UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

EDKARLLA SOUSA DANTAS DE OLIVEIRA

ESTUDO DA INFLUÊNCIA MICROBIANA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO API 5L X80 EXPOSTO À ÁGUA PRODUZIDA

RECIFE

2017

EDKARLLA SOUSA DANTAS DE OLIVEIRA

ESTUDO DA INFLUÊNCIA MICROBIANA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO API 5L X80 EXPOSTO À ÁGUA PRODUZIDA

Tese submetida ao Program de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação
Linha de pesquisa: Biocorrosão

Orientador: Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho.
Orientadora: Profª. Drª. Maria Alice Gomes de Andrade Lima.

RECIFE

2017

Catalogação na fonte

Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

O48e Oliveira, Edkarlla Sousa Dantas de.

Estudo da influência microbiana na resistência à corrosão e propriedades mecânicas do aço api 5l x80 exposto à água produzida / Edkarlla Sousa Dantas de Oliveira - 2017.

158folhas; Ils. e Tabs.

Orientadores: Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga filho e Profª Drª

Maria Alice Gomes de Andrade Lima.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2017.

Inclui Referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Água produzida. 3. Aço API 5L X80. 4. Corrosão microbiologicamente induzida. 5. Propriedades mecânicas.

I. Urtiga filho, Severino Leopoldino e Lima, Maria Alice Gomes de Andrade (Orientadores). II. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.) BCTG/2017 - 304

EDKARLLA SOUSA DANTAS DE OLIVEIRA

ESTUDO DA INFLUÊNCIA MICROBIANA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO API 5L X80 EXPOSTO À ÁGUA PRODUZIDA

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação

Linha de pesquisa: Biocorrosão

Aprovado em: 25/07/2017

BANCA EXAMINADORA:

_____

Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

_____

Profª. Drª. Maria Alice Gomes De Andrade Lima (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

_____

Prof. Dr. Oscar Olímpio De Araújo Filho (1º Examinador interno)
Universidade Federal de Pernambuco

_____

Prof. Drª. Nadège Sophie Bouchonneau Da Silva (2º Examinador interno)
Universidade Federal de Pernambuco

_____

Profª. Drª. Magda Rosângela Santos Vieira (1º Examinador externo)
Universidade Federal de Pernambuco

_____

Profª. Drª. Ivanilda Ramos De Melo (2º Examinador interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho a meus pais Edson e Maria do Carmo, a minha irmã Edgleyse, a meu esposo Elenildo Júnior e a minha avó "*in memorian*" Maria Alice Dantas (mãe Alice). Porque minha família é uma bênção de Deus!

AGRADECIMENTOS

Gratidão é a palavra que define a conclusão da minha Tese de Doutorado. O quanto cresci nestes últimos quatro anos enquanto desenvolvia este trabalho. Quantas bênçãos foram derramadas sobre mim, quantos aprendizados, quantas batalhas vencidas! E tudo isso devo principalmente a Deus que é o meu guia, senhor da minha vida.

A meus pais que serão sempre minha fonte de inspiração. Meu pai que no roçado deu o seu suor, chovendo ou fazendo sol, para que eu e minha irmã pudéssemos estudar. Minha mãe com sua sabedoria divina me incentivava a prosseguir e jamais desistir. À minha irmã Edgleyse que tem uma garra enorme, me ensina com sua fé a ser mais forte todos os dias. A meu esposo Júnior que tem um coração tão maravilhoso e bondoso, seu apoio e incentivo me ajudaram a chegar até aqui. À minha avó (*in memoriam*) mãe Alice, quem me fez crescer tanto em seus últimos dias de vida, mesmo sem me dizer nada. Saudades sentiremos sempre!

Aos meus orientadores prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho e profa. Dra. Maria Alice Gomes de Andrade Lima por acreditarem e confiarem em mim. Obrigada professores por todo apoio condecido a mim nessa longa caminhada.

Às amigas-parceiras Roseana, Pulkra e Ivanilda pela amizade e lealdade de sempre! Aos amigos Suseanne, Diana e Diogo pela amizade, alegrias compartilhadas e dizer que foi muito bom conhecer vocês. Às amigas Sara e Edivânia pelos conselhos e apoio nas dúvidas experimentais. Às amigas Aline, Elayne, Érika Temóteo, Kairy, Keliane, Larissa Valgueiro, Mayara, Monique e Tereza pela amizade verdadeira e companheirismo de sempre! Aos amigos Janaína, Ivaldo, Rubens, Walter, Diniz, Rubem Diêgo, Alesson e Wolney pela amizade e colaboração durante o desenvolvimento experimental. Aos amigos Magda e Maxime pela amizade, apoio nas discussões experimentais e conselhos.

Ao prof. Dr. Ricardo Sanguinetti por ceder todo o material utilizado na confecção dos corpos de prova sem esperar nada em troca. O senhor é um ser humano de luz própria que irradia quem está ao seu lado, um exemplo a ser seguido.

Ao Programa de Recursos Humanos da Petrobras (PRH-203) pelo apoio financeiro no desenvolvimento desta tese. À Petrobras, unidade Carmópolis-SE, representada pelo Jairo Maynard, por nos ceder à água produzida utilizada neste estudo.

À Finep, Capes, CNPq, FACEPE e ANP pela parceria e apoio.

RESUMO

O interesse na utilização dos aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) na indústria petrolífera deve-se a inserção de elementos de liga na composição química, que propicia o aumento da resistência mecânica e a boa tenacidade evitando prejuízos econômicos através do aumento da produção de petróleo. Esta produção, geralmente, é acompanhada por certo volume de água, que resulta da quantidade de água presente no poço produtor. Em muitos casos há a necessidade de inserção de água (doce ou salgada) para a recuperação de poços de baixa produtividade, sendo gerados grandes volumes de água produzida. A água produzida contém uma variedade de compostos químicos que atuam no processo de corrosão eletroquímica, além de diversas espécies de micro-organismos que causam a corrosão microbiologicamente induzida (CMI). Estes micro-organismos alteram as reações na interface metal/solução através da produção de metabólitos corrosivos associados à formação gradativa do biofilme sobre as superfícies metálicas. O presente trabalho teve como objetivo investigar a ação microbiológica na resistência à corrosão e nas propriedades mecânicas do aço API 5L X80 exposto à água produzida em condições estáticas. Análises físico-químicas e microbiológicas foram realizadas na água produzida, e quantificados os micro-organismos sésseis presentes no biofilme. Análises microscópicas de espectroscopia de dirpersão de energia (EDS) e difração de raio X (DRX) foram utilizadas para avaliar os filmes e os produtos de corrosão. A avaliação do processo corrosivo foi realizada através de ensaios de perda de massa, taxa de corrosão e por técnicas eletroquímicas. O comportamento mecânico do aço foi avaliado por meio de ensaios de dureza e tração. A quantificação microbiológica séssil evidenciou a adesão dos micro-organismos na superfície do aço proveniente da água produzida. As análises por EDS foram confirmadas pelos resultados de DRX indicando como principais produtos de corrosão os compostos $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, FeOOH, Fe_3O_4, FeS_2 e $FeCl_3$ típicos do aço exposto à água produzida não esterilizada. As taxas de corrosão dos corpos de prova do sistema de água produzida esterilizada foram de baixa corrosividade, enquanto os corpos de prova do sistema de água produzida não esterilizada foram de moderada corrosividade. Os ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica evidenciaram uma maior agressividade para o sistema de água produzida não esterilizada, o qual foi associado à geração de metabólitos ácidos pelos micro-organismos possivelmente promoveram a ruptura do biofilme. Estes resultados foram confirmados pelo ajuste do circuito equivalente. A dureza dos corpos de prova após a exposição aos sistemas de água produzida não foi alterada em comparação aos corpos de prova sem exposição aos

sistemas. Os ensaios de tração evidenciaram que os micro-organismos reduziram a resistência e a ductilidade dos corpos de prova de aço.

Palavras-chave: Água produzida. Aço API 5L X80. Corrosão microbiologicamente induzida. Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The interest in the use of high-strength low-alloy steels (ARBL) in the petroleum industry is due to the insertion of alloying elements in the chemical composition, which favors the increase of the mechanical resistance and the good tenacity avoiding economic losses through the increase of the production of oil. This production is usually accompanied by a certain volume of water, which results from the amount of water present in the producing well. In many cases there is a need to insert water (freshwater or seawater) for the recovery of low productivity wells, generating large volumes of water produced. The produced water contains a variety of chemical compounds that act in the process of electrochemical corrosion, as well as several species of microorganisms that cause microbiologically induced corrosion (MIC). These microorganisms alter the reactions at the metal/solution interface through the production of corrosive metabolites associated with the gradual formation of the biofilm on the metallic surfaces. The present work had as objective to investigate the microbiological action in the resistance to the corrosion and in the mechanical properties of the API 5L X80 steel exposed to the produced water in static conditions. Physical-chemical and microbiological analyzes were performed on the produced water, and sessile microorganisms present in the biofilm were quantified. Microscopic analyzes of energy dispersion spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) were used to evaluate films and corrosion products. The evaluation of the corrosive process was carried out through weight loss, corrosion rate and electrochemical techniques. The mechanical behavior of the steel was evaluated by hardness and tensile tests. The microbiological quantification of sessile evidenced the adhesion of the microorganisms on the surface of the steel coming from the produced water. The EDS analysis was confirmed by XRD results indicating as main corrosion products the compounds $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, FeOOH, Fe_3O_4, FeS_2 and $FeCl_3$ typical of steel exposed to non sterile produced water. The corrosion rates of the specimens of the sterilized water system were low corrosivity, while the specimens of the non sterile produced water system were moderate corrosivity. The electrochemical tests of electrochemical impedance spectroscopy evidenced a greater aggressiveness for the non sterilized produced water system, which was associated to the generation of acid metabolites by the microorganisms possibly promoted biofilm rupture. These results were confirmed by the equivalent circuit setting. The hardness of the specimens after exposure to the produced water systems was not altered in comparison to the specimens without exposure to the systems. The

tensile tests demonstrated that the microorganisms reduced the strength and ductility of steel specimens.

Keywords: API 5L X80 steel. Mechanical properties. Microbiologically induced corrosion. Produced water.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1	Processo de recuperação de petróleo por injeção de água	19
Figura 2.2	Evolução temporal do biofilme	30
Figura 2.3	Formação do biofilme em uma superfície rugosa	31
Figura 2.4	Imagens de diferentes espécies de ferrobactérias	36
Figura 2.5	Mecanismo de formação do pite de corrosão pelas BRS e bactérias oxidantes do ferro (BOF)	37
Figura 2.6	Mecanismo da corrosão pela *Desulfovibrio* sp	38
Figura 2.7	Camadas de produtos de corrosão em tubulação de água potável	41
Figura 2.8	Estrutura esquemática dos produtos de corrosão encontrados em tubulação de ferro que transportam água	42
Figura 2.9	Principais constituintes da textura da superfície	43
Figura 2.10	Linha central	44
Figura 2.11	Determinação de Ra e Rq	46
Figura 2.12	Gráfico representativo da topografia de superfície influenciando na curva de distribuição de amplitude	47
Figura 2.13	Influencia da variação da topografia de superfície na forma e a altura da curva de distribuição de amplitude	48
Figura 2.14	Variações nas formas de pite	49
Figura 2.15	Imagem 3D do pite após imersão do aço X80 em NaCl a 3,5% por 30 minutos	49
Figura 2.16	Esquema representativo do ensaio de potencial de circuito aberto	57
Figura 2.17	Curvas de polarização anódica (ia) e catódica (ic)	59
Figura 2.18	Curvas de polarização anódica (ia) e catódica (ic) num diagrama monologarítmico	60
Figura 2.19	Esquema representativo do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica	61
Figura 2.20	Defasagem entre as ondas senoidais de potencial e corrente no tempo	62
Figura 2.21	Diagrama de *Nyquist*	64
Figura 2.22	Diagrama de *Bode*	65
Figura 3.1	Corte longitudinal da tubulação de aço API 5L X80	72
Figura 3.2	Chapa de aço API 5L X80 após corte longitudinal	72
Figura 3.3	Corpo de prova embutido a quente	74
Figura 3.4	Filtração da água produzida em algodão hidrófilo	74
Figura 3.5	Filtração da água produzida em membrana filtrante	75
Figura 3.6	Célula eletroquímica	76
Figura 3.7	Corpo de prova para ensaio da perda de massa e taxa de corrosão	80
Figura 3.8	Esquema ilustrativo do referencial utilizado para análise topográfica	82
Figura 3.9	Corpo de prova para ensaios eletroquímicos	83
Figura 3.10	Corpo de prova para ensaio eletroquímico após o embutimento	83
Figura 3.11	Célula eletroquímica	84
Figura 3.12	Corpo de prova para ensaio de tração	86
Figura 4.1	Micrografia do corpo de prova de aço API 5L X80 com magnificação de 3000x	87
Figura 4.2	Em (a) micrografia do corpo de prova de aço API 5L X80 com aumento de 100x e (b) gráfico tamanho de grão versus porcentagem referente ao tamanho de grão	87
Figura 4.3	Micro-organismos sésseis quantificados pelas técnicas Unidade Formadora de Colônia (UFC) e Número Mais Provável (NMP)	90
Figura 4.4	Macrografias do filme e biofilme formados na superfície do corpo de prova de aço API 5L X80. Sistemas (a) e (b) água produzida esterilizada, (c) e (d) água produzida não esterilizada. Ampliação de 7x (a) e (c), 100x (b) e (d)	93

Figura 4.5 Micrografias do filme e biofilme formados nos corpos de prova de aço API 5L X80 após 15 dias de exposição aos sistemas de água produzida esterilizada ((a) 19.100x e (b) 44.700x) e água produzida não esterilizada ((c) 8.530x e (d) 25.900x) 94

Figura 4.6 Micrografia e análise por EDS do corpo de prova de aço API 5L X80 jateado..... 96

Figura 4.7 Micrografias e análises por EDS dos produtos de corrosão formados após 360 dias de exposição à água produzida esterilizada. (a), (b) e (c) são áreas diferentes do mesmo corpo de prova..... 97

Figura 4.8 Micrografias e análises por EDS dos produtos de corrosão formados após 360 dias de exposição à água produzida não esterilizada. (a), (b) e (c) são áreas diferentes do mesmo corpo de prova..... 98

Figura 4.9 Análise por DRX dos produtos de corrosão formados na superfície dos corpos de prova expostos aos sistemas de (a) água produzida esterilizada e (b) água produzida não esterilizada..... 99

Figura 4.10 Perda de massa dos corpos de prova de aço API 5L X80..... 102

Figura 4.11 Taxa de corrosão, por perda de massa dos corpos de prova de aço API 5L X80..... 102

Figura 4.12 Micrografias dos corpos de prova após a remoção dos filmes e biofilmes expostos às águas produzidas esterilizada (a, a_1, a_2, a_3) e não esterilizada (b, b_1, b_2, b_3) 105

Figura 4.13 Micrografias dos corpos de prova após a remoção dos filmes e biofilmes expostos às águas produzidas esterilizada (a, a_1, a_2) e não esterilizada (b, b_1, b_2) 106

Figura 4.14 Topografias 3D dos corpos de prova de aço API 5L X80. Sistemas de água produzida esterilizada ((a) controle, (a_1) após exposição com filme e (a_2) sem filme) e água produzida não esterilizada ((b) controle, (b_1) após exposição com biofilme e (b_2) sem biofilme) 108

Figura 4.15 Pite formado no corpo de prova de aço API 5L X80 após 45 dias de exposição à água produzida não esterilizada. Em (a) análise 2D, (b) perfil do pite, (c) topografia 3D e (d) secção transversal do pite em 3D 112

Figura 4.16 Variação do potencial de circuito aberto nos sistemas NaCl 3,5%, água produzida esterilizada e água produzida não esterilizada..... 113

Figura 4.17 Curvas de polarização do aço API 5L X80 exposto aos sistemas NaCl 3,5%, água produzida esterilizada e água produzida não esterilizada 114

Figura 4.18 Resultados da EIE para o aço API 5L X80 em NaCl 3,5%. Em (a) Gráfico de *Nyquist*, (b) *Bode* fase e (c) *Bode* módulo |Z|..... 117

Figura 4.19 Resultados da EIE para o aço API 5L X80 no sistema de água produzida esterilizada. Em (a) Gráfico de *Nyquist*, (b) *Bode* fase e (c) *Bode* módulo |Z|..... 118

Figura 4.20 Resultados da EIE para o aço API 5L X80 no sistema de água produzida não esterilizada. Em (a) Gráfico de Nyquist, (b) Bode fase e (c) Bode módulo |Z|..... 119

Figura 4.21 Modelo de circuito eletroquímico equivalente..... 123

Figura 4.22 Medidas da dureza dos corpos de prova de aço API 5L X80..... 128

Figura 4.23 Microestrutura do corpo de prova de aço API 5L X80 após 10 dias de exposição à água produzida não esterilizada (aumento 500x) 128

Figura 4.24 Curva tensão-deformação dos corpos de prova de aço API 5L X80 nos períodos sem exposição (controle) e após 360 dias de exposição às águas produzidas esterilizada e não esterilizada..... 129

Figura 4.25 Fractografia do corpo de prova de aço API 5L X80 controle..... 131

Figura 4.26 Fractografia do corpo de prova de aço API 5L X80 exposto à água produzida esterilizada por 360 dias..... 132

Figura 4.27 Fractografia do corpo de prova de aço API 5L X80 exposto à água produzida não esterilizada por 360 dias..... 132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química percentual do aço API 5L X80 73
Tabela 2 - Grupos de micro-organismos planctônicos avaliados na água produzida não esterilizada.. 76
Tabela 3 – Tempo de decapagem dos corpos de prova de aço API 5L X80 na curva de decapagem... 81
Tabela 4 - Classificação da corrosividade 82
Tabela 5 - Análises físico-químicas da água produzida não esterilizada 88
Tabela 6 - Micro-organismos planctônicos na água produzida 90
Tabela 7 - Análise da rugosidade da superfície dos corpos de prova de aço API 5L X80 110
Tabela 8 - Dados extraídos das curvas de polarização 115
Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos ajustados das medidas de EIE para o sistema NaCl 3,5% 124
Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos ajustados das medidas de EIE para o sistema de água produzida esterilizada 125
Tabela 11 - Parâmetros eletroquímicos ajustados das medidas de EIE para o sistema de água produzida não esterilizada 125
Tabela 12 - Média dos resultados obtidos nos ensaios de tração 130

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15
1.1 OBJETIVOS 17
1.1.1 Objetivo geral 17
1.1.2 Objetivos específicos 17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 18
2.1 ÁGUA PRODUZIDA 18
2.1.1 Definição e tratamentos 18
2.1.2 Características físico-químicas da água produzida 20
2.2 CORROSÃO 25
2.2.1 Definição 25
2.2.2 Pilha de ação local 25
2.2.3 Pilha de concentração 26
2.2.4 Corrosão microbiologicamente induzida (CMI) 26
2.3 PRODUTOS DE CORROSÃO 40
2.4 RUGOSIDADE 43
2.4.1 Rugosidade e corrosão por pites 49
2.5 AÇO CARBONO API 5L X80 51
2.5.1 Efeitos dos elementos nas ligas 52
2.5.2 Influência da biocorrosão nas propriedades mecânicas dos aços 52
2.6 ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO 55
2.6.1 Taxa de corrosão por perda de massa 55
2.6.2 Ensaios eletroquímicos 56
2.6.3 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia confocal a laser 67
2.6.4 Análise dos produtos de corrosão por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e difração de raio x (DRX) 69
2.7 ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS 70
2.7.1 Dureza 70
2.7.2 Ensaio de tração 70
3 METODOLOGIA 72
3.1 MATERIAL 72
3.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA 73
3.3 CARACTERIZAÇÃO METALOGRÁFICA 73
3.4 FLUIDO DE PROCESSO 74
3.5 SISTEMAS ESTÁTICOS 76

3.6 ENSAIOS MICROBIOLÓGICOS 77
3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES, BIOFILMES E PRODUTOS DE CORROSÃO 79
3.7.1 Análises dos filmes e biofilmes por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) 79
3.7.2 Análise dos produtos de corrosão por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispesão de energia (MEV/EDS) 79
3.7.3 Análise dos produtos de corrosão por difração de raio X (DRX) 79
3.8 ENSAIOS DE CORROSÃO 80
3.8.1 Perda de massa e taxa de corrosão 80
3.8.2 Avaliação da morfologia da corrosão 82
3.8.3 Análise topográfica e de rugosidade das superfícies 82
3.9 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS 83
3.10 ENSAIOS MECÂNICOS 85
3.10.1 Ensaio de dureza Vickers 85
3.10.2 Ensaios de tração 85
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 87
4.1 ANÁLISE METALOGRÁFICA 87
4.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA PRODUZIDA 88
4.3 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS 89
4.4 ANÁLISES DO FILME e biofilme 93
4.5 ANÁLISES DOS PRODUTOS DE CORROSÃO 96
4.6 PERDA DE MASSA, TAXA DE CORROSÃO E MORFOLOGIA DA CORROSÃO 101
4.7 TOPOGRAFIA E RUGOSIDADE DAS SUPERFÍCIES 107
4.8 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS 113
4.8.1 Resultados do Potencial de Circuito Aberto (E_{CA}) 113
4.8.2 Curvas de polarização 114
4.8.3 Medidas de impedância eletroquímica 116
4.9 ENSAIOS MECÂNICOS 127
4.9.1 Ensaio de dureza Vickers 127
4.9.2 Ensaios de tração 129
5 CONCLUSÃO 134
TRABALHOS FUTUROS 137
REFERÊNCIAS 138

1 INTRODUÇÃO

A geração de água produzida no processo de extração de óleo é consequência da inundação dos poços por grande quantidade de água (KAUR et al., 2009). De composição complexa e altamente variável, a água produzida apresenta além de água, minerais dissolvidos, hidrocarbonetos, ácidos orgânicos, sólidos e gases dissolvidos, micro-organismos, produtos de corrosão e óleo (SILVA et al., 2013; ARAÚJO et al., 2013).

Durante o processo de extração de petróleo grande quantidade de água é gerada, por exemplo, em poços bastante explorados a água produzida corresponde cerca de 95 % do total da mistura de óleo/água. Alguns problemas surgem com isto, pois é difícil armazenar grandes quantidades de água produzida, além de que a presença de água favorece o aumento da população microbiana entre elas micro-organismos propulsores à corrosão microbiologicamente induzida (KAUR et al., 2009).

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) são frequentemente encontradas em unidades de produção de petróleo, causando acidificação dos reservatórios devido à produção biogênica de H_2S, acarretando a corrosão de dutos e equipamentos (VIDELA E HERRERA QUINTERO, 2007; DE SOUSA et al., 2010; VAN DER KRAAN et al., 2012). O controle da produção de sulfeto de hidrogênio durante o metabolismo dos micro-organismos anaeróbios é um dos maiores problemas enfrentados pela indústria do petróleo (KAUR et al., 2009). Quando as BRS estão associadas a bactérias facultativas ou anaeróbias esse problema pode ser agravado comprometendo a segurança operacional, o meio ambiente e saúde ocupacional, além da integridade dos materiais metálicos (ALBUQUERQUE et al., 2014). Segundo Almeida e colaboradores (2014) o acúmulo de água produzida no fundo de tanques de armazenamento de petróleo pode induzir a corrosão principalmente por BRS e bactérias precipitantes do ferro.

Embora as BRS seja o grupo mais investigado, outros grupos de micro-organismos são responsáveis por causar biodegradação grave em tanques e dutos na indústria do petróleo como bactérias precipitantes do ferro, bactérias produtoras de ácidos, bactérias oxidantes do enxofre, bactérias produtoras de exopolissacarídeos (EPS), *Pseudomonas*, *Bacillus spp.*, *Archaea*, bactérias fermentadoras, bactérias metanogênicas e os fungos (RODRIGUES et al., 2013; ALBUQUERQUE et al., 2014).

Nos diversos setores da indústria de óleo e gás, setores tais como dutos, linhas, tubulações, tanques e reservatórios são atacados pelos micro-organismos (ALBUQUERQUE et al., 2014). Cerca de 20% do custo total da corrosão na indústria petrolífera está relacionada à ação dos micro-organismos, principalmente devido à presença de bactérias redutoras de sulfato, bactérias oxidantes do ferro e mangânes, e bactérias redutoras do ferro e CO_2 (ALABBAS et al., 2013c; BHOLA et al., 2014). O efeito dos micro-organismos na corrosão de tubulações e gasodutos utilizados na indústria petrolífera tem sido bastante estudado (CORD-RUWISCH et al., 1987; MIRANDA et al., 2006; CETIN E AKSU, 2009; ALABBAS et al., 2013a; ALABBAS et al., 2013b; ALABBAS et al., 2013c; DALL'AGNOL et al., 2014; SOWARDS et al., 2014; WU et al., 2014a; WU et al., 2015a; WU et al., 2016; XU et al., 2016a; LIU et al., 2017).

Devido aos fatos citados, os aços e ligas que compõem os sistemas que ficam em contato direto com os óleos e gases da indústria petrolífera devem apresentar alta qualidade, garantindo uma vida útil mais prolongada. Para assegurar uma maior longevidade dos tubos faz-se necessária uma maior ação anticorrosiva, associada a boas propriedades mecânicas do metal. Neste âmbito, os aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) estão sendo bastante empregados devido as suas excelentes características e propriedades mecânicas (FERNANDES, 2011). O desenvolvimento desses aços para as tubulações que transportam óleo e gás possibilita benefícios econômicos por meio do aumento da pressão (JIN et al., 2010). Entretanto, a presença de micro-organismos compromete muitas vezes a resistência mecânica destas tubulações. Segundo Wu e colaboradores (2015b) a adesão de bactérias redutoras de sulfato na superfície dos aços pode alterar o comportamento mecânico do aço reduzindo a ductilidade do mesmo. Fenômenos como a fragilização por hidrogênio, a dissolução anódica e a corrosão por pites ocasionadas pelo metabolismo microbiano podem ser responsáveis pela alteração na resistência mecânica do aço.

A investigação dos comportamentos biocorrosivos e mecânicos são de grande interesse para a indústria, pois esses processos estão diretamente correlacionados. A proposta em questão visa contemplar este objetivo através da utilização de água produzida, no qual será avaliada a ação dos micro-organismos associado ao comportamento mecânico do aço API 5L X80.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Investigar a influência microbiológica na resistência à corrosão e na estabilidade do comportamento mecânico do aço API 5L X80 quando exposto ao meio de água produzida gerada na produção de petróleo.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar por análises químicas e metalográficas os corpos de prova de aço API 5L X80;
- Quantificar os parâmetros físico-químicos da água produzida não esterilizada;
- Quantificar os principais grupos de micro-organismos planctônicos presentes na água produzida e micro-organismos sésseis nos corpos de prova de aço API 5L X80 através das técnicas de Número Mais Provável (NMP) e Unidade Formadora de Colônia (UFC) nos tempos de 15, 30, 45, 60, 120, 240 e 360 dias;
- Analisar os filmes e biofilmes formados na superfície dos corpos de prova de aço API 5L X80 por Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Analisar as superfícies dos corpos de prova de aço API 5L X80 e produtos de corrosão por MEV/Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) e Difração de Raio-X (DRX);
- Avaliar as perdas de massa e taxas de corrosão dos corpos de prova de aço API 5L X80 nos tempos de 15, 30, 45, 60, 120, 240 e 360 dias;
- Avaliar a morfologia do processo de corrosão após a remoção do filme e do biofilme na superfície dos corpos de prova de aço API 5L X80 por MEV e microscopia confocal a laser;
- Analisar o processo corrosivo do aço API 5L X80 utilizando técnicas eletroquímicas de Potencial de Circuito Aberto (E_{CA}), Curvas de Polarização e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) em meio de NaCl a 3,5% e água produzida (esterilizada e não esterilizada);
- Avaliar o comportamento mecânico dos corpos de prova de aço API 5L X80 antes e após a exposição à água produzida esterilizada e não esterilizada, através de ensaios de dureza e tração;
- Relacionar o efeito da biocorrosão com as propriedades mecânicas estudadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

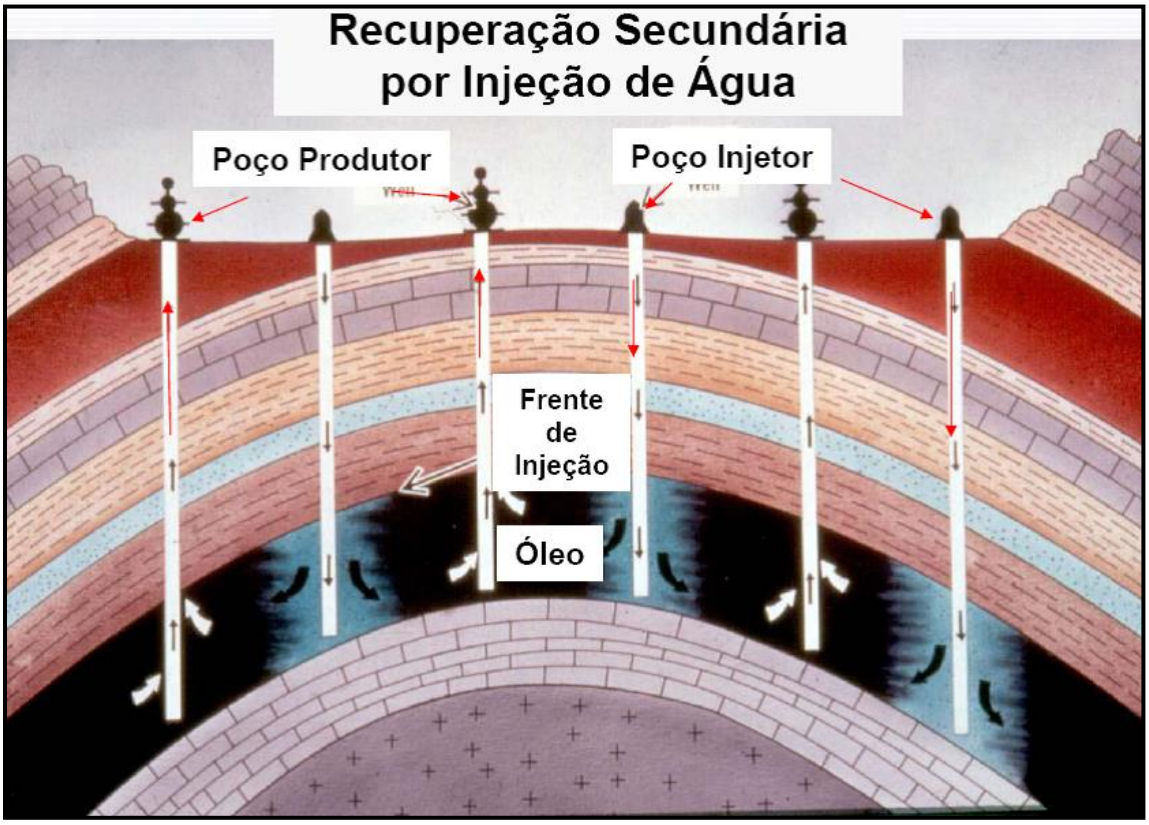
2.1 ÁGUA PRODUZIDA

2.1.1 Definição e tratamentos

A água produzida também é chamada de água de processo, água de produção, água de formação, salmoura ou água salgada (CONAMA nº 393, 2007; CLARCK E VEIL, 2009). A geração de água produzida ocorre durante a produção de petróleo e gás a partir de poços *onshore* (terrestres) e *offshore* (marítimos). Nos reservatórios geológicos formados por rochas porosas sedimentares, entre camadas de rochas impermeáveis no interior da crosta terrestre, a água de formação (água do mar ou doce) fica aprisionada juntamente com o petróleo e gás natural por milhares de anos. Ao explorar este reservatório, o fluido ejetado do poço pode conter água de formação, óleo, gás natural e/ou gases líquidos (NEFF et al., 2011). De acordo com Ekins e colaboradores (2005) o termo "água produzida" descreve uma mistura de água (formação e injetada) e petróleo, que são descarregados no mar ou reinjetados (água proveniente do poço que foi submetida a um tratamento, mas que ainda contém pequenas quantidades de óleo).

No início da exploração de um poço de petróleo, há grande produção de óleo e pouca de água (CLARCK E VEIL, 2009). À medida que os poços são explorados há necessidade de grande disponibilidade de água, oriundas do mar ou de aqüíferos para manutenção da pressão nos poços, visando aumentar a taxa de recuperação do petróleo (recuperação secundária) (Figura 2.1) (KAUR et al., 2009; NEFF et al., 2011; ZAPATA-PEÑASCO et al., 2013). Já com o envelhecimento do poço, a produção de petróleo diminui e aumenta a geração de água produzida (CLARCK E VEIL, 2009).

Figura 2.1 - Processo de recuperação de petróleo por injeção de água.



Fonte: http://engeprojnews.blogspot.com.br/2013/10/tipos-de-recuperacao-de-petroleo-eor.html.

Essa água injetada na maioria das vezes contém produtos químicos, que são recuperados juntamente com petróleo e gás (NEFF et al., 2011). Alguns problemas como a biodegradação do petróleo, a acidificação dos reservatórios e a biocorrosão podem ser evitados através da qualidade e manutenção dos padrões de água produzida injetados nos poços (ZAPATA-PEÑASCO et al., 2013).

De acordo com Tellez e colaboradores (2002) a água produzida é o resíduo de maior volume gerado pela indústria de petróleo e gás. Este resíduo de água é gerado durante as fases de produção, recuperação e transporte de petróleo bruto sendo um problema para a indústria petrolífera, pois nos poços em estágio final de produção de óleo há uma maior necessidade de injeção de água e consequentemente maior volume de água produzida será gerado (LI et al., 2005). Nestes casos, a quantidade de água produzida associada ao óleo pode variar entre 50% e até quase 100% em volume (THOMAS, 2001; LU et al., 2009). Neff e colaboradores (2011) afirmaram que em poços quase esgotados cerca de 98% é de água produzida e 2% é de óleo.

Tendo em vista o volume de água produzida ser alto, a indústria petrolífera pode realizar tratamentos na água para remover o óleo e em seguida descartá-la nos oceanos ou reinjetar nos poços com ou sem tratamento adicional. No Brasil, em 2013, cerca de 123 milhões de m^3 de água de produção foram lançados no mar, enquanto foram produzidos 107 milhões de m^3 de óleo (GOMES, 2014).

O teor de óleos e graxas é um parâmetro importante para o descarte no mar da água produzida em plataformas marítimas de petróleo e gás. O teste analítico de óleos e graxas consiste na medição de um conjunto de componentes químicos orgânicos (CLARCK E VEIL, 2009). No Brasil, o descarte de água produzida é regido pela Resolução CONAMA nº 393, de 08 de agosto de 2007. Esta Resolução estabelece a concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

Há vários tipos de tecnologias que são usadas para tratar a água produzida, tais como: tratamento por calor, filtração, flutuação de gás, separação química e tratamentos biológicos (cloração e/ou uso de outros biocidas). Diferentes métodos podem ser utilizados para remover os compostos químicos como: hidrocarbonetos dissolvidos (adsorção, volatilização, oxidação, radiação ultravioleta, irradiação e precipitação); sólidos suspensos como cascalhos, areia e argila (filtração, coagulação e separação por gravidade); sólidos dissolvidos como o sal, metais pesados e íons que causam dureza (troca iônica, precipitação, evaporação e destilação) (AL-HALEEM et al., 2010). É requerida alta qualidade após o tratamento, evitando danos na formação geológica dos reservatórios explorados (ZAPATA-PEÑASCO et al., 2013).

A reinjeção da água produzida nos poços é um método bastante realizado e tem como finalidade evitar o acúmulo deste resíduo no meio ambiente, devido aos constituintes da mesma (petróleo bruto, sólidos em suspensão, alta concentração salina, entre outros) ocasionar poluição e danos ambientais em fontes de água e solo. Além de que, evita problemas de abastecimento durante as operações de recuperação secundária (LI et al., 2005; DE SOUSA et al., 2010; ZAPATA-PEÑASCO et al., 2013).

2.1.2 Características físico-químicas da água produzida

A água produzida é um fluido que apresenta grande variabilidade de constituintes. Dependendo da região explorada, a composição físico-química da água produzida pode variar, sendo necessária a avaliação da mesma antes de haver o descarte no meio ambiente. Alguns fatores são importantes na determinação das características físicas e químicas da água produzida como (NEFF et al., 2011):

- idade geológica do reservatório;
- profundidade;
- formação geológica de hidrocarbonetos;
- composição química das fases de óleo e gás;
- produtos químicos acrescentados à produção.

A água produzida é constituída por sais, gotículas de óleos dispersos, compostos orgânicos dissolvidos, sólidos suspensos e dissolvidos, ânions (carbonatos e sulfato de brometo), hidrocarbonetos, metais pesados, gases dissolvidos e químicas utilizadas para a extração de hidrocarbonetos (AL-HALEEM et al., 2010; ARAÚJO et al., 2013). De acordo com o tipo de atividade de produção variam os componentes encontrados na água produzida. As águas de produção de gás apresentam maiores teores de hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, xileno), com maior toxicidade do que as águas de produção da extração de petróleo (AL-HALEEM et al., 2010).

Segundo Clarck e Veil (2009), os constituintes da água produzida que causam maiores preocupações e necessitam ser investigados são: o teor de sal (geralmente expresso como salinidade, condutividade, ou sólidos totais dissolvidos (STD)); óleos e graxas (vários compostos orgânicos associados a hidrocarbonetos); minerais e compostos orgânicos introduzidos como aditivos químicos para melhorar perfuração e operações de produção; e materiais radioativos naturais.

Os sais dissolvidos presentes na água produzida em muitos casos excedem à concentração da água do mar. A concentração de sal na água produzida pode variar de algumas partes por milhão (ppm) a uma solução supersaturada com 300 ppm, enquanto na água do mar apresenta concentrações entre 32 a 36 ppm (NEFF et al., 2011). Essa salinidade é causada principalmente por sódio e cloreto dissolvidos (HOSSEINI et al., 2012). A concentração de sólidos dissolvidos totais na água produzida varia entre 100 mg/L e 300.000 mg/L. Do valor total de sólidos dissolvidos, cerca de 80% consiste em cloreto de sódio (TELLEZ et al., 2002). Outros sólidos que podem estar presentes na água produzida são oriundos das rochas como silte e argilas, de processos de corrosão como óxidos, hidróxidos e sulfetos de ferro, e de incrustações como carbonato de cálcio e sulfatos de bário, cálcio e estrôncio (THOMAS, 2001).

Os íons inorgânicos mais encontrados neste resíduo são sódio, cloreto, cálcio, magnésio, potássio, sulfato, brometo, bicarbonato e iodeto. Algumas águas de produção

brasileiras podem apresentar teores de sulfato maiores que 2.000 mg/L e concentrações de amônia entre 22-800 mg/L (NEFF et al., 2011). Na água produzida também podem ser encontrados os seguintes constituintes aniônicos: sulfeto, nitrato e fosfato (OGP, 2005).

Os metais quando presentes na água produzida podem estar dissolvidos ou na forma de micro-partículas. A espécie química e a concentração do metal na água de produção podem variar de acordo com a fonte, a idade e a formação geológica do reservatório. Essa concentração de metais na água de produção pode exceder 1000 vezes ao encontrado na água do mar. Os metais mais encontrados são bário, ferro, manganês, mercúrio e zinco (NEFF et al., 2011). Podendo também ser encontrados concentrações de urânio, cádmio, cromo, estrôncio e chumbo (AL-HALEEM et al., 2010). A *International Association of Oil and Gas Producers* - OGP (2005) relatam que a fonte de zinco em muitas águas de produção pode ser proveniente da corrosão de equipamentos galvanizados.

Quando a água do mar é injetada nos poços pode ocorrer o aumento de sulfato na água de formação. A concentração de sulfato na água produzida tem importância na solubilidade do bário, que quando precipitado como sulfatos ou carbonatos podem ocasionar a precipitação do rádio (Ra^{226} e Ra^{228}). Essas precipitações causam o acúmulo de depósitos de sais em gasodutos, podendo bloquear linhas de produção (NEFF et al., 2011; HOSSEINI et al., 2012). Outro aspecto importante sobre a concentração de sulfato está relacionado ao metabolismo das bactérias redutoras de sulfato (BRS) que utilizam este substrato para obtenção de energia e assim ocasionam a corrosão nos sistemas da indústria (BEECH E GAYLARDE, 1999).

Durante a produção de óleo e gás podem ser encontrados na água de produção radionuclídeos, que são materiais radioativos que ocorrem naturalmente ou que apresentam baixa atividade específica (OGP, 2005). O radionuclídeo mais abundante é o radio (Ra^{226} e Ra^{228}) que é oriundo do decaimento radioativo do urânio-238 (U^{238}) e tório-232 (Th^{232}), associado a certas rochas e argilas do reservatório de hidrocarboneto (NEFF et al., 2011). O rádio pode co-precipitar com componentes não radioativos na água produzida (OGP, 2005). Outros radionuclídeos podem ser identificados como: bismuto-212 (Bi^{212}), bismuto-214 (Bi^{214}), actínio-228 (Ac^{228}), chumbo-210 (Pb^{210}), chumbo-212 (Pb^{212}), chumbo-214 (Pb^{214}), urânio-238 (U^{238}), tório-232 (Th^{232}) e polônio-210 (Po^{210}) (OGP, 2005; HOSSEINI et al., 2012). Recentemente tem sido relatada a preocupação sobre o descarte de radionuclídeos da água produzida na microbiota marinha. Estratégias têm sido estudadas para o descarte dessas

substâncias com concentrações próximas as que ocorrem naturalmente no fundo do mar (HOSSEINI et al., 2012).

Os constituintes orgânicos na água produzida são hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) e outros constituintes orgânicos não-hidrocarbonetos, que podem estar dispersos e/ou dissolvidos no meio aquoso. A concentração e o tipo de composto orgânico na água produzida variam de acordo com o tipo de produção (óleo ou gás) e com a geologia do reservatório (OGP, 2005).

Os hidrocarbonetos são compostos formados por carbono e hidrogênio, que de acordo com seu peso molecular tem maior ou menor solubilidade na água. Por exemplo, os hidrocarbonetos aromáticos possuem peso molecular maior que os hidrocarbonetos alifáticos, sendo os aromáticos menos solúveis na água produzida. Os hidrocarbonetos de baixo peso molecular e os hidrocarbonetos aromáticos como: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) são os mais abundantes no resíduo de água produzida. Por apresentar características voláteis, os componentes BTEX são rapidamente volatilizados durante o tratamento da água produzida. Já os hidrocarbonetos saturados geralmente estão em baixas concentrações (17 - 30 mg/L) devido a sua menor solubilidade em água.

Outro constituinte orgânico são os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) que possuem um ou mais anéis aromáticos ligados. Quando estão na água produzida podem apresentar concentrações variáveis entre 0,04 - 3mg/L. Os HAP mais freqüentes em águas de produção são os hidrocarbonetos com dois ou três anéis ligados (naftaleno, fenentreno e seus homólogos alquílicos). Já os HAP de alto peso molecular (três ou quatro anéis) são raramente detectados. Os HAP são os hidrocarbonetos de maior preocupação para a indústria do petróleo e gás por serem compostos de alta toxicidade e persistência no ambiente marinho. Os compostos de fenóis (fenol, metilfenol e dimetilfenol) são compostos orgânicos que também podem ser encontrados nas águas produzidas com concentrações inferiores a 20 mg/L (NEFF et al., 2011). De acordo com o peso molecular dos fenóis alquilados, os mesmos podem estar ou não na água produzida. Fenóis com cadeia maiores que cinco carbonos estão associados a gotículas de óleo (OGP, 2005).

Para se medir os componentes orgânicos totais não-específicos, realizam-se análise do teor de carbono orgânico total da amostra. O carbono orgânico total é constituído por ácidos carboxílicos de baixo peso molecular como: ácido fórmico (CHOOH), acético (CH_3COOH), propanóico (CH_3CH_2COOH), butanóico ($CH_3(CH_2)_2COOH$), pentanóico ($CH_3(CH_2)_3COOH$)

e hexanóico ($CH_3(CH_2)_4COOH$). A concentração de COT na água produzida pode apresentar variações entre valores menores que 0,1 mg/L e maiores que 11.000 mg/L. Os ácidos orgânicos presentes na água produzida são ácidos mono e dicarboxílicos (-COOH) saturados (alifáticos) e hidrocarbonetos aromáticos (NEFF et al., 2011).

Alguns produtos químicos podem ser adicionados aos sistemas durante a produção de petróleo e gás. Os principais aditivos que podem ser encontrados nas águas de produção são: biocidas, inibidores de corrosão, desemulsificantes, coagulantes, floculantes, inibidores de incrustação e tratamentos químicos para gases (glicol e metanol) (NEFF et al., 2011). Dependendo do composto químico, o mesmo pode ser mais compatível com o óleo (solúveis na fase oleosa) ou com a água produzida (solúveis na fase aquosa). De acordo com a necessidade do processo, a utilização dos produtos químicos pode variar. Os principais objetivos para o uso de aditivos químicos são: auxiliar no bombeamento e recuperação de hidrocarbonetos; proteger contra a corrosão; facilitar a separação de óleo, gás e água; evitar a formação de hidratos de metano em sistemas de produção de gás (NEFF et al., 2011) .

Resumindo, estes aditivos são utilizados para evitar ou solucionar problemas durante as operações na indústria petrolífera. Visando diminuir o impacto ambiental desses constituintes ao atingir o oceano, determinados produtos químicos tóxicos podem ser substituídos por substâncias menos tóxicas ou terem suas quantidades reduzidas durante a descarga para o mar (NEFF et al., 2011).

Além dos componentes físico-químicos, na água produzida também pode existir uma variedade de espécies de micro-organismos como bactérias, algas, fungos, entre outros. Rodrigues e colaboradores (2013) isolaram as espécies *Pseudomonas stutizeri*, *Salinicola salarius*, *Bacillus cereus*, *Marinobacterium sediminicola*, *Vibrio sinaloensis*, *Vibrio corallilyticus*, *Vibrio neptunensis*, *Aspergillus versicolor* e *Penicillium citrinum*, a partir de amostras de água de produção. Muitos destes micro-organismos produzem metabólitos que agridem os equipamentos causando a corrosão dos mesmos (THOMAS, 2001). Cetin e Aksu (2009) isolaram a cepa *Desulfotomaculum sp.* a partir de amostras de óleo-água produzida, e avaliaram a atividade corrosiva da mesma frente a corpos de prova de aço carbono de baixa liga.

2.2 CORROSÃO

2.2.1 Definição

Beech e Sunner (2004) definem a corrosão eletroquímica como uma reação química que ocorre no metal quando inserido em um meio agressivo, essa interação físico-química gera transferência de elétrons entre as regiões catódica e anódica do metal fragilizando este substrato. A reação predominante no catodo é a redução de oxigênio, que ocorre em pH neutro ou alcalino. Já em condições ácidas, os prótons podem atuar como reagentes catódicos. A seguir estão descritas as reações 1, 2, 3 e 4 que ocorrem no anodo e catodo (GENTIL, 2011; ZARASVAND E RAI, 2014):

Reação anódica: $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$ (1)

Reação catódica em pH neutro ou alcalino aerado: $½\ O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ (2)

Reação catódica em pH ácido não aerado: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (3)

Reação catódia em pH ácido aerado: $¼\ O_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow ½\ H_2O$ (4)

As pilhas de corrosão eletroquímica são responsáveis pela deterioração do material metálico, sendo compostas pela área anódica (região onde ocorre as reações de oxidação), área catódica (região onde ocorre as reações de redução), eletrólito (solução condutora) e a ligação elétrica entre as áreas anódicas e catódicas (NUNES, 2007). A seguir serão descritos os principais tipos de pilhas:

2.2.2 Pilha de ação local

Quando os anodos e os catodos estão em contato direto, em presença de eletrólito forma a chamada pilha de ação local (GENTIL, 2011). A heterogeneidade do material decorrente da composição química, diferença no tamanho de grão e contorno de grão, tensões internas (estados diferentes de tensões), inclusões, segregações, bolhas, trincas, polimento diferencial, tratamentos térmicos, diferenças de temperatura e de iluminação são responsáveis pela formação da pilha de ação local (NUNES, 2007).

2.2.3 Pilha de concentração

Este tipo de pilha é formado em duas condições: quando se tem um mesmo material metálico em contato com diferentes concentrações de um mesmo eletrólito ou em contato com o mesmo eletrólito, porém em locais em que os teores de gases dissolvidos são diferentes (GENTIL, 2011).

2.2.3.1 Iônica

Esta pilha surge quando um material metálico é exposto à diferentes concentrações de seus próprios íons. O eletrodo torna-se mais ativo, quando decresce a concentração de seus íons no eletrólito. Muito frequente em frestas, quando o meio corrosivo é líquido. No interior da fresta (área anódica) há pouca movimentação de eletrólito, tendendo a ficar mais concentrado em íons de metal (NUNES, 2007).

2.2.3.2 Aeração

Também é chamada de pilha de oxigenação diferencial. A diferença de concentração de oxigênio origina uma diferença de potencial, no qual o catodo é o eletrodo mais aerado e o anodo o eletrodo menos aerado (GENTIL, 2011). Esta pilha também ocorre com frequencia em frestas. No interior da fresta (área anódica), devido à maior dificuldade de renovação do eletrólito torna-se menos concentrado em oxigênio, enquanto na parte externa à fresta (área catódica) onde o eletrólito é renovado tende a ser mais concentrada em oxigênio (NUNES, 2007).

Quando a corrosão do material metálico se processa sob a influencia de micro-organismos tem-se a corrosão microbiologicamente induzida (CMI).

2.2.4 Corrosão microbiologicamente induzida (CMI)

A biocorrosão ou corrosão microbiologicamente induzida envolve três componentes fundamentais: metal, solução e micro-organismos. Ou seja, refere-se à capacidade dos micro-organismos em iniciar, acelerar, facilitar ou inibir as reações de corrosão no meio através de seus metabolitos ativos (MIRANDA et al., 2006; ZARASVAND E RAI, 2014).

A investigação sobre os micro-organismos que causam a biocorrosão origina-se por volta do século XX. Em 1934, a pesquisa pioneira de Von Wolzogen Kuhr e Van der Klugt

foi considerada a primeira tentativa para interpretar a CMI eletroquimicamente. Mas somente por volta de 1960 a corrosão microbiologicamente induzida começou a ser interpretada (VIDELA E HERRERA, 2005). A partir desses estudos houve um crescente interesse da indústria de petróleo por métodos de detecção, quantificação e controle dos micro-organismos influenciadores da corrosão.

A corrosão microbiológica é um dos mecanismos mais prejudiciais as tubulações de aço e equipamentos na indústria petrolífera, sendo responsáveis por causar extensa corrosão nos mesmos (LIU et al., 2009; ALABBAS et al., 2012). Nos sistemas de transporte de petróleo podem ser encontrados uma diversidade de micro-organismos como bactérias, fungos e/ou algas gerando falhas nos sistemas. As bactérias geralmente são mais estudadas, devido ao seu envolvimento com a formação do biofilme que favorece a formação e interação do consórcio bacteriano, além de facilitar o crescimento de diversos tipos de micro-organismos (ALBUQUERQUE et al., 2014).

Segundo AlAbbas e colaboradores (2013c) a atividade dos micro-organismos presentes nos reservatórios de petróleo podem induzir alterações nas concentrações de eletrólito, componentes, pH e oxigênio deste ambiente. Os produtos originados do metabolismo microbiano podem ser enzimas, exopolímeros, ácidos orgânicos e inorgânicos, bem como compostos voláteis como amônia e sulfeto de hidrogênio (BEECH E GAYLARDE, 1999). Estes produtos afetam as reações anódicas e catódicas causando aeração diferencial dentro dos biofilmes com consequente dissolução do metal (VIDELA, 2003).

Além de micro-organismos e seus produtos metabólicos, a corrosão microbiológica também está diretamente associada à presença de água no meio. Nos sistemas de recuperação de petróleo, a água do mar injetada nos poços contém cloretos, hidrocarbonetos e sulfatos que são utilizados como nutrientes pelos micro-organismos (DE SOUSA et al., 2010; RODRIGUES et al., 2013). O teor de sulfato na água do mar (cerca de 3000 mg/L) é metabolizado pelas bactérias redutoras de sulfato em sulfeto (H_2S, HS^- e S^{2-}) ocasionando a acidificação dos reservatórios (*souring*) de petróleo. Essas formas de sulfeto estão distribuídas no meio de acordo com o pH. Para pH menor que 7, o principal constituinte é H_2S, já a forma HS^- está presente em pH entre 7 e 14. E quando o pH é 7 estão presentes tanto a forma H_2S e HS^- (DE SOUSA et al., 2010). O *souring* compromete o rendimento da indústria petroquímica, através da deposição de FeS obstruindo poços injetores e produtores, ocasiona

redução da produtividade, corrosão e afeta a qualidade do produto final (KASTER et al., 2007; DE SOUSA et al., 2010).

O processo de corrosão microbiológica é iniciado a partir da adesão dos micro-organismos planctônicos (livres no fluido) sobre as superfícies metálicas, ocasionando a formação dos biofilmes (ALABBAS et al., 2012). O estreito contato entre as células microbianas e a superfície cria um microambiente que pode ser extremamente diferente da massa total apresentando características distintas como: pH, oxigênio dissolvido, espécies orgânicas e inorgânicas (DALL'AGNOL E MOURA, 2014).

2.2.4.1 Biofilmes

Flemming e Wingender (2010) conceituam biofilmes como acúmulos de células microbianas na interface sólido/líquido, estabelecendo ao longo de sua formação um gradiente físico-químico. Dentro destes agregados polimicrobianos se formam verdadeiras comunidades sinérgicas, que conduzem processos combinados através da interação célula-célula (FLEMMING E WINGENDER, 2010; WIMPENNY, 1996).

A estrutura da matriz do biofilme varia de acordo com os micro-organismos que estão presentes, do seu estado fisiológico, nutrientes e condições físicas existentes (SUTHERLAND, 2001). Menos que 10% da massa seca total do biofilme é constituída pelos micro-organismos e mais de 90% é formada pela matriz celular. Esta matriz é composta na sua maioria por água - 95% a 97% (FLEMMING, 1993; SUTHERLAND, 2001), além de polímeros excretados pelos micro-organismos, micro e macromoléculas (ácidos graxos, lipídeos, proteínas, polissacarídeos e ácidos húmicos) que são adsorvidas na base do substrato. Essa matriz polimérica desempenha funções importantes para a sobrevivência microbiana como proteção contra dessecação, biocidas oxidantes, alguns antibióticos e cátions metálicos, radiação ultravioleta e alguns protozoários (FLEMMING E WINGENDER, 2010).

2.2.4.1.1 Formação de biofilmes

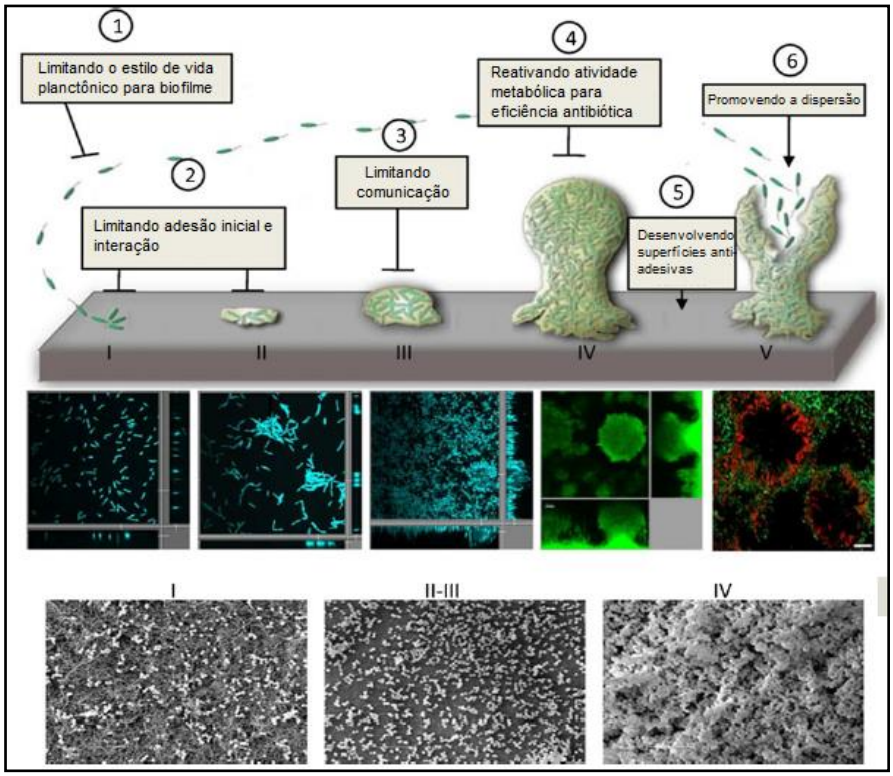
Em ambientes aquáticos, naturais ou industriais, os processos de adesão microbiana são iniciados imediatamente após a imersão dos metais a este meio, não necessariamente uniforme no tempo ou espaço (CHARACKLIS E MARSHALL, 1990). Esta fase inicial de colonização microbiana é controlada principalmente pela hidrodinâmica (LEWANDOWSKI

E STOODLEY, 1995). Em pouco tempo, os micro-organismos produzem exopolissacarídeos resultando no desenvolvimento do biofilme. Como consequência deste processo ocorre a dissolução do metal e formação de produtos de corrosão (VIDELA E HERRERA, 2005).

A formação gradativa do biofilme com consequente produção de metabólitos microbianos é responsável por afetar as reações catódicas e anódicas na superfície do metal, podendo modificar a química de camadas protetivas ocasionando ou acelerando a corrosão localizada. À medida que os micro-organismos se nutrem e consomem o oxigênio presente é estabelecida uma condição de anaerobiose na base do metal, enquanto que na parte mais superior do biofilme há uma maior concentração de oxigênio, ou seja, são estabelecidas pilhas de aeração diferencial neste local (JAVAHERDASHTI, 2008; ALABBAS et al., 2013c). Importantes modificações nesta interface são observadas após a formação do biofilme, como alteração no valor do pH, no potencial de oxi-redução, nos tipos de íons e até nas variáveis eletroquímicas usadas para avaliar a taxa de corrosão (VIDELA, 1989).

Como o metabolismo e as reações enzimáticas dentro do biofilme estão em constante modificação o equilíbrio termodinâmico não é atingido (USHER et al., 2014). As etapas de formação dos biofilmes foram definidas por Bodi e De Bentzmann (2011) em cinco estágios: iniciação (I), maturação (II e III), manutenção (IV) e dissolução (IV). A Figura 2.2 apresenta os estágios e as estratégias utilizadas para a formação do biofilme (BODI E DE BENTZMANN, 2011).

Figura 2.2 - Evolução temporal do biofilme.



Fonte: adaptado de BORDI E BENTZMANN, 2011.

Bryers e Ratner (2004) descreveram com mais detalhes estas etapas, dividindo-as em nove fases:

1. Macromoléculas existentes na camada fluida são pré-condicionadas ou intencionalmente revestidas sobre esta superfície;

2. Transporte de células planctônicas para a superfície;

3. Adsorção de células por reações específicas e inespecíficas;

4. Dessorção de células que foram reversivelmente adsorvidas;

5. Adsorção irreversível das células bacterianas e produção de substâncias sinalizadoras;

6. Transporte de nutrientes para dentro do biofilme e superfície metálica;

7. Reprodução e desenvolvimento celular;

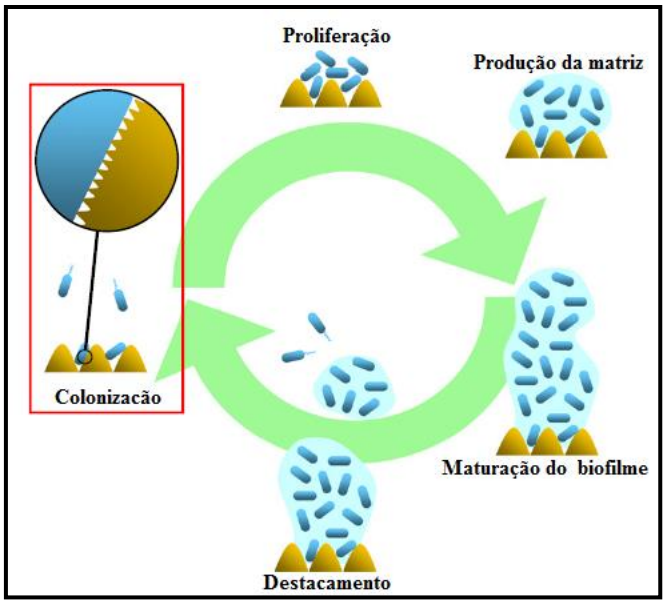
8. Metabolismo celular e secreção de produtos para fora do biofilme acompanhados por crescimento, reprodução, e produção de exopolímeros;

9. Desprendimento ou deslocamento súbito do biofilme.

O ambiente dos biofilmes é dinâmico, nele constantemente estão ocorrendo mudanças e reações enzimáticas favorecendo a renovação deste sistema. Porém esta matriz pode ser alterada por força de cisalhamento, reações internas ou externas que podem desprender partes do biofilme (SUTHERLAND, 2001). O processo de adesão microbiana e desenvolvimento do biofilme são governados por interações físicas e químicas entre o meio, o substrato e os micro-organismos. Diferentes fatores podem influenciar neste processo biológico, tais como: propriedades das bactérias (hidrofobicidade, carga da superfície, tamanho das células, flagelação e motilidade); características da superfície do metal (composição química, hidrofobicidade, topografia e rugosidade) e fatores ambientais (pH e temperatura) (BONAVENTURA et al., 2008; POMPILIO et al., 2008; ALABBAS et al., 2012; BOHINC et al., 2014).

Durante o desenvolvimento do biofilme sobre a superfície do metal, a rugosidade superficial é considerada um fator determinante na extensão da colonização microbiológica (ALABBAS et al., 2012; CRAWFORD et al., 2012). A Figura 2.3 mostra a adesão bacteriana em uma superfície rugosa associada as etapas de formação do biofilme (CRAWFORD et al., 2012).

Figura 2.3 - Formação do biofilme em uma superfície rugosa.



Fonte: adaptado de CRAWFORD et al., 2012.

A rugosidade da superfície correlacionada à adesão microbiana tem sido estudada por muitos autores e causado divergência entre os mesmos. Alguns autores relatam a existência dessa relação (AYKENT et al., 2010; LÜDECKE et al., 2013; BOHINC et al., 2014), outros

não encontraram correlação entre esses parâmetros (HORY E RAZUK, 2002; SZLAVIK et al., 2012). Hilbert et al., 2003 mesmo não tendo encontrado correlação entre a rugosidade da superfície com a adesão, colonização ou remoção bacteriana destacaram a importância deste parâmetro em relação a resistência à corrosão da superfície. Martin e colaboradores (2014) destacam a importante função da rugosidade de superfície na adesão microbiológica e conseqüente formação do biofouling. Esta relação é diretamente proporcional, ou seja, têm-se maior adesão bacteriana em superfícies rugosas do que em superfícies lisas. Nas regiões de vales, em superfícies rugosas, podem ser acumuladas macromoléculas orgânicas (proteínas e carboidratos) e partículas colóides sendo condicionadas para a formação do biofilme.

A variação do pH do eletrólito influencia a carga da superfície dos micro-organismos. Em pH neutro, as bactérias geralmente são carregadas negativamente, porém a literatura afirma que algumas cepas podem exibir uma carga positiva. O aumento a carga negativa da célula bacteriana, aumenta a repulsão em relação à superfície metálica carregada negativamente, reduzindo assim a aderência microbiana. A colonização na superfície pode aumentar à medida que o carbono orgânico total do meio é aumentado, pois há uma maior demanda de nutrientes para os micro-organismos (ALABBAS et al., 2012).

2.2.4.2 Micro-organismos

Os principais grupos de micro-organismos relacionados à corrosão, que foram investigados neste trabalho foram as bactérias aeróbias e anaeróbias (totais e produtoras de ácidos), precipitantes do ferro e redutoras de sulfato. Abaixo está descrito os principais grupos microbiológicos.

2.2.4.2.1 Bactérias oxidantes do enxofre

As bactérias oxidantes do enxofre são capazes de oxidar o enxofre ou compostos de enxofre (sulfito, tiossulfato e tetrationato) a sulfato, e produzem ácido sulfúrico tornando o meio ainda mais corrosivo. Dependendo da espécie bacteriana podem ser encontradas em águas de minas de ouro e carvão, águas de esgoto ou águas poluídas (GENTIL, 2011). Embora existam casos relacionados à corrosão e a oxidação indesejada de minérios e rochas de sulfeto, estas bactérias podem desempenhar funções positivas na indústria da mineração e do petróleo. As mesmas podem atuar na drenagem ácida em minas, na remoção de H_2S e gases ácidos nos reservatórios de óleo, além de tratar águas contaminadas com sulfeto

oriundas do processo de recuperação secundária do petróleo (TANG et al., 2009; AN et al., 2010).

As reações químicas 5, 6 e 7 que ocorrem neste ciclo são citadas abaixo, de acordo com Gentil (2011). Na presença de enxofre elementar ocorre a seguinte reação pelas bactérias oxidantes do enxofre:

$$2S + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 \quad (5)$$

Quando gás sulfídrico está presente tem-se:

$$2H_2S + 2O_2 \rightarrow H_2S_2O_3 + H_2O \quad (6)$$

$$5H_2S_2O_3 + 4O_2 + H_2O \rightarrow 6H_2SO_4 + 4S \quad (7)$$

As bactérias oxidantes do enxofre podem ser fototróficas ou quimiolitotróficas. As bactérias oxidantes do enxofre fototróficas obtém energia da luz, ou seja, convertem a energia luminosa em química e na ausência de luz reduz o CO_2 a compostos orgânicos utilizando o trifosfato de adenosina (ATP) armazenado. Este subgrupo se subdivide em bactérias oxidantes do enxofre verde (*Chlorobium, Chloroherpeton, Prosthecochloris, Pelodictyon* e *Ancalochloris*) e as bactérias oxidantes do enxofre roxas (*Allochromatium, Chromatium, Thioalkalicoccus, Thiorodococcus, Thiococcus, Thiocystys* e *Thiospirillum*) (POKORNA E ZABRANSKA, 2015).

As bactérias oxidantes do enxofre quimiolitotróficas obtém energia a partir das reações de oxidação, sendo também chamadas de bactérias oxidantes do enxofre incolores. Este subgrupo é bastante utilizado para a remoção biológica de sulfetos, no qual se destacam os seguintes gêneros: *Thiobacillus, Sulfolobus, Thermothrix, Beggiatoa* e *Thiothrix* (POKORNA E ZABRANSKA, 2015). No ano de 2000, algumas espécies do gênero *Thiobacillus* foram reclassificadas em três novos gêneros: *Acidithiobacillus, Halothiobacillus* e *Thermithiobacillus* (KELLY E WOOD, 2000). O gênero mais estudado é o *Acidithiobacillus,* no qual fazem parte as espécies *A. caldus, A. thiooxidans, A. albertensis* e *A. ferrooxidans.* Este grupo de bactérias são bastonetes Gram-negativos, no qual obtém energia da oxidação de íons de enxofre ou ferro (acidofílicas) e algumas espécies do hidrogênio (mesofílicos e termofílicos) (KELLY E WOOD, 2000; POKORNA E ZABRANSKA, 2015).

Segundo Gentil (2011) as espécies *Thiobacillus thioparus*, *A. thiooxidans* e *Thiobacillus concretivorus* estão diretamente relacionadas a processos de corrosão. *A. thiooxidans* e *T. concretivorus* produzem ácido sulfúrico ocasionando graves ataques corrosivos no metal e concreto (COETSER E CLOETE, 2005; GENTIL, 2011). As espécies *Leptospirillum ferrooxidans* e *Sulpholobus acidocaldarius* são capazes de oxidar íons ferrosos a férricos com o objetivo de remover sulfeto (POKORNA E ZABRANSKA, 2015).

O pH requerido para o crescimento depende de cada tipo de espécie. *A. thiooxidans* crescem em pH 2,0-3,5 ou até em condições extremas pH < 1,0. *A. ferrooxidans* crescem em pH 1,3-4,5, oxidam o ferro além dos compostos de enxofre, tais como o minério pirita (FeS_2) que quando oxidado a ácido sulfúrico ocasiona a acidez das águas de minérios. *Thiobacillus denitrificans* e *T. novellus* são mesofílicos crescem em pH entre 6-8. *T. thioparus* cresce em pH 5-9 (GENTIL, 2011; POKORNA E ZABRANSKA, 2015).

A maioria das espécies do gênero *Acidithiobacillus* são aeróbias estritas (*A. thiooxidans*, *T. novellus*, *T. thioparus*), *T. denitrificans* e *A. ferroxidans* são anaeróbias facultativas, e as espécies *Thiothrix nivea*, *T. micro-aerophila* e *Aneurinibacillus aneurinilyticus* são micro-aerófilas (POKORNA E ZABRANSKA, 2015).

2.2.4.2.2 Bactérias precipitantes do ferro

Por volta de 1800 estão os primeiros registros sobre a existência de micro-organismos que utilizavam o ferro como fonte de energia. Entretanto, esses micro-organismos eram difíceis de serem cultivados, só no ano de 1990 que houve um maior interesse em desvendá-los (EMERSON et al., 2010). As bactérias precipitantes do ferro, também chamadas de ferrobactérias ou bactérias oxidantes do ferro, são bactérias aeróbias que possuem a capacidade de oxidar o íon ferroso (Fe^{2+}) a íon férrico (Fe^{3+}) produzindo precipitados de óxido férrico ($Fe_2O_3.H_2O$) ou hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$). Estes precipitados possuem coloração castanho-amarelada ou alaranjada podendo ficar aderidos às superfícies metálicas (EMERSON et al., 2010; GENTIL, 2011).

A oxidação do Fe^{2+} gera um menor rendimento de energia livre de Gibbs (ΔG^o) para o metabolismo das ferrobactérias. A energia produzida durante a reação 8 é de 29 kJ/mol. Entretanto, se o Fe^{3+} é precipitado na forma de hidróxido ferríco, através da reação 9 o rendimento é dobrado (EMERSON et al., 2010).

Reação 1: $Fe^{2+} + 1/4\ O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 1/2\ H_2O$ (8)

Reação 2: $Fe^{2+} + 1/4\ O_2 + 5/2\ H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2H^+$ (9)

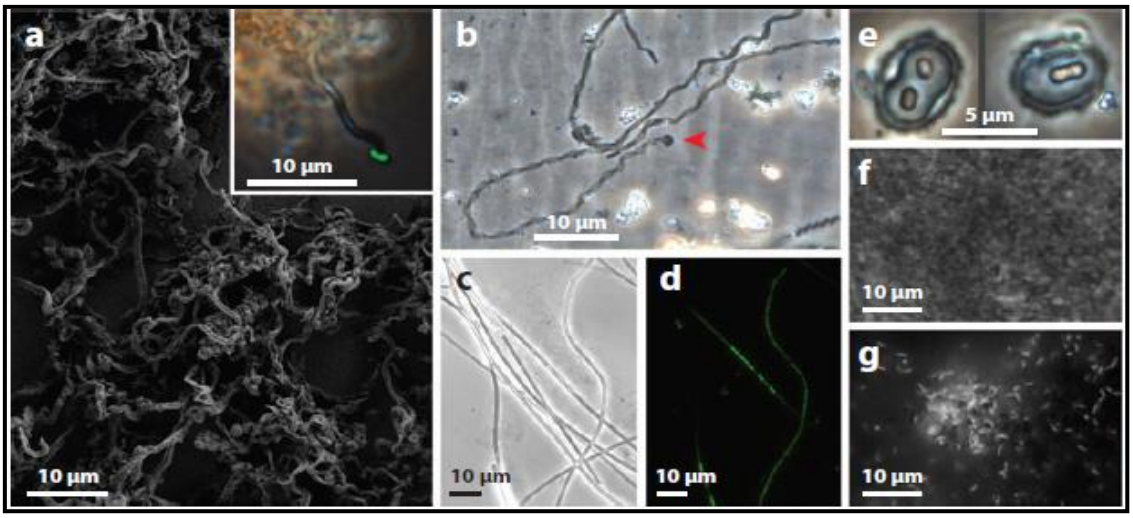
As ferrobactérias são encontradas em águas de poços subterrâneos, água doce, água do mar e no solo. Estas bactérias crescem a uma temperatura entre 0 – 40 ºC, como faixa ótima entre 6 - 25 ºC. O pH ótimo para seu desenvolvimento é 6,5 podendo variar entre 5,5 a 8,2 (GENTIL, 2011). As bactérias precipitantes do ferro estabelecem associações sinérgicas com outros micro-organismos favorecendo a formação de um ambiente microaerofílico ideal para o crescimento das bactérias precipitantes do ferro (LITTLE E LEE, 2007).

Os principais gêneros pertencentes a este grupo são *Crenotrix, Leptothrix, Siderocapsa, Sideromonas, Gallionella, Sphaerotilus* e *Clonothrix. Gallionella ferruginea* foi a primeira espécie de ferrobactérias descrita na literatura. Estas espécies de bactérias são microaerófilas e necessitam de íons férricos (Fe^{2+}) para o seu crescimento, pertencentem ao filo Proteobacteria, classe *Betaproteobacteria*. *Leptothrix* é um gênero também pertencente ao filo Proteobacteria, classe *Betaproteobacteria*, que oxida além do ferro, o manganês de íon manganoso (Mn^{2+}) a íon mangânico (Mn^{4+}), com deposição de dióxido de manganês (MnO_2).

Existem 4 espécies identificadas *Leptothrix ochracea*, *L. discophora*, *L. cholodnii*, e *L. mobilis* (EMERSON et al., 2010). A espécie *L. discophora* tem sido encontrada em depósitos ricos em manganês, formando revestimentos na superfície de aços inoxidáveis (VIDELA, 2003; DICKINSON et al., 1997). Estes depósitos de dióxido de manganês criam uma zona anaeróbia, que depois pode ser colonizada pelas bactérias redutoras de sulfato (ASHASSI-SORKHABI et al., 2012). *Sideroxydans paludicola* e *Ferritrophicum radicícola* são bactérias unicelulares precipitantes do ferro, em forma de bastonetes que foram identificadas na rizosfera de plantas, apresentando atividade oxidante do ferro como única fonte de energia (EMERSON et al., 2010).

A Figura 2.4 apresenta várias imagens de diferentes espécies de bactérias precipitantes do ferro. Em (a) micrografia eletrônica de varredura *Mariprofundus ferrooxydans* e talos de oxihidróxido de ferro. A inserção é uma imagem de microscópio de luz de uma cultura viva com uma célula (corante de DNA fluorescente verde), crescendo no final de uma haste. (b) *Gallionella ferrugínea*, a seta indica uma célula na extremidade da haste. (c) *Leptothrix ochracea* em imagem com contraste de fase. (d) *L. ochracea* em imagem de epifluorescência mostrando os filamentos de células dentro das bainhas. (e) Células de *Siderocapsa* dentro de óxidos de ferro. (f) *Sideroxydans* apresentando os óxidos amorfos produzidos por estas células na fase de crescimento; (g) *Sideroxydans* sobre os óxidos (EMERSON et al., 2010).

Figura 2.4 - Imagens de diferentes espécies de ferrobactérias.

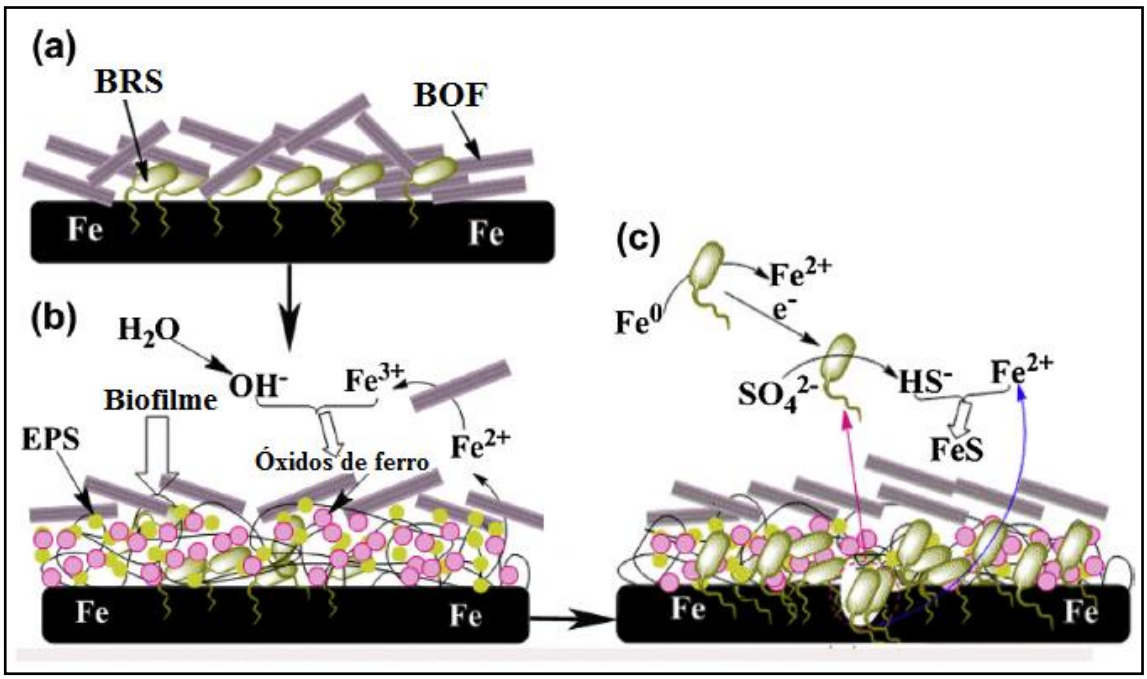


Fonte: EMERSON et al., 2010.

As bactérias oxidantes do íon ferro criam ambientes fortemente corrosivos para o ferro e suas ligas, pelo aumento da concentração de íons cloreto e da formação do cloreto de ferro ácido. O ataque causado por esse tipo de corrosão é grave, já que ocorre predominantemente por pites (VIDELA, 2003).

Através dos depósitos de óxido e hidróxido de ferro, após o oxigênio ser consumido pelas ferrobactérias, se estabelece uma região anaeróbia que favorece a colonização posteriormente por bactérias redutoras de sulfato que podem corroer ativamente. Neste caso a corrosão é ainda maior devido à ação de sulfetos e outros derivados do metabolismo das BRS (EMERSON et al., 2010). A superfície metálica é perfurada por baixo dos tubérculos, devido à alta corrosividade do meio promovido pela ação conjunta das bactérias precipitantes do ferro e BRS (VIDELA, 2003). A Figura 2.5 mostra o pite formado na superfície metálica pela da bactéria redutora de sulfato associada à bactéria oxidante do ferro. Em (a) as bactérias atacam a superfície do aço, (b) produção de óxidos de ferro pelo metabolismo das bactérias, biofilme e EPS e (c) dissolução do ferro e formação de pites devido a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} pelas bactérias oxidantes do ferro e produção de S^{2-} pelas BRS que reage com Fe^{2+} formando FeS.

Figura 2.5 - Mecanismo de formação do pite de corrosão pelas BRS e bactérias oxidantes do ferro (BOF).



Fonte: adaptado de LIU et al., 2015.

2.2.4.2.3 Bactérias produtoras de ácidos

As bactérias produtoras de ácidos são micro-organismos heterotróficos que secretam ácidos, os quais promovem a oxidação eletroquímica de metais, tendo ação intensificada quando estes metabólitos aderem na interface metal/solução (LITTLE E LEE, 2007). Estas bactérias crescem a 25-30 ºC com pH em torno de 2,0, podem secretar ácidos orgânicos (acético, isobutírico, succínico, entre outros) e inorgânicos (sulfúrico) (BORENSTEIN, 1994; GENTIL, 2011).

Dentro dos biofilmes podem existir bactérias produtoras de ácidos anaeróbias que são fermentadoras produtoras de metabólitos ácidos. Estes metabólitos diminuem o pH no interior do biofilme que ocasiona a corrosão por ácido abaixo do biofilme (XU et al., 2016a). As bactérias do gênero *Acidithiobacillus spp*. oxidam o enxofre a ácido sulfúrico, promovendo corrosão severa em equipamentos de hidrelétricas e de mineração (BEECH E GAYLARDE, 1999). Alguns fungos aeróbios causam corrosão através de seus metabólitos ácidos em metais como cobre, ferro e alumínio (GENTIL, 2011).

2.2.4.2.4 Bactérias redutoras de sulfato (BRS)

Em 1960, pesquisadores estudaram a corrosão microbiologicamente induzida de dutos de aço carbono em anaerobiose com a ação de bactérias redutoras de sulfato. A partir deste

estudo foi formulada a Teoria da Despolarização Catódica (TDC). Essa teoria poderia explicar a corrosão do aço através da remoção do hidrogênio da região catódica da superfície metálica através de enzimas hidrogenases das BRS, associada à redução do sulfato para sulfeto (VIDELA E HERRERA, 2005). As equações químicas que ocorrem na teoria da despolarização catódica podem ser divididas nas etapas que ocorrem no metal (reação 10), na solução (reações 11 e 12) e no micro-organismo (reação 13) (Figura 2.6) (JAVAHERDASHTI, 2008).

$4Fe \rightarrow 4Fe^{2+} + 8e^{-}$ (10)

$8H^{+} + 8e^{-} \rightarrow 8H_{ad}$ (11)

$8H_2O \rightarrow 8H^{+} + 8OH^{-}$ (12)

$SO_4^{2-} + 8H_{ad} \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$ (13)

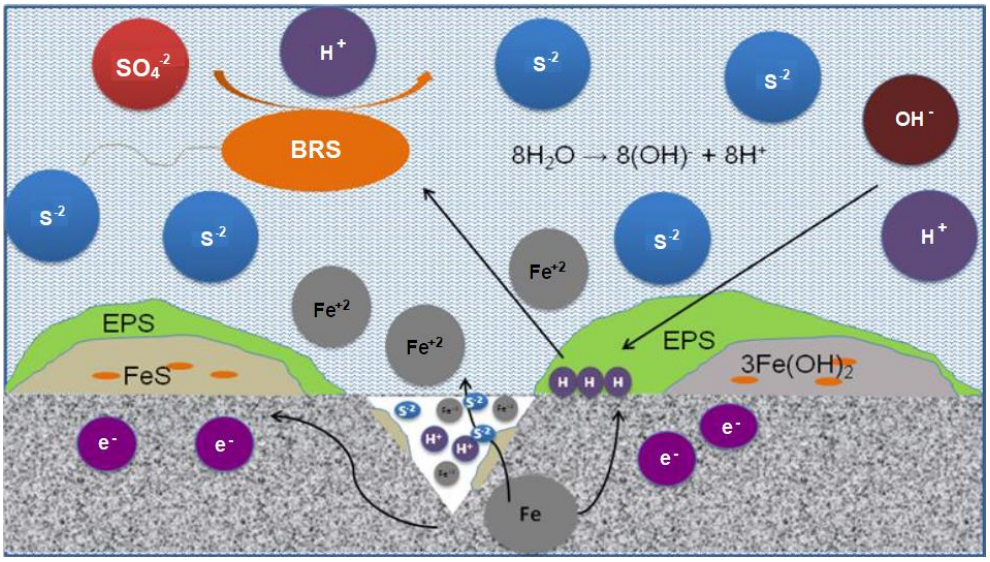
No qual, são gerados produtos de corrosão através das reações 14, 15 e 16:

$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS$ (sulfeto de ferro) (14)

$3Fe^{2+} + 6OH^{-} \rightarrow 3Fe(OH)_2$ (hidróxido ferroso) (15)

Reação global: $4Fe + 4H_2O + SO_4^{2-} \rightarrow 3Fe(OH)_2 + FeS + 2OH^{-}$ (16)

Figura 2.6 - Mecanismo da corrosão pela *Desulfovibrio* sp.



Fonte: adaptado de ALABBAS et al., 2013c.

As bactérias redutoras de sulfato retiram energia para seu metabolismo dos nutrientes orgânicos e também participam do ciclo do enxofre, reduzindo compostos de enxofre como

sulfato, sulfito e tiossulfato a sulfeto. Também estão relacionadas com 50% do processo de mineralização do carbono em sedimentos marinhos, sendo de grande importância ecológica e metabólica para o meio ambiente (BEECH E GAYLARDE, 1999; ZAPATA-PEÑASCO et al., 2013; BARTON E FAUQUE, 2009). As BRS são bactérias anaeróbias, ou seja, crescem em ambientes ausentes de oxigênio. Entretanto, devido a presença de enzimas de auto-proteção, as BRS toleram baixas concentrações de oxigênio, permanecendo vivas durante o período de exposição, sendo também chamadas de bactérias aerotolerantes (WAN et al., 2010; ALABBAS et al., 2013c).

O crescimento destas bactérias ocorre na temperatura entre 25-60 ºC com pH entre 4,0 e 9,5. Estas bactérias são frequentemente encontradas em água doce, água do mar, no solo, em tanques de estocagem de combustíveis, em poços de petróleo, praticamente em todo ambiente anaeróbio investigado (ALABBAS et al., 2013c; ZAPATA-PEÑASCO et al., 2013). As BRS crescem em diferentes condições físico-químicas, podendo habitar em ecossistemas extremos (salino, frio, quente e/ou alcalino) (BARTON E FAUQUE, 2009).

Os gêneros *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum* e *Desulfobacter* pertencem ao grupo de bactérias que reduzem o sulfato (SO_4^{2-}) a sulfeto (S^{2-}), já o gênero *Desulfomonas* além de reduzir o sulfato, também reduz o enxofre elementar (S) para sulfeto (S^{2-}) (GENTIL, 2011). O metabolismo das BRS tem sido amplamente investigado nas espécies pertencentes ao gênero *Desulfovibrio*. Este mecanismo metabólico é chamado de redução dissimilatória de sulfato, no qual os micro-organismos utilizam sulfato inorgânico como um aceptor de elétrons, para a oxidação do substrato resultando na produção de H_2S (BARTON E FAUQUE, 2009).

A atividade metabólica das BRS nos diversos ambientes libera no meio vários compostos de enxofre (sulfetos (S^{2-}), bissulfetos (HS^-), sulfetos de hidrogênio (H_2S), tiossulfatos ($S_2O_3^{2-}$) e politionatos ($S_nO_6^2$)) que são corrosivos para o ferro e suas ligas. O sulfeto de hidrogênio por apresentar característica tóxica e corrosiva, acarreta enormes perdas econômicas e ambientais na indústria do petróleo e gás, destacando-se: a acidificação dos reservatórios, ocasionando assim a corrosão das superfícies metálicas; a contaminação do óleo e gás natural e o entupimento do mesmo com redução da produção de óleo (DAVIDOVA et al., 2001; ZAPATA-PEÑASCO et al., 2013).

Segundo Bohla e colaboradores (2014) outras atividades metabólicas das bactérias redutoras de sulfato podem ser destacadas como: a oxidação do H_2 como doador de elétron; a utilização de O_2 e Fe^{3+} como aceptor final de elétrons; o uso de hidrocarbonetos alifáticos e

aromáticos como fontes de carbono; a necessidade de níveis muito baixos de água para o seu crescimento e manutenção celular; a competição com bactérias redutoras de nitrato/oxidantes de enxofre (BRN-OS), desde que ambos possuam atividade redutora de nitrito; e oxidam o ferro elementar.

Na maioria das vezes as BRS são responsáveis por acarretar a corrosão na parte interna das tubulações de aço carbono em campos *offshore*, causando a degradação do mesmo, bem como alterações no ambiente devido à produção de compostos de enxofre (STIPANICEV et al., 2013). Os ânions de enxofre quando estão em contato com o aço formam um filme de mackinawita (FeS), sulfeto rico em ferro, mas pouco protetor para a superfície. Esse filme através de reações biológicas e eletroquímicas se transforma em filmes de sulfeto de ferro mais estáveis, tais como greigita (Fe_3S_4), esmetita ($Fe_{(3+x)}S_4$), ou pirrotita ($Fe_{(3+x)}S$). Termodinamicamente, o tipo de sulfeto mais estável sobre o ferro é a pirita (FeS_2). Em todos os casos, 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 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).

Na indústria, os métodos atuais (raspagem mecânica por pigs, o uso de biocidas e aços de maior resistência) não impedem a contaminação por micro-organismos, tampouco o desenvolvimento do biofilme nestes sistemas. Recentemente tem-se empregado métodos de inativação da corrosão, através da aplicação de bactérias redutoras de nitrato heterotróficas, que inibem a ação das BRS e a produção de antimicrobianos dentro dos biofilmes por bactérias, esses antibióticos produzidos eliminam os micro-organismos que causam corrosão (ZARASVANS E RAI, 2014).

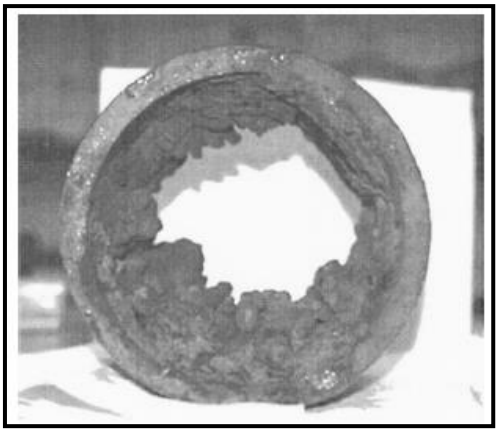
2.3 PRODUTOS DE CORROSÃO

Os produtos de corrosão podem estar na forma de íons dissolvidos, filmes porosos ou compactados, sendo frequentemente os maiores influenciadores da taxa de corrosão. Em ambientes ácidos, os produtos da corrosão geralmente são cátions hidratados ou complexos que se dissolvem no eletrólito. Quando o meio está neutro ou básico, e algumas vezes em meios ácidos, os produtos de corrosão estão ligeiramente solúveis no meio. Estes compostos

são precipitados de hidróxidos ou sais de metais que formam filmes porosos ou não compactos na superfície metálica. São filmes que não oferecem proteção à superfície contra a corrosão, apenas contribuem para valores baixos de taxas de corrosão. Os filmes compactos são também chamados de filmes passivos por oferecerem proteção contra a corrosão devido à formação de uma barreira entre o meio e o metal. Dependendo do metal, estes filmes de óxidos podem ser formados expostos a atmosferas secas, ambientes úmidos ou líquidos, contribuindo para valores muito baixos de taxa de corrosão (LANDOLT, 2007).

Os produtos de corrosão formados sobre o aço são chamados popularmente de ferrugem. Os mesmos são constituídos de fases cristalinas e amorfas de óxidos e hidróxidos de ferro. Os principais componentes do produto de corrosão são: goetita (α-FeOOH), akaganeíta (β-FeOOH), lepidocrocita (γ-FeOOH), hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$), hidróxido ferroso ($Fe(OH)_2$), magnetita (Fe_3O_4) e a ferrugem verde ($2Fe(OH)_3.4Fe(OH)_2.FeSO_4.nH_2O$) embora possa variar com as condições climáticas e período de exposição à atmosfera (GEMELLI, 2001; GENTIL, 2011). A Figura 2.7 mostra as camadas de produtos de corrosão obstruindo o fluxo de uma tubulação de ferro fundido de um sistema de distribuição de água potável.

Figura 2.7 - Camadas de produtos de corrosão em tubulação de água potável.



Fonte: SARIN et al., 2004.

De acordo com El Hajj e colaboradores (2013) o mecanismo da corrosão e consequentemente a formação de produtos de corrosão na superfície do aço em ambientes aquosos depende da presença ou da ausência de oxigênio. Na presença de oxigênio podem ser formados lepidocrocita, goetita, hematita (α-Fe_2O_3) e maghemita (γ-Fe_2O_3). Já em ambientes com ausência de oxigênio ocorre a formação de óxido férrico de acordo com as reações 17, 18 e 19:

Redução da água: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-$ (17)

Oxidação do ferro: $Fe_{(s)} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} + 2e^-$ (18)

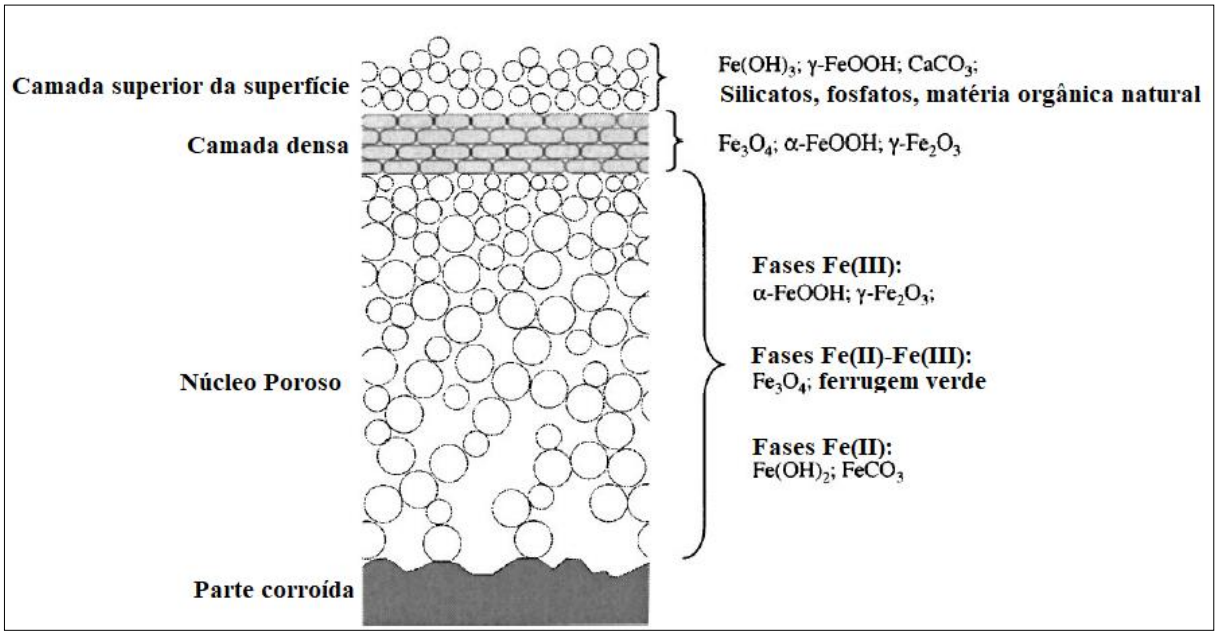
Reação global: $Fe_{(s)} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} + H_2(g)$ (19)

Transformação do hidróxido ferroso ($Fe(OH)_{2(s)}$) em óxido férrico (reação 20):

$3Fe(OH)_{2(s)} \rightarrow Fe_3O_{4(s)} + H_{2(g)} + 2H_2O$ (20)

Além do oxigênio, outros fatores presentes no meio que interferem no tipo de produto de corrosão são: temperatura, pH e a concentração de Fe^{2+}, cloretos, carbonatos e íons sulfato. As camadas de produtos de corrosão impedem a difusão do oxigênio proveniente do ambiente para a superfície metálica modificando a dinâmica das reações químicas de corrosão (USHER et al., 2014). Superfícies revestidas com óxidos metálicos aumentaram a adesão dos micro-organismos devido à carga, à rugosidade superficial e à hidrofobicidade (LI E LOGAN, 2004). A Figura 2.8 mostra a formação e composição dos produtos de corrosão em tubulação de água. A formação destes compostos depende de parâmetros da qualidade da água (pH, alcalinidade, concentração de matéria orgânica natural e de oxigênio dissolvido), flutuações sazonais de temperatura, atividade microbiológica e uso de inibidores de corrosão (SARIN et al., 2004).

Figura 2.8 - Estrutura esquemática dos produtos de corrosão encontrados em tubulação de ferro que transportam água.

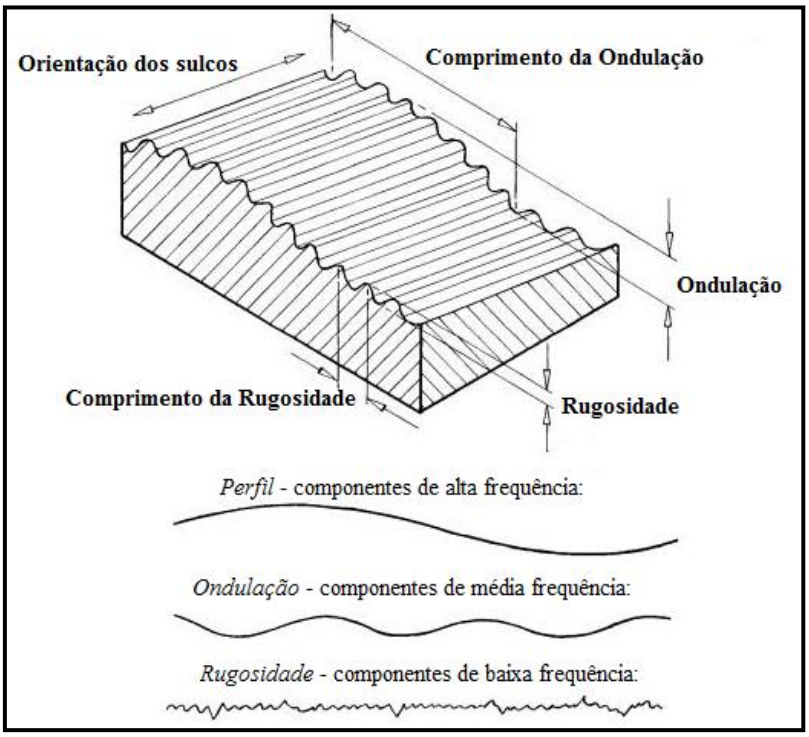


Fonte: adaptado de SARIN et al., 2004.

2.4 RUGOSIDADE

A textura da superfície é composta por três componentes: perfil, ondulação e rugosidade apresentadas na Figura 2.9. O perfil é a forma global da superfície causados pelos erros das máquinas-ferramentas (SMITH, 2002). A ondulação é o conjunto das irregularidades repetidas em ondas de comprimento maior que sua amplitude que surgem devido as imprecisões e desvios de movimentos dos equipamentos, vibrações e tensões da própria peça (SMITH, 2002; NOVASKI, 2011). A rugosidade compreende as irregularidades na superfície da peça que ocorre devido ao mecanismo de remoção de material durante o processo de fabricação ocasionado pela geometria da ferramenta (SMITH, 2002).

Figura 2.9 - Principais constituintes da textura da superfície.



Fonte: adaptado de SMITH, 2002.

A olho nu, as superfícies metálicas são planas e lisas, entretanto quando esta superfície é ampliada pode ser observado uma sequência de picos e vales. A rugosidade da superfície será maior, quanto mais freqüente e maiores forem os picos e mais profundos forem os vales (HORY E RAZUK, 2002).

O processo de usinagem de peças nas máquinas-ferramentas produz desvios microgeométricos durante a fabricação destes materiais. Estes desvios são provenientes das

inexatidões das máquinas devido à falta de rigidez, dispositivo de fixação, desgaste de ferramenta, entre outros (NOVASKI, 2011). De acordo com os processos de fabricação e as propriedades do material, as ferramentas de corte podem causar deformações plásticas na superfície do metal ocasionando o aumento da rugosidade (em micrômetros) (LANDOLT, 2007).

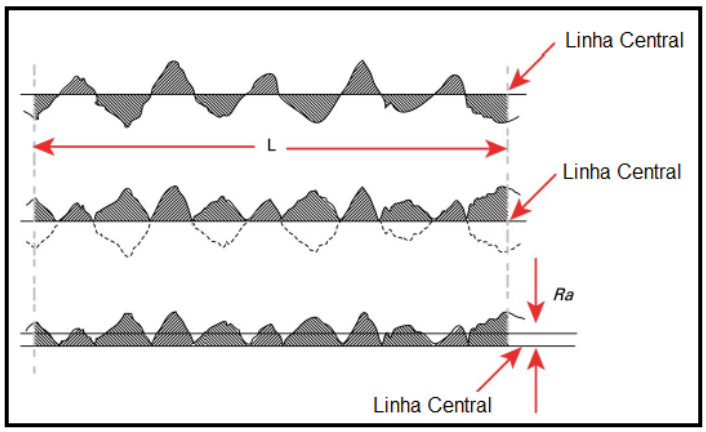
Outra forma de aumentar a rugosidade nas superfícies metálicas é através do jateamento abrasivo. O jateamento abrasivo além de promover a limpeza superficial (remoção de impurezas, óleos, graxas, óxidos, ferrugem e carepa de laminação), gera um perfil de ancoragem que melhora a aderência através do aumento da superfície de contato. O perfil de rugosidade obtido depende do abrasivo utilizado (areia, granalha ou limalha), da pressão do ar adotada e da técnica do jateamento. A área lisa originalmente passa a ser constituída por ressaltos e depressões gerando uma superfície irregular rugosa (FURTADO, 2010).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) avalia a rugosidade dos materiais de acordo com a norma NBR ISO 4287 (2002). Esta norma especifica o perfil de rugosidade e seus parâmetros para caracterizar a superfície. Existem diferentes parâmetros para avaliar a rugosidade superficial, sendo descritos a seguir:

- **Rugosidade média (Ra)**

A rugosidade média (Ra) é um parâmetro avaliado pela média aritmética dos valores absolutos da ordenada z(x) dentro do comprimento de amostragem (L) (Figura 2.10). A linha central é a linha paralela à direção do perfil, dentro do comprimento de amostragem, em que a soma das áreas superiores é igual à soma das áreas inferiores (LEACH, 2001; NOVASKI, 2011).

Figura 2.10 - Linha central.



Fonte: adaptado de LEACH, 2001.

A definição matemática do Ra é é uma função contínua z(x), ao fazer as medições de textura de superfície, z(x) será determinado por um número discreto de pontos de medição, sendo expressa conforme a equação 21 (LEACH, 2001):

$$Ra = \frac{1}{l}\int_0^l |z(x)|dx \tag{21}$$

Sendo assim, o Ra pode ser expresso conforme a equação 22, onde N é o número de pontos de medição em um período de amostragem como mostrado na Figura 2.10.

$$Ra = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} |Z_i| \tag{22}$$

O Ra é o parâmetro mais comum para avaliar a textura de superfície. Esta medida apresenta algumas desvantagens como não fornecer qualquer indicação quanto à forma das irregularidades na superfície após o processo de usinagem, além de que, pode ser obtido valores semelhantes de Ra com perfis muito diferentes (LEACH, 2001). O valor do Ra não é sensível a pequenas modificações no perfil, sendo necessário considerar outros parâmetros de medidas de rugosidade para auxiliar sobre a funcionalidade de uma superfície (LEACH, 2001; GADELMAWLA et al., 2002).

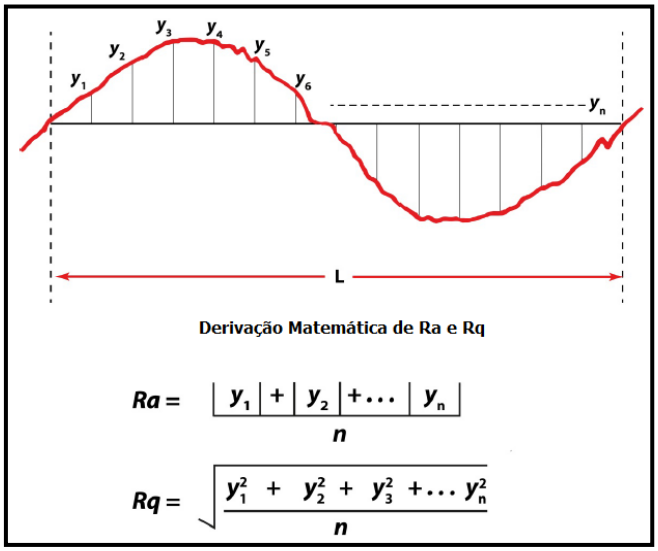
- **Desvio Médio Quadrático (Rq)**

O Rq é a raiz quadrada da média aritmética dos quadrados dos valores das ordenadas z(x) no comprimento da amostragem (L). O parâmetro Rq é mais sensível que o Ra para grandes desvios da linha média, o qual apresenta definição matemática segundo a equação 23 (LEACH, 2001; GADELMAWLA et al., 2002):

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} Z_i^2} \tag{23}$$

A Figura 2.11 mostra como Ra e Rq são determinados no perfil de rugosidade (LEACH, 2001).

Figura 2.11 - Determinação de Ra e Rq.



Fonte: adaptado de LEACH, 2001.

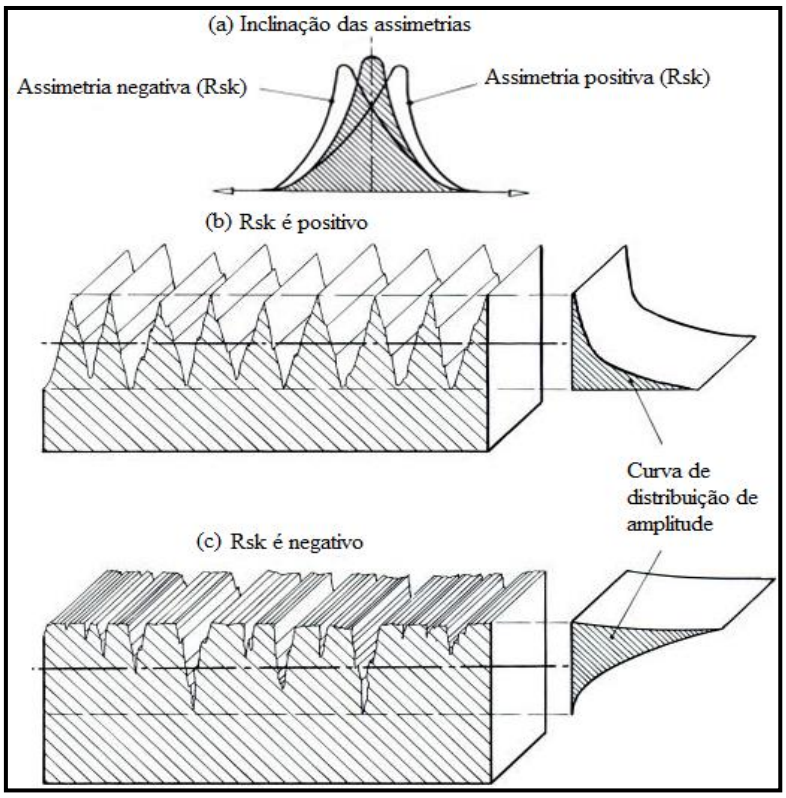
- **Fator de Assimetria do Perfil Avaliado (*skewness*) (Rsk)**

A assimetria é o quociente entre o valor médio dos valores das ordenadas Z(x) e Rq ao cubo, no comprimento de amostragem (NBR ISO 4287, 2002). Rsk é um indicador da asssimetria da função de densidade, de probabilidade da amplitude do perfil. Este parâmetro é fortemente influenciado por picos isolados ou vales isolados, e distingue entre dois perfis com mesmo valores de Ra e Rq, mas com diferentes formas. A equação 24 é a expressão matemática do RsK (NBR ISO 4287, 2002; GADELMAWLA et al., 2002).

$$Rsk = \frac{1}{Rq^3}\left[\frac{1}{lr}\int_0^{lr} Z^3(x)dx\right] \quad (24)$$

A Figura 2.12 apresenta as curvas de distribuição assimétrica. Estas curvas são derivadas da curva de distribuição de amplitude, no qual pode ser observada a medida de simetria do perfil sobre a linha média.

Figura 2.12 - Gráfico representativo da topografia de superfície influenciando na curva de distribuição de amplitude.



Fonte: adaptado de SMITH, 2002.

O parâmetro Rsk representa o grau de polarização de uma curva de distribuição de amplitude, no qual não é possível distinguir se os picos do perfil são distribuídos uniformemente acima ou abaixo da linha média. Quando o perfil é simétrico (Rsk = 0) apresenta uma simetria em torno da linha central, já quando o perfil é assimétrico resulta em uma curva inclinada. Essa inclinação depende da maior parte do material estar acima da linha média (Rsk negativo (Rsk < 0) → a topografia contém mais vales) ou abaixo da linha média (Rsk positivo (Rsk > 0) → a topografia contém mais picos) (LEACH, 2001). De acordo com Leach (2001) o parâmetro *skewness* tem boa correlação com a habilidade de transporte de carga e porosidade. Superfícies com Rsk negativo apresentam poucos picos e mais vales profundos, podendo reter mais óleo na superfície, por exemplo, já as superfícies com Rsk positivo apresentam altos picos dificultando a retenção de óleo devido à falta de vales profundos.

- **Fator de Achatamento do Perfil Avaliado - Curtose (*kurtosis*) (Rku)**

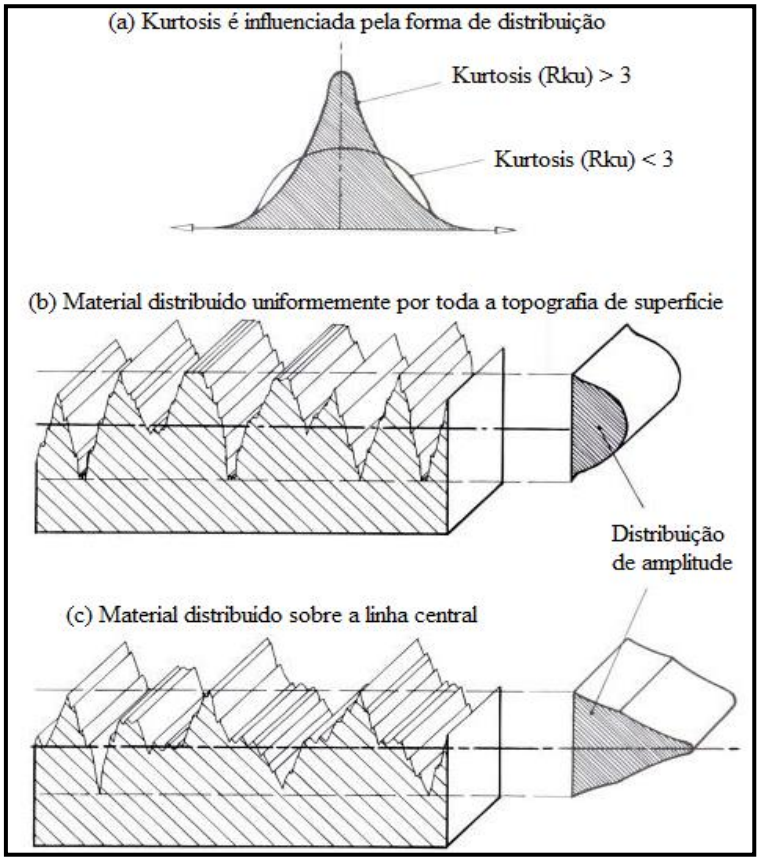
O parâmetro de curtose é o quociente entre o valor médio dos valores das ordenadas à quarta potência e o valor Rq a quarta potência, no comprimento de amostragem (NBR ISO

4287, 2002). Rku é medida da nitidez da distribuição da altura, podendo ser um indicador de picos no perfil ou superfície (CRAWFORD et al., 2012). Matematicamente, o parâmetro Rku pode ser expresso como a equação 25 (NBR ISO 4287, 2002):

$$Rku = \frac{1}{Rq^4}\left[\frac{1}{lr}\int_0^{lr} Z^4(x)dx\right] \tag{25}$$

Diferente do *skewness*, o parâmetro curtose pode detectar se os picos do perfil estão distribuídos regularmente em todo o comprimento de amostragem. A forma ou os picos da curva de distribuição de amplitude pode informar sobre a dispersão ou aleatoriedade do perfil da superfície. A Figura 2.13 apresenta os perfis do parâmetro de curtose. O valor 3 de Rku significa uma distribuição normal, enquanto para Rku < 3 os picos são acidentados com distribuição mais achatada que a distribuição normal (Figura 2.13 (b)). E para Rku > 3 a superfície apresenta picos acentuados com distribuição mais afunilada que a distribuição normal (Figura 2.13 (c)) (PETROPOULOS et al., 2010).

Figura 2.13 - Influencia da variação da topografia de superfície na forma e a altura da curva de distribuição de amplitude.



Fonte: adaptado de SMITH, 2002.

O parâmetro Rku é de grande utilidade para prever o desempenho do componente em serviço (a área real de contato, a resistência ao desgaste e retenção de lubrificante) e detectar a periodicidade do perfil, porém não informa a diferença entre um pico e um vale no perfil investigado (LEACH, 2001; SMITH, 2002; PETROPOULOS et al., 2010).

Para a realização dessas medidas de rugosidade deve ser estabelecido um filtro de perfil chamado de *"cut-off"*, que é o comprimento de onda no qual separa o perfil em componentes de ondas curtas (perfil de rugosidade) e ondas longas (perfil de ondulação) (NBR ISO 4287, 2002). Para a identificação da rugosidade, os filtros captam os sinais de alta frequência e baixo comprimento de onda (NBR ISO 4287, 2002; NOVASKI, 2011). As medidas de rugosidade podem ainda ser avaliadas nas formas bidimensional (2D) e tridimensional (3D). Os parâmetros de rugosidade 3D avaliam uma área da superfície ao invés de uma única linha, sendo por isso bastante utilizada nos estudos de engenharia e ciências (GADELMAWLA et al., 2002).

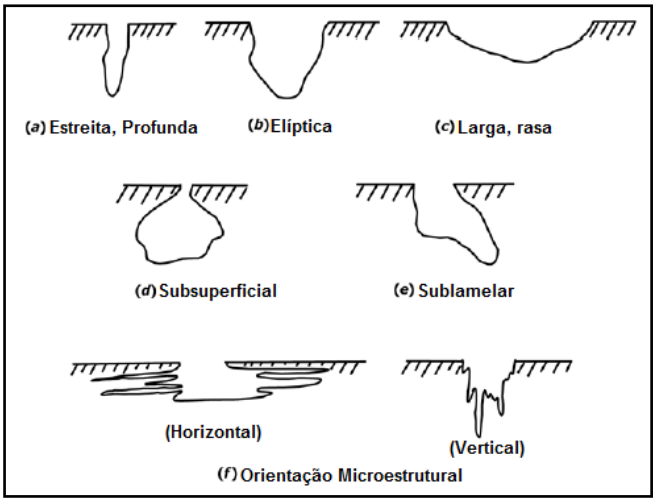
2.4.1 Rugosidade e corrosão por pites

Outro aspecto importante é a relação entre as condições da morfologia de superfície e a corrosão por pites. Esta condição é um parâmetro importante que afeta o comportamento da corrosão e a taxa de corrosão (XU et al., 2016b). Gravalos e colaboradores (2010) relataram que o acabamento superficial liso apresentou baixo valor de rugosidade (Ra), o qual contribuiu para diminuir a formação de pites. Superfícies mais lisas apresentam potencial de corrosão mais alto em relação às superfícies rugosas, sendo assim reduzem a capacidade de ocorrer pites neste substrato liso (ALVAREZ et al., 2010). Vários trabalhos relatam que o aumento da rugosidade favorece o surgimento de pites de corrosão (BURSTEIN E PISTORIUS, 1995; BURSTEIN E VINES, 2001; LAYCOCK et al., 2005; WALTER E KANNAN, 2011).

A *National Association of Corrosion Engineers* – NACE (2017) conceitua a corrosão por pites como uma forma de corrosão localizada, através da qual cavidades ou furos são produzidos no material. De acordo com Bryant e Neville (2016), na corrosão por pites ocorrem reações metaestáveis que conduzem a formação gradual de um poço (pite) de corrosão ativo, sendo denominado autocatalítico. Dentro do pite ocorrem reações primárias anódicas, enquanto as regiões que cercam o mesmo agem como o cátodo. Diversas reações químicas ocorrem dentro do pite resultando em um ambiente capaz de sustentar a corrosão

localizada. Segundo a norma ASTM G46 – 94 (2013) o pite pode ter vários tamanhos e formas. A Figura 2.14 apresenta a secção transversal de diferentes formas de pite.

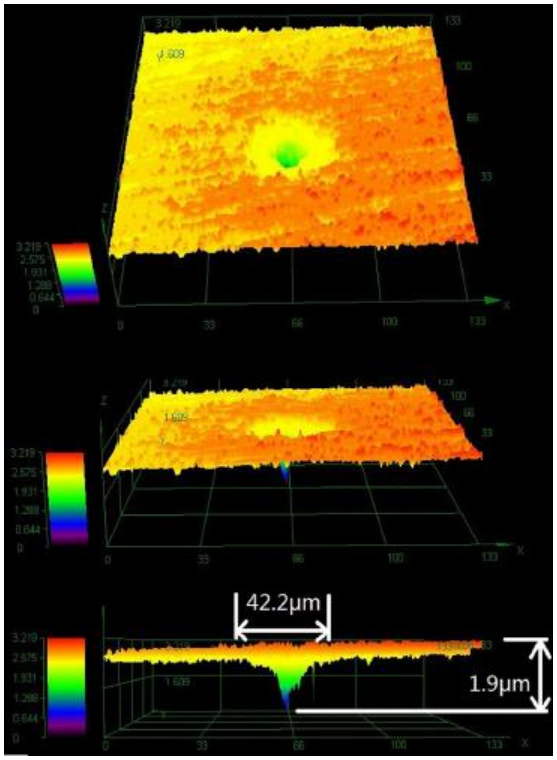
Figura 2.14 - Variações nas formas de pite.



Fonte: adaptado da norma ASTM G46 – 94, 2013.

A Figura 2.15 mostra a estrutura 3D de um pite formado no aço X80 quando imerso em solução de NaCl a 3,5%. Os pesquisadores observaram o crescimento horizontal e vertical do pite no estágio inicial, propagando-se horizontalmente até formar um poço estável. (WANG et al., 2016).

Figura 2.15 - Imagem 3D do pite após imersão do aço X80 em NaCl a 3,5% por 30 minutos.



Fonte: WANG et al., 2016.

2.5 AÇO CARBONO API 5L X80

Os aços carbonos são ligas de ferro-carbono que podem conter outros elementos como silício, fósforo, enxofre, entre outros. Esses aços são classificados de acordo com a concentração de carbono presente em baixo (<0,25%), médio (entre 0,25-0,80%) e alto teor (entre 0,8-1,4%) de carbono (NUNES E KREISCHER, 2010; CALLISTER JR., 2012). Atualmente, os aços carbonos com teor de carbono inferior a 1% são os mais utilizados na indústria, devido a suas propriedades mecânicas e de soldabilidade associadas ao custo relativamente baixo (NUNES E KREISCHER, 2010).

As ligas de baixo teor de carbono são ligas que apresentam uma excelente ductilidade e tenacidade, excepcional soldabilidade e usinabilidade (NUNES E KREISCHER, 2010; CALLISTER JR., 2012). Sua aplicabilidade é frequente em formas estruturais (vigas, canaletas e ferros angulados) e chapas usadas em tubulações, edificações, pontes, entre outros. Dependendo do ambiente em que estão em contato (água doce, água do mar, solo, atmosfera, entre outros) o aço carbono pode ser agredido por processos que causam corrosão (CALLISTER JR., 2012).

Os aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) são aços estruturais microligados (Nb, Ti e/ou V) que possuem alta resistência e boa tenacidade em temperaturas baixas (SILVA, 2009). Esses aços são utilizados na indústria do petróleo e gás natural para a fabricação de tubos segundo a classificação API 5L (*Specification For Line Pipe*) da *American Petroleum Institute* (API) (API 5L, 2007). O grande interesse na sua utilização por parte da indústria se deve a possibilidade de redução de espessura diminuindo assim o peso das tubulações (FERNANDES, 2011).

A norma API 5L (2007) estabelece o esforço mínimo de escoamento, em libras por polegada quadrada (psi). Para o grau X80, a referida norma designa a resistência de escoamento mínimo de 80.500 psi (555 MPa) e valor máximo de 102.300 psi (705 MPa). Os valores mínimo e máximo de resistência à tração para o X80 é de 90.600 psi (625 MPa) e 119.700 psi (825 MPa), respectivamente (API 5L, 2007). O aumento da resistência mecânica nestes aços dificulta o movimento das discordâncias na estrutura cristalina, ou seja, dificulta a ocorrência da deformação plástica que podem atuar na microestrutura do metal (DIETER, 1981).

Segundo Wu e colaboradores (2015a) o aço API 5L X80 é um dos aços mais populares usados para o transporte óleo/gás ao longo de grandes distâncias, pela sua eficiência e custo-benefício. Os gasodutos de aço X80 requerem grande diâmetro estando sujeitos à alta pressão, sendo utilizados como conexões na entrada de plataformas *offshore* ou em estações receptoras *onshore* (CHEN et al., 2015a). Os aços carbonos de baixa liga são muito propensos a corrosão microbiológica, pois em muitos casos são adicionados elementos ligantes, como silício e enxofre, que aumentam a susceptibilidade à corrosão (ALABBAS et al., 2012).

2.5.1 Efeitos dos elementos nas ligas

A adição dos elementos de liga na composição química dos materiais é de grande importância para melhorar as propriedades dos mesmos. Geralmente eles são adicionados com as seguintes finalidades: alterar as propriedades mecânicas (dureza e resistência mecânica), aumentar a resistência dos materiais à corrosão, à fluência e ao desgaste. Após a adição desses elementos de liga, a dureza e resistência mecânica são modificadas através da formação de solução sólida substancial ou intersticial. No qual os átomos intersticiais travam o deslocamento dos planos cristalinos e das discordâncias. Outra forma é através da formação e distribuição controlada de inclusões de carbetos, nitretos ou carbonitretos, que geralmente são muito duras (NUNES E KREISCHER, 2010).

De acordo com o elemento de liga adicionado altera-se o equilíbrio de fase da liga, podendo interferir na soldabilidade do mesmo. A adição de nióbio aumenta a resistência mecânica e melhora o limite de escoamento, a soldabilidade e a tenacidade do material. Já o titânio aumenta a resistência mecânica, à abrasão, à fluência e a dureza. A presença de vanádio na liga aumenta a resistência à corrosão, resistência mecânica e a dureza do metal (NUNES E KREISCHER, 2010).

2.5.2 Influência da biocorrosão nas propriedades mecânicas dos aços

A literatura relata estudos correlacionando a ação combinada de tensões e a atividade microbiológica causando alterações na corrosão e resistência mecânica dos aços (WU et al., 2014a; WU et al., 2014b). A corrosão sob tensão, também chamada de corrosão sob tensão fraturante, é bastante investigada, tendo em vista a importância deste fenômeno em causar fraturas em um tempo mais curto quando está associado à corrosão microbiologicamente

induzida (JAVAHERDASHTI et al., 2006; BUENO E GOMES, 2009; BUENO et al., 2014a; BUENO et al., 2014b; WU et al., 2015b).

Quando os micro-organismos estão presentes neste meio ocorrem alterações na natureza deste ambiente que geram modificações ainda mais severas no material metálico (JAVAHERDASHTI et al., 2006). As BRS intensificam a corrosão localizada (pites), além de facilitarem o desenvolvimento de trincas na microestrutura associadas à corrosão sob tensão (WU et al., 2015b).

Domzalicki e colaboradores (2007) investigaram o efeito das BRS e polarização catódica nas propriedades mecânicas de aços de baixa liga de carbono em meio de água do mar sintético. No meio com BRS foi observado perda da plasticidade em potenciais de -1100 e -1200 mV (eletrodo de calomelano saturado). Este comportamento foi associado à absorção de hidrogênio pelo aço. Nas polarizações catódicas baixa e média, as BRS produzem H_2S que acidificam o eletrólito inibindo a formação de depósitos, além de promover o encharque de hidrogênio e a perda de plasticidade.

Stipanicev e colaboradores (2014) pesquisaram a combinação mecânica, fractografica e eletroquímica do aço carbono S235JR, sob tensão uniaxial constante, expostas a espécies de bactérias redutoras de sulfato e redutoras de ferro. Os resultados mostraram que os micro-organismos produziram pites e aumentaram a taxa de corrosão do aço, porém não identificaram nenhum mecanismo de falha induzindo a corrosão sob tensão fraturante.

Batt e colaboradores (2002) investigaram por meio do teste de tração com baixa taxa de deformação, a fragilização por hidrogênio do aço de alta resistência (aço 900) correlacionada à proteção catódica, produção de sulfeto biológico e níveis de sulfeto no ambiente marinho. Os corpos de prova em contato com água do mar artificial (sem e com sulfetos gerados pelas bactérias) romperam antes, quando comparados aos corpos de prova controle (testados em ar). Além disso, quando os corpos de prova foram protegidos catodicamente, o tempo para a ruptura dos mesmos foi menor. Nos corpos de prova em água do mar natural submetidos a potenciais -800 mV e -900 mV (Ag/AgCl) foi observado o efeito da fragilização por hidrogênio, o qual gerou ruptura abaixo do limite de elasticidade do aço.

Raman e colaboradores (2005) pesquisaram o efeito da fragilização por hidrogênio em corpos de prova de aço carbono normalizado quando submetido à solução de NaCl a 3,5% contendo uma cultura biológica mista. O ensaio de tração com baixa taxa de deformação mostrou uma redução do tempo para a ruptura do corpo de prova do sistema biótico, em

relação ao corpo de prova do sistema abiótico. No sistema biótico houve uma perda da ductilidade, no qual foram observadas rachaduras frágeis nas fractografias, enquanto no sistema abiótico foi observado *dimples* indicando fratura dúctil.

Javaherdashti e colaboradores (2006) estudaram o efeito causado pela adição de BRS em meio de água do mar sintética nos corpos de prova de aço carbono 0,25% normalizado, sujeitos a teste de tração com baixa taxa de deformação. No sistema com adição de BRS foi observada perda da ductilidade do material quando comparado ao sistema sem BRS. As imagens fractográficas do sistema com BRS apresentaram trincas frágeis, enquanto no sistema sem BRS foram observadas fraturas dúcteis.

Javaherdashti e colaboradores (2012) investigaram a biocorrosão no aço duplex inoxidável em água do mar sintética abiótica e biótica (com bactéria redutora do ferro) através do ensaio de tração com baixa taxa de deformação. Os resultados mostraram que o aço submetido ao sistema biótico apresentou perda da ductilidade causada pela susceptibilidade à fragilização ocasionada pelas bactérias redutoras do ferro quando comparado ao sistema abiótico. Nos corpos de prova do sistema biótico foi observado redução no tempo de fratura do corpo de prova, assim como na redução da área de fratura.

Bueno e colaboradores (2014a) simularam a produção de H_2S pelas BRS e avaliaram seu efeito na fragilização por hidrogênio no aço API 5L X60 em solução de solo sintético padrão e modificado, através do ensaio de tração com baixa taxa de deformação. Os resultados mostraram redução da ductilidade do aço em todos os sistemas expostos a solução de solo quando comparados com o aço ensaiados no ar (controle). Este comportamento ocorreu devido a adsorção de hidrogênio e dissolução anódica do aço, sendo observadas fissuras secundárias e clivagem nas fractografias. A simulação de H_2S nos ensaios pode ser comparado com a geração de H_2S pelas BRS. No aço ensaiado no ar foi observado *dimples* nas fractografias indicando comportamento de fratura dúctil.

Bueno e colaboradores (2014b) estudaram por meio do ensaio de tração com baixa deformação, a susceptibilidade do aço API 5L X46 às fraturas induzidas pela exposição aos solos (sintético e natural com BRS) com proteção catódica. Todas as amostras dos aços expostos às soluções de solo tiveram redução na ductilidade, em relação aos aços analisados no ar. O corpo de prova ensaiado no ar apresentou *dimples* característicos de fratura dúctil, enquanto o corpo de prova ensaiado na solução de solo com potencial menor que 300 mV

apresentou morfologia de fratura frágil. A perda da ductilidade nos corpos de prova foi promovida pela ação conjunta da dissolução anódica e fragilização por hidrogênio.

2.6 ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO

Os ensaios de corrosão são produzidos para fornecer fundamentos básicos para caracterizar a agressividade de um determinado meio corrosivo auxiliando na previsão e avaliação de falhas por corrosão, monitorando o processo corrosivo (GENTIL, 2011; NUNES, 2007).

2.6.1 Taxa de corrosão por perda de massa

A taxa de corrosão do metal é verificada após a análise da perda de massa do corpo de prova através da subtração do peso final do corpo de prova (após remoção do biofilme) subtraindo-se o peso inicial (antes do ensaio) (GENTIL, 2011). Inicialmente os valores de taxa de corrosão são altos, havendo redução nos tempos seguintes, devido à formação de depósitos que favorecem o aumento da resistência à reação de corrosão através do mecanismo de barreira que impede a ação de agentes corrosivos como oxigênio e cloretos na superfície do metal (SARIN et al., 2004; ZUO, 2007). Entretanto, esses depósitos (biofilmes e produtos de corrosão) podem ser formados não uniformente na superfície metálica em presença de oxigênio, promovendo a formação de células de aeração diferencial com áreas anódicas (depósito espesso com baixa concentração de oxigênio) e catódicas (depósito delgado com alta concentração de oxigênio) que causam a corrosão no mesmo.

O tempo de vida do equipamento pode ser estimado a partir dos valores de taxa de corrosão. Associada a este parâmetro pode ser determinada a espessura da parede do equipamento, que em muitos casos são adicionados uma espessura extra tendo em vista a deterioração da mesma ao longo do tempo, também chamada de sobreespessura de corrosão (GENTIL, 2011).

Liu e colaboradores (2014) avaliaram a taxa de corrosão por perda de massa de corpos de prova proveniente de uma tubulação de aço Q235 em contato com água produzida sob condições estática e dinâmica. Os pesquisadores observaram que a 35 ºC a corrosão no sistema estático foi lenta (0,149 mm/ano) com aspecto uniforme, enquanto no sistema dinâmico foi rápida (0,776 mm/ano) com aspecto não uniforme. Quando a temperatura do teste foi aumentada para 55 e 75 ºC houve um aumento significativo em ambas as taxas de

corrosão (de 0,212 mm/ano e 0,324 mm/ano para o sistema estático, respectivamente. E 1,450 mm/ano e 2,234 mm/ano para o sistema dinâmico, respectivamente).

Forero e colaboradores (2014) verificaram a taxa de corrosão, por perda de massa dos corpos de prova de aço API 5L X70 e X80 (metal base e soldado) em diferentes temperaturas, em solução de NaCl e atmosfera de CO_2. Os corpos de prova de aço X80 em contato com a solução de NaCl aumentaram a taxa de corrosão com o aumento da temperatura, enquanto os corpos de prova de aço X70 aumentaram a taxa de corrosão quando submetidos até 60 ºC e diminuíram quando a temperatura aumentou até 80 ºC. Os corpos de prova quando expostos ao CO_2 não apresentaram diferenças significativas na taxa de corrosão, exceto o metal base do aço X70 que apresentou baixas taxas de corrosão com 40 ºC e 60 ºC. Após contato com a solução de NaCl e CO_2 de formas isoladas, a morfologia dos corpos de prova após remoção do filme apresentaram corrosão localizada quando expostos a 40ºC, e corrosão uniforme quando expostos a 60 e 80º C.

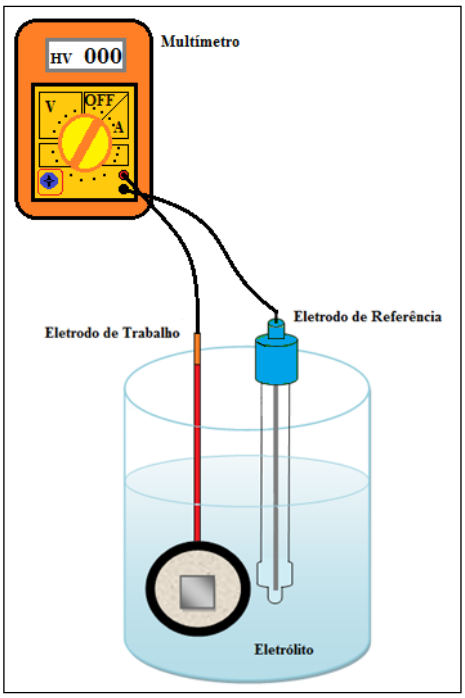
2.6.2 Ensaios eletroquímicos

É de grande importância o conhecimento teórico e prático sobre o comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão (potencial de equilíbrio) (WOLYNEC, 2003). Nos estudos de corrosão microbiológica são realizados ensaios eletroquímicos para melhor compreensão das taxas e mecanismos de corrosão (USHER et al., 2014).

2.6.2.1 Potencial de circuito aberto (E_{CA})

O potencial de circuito aberto (E_{CA}) é uma medida direta do potencial do eletrodo de trabalho (metal) em relação a um eletrodo de referência, sendo considerado de fácil determinação experimental (WOLYNEC, 2003). A Figura 2.16 representa um esquema para se realizar o ensaio de potencial de circuito aberto.

Figura 2.16 - Esquema representativo do ensaio de potencial de circuito aberto.



Fonte: elaborado pela autora.

Neste ensaio o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (Ag/AgCl ou calomelano saturado) ficam imersos no eletrólito, sendo conectados externamente a um multímetro de alta impedância, para registrar as medidas de potencial ao longo do tempo.

O conhecimento do valor do potencial de corrosão (E_{corr}) fornece dados importantes, que podem ser utilizados em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão (oleodutos enterrados, avaliação da eficiência de inibidores contra a corrosão, entre outros), bem como nos estudos de avaliação dos processos corrosivos. Em muitos casos, se faz o acompanhamento do potencial de corrosão nos estágios iniciais do ensaio, tendo em vista a possibilidade de variação desse potencial ao longo do tempo de experimentação (WOLYNEC, 2003).

Javaherdashti e colaboradores (2006) realizaram ensaios de potencial de circuito aberto no aço carbono 0,25% em NaCl a 3,5% nas condições: abiótica, em cultura pura e mista de BRS. A curva do sistema abiótico foi similar à curva do sistema biótico misto, em que se observa um potencial mais propenso à corrosão (potencial mais negativo), enquanto no sistema biótico puro houve oscilações no potencial entre valores nobres e ativos, sugerindo que as BRS fragilizaram o aço através da produção de hidrogênio.

Kuang e colaboradores (2007) avaliaram o potencial do aço carbono D36 ao longo de 16 dias em sistema de água do mar com BRS. Os resultados mostraram que o potencial ficou mais negativo com o crescimento das BRS, sendo estabilizado nos períodos finais (fase de morte das BRS e residual).

AlAbbas e colaboradores (2013a) avaliaram o comportamento eletroquímico do aço API 5L X80 em sistemas biótico (com BRS) e abiótico (sem BRS). No sistema com BRS foi possível verificar que o potencial de corrosão nos primeiros dois dias ficou mais ativo (-720 mV/SCE), em seguida, até o sétimo dia houve um aumento positivo do potencial (-580 mV/SCE) sendo estabilizado nos tempos seguintes. No sistema sem BRS o potencial de corrosão aumentou, e em seguida, estabilizou em aproximadamente -700 mV/SCE.

AlAbbas e colaboradores (2013c) investigaram a corrosão do aço API 5L X52 pela *Desulfovibrio sp.* através de técnicas eletroquímicas. No gráfico de potencial de circuito aberto, o sistema com *Desulfovibrio sp.* houve uma mudança do valor do potencial para valores mais nobres (potenciais mais positivos) após 120 horas de inoculação devido a colonização microbiana e a formação do biofilme. Enquanto que no sistema sem *Desulfovibrio sp.* o potencial se manteve estável em valores de potenciais mais negativos.

2.6.2.2 Curvas de polarização

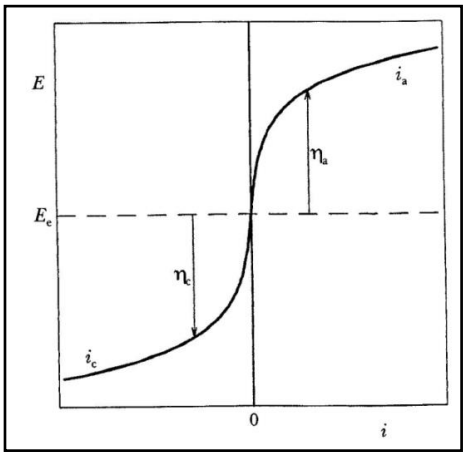
Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio, ou seja, houve a formação da dupla camada elétrica, as reações eletroquímicas (oxidação e redução) procedem com a mesma velocidade i_o (densidade de corrente de troca), estabelecendo desta forma um potencial de equilíbrio (E_e). Ao impor um potencial externo ao eletrodo, o potencial é modificado, logo o eletrodo sofre polarização. A extensão do valor de potencial gerado pela polarização (E) e o potencial de equilíbrio (E_e) é denominado de sobretensão ou sobrepotencial (η), sendo determinadas pela equação 26 (WOLYNEC, 2003):

$$\eta = E - E_e \quad (26)$$

A polarização é denominada anódica quando o valor de η é positivo ($E > E_e$), apresentando uma sobretensão anódica (η_a), e a polarização é denominada catódica quando η é negativo ($E < E_e$), apresentando uma sobretensão catódica (η_c). Os diagramas de potencial do eletrodo (E) versus densidade de corrente (*i*) mostram a influência da polarização na densidade de corrente. A Figura 2.17 apresenta o diagrama contendo as curvas de polarização

anódica (i_a) e catódica (i_c) com as respectivas densidades de corrente anódica (valores positivos) e catódica (valores negativos), e o potencial de equilíbrio (E_e) onde a corrente é nula (WOLYNEC, 2003).

Figura 2.17 - Curvas de polarização anódica (ia) e catódica (ic).



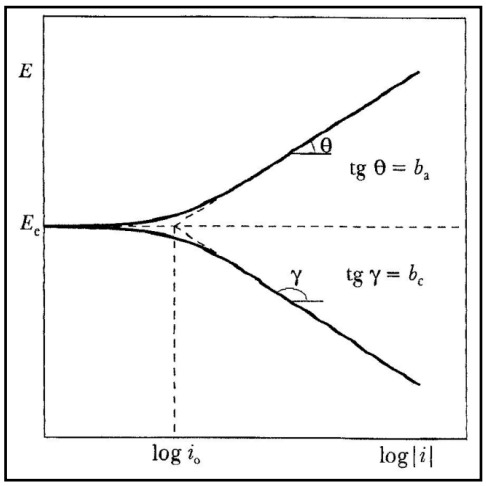
Fonte: WOLYNEC, 2003.

Uma forma mais conveniente de apresentar as curvas de polarização é através de um diagrama de potencial (E) versus log |*i*|, no qual a parte das curvas em que é válida a equação de Tafel é reta. Esta equação (27) é de natureza logarítmica, sendo expressa como:

$$\eta = a + b.\log |i| \quad (27)$$

Em que η = sobretenção (V); a = -*b* log i_o; *b* = declive da reta de Tafel; i_o = densidade de corrente de troca (A/cm^2); *i* = densidade de corrente (A/cm^2). Pode-se observar no diagrama apresentado na Figura 2.18 todos os coeficientes da equação de Tafel como os declives da reta, bem como a densidade de corrente de troca que é o intercepto das retas com o eixo de log |*i*| passando pelo potencial de equilíbrio E_e (η = 0 para $i = i_o$) (WOLYNEC, 2003).

Figura 2.18 - Curvas de polarização anódica (ia) e catódica (ic) num diagrama monologarítmico.



Fonte: WOLYNEC, 2003.

Diversos autores utilizaram a técnica eletroquímica de curvas de polarização para avaliar o comportamento da corrosão dos diferentes materiais.

Liu e colaboradores (2015) analisando os resultados obtidos nas curvas de polarização do aço carbono Q235, em sistemas de água produzida observaram que os sistemas com micro-organismos apresentaram maiores valores de densidade de corrente em relação ao sistema controle.

Kuang e colaboradores (2007) avaliaram as curvas de polarização do aço carbono D36 em água do mar sem BRS e após 1, 3, 8 e 16 dias de crescimento das BRS. As curvas de polarização não mostraram diferenças essenciais entre os sistemas com e sem BRS. Porém, com o crescimento das BRS, houve um aumento nos processos anódicos e catódicos da curva, não mostrando diferença após o quarto dia, período em que as BRS pararam de crescer.

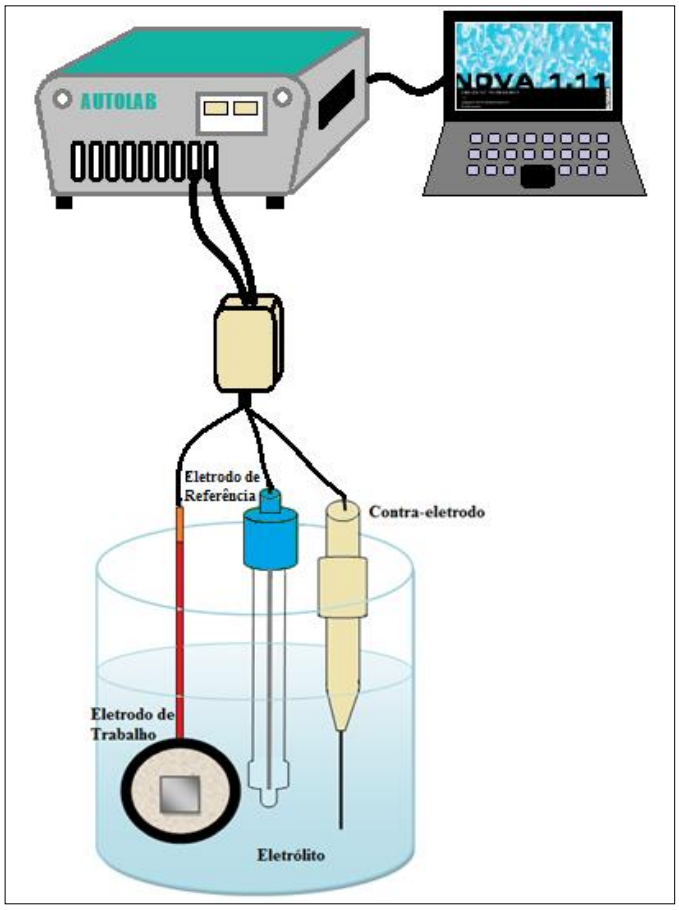
Chen e colaboradores (2015c) pesquisaram o comportamento eletroquímico do aço API 5L X70 na presença e ausência de BRS em solução de solo simulada. A curva de polarização do aço sem BRS apresentou menor potencial de corrosão, porém a curva do aço com BRS apresentou maior densidade de corrente anódica. O aumento da taxa de corrosão ocorreu pela atividade biocatalítica das BRS através da formação do biofilme e produção de sulfeto de ferro.

2.6.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

O ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica consiste na imposição de pequenas perturbações de tensão, com corrente alternada em um intervalo de frequências (DOS SANTOS, 2016). A resposta da perturbação ao eletrodo de trabalho é a medida da corrente como função da freqüência (AOKI E DE MELO, 2009). A técnica de EIE é considerada o método de corrente alternada mais utilizada em análises de interfaces biológicas aquosas, fornecendo informações sobre a difusão, adsorção e controle capacitivo do processo de corrosão (USHER et al., 2014).

As medidas de impedância são realizadas no potenciostato de acordo com o esquema da Figura 2.19. A corrente alternada é programada no computador e aplicada no eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de frequência que condiciona os dados para o computador (WOLYNEC, 2003).

Figura 2.19 - Esquema representativo do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.



Fonte: elaborado pela autora.

A perturbação é um sinal senoidal, expressa pela equação 28 (AOKI E DE MELO, 2009):

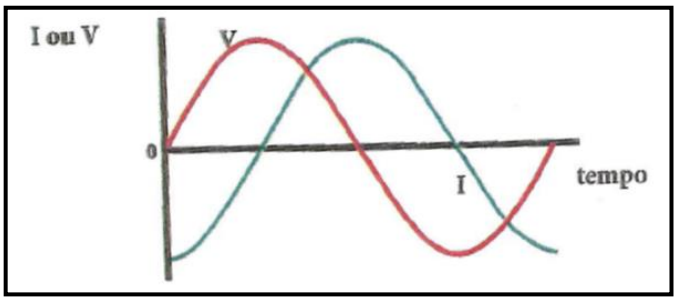
$$\Delta E(\omega)=E_o.sen(\omega t) \quad (28)$$

Em que ω = 2πf (radianos), e f é a frequência em Hertz (Hz). Consequentemente, a resposta da corrente elétrica $I(t)$ a essa oscilação do potencial também é senoidal e pode ser expressa pela equação 29 (WOLYNEC, 2003; AOKI E DE MELO, 2009):

$$\Delta I(\omega) = I_o sen(\omega t + \theta) \quad (29)$$

Em que θ é o ângulo de fase, ou seja, é a defasagem da corrente com relação ao potencial, conforme a Figura 2.20.

Figura 2.20 - Defasagem entre as ondas senoidais de potencial e corrente no tempo.



Fonte: AOKI E DE MELO, 2009.

A relação entre potencial e corrente pode ser expressa semelhante à lei de Ohm, em que Z é a impedância, sendo expressa pela equação 30 (WOLYNEC, 2003):

$$E(t)=ZI(t) \quad (30)$$

A impedância (Z) tem função semelhante à resistência, ou seja, é uma obstrução ao fluxo de elétrons ou corrente elétrica. Além disto, envolve capacitores e indutores que respondem apenas ao fluxo de corrente alternada. Z é um número complexo e pode ser calculada pelas equações 31 e 32 (WOLYNEC, 2003; AOKI E DE MELO, 2009):

$$Z = |Z|e^{j\theta} \quad (31)$$

$$Z = Z' + jZ'' \quad (32)$$

Em que $|Z|$ = módulo da impedância; Z' = impedância real; Z'' = impedância imaginária; j = operador de números complexos e $j = \sqrt{-1} = e^{j\theta}$. O módulo da impedância pode ser calculado pela equação 33 (WOLYNEC, 2003; AOKI E DE MELO, 2009):

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (33)$$

No qual, as impedâncias real e imaginária podem ser definidas a partir das equações 34 e 35, respectivamente:

$$Z' = |Z| \cos\theta \quad (34)$$

$$Z'' = |Z| \operatorname{sen}\theta \quad (35)$$

O ângulo de fase determinados pela equação 36:

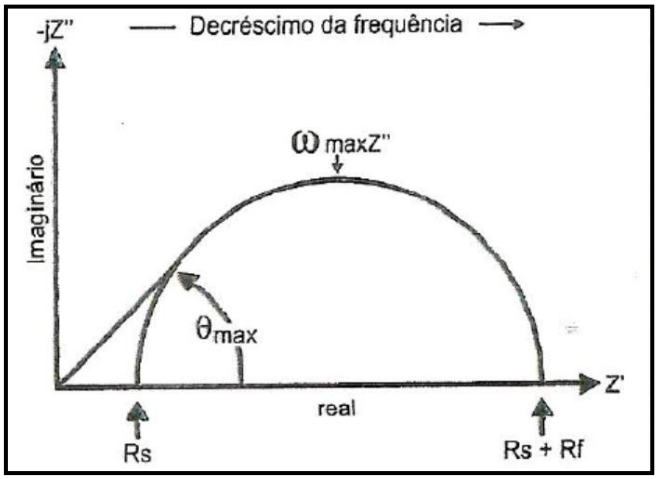
$$\theta = \operatorname{arctg}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (36)$$

Os resultados das análises de EIE podem ser representados através de gráficos. Os gráficos mais utilizados são (WOLYNEC, 2003; AOKI E DE MELO, 2009):

- Diagrama de *Nyquist* ou diagrama no plano complexo – Quando a impedância é medida numa faixa de frequências e o gráfico apresenta eixos cartesianos (X, Y). São plotados os dados de impedância imaginária $|Z''|$ versus os dados de impedância real $|Z'|$.

A Figura 2.21 mostra o gráfico de *Nyquist*. Este gráfico é representado por um semicírculo. No lado direito do semicírculo estão os baixos valores de frequência angular (ω), sendo que o ponto correspondente a ω = 0 está sobre o eixo de impedância real (Z') e é igual a $R_s + R_f$ (R_s = resistência da solução e R_f = resistência do filme). Com o aumento da freqüência angular (ω) os pontos se deslocam para a esquerda, passam pelo ponto indicado por $\omega_{máx}$ e, para valores tendendo a ∞, voltam a se aproximar do eixo de impedância real (Z') no ponto indicado por R_s (WOLYNEC, 2003). Em altas frequências, ω → ∞, logo a impedância imaginária (Z'') tende a zero, ou seja, a impedância é praticamente a impedância do resistor (Z = R). Em baixas frequências, ω → 0, logo a impedância imaginária tende a infinito, ou seja, a impedância é praticamente a impedância do capacitor ($Z = j[-1/(\omega C)]$) (AOKI E DE MELO, 2009).

Figura 2.21 - Diagrama de *Nyquist*.



Fonte: AOKI E DE MELO, 2009.

A capacitância pode ser calculada pela equação 37:

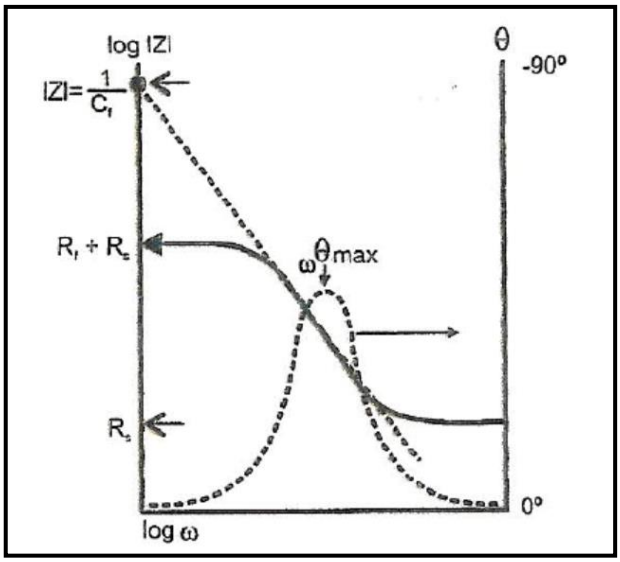
$$C = \varepsilon\varepsilon_0 A/d \quad (37)$$

Em que C é a capacitância (Farads); ε é a constante dielétrica do material que separa as placas; ε_0 é a constante dielétrica no vácuo; A é a área das placas e d é a espessura do dielétrico ou distância entre as placas.

- Gráfico de *Bode* – Neste tipo de gráfico são utilizados os três parâmetros que caracterizam a impedância: módulo |Z|, ângulo de fase θ e frequência *f*. Os dados apresentados na representação gráfica de *Bode* correspondem aos mesmos dados apresentados no diagrama de *Nyquist*. O gráfico de *Bode* pode ser representado por dois tipos de gráficos, conforme Figura 2.22:

  a) *Bode* módulo |Z|: Os dados do logaritmo do módulo |*Z*| versus o logaritmo da frequência angular (ω);
  b) *Bode* fase: Os dados do ângulo de fase (-θ) versus o logaritmo da frequência angular (ω).

Figura 2.22 - Diagrama de *Bode*.



Fonte: AOKI E DE MELO, 2009.

A técnica de EIE pode ser utilizada como instrumento de investigação dos mecanismos de corrosão, na avaliação do comportamento de revestimentos poliméricos, revestimentos de conversão e na detecção e monitoramento da corrosão localizada (WOLYNEC, 2003).

AlAbbas e colaboradores (2013a) verificaram nos espectros de impedância dos sistemas biótico e abiótico que houve uma diminuição da magnitude do circuito capacitivo com o tempo. No sistema biótico essas alterações ocorreram devido a diminuição da resistência de transferência de carga indicando que as BRS aumentaram a corrosão do aço através da formação do biofilme, produção de sulfeto e de camadas de sulfeto de ferro. No sistema abiótico a diminuição na resistência de transferência de carga ocorreu provavelmente pela formação de camada de NaCl, sulfeto, potássio, compostos a base de carbono e produtos de corrosão na superfície do eletrodo que favoreceu o aumento da taxa de corrosão.

Yu e colaboradores (2013) estudaram a influência das BRS e de seus metabólitos no aço carbono Q235 através das técnicas de E_{corr} e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados mostraram que no meio contendo apenas os metabólitos das BRS houve aumento da resistência à transferência de carga com o aumento do E_{corr}. No meio contendo BRS, o E_{corr} diminuiu inicialmente, entretanto com o crescimento das mesmas o E_{corr} aumentou com a diminuição da resistência à transferência de carga. Os pesquisadores atribuíram este comportamento ao efeito das BRS no enobrecimento do E_{corr} e na aceleração

da taxa de corrosão. As BRS catalisaram as reações catódicas de corrosão, através do consumo de elétrons na superfície do aço.

AlAbbas e colaboradores (2013c) estudaram a corrosão microbiológica do aço API 5L X52 em sistemas com e sem BRS (*Desulfovibrio sp.*) através da técnica de impedância eletroquímica. Os resultados mostraram que em ambos sistemas ocorreu a diminuição da resistência de transferência de carga com o tempo de exposição com consequente aumento da taxa de corrosão. No sistema com BRS isso ocorreu devido a formação do biofilme, dentro do qual houve a produção de H_2S e redução de fosfatos. No sistema sem BRS houve a formação de uma camada constituída de cloreto de sódio, sulfeto potássio e compostos a base de carbono na superfície do eletrodo.

Wu e colaboradores (2014a) estudaram por EIE as características eletroquímicas de corpos de prova de aço API 5L X80 nas condições estéreis e com BRS inoculadas, com e sem tensão elástica, em solução de solo após 60 dias. A maior impedância foi observada no aço submetido ao sistema estéril sem tensão elástica, enquanto o aço do sistema com BRS submetido a tensão elástica apresentou menor impedância. Os aços em contato com os sistemas estéril com tensão elástica, e com BRS sem tensão elástica tiveram impedâncias menores do que o aço do sistema estéril sem tensão elástica. Na região de alta frequência do gráfico de Bode, os sistemas com BRS inoculadas apresentaram um quinto do valor correspondente ao valor apresentado pelo sistema estéril, devido ao aumento na condutividade desta solução.

Mishra (2013) investigou o comportamento do aço API 5L X52 por impedância eletroquímica em meios com bactérias redutoras do ferro e sem micro-organismos. O gráfico de *Nyquist* do sistema sem micro-organismos mostra redução da impedância com o tempo de exposição, indicando aumento na taxa de corrosão pela formação de uma camada mista (cloreto de sódio, sulfeto, potássio e compostos de carbono). No sistema com bactérias redutoras de ferro, a impedância aumentou com o tempo indicando diminuição da taxa de corrosão através da formação de uma camada estável (biofilme).

Castaneda e Benetton (2008) pesquisaram a influência das espécies *Desulfovibrio gabonenses* e *D. capillatus* na corrosão eletroquímica do aço carbono SAE 1018 em água do mar artificial. O espectro da análise de EIE do sistema abiótico mostrou que em altas frequências do circuito capacitivo houve a precipitação de produtos de corrosão porosos (cloretos, fosfatos e compostos a base de carbono) não aderentes. As médias frequências

foram atribuídas à resistência da camada porosa de fosfeto de ferro. E em baixas frequências, o processo de dissolução anódica foi controlado pela resistência à transferência de carga. No sistema biótico, em altas frequências houve a precipitação de fosfeto de ferro dentro do biofilme. Em médias frequências foi observado a formação de uma camada instável (compostos orgânicos e inorgânicos) que é responsável pela ativação dos processos controle. Em baixas frequências, após a formação do biofilme e estabelecimento do estado estacionário ocorreu limitações na transferência de massa refletidas na mudança do semicirculo, sendo considerado um processo de difusão limitado.

Wu e colaboradores (2014b) avaliaram a corrosão do aço API 5L X80 sob tensão de escoamento após 12 horas, 2, 8, 30 e 90 dias em solução de solo contendo *Desulfovibrio desulfuricans* através da técnica de impedância eletroquímica. As análises de impedância mostraram que não houve diferença significativa entre os sistemas estéreis e com as BRS nas primeiras 12 horas. Porém, o sistema com BRS sem carregamento apresentou maior módulo de impedância nas baixas frequências do que os corpos de prova com carregamento, indicando que as BRS apresentaram efeito inibitório na corrosão do aço. Além disto, o carregamento dos corpos de prova não favoreceu a corrosão dos mesmos. Após 2 horas foi observado que as BRS aceleraram o processo de corrosão dos corpos de prova, enquanto no sistema estéril o comportamento dos corpos de prova com e sem carregamento foi semelhante. Com 8 dias foi observado um aumento no módulo de impedância nos sistemas estéreis sem carregamento, enquanto houve uma diminuição nos sistemas com BRS com carregamento. Com 8, 30 e 90 dias houve similaridade no ângulo de fase dos sistemas estéreis e com BRS (com e sem carregamento) indicando que na interface metal/solução ocorreu um processo semelhante.

2.6.3 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia confocal a laser

A análise por MEV pode ser realizada sobre a superfície externa da camada de corrosão ou em secções transversais, no qual pode ser verificado se houve corrosão interna (GEMELLI, 2001). De acordo com Usher e colaboradores (2014) a utilização do MEV nos estudos de biocorrosão tem sido bastante significativa principalmente quanto a investigação dos componentes do biofilme, a distribuição dos micro-organismos e sua relação com os produtos de corrosão durante os ensaios. Essas análises produzem imagens dos biofilmes em alta resolução que revelam detalhes dos micro-organismos que muitas vezes estão envolvidos

por produtos de corrosão, além de poder mapear os elementos presentes neste biofilme. A análise de superfícies por microscopia confocal a laser apresenta vantagens frente a outros equipamentos de microscopia por fornecer medidas rápidas e precisas, sem contato com a topografia da superfície. Podendo ser considerado como uma ferramenta excelente na análise de pites (WANG e CHENG, 2016).

Liu e colaboradores (2016a) avaliaram por MEV a superfície aço carbono Q235 exposto por 7 dias à água produzida artificial contendo CO_2, inibidores e bactérias oxidantes do ferro (BOF). As micrografias mostraram a presença das bactérias oxidantes do ferro sésseis no sistema controle, já no sistema de BOF com inibidor derivado imidazolina houve pequena formação de biofilme com adesão de bactérias e foi possível visualizar riscos do polimento. No sistema de BOF associado à inibidor ácido dodecanóico não foi identificado células bacterianas, enquanto no sistema de BOF em presença do inibidor dodecilamina foi visualizado algumas células bacterianas indicando que o inibidor teve ação parcial como biocida.

Albuquerque e colaboradores (2014) apresentaram micrografias de amostras após exposição à água produzida da Bacia de Campos, no qual foi possível visualizar bactérias baciliformes e bactérias associadas a matriz extracelular.

Wu e colaboradores (2014a) após 60 dias investigaram a morfologia do filme formado na superfície do aço API 5L X80 por MEV, após exposição à BRS e tensão elástica, em solução de solo. Quando o aço foi exposto a solução de solo estéril sem aplicação de tensão elástica formaram um filme denso de produtos de corrosão. No sistema com BRS inoculadas sem tensão elástica, o aço apresentou na superfície um filme de produtos de corrosão não denso com crateras. No sistema de solo estéril com tensão elástica formaram filmes de corrosão soltos, não compactos na superfície do aço. No sistema com inóculo de BRS e tensão elástica foi observado na superfície do aço formou uma camada espessa com pequenas rachaduras e produtos de corrosão.

Wu e colaboradores (2014b) analisaram por MEV os filmes formados nos corpos de prova de aço API 5L X80 após 90 dias de exposição à solução de solo contendo BRS, com e sem tensão de escoamento. O corpo de prova do sistema estéril, sem carregamento apresentou produtos de corrosão homogêneos com sedimentos distribuídos uniformemente. No sistema com BRS, sem carregamento, na superfície do corpo de prova foi observado produtos de corrosão intactos e lisos. No sistema estéril, com carregamento, os produtos de corrosão

formaram uma manta com algumas micro-trincas sobre a superfície do aço apresentando excelente comportamento mecânico. O corpo de prova exposto ao sistema com BRS e carregamento apresentou produtos de corrosão semelhantes ao encontrado no corpo de prova do sistema estéril, entretanto com alguns desplacamentos expondo a parte interna do filme.

2.6.4 Análise dos produtos de corrosão por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e difração de raio x (DRX)

A técnica por EDS identifica todos os elementos químicos distribuídos na camada de corrosão, tendo como vantagem uma alta sensibilidade na detecção dos mesmos. Esta técnica tem como desvantagem a sobreposição de picos de alguns elementos, além de possuir menor sensibilidade para detectar elementos químicos leves (USHER et al., 2014). A técnica de DRX identifica a estrutura cristalina e a composição química dos compostos de corrosão, ou seja, as fases presentes nos depósitos de corrosão na superfície do corpo de prova (GEMELLI, 2001; USHER et al., 2014).

Xu e colaboradores (2015) analisaram por DRX os produtos de corrosão formados sobre a superfície dos corpos de prova de aço de baixa liga após 365 dias. Os pesquisadores indicaram a presença de Fe_3O_4 em ambas posições do corpo de prova no sistema (para cima e para baixo). Além de γ-FeOOH no corpo de prova com superfície para cima, e $CaCO_3$ e α-FeOOH no corpo de prova com superfície para baixo.

AlAbbas e colaboradores (2013c) analisaram por EDS quantitativo a superfície dos corpos de prova de aço API 5L X80 em meio de água produzida contendo BRS. Os resultados mostraram a presença de sulfetos, compostos de carbono, óxidos de ferro, cloreto de sódio e fosfatos. Os corpos de prova que estavam no meio com água produzida sem BRS continham óxidos de ferro, fosfatos, cloretos e compostos a base de carbono.

Liu e colaboradores (2014) identificaram por EDS e DRX, os elementos químicos e produtos de corrosão formados em tubulações de aço Q235 que conduziam como fluido a água produzida. O FeOOH foi identificado na parte inferior da tubulação, e nas camadas de corrosão os compostos $CaCO_3$ e $Mg_6Al_2CO_3.(OH)_{16}.4H_2O$.

2.7 ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

2.7.1 Dureza

A dureza de um material está relacionada à resistência do mesmo a uma deformação plástica localizada. De acordo com o ensaio de dureza podemos ter indicativos de outras propriedades do material como resistência mecânica, resistência ao desgaste, ductilidade, entre outros. O endurecimento superficial é uma maneira de aumentar a resistência ao desgaste, estando assim diretamente correlacionada à dureza.

No ensaio de dureza um penetrador (indentador) promove uma impressão de carga no material que corresponde a uma escala de dureza. Para os ensaios de dureza se faz necessário o polimento metalográfico do corpo de prova (DIETER, 1981). Quanto mais mole for o material, mais penetrará o indentador, quanto mais duro for o material menor será a penetração do indentador (NUNES E KREISCHER, 2010).

2.7.2 Ensaio de tração

Uma propriedade importante do material é a resistência mecânica. A mesma é caracterizada pela aplicação de uma tensão sobre o material e a consequente resposta em relação às deformações elástica e plástica ocasionada no mesmo (relação entre as teorias de tensão e deformação). Esta relação para a maioria dos metais é diretamente proporcional à Lei de Hooke ($\sigma=E.\varepsilon$), no qual a constante de proporcionalidade (E) é denominada módulo de elasticidade ou módulo de Young (NUNES E KREISCHER, 2010). No ensaio de tração o corpo de prova é aprisionado na máquina, em seguida é submetido a uma força de tensão trativa uniaxial crescente, sendo observada ao mesmo tempo a elongação no corpo de prova (DIETER, 1981).

As medidas de carga e da elongação geram um diagrama tensão-deformação no qual podem ser avaliados os módulos de elasticidade, limite de escoamento, limite de resistência, deformação plástica e resiliência (DIETER, 1981; NUNES E KREISCHER, 2010). Segundo Hosford (2005) os ensaios de tração podem ser utilizados para diversas finalidades como:

- Verificar se o material atende as especificações determinadas atestando assim a qualidade do mesmo;

- Prever o comportamento do material contribuindo para o desenvolvimento de novos materiais ou processos;
- Verificar o comportamento dúctil do material, ou seja, quanto o mesmo pode deformar até fraturar.

A aplicação da tensão tem efeito significante na resistência à corrosão do aço X80, no qual pode ser observado superfícies corroídas pelas modificações causadas na região de interface superfície/solução (WANG et al., 2011).

3 METODOLOGIA

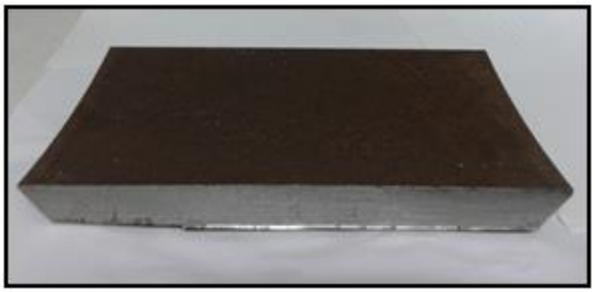
3.1 MATERIAL

Os corpos de prova foram confeccionados a partir de uma tubulação de aço API 5L X80. A tubulação foi seccionada em chapas no sentido longitudinal (paralelo ao sentido da laminação) conforme Figuras 3.1 e 3.2. Em seguida, as chapas foram usinadas por fresamento, de acordo com as dimensões desejadas para cada ensaio.

Figura 3.1 – Corte longitudinal da tubulação de aço API 5L X80.

Fonte: elaborado pela autora.

Figura 3.2 - Chapa de aço API 5L X80 após corte longitudinal.



Fonte: elaborado pela autora.

3.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A análise de composição química do corpo de prova de aço API 5L X80 foi realizada pela Simioni Metalúrgica Ltda – SIMISA. Os corpos de prova de aço carbono API 5L X80 apresentaram a composição química de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química percentual do aço API 5L X80

Composição Química	**C**	**Si**	**Mn**	**P**	**S**	**Cr**	**Ni**
Percentual	0,08	0,30	1,82	0,009	0,001	0,17	0,01
Mo	**Cu**	**Al**	**V**	**W**	**Ti**	**Nb**	**Fe**
0,20	0,01	0,037	0,024	0,003	0,021	0,081	remanescente

Os valores percentuais dos elementos químicos identificados nos corpos de prova de aço API 5L X80 estão de acordo com a norma da *American Petroleum Institute* – API 5L (2007) para a condição do tubo soldado.

3.3 CARACTERIZAÇÃO METALOGRÁFICA

Para as análises de macroscopia e microscopia foram confeccionados corpos de prova de dimensões 30x10x5 mm, os quais foram embutidos a quente utilizando resina baquelite, conforme pode ser visto na Figura 3.3. O corpo de prova embutido foi lixado para remoção de sujeiras, produtos de corrosão e remoção de marcas de usinagem. A sequência de lixas d´água utilizada foi #220, #400, #600, #800 e #1200. Após o lixamento, o corpo de prova foi limpo com álcool e secos com jato de ar quente. Em seguida, o corpo de prova foi polido com pasta de diamante com granulometria de 3 e 1 µm. Após o polimento, a superfície foi atacada com solução Nital a 2% por 10 segundos. Em seguida, o corpo de prova foi analisado por MEV no microscópio HITACHI TM 3000.

Figura 3.3 - Corpo de prova embutido a quente.

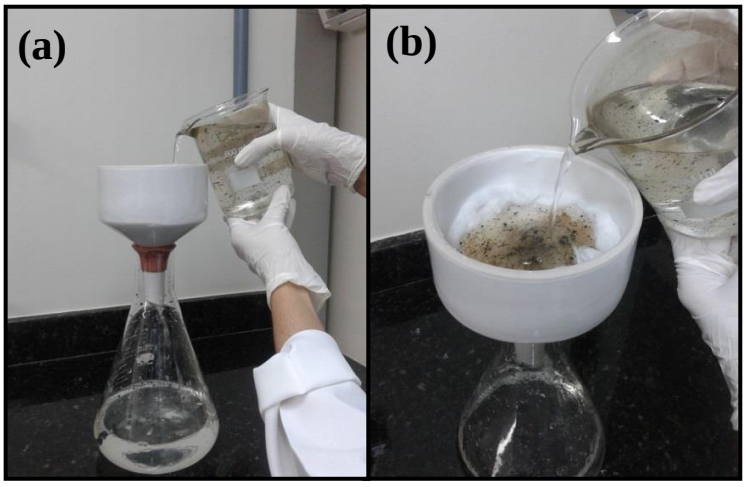
Fonte: elaborado pela autora.

3.4 FLUIDO DE PROCESSO

O meio de teste foi a água produzida da extração de petróleo proveniente de poços *onshore* localizados na refinaria Governador Marcelo Déda em Carmópolis-SE. A coleta da água produzida ocorreu na entrada do tanque primário de captação de água produzida. A amostra de água produzida (60 litros) foi coletada em bombonas plásticas e imediatamente transportada para o laboratório para a realização das análises. Este fluido foi utilizado em sistemas estáticos, nas condições esterilizada (sem micro-organismos) e não esterilizada (sem tratamento adicional).

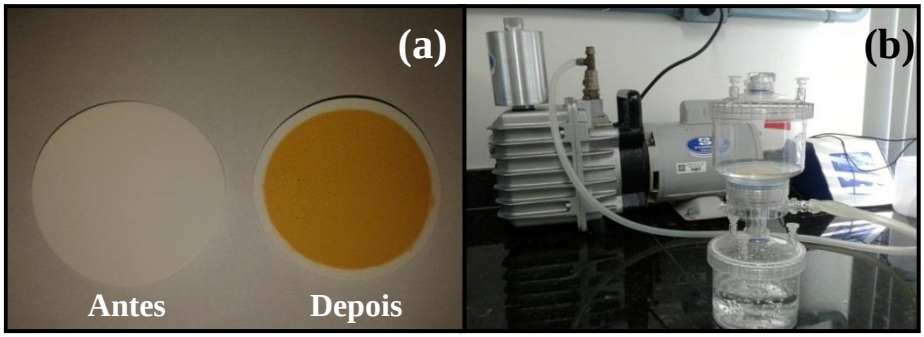
Para o sistema de água produzida esterilizada, a amostra de água produzida não esterilizada foi filtrada previamente em algodão hidrófilo para a remoção das gotículas de óleo dispersas no fluido conforme a Figura 3.4 (a) e (b). Em seguida, a mesma foi filtrada em membranas filtrantes com porosidade de 0,2 μm e diâmetro de 47 ± 0,5 mm, para eliminar os micro-organismos do fluido conforme a Figura 3.5 (a) e (b).

Figura 3.4 - Filtração da água produzida em algodão hidrófilo.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 3.5 - Filtração da água produzida em membrana filtrante.



Fonte: elaborado pela autora.

Após 30 dias da montagem do sistema de água produzida esterilizada foram retiradas 30 mL da água produzida e realizados inóculos em meios de cultura para bactérias aeróbias e anaeróbias totais. Após o período de incubação das bactérias foi observado crescimento nos respectivos meios. Em seguida foi adicionado 1 ppm (1 mg/L) ao dia de hipoclorito de sódio no sistema até o fim do experimento. O monitoramento microbiológico (bactérias aeróbias e anaeróbias totais) na água esterilizada após a adição do hipoclorito foi realizado nos tempos de 15, 30, 45, 60, 120, 240 e 360 dias. Nestes períodos não foram observados crescimento microbiológico. A adição do hipoclorito de sódio no sistema de água produzida esterilizada ocorreu através da liberação contínua em baixa concentração. O pH dos sistemas estáticos também foi monitorado ao longo dos 360 dias. O pH da água produzida esterilizada foi 7,0 e da água produzida não esterilizada foi 6.0 durante todo o período de exposição.

Para o sistema de água produzida não esterilizada foram identificados e quantificados os principais grupos de micro-organismos planctônicos (Tabela 2) e avaliados alguns parâmetros físico-químicos: pH, condutividade elétrica a 25 ºC, salinidade, sulfatos, sulfeto total, nitratos, ferro dissolvido, cloretos, óleos e graxas, sólidos dissolvidos totais e sólidos suspensos totais. Todas as análises físico-químicas foram realizadas pelo Instituto de Tecnologia de Pernambuco – ITEP seguindo os métodos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). Após 360 dias de ensaio de imersão estática dos corpos de prova de aço API 5L X80, os parâmetros físico-químicos da água produzida foram novamente analisados.

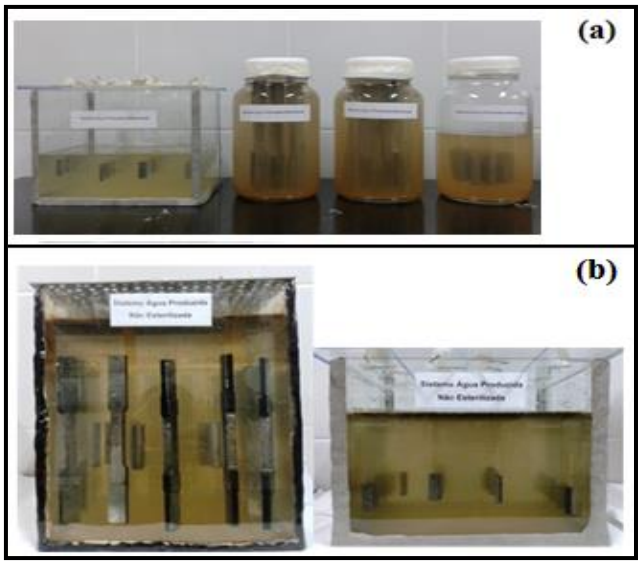
Tabela 2 - Grupos de micro-organismos planctônicos avaliados na água produzida não esterilizada

Micro-organismos planctônicos	Técnica utilizada para a quantificação
Bactérias aeróbias totais **Bactérias precipitantes do ferro**	Unidade Formadora de Colônia (UFC), usando a técnica "*pour-plate*" (TORTORA et al., 2000)
Bactérias anaeróbias totais **Bactérias aeróbias produtoras de ácidos** **Bactérias anaeróbias produtoras de ácidos** **BRS**	Número Mais Provável (NMP) - *Laboratory Methods in Food Microbiology* (HARRIGAN, 1998)

3.5 SISTEMAS ESTÁTICOS

Os experimentos foram conduzidos em sistemas estáticos abertos fabricados em vidro. Os corpos de prova de aço API 5L X80 foram suspensos por meio de fio de nylon e submetidos à imersão contínua por 360 dias, exceto os corpos de prova destinados para os ensaios eletroquímicos no período máximo de 60 dias. Nas Figuras 3.6 (a) e 3.6 (b) são apresentados, respectivamente, os sistemas estáticos de imersão para a condição esterilizada e não esterilizada.

Figura 3.6 - Célula eletroquímica.



Fonte: elaborado pela autora.

3.6 ENSAIOS MICROBIOLÓGICOS

A quantificação dos micro-organismos planctônicos (micro-organismos no fluido) foi efetuada até 24 horas após a coleta da água produzida. O monitoramento microbiológico séssil (micro-organismos aderidos nos corpos de prova) foi efetuado no período de 15, 30, 45, 60, 120, 240 e 360 dias de exposição ao sistema. Todos os grupos de micro-organismos foram incubados a 35 ± 1 ºC variando apenas o período de 48 horas para as bactérias aeróbias (totais e produtoras de ácidos), de 14 dias para as precipitantes do ferro e 28 dias para as bactérias anaeróbias (totais, produtoras de ácidos e redutoras de sulfato) (POSTGATE, 1984; CETESB, 2006; SILVA et al., 2005).

Inicialmente foi preparada uma solução de diluição (solução salina para os micro-organismos aeróbios e solução redutora para os micro-organismos anaeróbios). A solução salina foi preparada com concentração de 30,0 g de NaCl em 1000 mL de água destilada, e a solução redutora foi preparada com 0,124 g de tioglicolato de sódio, 0,1 g de ácido ascórbico, 4 mL de resazurina a 0,025%, 30,0 g de NaCl em 1000 mL de água destilada. Três corpos de prova retirados dos sistemas foram colocados em frascos contendo 30 mL de solução redutora, em seguida, o biofilme foi removido dos mesmos através de espátula estéril. Posteriormente, esta solução foi inoculada nas respectivas soluções de diluição, seguidas de reinoculação nos respectivos meios de cultura. Todos os meios de cultura foram esterilizados à 121 ºC por 15 minutos. Os mesmos estão descritos a seguir.

- **Bactérias aeróbias totais – Meio *Plate Count Ágar* (PCA)**

Foram utilizados 22,5 g do meio *Plate Count Ágar* adicionado 30,0 g de NaCl em 1000 mL de água destilada. O meio PCA apresenta a seguinte composição em pH 7,0 ± 0,2: 5,0 g de peptona de caseína; 2,5 g de extrato de levedura; 1,0 g de glicose e 9,0 g de ágar.

- **Bactérias anaeróbias totais – Meio fluido tioglicolato**

Foram utilizados 29,75 g do meio fluido tioglicolato adicionado de 30,0 g de NaCl em 1000 mL de água destilada. O meio fluido ao tioglicolato apresenta a seguinte a composição do meio em pH 7,1 ± 0,2: 15,0 g de caseína enzimática hidrolisada; 5,0 g de extrato de levedura; 5,5 g de dextrose; 2,5 g de cloreto de sódio; 0,5 g de L-cistina; 0,5 g de tioglicolato de sódio; 0,001 g de resazurina de sódio e 0,75 g de ágar.

- **Bactérias precipitantes do ferro – Meio citrato férrico amoniacal**

O meio citrato férrico amoniacal foi preparado com os seguintes componentes: 0,5 g de $(NH_4)_2SO_4$; 0,134 g de $CaCl_2.6H_2O$; 0,5 g de $MgSO_4.7H_2O$; 0,5 g de $NaNO_3$; 10,0 g de citrato férrico amoniacal; 0,5 g de K_2HPO_4; 30,0 g de NaCl e 1000 mL água destilada. Em seguida, o pH foi ajustado para 6,6 ± 2 (CETESB, 2006).

- **Bactérias aeróbias produtoras de ácido – Meio caldo vermelho de fenol**

Foram utilizados 16,0 g do meio caldo vermelho de fenol adicionado de 10,0 g de sacarose e 30,0 g de NaCl em 1000 mL de água destilada. O meio caldo vermelho de fenol apresenta a seguinte composição em pH 7,4 ± 0,2: 10,0 g de peptona proteose; 1,0 g de extrato de bife; 5,0 g de cloreto de sódio e 0,018 g de vermelho de fenol.

- **Bactérias anaeróbias produtoras de ácido - Meio caldo vermelho de fenol**

A composição do meio caldo vermelho de fenol apresentado anteriormente foi igualmente utilizada para as bactérias anaeróbias produtoras de ácidos, tendo como adicional a purga de nitrogênio por 20 minutos.

- **Bactérias redutoras de sulfato - Meio Postgate E modificado**

O meio Postgate E modificado foi preparado com os seguintes componentes: 0,5 g de KH_2PO_4; 1,0 g de extrato de levedura; 1,0 g de NH_4Cl; 1,0 g de Na_2SO_4; 0,5 g de $FeSO_4.7H_2O$; 0,67 g de $CaCl_2.2H_2O$; 1,68 g de $MgCl_2.6H_2O$; 1,9 g de ágar; 0,1 g de ácido ascórbico; 7,0 mL de lactato de sódio; 4,0 mL de resazurina a 0,025%; 30,0 g de NaCl e 1000 mL de água destilada (Postgate, 1984). Após o preparo do meio de cultura, o pH foi ajustado para 7,6 com NaOH a 10%, em seguida foi purgado com nitrogênio por 20 minutos.

Para as bactérias aeróbias totais e precipitantes do ferro foi utilizada uma série de diluição (10^{-1} a 10^{-4}) nas placas de Petri, em triplicata. Cada placa de Petri continha 10 mL de meio de cultura e 1 mL de inóculo. Para as bactérias aeróbias produtoras de ácido foram utilizados uma série de diluição (10^{-1} a 10^{-4}) nos tubos de ensaio, em triplicata. Cada tubo de ensaio continha 9 mL de meio de cultura e 1 mL de inóculo. Para as bactérias anaeróbias totais, anaeróbias produtoras de ácidos e BRS foram utilizadas diluições seriadas (10^{-1} a 10^{-4}) nos tubos de penicilina, em triplicata. O meio de cultura para estes micro-organismos foi purgado com nitrogênio por 20 minutos para expulsar todo o oxigênio livre presente, em

seguida, foi colocado 9 mL do meio em frascos de penicilina vedados com tampa de borracha e lacre. Cada tubo de penicilina continha 9 mL de meio de cultura e 1 mL de inóculo.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES, BIOFILMES E PRODUTOS DE CORROSÃO

3.7.1 Análises dos filmes e biofilmes por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Após 15 dias de exposição aos sistemas de águas produzida esterilizada e não esterilizada, os corpos de prova de aço API 5L X80 foram retirados dos sistemas de imersão. Inicialmente, os filmes e os biofilmes formados sobre a superfície dos corpos de prova foram analisados no estereomicroscopio Zeiss AXIO Zoom.V16. Em seguida, foram imersos em recipiente contendo solução de glutaraldeído 5% em tampão cacodilato de sódio à temperatura ambiente, durante 24 horas em ausência de luz. Após este período, foram efetuadas lavagens dos corpos de prova em cacodilato de sódio 0,1 M por 30 minutos. Posteriormente foram submetidos à desidratação em acetona nas concentrações entre 30 e 100% (v/v), deixados em dessecador por no mínimo 3 dias. As amostras foram metalizadas com ouro (40 nm) na metalizadora Quick Coater, em seguida analisados por MEV no Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE. As imagens foram analisadas no microscópio TESCAN MIRA 3, a 10 kV.

3.7.2 Análise dos produtos de corrosão por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispesão de energia (MEV/EDS)

A superfície do corpo de prova de aço API 5L X80 antes da exposição aos sistemas de água produzida esterilizada e água produzida não esterilizada (sem produtos de corrosão) foi analisada como controle. Após 360 dias de exposição, os produtos de corrosão formados na superfície dos corpos de prova foram analisados no MEV/EDS HITACHI TM 3000 para a obtenção da porcentagem atômica semi quantitativa dos elementos químicos presentes.

3.7.3 Análise dos produtos de corrosão por difração de raio X (DRX)

Após 360 dias de exposição aos sistemas de água produzida esterilizada e água produzida não esterilizada, os corpos de prova foram removidos dos sistemas de imersão, secos a 50 ºC, em seguida deixados em dessecador por 5 dias. O corpo de prova do sistema de água produzida esterilizada foi inserido diretamente no difratômetro por apresentar baixo

volume de produtos de corrosão aderidos à superfície do metal, sendo insuficiente para preencher o porta-amostra. Os produtos de corrosão do corpo de prova do sistema de água produzida não esterilizada foram raspados da superfície metálica com auxílio da espátula e adicionados no porta-amostra, sendo em seguida analisados no difratômetro. O difratômetro Shimadzu 7000 Maxima operou a 40 kV/30 mA usando uma fonte de Cu com comprimento de onda Kα de λ= 0,15406 Å, com faixa de leitura entre 10˚-120˚ e velocidade de leitura de 1˚/min.

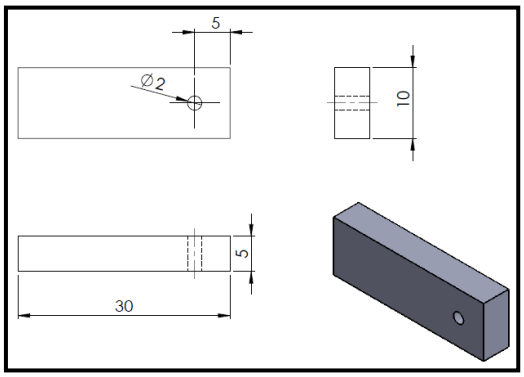
3.8 ENSAIOS DE CORROSÃO

Para avaliar o comportamento da corrosão do aço API 5L X80 na presença de micro-organismos foram analisadas a perda de massa, a taxa de corrosão, a morfologia da corrosão, a topografia e a rugosidade da superfície, e ensaios eletroquímicos.

3.8.1 Perda de massa e taxa de corrosão

Para o ensaio de perda de massa e taxa de corrosão foram utilizados corpos de prova de aço API 5L X80 conforme a Figura 3.7. Os mesmos foram avaliados no período de 15, 30, 45, 60, 120, 240 e 360 dias de exposição aos sistemas, em triplicata.

Figura 3.7 - Corpo de prova para ensaio da perda de massa e taxa de corrosão.



Fonte: elaborado pela autora.

Inicialmente, os corpos de prova foram jateados para promover limpeza e propiciar aumento da rugosidade visando maior aderência microbiana à superfície metálica. Em seguida, os mesmos foram lavados com álcool isopropílico para desengordurar a superfície, e banhados em acetona para remoção da matéria orgânica. Posteriormente, foram secos com jatos de ar seco e pesados em balança analítica ao décimo de miligrama. Os corpos de prova

foram expostos à luz ultravioleta por 30 minutos, para a eliminação dos contaminantes microbiológicos na superfície, sendo inseridos nos sistemas após esse período.

Após a exposição aos meios corrosivos, os corpos de prova foram removidos dos sistemas de imersão, e os filmes e os biofilmes formados nas superfícies dos mesmos foram raspados com espátula, em seguida foi efetuada a decapagem ácida. Os corpos de prova foram imersos em solução Clark (HCl a 37% + $SnCl_2$ + SbO_3) e lavados com água destilada em ultrassom. Posteriormente, os corpos de prova foram lavados em álcool isopropílico por 5 segundos, e em seguida acetona por mais 5 segundos. Os mesmos foram secos por jatos de ar seco e pesados em balança analítica ao décimo de miligrama. Este procedimento foi repetido por 12 vezes aumentando o tempo de imersão do ácido, para construção da curva de decapagem (ASTM G1-03, 2011). A Tabela 3 mostra o tempo de decapagem dos corpos de prova após o período de exposição aos sistemas de água produzida.

Tabela 3 – Tempo de decapagem dos corpos de prova de aço API 5L X80 na curva de decapagem

Sistemas de água produzida	**Dias de exposição**						
	15	30	45	60	120	240	360
Esterilizada	25 s	25 s	30 s	30 s	30 s	30 s	30 s
Não esterilizada	20 s	35 s	35 s	35 s	35 s	45 s	45 s

A estabilização da curva de decapagem do aço para o sistema de água produzida esterilizada ocorreu entre 25 e 30 segundos, enquanto para o sistema de água produzida não esterilizada variou entre 20 e 45 segundos. Após a decapagem dos corpos de prova metálicos foi efetuado o cálculo da perda de massa (g) através da pesagem final subtraído da pesagem inicial. A taxa de corrosão foi obtida segundo a equação 38 citada na Norma ASTM G1-03 (2011):

$$\text{Taxa de corrosão (mm/ano)} = (K \times W / A \times T \times D) \quad (38)$$

Onde K = constante ($8{,}76 \times 10^4$); W = perda de massa em gramas; A = área em cm^2; T = tempo de exposição em horas e D = densidade do aço carbono ($7{,}86\ g/cm^3$).

Para avaliar a taxa de corrosão dos corpos de prova de aço API 5L X80 foi adotada a Norma NACE RP 0775 (2005), que estabelece os níveis de corrosividade para o aço carbono, conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Classificação da corrosividade

Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)	Corrosividade
< 0,025	baixa
0,025 a 0,12	moderada
0,13 a 0,25	alta
> 0,25	severa

Fonte: NACE RP 0775 (2005).

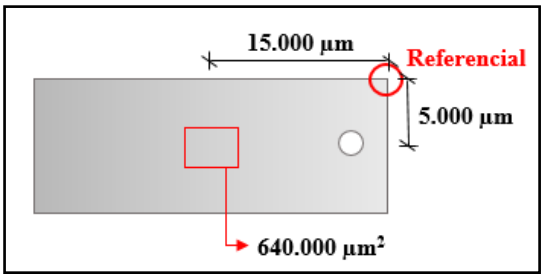
3.8.2 Avaliação da morfologia da corrosão

A análise da morfologia da corrosão foi efetuada nos corpos de prova de aço API 5L X80 após a avaliação da taxa de corrosão com a superfície decapada, sem filmes e produtos de corrosão. Os corpos de prova foram analisados no microscópio eletrônico de varredura HITACHI TM 3000, no período de 15, 30, 45, 60, 120, 240 e 360 dias de exposição aos sistemas de água produzida esterilizada e água produzida não esterilizada.

3.8.3 Análise topográfica e de rugosidade das superfícies

Para cada sistema de água produzida foi utilizado um corpo de prova que foi analisado no microscópio confocal a laser Zeiss Axio Imager Z2m, antes de ser inserido nos sistemas de imersão. Após 360 dias de exposição, os corpos de prova foram removidos dos sistemas de imersão e analisados nas condições: com filmes e produtos de corrosão na superfície e após remoção dos mesmos por decapagem ácida. As análises foram realizadas no centro (X: 15.000 µm e Y: 5.000 µm) do corpo de prova com uma área de 640.000 μm^2 (Figura 3.8).

Figura 3.8 - Esquema ilustrativo do referencial utilizado para análise topográfica.



Fonte: elaborado pela autora.

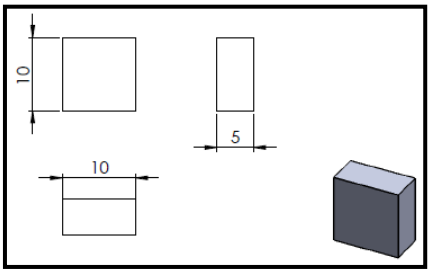
No início do experimento foi padronizado o *"cut-off"* em 0,8 mm (percurso de medição). A área analisada na superfície do corpo de prova apresentou a mesma medida do *"cut-off"*, no qual foram obtidas imagens topográficas sem filtro representativas do corpo de

prova real. Foram realizadas análises de topografia tridimensional (3D) e medido 7 perfis para a obtenção dos valores de rugosidade média (Ra), de desvio médio da rugosidade (Rq) e dos parâmetros estatísticos de assimetria (*skewness*) e achatamento (*kurtosis*).

3.9 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

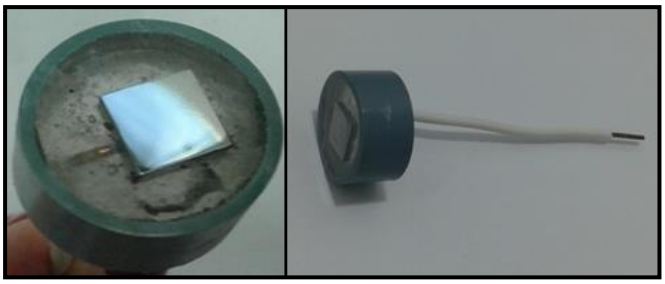
Inicialmente foram confeccionados corpos de prova de aço API 5L X80 com dimensões de 10x10x05 mm, embutidos em resina, utilizando um molde de policloreto de vinila (PVC). A face do corpo de prova a ser analisada foi disposta na base do molde (Figura 3.9). Para a conexão elétrica, um fio de cobre foi soldado com solda (50 % Pb e 50 % Sn) no corpo de prova. Em seguida foi adicionada a resina acrílica, e esperou-se 24 horas para a resina curar totalmente (Figura 3.10). Após o embutimento, os corpos de prova apresentaram uma área exposta de 100 mm^2. Posteriormente, os mesmos foram lixados e polidos segundo o item 3.3, em seguida lavados com água destilada e desengordurados em álcool isopropílico e acetona. Após esta etapa foram esterilizados em lâmpada UV por 30 minutos antes de serem inseridos nos sistemas.

Figura 3.9 - Corpo de prova para ensaios eletroquímicos.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 3.10 - Corpo de prova para ensaio eletroquímico após o embutimento.

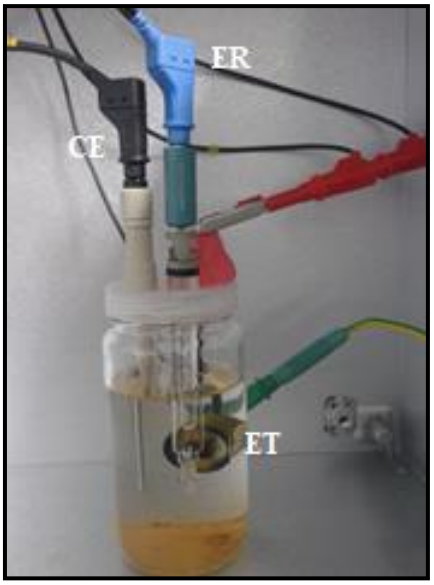


Fonte: elaborado pela autora.

Os ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto (E_{CA}), curva de polarização (CP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em uma célula contendo 3 eletrodos de acordo com a Figura 3.11. Esta célula eletroquímica foi constituída

pelo eletrodo de trabalho (ET) (corpo de prova de aço API 5L X80), eletrodo de referência (ER) de Ag/AgCl, KCl (sat) e o contraeletrodo (CE) de platina. As medidas eletroquímicas foram realizadas no potenciostato AUTOLAB PGSTAT 100N acoplado a um computador utilizando o software NOVA 1.11.

Figura 3.11 - Célula eletroquímica.



Fonte: elaborado pela autora.

Antes de serem realizadas as medidas eletroquímicas foi efetuada a esterilização da solução interna e externa (KCl 3 M) do eletrodo de referência em autoclave a 121 ºC por 15 minutos. Toda a parte de vidro do eletrodo de referência que fica em contato com o eletrólito foi imersa em solução de álcool 70% por 30 minutos.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados nos seguintes eletrólitos: NaCl a 3,5% e água produzida (esterilizada com adição de 1 ppm (mg/L) de hipoclorito de sódio e não esterilizada). O eletrólito NaCl a 3,5% foi utilizado com o objetivo de observar o comportamento do aço carbono API 5L X80 em um meio condutivo com salinidade equivalente a salinidade da água do mar (aproximadamente 35 g/L).

As medidas do potencial de circuito aberto - E_{CA} (*Open Circuit Potential* - OCP) e as curvas de polarização foram realizadas ao longo de 24 horas e após 24 horas, respectivamente, nos diferentes sistemas propostos. As curvas de polarização foram obtidas através da variação do potencial na faixa entre -0,4 V e +0,4 V vs Ag/AgCl, sat em relação ao potencial de corrosão, com uma velocidade de varredura de 3,33 x 10^{-4} V/s.

Antes de ser aplicada a perturbação senoidal foi esperado, no mínimo, 24 horas para que as análises ocorressem sob condição estacionária. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas após os seguintes tempos de imersão: 24 horas, 48 horas, 72 horas, 8 dias, 15 dias, 30 dias, 45 dias e 60 dias com o objetivo de avaliar a resistência do biofilme, já formado, na superfície do corpo de prova. Para obtenção dos dados de impedância foi utilizada uma faixa de frequência entre 0,01 Hz e 100000 Hz, com amplitude de 10 mV.

3.10 ENSAIOS MECÂNICOS

Para avaliar o comportamento mecânico do aço API 5L X80 foram realizados os ensaios de dureza e tração.

3.10.1 Ensaio de dureza Vickers

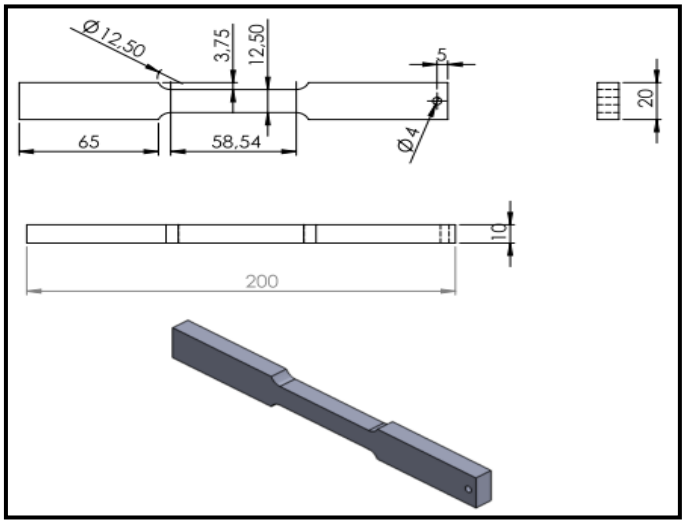
Para os ensaios de dureza, os corpos de prova de aço API 5L X80 foram lixados e polidos, conforme o item 3.2.2. O ensaio foi realizado nos corpos de prova antes (controle) e após a exposição aos sistemas de água produzida esterilizada e não esterilizada nos períodos de 8, 10, 15, 30, 60, 120, 240 e 360 dias. A carga aplicada (10 kgf) nos corpos prova foi mantida durante 15 segundos para cada leitura. Foram avaliados seis pontos na superfície, em seguida calculados a média e o desvio padrão com intervalo de confiança de 95 % (*t student*). Os ensaios foram realizados no microdurômetro EMCO TEST DuraScan 70 segundo a norma ASTM E384-11 *Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials*.

3.10.2 Ensaios de tração

Os ensaios de tração foram realizados nos corpos de prova de aço API 5L X80 antes (controle) e após 360 dias de exposição aos sistemas de água produzida esterilizada e água produzida não esterilizada, em triplicata. Os corpos de prova foram seccionados no sentido longitudinal paralelo ao sentido da laminação do tubo. A tensão foi medida ao longo de um comprimento de 50 mm utilizando um extensômetro (EMIC modelo EE09). Os ensaios foram realizados no EMIC DL 10000 utilizando uma célula de carga de 10.000 kgf com velocidade de ensaio de 2 mm/min. Após a realização dos ensaios foram avaliados os tipos de fratura através de análise fractográfica no MEV HITACHI TM 3000. Na avaliação dos ensaios de tração foi seguida a norma ASTM E8/E8M – 15a *Standard Test Methods for Tension Testing*

of Metallic Materials. A Figura 3.12 apresenta as dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração.

Figura 3.12 - Corpo de prova para ensaio de tração.



Fonte: elaborado pela autora.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE METALOGRÁFICA

Nas Figuras 4.1 e 4.2 são apresentadas as micrografias e a distribuição de tamanho de grão dos corpos de prova de aço API 5L X80, respectivamente.

Figura 4.1 - Micrografia do corpo de prova de aço API 5L X80 com magnificação de 3000x.

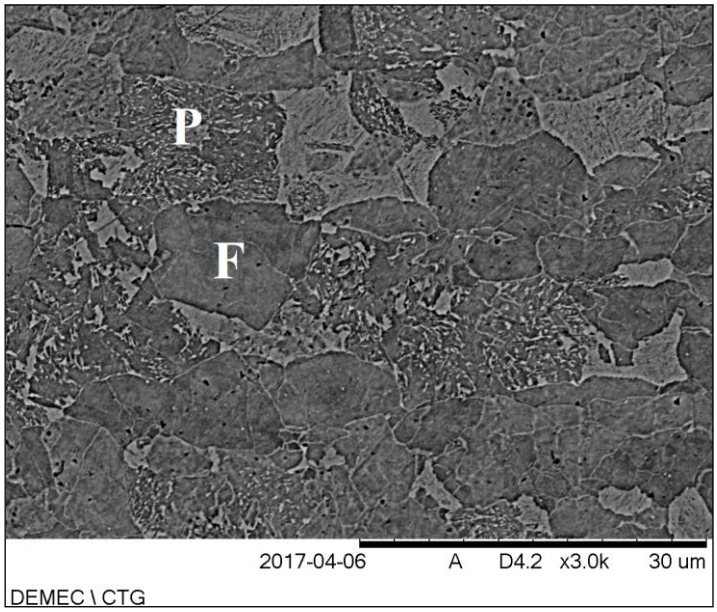
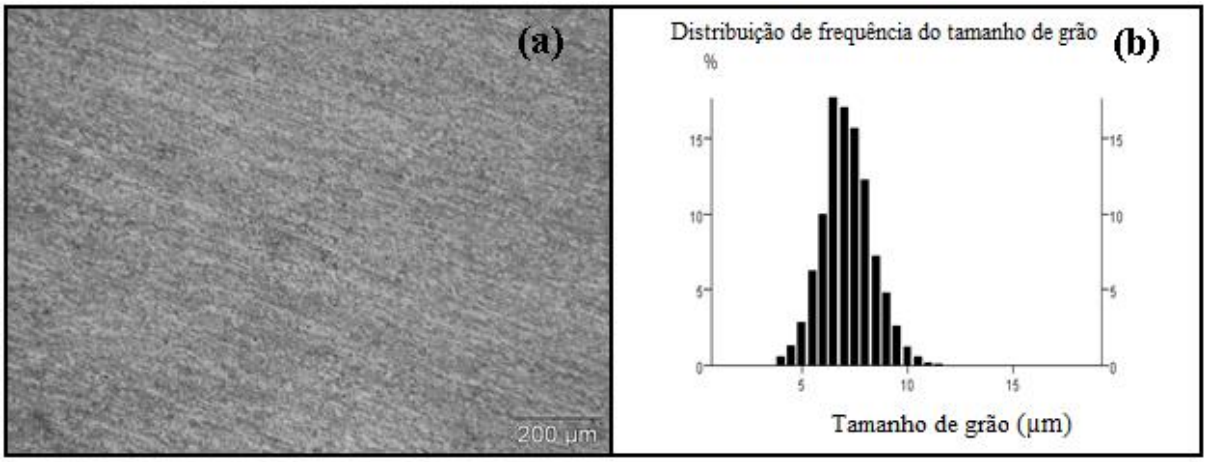


Figura 4.2 - Em (a) micrografia do corpo de prova de aço API 5L X80 com aumento de 100x e (b) gráfico tamanho de grão versus porcentagem referente ao tamanho de grão.



A Figura 4.1 revela a microestrutura do aço API 5L X80 constituída por ferrita (F) e perlita (P). A ferrita fornece ao aço características de baixa tensão de escoamento inicial e alta ductilidade, enquanto a perlita tem elevada dureza, alta resistência mecânica, resistências ao desgaste e à fadiga e tenacidade à fratura bastante razoáveis (COLPAERT, 2008; LI, 2016; CHEN et al., 2016a). Resultados diferentes foram encontrados por outros autores. Wu e

colaboradores (2015a) identificaram nos corpos de prova de aço API 5L X80 uma microestrutura uniforme de ferrita acicular. Outros autores (ALABBAS et al., 2013a; WU et al., 2014a; WU et al., 2015b) identificaram além da ferrita, inclusões nos contornos de grão.

A Figura 4.2 apresenta a microestrutura e o gráfico de distribuição de tamanho de grão entre 4 e 11,5 µm. Diferenças no tamanho dos grãos, ou seja, heterogeneidades microestruturais são um dos fatores que contribuem para a formação de micropilhas de corrosão no material, por meio de regiões com potencial distintos formando pilhas de ação local quando exposto a meios corrosivos. Resultado correlato foi encontrado por AlAbbas e colaboradores (2013a), no qual verificaram que a microestrutura do aço X80 apresentou tamanho de grão entre 4 e 20 µm.

4.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA PRODUZIDA

A Tabela 5 apresenta os parâmetros físico-químicos avaliados na água produzida não esterilizada logo após a coleta (como recebida da refinaria) e após 360 dias de experimento.

Tabela 5 - Análises físico-químicas da água produzida não esterilizada

Parâmetros	Tempo zero	Após 360 dias
pH	6,82	5,91
Sulfatos	230,0 mg/L	28,8 mg/L
Sulfeto total	0,6 mg/L	8,4 mg/L
Nitratos (em NO_3)	0,426 mg/L	0,020 mg/L
Cloretos	56,280 mg/L	72,318 mg/L
Salinidade	88,7 mg/L	-
Ferro dissolvido	5,78 mg/L	10,60 mg/L
Óleos e graxas	79 mg/L	<10 mg/L
Sólidos dissolvidos totais	76,876 mg/L	130,060 mg/L
Sólidos suspensos totais	239 mg/L	670 mg/L

Na Tabela 5, após 360 dias de exposição foi observado uma pequena redução no valor de pH provavelmente pela liberação de substâncias ácidas pelos micro-organismos. Segundo Borenstein (1994) e Xu e colaboradores (2016), as bactérias produtoras de ácidos liberam ácidos volatéis (orgânicos e inorgânicos) que ocasionam a corrosão ácida. Os teores de sulfato

diminuíram provenientes da reação de redução desta substância pelas BRS transformado-a em sulfeto, o qual aumentou de concentração. As BRS obtem energia pela redução de sulfatos resultando na liberação de sulfetos ou H_2S (CHANG et al., 2014).

O teor de nitrato também reduziu provavelmente pela utilização desse composto como substrato alternativo pelas BRS. De acordo com AlAbbas e colaboradores (2013c) e Dall'agnol e colaboradores (2014), algumas espécies de BRS, como por exemplo, *Desulfovibrio desulfuricans* podem reduzir o nitrato como substrato.

O teor de cloretos apresentou um pequeno aumento, possivelmente devido a evaporação da água e consequente concentração dos sais dissolvidos. Vale ressaltar que os íons cloretos e sulfatos pode acelerar a corrosão nas tubulações (LIU et al., 2014a). A concentração de ferro dissolvido praticamente dobrou possivelmente devido às reações de oxidação no corpo de prova, no qual refletiram no aumento dos parâmetros de sólidos dissolvidos e suspensos totais. Segundo Igunnu e Chen (2012), os sólidos produzidos na água de produção incluem produtos de corrosão, sólidos precipitados, carbonatos, entre outros. O acúmulo desses sólidos produzidos podem causar sérios problemas como o entupimento de linhas e formação de emulsões.

O teor de óleo e graxas diminuíram provavelmente pela ação microbiológica na biodegradação dos hidrocarbonetos na água produzida. Alguns autores relataram que a biodegradação é um dos métodos de tratamento biológico utilizados na remoção de hidrocarbonetos na água produzida. Sendo este considerado um método eficaz de remoção do óleo dissolvido, embora apresente falhas quando a salinidade da água é muito alta (AL-HALEEM, 2010; AHMADUN et al., 2009; SHEIKHYOUSEFI et al., 2017; MOUSA, 2016). A taxa de biodegradação de hidrocarbonetos na água produzida é lenta, sendo necessário dias para efetuar o longo período das reações (MOUSA, 2016).

4.3 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS

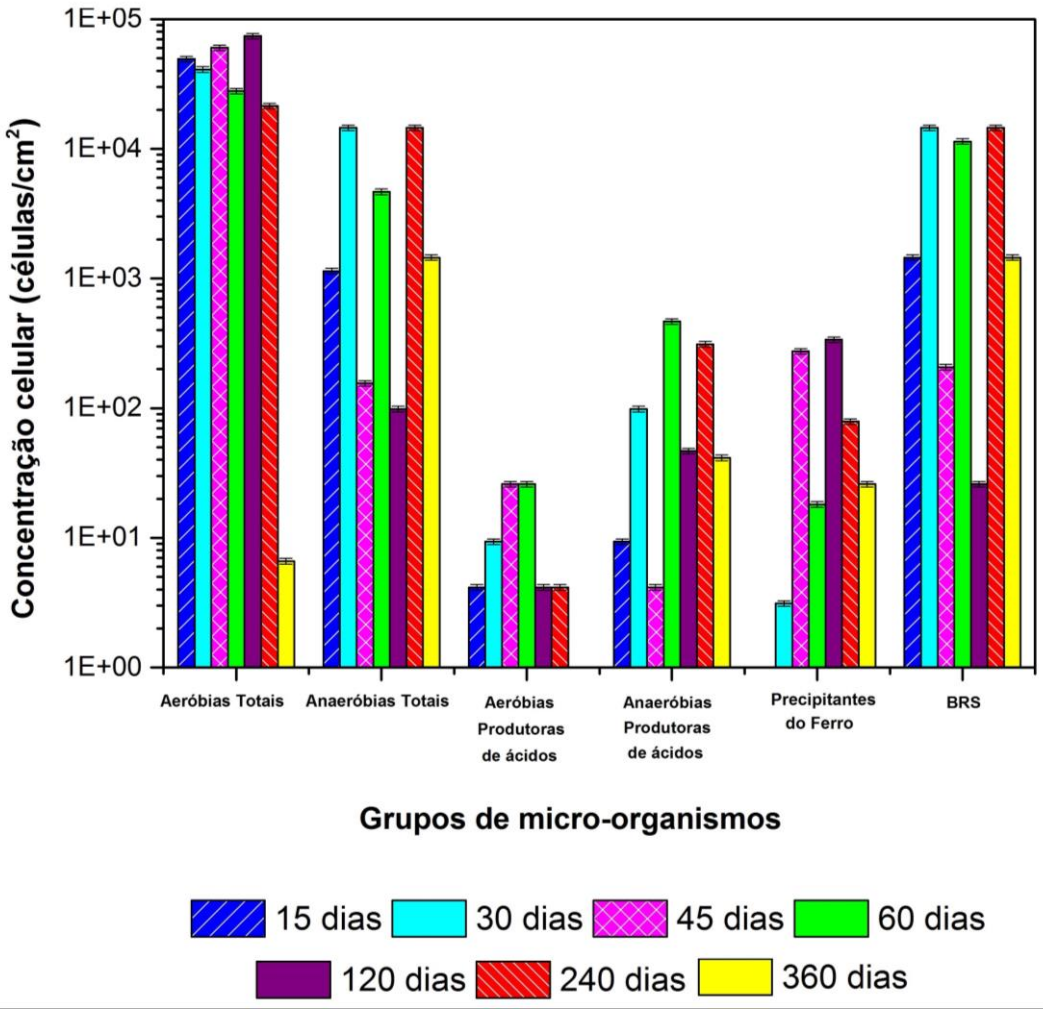
A Tabela 6 apresenta a quantificação da concentração celular dos micro-organismos planctônicos em UFC/mL e NMP/mL na água produzida não esterilizada.

Tabela 6 - Micro-organismos planctônicos na água produzida

Grupos de micro-organismos	Aeróbias totais	Anaeróbias totais	Aeróbias produtoras de ácidos	Anaeróbias produtoras de ácidos	Precipitantes do ferro	BRS
Concentração celular	1,27 x 10^4 UFC/mL	1,10 x 10^3 NMP/mL	7,00 x 10 NMP/mL	2,50 x 10^2 NMP/mL	Não detectada	4,50 x 10^3 NMP/mL

A Figura 4.3 apresenta a quantificação da concentração celular dos micro-organismos sésseis após 15, 30, 45, 60, 120, 240 e 360 dias de exposição à água produzida não esterilizada.

Figura 4.3 - Micro-organismos sésseis quantificados pelas técnicas Unidade Formadora de Colônia (UFC) e Número Mais Provável (NMP).



Na Tabela 6 e na Figura 4.3 pode ser observado que as bactérias aeróbias totais planctônicas e sésseis foi o grupo que atingiu maior concentração celular na água produzida (1,27 x 10^4 UFC/mL) e no biofilme (7,39 x 10^4 UFC/cm^2) após 120 dias de exposição à água

produzida. As bactérias aeróbias consomem o oxigênio dissolvido no fluido, o qual fornece um ambiente anaeróbio propício ao crescimento de bactérias anaeróbias (LIU et al., 2015; SONG et al., 2016). As bactérias anaeróbias totais, aeróbias e anaeróbias produtoras de ácido e BRS também estavam presentes na água produzida (Tabela 6). As BRS são as principais responsáveis pela corrosão microbiologicamente induzida nos sistemas operacionais da indústria do petróleo.

As bactérias precipitantes do ferro planctônicas e sésseis com 15 dias não foram detectadas pela técnica Unidade Formadora de Colônia (UFC) apresentadas na Tabela 6 e na Figura 4.3, respectivamente. Isto ocorreu provavelmente pela baixa concentração do ferro (5,78 mg/L) na água produzida e o tempo relativamente pequeno para a degradação do ferro dos corpos de prova, sendo este um composto que gera energia para o metabolismo das bactérias precipitantes do ferro. A biomineralização do ferro pelas bactérias precipitantes do ferro ocorre através de reações de oxidação convertendo o íon ferroso (Fe^{2+}) a íon férrico (Fe^{3+}) e oxigênio como aceptor final de elétrons (LIU et al., 2016a). Segundo Bazaka e colaboradores (2012) a aderência de células vivas às superfícies depende das propriedades desta superfície e das características do meio (composição química, disponibilidade de nutrientes, presença de outras colônias, temperatura, concentração de antimicrobianos e produtos metabólicos). Outra causa provável para a não detecção seria uma limitação da técnica de contagem em placa, ou seja, as colônias de bactérias não se desenvolveram devido às condições de cultivo que não foram adequadas para o crescimento microbiano (CETESB, 2006).

Com 30 dias de exposição à água produzida, as bactérias precipitantes do ferro sésseis foram detectadas no biofilme apresentando uma concentração celular estimada em 3,11 UFC/cm^2. Após a formação dos produtos de corrosão proveniente das reações de oxidação do ferro houve uma maior disponibilidade deste composto no fluido, o qual propiciou o crescimento destas bactérias.

Com 45 dias de exposição houve uma diminuição na concentração celular, de duas ordens de grandeza, de todos os grupos de micro-organismos anaeróbios sésseis, provavelmente por falta de nutrientes e/ou formação de metabólitos tóxicos como o H_2S no sistema. Dentre os diversos compostos de enxofre produzidos pelas bactérias redutoras de sulfato após metabolizarem o sulfato, as mesmas também produzem o H_2S, que é considerada a forma mais tóxica do sulfeto. Esta molécula pode penetrar a membrana plasmática e reagir

com componentes celulares dentro do citoplasma dos micro-organismos, além de causar sérios danos nos sistemas de produção de petróleo (DE SOUSA et al., 2010; ZAPATA-PEÑASCO et al., 2013; CHANG et al., 2014). Além do sulfeto de hidrogênio outros metabólitos tóxicos podem ser produzidos como: enzimas, exopolissacarídeos, ácidos orgânicos e inorgânicos, e amônia (BEECH E GAYLARDE, 1999).

Com 60 dias houve uma diminuição na concentração celular dos grupos de micro-organismos aeróbios sésseis, exceto as bactérias aeróbias produtoras de ácidos, e um aumento na concentração celular de todos os grupos de micro-organismos anaeróbios sésseis. O biofilme por ser um microambiente dinâmico fornece condições que podem ser favoráveis ou desfavoráveis ao crescimento de determinado grupo microbiológico. O consumo do oxigênio pelas bactérias aeróbias estabelece a formação de regiões anóxicas dentro do biofilme, que favorece a colonização das bactérias anaeróbias formando as pilhas de aeração diferencial (JAVAHERDASHTI, 2008; EMERSON et al., 2010; ALABBAS et al., 2013c). Liu e colaboradores (2015) estudaram a corrosão de corpos de prova de aço carbono Q235 em diferentes sistemas de água produzida contendo bactérias redutoras de sulfato e oxidantes do ferro. Os resultados mostraram que as bactérias oxidantes do ferro inibiram o crescimento das BRS planctônicas, mas promoveram o crescimento das BRS sésseis devido ao consumo do oxigênio pelas mesmas após a formação do biofilme.

Com 120 dias ocorreu aumento na concentração celular das bactérias aeróbias totais e precipitantes do ferro sésseis. As bactérias precipitantes do ferro aumentaram cerca de uma ordem de grandeza, provavelmente pela grande quantidade de ferro dissolvido na água produzida oriundos da oxidação do metal. Neste mesmo período ocorreu redução na concentração celular das bactérias aeróbias produtoras de ácido e de todos os grupos de micro-organismos anaeróbios sésseis, ocasionados provavelmente pela diminuição de nutrientes na água produzida.

Com 240 dias, todos os grupos de micro-organismos aeróbios diminuíram a concentração celular séssil, exceto as bactérias aeróbias produtoras de ácidos que apresentaram concentração semelhante ao período de 120 dias. Enquanto, todos os grupos de micro-organismos anaeróbios aumentaram sua concentração, em relação à análise de 120 dias de exposição à água produzida. Com 360 dias todos os grupos de bactérias apresentaram redução na concentração celular, exceto as bactérias aeróbias produtoras de ácidos que não sobreviveram as condições do sistema.

Dentre os micro-organismos investigados ficou explicito a interação entre as bactérias aeróbias e as BRS com concentrações em torno de 10^4 células/cm^2. Este comportamento ao longo do período de exposição reflete a adaptação das bactérias ao meio de água produzida, além de mostrar a interação e cooperação entre grupos distintos de micro-organismos, os quais permitiram a sobrevivência do biofilme.

4.4 ANÁLISES DO FILME E BIOFILME

Para o melhor entendimento do processo de corrosão, fez-se necessário avaliar a estrutura do filme e do biofilme formado na superfície dos corpos de prova de aço API 5L X80, após 15 dias de exposição aos sistemas de água produzida esterilizada e água produzida não esterilizada por microscopia ótica (Figura 4.4) e microscopia eletrônica de varredura (Figura 4.5).

Figura 4.4 - Macrografias do filme e biofilme formados na superfície do corpo de prova de aço API 5L X80. Sistemas (a) e (b) água produzida esterilizada, (c) e (d) água produzida não esterilizada. Ampliação de 7x (a) e (c), 100x (b) e (d).

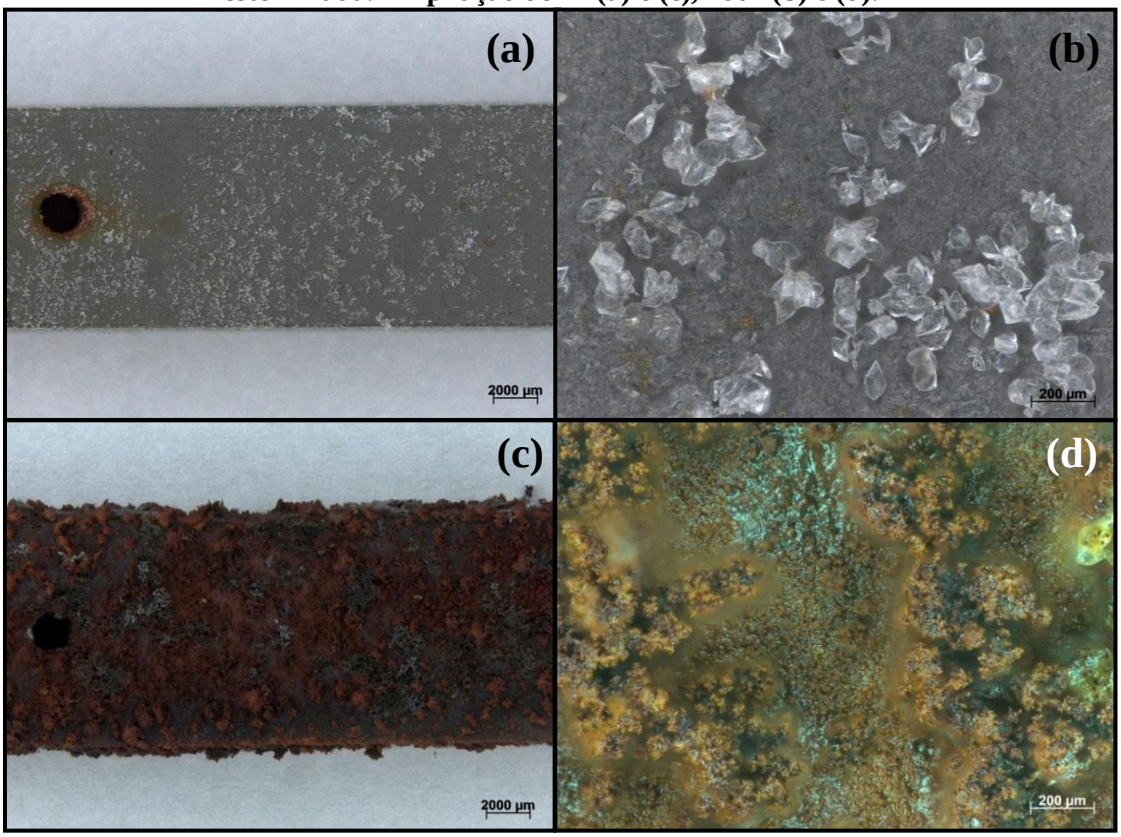
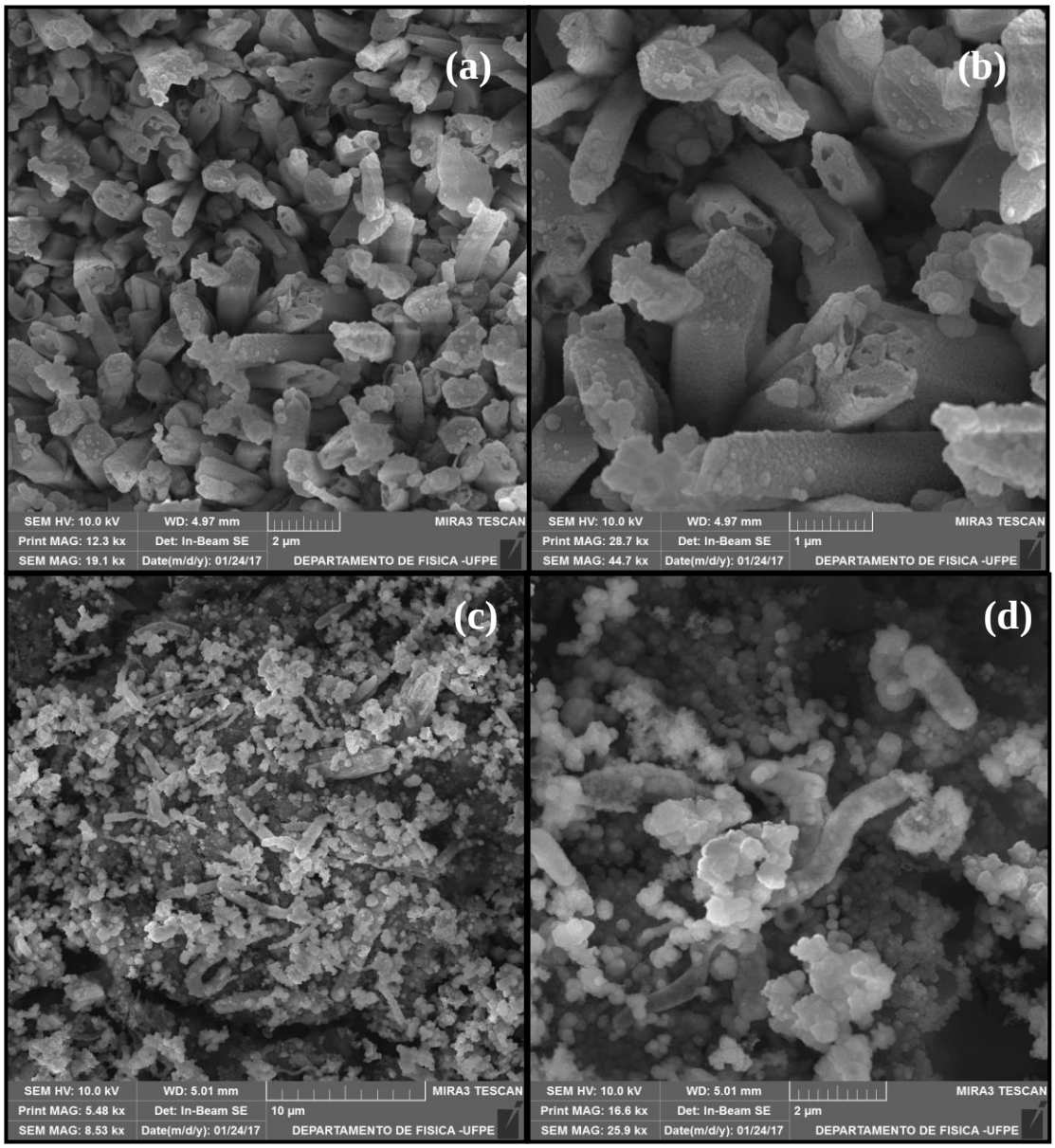


Figura 4.5 - Micrografias do filme e biofilme formados nos corpos de prova de aço API 5L X80 após 15 dias de exposição aos sistemas de água produzida esterilizada ((a) 19.100x e (b) 44.700x) e água produzida não esterilizada ((c) 8.530x e (d) 25.900x).



Na Figura 4.4 (a) e (b) pode ser observado que houve o depósito de sais (cristais) não uniformemente distribuídos sobre a superfície do corpo de prova exposto ao sistema de água produzida esterilizada. A água produzida geralmente apresenta alta concentração de sais dissolvidos que são responsáveis por aumentar a corrosão em tubulações. O ânion cloreto está em maior quantidade, já o sulfato (SO_4^{2-}), o carbonato (CO_3^{2-}) e o bicarbonato (HCO_3^-) estão em pequena quantidade na água produzida. Os cátions mais encontrados são o sódio (Na^+), o potássio (K^+), o cálcio (Ca^{2+}) e o magnésio (Mg^{2+}) (NEFF et al., 2011; LIU et al., 2014; TAVARES et al., 2016). Entretanto, na Figura 4.4 (c) e (d) observa-se que os produtos de

corrosão distribuiram-se uniformemente sobre a superfície do corpo de prova exposto ao sistema de água produzida não esterilizada, apresentando aspecto não aderente e poroso, de coloração heterogênea (castanho-avermelhada e preta). Geralmente, a parte superior do produto de corrosão (maior contato com oxigênio) tem coloração alaranjada ou castanho-avermelhada característica de compostos como o hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$) e o óxido de ferro (Fe_2O_3). Na parte inferior do produto de corrosão (menor oxigenação) tem coloração preta característica de compostos como o hidróxido ferroso ($Fe(OH_2)$), a magnetita (Fe_3O_4) anidra e a mackinawita (FeS) (GENTIL, 2011). Neste caso, a formação de FeS está tipicamente associada com a produção de sulfeto pelo metabolismo das bactérias redutoras de sulfato (EL MENDILI et al., 2013; ENNING E GARRELFS, 2014).

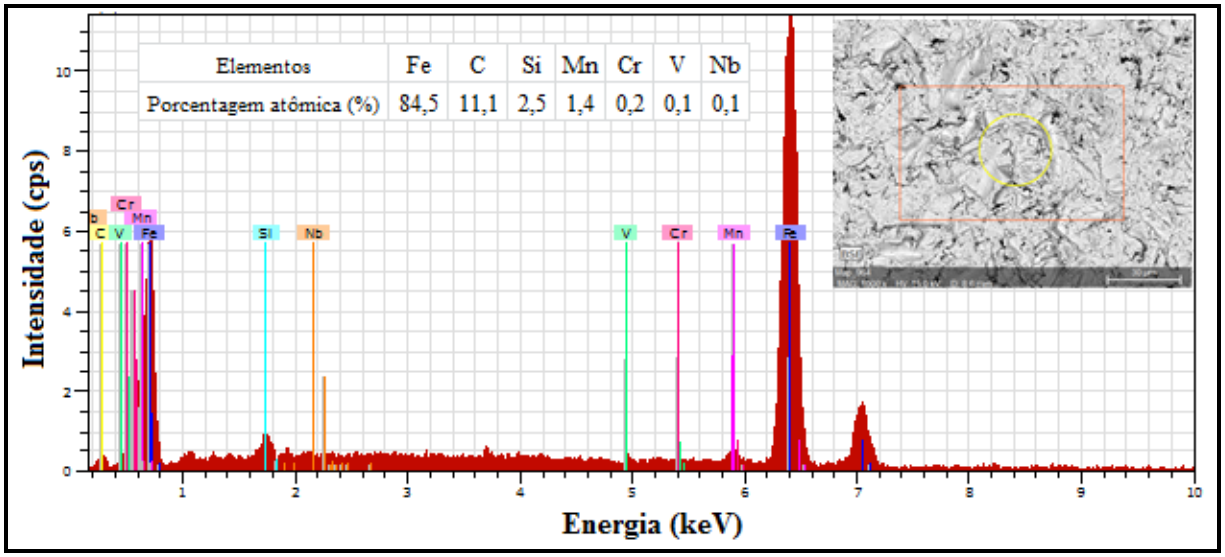
As micrografias do filme formado após exposição ao sistema de água produzida esterilizada exibem depósitos de cristais de sais, alguns óxidos e ausência de células microbianas (Figura 4.5 (a) e (b)). As camadas de cristais não promoveram a passivação do corpo de prova, mas atuaram como barreira do processo corrosivo. Possivelmente algum composto atuou como inibidor anódico, devido a pequena quantidade de produtos de corrosão. Um problema muito comum na indústria do petróleo é a corrosão de oleodutos de aço carbono pela presença de sais e sólidos dissolvidos na água produzida (DEYAB et al., 2016). Os minerais presentes na água produzida são decorrentes da supersaturação de sais inorgânicos (carbonato, sulfato, sais de sulfeto (Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+} e Fe^{2+}) e cloreto de sódio) que incrustam podendo causar redução do fluxo, da capacidade de carregamento de água, além de obstrução total da tubulação (LIU et al., 2016b).

A Figura 4.5 (c) e (d) mostra a formação do biofilme espesso e maduro após 15 dias de exposição à água produzida não esterilizada através da adesão do consórcio microbiano, mais especificamente de células bacterianas (bastonetes) agregadas por substância polimérica extracelular e uma quantidade significativa de produtos de corrosão. A não uniformidade deste biofilme gera células de aeração diferencial que pode favorecer o crescimento e aderência de diferentes grupos de micro-organismos (aeróbios e/ou anaeróbios). Adicionalmente, a concentração iônica diferencial, através do acesso do eletrólito a determinadas áreas do biofilme pode ocasionar a corrosão localizada. As bactérias precipitantes do ferro formam biofilmes contendo aglomerados de exopolissacarídeos e precipitados de óxidos de ferro (LIU et al., 2016a).

4.5 ANÁLISES DOS PRODUTOS DE CORROSÃO

A Figura 4.6 apresenta a micrografia e análise por EDS da superfície do corpo de prova jateado antes de ser exposto aos sistemas (controle). Na micrografia observa-se uma superfície com aspecto rugoso. A análise por EDS mostra alguns elementos químicos constituintes da composição química do aço API 5L X80 conforme a Tabela 1.

Figura 4.6 - Micrografia e análise por EDS do corpo de prova de aço API 5L X80 jateado.



As observações da morfologia e análise elementar dos produtos de corrosão formados nos corpos de prova de aço API 5L X80, após 360 dias de exposição aos sistemas de água produzida esterilizada e água produzida não esterilizada são mostradas nas Figuras 4.7 e 4.8, respectivamente.

Figura 4.7 - Micrografias e análises por EDS dos produtos de corrosão formados após 360 dias de exposição à água produzida esterilizada. (a), (b) e (c) são áreas diferentes do mesmo corpo de prova.

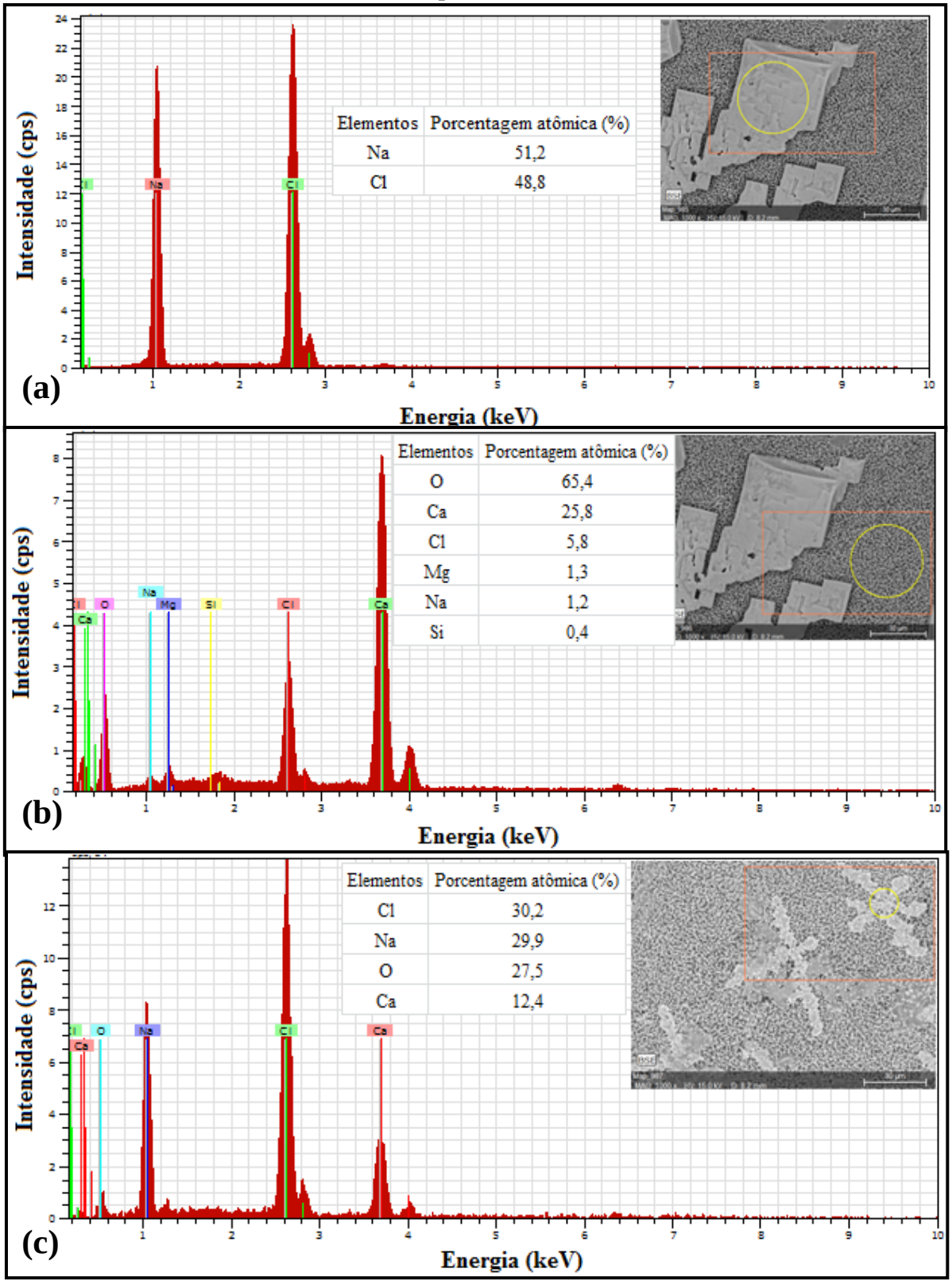
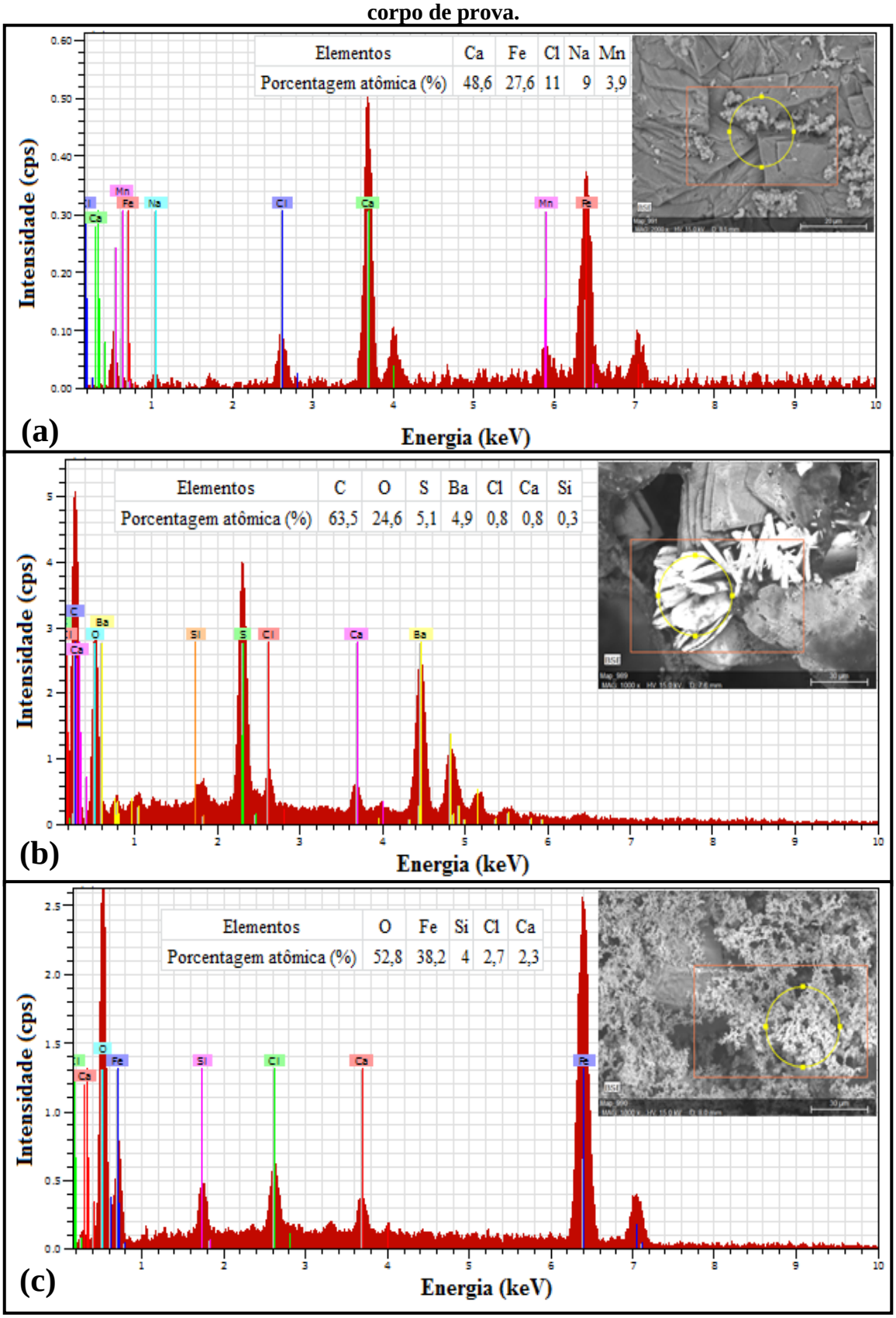


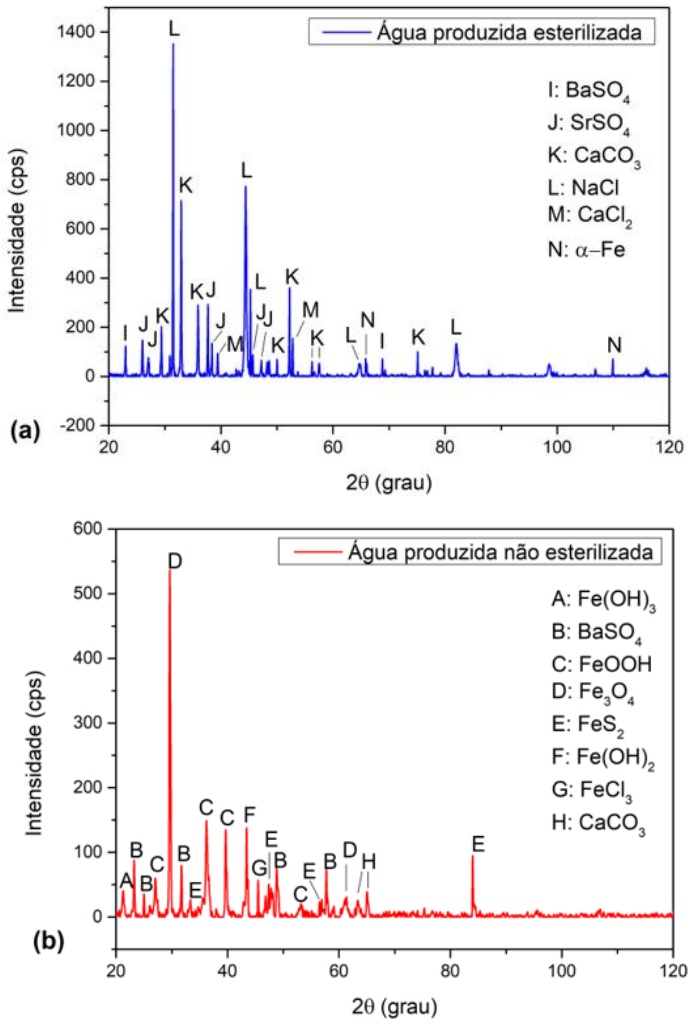
Figura 4.8 - Micrografias e análises por EDS dos produtos de corrosão formados após 360 dias de exposição à água produzida não esterilizada. (a), (b) e (c) são áreas diferentes do mesmo corpo de prova.



Na Figura 4.7 (a), (b) e (c) pode ser observado depósito de sais com morfologia definida na superfície do corpo de prova exposto à água produzida esterilizada. As análises por EDS sugerem que os principais elementos químicos dos produtos de corrosão são compostos por Na, Cl, O, Ca, Mg e Si. Na Figura 4.8 (a), (b) e (c) pode ser observado que os produtos de corrosão formados após a exposição ao consórcio de micro-organismos, no sistema de água produzida não esterilizada foram densos e porosos com diferentes morfologias. As análises por EDS sugerem que os principais elementos químicos dos produtos de corrosão são compostos por Fe, O, Ca, Na, Cl, C, S, Si e Ba.

Os difratogramas dos produtos de corrosão formados na superfície dos corpos de prova de aço API 5L X80 após exposição aos sistemas de água produzida esterilizada e água produzida não esterilizada estão indicados na Figura 4.9.

Figura 4.9 - Análise por DRX dos produtos de corrosão formados na superfície dos corpos de prova expostos aos sistemas de (a) água produzida esterilizada e (b) água produzida não esterilizada.



Os produtos de corrosão formados na superfície do aço após exposição aos sistemas investigados mostraram diferenças na aparência, estrutura e composição (Figuras 4.7, 4.8 e 4.9). As fases cristalinas identificadas nos picos pertencentes aos produtos de corrosão formados sobre o corpo de prova exposto ao sistema de água produzida esterilizada (Figura 4.9 (a)) foram: sulfato de bário ortorrômbico, sulfato de estrôncio ($SrSO_4$) ortorrômbico e monoclínico, carbonato de cálcio ($CaCO_3$) ortorrômbico, romboédrico e hexagonal, cloreto de sódio (NaCl) CFC, cloreto de cálcio ($CaCl_2$) ortorrômbico e α-Fe cúbico de corpo centrado (CCC). A não identificação de óxidos ou hidróxidos de ferro neste corpo de prova pode ser atribuída a ação inibitória de algum composto ou compostos neste sistema.

O sulfato de estrôncio, juntamente com o sulfato de bário e carbonato de cálcio, é um sal pouco solúvel em água ($K_{ps} = 3{,}2 \times 10^{-7}$), tornando o mesmo um incrustante de tubulações na indústria do petróleo (PESSOA, 2009). Os cloretos de sódio e de cálcio são sais dissolvidos na água produzida. Segundo Neff e colaboradores (2011) a concentração de sais dissolvidos na água produzida pode ser superior à concentração dos mesmos na água do mar. Segundo Munirasu e colaboradores (2016) os íons sódio e cálcio estão entre os cátions mais comumente encontrados na água produzida. O α-Fe corresponde à superfície do corpo de prova, no qual não havia depósito de sais.

As fases cristalinas identificadas nos picos pertencentes aos produtos de corrosão formados sobre o corpo de prova exposto ao sistema de água produzida não esterilizada (Figura 4.9 (b)) foram: hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$) cúbico, sulfato de bário ($BaSO_4$) ortorrômbico, oxi-hidróxido de ferro III (FeOOH) ortorrômbico, magnetita (Fe_3O_4) cúbico de face centrada (CFC), pirita (FeS_2) cúbico, hidróxido ferroso ($Fe(OH_2)$) hexagonal, cloreto de ferro ($FeCl_3$) hexagonal, e carbonato de cálcio ($CaCO_3$) ortorrômbico.

Em ambientes aeróbicos, as bactérias precipitantes do ferro oxidam o íon ferroso a férrico, e estes íons férricos precipitam como hidróxido férrico por meio das equações 8 e 9 (página 34) (EMERSON et al., 2010).

O sulfato de bário ($K_{ps} = 1{,}0 \times 10^{-10}$) e o carbonato de cálcio ($K_{ps} = 4{,}5 \times 10^{-9}$) são precipitados que causam incrustações nos campos de petróleo por apresentarem baixa solubilidade em água. O sulfato de bário geralmente é proveniente da alta concentração de sulfato na água de injeção e o bário presente na água de formação conforme a equação 39 (PESSOA, 2009):

$$Ba^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow BaSO_{4(ppt)} \quad (39)$$

Quando o $BaSO_4$ está associado a bactérias redutoras de sulfato aumenta ainda mais o processo de corrosão nos sistemas de recuperação secundária de petróleo (MAGALHÃES et al., 1996). A presença de metais como o bário e o manganês é geralmente proveniente da água de formação (YEUNG et al., 2011). O carbonato de cálcio precipita após aumento da temperatura e/ou redução da pressão conforme a equação 40 (PESSOA, 2009):

$$Ca^{2+}_{(aq)} + 2HCO_3^-{}_{(aq)} \rightarrow CaCO_{3(ppt)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)} \quad (40)$$

O oxi-hidróxido de ferro III ou limonita (FeOOH) é a forma hidratada do Fe_2O_3 que pode apresentar as sub-formas: goetita (α-FeOOH), akaganeíta (β-FeOOH) e lepidocrocita (γ-FeOOH) (ANAISSI et al., 2009; GENTIL, 2011). A magnetita é um óxido férrico oriundo da transformação do hidróxido ferroso em ausência de oxigênio, segundo a equação 20 (página 41) (GENTIL, 2011; EL HAJJ et al., 2013).

A pirita é a forma mais estável do sulfeto de ferro e é proveniente de reações biológicas influenciadas pelas bactérias redutoras de sulfato (VIDELA, 2003). Esta formação de sulfeto ferroso como produto de corrosão, dependendo do caso pode aumentar ou diminuir a corrosão do metal (ENNING E GARRELFS, 2014). A formação do hidróxido ferroso ocorre a partir da reação de oxidação do ferro, conforme a equação 18 (página 41) (EL HAJJ et al., 2013).

O cloreto de ferro pode ser formado pelas bactérias precipitantes do ferro em meios com alta concentração de cloreto (VIDELA, 2003). Os elementos químicos sugeridos nas análises por EDS (Figuras 4.7 e 4.8) foram encontrados nas fases cristalinas identificadas nos difratogramas dos sistemas expostos as águas produzidas esterilizada e não esterilizada (Figura 4.9).

4.6 PERDA DE MASSA, TAXA DE CORROSÃO E MORFOLOGIA DA CORROSÃO

As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam a perda de massa e taxa de corrosão, respectivamente, dos corpos de prova de aço API 5L X80 no período de 15, 30, 45, 60, 120, 240 e 360 dias de exposição aos sistemas de água produzida esterilizada e água produzida não esterilizada.

Figura 4.10 - Perda de massa dos corpos de prova de aço API 5L X80.

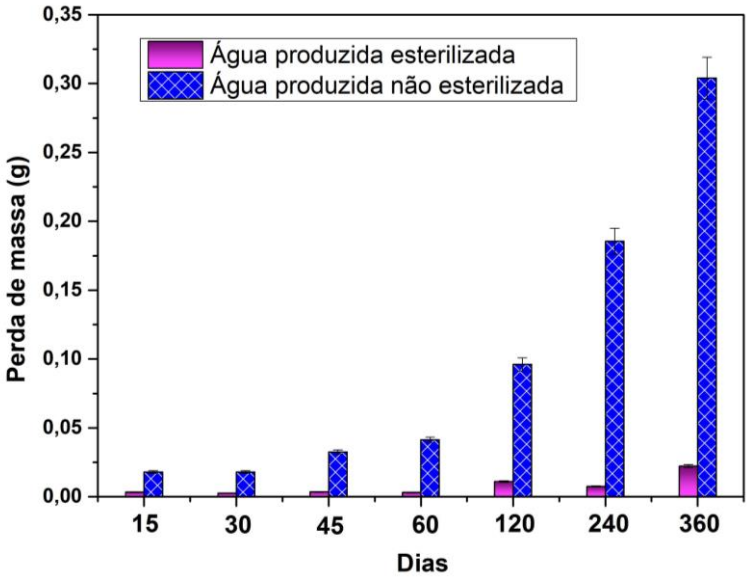
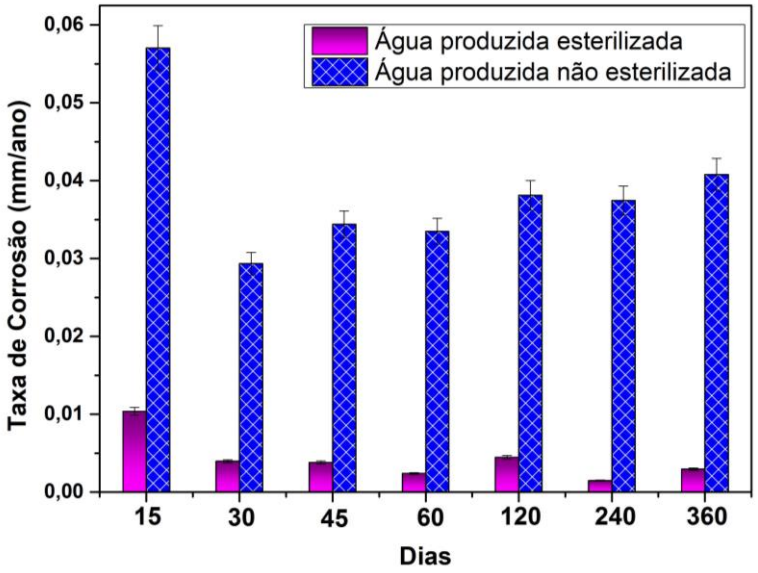


Figura 4.11 - Taxa de corrosão, por perda de massa dos corpos de prova de aço API 5L X80.



Na Figura 4.10 pode ser observado que os corpos de prova de aço API 5L X80 apresentaram menores valores de perda de massa quando expostos ao sistema de água produzida esterilizada em relação ao sistema de água produzida não esterilizada. Ao longo do período de exposição observa-se pouca variação na perda de massa dos corpos de prova do sistema de água produzida esterilizada, enquanto ocorreu um aumento gradativo na perda de massa dos corpos de prova expostos ao sistema de água produzida não esterilizada. Liu e colaboradores (2015) também observaram maiores valores de perda de massa dos corpos de prova de aço Q235 expostos aos sistemas com micro-organismos quando comparado com o sistema controle. Os pesquisadores sugeriram à ocorrência da CMI no sistema biótico.

Na Figura 4.11, em todos os tempos estudados, a taxa de corrosão dos corpos de prova expostos à água produzida esterilizada apresentou corrosividade baixa (entre 0,002 e 0,010 mm/ano), enquanto os corpos de prova expostos ao sistema de água produzida não esterilizada apresentou corrosividade moderada (entre 0,029 e 0,057 mm/ano). A adição do biocida hipoclorito de sódio não aumentou as taxas de corrosão dos corpos de prova expostos ao sistema estéril. Os depósitos de óxidos e sais porosos observados nas micrografias da Figura 4.5 (a) e (b) atuaram como barreira, e não como passivação da corrosão, a qual reduziu consideravelmente as perdas de massa e taxas de corrosão dos corpos de prova do sistema de água produzida esterilizada mostradas nas Figuras 4.10 e 4.11.

Os corpos de prova expostos ao sistema de água produzida não esterilizada mostrou-se susceptível à corrosão microbiologicamente induzida (CMI), no qual pode ser observado valores superiores de perda de massa e de taxas de corrosão em relação ao sistema de água produzida esterilizada. A presença do consórcio microbiano produziu metabólitos corrosivos e substâncias poliméricas extracelulares que alteraram a interface metal/solução. Estes metabólitos podem aumentar a corrosão por pites dos materiais de aço carbono (DALL'AGNOL et al., 2014; OSSAI et al., 2015).

A deterioração de superfícies metálicas por bactérias ocorre através da adesão inicial e subsequente formação do biofilme favorecendo as atividades aeróbias e anaeróbias. Adicionalmente são depositadas substâncias tóxicas, ácidos corrosivos são produzidos, além da despolarização da célula de corrosão pela utilização de hidrogênio, oxigênio ou composto de ferro no ambiente (JAVED et al., 2015; OSSAI et al., 2015). Além da ação de bactérias outros fatores como aspectos físico-químicos da água, temperatura, velocidade de fluxo, composição e superfície do aço podem influenciar na corrosão interna de tubulações e poços (ALABBAS et al., 2012; BHOLA et al., 2014; YARO et al., 2015). Alterações nestes fatores promovem mudanças nos produtos de corrosão formados e consequentemente modificam a taxa de corrosão (YARO et al., 2015).

Diversos autores corroboram com os resultados obtidos neste estudo, no qual pode ser observado maiores taxas de corrosão para o sistema com micro-organismos (biótico), quando comparados com sistemas sem micro-organismos (abiótico) (CETIN e AKSU, 2009; ALABBAS et al., 2013a; ALABBAS et al., 2013b; ALABBAS et al., 2013c). Entretanto, Mishra (2013) observou resultados opostos aos encontrados neste estudo. O consórcio de bactérias redutoras de ferro inibiu a corrosão do aço API 5L X80 no sistema biótico, refletido

por baixos valores de taxa de corrosão (0,3022 mm/ano). Enquanto, no sistema abiótico, as taxas de corrosão foram maiores com um valor máximo de 5,0782 mm/ano após 200 horas de ensaio. Oliveira e colaboradores (2016) também observaram baixas taxas de corrosão no aço carbono após a adição do hipoclorito de sódio no sistema com água do mar, quando comparados com o sistema controle (água do mar).

As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam as microscopias eletrônicas de varredura dos corpos de prova de aço API 5L X80 após a remoção do filme e biofilme, seguido por decapagem ácida, nos períodos de 15, 30, 45, 60, 120, 240 e 360 dias de exposição à água produzida esterilizada e água produzida não esterilizada.

Figura 4.12 - Micrografias dos corpos de prova após a remoção dos filmes e biofilmes expostos às águas produzidas esterilizada (a, a_1, a_2, a_3) e não esterilizada (b, b_1, b_2, b_3).

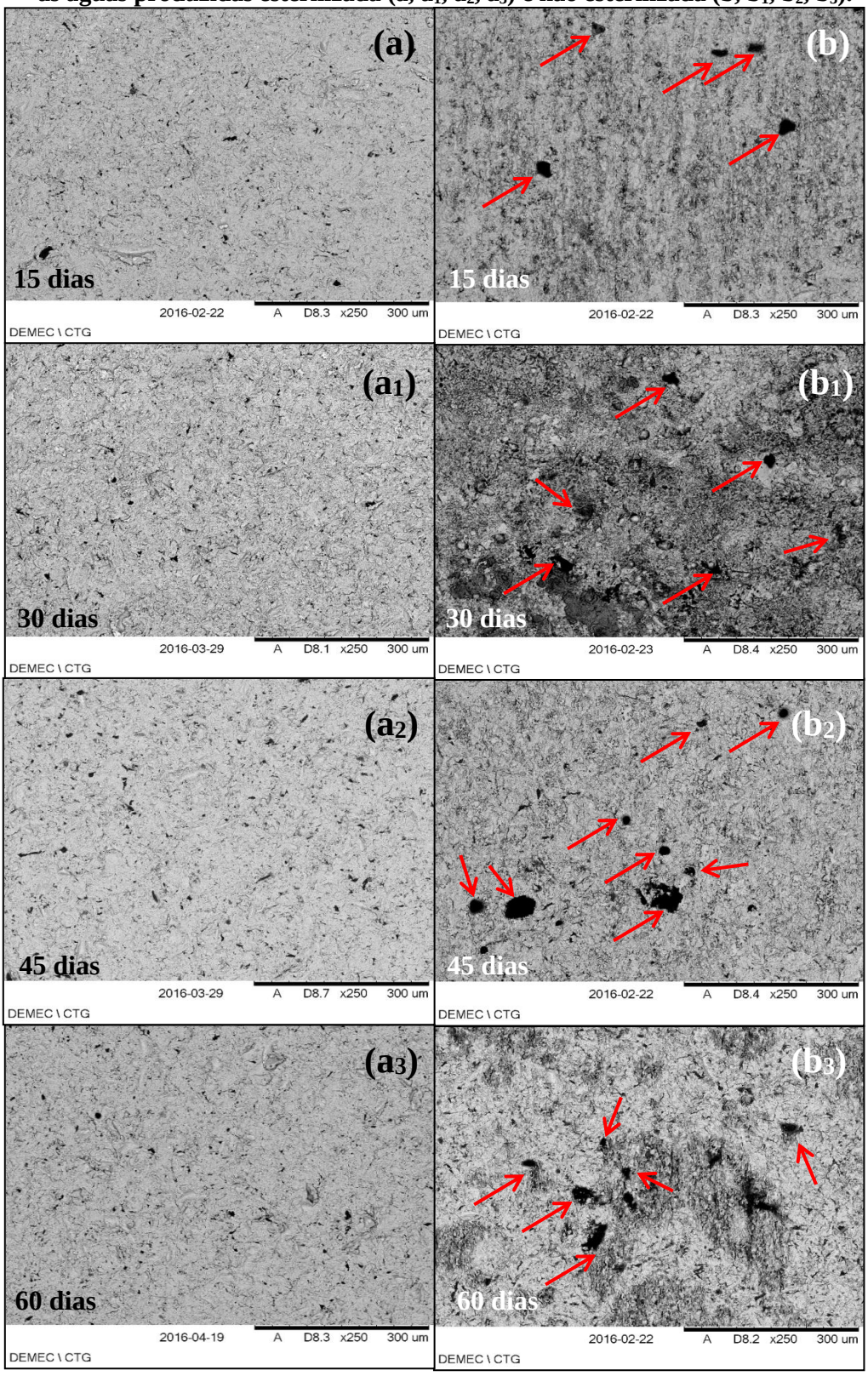
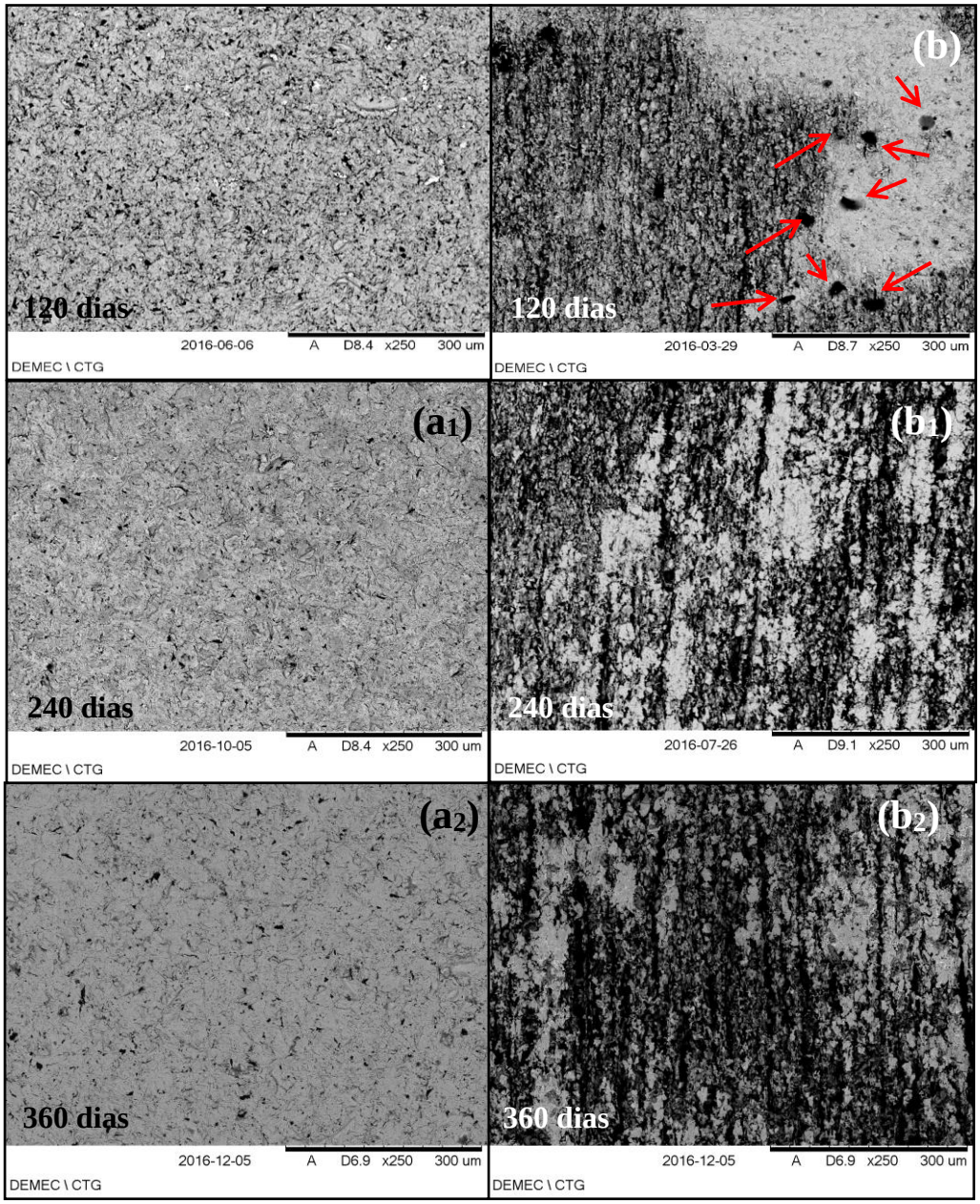


Figura 4.13 - Micrografias dos corpos de prova após a remoção dos filmes e biofilmes expostos às águas produzidas esterilizada (a, a_1, a_2) e não esterilizada (b, b_1, b_2).



Nas Figuras 4.12 e 4.13 podem ser observadas a evolução da corrosão dos corpos de prova expostos aos sistemas estudados. As superfícies dos corpos de prova expostos aos sistemas de água produzida esterilizada (Figuras 4.12 (a, a_1, a_2, a_3) e 4.13 (a, a_1, a_2)) e água produzida não esterilizada (Figuras 4.12 (b, b_1, b_2, b_3) e 4.13 (b)) apresentaram corrosão localizada, provavelmente por pites, demonstrando a agressividade da água produzida ao aço estudado. Entretanto, os corpos de prova expostos à água produzida não esterilizada apresentaram uma corrosão superficial mais severa com pites maiores, indicados pelas setas vermelhas nas Figuras 4.12 (b, b_1, b_2, b_3) e 4.13 (b), que os corpos de prova expostos à água

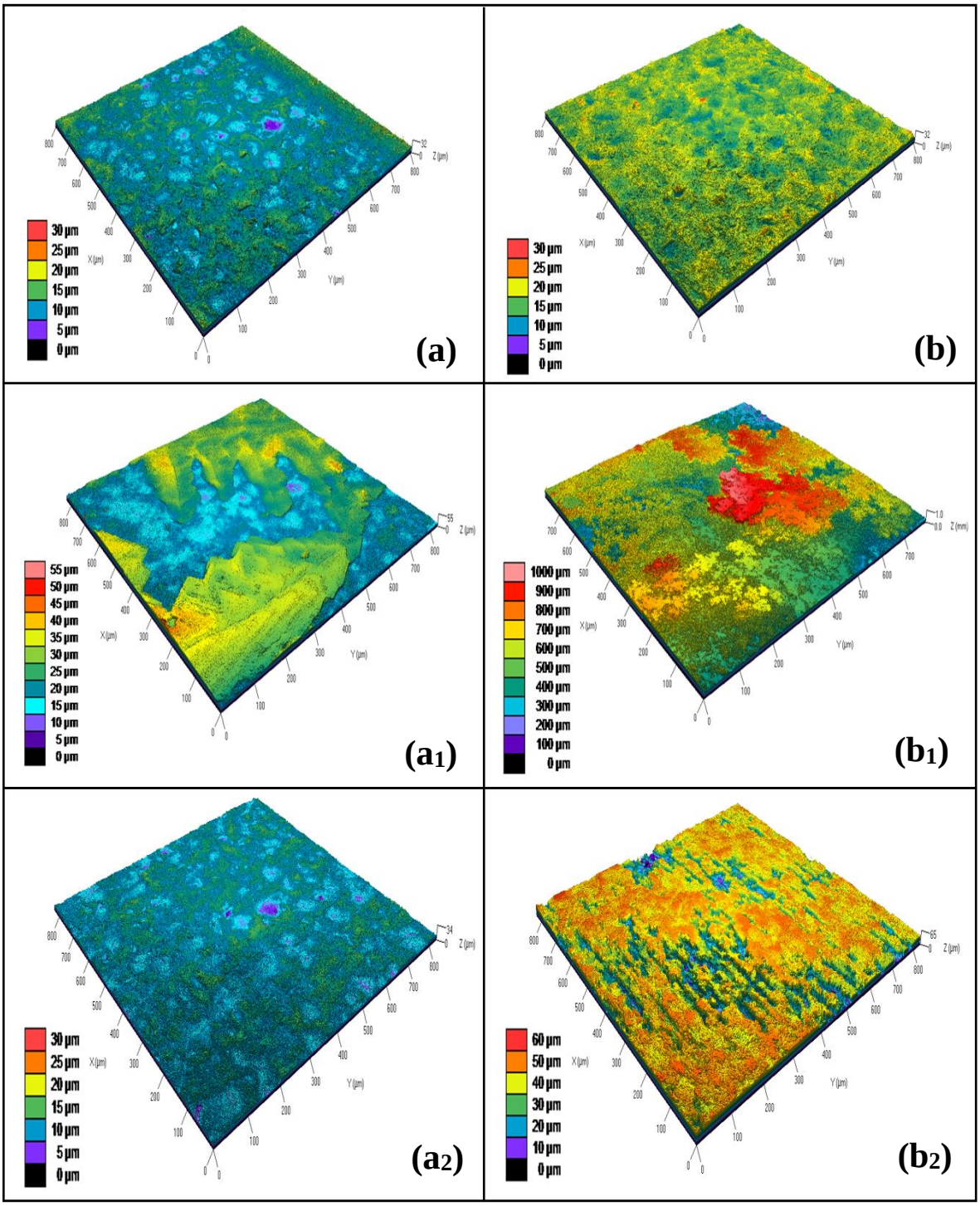
produzida esterilizada (Figuras 4.12 (a, a_1, a_2, a_3) e 4.13 (a, a_1, a_2)). Com 240 e 360 dias de exposição à água produzida não esterilizada (Figura 4.13 (b_1 e b_2)), os corpos de prova apresentaram superfícies ainda mais agredidas pela corrosão observada através de escavações com direção preferencial no sentido da laminação e sulcos mais profundos na superfície dificultando a identificação dos pites. No sistema de água produzida não esterilizada, possivelmente a corrosividade da água produzida foi somada à CMI potencializando o efeito da corrosão nos corpos de prova de aço API 5L X80.

Após a formação do biofilme sobre a superfície metálica pelo consórcio microbiano, os mesmos produzem altas concentrações de sulfeto e outros compostos (ácidos orgânicos e inorgânicos) que influenciam potencialmente aumentando o processo corrosivo. As bactérias redutoras de sulfato têm influência sobre a corrosão de ligas ferrosas, e geralmente favorecem a corrosão por pites, que é um tipo de corrosão mais grave que a corrosão uniforme devido a sua rápida penetração na estrutura do material podendo ocasionar falhas no mesmo (ALABBAS et al., 2013a; JAVED et al., 2015). Quando as BRS estão associadas às bactérias precipitantes do ferro, a corrosão por pites pode ser acelerada consideravelmente (XU et al., 2008; LIU et al., 2015). Vários pesquisadores relataram a presença de pites de corrosão na superfície dos corpos de prova após exposição às BRS (ALABBAS et al., 2013c; BHOLA et al., 2014; WU et al., 2014). As morfologias das superfícies expostas aos sistemas de água produzida esterilizada e água produzida não esterilizada revelaram maior agressividade nas superfícies na presença dos micro-organismos, principalmente para tempos mais longos em que são observados além de pites, escavações direcionadas no sentido da laminação. Essa maior agressividade do sistema de água produzida não esterilizada confirma os resultados de perda de massa e taxa de corrosão dos sistemas em comparação, conforme apresentado anteriormente nas Figuras 4.12 e 4.13.

4.7 TOPOGRAFIA E RUGOSIDADE DAS SUPERFÍCIES

Na Figura 4.14 são apresentadas as topografias tridimensionais das superfícies dos corpos de prova de aço API 5L X80 por microscopia confocal a laser, nas seguintes condições: anterior à exposição (controle) e após 360 dias de exposição aos sistemas de água produzida esterilizada (com e sem filmes) e água produzida não esterilizada (com e sem biofilmes).

Figura 4.14 - Topografias 3D dos corpos de prova de aço API 5L X80. Sistemas de água produzida esterilizada ((a) controle, (a_1) após exposição com filme e (a_2) sem filme) e água produzida não esterilizada ((b) controle, (b_1) após exposição com biofilme e (b_2) sem biofilme).



Ao correlacionar as imagens dos aços controle (Figura 4.14 (a) e (b)) com as respectivas imagens dos aços após 360 dias de exposição (Figura 4.14 (a_1) e (b_1)) pode ser observado que as topografias dos filmes formados foram diferentes. O corpo de prova exposto ao sistema de água produzida esterilizada formou um filme irregular, menos espesso (Figura

4.14 (a_1)). Este filme foi composto por sais depositados e por quantidade mínima de produtos de corrosão observadas nas imagens por MEV (Figura 4.5 (a) e (b)). Enquanto, houve a formação de biofilmes e produtos de corrosão mais espessos, com distribuição não uniforme recobrindo a superfície metálica exposta ao sistema de água produzida não esterilizada (Figura 4.14 (b_1)).

A superfície mostrada na Figura 4.14 (a_2) foi praticamente inalterada quando comparada com a imagem controle do aço exposto ao sistema de água produzida esterilizada (Figura 4.14 (a)). Este resultado corrobora com os baixos valores de perda de massa e taxa de corrosão mostradas nas Figuras 4.10 e 4.11, respectivamente, para o aço exposto à água produzida esterilizada. Comparando-se a superfície após a remoção do biofilme e produtos de corrosão (Figura 4.14 (b_2)) com a imagem controle do aço exposto ao sistema de água produzida não esterilizada (Figura 4.14 (b)) pode ser observado que algumas regiões da superfície continuaram planas e outras apresentaram escavações e sulcos profundos direcionados no sentido da laminação, conforme observado anteriormente nas micrografias por MEV (Figura 4.13 (b_1) e (b_2)). Durante o processo de laminação ocorre o alongamento dos grãos no sentido da laminação, o que pode ocasionar acúmulo de tensões residuais com ação da corrosão preferencialmente (BRESCIANI FILHO, 2011).

A atividade metabólica dos micro-organismos na água produzida não esterilizada favoreceu o processo de corrosão do aço X80. Não foi possível a identificação dos pites de corrosão na Figura 4.14 (b_2), devido ao longo tempo de exposição do aço à água produzida não esterilizada, que ocasionou a formação de crateras e sulcos profundos na superfície no tempo final estudado.

Pesquisas mostram que em períodos curtos de imersão podem ser formados pites profundos com menor área na superfície. Quando o tempo de imersão é aumentado, os pites formados são extremamentes rasos com maior área superficial. Estes pites rasos alteram a atividade mecanoquímica do aço através do acúmulo de tensão na borda do pite ocasionando dissolução preferencial na direção paralela à superfície do aço. Este fato aumenta a taxa de crescimento de pite e coalescimento dos pites vizinhos (ALVAREZ et al., 2010; YANG et al., 2013).

A partir das imagens topográficas foram obtidos os valores de rugosidade média (Ra), desvio médio quadrático (Rq), os parâmetros estatísticos de assimetria (Rsk) e achatamento (Rku) mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Análise da rugosidade da superfície dos corpos de prova de aço API 5L X80

Sistemas de águas produzidas	Ra (µm)	Rq (µm)	Rsk	Rku
Esterilizada (controle)	2,15 ± 0,25	2,59 ± 0,32	0,31 ± 0,10	2,53 ± 0,48
Não esterilizada (controle)	2,24 ± 0,26	2,81 ± 0,28	0,34 ± 0,15	2,98 ± 0,57
Esterilizada (com filme)	7,88 ± 1,45	9,06 ± 0,24	-0,08 ± 0,01	1,84 ± 0,24
Não esterilizada (com biofilme)	120,86 ± 18,43	148,32 ± 0,42	-0,46 ± 0,03	3,19 ± 1,14
Esterilizada (sem filme)	1,43 ±0,20	1,81 ± 0,26	-0,43 ± 0,12	3,37 ± 0,47
Não esterilizada (sem biofilme)	7,43 ± 0,99	9,37 ± 0,95	-1,23 ± 0,30	3,85 ± 0,86

Na Tabela 7 pode ser observado que os valores de Ra e Rq foram muito próximos para ambas superfícies na condição anterior à exposição (controle), devido ao jateamento dos corpos de prova. Após 360 dias, o Ra e o Rq dos corpos de prova com filme e biofilme foram maiores em relação aos respectivos corpos de prova controle, devido a maior variação entre a altura dos picos e a profundidade dos vales formados na configuração final do filme e biofilme. Após a remoção do filme na superfície exposta ao sistema de água produzida esterilizada foi observado que o valor de Ra apresentou uma pequena variação em relação à condição controle, corroborando com a baixa corrosão observada neste sistema através dos gráficos de perda de massa e taxa de corrosão (Figuras 4.11 e 4.12). O alto desvio observado no valor de Ra da superfície exposta à água produzida não esterilizada com biofilme (Tabela 7) está associado com a heterogeneidade do biofilme, revelada pela não uniformidade de deposição durante o processo dinâmico de formação do biofilme.

Os valores de Ra e Rq da superfície sem biofilme exposta ao sistema de água produzida não esterilizada foram maiores em relação à superfície sem filme do sistema de água produzida esterilizada. Este aumento nos valores das rugosidades se deve à corrosão mais severa causada pelo consórcio de micro-organismos associada à aeração diferencial ocorrida após a formação do biofilme na superfície dos corpos de prova expostos à água produzida não esterizada.

Na maioria das pesquisas sobre a caracterização da rugosidade de superfície apenas os parâmetros de Ra e/ou Rq são investigados. A análise da rugosidade apenas por estas duas

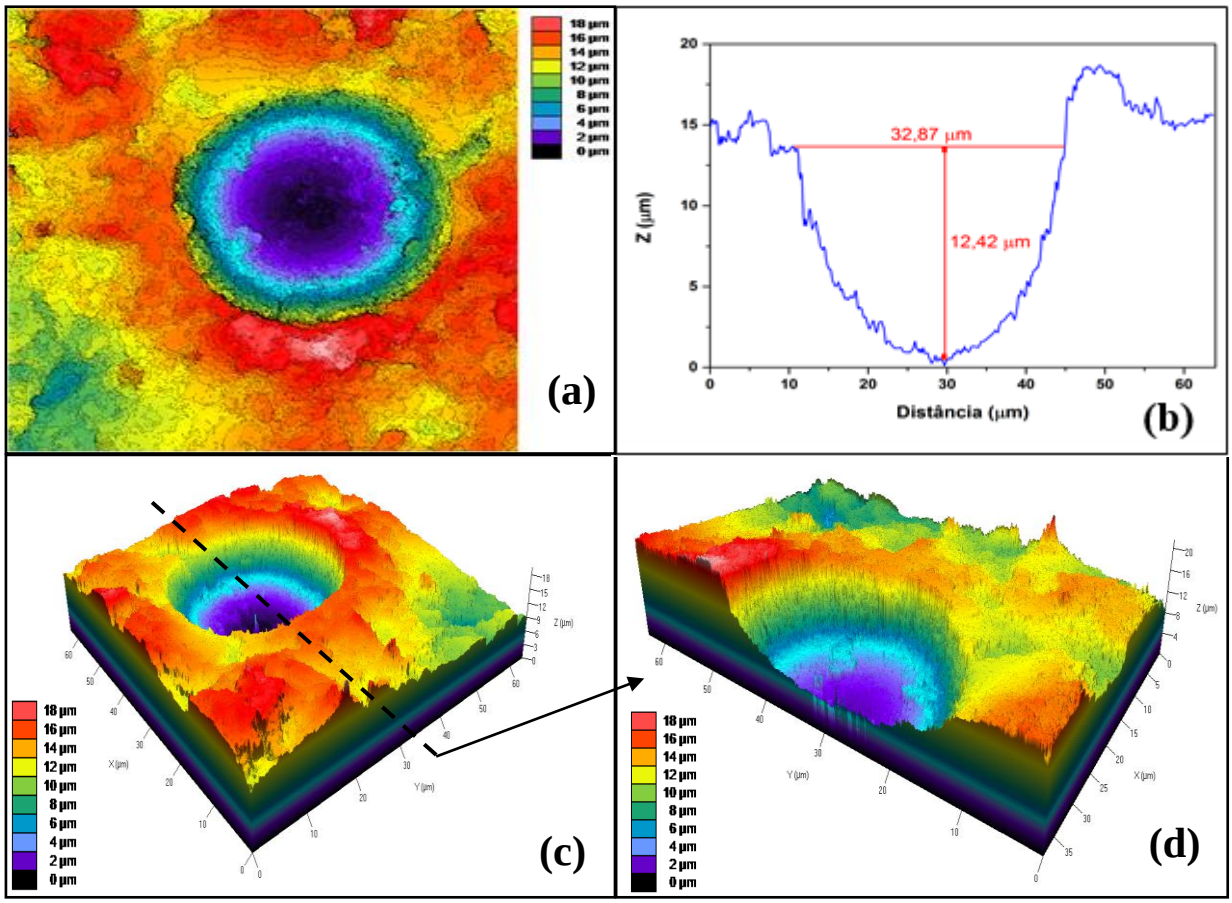
medidas apresenta limitações, sendo necessário utilizar um ou mais parâmetros espaciais de altura como Rsk e Rku (GADELMAWLA et al., 2002; IVANOVA et al., 2010; CRAWFORD et al., 2012).

Nas superfícies sem exposição, o Rsk foi maior que zero (*skewness* positivo) indicando que o jateamento apresentava picos altos com vales rasos e amplos. Após o período de exposição à água produzida (com e sem - filme ou biofilme), o Rsk foi menor que zero (*skewness* negativo) mostrando que as superfícies após o processo de corrosão apresentaram picos pequenos com vales profundos e estreitos (CRAWFORD, 2012).

As superfícies controle e com filme apresentaram Rku menor que três, denotando uma superfície com poucos picos altos e vales baixos característicos de uma distribuição platicúrtica (curva mais achatada em relação à distribuição normal). Nas superfícies com biofilme do sistema de água produzida não esterilizada e após a remoção dos filmes e biofilmes foi observado Rku maior que três, indicando que a distribuição da curva foi leptocúrtica (curva mais afilada em relação à distribuição normal), com muitos picos altos e vales baixos (GADELMAWLA et al., 2002).

Devido a ausência de pites nos corpos de prova com 360 dias de exposição ao consórcio microbiológico, fez-se necessário a investigação dos mesmos em corpos de prova com um período mais curto (45 dias) de exposição. A Figura 4.15 mostra o pite de corrosão formado na superfície do corpo de prova de aço API 5L X80 após 45 dias de exposição à água produzida não esterilizada.

Figura 4.15 - Pite formado no corpo de prova de aço API 5L X80 após 45 dias de exposição à água produzida não esterilizada. Em (a) análise 2D, (b) perfil do pite, (c) topografia 3D e (d) secção transversal do pite em 3D.



Na Figura 4.15 pode ser observada diferentes imagens que sugerem a formação de um pite na superfície do aço X80. O mapa de profundidade bidimensional (2D) configura a área do pite na superfície mostrada na Figura 4.15 (a). O perfil mostrado na Figura 4.15 (b) indica que o pite apresenta 32,87 µm de largura e 12,42 µm de profundidade. A topografia tridimensional (3D) do pite com a correspondente secção transversal pode ser observada na Figura 4.15 (c) e (d), respectivamente.

O formato do pite mostrado na Figura 4.15 (b) se assemelha a forma elíptica, conforme a Norma ASTM G46 - 94 (2013) (Figura 2.8). A morfologia dos pites tem sido bastante investigada nas pesquisas sobre corrosão (CODARO et al., 2002; MOAYED E NEWMAN, 2006; CHEN et al., 2014; CHEN E JU, 2015; CHEN et al., 2016b; DU et al., 2016; XU et al., 2017). Diversos autores classificam como pite diferentes formas que variam em profundidade e largura estando de acordo com a classificação da norma da ASTM G46 – 94 (2013) (WANG et al., 2014; LI et al., 2016; XU et al., 2016b; XU et al., 2017).

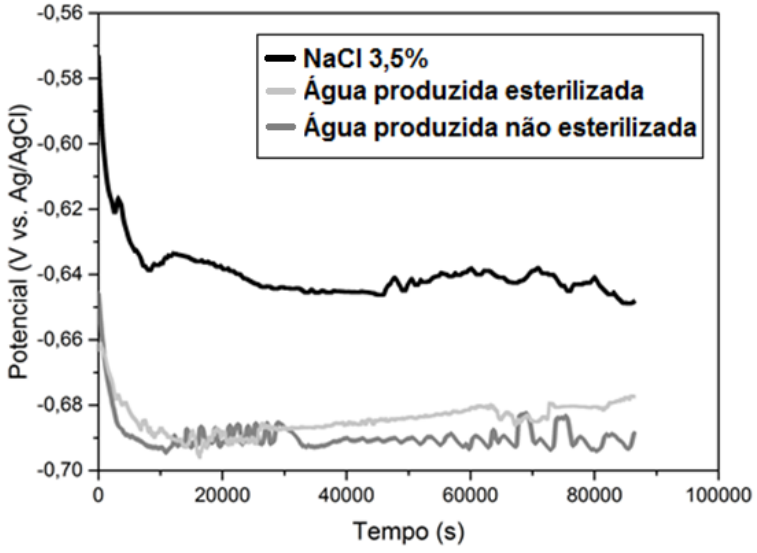
Há controvérsias na literatura sobre a definição de pites. Gentil (2011) separa as formas de corrosão puntiforme ou por pites, por placas e alveolar. A corrosão puntiforme ou por pites são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro. A corrosão por placas ocorre em regiões localizadas da superfície metálica formando placas com escavações. E a corrosão alveolar são sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos com fundo arredondado e profundidade menor que seu diâmetro. A Norma NACE (2017) abrange estas características de forma considerando como pites as cavidades ou furos produzidos no metal. E a Norma ASTM G46-94 (2013) considera diferentes formas como pites, não estabelecendo relações entre diâmetro e profundidade. Alguns estudos publicados recentemente consideram como pites o surgimento de furos com diferentes dimensões nos corpos de prova de aço API 5L X80 (WANG et al., 2015; WANG et al., 2016; WANG e CHENG, 2016).

4.8 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

4.8.1 Resultados do Potencial de Circuito Aberto (E_{CA})

A Figura 4.16 apresenta a variação de potencial (E) vs tempo (s) dos sistemas NaCl 3,5%, água produzida esterilizada e água produzida não esterilizada ao longo de 24 h.

Figura 4.16 - Variação do potencial de circuito aberto nos sistemas NaCl 3,5%, água produzida esterilizada e água produzida não esterilizada.



A Figura 4.16 mostra a seguinte ordem crescente de potencial do aço API 5L X80 no tempo zero: NaCl 3,5% (-0,572 V vs Ag/AgCl) > água produzida não esterilizada (-0,662 V

vs Ag/AgCl) > água produzida esterilizada (-0,645 V vs Ag/AgCl) indicando que o aço apresentou um comportamento mais ativo nos sistemas de água produzida. Esta diferença pode ser atribuída à composição mais complexa da água produzida, cuja presença de sais principalmente de íons sulfato e cloreto (Tabela 5) podem acelerar a corrosão do aço (LIU et al., 2014a). A alta concentração de íons cloreto no sistema NaCl 3,5% ataca o aço gerando grande quantidade de produtos de corrosão, que podem estar atuando como barreira ao eletrólito. Entre 20.000 s e 80.000 s, os potenciais tendem a estabilizar, apresentando valor mais nobre (menos negativo) no sistema NaCl 3,5%, provavelmente devido a cobertura da superfície por óxido de ferro. A partir de 30.000 s houve uma pequena distinção nos valores dos potenciais evidenciando o potencial mais catódico (mais negativo) para o sistema de água produzida não esterilizada, indicando maior susceptibilidade à corrosão. Os resultados foram poucos conclusivos, pois seria necessário mais tempo de exposição do aço nos eletrólitos, considerando que o ensaio de potencial de circuito aberto durou em torno de 24 h.

4.8.2 Curvas de polarização

As curvas de polarização dos corpos de prova de aço API 5L X80 expostos aos sistemas NaCl 3,5%, água produzida esterilizada e água produzida não esterilizada estão apresentadas na Figura 4.17. Os dados extraídos das curvas de polarização obtidos pelo método de extrapolação da reta de Tafel estão apresentados na Tabela 8.

Figura 4.17 - Curvas de polarização do aço API 5L X80 exposto aos sistemas NaCl 3,5%, água produzida esterilizada e água produzida não esterilizada.

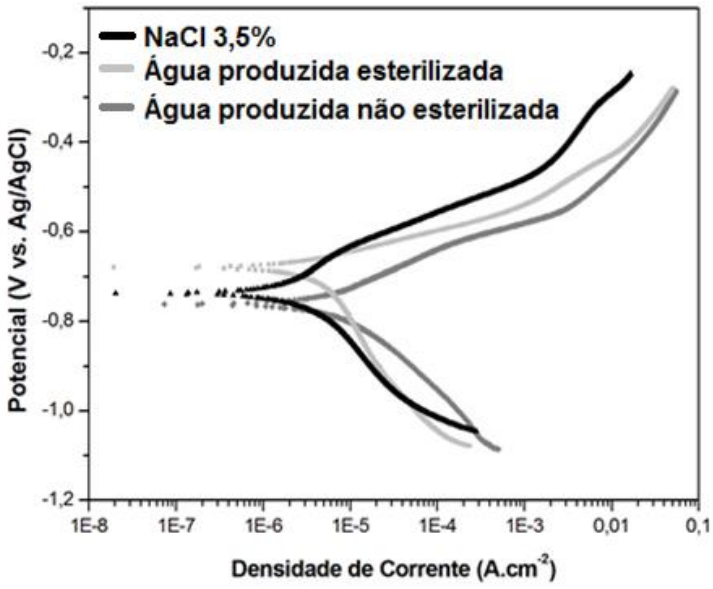


Tabela 8 - Dados extraídos das curvas de polarização

Sistemas	E_{corr} (V vs Ag/AgCl)	J_{corr}[1] (A/cm^2)	Taxa de corrosão (mm/ano)	R_p[2] (kΩ)
NaCl 3,5%	-0,733	2,102	0,024	13,908
Água produzida esterilizada	-0,689	4,302	0,049	5,413
Água produzida não esterilizada	- 0,757	6,656	0,077	3,768

[1]Densidade de corrente de corrosão; [2]Resistência à polarização.

A análise da Figura 4.17 e Tabela 8 revelou que o ordenamento de potencial de corrosão (E_{corr}) dado a seguir: água produzida esterilizada > NaCl 3,5% > água produzida não esterilizada. Este resultado indica que o aço exposto ao sistema de água produzida não esterilizada mostrou-se com maior susceptibilidade à corrosão. Valores de potenciais mais negativos são associados a ação do metabolismo dos micro-organismos como liberação de metabólitos e despolarização catódica que intensificam o processo de corrosão.

O aço exposto ao sistema de água produzida esterilizada apresentou potencial de corrosão mais positivo, sugerindo menor agressividade. Esse comportamento pode estar associado à menor concentração de íons cloreto na água produzida estéril ($88,7 \times 10^{-3}$ g/L), quando comparado ao aço exposto ao sistema NaCl 3,5% (35 g/L). Além disso, a presença de outras espécies (sais pouco solúveis) no sistema de água produzida esterilizada pode precipitar na forma de produtos de corrosão, gerando um filme de caráter protetivo, devido a uma barreira física formada.

A análise dos ramos anódicos e os valores de densidade de corrente de corrosão (J_{corr}) e resistência à polarização (R_p) revelam que apesar de apresentar uma menor susceptibilidade à corrosão (potencial mais nobre), o aço exposto ao sistema de água produzida esterilizada mostrou-se mais agressivo que o aço exposto ao sistema de NaCl 3,5%, o que foi evidenciado por meio do maior valor de J_{corr} e menor valor de R_p.

Em relação ao aço exposto ao sistema NaCl 3,5%, o maior teor de cloreto favoreceu o ataque corrosivo do material gerando camadas de óxidos, que não podem ser consideradas passivantes por conta da sua porosidade. Mas, que possibilitaram certo caráter protetivo, o que foi evidenciado pelos menores valores de densidade de corrente anódica e maior valor de resistência à polarização.

O sistema de água produzida não esterilizada, ou seja, com a presença de micro-organismos para todos os parâmetros analisados foi o sistema mais agressivo ao aço apresentando menor potencial de corrosão (-0,757 V), maior densidade de corrente (6,656), menor R_p (3,768) e maior taxa de corrosão (0,077 mm/ano). Esses resultados corroboram com os demais dados apresentados de taxa de corrosão por perda de massa e análise superficial por MEV, que também indicaram que o sistema contendo micro-organismos foi bem mais corrosivo ao aço API 5L X80.

Valores de densidade de corrente mais elevados indicam a ocorrência de processos anódicos com velocidade mais alta. Os resultados de J_{corr} e taxa de corrosão superiores mostram que a ação microbiológica por meio da corrosão microbiologicamente induzida tem forte influência nos parâmetros cinéticos do processo de corrosão.

Apesar de não serem coincidentes, os valores de taxa de corrosão pelo método de perda de massa e pela curva de Tafel apresentaram o mesmo comportamento, sendo observados para ambos os métodos valores de taxa de corrosão superiores para os corpos de prova expostos à água produzida não esterilizada.

Vale ressaltar que apesar dos micro-organismos terem apresentado forte influência, observou-se que a corrente anódica final para os sistemas de água produzida esterilizada e água produzida não esterilizada foram praticamente equivalentes. Este comportamento pode ser atribuído à presença do hipoclorito de sódio, que foi utilizado neste trabalho com a função biocida, visando garantir a condição de esterilização do meio, mas que pode acelerar a corrosão do aço.

4.8.3 Medidas de impedância eletroquímica

A técnica de EIE possibilita investigar com maior sensibilidade fenômenos na superfície relacionados ao processo de corrosão, dentre os quais a formação de depósitos (porosos ou compactos); o desprendimento de depósitos; a formação, o crescimento e o desprendimento de biofilme, bem como a difusão de espécies na superfície do material. As Figuras 4.18, 4.19 e 4.20 apresentam as representações de *Nyquist*, *Bode* fase e *Bode* módulo para o aço API 5L X80 exposto a NaCl 3,5%, água produzida esterilizada e água produzida não esterilizada, respectivamente, ao longo de 60 dias.

Figura 4.18 - Resultados da EIE para o aço API 5L X80 em NaCl 3,5%. Em (a) Gráfico de *Nyquist*, (b) *Bode* fase e (c) *Bode* módulo |Z|.

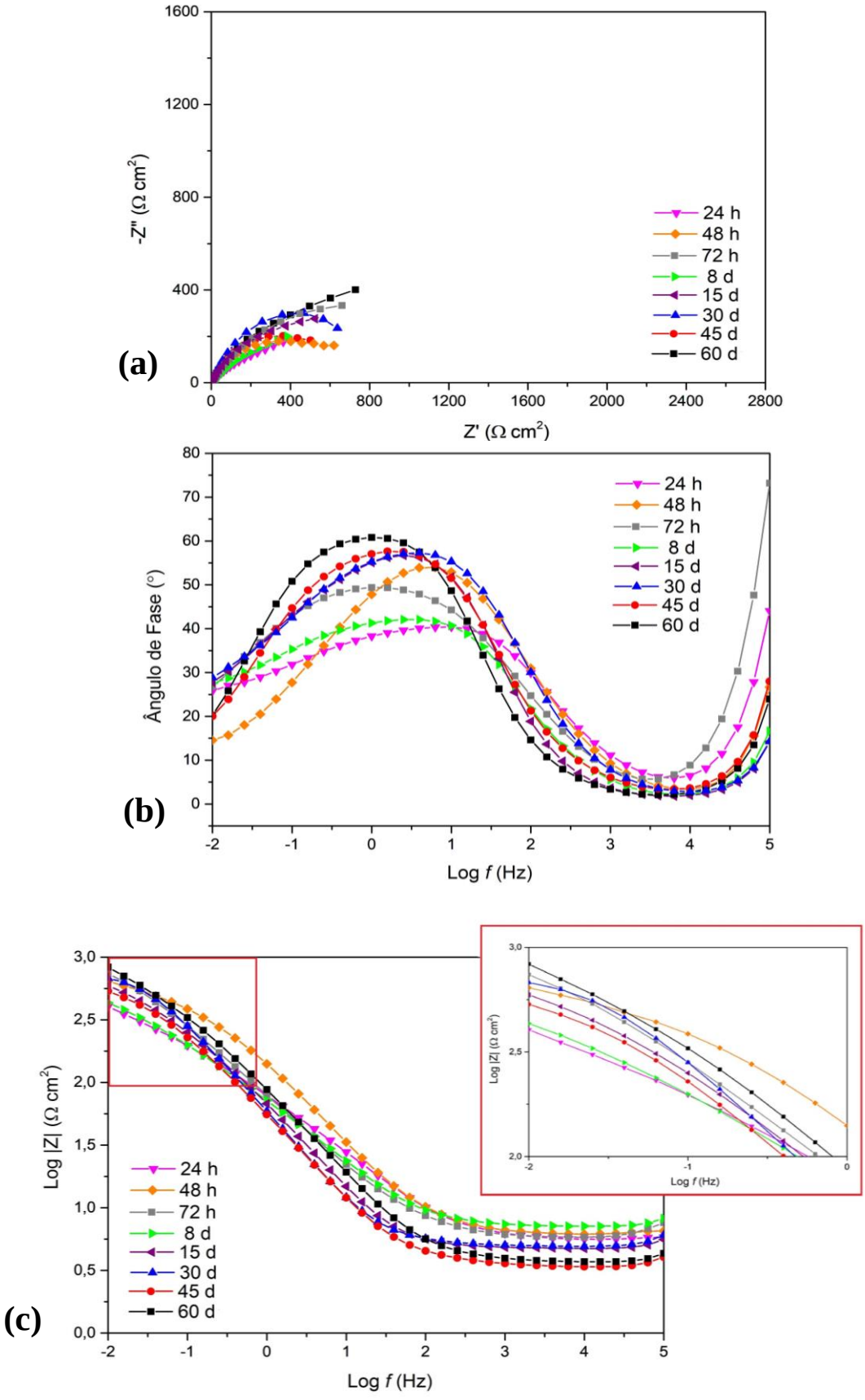


Figura 4.19 - Resultados da EIE para o aço API 5L X80 no sistema de água produzida esterilizada. Em (a) Gráfico de *Nyquist*, (b) *Bode* fase e (c) *Bode* módulo |Z|.

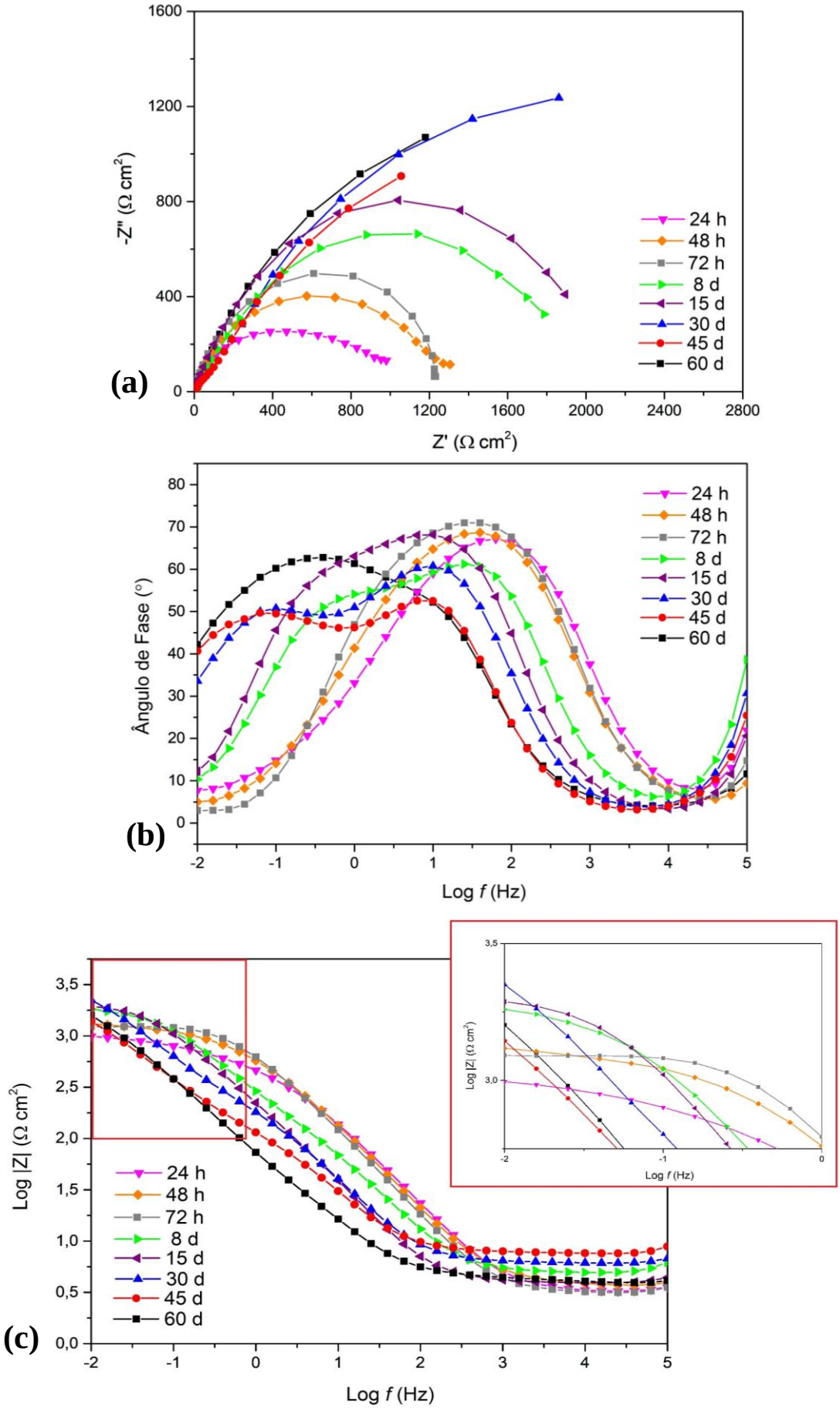
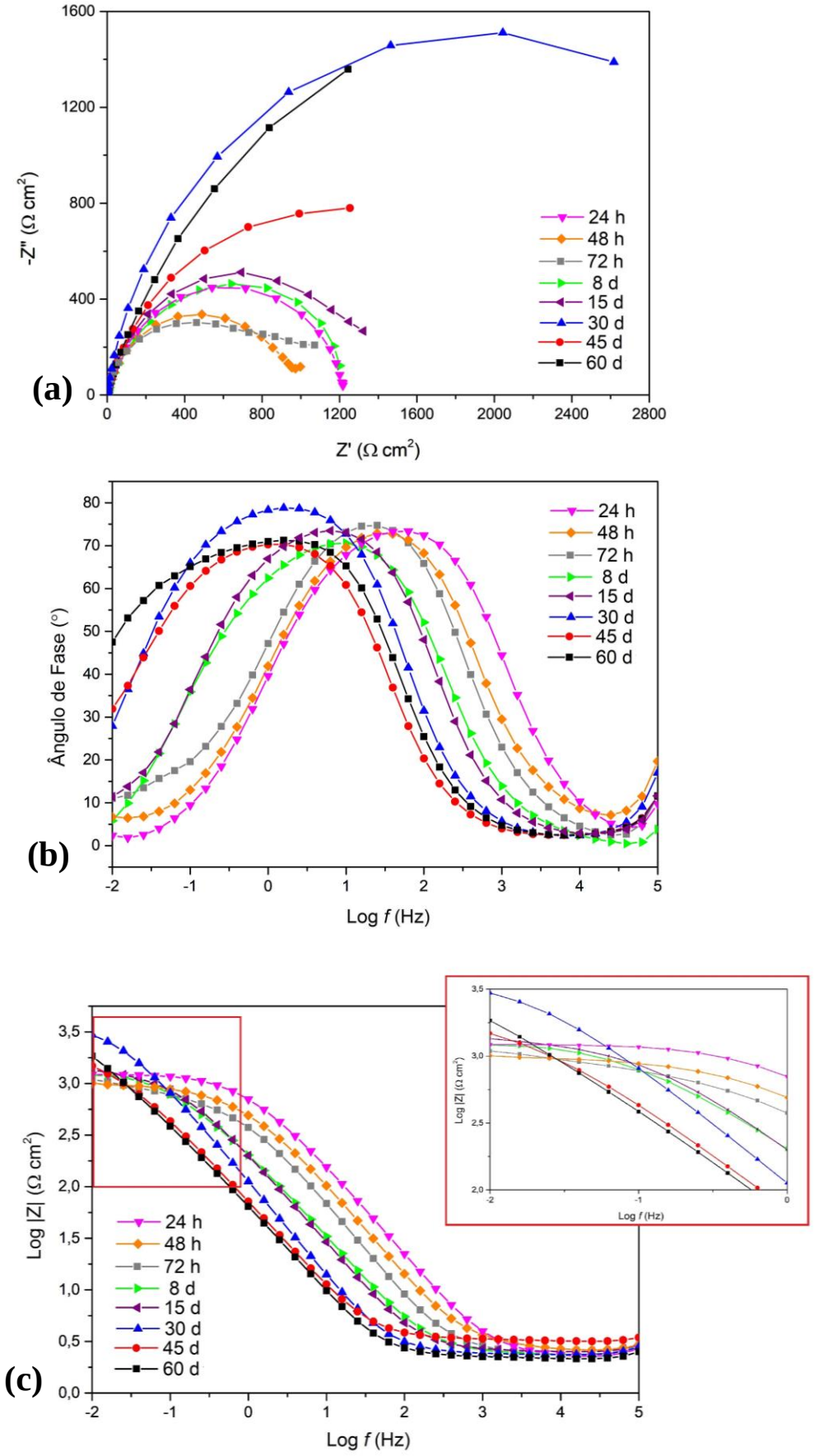


Figura 4.20 - Resultados da EIE para o aço API 5L X80 no sistema de água produzida não esterilizada. Em (a) Gráfico de *Nyquist*, (b) *Bode* fase e (c) *Bode* módulo |Z|.



Nas Figuras 4.18, 4.19 e 4.20 podem ser observadas que os espectros de impedância variaram com o tempo de exposição nos diferentes sistemas. As regiões de alta frequência do gráfico de *Nyquist* fornece informações sobre os fenômenos que estão ocorrendo no eletrólito (DE CARVALHO E DE ANDRADE, 2006). Nas regiões de baixa frequência do gráfico de *Nyquist*, a magnitude do diâmetro do arco capacitivo descreve os fenômenos eletroquímicos que estão ocorrendo na interface metal/solução, através da dissolução anódica controlada por processos de transferência de carga (CASTANEDA E BENETTON, 2008).

Comparando-se os gráficos de *Nyquist* para os três sistemas observam-se arcos capacitivos menores para o sistema NaCl 3,5% (Figura 4.18 (a)) e arcos capacitivos maiores para o sistema de água produzida não esterilizada (Figura 4.20 (a)). A obtenção de valores de impedância mais baixos para o sistema NaCl 3,5% (Figura 4.18 (a)) pode ser atribuído a formação de produtos de corrosão pouco aderentes, que ao se desprender possibilitam que a superfície venha a ser novamente oxidada, contribuindo para a redução da impedância do sistema.

O sistema de água produzida esterilizada apresentou arcos capacitivos intermediários (Figura 4.19 (a)), quando comparados aos outros dois sistemas. Maiores valores de impedância podem estar associados à presença de outras espécies além de cloreto na solução, formando um filme de produtos de corrosão menos poroso e consequentemente protetivo, criando uma barreira física ao eletrólito.

Maior diâmetro do arco capacitivo para o aço exposto ao sistema de água produzida não esterilizada (Figura 4.20 (a)) está associado a maiores valores de impedância do sistema. Este comportamento, geralmente, pode ser atribuído à formação de produtos de corrosão com caráter protetivo ou mesmo à formação de biofilmes, onde ambos criam uma barreira ao eletrólito. A presença de óleo em suspensão na água produzida pode inibir a difusão dos íons corrosivos para a superfície do aço, e consequentemente promover o aumento da resistência à polarização, sugerindo um melhor comportamento de resistência à corrosão.

Na Figura 4.18 (a) observa-se um aumento e uma diminuição dos arcos capacitivos para o aço API 5L X80 exposto ao NaCl 3,5%. Nas primeiras 72 h ocorreu um aumento do arco capacitivo, seguido da redução com 8 dias e voltam a aumentar até 30 dias. Com 45 dias, o arco capacitivo diminui e aumenta com 60 dias. Esse comportamento pode ser atribuído a formação de depósitos de corrosão sobre a superfície do aço, elevando a impedância do sistema. Em seguida, há desprendimentos dos depósitos em algumas regiões, de modo que

áreas do metal estarão novamente expostas ao eletrólito e sujeitas ao processo de corrosão, promovendo uma diminuição da impedância do sistema. Posteriormente, reinicia-se o ciclo de produtos de corrosão ocasionando mais uma vez o aumento da impedância.

O gráfico de *Bode* ângulo fase vs log da frequência para o sistema NaCl 3,5% (Figura 4.18 (b)) revela a presença de componentes resistivas e capacitivas associadas entre si, descrevendo os fenômenos que ocorrem na superfície do aço. Quanto maior o ângulo de fase, maior é a resistência de transferência de carga e consequentemente mais dificultada é a reação de corrosão. O menor valor de ângulo de fase foi observado para o tempo de 24 h. Neste período, o tempo de formação de produtos de corrosão foi insuficiente para gerar uma camada de depósitos protetivos, sugerindo que áreas do metal ainda estavam expostas ao eletrólito. Maior valor de ângulo de fase foi observado no tempo de 60 dias de exposição ao NaCl 3,5%. Possivelmente, os produtos de corrosão depositados na superfície após 60 dias estariam mais aderidos ao substrato e com menor porosidade, sendo assim mais resistivos.

De acordo com a literatura é possível associar o módulo de impedância |Z| à cinética de corrosão, estimando-se a tendência da taxa de corrosão (OZKAN, 2013). De forma geral, quanto maior o valor do módulo de impedância, menor será o valor da taxa de corrosão. A Figura 4.18 (c) apresenta o gráfico de *Bode* módulo |Z| vs log da frequência para o sistema NaCl 3,5%, no qual mostra com 60 dias o maior valor do |Z| (2,92 Ω cm^2), consequentemente este período é o de menor taxa de corrosão.

Analisando o espectro de *Nyquist* para o sistema de água produzida esterilizada (Figura 4.19 (a)) também foi observada uma variação do tamanho dos arcos capacitivos, sendo uma variação mais estável do que para o sistema de NaCl 3,5%. Observou-se um aumento contínuo do arco capacitivo ao longo dos primeiros 30 dias. A precipitação gradativa de sais provenientes da água produzida associada a produtos de corrosão, possivelmente gerou a formação de um filme na superfície do aço API 5L X80 que atuou como barreira protetiva, quando comparado à exposição do aço ao NaCl 3,5%.

A literatura afirma que a presença de uma constante de tempo no gráfico de *Bode* fase indica a formação de produtos de corrosão instáveis (ALABBAS et al., 2013a). O gráfico de *Bode* fase vs log da frequência para o sistema de água produzida esterilizada (Figura 4.19 (b)) mostra que nas primeiras 72 horas, nas médias frequências foi formado um filme instável sendo evidenciado por uma constante de tempo. A partir de 8 dias foram observadas duas constantes de tempo sinalizando a formação de microporos no filme, sendo caracterizado pela

mudança na inclinação das retas, no mesmo período analisado no gráfico de *Bode* módulo |Z| (Figura 4.19 (c)). Neste mesmo período foi observado que os picos dos ângulos de fase migraram para as regiões de baixa frequência. No gráfico de *Bode* módulo |Z| para o sistema de água produzida esterilizada (Figura 4.19 (c)), nas baixas frequências, observa-se que o maior valor do |Z| foi 3,34 Ω cm^2 na análise de 30 dias indicando menor taxa de corrosão.

Na Figura 4.20 (a) pode ser observado que o arco capacitivo com 24 h quase intercepta o eixo Zreal com frequência de 10 mHz. Nas primeiras 72 horas, nas baixas frequências, houve uma diminuição gradativa do arco capacitivo. De 8 a 30 dias ocorreu um aumento do arco capacitivo com redução aos 45 dias e aumento com 60 dias de exposição. A diferença na resistividade ao longo dos dias de exposição pode ser atribuída a formação de biofilmes e produtos de corrosão instáveis que se destacam do substrato, e subsequentemente se reconstituem. Durante a formação do biofilme, os micro-organismos produzem vários metabólitos ativos (ácidos orgânicos e inorgânicos, amônia e sulfeto de hidrogênio) e enzimas que modificam as reações eletroquímicas na interface metal/solução. As reações enzimáticas dentro dos biofilmes favorecem a dinâmica deste microambiente através do desprendimento de partes do biofilme (SUTHERLAND, 2001; BEECH E SUNNER, 2004; ALABBAS et al., 2013c; KARN E DUAN, 2017). Associado a estes fatores, a diferença de oxigenação condicionada pelos micro-organismos estabelece meios para a criação de células de aeração diferencial gerando fluxo de elétrons do anodo (base do biofilme – área menos aerada) para o catodo (topo do biofilme – área mais aerada) (LEWANDOWSKI e BOLTZ, 2011).

No gráfico de *Bode* de fase vs log da frequência para o sistema de água produzida não esterilizada (Figura 4.20 (b)) até os primeiros 15 dias pode ser observado um pico nas médias frequências, indicando uma constante de tempo que equivale a um arco capacitivo no gráfico de *Nyquist* (Figura 4.20 (a)). Esta única constante de tempo indica que o mecanismo de corrosão está sendo controlado por processos de ativação, sendo atribuídos à formação de compostos orgânicos/inorgânicos (biofilmes e produtos de corrosão) instáveis (ALABBAS et al., 2013a). Nos tempos finais de 30, 45 e 60 dias de exposição ao sistema de água produzida não esterilizada foram observadas as menores taxa de corrosão do aço através do espectro de *Nyquist* (Figura 4.20 (a)) e os picos dos ângulos de fase (Figura 4.20 (b)) correspondentes a estes períodos apresentam duas constantes de tempo. As duas constantes de tempo sinalizam a formação de poros com menor porosidade (microporos) no biofilme maduro, no qual os picos do ângulo de fase se deslocaram das regiões de média frequência para as regiões de baixa frequência (BELKAID et al., 2011). Estes resultados de espectroscopia de impedância

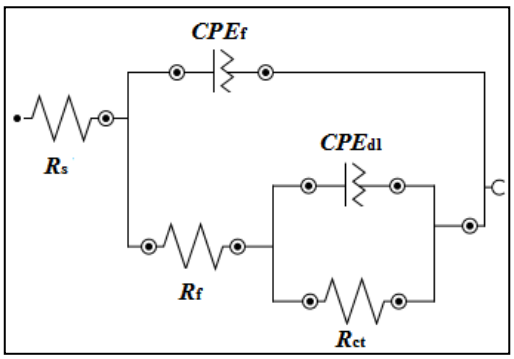
reforçaram a morfologia do biofilme observadas nas análises por MO (Figura 4.4 (c) e (d)) e MEV (Figura 4.5 (c) e (d)) apresentaram uma estrutura não aderente e porosa com heterogeneidade de distribuição.

No gráfico de *Bode* módulo |Z| vs log da frequência para o sistema de água produzida não esterilizada (Figura 4.20 (c)) pode ser visualizado, nas baixas frequências, que o valor do |Z| foi maior com 30 dias (3,47 Ω cm^2), o que implica menor taxa de corrosão dentre os tempos investigados. Além disto, com a variação da frequência houve uma mudança na inclinação das retas nos tempos de 30, 45 e 60 dias de exposição indicando a ocorrência de uma segunda constante de tempo.

Os resultados de impedância eletroquímica para os sistemas NaCl 3,5% e água produzida não esterilizada apresentaram comportamento oposto ao observado nas curvas de polarização (Figura 4.17). No ensaio de polarização podem ser observadas as tendências à corrosão e a formação de óxidos pode ser diferente daqueles obtidos em ensaios de maior tempo de exposição, resultando em diferentes taxas de corrosão (PEREIRA et al., 2015).

Para ajustar e analisar os resultados de EIE, um circuito eletroquímico equivalente com duas constantes de tempo do tipo R(C(R(RC))) foi selecionado e mostrado na Figura 4.21. No circuito equivalente $\boldsymbol{R_s}$ corresponde a resistência da solução (eletrólito), $\boldsymbol{R_f}$ e $\boldsymbol{CPE_f}$ representam a resistência e o elemento de fase constante do filme, respectivamente, e $\boldsymbol{R_{ct}}$ e $\boldsymbol{CPE_{dl}}$ representam a resistência de transferência de carga na interface metal/solução e o elemento de fase constante da dupla camada elétrica, respectivamente. No sistema biótico $\boldsymbol{R_f}$ foi renomeado para $\boldsymbol{R_b}$ representando a resistência do biofilme.

Figura 4.21 - Modelo de circuito eletroquímico equivalente.



Experimentalmente, a superfície do eletrodo apresenta heterogeneidades e microimperfeições (rugosidade), que contribuem para um comportamento não ideal do capacitor. No circuito eletroquímico equivalente (Figura 4.21), o elemento capacitor foi substituído pelo elemento de fase constante (*Constant Phase Element - CPE*), pois o mesmo se ajusta as condições de desvios causados pelos fenômenos de dispersão da frequência na superfície não homogênea. A capacitância do elemento de fase constante pode ser estimada através da impedância do *CPE* (Z_{CPE}) expressa pela equação 41 (LIU et al., 2015; ITUEN et al., 2016):

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (41)$$

Onde Y_0 é a constante do *CPE*, j é um número complexo imaginário ($j^2 = -1$), ω é a frequência angular em rad/s ($\omega = 2\pi f$) e n é o desvio de fase ou desvio do comportamento ideal para o capacitor. Os parâmetros Y_0 e n foram renomeados por Y_b e n_b (capacitância do biofilme), Y_f e n_f (capacitância do filme), e Y_{ct} e n_{ct} (capacitância da dupla camada elétrica). Os valores dos elementos do circuito para os sistemas NaCl 3,5%, água produzida esterilizada e água produzida não esterilizada estão listados nas Tabelas 9, 10 e 11, respectivamente.

Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos ajustados das medidas de EIE para o sistema NaCl 3,5%

Tempo	R_s (Ω cm^2)	R_f (Ω cm^2)	Y_f (Ω^{-1} cm^{-2} s^{-n})	n_f	R_{ct} (Ω cm^2)	Y_{ct} (Ω^{-1} cm^{-2} s^{-n})	n_{ct}
24 h	5,12	1,62	$2,65 \times 10^{-3}$	0,606	$1,16 \times 10^{3}$	481×10^{-6}	0,435
48 h	6,10	2,48	$1,52 \times 10^{-3}$	0,729	$1,32 \times 10^{3}$	148×10^{-6}	0,359
72 h	4,95	3,58	$4,99 \times 10^{-3}$	0,560	$2,61 \times 10^{3}$	672×10^{-6}	0,783
8 d	7,21	1,96	911×10^{-6}	0,803	$1,29 \times 10^{3}$	$4,86 \times 10^{-3}$	0,414
15 d	4,82	2,97	$1,71 \times 10^{-3}$	0,865	$1,44 \times 10^{3}$	$3,11 \times 10^{-3}$	0,432
30 d	1,75	3,24	631×10^{-6}	0,763	$1,88 \times 10^{3}$	$4,22 \times 10^{-3}$	0,774
45 d	9,87	2,53	$1,97 \times 10^{-3}$	0,792	$1,37 \times 10^{3}$	$1,49 \times 10^{-3}$	0,589
60 d	3,75	4,02	$2,06 \times 10^{-3}$	0,775	$3,32 \times 10^{3}$	$1,68 \times 10^{-3}$	0,298

Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos ajustados das medidas de EIE para o sistema de água produzida esterilizada

Tempo	R_s (Ω cm^2)	R_f (Ω cm^2)	Y_f (Ω^{-1} cm^{-2} s^{-n})	n_f	R_{ct} (Ω cm^2)	Y_{ct} (Ω^{-1} cm^{-2} s^{-n})	n_{ct}
24 h	3,22	$1,96 \times 10^3$	155×10^{-6}	0,864	$1,58 \times 10^3$	430×10^{-6}	0,250
48 h	3,78	$2,47 \times 10^3$	189×10^{-6}	0,857	$1,60 \times 10^3$	192×10^{-6}	0,347
72 h	3,96	$2,79 \times 10^3$	111×10^{-6}	0,671	$1,76 \times 10^3$	159×10^{-6}	0,895
8 d	4,68	$5,15 \times 10^3$	690×10^{-6}	0,754	$2,13 \times 10^3$	387×10^{-6}	0,435
15 d	4,01	$5,51 \times 10^3$	181×10^{-6}	0,967	$2,25 \times 10^3$	852×10^{-6}	0,732
30 d	6,08	$6,08 \times 10^3$	794×10^{-6}	0,837	$3,39 \times 10^3$	$1,84 \times 10^{-3}$	0,741
45 d	7,67	$5,63 \times 10^3$	$1,15 \times 10^{-3}$	0,824	$3,19 \times 10^3$	$3,14 \times 10^{-3}$	0,685
60 d	4,06	$6,19 \times 10^3$	$3,58 \times 10^{-3}$	0,725	$4,57 \times 10^3$	$4,59 \times 10^{-3}$	0,812

Tabela 11 - Parâmetros eletroquímicos ajustados das medidas de EIE para o sistema de água produzida não esterilizada

Tempo	R_s (Ω cm^2)	R_b (Ω cm^2)	Y_b (Ω^{-1} cm^{-2} s^{-n})	n_b	R_{ct} (Ω cm^2)	Y_{ct} (Ω^{-1} cm^{-2} s^{-n})	n_{ct}
24 h	1,88	$3,97 \times 10^3$	282×10^{-6}	0,871	$3,05 \times 10^3$	695×10^{-6}	0,811
48 h	2,67	$2,54 \times 10^3$	260×10^{-6}	0,873	$2,81 \times 10^3$	$2,45 \times 10^{-3}$	0,374
72 h	2,42	$2,19 \times 10^3$	340×10^{-6}	0,905	$2,63 \times 10^3$	$2,73 \times 10^{-3}$	0,462
8 d	2,46	$4,27 \times 10^3$	370×10^{-6}	0,933	$3,17 \times 10^3$	742×10^{-6}	0,705
15 d	2,56	$4,91 \times 10^3$	928×10^{-6}	0,879	$3,31 \times 10^3$	$1,02 \times 10^{-3}$	0,243
30 d	2,41	$7,62 \times 10^3$	$1,60 \times 10^{-3}$	0,915	$6,34 \times 10^3$	$1,52 \times 10^{-3}$	0,719
45 d	3,23	$6,27 \times 10^3$	$3,15 \times 10^{-3}$	0,831	$4,08 \times 10^3$	$2,44 \times 10^{-3}$	0,748
60 d	2,22	$7,11 \times 10^3$	$2,15 \times 10^{-3}$	0,908	$6,12 \times 10^3$	$1,56 \times 10^{-3}$	0,597

A R_s indica a resistência da solução entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (ZHANG et al., 2015). Os valores de R_s dos sistemas NaCl 3,5% (Tabela 9), água produzida esterilizada (Tabela 10) e água produzida não esterilizada (Tabela 11) apresentaram valores distintos representando diferentes condutividades iônicas dos eletrólitos ao longo do tempo de exposição. A R_S atingiu valores máximos em todos os sistemas com 45 dias de exposição, isto sugere que o eletrólito estabilizou após a formação dos filmes.

A R_{tc} está associada a resistência à corrosão, ou seja, mede a transferência de elétrons através da superfície e seu valor é inversamente proporcional a taxa de corrosão (DONG et al., 2011; ÖSKAN et al., 2013). Na Tabela 9, os valores das R_f e R_{ct} do aço API 5L X80 no sistema NaCl a 3,5%, aumentaram nas primeiras 72 horas, em seguida, diminuíram com 8 dias e voltaram a aumentar até 30 dias. Com 45 dias estes valores diminuíram e aumentaram com 60 dias. Neste sistema, a oscilação dos valores das R_f e R_{ct} com os tempos de exposição sugere que os produtos de corrosão formados na superfície do aço exposto ao NaCl 3,5% apresentaram características mais porosas e pouco protetoras.

Na Tabela 10, os valores das R_f e R_{ct} do aço API 5L X80 no sistema de água produzida esterilizada aumentaram continuamente ao longo de 30 dias. Este comportamento denota uma maior adesão do filme constituído por sais precipitados e produtos de corrosão na superfície metálica, sendo pouco condutora à passagem da corrente elétrica. Com 45 dias, os valores das R_f e R_{ct} diminuíram indicando desprendimento de partes do filme da superfície. As áreas do aço novamente expostas ao eletrólito voltam a oxidar, ocorrendo a deposição de produtos de corrosão que atuam como barreira na superfície, observados pelo aumento das R_f e R_{ct} com 60 dias.

Na Tabela 11 houve uma diminuição dos valores de R_b e R_{ct}, nas primeiras 72 horas de exposição do aço API 5L X80 ao sistema de água produzida não esterilizada. Este comportamento significa perda e/ou desplacamento de partes do biofilme inicialmente formado, expondo a superfície metálica às espécies corrosivas presentes na solução, denotando a instabilidade deste biofilme. De 8 até 30 dias, os valores de R_b e R_{ct} aumentaram, indicando que os micro-organismos colonizaram a superfície do aço formando o biofilme associados aos produtos de corrosão. Entretanto, a presença dos micro-organismos favorece a corrosão por pites, acompanhada por avaria das propriedades protetoras do biofilme induzindo um aumento na área ativa na superfície do aço (BELKAID et al., 2011). Com 45 dias, os valores de R_b e R_{ct} diminuíram indicando que o biofilme apresentou microporos que

favoreceram a difusão do eletrólito até a superfície metálica. Posteriormente, estes valores aumentaram com 60 dias indicando reestruturação do biofilme. A variação dos valores da R_{ct} foi consistente com o diâmetro dos arcos de impedância no gráfico de *Nyquist* (Figura 14.20 (a)).

Altos valores de capacitância indicam que o filme (produtos de corrosão com micro-organismos e/ou sais precipitados) apresenta alta condutividade elétrica, devido a maior porosidade e consequentemente maior área de contato entre filme e eletrólito (DUAN et al., 2008; ÖSKAN et al., 2013). No sistema NaCl 3,5%, os valores de Y_f variaram bastante com o tempo de exposição, apresentando maior valor com 72 horas. Os maiores valores de Y_f no sistema de água produzida esterilizada foram com 45 e 60 dias mostrando que o filme apresentou maior porosidade neste período. Para o sistema de água produzida não esterilizada, os maiores valores de Y_b foram com 30, 45 e 60 dias sugerindo que houve aumento da porosidade do biofilme. A formação do biofilme na interface causa instabilidade na capacitância devido às fases de crescimento microbiológico associado ao aumento de regiões ativas através dos poros formados no biofilme (BELKAID et al., 2011). A variação da capacitância foi observada em outros sistemas biológicos já estudados (CASTANEDA E BENETTON, 2008; CETIM e AKSU, 2009; CHEN et al., 2015c).

Valores de n próximos de 1 sugerem mais homogeneidade superficial e quanto menor este valor mais heterogêneo será a superfície, devido a maior rugosidade (DONG et al., 2011). Em todos os sistemas estudados pode ser observado uma diminuição no valor de n ($n < 1$) sinalizando o comportamento não ideal do capacitor, devido ao efeito dispersante das frequências. Os valores de n_f para o sistema NaCl 3,5%, variaram entre 0,560 e 0,865, indicando que a superfície do filme formado foi heterogênea. Para o sistema de água produzida esterilizada, os valores de n_f situaram-se na faixa entre 0,671 e 0,967, indicando que o sistema alternou entre uma superfície heterogênea e homogênea. Enquanto no sistema de água produzida não esterilizada, os valores de n_b oscilaram entre 0,831 e 0,933, denotando uma superfície quase homogênea.

4.9 ENSAIOS MECÂNICOS

4.9.1 Ensaio de dureza Vickers

Os testes de dureza foram realizados nos corpos de prova de aço API 5L X80 antes (controle) e após 8, 10, 15, 30, 60, 120, 240 e 360 dias de exposição aos sistemas de águas

produzida esterilizada e não esterilizada, conforme a Figura 4.22. A Figura 4.23 mostra a microestrutura do aço após o teste de imersão, micrografias semelhantes foram observadas nos demais períodos investigados.

Figura 4.22 - Medidas da dureza dos corpos de prova de aço API 5L X80.

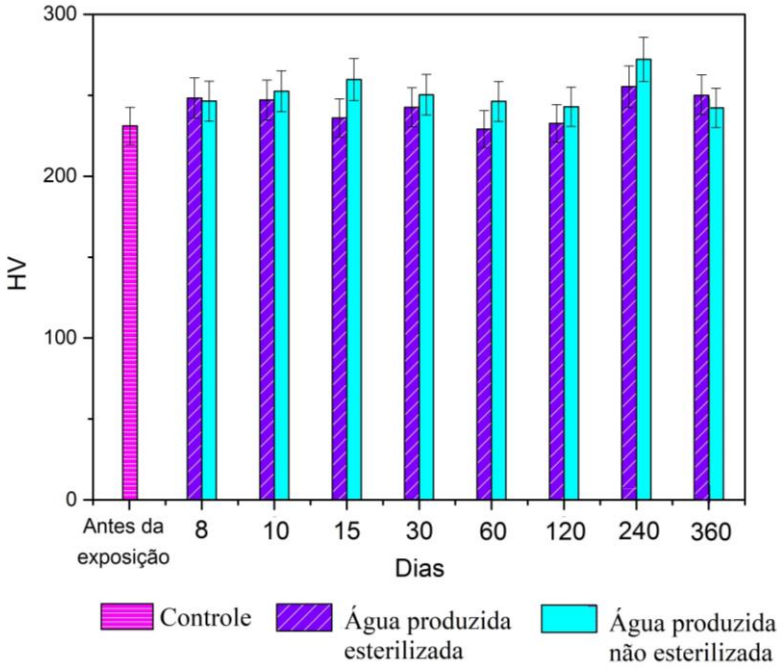
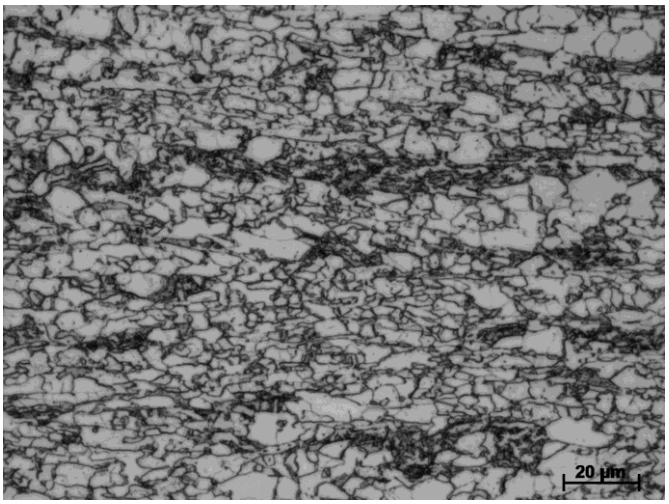


Figura 4.23 - Microestrutura do corpo de prova de aço API 5L X80 após 10 dias de exposição à água produzida não esterilizada (aumento 500x).



Verificou-se que não houve diferença significativa nos valores de dureza entre os sistemas estudados. O consórcio de micro-organismos e seus metabólitos agressivos não causaram alterações na microestrutura perlita-ferrita (Figura 4.23), consequentemente, não houve mudanças na dureza dos corpos de prova de aço API 5L X80 (Figura 4.22), apesar de

ter sido observado o aumento das taxas de corrosão e corrosão localizada na superfície dos aços após os testes de imersão com micro-organismos. Uma vez que os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente, não se obteve mudança na microestrutura, tanto em termos morfológicos dos grãos, nem de fase como precipitados. Estudos mostram que as alterações microestruturais, que ocasionaram a mudança na dureza do aço X80 geralmente ocorrem após tratamentos térmicos ou processos de soldagem (KIM et al., 2005; JING et al., 2009; SHIN et al., 2011; AYDIN et al., 2014). Segundo Walsh e colaboradores (1993) as regiões de solda possuem heterogeneidades microestruturais que são atraentes aos micro-organismos responsáveis pela corrosão microbiologicamente induzida.

4.9.2 Ensaios de tração

A Figura 4.24 apresenta os gráficos de tensão (σ) vs deformação (ε) dos corpos de prova de aço API 5L X80 antes (controle) e após 360 dias de exposição aos sistemas de águas produzida esterilizada e não esterilizada. A Tabela 12 apresenta os valores médios com intervalo de confiança dos resultados obtidos no ensaio de tração dos corpos de prova de aço API 5L X80.

Figura 4.24 - Curva tensão-deformação dos corpos de prova de aço API 5L X80 nos períodos sem exposição (controle) e após 360 dias de exposição às águas produzidas esterilizada e não esterilizada.

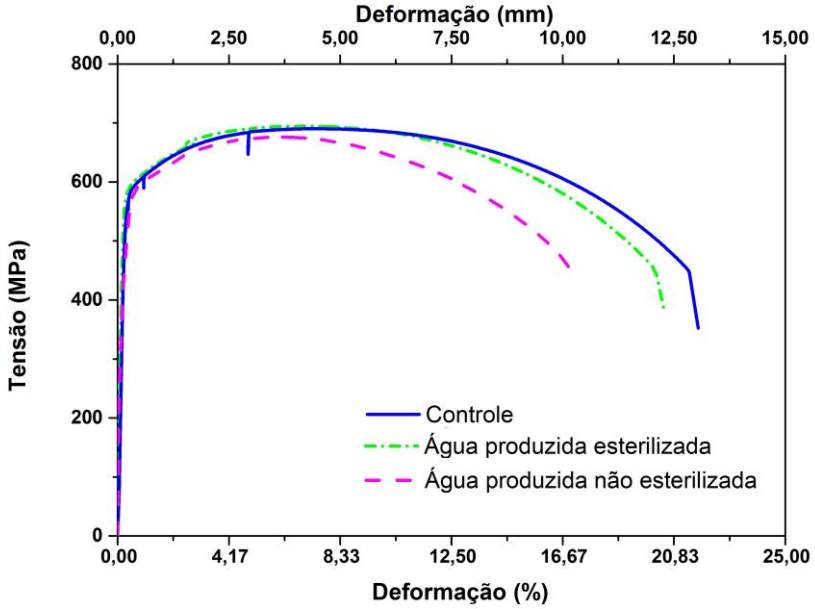


Tabela 12 - Média dos resultados obtidos nos ensaios de tração

Sistemas	Tensão máxima (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Deformação na tensão máxima (%)	Alongamento total (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Sem exposição (controle)	697,8 ± 1,7	589,2 ± 9,1	7,1 ± 1,4	21 ± 0,3	3326,1 ± 18,6
Água produzida esterilizada	694,6 ± 1,5	566,1 ± 11,3	6,9 ± 1,0	19,8 ± 0,2	5608,5 ± 11,6
Água produzida não esterilizada	676,0 ± 0,6	499,4 ± 17,0	6,6 ± 0,9	9,8 ± 0,4	4602,5 ± 24,8

Na Figura 4.24, as curvas de tensão-deformação dos corpos de prova de aço API 5L X80 mostram similaridade na região de deformação elástica, entretanto ao aproximar-se desta região é possível verificar comportamentos elásticos distintos nas três curvas. As curvas não apresentaram descontinuidades entre as regiões elástica e plástica. A tensão de escoamento para um alongamento a 0,2% dos corpos de prova foi calculada através da norma ABNT NBR ISO 6892-1:2015.

Na Tabela 12 pode ser observada que o valor de tensão de escoamento foi menor para o corpo de prova do sistema de água produzida não esterilizada (-15%), seguido do corpo de prova do sistema de água produzida esterilizada (-4%) e por último o corpo de prova controle (589 MPa). O aço exposto à água produzida não esterilizada apresentou menor valor de tensão máxima, ou seja, menor limite de resistência à tração quando comparados com os valores dos aços sem exposição e após contato com a água produzida esterilizada. Considerando a região plástica das curvas mostrada na Figura 4.24 pode ser observado que as mesmas exibiram comportamentos distintos.

Menores valores de alongamento total (Tabela 12) foram observados para o corpo de prova exposto à água produzida não esterilizada (9,8% ± 0,4), quando comparado ao corpo de prova controle (21% ± 0,3) e exposto à água produzida esterilizada (19,8% ± 0,2). O corpo de prova exposto à água produzida não esterilizada apresentou redução na ductilidade quando comparado com as outras duas condições. O efeito dos micro-organismos presentes na água produzida não esterilizada alterou a resistência e a ductilidade do corpo de prova estudado. Como visto na Figura 4.3 foram quantificados os principais grupos de micro-organismos sésseis, dentre os quais, as BRS estavam presentes com concentrações entre 10^1 e 10^4

células/cm^2. Estas bactérias possuem diferentes mecanismos que alteram as propriedades mecânicas do aço X80. Estes mecanismos podem ser a dissolução anódica aumentada pela concentração de sulfeto gerado metabolicamente, a redução de sulfato gera aumento da densidade de corrente catódica na despolarização do cátodo, a corrosão por pites ocasionada pela transferência direta de elétrons e por compostos de enxofre reduzidos (WU et al., 2015b).

Algumas espécies de bactérias podem extrair os elétrons do aço afetando a corrosão do mesmo (MEHANNA et al., 2009). A alta densidade de pites induzida pela atividade fisiológica das BRS é um fator importantíssimo na alteração das propriedades mecanoquímicas do aço X80. Com a formação dos pites pelas bactérias, a tensão se acumula no fundo do pite durante o ensaio de tração. Posteriormente, inicia-se o surgimento de microfissuras que se propagam na direção perpendicular à carga, e se estendem até a superfície do metal (WU et al., 2016).

4.9.2.1 Análise fractográfica

As Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 apresentam as análises fractográficas dos corpos de prova de aço API 5L X80 nos períodos sem exposição (controle) e após 360 dias de exposição às águas produzidas esterilizada e não esterilizada.

Figura 4.25 - Fractografia do corpo de prova de aço API 5L X80 controle.

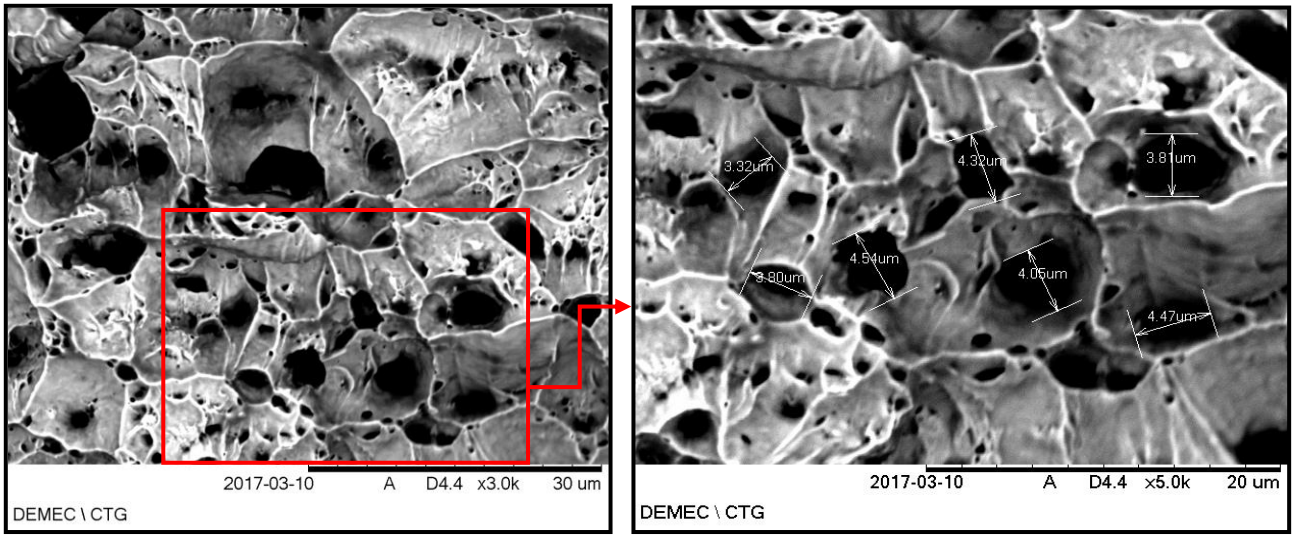


Figura 4.26 - Fractografia do corpo de prova de aço API 5L X80 exposto à água produzida esterilizada por 360 dias.

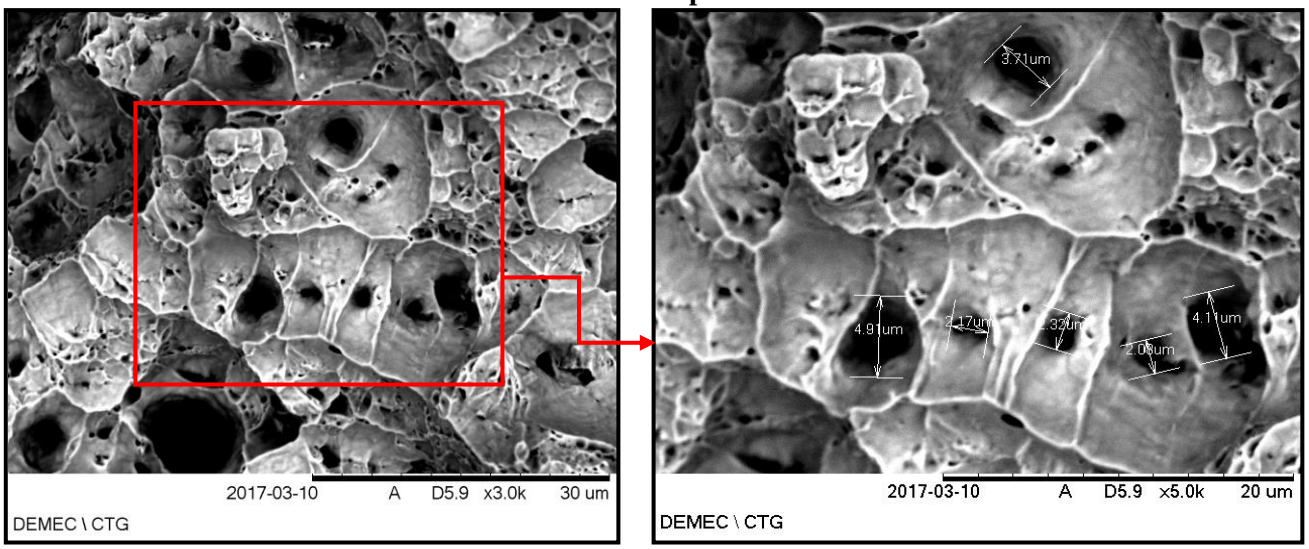
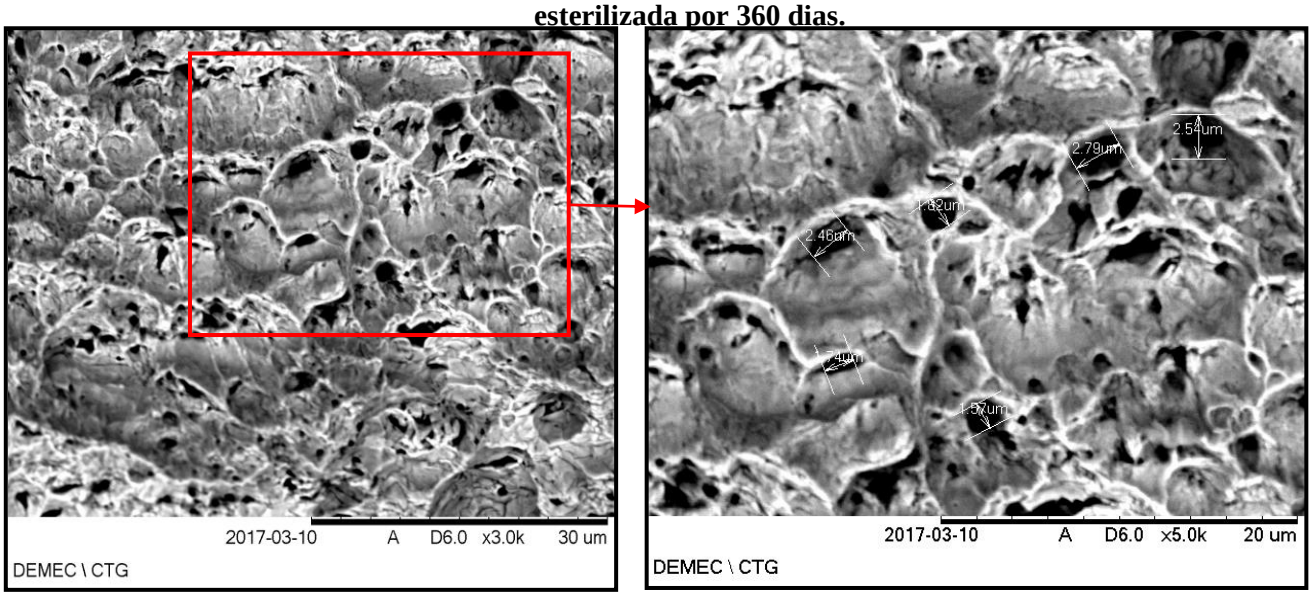


Figura 4.27 - Fractografia do corpo de prova de aço API 5L X80 exposto à água produzida não esterilizada por 360 dias.



Microscopicamente a ruptura foi dúctil em todos os corpos de prova exibindo microvazios e microcavidades que coalesceram formando os *dimples*, característicos de deformações plásticas por cisalhamento (Figuras 4.25, 4.26 e 4.27). No início da deformação há um crescimento destes microvazios e pequenas cavidades, que com a continuidade da deformação, se unem e coalescem formando microtrincas, que posteriormente ocasionam à ruptura da região central do aço (DA ROSA, 2002; WU et al., 2016). As fractografias do sistema de água produzida não esterilizada apresentadas na Figura 4.27 exibiram *dimples* com diâmetros menores (2,15 ± 0,52) quando comparado com os *dimples* dos sistemas controle (4,04 ± 0,40) na Figura 4.25 e de água produzida esterilizada (3,21 ± 1,25) na Figura 4.26,

indicando comportamento menos dúctil, ou seja, perda de plasticidade. Pode ser observado uma tendência à redução do diâmetro dos *dimples* quando o corpo de prova foi exposto ao sistema de água produzida não esterilizada. Os metabólitos produzidos pelos micro-organismos e a formação de células de aeração diferencial no sistema de água produzida não esterilizada ocasionaram a formação de pites agressivos que conferiram ao aço um comportamento menos dúctil.

5 CONCLUSÃO

A partir do estudo da influência da ação dos micro-organismos sobre as propriedades de resistência à corrosão e mecânicas do aço API 5L X80 exposto à água produzida possibilitaram as seguintes conclusões:

- A partir das análises físico-químicas na água produzida foi constatada variações nas concentrações de sulfatos, sulfeto total, nitratos, ferro dissolvido, sólidos dissolvidos totais e sólidos suspensos totais após a corrosão do aço estudado;

- A partir da quantificação microbiológica foi observada que há uma dinâmica na formação do biofilme através da cooperação e interação entre os micro-organismos aeróbios e anaeróbios observado pela adesão inicial dos grupos de micro-organismos planctônicos à superfície metálica. Os grupos de micro-organismos sésseis se adaptaram ao meio de água produzida, mantendo-se estáveis durante todo o período de ensaio;

- Através da análise por MO do filme formado na superfície do corpo de prova após exposição ao sistema de água produzida esterilizada foi evidenciada a deposição de cristais de sais, que também foram visualizadas nas imagens por MEV. Adicionalmente, foi observada ausência de células microbianas nas imagens por MEV, confirmando a esterilidade deste sistema;

- As imagens obtidas por MO do biofilme formado na superfície do corpo de prova após exposição ao sistema de água produzida não esterilizada exibiram apenas produtos de corrosão. Nas micrografias por MEV do mesmo sistema foram observadas a presença de bactérias e substâncias poliméricas extracelulares, além dos produtos de corrosão;

- As análises elementais por EDS detectaram O, Na, Cl, Ca e Si nos produtos de corrosão formados na superfície dos corpos de prova de ambos sistemas investigados. Mg foi identificado unicamente nos produtos de corrosão do sistema de água produzida esterilizada, e Fe, C, S e Ba nos produtos de corrosão do sistema de água produzida não esterilizada;

- As análises por DRX revelaram a formação de óxidos e hidróxidos de ferro, sulfeto de ferro, cloreto de ferro, sulfato de bário e carbonato de cálcio na superfície dos corpos de prova expostos ao sistema de água produzida não esterilizada. Os cloretos de sódio e cálcio, sulfato de estrôncio, sulfato de bário e carbonato de cálcio foram depositados nos corpos de prova expostos ao sistema de água produzida esterilizada;

- As perdas de massa e taxas de corrosão dos corpos de prova do sistema de água produzida não esterilizada foram maiores (variações entre 82,5% e 93,1%) que as taxas dos corpos de prova do sistema de água produzida esterilizada;

- A morfologia da corrosão localizada (por pites) foi mais severa/agressiva nos corpos de prova do sistema de água produzida não esterilizada em comparação com os do sistema de água produzida esterilizada;

- As análises topográficas 3D confirmaram a morfologia do pite de corrosão na superfície exposta à água produzida não esterilizada. Os valores de rugosidade deste sistema variaram após o processo de corrosão, devido aos metabólitos agressivos produzidos pelos micro-organismos durante a formação do biofilme;

- O potencial de corrosão medido em função do tempo revelou que o aço apresentou uma maior susceptibilidade à corrosão na seguinte ordem: NaCl 3,5% < sistema de água produzida esterilizada < sistema de água produzida não esterilizada;

- Os ensaios de curva de polarização revelaram o efeito dos micro-organismos no sistema de água produzida não esterilizada, através do deslocamento do potencial para valores mais catódicos e a elevação da densidade de corrente de corrosão, em relação aos outros dois sistemas. A atividade metabólica do consórcio de micro-organismos resultou no aumento da dissolução anódica do aço;

- Os resultados de EIE indicaram que o filme formado sobre o aço no sistema NaCl 3,5% apresentou alta porosidade promovendo a permeação do eletrólito até a superfície. Para o aço no sistema de água produzida esterilizada, as propriedades do filme com menor porosidade conferiram proteção intermediária dentre os sistemas investigados. No sistema de água produzida não esterilizada, o fenômeno eletroquímico na interface metal/solução foi modificado pela formação, desprendimento e fatores corrosivos do biofilme. A formação de pites de corrosão de maior agressividade foi atribuída a atividade microbiológica. A escolha do circuito eletroquímico equivalente R(C(R(RC))) permitiu ajustar de forma coerente os dados de impedância.

- A dureza dos corpos de prova de aço API 5L X80 não foi alterada após a exposição ao sistema de água produzida, o que foi atribuído a não alteração da microestrutura tanto em termos de morfologia de grãos ou presença de fases precipitadas;

- Os ensaios de tração indicaram que os micro-organismos presentes no sistema de água produzida não esterilizada alteraram as propriedades mecânicas de resistência e ductilidade dos corpos de prova de aço API 5L X80. A morfologia do ataque pelos pites de corrosão nos corpos de prova expostos à água produzida não esterilizada contribuíu para a redução do limite de resistência à tração e a perda de plasticidade. Os corpos de prova expostos à água produzida esterilizada apresentaram comportamento mecânico muito próximo da condição controle.

TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros temos:

- Avaliação da atividade microbiológica em sistemas sob condições de fluxo dinâmico em água produzida com variação de pH e temperatura;

- Realizar a identificação do consórcio microbiológico por técnicas de biologia molecular como a PCR (Reação em Cadeia da Polimerase);

- Realizar ensaios de tração com baixa taxa de deformação nos corpos de prova imersos em água produzida;

- Realizar ensaios de fadiga e flexão de três pontos em corpos de prova após exposição à água produzida;

- Associar o estudo da corrosão microbiologicamente induzida à proteção catódica por corrente impressa.

REFERÊNCIAS

AHMADUN, F-R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 530-551, 2009.

ALBUQUERQUE, A. C.; ANDRADE, C.; NEVES, B. Biocorrosão – Da integridade do biofilme à integridade do material. **Corrosão e Protecção dos Materiais**, v. 33, n. 1-2, p. 18-23, 2014.

ALABBAS, F. M.; SPEAR, J. R.; KAKPOVBIA, A.; BALHARETH, N. M.; OLSON, D. L.; MISHRA, B. Bacterial attachment to metal substrate and its effects on microbiologically-influenced corrosion in transporting hydrocarbon pipelines. **Journal of Pipeline Engineering**, v. 11, p. 63-72, 2012.

ALABBAS, F. M.; WILLIAMSON, C.; BHOLA, S. M.; SPEAR, J. R; OLSON, D. L.; MISHRA, B.; KAKPOVBIA, A. E. Influence of sulfate reducing bacterial biofilm on corrosion behavior of low-alloy, high-strength steel (API-5L X80). **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 78, p. 34-42, 2013a.

ALABBAS, F. M.; WILLIAMSON, C.; BHOLA, S. M.; SPEAR, J. R; OLSON, D. L.; MISHRA, B.; KAKPOVBIA, A. E. Microbial corrosion in linepipe steel under the influence of a sulfate-reducing consortium isolated from an oil field. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, p. 3517-3529, 2013b.

ALABBAS, F. M.; BHOLA, R.; SPEAR, J. R; OLSON, D. L.; MISHRA, B. Electrochemical characterization of microbiologically influenced corrosion on linepipe steel exposed to facultative anaerobic *Desulfovibrio sp.* **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 859-871, 2013c.

AL-HALEEM, A. A.; ABDULAH, H. H.; SAEED, E. A-J. Components and treatments of oilfield produced water. **Al-Khwarizmi Engineering Journal**, v. 6, n. 1, p. 24-30, 2010.

ALMEIDA, N. L. DE; PIMENTA, G. DE S.; FERRARI, V. Y. N.; ARAÚJO, M.; LUTTERBACH, M. T. S.; OLIVEIRA, V. DE; LAURINO, E. W.; OLIVEIRA, J. H.; DOS SANTOS, M. Estudo sobre sistemas de proteção catódica em meios contendo bactérias e alta salinidade. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CORROSÃO, 2014, Fortaleza. Rio de Janeiro: ABRACO, 2014, 15 p.

ALVAREZ, R. B.; MARTIN, H. J.; HORSTEMEYER, M. F.; CHANDLER, M. Q.; WILLIAMS, N.; WANG, P. T.; RUIZ, A. Corrosion relationships as a function of time and surface roughness on a structural AE44 magnesium alloy. **Corrosion Science**, v. 52, p. 1635–1648, 2010.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods For The Examination of Water and Wastewater.** 22nd edition, Washington: Centennial Edition, 2012.

AN, S.; TANG, K.; NEMATI, M. Simultaneous biodesulphurization and denitrification using an oil reservoir microbial culture: Effects of sulphide loading rate and sulphide to nitrate loading ratio. **Water Research**, v. 44, p. 1531-1541, 2010.

ANAISSI, F. J.; VILLALBA, J. C.; FUJIWARA, S. T. Caracterização e propriedades do material coloidal nanoestruturado β-FeOOH/bentonita. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2006-2010, 2009.

AOKI, I. V.; DE MELO, H. G. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. **Metalurgia and Materiais**, 200 Caderno Técnico, v. 66, Mai/jun 2009.

API Specification 5L/ISO 3183. **Specification for Line Pipe.** American Petroleum Institute, 2007. 153 p.

ARAÚJO, L.; CARVALHO, L.; REZNIK, L.; LUTTERBACH, M.; SÉRVULO, E. Efeito de biocidas na corrosão induzida microbiologicamente do aço duplex em água de produção de petróleo. **Corrosão e Protecção dos Materiais**, v. 32, n. 4, p. 108-114, 2013.

ASHASSI-SORKHABI, H.; MORADI-HAGHIGHI, M.; ZARRINI, G.; JAVAHERDASHTI, R. Corrosion behavior of carbon steel in the presence of two novel iron-oxidizing bacteria isolated from sewage treatment plants. **Biodegradation**, v. 23, n. 1, p. 69-79, 2012.

ASTM A370-17, Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

ASTM E8-04. Standard Test Methods for Tension of Metallic Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.

ASTM E384-11, Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM G1-03(2011), Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM G46-94(2013), Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

AVILA, J. A.; LUCON, E.; SOWARDS, J.; MEI, P. R.; RAMIREZ, A. J. Assessment of Ductile-to-Brittle Transition Behavior of Localized Microstructural Regions in a Friction-Stir Welded X80 Pipeline Steel with Miniaturized Charpy V-Notch Testing. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 47, n. 6, p. 2855-2865, 2016.

AYDIN, H. Relationship between a bainitic structure and the hardness in the weld zone of the friction-stir welded X80 API-grade pipe-line steel. **Materials and technology**, v. 48, n. 1, p. 15–22, 2014.

AYKENT, F.; YONDEM, I.; OZYESIL, A. G.; GUNAL, S. K.; AVUNDUK, M. C.; OZKAN, S. Effect of different finishing techniques for restorative materials on surface roughness and bacterial adhesion. **Journal Prosthetic Dentistry**, v. 103, n. 4, p. 221-227, 2010.

BARTON, L.L; FAUQUE, G. D. Biochemistry, Physiology and Biotechnology of Sulfate-Reducing Bacteria. **Advances in Applied Microbiology**, Chapter 2, v. 68, p. 41-98, 2009.

BATT, C.; DODSON, J.; ROBINSON, M. J. Hydrogen embrittlement of cathodically protected high strength steel in sea water and seabed sediment. **British Corrosion Journal**, v. 37, n. 3, p. 194-198, 2002.

BAZAKA, K.; JACOB, M. V.; CRAWFORD, R. J.; IVANOVA, E. P. Efficient surface modification of biomaterial to prevent biofilm formation and the attachment of microorganisms. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 95, p. 299-311, 2012.

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.; GAYLARDE, C. C. Recent advances in the study of biocorrosion – An overview. **Revista de Microbiologia**, v. 30, p. 177-190, 1999.

BELKAID, S.; LADJOUZI, M. A.; HAMDANI, S. Effect of biofilm on naval steel corrosion in natural seawater. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, p. 525–537, 2011.

BOHINC, K.; DRAZIC, G.; FINK, R.; ODER, M.; JEVSNIK, M.; NIPIC, D.; GODIC-TORKAR, K.; RASPOR, P. Available surface dictates microbial adhesion capacity. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 50, p. 265–272, 2014.

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

BONAVENTURA, G. DI.; PICCOLOMINI, R.; PALUDI, D.; D'ORIO, V.; VERGARA, A.; CONTER, M.; IANIERI, A. Influence of temperature on biofilm formation by *Listeria monocytogenes* on various food-contact surfaces: relationship with motility and cell surface hydrophobicity. **Journal of Applied Microbiology**, v. 104, p. 1552-1561, 2008.

BORDI, C.; DE BENTZMANN, S. Hacking into bacterial biofilms: a new therapeutic challenge. **Annals of Intensive Care**, v. 1, n. 19, p. 1-8, 2011.

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

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº. 393, de 08 de agosto de 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, nº. 153, 9 ago. 2007. No Seção 1, p. 72-73.

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. NBR ISO 4287. Especificações geométricas do produto (GPS) – Rugosidade: Método do perfil –Termos, definições e parâmetros de rugosidade. Setembro, 2002. 18 p.

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. NBR ISO 6892-1:2015. Materiais metálicos — Ensaio de Tração. Parte 1: Método de ensaio à temperatura ambiente.

BRESCIANI FILHO, E. Conformação plástica dos metais. 1ª Edição. São Paulo: EPUSP, 2011.

BRYANT, M.; NEVILLE, A. Corrosion and mechanical properties. **Orthopaedics and Trauma**, v. 30, n. 3, p. 176-191, 2016.

BRYERS, J. D.; RATNER, B. D. Bioinspired implant materials befuddle bacteria. **American Society for Microbiology - ASM News**, v. 70, n. 5, p. 232–237, 2004.

BUENO, A. H. S.; GOMES, J. A. C. P. Environmentally Induced Cracking of API Grade Steel in Near-Neutral pH Soil. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Science and Engineering**, p. 97-104, 2009.

BUENO, A. H. S.; MOREIRA, E. D.; SIQUEIRA, P.; GOMES, J. A. C. P. Effect of cathodic potential on hydrogen permeation of API grade steels in modified NS4 solution. **Materials Science and Engineering A**, v. 597, p. 117-121, 2014a.

BUENO, A. H. S.; MOREIRA, E. D.; GOMES, J. A. C. P. Evaluation of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement in na API grade steel. **Engineering Failure Analysis**, v. 36, p. 423-431, 2014b.

BURSTEIN, G. T.; PISTORIUS, P. C. Surface Roughness and the Metastable Pitting of Stainless Steel in Chloride Solutions. **Corrosion**, v. 51, n. 5, p. 380-385, 1995.

BURSTEIN, G.T.; VINES, S.P. Repetitive nucleation of corrosion pits on stainless steel and the effects of surface roughness. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148 p. B504–B516, 2001.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma introdução.** 8ª Edição. Rio de Janeiro: LCT - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A, 2012.

DE CARVALHO, L. A.; DE ANDRADE, A. R. Ectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.

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.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB. **Contagem de bactérias heterotróficas – Método de ensaio**. Norma L5.201, São Paulo; 2006.

CETIM, D.; AKSU, M. L. Corrosion behavior of low-alloy steel in the presence of *Desulfotomaculum* sp. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1584-1588, 2009.

CHANG, Y-J.; CHANG, Y-T.; HUNG, C-H.; LEE, J-W; LIAO, H-M.; CHOU, H-L. Microbial community analysis of anaerobic bio-corrosion in different ORP profiles. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 95, p. 93-101, 2014.

CHARACKLIS, W. G.; MARSHALL, K. C. **Biofilms: a basis for an interdisciplinary approach.** New York: Wiley Interscience, 1990.

CHEN, Y.; HOWDYSHELL, R.; HOWDYSHELL, S.; JU, L-K. Characterizing Pitting Corrosion Caused by a Long-Term Starving Sulfate-Reducing Bacterium Surviving on Carbon Steel and Effects of Surface Roughness. **Corrosion**, v. 70, n. 8, p. 767-780, 2014.

CHEN, Y.; JU, L-K. Method for Fast Quantification of Pitting Using 3D Surface Parameters Generated with Infinite Focus Microscope. **Corrosion**, v. 71, n. 10, p. 1184-1196, 2015.

CHEN, Y.; ZHANG, H.; ZHANG, J.; LIU, X.; LI, X.; ZHOU, J. Failure assessment of X80 pipeline with interacting corrosion defects. **Engineering Failure Analysis**, v. 47, p. 67–76, 2015a.

CHEN, Y.; ZHANG, H.; ZHANG, J.; LI, X.; ZHOU, J. Failure analysis of high strength pipeline with single and multiple corrosions. **Materials and Design**, v. 67, p. 552–557, 2015b.

CHEN, X.; WANG, G.; GAO, F.; WANG, Y.; HE, C. Effects of sulphate-reducing bacteria on crevice corrosion in X70 pipeline steel under disbonded coatings. **Corrosion Science**, v. 101, p. 1-11, 2015c.

CHEN, Y.; ZHENG, S.; ZHOU, J.; WANG, P.; CHEN, L. QI, Y. Influence of H_2S interaction with prestrain on the mechanical properties of high-strength X80 steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 10412-10420, 2016a.

CHEN, Y.; TORRES, J.; CASTANEDA, H.; JU, L-K. Quantitative comparison of anaerobic pitting patterns and damage risks by chloride versus *Desulfovibrio vulgaris* using a fast pitting-characterization method. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 109, p. 119-131, 2016b.

CLARCK, C. E.; VEIL, J. A. Produced water volumes and management practices in the United States. Argonne National Laboratory – Environmental Science Division, Report ANL/EVS/R-09/1, 2009. 64 p.

CODARO, E. N.; NAKAZATO, R. Z.; HOROVISTIZ, A. L.; RIBEIRO, L. M. F.; RIBEIRO, R. B.; HEIN, L. R. O. An image processing method for morphology characterization and pitting corrosion evaluation. **Materials Science and Engineering A**, v. 334, p. 298-306, 2002.

COETSER, S. E.; CLOETE, T. E. Biofouling and biocorrosion in industrial water systems. **Critical Reviews in Microbiology**, v. 31, p. 213-232, 2005.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4ª Edição. Revista e atualizada por André Luiz V. da Costa e Silva. São Paulo: Editora Blucher, 2008.

CORD-RUWISCH, R.; KLEINITZ, W.; WIDDEL, F. Sulfate-reducing bacteria and their activities in oil production. **Journal of Petroleum Technology**, v.39, p. 97-106, 1987.

COTE, C.; ROSAS, O.; SZTYLER, M.; DOMA, J.; BEECH, I.; BASSEGUY, R. Corrosion of low carbon steel by microorganisms from the 'pigging' operation debris in water injection pipelines. **Bioelectrochemistry**, v. 97, p. 97-109, 2014.

CRAWFORD, R. J.; WEBB, H. K.; TRUONG, V. K.; HASAN, J.; IVANOVA, E. P. Surface topographical factors influencing bacterial attachment. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 179-182, p. 142-149, 2012.

DALL'AGNOL, L. T.; MOURA, J. J. G. Sulfate-reducing bacteria (SRB) and biocorrosion. **Understanding Biocorrosion. Fundamentals and Applications.** Chapter 4, p. 77-106, 2014.

DALL'AGNOL, L. T.; CORDAS, C. M.; MOURA, J. J. G. Influence of respiratory substrate in carbon steel corrosion by a sulfate reducing prokaryote model organism. **Bioelectrochemistry**, v. 97, p. 43-51, 2014.

DAVIDOVA, I.; HICKS, M. S.; FEDORAK, P. M.; SUFLITA, J. M. The influence of nitrate on microbial processes in oil industry production Waters. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 27, p. 80-86, 2001.

DA ROSA, E. **Análise de Resistência Mecânica. Mecânica da Fratura e Fadiga**. GRANTE. Grupo de Análise e Projeto Mecânico. Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

DE SOUSA, K. A.; CAMMAROTA, M. C.; SÉRVULO, E. F. C. Efeito da aplicação de nitrato na redução biogênica de sulfeto sob diferentes concentrações iniciais de bactérias redutoras de nitrato e sulfato. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 273-278, 2010.

DEYAB, M. A.; EDDAHAOUI, K.; ESSEHLI, R.; RHADFI, T.; BENMOKHTAR, S.; MELE, G. Experimental evaluation of new inorganic phosphites as corrosion inhibitors for carbon steel in saline water from oil source wells. **Desalination**, v. 383, p. 38–45, 2016.

DICKINSON, W. F.; CACCAVO, J. R.; OLESEN, B.; LEWANDOWSKI, Z. Ennoblement of stainless steel by the manganese-depositing bacterium *Leptothrix discophora.* **Applied and Environmental Microbiology**, v. 63, n. 7, p. 2502-2506, 1997.

DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1981. 653 p.

DOMZALICKI, P.; LUNARSKA, E.; BIRN, J. Effect of cathodic polarization and sulfate reducing bacteria on mechanical properties of different steels in synthetic sea water. **Materials and Corrosion**, v. 58, n. 6, p. 413-421, 2007.

DONG, Z. H.; SHI, W.; RUAN, H. M.; ZHANG, G. A. Heterogeneous corrosion of mild steel under SRB-biofilm characterised by electrochemical mapping technique. **Corrosion Science**, v. 53, p. 2978–2987, 2011.

DOS SANTOS, C. A. L. Ensaios eletroquímicos. As sofisticadas armas do combate à corrosão. **Corrosão e Proteção, Ciência e Tecnologia em Corrosão**, n. 61, p. 9-17, 2016.

DU, C-W.; ZHAO, T-L.; LIU, Z-Y.; LI, X-G.; ZHANG, D-W. Corrosion behavior and characteristics of the product film of API X100 steel in acidic simulated soil solution. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 23, n. 2, p. 176-183, 2016.

DUAN, J.; WU, S.; ZHANG, X.; HUANG, G.; DU, M.; HOU, B. Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 22-28, 2008.

EKINS, P.; VANNER, R.; FIREBRACE, J. Management of produced water on offshore oil installations: A comparative assessment using flow analysis. Londron: Policy Studies Institute (PSI), 2005.

EL HAJJ, H.; ABDELOUAS, A.; EL MENDILI, Y.; KARAKURT, G.; GRAMBOW, B.; MARTIN, C. Corrosion of carbon steel under sequential aerobic-anaerobic environmental conditions. **Corrosion Science**, v. 76, p. 432-440, 2013.

EL MENDILI, Y.; ABDELOUAS, A.; BARDEAU, J.-F. Insight into the mechanism of carbon steel corrosion under aerobic and anaerobic conditions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 9197—9204, 2013.

EMERSON, D.; FLEMING, E. J.; MCBETH, J. M. Iron-Oxidizing Bacteria: An Environmental and Genomic Perspective. **Annual Review of Microbiology**, v. 64, p. 561–583, 2010.

EPN. Engeprojnews.blogspot.com.br. Disponível em: <http://engeprojnews.blogspot.com.br/2013/10/tipos-de-recuperacao-de-petroleo-eor.html>. Acesso em: 21 abril 2015.

ENNING, D.; GARRELFS, J. Corrosion of Iron by Sulfate-Reducing Bacteria: New Views of an Old Problem. **Applied and Environmental Microbiology**, p. 1226–1236, 2014.

FERNANDES, P. E. A. **Avaliação da tenacidade à fratura da zona afetada pelo calor (ZAC) do aço API 5L X80 soldado pelos processos SMAW e FCAW**. São Paulo, 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Naval e Oceânica). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

FLEMMING, H-C. Biofilms and environmental protection. **Water Science Techonology**, v. 27, n. 7-8, p. 1-10, 1993.

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

FORERO, A. B.; NÚÑEZ, M. M. G.; BOTT, I. S. Analysis of the corrosion scales formed on API 5L X70 and X80 steel pipe in the presence of CO_2. **Materials Research**, v. 17, n. 2, p. 461-471, 2014.

FURTADO, P. **Pintura Anticorrosiva dos Metais.** Rio de Janeiro: LTC, 2010.

GADELMAWLA, E. S.; KOURA, M. M.; MAKSOUD, T. M. A.; ELEWA, I. M.; SOLIMAN, H. H. Roughness parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 123, p. 133-145, 2002.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização.** Rio de Janeiro: Editora Livros Técnicos e Científicos, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6º edição. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos S.A., 2011.

GOMES, A. P. P. **Gestão ambiental da água produzida na indústria de petróleo: melhores práticas e experiências internacionais.** Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

GRAVALOS, M. T.; MARTINS, M.; DINIZ, A. E.; MEI, P. R. Influência da rugosidade na resistência à corrosão por pite em peças torneadas de aço inoxidável superaustenítico. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 63, n. 1, p. 77-82, 2010.

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

HARRIGAN, W. F. **Laboratory Methods in Food Microbiology**. 3th edition. Academic Press, 1998.

HILBERT, L. R.; BAGGE-RAVN, D.; KOLD, J.; GRAM, L. Influence of surface roughness of stainless steel on microbial adhesion and corrosion resistance. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 52, p. 175-185, 2003.

HOSFORD, W. F. **Mechanical Behavior of Materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

HOSSEINI, A.; BROWN, J. E.; GWYNN, J. P.; DOWDALL, M. Review of research on impacts to biota of discharges of naturally occurring radionuclides in produced water to the marine environment. **Science of the Total Environment**, v. 438, p. 325–333, 2012.

HORY, R. I.; RAZUK, P. C. Influência do tipo de acabamento superficial mecânico em tanques refrigeradores de leite a granel na aderência mecânica. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 2002, João Pessoa.

IGUNNU, E. T. E CHEN, G. Z. Produced water treatment Technologies. **International Journal of Low-Carbon Technologies Advance Access**, v. 9, n. 3, p. 157-177, 2012.

ITUEN, E.; AKARANTA, O.; JAMES A. Green anticorrosive oilfield chemicals from 5-hydroxytryptophan and synergistic additives for X80 steel surface protection in acidic well treatment fluids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 408–419, 2016.

IVANOVA, E. P.; TRUONG, V. K.; WANG, J. Y.; BERNDT, C. C.; JONES, R. T.; YUSUF, I. I.; PEAKE, I.; SCHMIDT, H. W.; FLUKE, C.; BARNES, D.; CRAWFORD, R. J. Impact of Nanoscale Roughness of Titanium Thin Film Surfaces on Bacterial Retention. **Langmuir**, v. 26, n. 3, p. 1973–1982, 2010.

JAVAHERDASHTI, R. **Microbiologically Influenced Corrosion: An Engineering Insight – Engineering Materials and Processes**. Austrália: Springer, 2008.

JAVAHERDASHTI, R.; SINGH RAMANB, R. K.; PANTERC, C.; PERELOMA, E.V. Microbiologically assisted stress corrosion cracking of carbon steel in mixed and pure cultures of sulfate reducing bacteria. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 58, p. 27–35, 2006.

JAVAHERDASHTI, R.; NWAOHA, C.; EBENSO, E. E. Fuzzy Prediction of Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel to Biotic Iron Reducing bacteria and Abiotic Synthetic

Seawater Environments: A Phenomenological Approach towards a Multidisciplinary Concept. **International Journal of Electrochemical Science**., v. 7, p. 12573 – 12586, 2012.

JAVED, M. A.; STODDART, P. R.; WADE, S. A. Corrosion of carbon steel by sulphate reducing bacteria: Initial attachment and the role of ferrous ions. **Corrosion Science**, v. 93, p. 48-57, 2015.

JING N, LI-HUA Q, YING-LAI L, LEI M, YAO-RONG F, JIAN-XUN Z. Tempering microstructure and mechanical properties of pipeline steel X80. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, p. 573-578, 2009.

JIN, T. Y.; LIU, Z. Y.; CHENG, Y. F. Effect on non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API 5L X100 steel. **International Journal of Hidrogen Energy**, v. 35, p. 8014-8021, 2010.

KARN, S. KR.; DUAN, J. Perspective on microbial influenced corrosion. **Journal of Cleaner Production**, v. 141, p. 180-181, 2017.

KAUR, G.; MANDAL, A. K.; NIHLANI, M. C.; LAL, B. Control of sulfidogenic bacteria in produced water from the Kathloni oilfield in northeast India. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 63, p. 151-155, 2009.

KELLY, D. P.; 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 C-H, LEE J-B, YOO J-Y. A Study on the Metallurgical and Mechanical Characteristics of the Weld Joint of X80 Steel. **Proceedings** of the Fifteenth International Offshore and Polar Engineering Conference, 2005, Seoul, Korea. p. 158-162.

KUANG, F.; WANG, J.; YAN, L.; ZHANG, D. Effects of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of carbon steel. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6084–6088, 2007.

LANDOLT, D. **Corrosion and Surface Chemistry of Metals**. Switzerland: EPFL Press, 2007.

LAYCOCK, N. J.; NOH, J. S.; WHITE, S. P.; KROUSE, D. P. Computer simulation of pitting potential measurements. **Corrosion Science**, v. 47, p. 3140-3177, 2005.

LEACH, R. K. **Measurement Good Practice Guide No. 37: The measurement of surface texture using stylus instrument**. Teddington: Printer and Controller of HMSO, 2001.

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.

LI, B.; LOGAN, B. E. Bacterial adhesion to glass and metal-oxide surfaces. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 36, p. 81-90, 2004.

LI, Q.; KANG, C., ZHANG, C. Waste water produced from an oilfield and continuous treatment with an oil-degrading bacterium. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 873–877, 2005.

LI, X. **Hydrogen effects on X80 steel mechanical properties measured by tensile and impact testing.** Flórida, 2016. Tese (Doutorado em Enganharia Mecânica). Departamento de Engenharia Mecânica, University of South Florida Scholar Commons.

LI, H.; ZHOU, E.; ZHANG, D.; XU, D.; XIA, J.; YANG, C.; FENG, H.; JIANG, Z.; LI, X. GU, T.; YANG, K. Microbiologically influenced corrosion of 2707 hyper-duplex stainless steel by marine *Pseudomonas aeruginosa* biofilm. **Scientific Reports – UK**, Article number 20190, 2016.

LIU, H.; FU, C.; GU, T.; ZHANG, G.; LV, Y.; WANG, H.; LIU, W. Corrosion behavior of carbon steel in the presence of sulfate reducing bacteria and iron oxidizing bacteria cultured in oilfield produced water. **Corrosion Science**, v. 100, p. 484-495, 2015.

LIU, H.; GU, T.; ZHANG, G.; WANG, W.; SHUANG, D.; CHENG, Y.; LIU, H. Corrosion inhibition of carbon steel in CO2-containing oilfield produced water in the presence of iron-oxidizing bacteria and inhibitors. **Corrosion Science**, v. 105, p. 149–160, 2016a.

LIU, Y.; KANA, A.; ZHANGA, Z.; YANB, C.; YANA, F.; ZHANGA, F.; BHANDARIA, N.; DAIA, Z.; RUANA, G.; WANGA, L.; GREENBERGC, J.; TOMSON, M. An Assay Method to Determine Mineral Scale Inhibitor Efficiency in Produced Water**. Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 143, p. 103–112, 2016b.

LIU, H.; GU, T.; ASIF, M.; ZHANG, G.; LIU, H. The corrosion behavior and mechanism of carbon steel induced byextracellular polymeric substances of iron-oxidizing bacteria. **Corrosion Science**, v. 114, p. 102-111, 2017.

LIU, T.; LIU, H.; HU, Y.; ZHOU, L.; ZHENG, B. Growth characteristics of thermophile sulfate-reducing bacteria and its effect on carbon steel. **Materials and Corrosion**, v. 60, n. 3, p. 218-224, 2009.

LIU, Y.; ZHANG, Y.; YUAN, J. Influence of produced water with high salinity and corrosion inhibitors on the corrosion of water injection pipe in Tuha oil field. **Engineering Failure Analysis**, v. 45, p. 225-233, 2014.

LITTLE, B. J.; LEE, J. S. **Microbiologically Influenced Corrosion**. New Jersey: R. Winston Revie, 2007.

LU, M.; ZHANG, Z.; YU, W.; ZHU, W. Biological treatment of oilfield-produced water: A field pilot study. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 63, p. 316–321, 2009.

LÜDECKE, C.; BOSSERT, J.; ROTH, M.; JANDT, K. D. Physical vapor deposited titanium thin films for biomedical applications: Reproducibility of nano scale surface roughness and microbial adhesion properties. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 578– 589, 2013.

MAGALHÃES, F. C. M.; SOUZA JR., H. A.; PENNA, M. O.; SILVA, E. D.; OLIVEIRA, H. B.; ANDRADE, C. A.; SEBASTIAN, G. V. Biofouling + Sulfate scale in oil production systems – Effects on biocorrosion. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 37, n. 1-2, p. 126, 1996.

MATIN, A.; KHAN, Z.; GLEASON, K. K.; KHALED, M.; ZAIDI, S. M. J.; KHALIL, A.; MONI, P.; YANG, R. Surface-modified reverse osmosis membranes applying a copolymer film to reduce adhesion of bacteria as a strategy for biofouling control. **Separation and Purification Technology**, v. 124, p. 117–123, 2014.

MEHANNA, M.; BASSEGUY, R.; DELIA, M-L.; BERGEL, A. Role of direct microbial electron transfer in corrosion of steel. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p. 568-571, 2009.

MIRANDA, E.; BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; CANO, M. J.; SANCHEZ-AMAYA, J. M.; CORZO, A.; DE LOMAS, J. G.; FARDEAU, M. L.; OLLIVIER, B. Biocorrosion of carbon steel alloys by an hydrogenotrophic sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio capillatus* isolated from a Mexican oil field separator. **Corrosion Science**, v. 48, p. 2417-2431, 2006.

MISHRA, B. Corrosion Characterization of Advanced Steels for Use in the Oil & Gas Industry. **International Journal of Metallurgical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 221-229, 2013.

MOAYED, M. H; NEWMAN, R. C. Evolution of current transients and morphology of metastable and stable pitting on stainless steel near the critical pitting temperature. **Corrosion Science**, v. 48, p. 1004–1018, 2006.

MOUSA, I. E. Total petroleum hydrocarbon degradation by hybrid electrobiochemical reactor in oilfield produced water. **Marine Pollution Bulletin**, v. 109, p. 356–360, 2016.

MUNIRASU, S.; HAIJA, M. A.; BANAT, F. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment – A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 100, p. 183-202, 2016.

National Association of Corrosion Engineers – NACE. Pitting Corrosion. Disponível em: <https://www.nace.org/Pitting-Corrosion/>. Acesso em: 15 fevereiro 2017.

NACE 0775 Standard. Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations, p.1-16, 2005.

NEFF, J. M.; LEE, K.; DE BLOIS, E. M. Produced water: overview of composition, fates and effects. Lee, K. & Neff, J. (eds.). Cap 1. In: PRODUCED WATER, ENVIRONMENTAL RISKS AND ADVANCES IN MITIGATION TECHNOLOGIES. Springer Science, 2011.

NOVASKI, O. **Introdução à Engenharia de Fabricação Mecânica**. São Paulo: Editora Blucher, 2011.

NUNES, L. DE P. **Fundamentos de resistência à corrosão**. Rio de Janeiro: Interciência: IBP: ABRACO, 2007.

NUNES, L. DE P.; KREISCHER, A. T. **Introdução à metarlurgia e aos materiais metálicos**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.

OGP - International Association of Oil and Gas Producers. Fates and effects of naturally occurring substances in produced water on the marine environment. International Association of Oil and Gas Producers, Report n. 364, 2005, 42p.

OLIVEIRA, S. H.; LIMA, M. A. G. A.; FRANÇA, F. P.; VIEIRA, M. R. S.; SILVA, P.; URTIGA FILHO, S. L. Control of microbiological corrosion on carbon steel with sodium hypochlorite and biopolymer. **International Journal of Biological Macromolecules,** v. 88, p. 27-35, 2016.

ÖSKAN, S.; HAPÇI, G.; ORHAN, G.; KAZMANLI, K. Eletrodeposited Ni/SiC nanocomposite coatings and evaluation of wear and corrosion properties. **Surface and Coatings Technology,** v. 232, p. 734-741, 2013.

OSSAI, C. I.; BOSWELL, B.; DAVIES, I. J. Pipeline failures in corrosive environments – A conceptual analysis of trends and effects. **Engineering Failure Analysis**, v. 53, p. 36–58, 2015.

PEREIRA, R. F. C.; OLIVEIRA, E. S. D.; LIMA, M. A. G. A.; BRASIL, S. L. D. C. Corrosion of Galvanized Steel Under Different Soil Moisture Contents. **Materials Research,** v. 18, n. 3, p. 563-568, 2015.

PESSOA, E. K. R. **Água produzida utilizada na reinjeção de poços na recuperação secundária de petróleo – uma discussão sobre os parâmetros de qualidade após o tratamento.** Feira de Santana, 2009. Monografia (Bacharelado em Engenharia Civil). Departamento de Tecnologia, Universidade Estadual de Feira de Santana.

PETROPOULOS, G. P.; PANDAZARAS, C. N.; DAVIM, J. P. **Surface Integrity in Machining.** Cap. 2 - Surface Texture Characterization and Evaluation Related to Machining. Springer: Hardcover, 2010.

POKORNA, D.; ZABRANSKA, J. Sulfur-oxidizing bacteria in environmental technology. **Biotechnology Advances**, v. 33, p. 1246–1259, 2015.

POMPILIO, A.; PICCOLOMINI, R.; PICCIANI, C.; D'ANTONIO, D.; SAVINI, V.; BONAVENTURA, G. Factors associated with adherence to and biofilm formation on polystyrene by *Stenotrophomona smaltophilia*: the role of cell surface hydrophobicity and motility. **FEMS Microbiology Letters**, v. 287, p. 41–47, 2008.

POSTGATE, J. R. The sulphate-reducing bacteria, 2ª Ed., Press Sindicate of the University of Cambridge, New York, USA (1984).

RAMAN, R. K. S.; JAVAHERDASHTI, R.; PANTER, C.; PERELOMA, E. V. Hydrogen embrittlement of a low carbon steel during slow strain testing in chloride solutions containing sulphate reducing bacteria. **Materials Science and Technology**, v. 21, n.9, p. 1094-1098, 2005.

RODRIGUES, T.; DE OLIVEIRA, A.; COUTINHO, D.; GUERREIRO, L.; GALVÃO, M.; SOUZA, P.; CHARRET, S.; DE OLIVEIRA, V.; LUTTERBACH, M. Diversidade de microrganismos relacionados com a biocorrosão no sistema óleo e gás. **Corrosão e Protecção dos Materiais**, v. 32, n. 4, p. 100-104, 2013.

SARIN, P.; SNOEYINK, V. L.; LYTLE, D. A.; KRIVEN, W. M. Iron corrosion scales: model for scale growth, iron release, and colored water formation. **Journal of Environmental Engineering**, v. 130, n. 4, p. 364-373, 2004.

SHEIKHYOUSEFI, P. R.; ESFAHANY, M. N.; COLOMBO, A.; FRANZETTI, A.; TRASATTI, S. P.; CRISTIANI, P. Investigation of different configurations of microbial fuel cells for the treatment of oilfield produced water. **Applied Energy**, v. 192, p. 457-465, 2017.

SHIN, S. Y.; HWANG, B.; LEE, S.; KIM, N. J.; AHN, S. S. Correlation of microstructure and charpy impact properties in API X70 and X80 line-pipe steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 458, p. 281–289, 2007.

SHIN SY, OH K, LEE S, KIM NJ. Correlation Study of Microstructure, Hardness, and Charpy Impact Properties in Heat Affected Zones of Three API X80 Linepipe Steels Containing Complex Oxides. **Metals and Materials International**, v. 17, n. 1, p. 29-40, 2011.

SILVA, D.; GONÇALVES, M.; COSTA, A. Optimization of an Epifluorescence Microscopy Technique for rapid quantificationof bacteria associated to corrosion products in produced water. **Corrosão e Protecção dos Materiais**, v. 32, n. 4, p. 105-107, 2013.

SILVA, M. C. **Determinação experimental da tenacidade à fratura da zona termicamente afetada de junta soldada de aço API 5L X80.** São Paulo, 2009. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

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

SMITH, G. T. **Industrial Metrology: Surfaces and Roundness.** Springer, 2002.

STIPANICEV, M.; TURCU, F.; ESNAULT, L.; SCHWEITZER, E. W.; KILIAN, R.; BASSEGUY, R. Corrosion behavior of carbon steel in presence of sulfate-reducing bacteria in seawater environment. **Electrochimica Acta**, v. 113, p. 390-406, 2013.

STIPANICEV, M.; ROSAS, O.; BASSEGUY, R.; TURCU, F. Electrochemical and fractographic analysis of Microbiologically Assisted Stress Corrosion Cracking of carbon steel. **Corrosion Science**, v. 80, p. 60–70, 2014.

SZLAVIK, J.; PAIVA, D. S.; MORK, N.; VAN DEN BERG, F.; VERRAN, J.; WHITEHEAD, K.; KNOCHEL, S.; NIELS, D. S. Initial adhesion of *Listeria monocytogenes* to solid surfaces under liquidflow. **International Journal of Food Microbiology**, v. 152, p. 181–188, 2012.

SONG, X.; YANG, Y.; YU, D.; LAN, G.; WANG, Z.; MOU, X. Studies on the impact of fluid flow on the microbial corrosion behavior of product oil pipelines. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 146, p. 803–812, 2016.

SOWARDS, J. W.; WILLIAMSON, C. H. D.; WEEKS, T. S.; MCCOLSKEY, J. D.; SPEAR, J. R. The effect of*Acetobacter* sp. and a sulfate-reducing bacterial consortium from ethanol fuel environments on fatigue crack propagation in pipeline and storage tank steels. **Corrosion Science**, v. 79, p. 128–138, 2014.

SUTHERLAND, I. W. The biofilm matrix – an immobilized but dynamic microbial environment. **Trends in Microbiology**, v. 9, p. 222-227, 2001.

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

TAVARES, S. S. M.; PARDAL, J. M.; MAINIER, F. B.; DA IGREJA, H. R.; BARBOSA, E. S.; RODRIGUES, C. R.; BARBOSA, C.; PARDAL, J. P. Investigation of the failure in a pipe of produced water from an oil separator due to internal localized corrosion. **Engineering Failure Analysis**, v. 61, p. 100-107, 2016.

TELLEZ, G. T.; NIRMALAKHANDAN, N.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water. **Advances in Environmental Research**, v. 6, p. 455-470, 2002.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** Rio de Janeiro: Editora Interciência (PETROBRAS), 2001.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. **Microbiologia.** Edição Universitária – 6ª Ed. Porto Alegre: Editora ArtMed, 2000.

USHER, K. M.; KAKSONEN, A. H.; COLE, I.; MARNEY, D. Critical review: Microbially influenced corrosion of buried carbon steel pipes. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 93, p. 84-106, 2014.

VAN DER KRAAN, G. M.; JOCKSCH, D.; CANALIZO-HERNANDEZ, M.; YIN, B.; WILLIAMS, T.; KEENE, P. A. Implementação de melhores soluções para o controle microbiano em processos petrolíferos. In: RIO OIL & GAS EXPO AND CONFERENCE, 2012, Rio de Janeiro.

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

VIDELA, H. A.; HERRERA, L. K. Microbiologically influenced corrosion: looking to the future. **International Microbiology**, v.8, n.3, p. 169-180, 2005.

VIDELA, H. A. Metal dissolution/redox in biofilms. In: Struture and function of biofilms. Characklis W. G., Wilderer, P. A. (eds). Chichester, UK: John Wiley, p.301-320, 1989.

VIDELA, H. A.; HERRERA QUINTERO, L. K. Biocorrosion in oil recovery systems. **Prevention and Protection.** Anupdate. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia. v. 30, p. 272-279, 2007.

XU, C.; ZHANG, Y.; CHENG, G.; ZHU, W. Pitting corrosion behavior of 316L stainless steel in the media of sulphate-reducing and iron-oxidizing bacteria. **Materials Characterization**, v. 59, p. 245-255, 2008.

XU, Q.; GAO, K.; WANG, Y.; PANG, X. Characterization of corrosion products formed on different surfaces of steel exposed to simulated groundwater solution. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 10-17, 2015.

XU, D.; LI, Y.; GU, T. Mechanistic modeling of biocorrosion caused by biofilms of sulfate reducing bacteria and acid producing bacteria. **Bioelectrochemistry**, v. 110, p. 52–58, 2016a.

XU, M.; ZHANG, Q.; YANG, X.X.; WANG, Z.; LIU, J.; LI, Z. Impact of surface roughness and humidity on X70 steel corrosion in supercritical CO_2 mixture with SO_2, H_2O, and O_2. **Impact Journal of Supercritical Fluids,** v. 107, p. 286-297, 2016b.

XU, D.; XIA, J.; ZHOU, E.; ZHANG, D.; LI, H.; YANG, C.; LI, Q.; LIN, H.; LI, X.; YANG, K. Accelerated corrosion of 2205 duplex stainless steel caused by marine aerobic *Pseudomonas aeruginosa* biofilm. **Bioelectrochemistry**, v. 113, p. 1–8, 2017.

WALSH, D.; POPE, D.; DANFORD, M.; HU, T. The effect of microstructure on microbially influenced corrosion. **Journal of the Minerals Metals and Materials Society**, v. 45, n. 9, p. 22-30, 1993.

WALTER, R.; KANNAN, M. B. Influence of surface roughness on the corrosion behaviour of magnesium alloy. **Materials and Design**, n. 32, p. 2350–2354, 2011.

WAN, Y.; ZHANG, D.; LIU, H.; LI, Y.; HOU, B. Influence of sulfate-reducing bacteria on environmental parameters and marine corrosion behavior of Q235 steel in aerobic conditions. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 1528-1534, 2010.

WANG, Y.; ZHAO, W.; AI, H.; ZHOU, X.; ZHANG, T. Effects of strain on the corrosion behaviour of X80 steel. **Corrosion Science,** v. 53, p. 2761–2766, 2011.

WANG, Y.; CHENG, G.; WU, W.; QIAO, Q.; LI, Y.; LI, X. Effect of pH and chloride on the micro-mechanism of pitting corrosionfor high strength pipeline steel in aerated NaCl solutions. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 746–756, 2015.

WANG, Y.; CHENG, G. Quantitative evaluation of pit sizes for high strength steel: Electrochemical noise, 3-D measurement, and image-recognition-based statistical analysis. **Materials and Design**, v. 94, p. 176–185, 2016.

WANG, Y.; CHENG, G.; LI, Y. Observation of the pitting corrosion and uniform corrosion for X80steel in 3.5 wt.% NaCl solutions using in-situ and 3-D measuringmicroscope. **Corrosion Science**, v. 111, p. 508–517, 2016.

WIMPENNY, J. Ecological determinants of biofilm formation. **Biofouling**, v. 10, n. 1-3, p. 43-63, 1996.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** 1ª Edição. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo (ed^{usp}), 2003.

WU, T.; XU, J.; YAN, M.; SUN, C.; YU, C.; KE, W. Synergistic effect of sulfate-reducing bacteria and elastic stress on corrosion of X80 steel in soil solution. **Corrosion Science**, v. 83, p. 38-47, 2014a.

WU, T.; XU, J.; SUN, C.; YAN, M.; YU, C.; KE, W. Microbial corrosion of pipeline steel under yield stress in soil environment. **Corrosion Science**, v. 88, p. 291-305, 2014b.

WU, T.; YAN, M.; ZENG, D.; XU, J.; SUN, C.; YU, C.; KE, W. Hydrogen permeation of X80 steel with superficial stress in the presence of sulfate-reducing bacteria. **Corrosion Science**, v. 91, p. 86-94, 2015a.

WU, T.; YAN, M.; ZENG, D.; XU, J.; SUN, C.; YU, C.; KE, W. Stress corrosion cracking of X80 steel in the presence of sulfate-reducing bacteria. **Journal of Materials Science and Tecnology**, v. 31, p. 413-422, 2015b.

WU, T.; YAN, M.; XU, J.; LIU, Y.; SUN, C.; KE, W. Mechano-chemical effect of pipeline steel in microbiological corrosion. **Corrosion Science,** v. 108, p. 160-168, 2016.

YANG, Y.; ZHANG, T.; SHAO, Y.; MENG, G.; WANG, F. New understanding of the effect of hydrostatic pressure on the corrosion of Ni–Cr–Mo–V high strength steel. **Corrosion Science**, v. 73, p. 250–261, 2013.

YARO, A. S.; ABDUL-KHALIK, K. R.; KHADOM, A. A. Effect of CO_2 corrosion behavior of mild steel in oilfield produced water. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries,** v. 38, p. 24-38, 2015.

YEUNG, C. W.; LAW, B. A.; MILLIGAN, T. G.; LEE, K.; WHYTE, L. G.; GREER, C. W. Analysis of bacterial diversity and metals in produced water, seawater and sediments from an offshore oil and gas production platform. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 2095-2105, 2011.

YU, L.; DUAN, J.; DU; X., HUANG, Y.; HOU, B. Accelerated anaerobic corrosion of electroactive sulfate-reducing bacteria by electrochemical impedance spectroscopy and chronoamperometry. **Electrochemistry Communications,** v. 26, p. 101-104, 2013.

ZAPATA-PEÑASCO, I.; SALAZAR-CORIA, L.; SAUCEDO-GARCÍA, M.; VILLA-TANAKA, L.; HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C.; Bisulfitereductaseandnitrogenase genes retrieved from biocorrosivebacteria in saline produced waters of offshore oil recovery facilities. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 81, p. 17-27, 2013.

ZARASVAND, K. A.; RAI, V. R. Microorganisms: Induction and inhibition of corrosion in metals. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 87, p. 66-74, 2014.

ZHANG, R.; SHI, W.; YU, S.; WANG, W.; ZHANG, Z.; ZHANG, B.; LI, L.; BAO, X.; Influence of salts, anion polyacrylamide and crude oil on nanofiltration membrane fouling during desalination process of polymer flooding produced water. **Desalination**, v. 373, p. 27–37, 2015.

ZUO, R. Biofilms: strategies for metal corrosion inhibition employing microorganisms. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 76, p. 1245-1253, 2007.