Comparando-se o sistema em consórcio (S4), com os sistema com BRS (S2) e com *Pseudomonas* spp. (S3), observa-se claramente que o potencial do sistema S4 foi nos primeiros 3 dias de ensaio mais influenciado pela ação das BRS, o que é justificado por potenciais mais próximos e que se distanciam do potencial do sistema com *Pseudomonas* spp. de forma isolada. A partir do décimo dia as curvas dos sistemas S3 e S4, que têm em comum a presença de *Pseudomonas*, spp. praticamente se sobrepõem, sugerindo uma maior influência da atividade metabólica deste micro-organismo com o passar do tempo.

A análise eletroquímica de sistemas bióticos não é tão simples, e esta se torna ainda mais complexa mediante a geração de consórcios, onde efeitos sinérgicos entre os metabolismos do micro-organismos envolvidos pode ocorrer. (VIDELA, 2003)

Ao final de 15 dias o sistema S2 (BRS) apresenta o potencial mais elevado, seguido pelos sistemas S3 (*Pseudomonas* spp.) e S4 (consórcio), e pelo sistema S1, que desde o sexto dia esteve apresentando valores sempre mais baixos em relação aos demais sistemas, reforçando assim a influência dos micro-organismos na modificação da dupla camada elétrica estabelecida na iteração metal/meio e conseqüentemente no processo de corrosão da liga investigada.

A Tabela 5.2 abaixo apresenta os valores de potencial inicial e final para todos os sistemas, permitindo um melhor comparativo.

**Tabela 5.2 – Medidas de potencial inicial e final dos sistemas para o período de 15 dias de monitoramento.**

<b>Sistema</b>	<b>Potencial Inicial (mV/SCE)</b>	<b>Potencial Final (mV/SCE)</b>	<b><math>\Delta V</math> (mV/SCE)</b>
S1	-750	-847	-97
S2	-1028	-780	+248
S3	-842	-824	+18
S4	-954	-814	+140

A partir da análise da Figura 5.15 (e) e dos valores fornecidos pela Tabela 5.2, verifica-se que o sistema S2 ofereceu uma maior variação global do potencial, aumentando significativamente após 15 dias de imersão. Os sistemas S3 e S4 também aumentaram após o período de imersão, enquanto o sistema S1 (abiótico) foi o único que diminuiu.

No estudo de potencial de circuito aberto, o aumento de potencial é conhecido e reportado na literatura como “enobrecimento” (BHOLA et al, 2013). Em estudo com aço os autores observaram o aumento de valores de potencial para os sistemas bióticos quando comparados aos sistemas abióticos.

Resultado semelhante foi obtido nesse trabalho com o estudo da liga de alumínio 5052, sendo o efeito mais pronunciado para o sistema contendo apenas BRS (S2), onde se observou maior diferença de potencial em comparação ao meio estéril (S1). Houve uma diferença no sentido de potenciais positivos de aproximadamente 67 mV/ SCE, entre os sistemas (S3) e (S1). Esse comportamento de valores mais nobres de  $E_{\text{corr}}$  é associado ao processo de colonização microbiana, formação de biofilme e a deposição de sulfuretos do metal. A formação de compostos sulfetados pode gerar acoplamentos galvânicos, que se torna mais crítico em materiais passiváveis, favorecendo assim o processo de corrosão localizada (BHOLA et al, 2013).

Sancy et al. (2014) estudando a formação de biofilme na liga de alumínio 2024 encontrou valores relativamente constantes de potencial com valores de -0,61 V e -0,63 V ao longo de 14 dias de exposição para água do mar estéril inoculada com meio de *Bacillus subtilis* e com consórcio de *Bacillus subtilis* e *Bacillus circulans*, respectivamente. No meio estéril, obteve potencial relativamente constante até um

máximo de 7 dias de exposição, próximo -0,58 V. No entanto, após 14 dias de exposição observaram, uma mudança de  $E_{corr}$  da liga de alumínio para valores mais positivos, perto de -0,45 V. Isto poderia ser atribuído a uma diminuição da corrente anódica devido a um aumento da espessura da película de óxido de alumínio com o aumento do tempo de imersão.

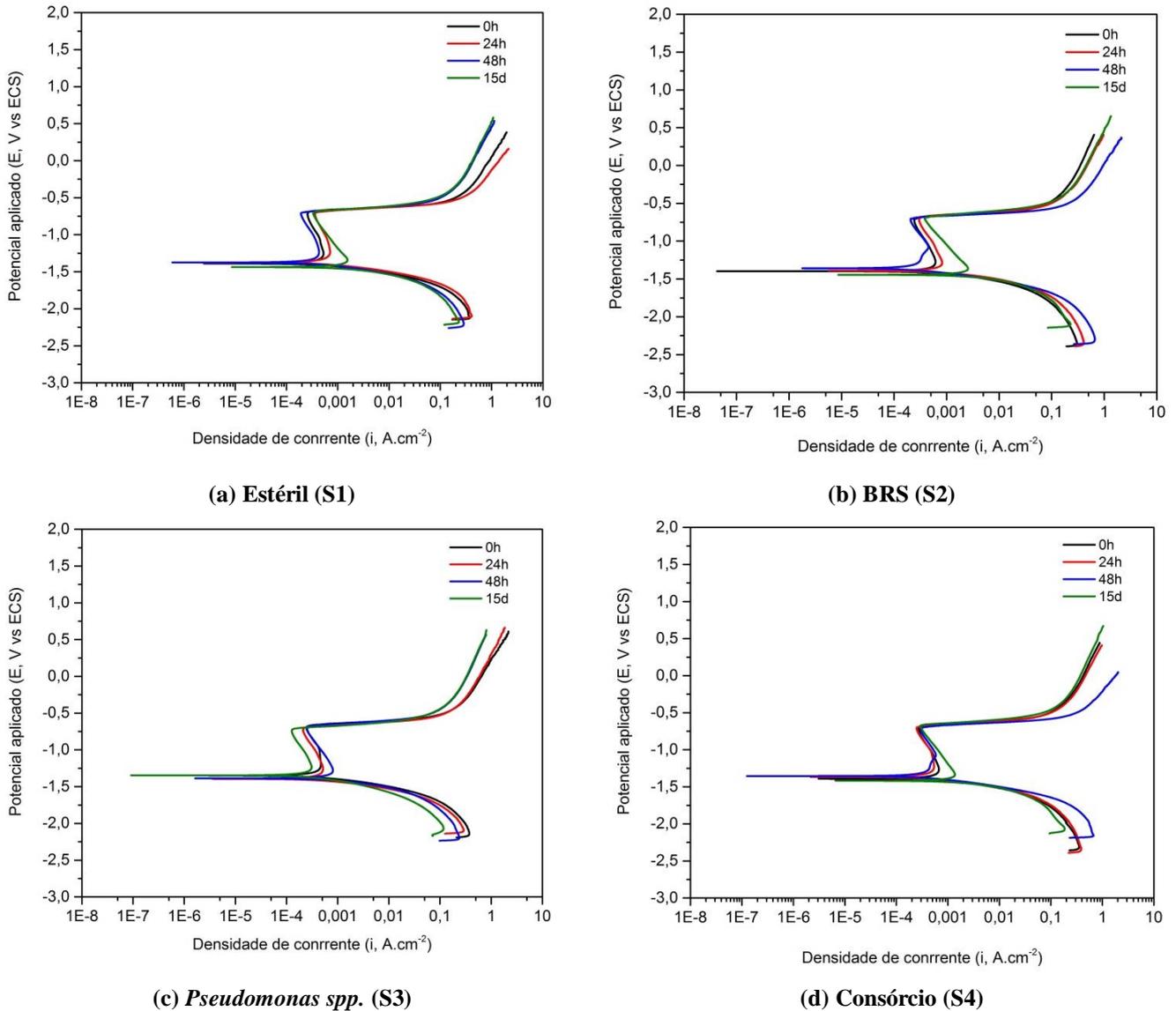
Ezuber et al. (2008) estudando o comportamento da corrosão de ligas de AA1100 e AA5083 em água do mar observou uma variação típica do potencial de corrosão com o tempo, obtendo resultados que mostram que o potencial de corrosão destas ligas diminuem rapidamente nos estágios iniciais para valores mais baixos e mais estáveis após as primeiras horas. Isto sugere que a corrosão de ligas de alumínio em imersão parece ser controlada por difusão de oxigênio através da camada de corrosão. A liga 1100 apresentou valores de potencial de corrosão mais nobres e estáveis do que a liga 5083.

Apesar de a literatura apresentar as bactérias *Pseudomonas* como principais micro-organismos envolvidos na CMI de alumínio e suas ligas (VIDELA, 2003), o estudo realizado nessa pesquisa evidenciou que as BRS tanto de forma isolada, quanto em consórcio com *Pseudomonas* spp., foram capazes de influenciar no processo de corrosão da liga de alumínio 5052. Os resultados de potencial de circuito aberto revelaram valores de potencial iniciais mais negativos para os meios contendo BRS (S2 e S4), sugerindo maior agressividade do meio para essas condições investigadas, o que foi confirmado por meio da análise de MEV, que apresentou maior intensificação da corrosão localizada para os sistemas contendo esse tipo de bactéria.

### 5.6.2 Curvas de polarização

Através da utilização da técnica de polarização é possível conhecer o comportamento eletroquímico de um metal num dado meio, ou seja, a sua tendência a permanecer ativo ou de se passivar, pela construção e análise de curvas de potencial versus a densidade de corrente. As curvas de polarização catódica e anódica para a liga de alumínio 5052 para os tempos de 0h, 24h, 48h e 15dias de imersão nos sistemas estudados são apresentadas na Figura 5.17.

**Figura 5.17 – Curvas de polarização obtidas para os sistemas estudados após 0h, 24h, 48h e 15dias de imersão.**



Observa-se que as curvas de polarização obtidas apresentam comportamento típico de materiais passiváveis (redução da corrente) e processo de transpassivação (associado ao processo de formação de pite).

Verifica-se que houve pouca variação de potencial de corrosão, ou seja, pouca interferência do biofilme no enobrecimento do material, o que pode estar associado a uma não homogeneidade de cobertura.

Nas curvas do sistema (S3) *Pseudomonas spp.* observa-se com 48horas uma redução na corrente anódica, que permanece até o tempo de 15 dias. Com 15 dias observa-se a tendência à passivação mais rápida, o que é evidenciado por meio de valores de

corrente de passivação mais baixas, sugerindo um caráter protetivo do filme neste tempo. Fato que pode estar associado ao efeito de barreira ocasionado pelos EPS, que aumentam a resistência à passagem de corrente. No sistema (S2) BRS houve um aumento da corrente anódica com 48 horas, que pode estar associado à formação e dissolução de filme passivo relativo à formação de metabólitos ácidos. Com 15 dias, há a redução da corrente anódica, esse comportamento sugere a formação de filmes protetivos mais uniformes, constituídos de sulfeto de alumínio.

Para o sistema em consórcio (S4) com 48 horas os maiores valores de densidade de corrente anódica foram observadas, comportamento idêntico foi observado para o sistema com BRS, nesse tempo as bactérias BRS já estariam contribuindo para a dissolução localizada do metal. Após 15 dias há uma redução, que conforme comparação aos sistemas isolados pode ser atribuída ao efeito de barreira proveniente dos EPS produzidos pelas bactérias *Pseudomonas* spp. e filme de sulfeto de alumínio pelas BRS. Contudo, deve ser ressaltado que a análise de sistemas bióticos, principalmente em consórcio, mediante análise eletroquímica é complexa, principalmente devido ao sinergismo que pode ser ocasionado pela associação de micro-organismos distintos.

De forma geral, quanto menor o valor da corrente de passivação, menor a taxa de corrosão do filme passivo e conseqüentemente maior o seu poder protetor. Normalmente verifica-se o deslocamento da curva para a direita como conseqüência de uma quebra da passividade, que pode estar associada ao aumento da concentração de cloreto. Isto representa uma passivação menos efetiva, e com valores de densidade corrente crescentes, que geralmente está associada a ataque localizado, correspondente ao processo de despassivação localizada ou transpassivação (SEDRICKS, 1979).

Assim como no ensaio de potencial de circuito aberto foi possível identificar a ação da ação microbiológica no processo de corrosão da liga de alumínio 5052. Mudanças pouco significativas foram observadas no valor de potencial de corrosão em função do tempo de exposição aos meios investigados. A presença de micro-organismos causou maior influência no valor de corrente anódica. Para todos os sistemas foi observada uma redução da corrente anódica com 15 dias de exposição, sugerindo que em períodos mais longos a presença de um biofilme mais uniforme pode promover um aumento na resistência à polarização do sistema.

## 5 CONCLUSÕES

A exposição da liga de alumínio 5052 ao meio água do mar com e sem micro-organismos apresentou forte tendência à corrosão localizada, sendo esse comportamento associada à elevada concentração de cloretos presente na água, que pode levar a dissolução da camada passiva;

Os três sistemas bióticos investigados (*BRS*, *Pseudomonas* spp. e Consórcio) mostraram que as ligas de alumínio estão sujeitas à ação microbiana, o que foi constatado por meio da quantificação de células sésseis presentes nos biofilmes aderidos à superfície do metal;

Os resultados de quantificação dos micro-organismos sésseis indicaram formação de biofilme em todos os sistemas bióticos estudados. Observaram-se valores de quantificação superiores de *BRS* e *Pseudomonas* spp. no sistema em consórcio, quando comparado com os sistemas contendo as respectivas bactérias isoladamente, indicando um sinergismo entre a ação metabólica desses micro-organismos;

Foi observado que as *BRS* apresentaram maior adesão sobre o substrato metálico, porém com comportamento de concentração celular decrescente, tanto no sistema isolado quanto de consórcio, o que pode estar associado à redução nutricional e produção de metabólitos tóxicos para esse grupo microbiano;

Para as bactérias *Pseudomonas* spp., foram atingidos valores de concentração na ordem de  $10^4$  (UFC/cm<sup>2</sup>), nos sistemas isolados e em consórcio. Essa concentração manteve-se constante ao longo de 48 dias de exposição, sugerindo uma estabilidade e resistência do biofilme formado, o que pode ser atribuído à formação de EPS, os quais conferem uma maior aderência ao biofilme;

Maiores valores de taxa de corrosão foram encontrados para o sistema contendo apenas *Pseudomonas* spp., sendo ao longo de 48 dias, a corrosividade classificada em ordem decrescente de intensidade como severa, alta e moderada. O sistema contendo *BRS* isoladamente apresentou corrosividade moderada para o tempo de 48 dias. O sistema estéril indicou corrosividade alta e moderada ao longo do tempo de ensaio. A ação conjunta dos micro-organismos no consórcio revelou uma corrosividade moderada para o tempo de 12 dias, baixa para 24 dias e alta para 48 dias, verificando-se que não houve uma tendência definida de aumento ou decréscimo da taxa de corrosão neste sistema.

Valores de taxa de corrosão inferior observados para os sistemas com BRS (isolada e em consórcio) podem estar associados a mecanismos preferenciais de corrosão localizada, com perda de massa pouco significativa, geralmente atribuído a esse grupo microbiano;

A análise de MEV dos biofilmes formados no sistema contendo BRS e *Pseudomonas* spp. em consórcio mostrou a presença de aderência microbiana e material exopolimérico. Foi possível identificar bactérias isoladas e agregadas ao EPS. Os biofilmes não apresentaram uma distribuição uniforme ao longo da superfície. Células no formato de bacilos foram observadas, assim como células em estágio de divisão celular;

A análise de EDS associada ao mapeamento de Raio-X confirmou a presença de espécies microbianas e de material polimérico extracelular aderido à superfície metálica, associado ao elevado teor de carbono quantificado nessas regiões específicas;

A análise de inspeção visual e por microscopia ótica confirmou uma ação de deterioração mais acentuada para os meios bióticos quando comparado às condições estéreis. Os sistemas contendo BRS (isolada ou em consórcio) apresentaram enegrecimento da amostra, sendo este atribuído a formação de compostos sulfetados, gerados pelo metabolismo desse grupo microbiano. Para o sistema contendo *Pseudomonas* spp. isoladas e em consórcio identificou-se a presença de depósitos, que podem estar associados à formação de EPS. Tanto no sistema abiótico, quanto nos sistemas bióticos observaram-se áreas de deterioração localizada do material. Nessas regiões, foi possível identificar formação de pites em todos os sistemas;

Os resultados de EDS para a liga de alumínio 5052 mostraram a presença de precipitados de segunda fase contendo ferro, que podem contribuir para o processo de corrosão da liga, por meio da formação pilha de ação local, associada à presença heterogeneidades microestruturais, levando à corrosão por dissolução de intermetálicos;

A análise de MEV das superfícies após remoção dos biofilmes revelou forte influência dos micro-organismos no processo de corrosão localizada. Superfícies mais atacadas por pite foram observadas, respectivamente para os sistemas contendo BRS e *Pseudomonas* spp., BRS isolada e *Pseudomonas* spp. isoladas, quando comparados ao sistema estéril;

A corrosão por pite observada no sistema estéril pode ser atribuída a ação dos íons halogenetos; enquanto para os sistemas contendo micro-organismos, além do ataque por cloreto, atribui-se esse tipo de corrosão, à formação de células de concentração iônica diferencial e areação diferencial, bem como à liberação de metabólitos ácidos que promovem ataque por acidificação localizada;

Os resultados de potencial de circuito aberto mostraram valores de potencial iniciais mais negativos para os meios contendo BRS (isolada e em consórcio), sugerindo maior agressividade do meio para essas condições investigadas, o que foi confirmado por meio da análise de MEV, que indicou maior intensificação de ataque localizado para os sistemas contendo esse tipo de bactéria;

O sistema contendo *Pseudomonas* spp. apresentou valores de potencial mais estáveis, já nos primeiros tempos de teste (24h), o que se prolonga ao longo de todo o ensaio (15 dias). Esse resultado é coerente com a estabilidade apresentada na quantificação deste grupo microbiano, que apresentou uma adaptabilidade mais rápida ao substrato sólido e as condições do meio, favorecendo à formação de biofilme;

Os resultados de polarização linear evidenciou a tendência à ocorrência de corrosão por pite para todos os sistemas investigados, o que foi observado por meio de uma redução seguida de aumento da densidade de corrente anódica;

Mudanças significativas no valor de densidade de corrente anódica foram observadas para os sistemas contendo micro-organismos isolados e em consórcio. Redução no valor de densidade de corrente anódica para tempos mais longos (15 dias) indica que a ação microbiana pode promover um aumento na resistência à polarização do material, associada à formação de efeito por barreira ocasionada pela presença de biofilmes.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Esse é o primeiro trabalho desenvolvido pelo grupo, na área biocorrosão em ligas de alumínio, pretende-se avançar e solidificar o tema, visto o interesse acentuado do alumínio e suas ligas em diversos setores industriais sujeitos à corrosão microbiologicamente induzida. Como motivação para trabalhos futuros sugere-se:

- Investigar a cinética de formação de biofilmes em ligas de alumínio por meio da associação de ensaios eletroquímicos e técnicas microscópicas;
- Estudar o efeito dos micro-organismos investigados nesse trabalho em diferentes ligas de alumínio;
- Avaliar o mecanismo de formação de corrosão localizada causado pela ação de cloretos e ação biogênica;
- Investigar a influência da rugosidade no processo de adesão microbiana em ligas de alumínio;
- Avaliar o efeito de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade de cepas microbianas na adesão a substratos metálicos;
- Desenvolver revestimentos nanoestruturados sobre ligas de alumínio que apresentem efeito antibiocorrosão.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL - **Associação Brasileira do Alumínio**. Disponível em: <[www.revistaaluminio.com.br/abal/](http://www.revistaaluminio.com.br/abal/)> Acesso em 06 de junho de 2016.

ABELLE A, BETHENCOURT M, BOTANA F, CANO M, MARCOS M. Influence of the cathodic intermetallics distribution on the reproducibility of the electrochemical measurements on AA5083 alloy in NaCl solutions. **Corros Science** v. 45, p.161–80, 2003.

AHAMAD, Z. (Ed). **Aluminium Alloys: New Trends in Fabrication and Applications**. Published by InTech, 359 p., 2012.

APHA – AWWA – WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18 th ed. Washington, D. C.: **American Public Health Association** , 1992.

ASM. HANDBOOK, Vol 13 A, **ASM international** p. 210 – 213, 2003.

BARD, A.J. **Electrochemical methods. Fundamental and applications**, John Wiley & Sons, 2002.

BARTON, L.L. Sulphate-reducing bacteria. **Biotechnology Handbooks**. Series Editors: Tony Atkinson and Roger f. Sherwood. Plenum Press, New York and London. V.8, p.333, 1995.

BEECH, I. B.; Corrosion of technical materials in the presence of biofilms – current understanding and state-of-the art methods of study. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 53, p. 177-183, 2004.

BEECH, I. B.; SUNNER, J. Biocorrosion: Towards understanding interactions between biofilms and metals. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 15, p. 181–186, 2004.

BEECH, I.B., SUNNER, J.A., HIRAOKA, K. Microbe-surface interactions in biofouling and biocorrosion processes. **International Microbiology**, v.8, p.157-168, 2005.

BHOLA S. M., ALABBAS F. M., BHOLA R., SPEAR J. R., MISHRA B., OLSON D. L., KAKPOVIA A. E. Neem extract as an inhibitor for biocorrosion influenced by

sulfate reducing bacteria: A preliminary investigation, **Engineering Failure Analysis**, 2013.

BLINC, D. **Biofilms**. Disponível em <<http://xnet.rrc.mb.ca/davidb/biofilms.htm>>. Acesso em: 29 jan. 2008.

BOGAN, B. W.; LAMB, B. M.; HUSMILLO, G.; LOWE, K.; PATEREK, R. J.; KILBANE II, J. J. Development of an environmentally benign microbial inhibitor to control internal pipeline corrosion. **Gas Technology Institute**, Final Report, 2004.

BORENSTEIN, S. W. **Microbiologically influenced corrosion handbook**. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 1994.

CALLISTER, Jr., WILLIAM, D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro, LTC, 2008

CASTANEDA H.; BENETTON X. D. SRB-Biofilm Influence in Active Corrosion Sites Formed at the Steel-Electrolyte Interface When Exposed to Artificial Seawater Conditions. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1169-1183, 2008.

CASTRO, H. F.; WILLIAMS, N. H.; OGRAM, A. Phylogeny of sulfate-reducing bacteria. **FEMS Microbiology Ecology**, v.31, p.1-9, 2000.

CHAN, K.Y., XU, L.C., FANG, H.H.P. Anaerobic Electrochemical Corrosion of Mild Steel in the Presence of Extracellular Polymeric Substances Produced by a Culture Enriched in Sulfate-Reducing Bacteria. **Environmental Science Technology**, v. 36, n.8, p.1720-1727, 2002.

CHARACKLIS, W.G., MARSHALL, K.C. **Biofilms**. John Wiley & Sons. New York, p.796p, 1990.

CHRISTENSEN B. E.; CHARACKLIS W. G. **Biofilms**. New York: John Wiley & Sons, p. 93-130, 1990.

CODARO, E. N. **Estudo da corrosão em ligas de alumínio utilizadas na indústria aeronáutica**. UNESP, 2006.

CORRÊA, O. L. S. **Petróleo: noções sobre exploração, perfuração, produção e**

**microbiologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 90p., 2003.

COSTERTON, Microbial Biofilms. **Annual Review of Microbiology**, v. 49, p.711-745, 1995.

CRAVO, W. B. J. **Estudo do efeito de diferentes parâmetros na formação de biofilmes e no processo de biocorrosão**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2004.

DAVIS, J. R. **Corrosion of Aluminum and Aluminum alloys**. Metals Park, 1999.

DE NOBREGA, C. A., CHANG, H.K.; BRAGA, A. C. O.; FERREIRA J.; OLIVIA, A.; PEDE, M. A. Z. Avaliação preliminar da corrosividade de solo com o emprego da resistividade elétrica em uma planta industrial elétrica utilizada para armazenamento de derivados de petróleo. **Geociências-UNESP**, São Paulo, p. 83-93, 2003.

EDWARDS, K.J.; HU, B.; HAWERS, R.J.; BANFIELD, J.F. A new look at microbial leaching patterns on sulfide minerals. **FEMS Microbiology Ecology**, n.34, p.197-206, 2001.

ENNING D., GARRELF S J., Corrosion of iron by sulfate-reducing bacteria: new views of an old problem, *Appl. Environ. Microbiol*, v.80, p 1226–1236, 2014.

EZUBER, H., EL-HOUD, A., EL-SHAWESH, F. A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater. **Materials and Design**, v. 29, p.801–805, 2008.

FANG, H. H., XU, L. C., & CHAN, K. Y. Effect of toxic metals and chemicals on biofilm and biocorrosion. **Water Research**, 36, 4709-4716, 2002.

FREITAS V. R., SAND S. T. A V., SIMONETTI A. B. Formação in vitro de biofilme por *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus* na superfície de canetas odontológicas de alta rotação. **Revista de odontologia da UNESP**, P. 193-200, 2010.

FURTADO, P. **Pintura Anticorrosiva dos Metais**. Livros Técnicos e Científicos – LTC, Rio de Janeiro – RJ, 2010.

GALVÃO, M. M. **Efeito do potencial de proteção catódica na corrosão microbiologicamente induzida**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio

de Janeiro – UFRJ, 2008.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização. Livros Técnicos e Científicos.** Editora S.A., Rio de Janeiro, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão.** Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 4a ed. Rio de Janeiro, Ed. Rio de Janeiro, 2011.

GIACOBONEA, A.F. F.; RODRIGUEZA, S.A.; BURKART, A.L.; PIZARROB, R.A. Microbiological induced corrosion of AA 6061 nuclear alloy in highly diluted media by *Bacillus cereus* RE 10. **International Biodeterioration & Biodegradation.** v.65, p.1161-1168, 2011.

GONÇALVES, N. J. **Potencialidade do Tratamento por Choque com Biocidas na Remoção e/ou Formação de Biofilmes.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, p.145, 2002.

HAMILTON, W. A. Sulphate-reducing bacteria and anaerobic corrosion. **Annual Review of Microbiology**, v. 39, p. 195-217, 1985.

HORAN, N. J., ECCLES, C. R. Purification and characterization of extracellular polysaccharide from activated sludges. **Water Research**, v.20, p.1427-1432, 1986.

IGNATIADIS, I., AMALHAY, M. Experimental study of corrosion of two stainless steels during the oxidative bacterial dissolution of pyrite using mass loss and electrochemical techniques. **International Journal of mineral processing**, v.62, p.199-215, 2001.

INFOMET, **Metais e ligas.** Disponível em: <<http://www.infomet.com.br/site/metais-e-ligas-conteudo-ler.php>> acesso em 05 junho de 2016.

JAVAHERDASHTI, R. A review of some characteristics of MIC caused by sulfate-reducing bacteria: past, present and future. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v.46, n.3, p. 173-180, 1999.

JEFFERSON KK. What drives bacteria to produce a biofilm **FEMS Microbiol Lett.** N.236, p.163-73, 2004.

JUZELIUNAS, E.; RAMANAUSKAS, R.; LUGAUSKAS, A.; LEINARTAS, K.; SAMULEVICIEM, M.; SUDAVICIUS, A.; JUSKENAS, R. Microbially influenced corrosion of zinc and aluminum – two years of *Aspergillus niger*. **Corrosion Scienc.** v.49, n.11, p. 4098-4112, 2007.

KELLY, D.P. and WOOD, A.P. Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v. 50, p. 511-516, 2000.

KIM, S. J.; JANG, S.K.; HAN, M.S.; PARK, J. C.; JEONG, J. Y.; CHONG S. O. Mechanical and electrochemical characteristics in sea water of 5052-O aluminum alloy for ship. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China.** v.23, p.636–641, 2013.

LEU,J.Y., MCGOVERNTRAA,C.P., PORTER,A.J.R., HARRIS,W.J., HAMILTON W.A. Identification and phylogenetic analysis of thermophilic sulfate-reducing bacteria in oil field samples by 16S rDNA gene cloning and sequencing. **Anaerobe**, v. 4 p. 165-174, 1998.

LEWANDOWSKI, Z.; STOODLEY, P. Flow induced vibrations, drag force, and pressure drop in conduits covered with biofilms. **Water Science and Technology**, v. 32, n. 8, p. 19-26, 1995.

LITTLE, B.J., LEE, J.S. Causative organisms and possible mechanisms. In: Revie, R.W. (Ed.), *Microbiologically Influenced Corrosion*, Wiley Series in Corrosion. Wiley-Interscience, **Hoboken**, NJ, p. 49. Chap. 2, 2007.

LITTLE, B.; STAEHLE, R.; DAVIS, R. Fungal influenced corrosion of posttensioned cables. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 47, p. 71-77, 2001.

LIU T.; DONG L.; LIU T.; YIN Y. Investigations on reducing microbiologically-influenced corrosion of aluminum by using super-hydrophobic surfaces. **Electrochimica Acta.** v.55, p.5281–5285, 2010.

LUTTERBACH, M. T. S., DE FRANÇA, F. P. Biofilm formation on brass coupons exposed to cooling water. **Brasilian Journal of Chemical Engineering**, n.14, p.81-87,

1997.

MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M.; DUNLAP, P.V.; CLARK, D.P. **Microbiologia de Brock**. 12. ed., Porto Alegre: Artmed, 2010. 1160 p.

MARAGONI, P. R. D. **Caracterização de biofilmes formados em superfícies metálicas e biocorrosão**. Dissertação de Mestrado – UFRJ, 2010.

MARCUS, P.; OUDAR, J.; Corrosion mechanisms in theory and practice. **Series Corrosion Technology**, v.8. Marcel Dekker, Inc. New York, 641 p, 1995.

MAREK, M.I. **Fundamentals of Corrosion: Introduction**, ASM Handbook, 4<sup>a</sup> ed.: Corrosion, v. 13, 1992.

MATIAS, P.M.; PEREIRA, I.A.C.; SOARES, C.M.; CARRONDO, M.A. Sulphate respiration from hydrogen in *Desulfovibrio* bacteria: a structural biology overview. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, v.89, p. 292-329, 2005.

MOREIRA, M. F. **Ligas de alumínio conformadas**. Disponível em: <http://www.dalmolim.com.br/educacao/materiais/bibliomat/aluminioconf.pdf>> acesso em 10 de maio de 2016.

Norma ASTM G1-03 – **Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens**, 2003.

Norma NACE Standard RP0775 – **Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations**-2005.

NUNES, L. D.,; LOBO, A. C. **Pintura industrial na proteção anticorrosiva**. Rio de Janeiro: Interciencia: Petrobrás, 2007

OLIVEIRA, S. H. **Estudo da utilização da xantana e hipoclorito de sódio como estratégia para controle da biocorrosão**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade federal de Pernambuco, 118f, 2010.

ORDOÑEZ, O. I. P., **Evaluación de la corrosión por picado de un acero inoxidable AISI-SAE 630 endurecido por precipitación en agua de mar sintética mediante técnicas electroquímicas**, 2007.

PADILHA, A. F.; AMBROZIO F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus, 2004.

PEDERSEN, A.; KJELLEBERG, S; HERMANSSON, M. A screening method for bacterial corrosion of metals. **Journal of Microbiological Methods**, v. 8, p.191-198, 1988.

PENNA, M. O.; BAPTISTA, W.; BRITO, R. F.; SILVA, E. D.; NASCIMENTO, J. R.; COUTINHO, C. M. L. M. Sistema dinâmico para avaliação de técnicas de monitoração e controle da CIM. **Boletim Técnico da Petrobrás**, v.45, n.1, p.26-33, 2002.

PÉREZ, E. J.; SIERRA, R. C.; GONZALEZ, I.; VIVES, F. R. Influence of *Desulfovibrio* sp. biofilm on SAE 1018 carbon steel corrosion in synthetic marine médium. **Corrosion Science**, n.49, p.3580-3597, 2007.

PIMENTA, G.S. O que é corrosão - Uma abordagem geral. Disponível em: <<http://www.abraco.org.br/corros10.htm>>. Acesso em 15 de outubro de 2002.

POORQASEMI, E.; ABOOTALEBI, O.; PEIKARI, M. e HAQDAR, F. Investigating Accuracy of the Tafel Extrapolation Method in HCl solutions. **Corrosion Science**, v.51, p.1043–1054, 2009.

POSTGATE, J. R. **The Sulphate-Reducing Bacteria**. Cambridge, England: University Press, 1984.

QUEIROZ, G. A. **Efeito da Microbiota de Solos da Região de SUAPE na Corrosão de Aço Carbono API 5LX60**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, 2011.

RAMANATHAN, L.V., “**Corrosão e seu Controle**”, Ed. Hemus, 1a Ed., São Paulo-SP, 2004.

REIS, F. M. **Investigação do tratamento com moléculas auto-organizáveis ara substituição da cromatização da liga AA5052 H32 no preparo da superfície prévio a pintura**. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, 2005.

RILEY A.M., WELLS D.B. Initiation events for pitting corrosion of stainless steel AEA. **Industrial Technology**, pag. 1307-1313, Harwell Laboratory, UKAEA, Didcot,

UK, 2007.

ROSALES, B. M.; IANNUZZI, M. Aluminium AA2024 T351 aeronautical alloy Part 1. Microbial influenced corrosion analysis. **Materials Science and Engineering**, v.472, p.15–25, 2008.

SANCY, M.; ABARZÚA, A.; AZÓCAR, M. I.; BLAMEY J. M., BOEHMWALD F.; GÓMEZ G.; VEJAR N.; PÁEZ M. Biofilm formation on aluminum alloy 2024: A laboratory study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.737, p.212–217, 2014.

SAND, W.; GEHRKE, T. Microbially influenced corrosion of steel in Aqueous Environments. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v.2, n.2-4, 2003.

SCOTTO, V. **Microbial and biochemical factors affecting the corrosion behaviour of stainless steels in seawater**. A working party report on marine corrosion of stainless steels: chlorination and microbial effects. n 10, Institute of Materials London, p. 21-33, 1993.

SILVA, A.G.S. **Estudo do comportamento eletroquímico do Nióbio sob carregamento e descarregamento de hidrogênio**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba 2005.

SODRÉ, C.J.S. **Estudo do efeito microbiano sobre a corrosão do aço-carbono 1020 em meio marinho anaeróbio**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 79 p.,1996.

STAROSVETSKY, D.; ARMON, R.; YAHALOM, J.; STAROSVETSKY, J. Pitting corrosion of carbon steel caused by iron bacteria. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.47, p.79-87, 2001.

STEINENBERG, R. E.; HOLDEN, P.A. Macromolecular composition of unsaturated *Pseudomonas aeruginosa* biofilms with time and carbon source. **Biofilms**, v.1, p. 37-47, 2004.

TORRES, E.S.; de FRANÇA, F.P. Kinetics of biofilm formation as a function of dissolved oxygen concentration on AISI-1020 carbon steel coupons. **Corrosion Reviews**, v.20, n.1-2, p.115-128, 2002.

VARGEL, C. **Corrosion of Aluminum**. Elsevier, 656 P., 2004.

VERA CRUZ R.P., NISHIKATA A.C.; Impedance monitoring of pitting corrosion of stainless steel under a wet-dry cyclic condition in chloride-containing environment, **Department of Metallurgical Engineerind**, Tokyo Institute of Technology, pag: 1397-1495, Okayama, Meguro-Ku, Tokyo, Japan, 2007.

VERMELHO A.B. **Nutrição e crescimento das células procarióticas**. In: Vermelho AB, Bastos MCF, Sa MHB. Bacteriologia geral. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan;. p. 123-83, 2007.

VIANA, M.G. **Avaliação de produtos naturais sobre biofilmes formados em sistemas dinâmicos**. 2009. 72f. Dissertação (Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

VIDELA H.A.; HERRERA L.K. Studies in Surface Science and Catalysis V.151, C.7 **Biocorrosion**, 2004.

VIDELA, H. A. **Biocorrosão, biofouling e biodeterioração de materiais**. 1a. ed. São-Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda, 148p, 2003.

VIDELA, H. A. **Corrosão microbiológica, Biotecnologia**. 4. São Paulo Edgard Blucher, 1981.

VIDELA, H. A.; HERRERA, L. K. Microbiologically influenced corrosion: looking to the future. **International Microbiology**, v.8, p.169-180, 2005.

VIDELA, H.A.; **Fundamentals of Electrochemistry**. In: Manual of Biocorrosion. CRC Lewis Publishers, Boca Raton, FL. p.75., 1996.

VIEIRA, D. M.; DE FRANÇA, F. P. **Corrosion Review**, v.26, 2008.

WANG, P. LU, Z.; ZHANG D. Slippery liquid-infused porous surfaces fabricated on aluminum as a barrier to corrosion induced by sulfate reducing bacteria. **Corrosion**

**Science**, v. 93, p.159–166, 2015.

WARSCHEID, T. H., BRAAMS, J. Biodeterioration of stone: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v.46, p.343-368, 2000.

WARSCHEID, T.H.; BRAAMS, J. Biodeterioration of stone: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.46, p.343-368, 2000.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp-Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

Wu, T.I., Wu, J.K. Effect of sulfate ions on corrosion inhibition of AA 7075 aluminum alloy in sodium chloride solutions. **Corrosion** n-51, p.185-190, 1995.

YOUSAFI M.; ALI, I.; ARIF, M. A.; MUSTAFA, G. M.; AHMADA S.; AFZALB, N.; GHOURIA I. M. Effects of microbiologically influenced corrosion by *Bacillus Megaterium* bacteria on the mechanical properties of Al-Cu Alloy. **Materials Today: Proceedings** v.2 p.5669 – 5673, 2015.

ZUO, R. **Biofilms: strategies for metal corrosion inhibition employing microorganisms**. **Appl Microbial Biotechnol**, v.76, 2007.