

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

ERALDO DE JESUS ARGÔLO

**ESTUDO DA BIOCORROSÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020 IMERSO EM
DIFERENTES TEORES DE ÁGUA DO MAR E DIESEL S10 BX**

RECIFE

2017

ERALDO DE JESUS ARGÔLO

**ESTUDO DA BIOCORROSÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020 IMERSO EM
DIFERENTES TEORES DE ÁGUA DO MAR E DIESEL S10 BX**

Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós-graduação do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia Química

Linha de pesquisa: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Profa. Dra. Glória Maria Vinhas
Profa. Dra. Francisca Pessoa de
França

Coorientadora: Profa. Dra. Sara Horácio de Oliveira
Maciel

RECIFE

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

- A693e Argôlo, Eraldo de Jesus.
 Estudo da biocorrosão do aço carbono AISI 1020 imerso em diferentes
 teores de água do mar e diesel S10 BX / Eraldo de Jesus Argôlo. - 2017.
 160 folhas, il., gráfs., tabs.
- Orientadoras: Profa. Dra. Glória Maria Vinhas.
 Profa. Dra. Francisca Pessoa de França.
 Coorientadora: Profa. Dra. Sara Horácio de Oliveira Maciel.
- Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.
 Inclui Referências e Anexos.
1. Engenharia civil. 2. Biocorrosão. 3. Aço carbono. 4. Óleo diesel
 (S10). 5. Biodiesel. 6. Água do mar. I. Vinhas, Glória Maria. (Orientadora).
 II. França, Francisca Pessoa de. (Orientadora). III. Maciel, Sara Horácio de
 Oliveira. (Coorientadora). IV. Título.

UFPE

Eraldo de Jesus Argôlo

Estudo da biocorrosão do aço carbono AISI 1020 imerso em diferentes teores de água do mar e diesel S10 BX

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos
Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 28 de agosto de 2017 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof.^a Dr.^a Glória Maria Vinhas – (DEQ – UFPE)

(Orientadora – Presidenta da banca)

Prof.^a Dr.^a Sara Horácio de Oliveira Maciel – (DEQ – UFPE)

(Coorientadora)

Prof.^a Dr.^a Yêda Medeiros Bastos de Almeida – (DEQ – UFPE)

(Examinadora Interna)

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida – (DEQ – UFPE)

(Examinador Interno)

Prof.^a Dr.^a Samara Alvachian Cardoso Andrade – (DEQ – UFPE)

(Examinadora Interna)

Prof.^a Dr.^a Ivanilda Ramos de Melo – (DEMEC – UFPE)

(Examinadora Externa)

Prof.^a Dr.^a Magda Rosângela Santos Vieira – (DEMEC – UFPE)

(Examinadora Externa)

Recife, 28 de agosto de 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me concedido o dom da vida, saúde e pessoas maravilhosas em meu caminho.

Aos meus pais Geraldo Argôlo e Maria Epifânia de Jesus Argôlo, por terem me dado toda a estrutura familiar, educação e ensinamentos do cotidiano, ambos já falecidos. Aos meus irmãos Deraldo de Jesus Argôlo, Everaldo de Jesus Argôlo, Geraldo Argôlo Filho, Ana Lucia Santos da Costa, meus sobrinhos, por fazerem parte da minha vida.

A minha esposa Maria do Socorro Maranhão Fernandes à firme, segura e clara, companheira de todas as horas. Obrigado pela confiança em mim depositado.

A todos que, mesmo com simples gesto, ajudaram-me a concluir mais uma jornada.

Aos meus amigos Jader Marques, Francisco Cesario, Dr. Clovis Renato de Oliveira Menezes, Prof^a. Dra. Sandra Maria Sarmento, Márcia Fernanda Alves da Rocha.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, Petrobras e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 28**, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

À Prof^a. Dra. Maria Alice Gomes de Andrade Lima, Prof^a. Dra. Sara Horácio de Oliveira Maciel, Prof^a. Dra. Glória Maria Vinhas, Prof^a. Dra. Francisca Pessoa de França e a Prof^a. Dra. Celmy Maria B. M. Barbosa, meu muitíssimo obrigado por todo o empenho em conseguir todos os recursos necessários para que esta pesquisa fosse realizada com paciência e dedicação. Sem as senhoras eu não teria conseguido concluir esta pesquisa. Para vocês fica o meu eterno agradecimento, em especial, por terem acreditado no meu potencial acadêmico.

Aos professores Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida, Dra. Magda Rosângela Santos Vieira e Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho, por toda a ajuda em compartilhar conhecimentos. Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, em especial ao laboratório de microbiologia, nas pessoas de Maria da Conceição e Pulkra Silva, pois sem seu apoio não teria como ter desenvolvido o presente trabalho. Aos amigos do Departamento de Engenharia Química e do PRH28, por inúmeras palavras de incentivo, pela amizade e pelos ótimos momentos compartilhados. Jean Heliton e Vilckma Oliveira de Santana. A toda equipe de biocorrosão, Rafael Gleymir Casanova da Silva, Vinicius Buarque de Queiroz, Paulo José Guedes, Tayse Caroline da Silva Cruz, Leillane Beatriz, Michelle Moraes. Que Deus nós abençoe sempre.

É graça divina começar bem.
Graça maior persistir no caminho certo.
Mas graça das graças é não desistir nunca.
(D. Helder Câmara)

RESUMO

O diesel S10 foi desenvolvido pela PETROBRAS para atender aos requisitos mais rigorosos da nova geração de motores diesel. Contudo, com a aprovação do óleo diesel S10 B8 (8% em volume de biodiesel) em 2017 e a presença de água nos meios, tem sido causas de contaminação microbiana em combustíveis, que quando proveniente do ambiente marinho é mais corrosiva e biologicamente ativa. Este trabalho teve por finalidade avaliar em condições estáticas, a influência da água do mar no processo de biocorrosão do aço carbono AISI 1020, imerso em diferentes teores de diesel S10 B6 e S10 B30, durante um período total de 35 dias, bem como estudar a formação de biofilmes no aço, taxas de corrosão do aço por perda de massa e caracterização da superfície metálica, através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS). Nos experimentos foram utilizados corpos de prova de aço nas dimensões 30 mmx10mmx3mm, com área de 8,40 cm². A água do mar foi coletada no Marco Zero da cidade do Recife. O óleo diesel S10 B6 foi cedido pelo Laboratório de Combustíveis da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). O óleo diesel S10 B30, por sua vez, foi preparado nas instalações do Laboratório de Microbiologia da UFPE através de uma mistura (v/v), contendo 70% óleo diesel S10 (óleo diesel tipo A) e 30% biodiesel. As amostras de combustíveis puros, óleo diesel S10 (100% diesel mineral) e biodiesel (100% biodiesel), foram fornecidas pela empresa Total distribuidora S.A. Os grupos de micro-organismos sésseis que melhor se desenvolveram, foram o das bactérias heterotróficas aeróbias (BHA), e bactérias heterotróficas anaeróbias (BHAn). No que diz respeito às planctônicas, além das BHA e BHAn, as bactérias redutoras de sulfato (BRS) e bactérias precipitantes do ferro (BPF) também se fizeram presentes na água do mar. Na comparação da ação corrosiva dos sistemas contendo os óleos S10 B6 e S10 B30 foi possível constatar que um maior percentual de biodiesel em diesel acarretou numa maior população microbiana e maiores taxas de corrosão do aço carbono ao final de 35 dias. Entretanto foi evidente, que o percentual de água do mar (AM) presente nos sistemas contendo óleo (S10 B6 e S10 B30) influenciou diretamente no desenvolvimento preferencial de alguns micro-organismos e também nas taxas de corrosão do aço carbono. Nos sistemas contendo óleos diesel e biodiesel (100%) as taxas de corrosão dos aços foram consideradas de corrosividade baixas, porém a medida que se aumentava o teor de água do mar, a taxa de corrosão do aço aumentava até a classificação moderada. As taxas de corrosão dos aços carbono imersos nos fluidos (B6 + 10%AM, B30 + 10%AM e B30 + 40%AM), foram classificadas como de corrosividade baixa. Entretanto para o sistema contendo (B6 + 90%AM e B30 + 90%AM), a taxa de corrosão do aço foi classificada como de corrosividade moderada. Todas as análises de MEV realizadas nos sistemas estudados, após 35 dias de imersão apresentaram corrosão localizada, em regiões escuras constituídas por micro cavidades, sais e óxidos.

Palavras-chave: Biocorrosão. Aço carbono. Óleo diesel (S10). Biodiesel. Água do mar.

ABSTRACT

The S10 diesel was developed by PETROBRAS to meet the most stringent requirements of the new generation of diesel engines. However, with the approval of diesel oil S10 B8 (8% by volume of biodiesel) in 2017 and the presence of water in the media, have been causes of microbial contamination in fuels, which when from the marine environment is more corrosive and biologically active. The objective of this work was to evaluate the influence of sea water on the biocorrosion process of the AISI 1020 carbon steel, under different conditions of diesel S10 B6 and S10 B30, during a total period of 35 days. the formation of biofilms in steel, corrosion rates of the steel by loss of mass and characterization of the metal surface, using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) techniques. In the experiments were used steel specimens of dimensions 30 mmx10mmx3mm, with an area of 8.40 cm². The sea water was collected in the Zero Landmark of the city of Recife. The diesel oil S10 B6 was supplied by the Fuel Laboratory of the Federal University of Pernambuco (UFPE). S10 B30 diesel oil, in turn, was prepared at the UFPE Microbiology Laboratory facilities through a (v / v) mixture containing 70% S10 diesel oil (30% biodiesel). Samples of pure fuels, diesel oil S10 (100% diesel) and biodiesel (100% biodiesel) were supplied by Total Distribuidora S.A. The groups of sessile microorganisms that best developed were aerobic heterotrophic bacteria (BHA), and anaerobic heterotrophic bacteria (BHAn). As far as planktonic, in addition to BHA and BHAn, sulfate reducing bacteria (BRS) and iron precipitating bacteria (BPF) were also present in seawater. In the comparison of the corrosive action of the systems containing the oils S10 B6 and S10 B30 it was possible to verify that a higher percentage of biodiesel in diesel resulted in a larger microbial population and higher rates of corrosion of carbon steel at the end of 35 days. However, it was evident that the percentage of seawater (AM) present in oil-containing systems (S10 B6 and S10 B30) had a direct influence on the preferential development of some microorganisms and also on the corrosion rates of carbon steel. In the systems containing diesel and biodiesel (100%) the corrosion rates of the steels were considered to be low corrosivity, but as the sea water content increased, the corrosion rate of the steel increased until the classification was moderate. The corrosion rates of the carbon steels immersed in the fluids (B6 + 10% AM, B30 + 10% AM and B30 + 40% AM) were classified as low corrosivity. However, for the system containing (B6 + 90% AM and B30 + 90% AM), the corrosion rate of the steel was classified as moderate corrosivity. All the SEM analyzes performed in the studied systems, after 35 days of immersion, showed localized corrosion in dark regions constituted by micro cavities, salts and oxides.

Keywords: Biocorrosion. Carbon steel. Diesel fuel (S10). Biodiesel. Seawater.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Modelo de transesterificação proposto por Racaczski <i>et al.</i> , 2006.	29
Figura 2 - Etapas de Formação do biofilme do biofilme.	43
Figura 3 - (a) <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> ; (b) <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	46
Figura 4 - Ciclo do Enxofre.	47
Figura 5 - (a) <i>Desulfovibrio vulgaris</i> ; (b) <i>Desulfotomaculum</i> ; (c) <i>Desulfobacter</i> ; (d) <i>Desulfuromonas</i>	48
Figura 6 - Imagens de alguns Gêneros das BPF: (a) <i>Gallionella</i> ; (b) <i>Sphaerotilus</i> ; (c) <i>Crenothrix</i> ; (d) <i>Leptothrix</i>	51
Figura 7 - Ciclo reacional envolvendo as BPF.	51
Figura 8 - Características morfológicas do fungo <i>Aspergillus versicolor</i> : (a) Crescimento em meio agar. (b) A microscopia ótica.	54
Figura 9 - Fluxograma das etapas realizadas.	61
Figura 10 - Representação dos corpos de prova.	63
Figura 11- Cupons de aço AISI 1020.	63
Figura 12 - Ponto de coleta da água no Porto do Recife.	65
Figura 13 - Perfil de perda de massa do cupom após repetitivos ciclos de limpeza.	73
Figura 14 - Quantificação dos micro-organismos planctônicos das águas do mar coletadas.	79
Figura 15 - Quantificação dos micro-organismos planctônicos dos óleos S10 B6 e S10 B30.	80
Figura 16 - Micro-organismos sésseis: B6 + 10% AM.	83
Figura 17 - Micro-organismos sésseis: B30 + 10% AM.	84
Figura 18 - Micro-organismos sésseis: B6 + 90% AM.	86
Figura 19 - Micro-organismos sésseis: B30 + 90% AM.	87
Figura 20 - Monitoramento do biorreator (B6 + 90%AM): (a). Após 24 horas, (b). Após 3 dias, (c). Após 7 dias e (d) Retirada dos cupons, após 14 dias.	88
Figura 21 - Monitoramento do biorreator (B30 + 90%AM): (a). Após 24 hora, (b). Após 3 dias, (c). Após 7 dias e (d) Retirada dos cupons após 14 dias.	89
Figura 22 - Taxas de corrosão dos aços AISI 1020 ao longo de 35 dias. (B6 + 10% AM); (B30 + 10%AM); (B6 + 90% AM) e (B30 + 90%AM).	90
Figura 23 - Micro-organismos sésseis: B30 + 40% AM.	99

Figura 24 - Monitoramento do sistema (B30 + 40%AM): (a) após 24 horas, (b) após 14 dias, (c) após 35 dias e (d) retirada dos cupons após 35 dias.	100
Figura 25 - Análise de MEV da superfície – (a) Jateada, antes do ensaio (2500X) e dos biofilmes após 7 dias, em diferentes ampliações – (b) 3700X; (c) 5000X e (d) 10000X.	101
Figura 26 - Taxas de corrosão dos aços AISI 1020 ao longo tempo: (B30 + 10%AM); (B30 + 40%AM); (B30 + 90%AM).	102
Figura 27 - Comparação das taxas de corrosão para os sistemas estudados.	106
Figura 28 - Sistemas após 35 dias:(a) D100; (b) S10 B6; (c) S10 B30 e (d) B100.	106
Figura 29 - Micrografias de MEV do corpo de prova de aço carbono jateados antes dos ensaios. Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.	108
Figura 30 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (D100). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.	108
Figura 31 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (B6). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.	109
Figura 32 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (B30). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.	109
Figura 33 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (B100). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.	109
Figura 34 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (B6 + 10%AM). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1500X.	110
Figura 35 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (B30 + 10%AM). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.	110
Figura 36 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (B30 + 40%AM). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.	110
Figura 37 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (B6 + 90%AM). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1500X.	111
Figura 38 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (B30 + 90%AM). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.	111
Figura 39 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (AM). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.	111
Figura 40 - Micrografias de MEV do corpo de prova jateado antes dos ensaios. Ampliação de 1000X.	113

Figura 41 - EDS do corpo de prova jateado antes dos ensaios.	114
Figura 42 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema B30 + 40%AM. Ampliação de 1000X.	115
Figura 43 - EDS e composicional do corpo de prova do sistema B30 + 40%AM.	115
Figura 44 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema D100. Ampliação de 1000X.	116
Figura 45 - EDS e composicional do corpo de prova do sistema D100.	116
Figura 46 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema B6. Ampliação de 1000X.	117
Figura 47 - EDS e composicional do corpo de prova do sistema B6.	117
Figura 48 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema B30 + 10%AM. Ampliação de 1000X.	118
Figura 49 - EDS e composicional do corpo de prova do sistema B30 + 10%AM.	118
Figura 50 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (B30 + 90%AM). Ampliação de 1000X.	119
Figura 51 - EDS e composicional do corpo de prova do sistema (B30 + 90%AM) da região – a.	120
Figura 52 - EDS e composicional do corpo de prova do sistema (B30 + 90%AM) da região – b.	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Salinidades em oceanos e mares.	32
Tabela 2 - Bactérias isoladas de amostras de querosene de aviação (QAV), biodiesel e água de produção.	53
Tabela 3 - Resumo das análises realizadas.	62
Tabela 4 - Composição química normativa, peso % do aço carbono AISI 1020.	63
Tabela 5 - Informações ambientais e meteorológicas da coleta da água do mar.	65
Tabela 6 - Composição utilizada nos biorreatores.	66
Tabela 7 - Composição do meio caldo nutriente.	67
Tabela 8 - Composição do meio citrato férrico amoniacal.	68
Tabela 9 - Composição do meio fluido tioglicolato.	68
Tabela 10 - Composição do meio Postgate E modificado.	69
Tabela 11 - Composição da solução redutora.	70
Tabela 12 - Variações das taxas de corrosão segundo norma <i>NACE Standard RP 0775</i>	74
Tabela 13 - Resultados físico-químicos das águas do mar.	77
Tabela 14 - Resultados físico-químicos dos óleos S10 B6 e S10 B30.	78
Tabela 15 - Avaliação da corrosividade para os sistemas: (B6; B30; B6 + 10%AM; B30 + 10%AM; B6 + 90%AM e B30 + 90%AM), ao final de 35 dias.	94
Tabela 16: Resultados das análises físico-química dos fluidos de saída.	95
Tabela 17: Avaliação da corrosividade para os sistemas: (D100; B30; B100; B30 + 10%AM; B30 + 40%AM e B30 + 90%AM), ao final de 35 dias.	104
Tabela 18: Análise composicional pelo EDS do corpo de prova jateado antes dos ensaios.	114
Tabela 19: Análise composicional pelo EDS do corpo de prova do sistema B30 + 40%AM.	115
Tabela 20: Análise composicional pelo EDS do corpo de prova do sistema D100.	116

Tabela 21: Análise composicional pelo EDS do corpo de prova do sistema B6.	117
Tabela 22: Análise composicional pelo EDS do corpo de prova do sistema B30 + 10%AM.	118
Tabela 23: Análise composicional pelo EDS do corpo de prova do sistema (B30 + 90%AM) da região – a.	120
Tabela 24: Análise composicional pelo EDS do corpo de prova do sistema (B30 + 90%AM) da região – b.	121

LISTA DE ABREVIATURAS

AISI	- American Iron and Steel Institute
AM	- Água do mar
ANP	- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BHA	- Bactérias heterotróficas aeróbias
BHAn	- Bactérias heterotróficas anaeróbias
BOS	- Bactérias oxidantes de enxofre
BPF	- Bactérias precipitantes de ferro
BRS	- Bactérias redutoras de sulfatos
BX	- Biodiesel em proporção definida (X%)
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPTEC	- Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
DQO	- Demanda química de oxigênio
EDS	- Espectrometria de Energia Dispersiva
IC	- Índice de cetano
LAC	- Laboratório de Combustíveis
LAMSA	- Laboratório de Análises de Minerais de Solos e Águas
LSA	- Laboratório de Saneamento Ambiental
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MPE	- Matriz orgânica de polímeros extracelulares
NACE	- National Association of Corrosion Engineers
NC	- Número de cetano
NMP	- Número mais provável
SEM	- Scanning Electron Microscopy
S10 B6	- 6% de biodiesel em diesel S10
S10 B7	- 7% de biodiesel em diesel S10
S10 B8	- 8% de biodiesel em diesel S10
S10 B30	- 30% de biodiesel em diesel S10

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.	17
1.1	OBJETIVOS.	20
1.1.2	Objetivo geral.	20
1.1.2.1	Objetivos específicos.	20
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO.	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.	22
2.1	FLUIDOS UTILIZADOS NO ESTUDO.	22
2.1.1	Óleo diesel.	22
2.1.1.1	Características do óleo diesel.	24
2.1.2	Diesel S10.	27
2.1.3	Biodiesel.	28
2.1.4	Água do Mar	31
2.2	FORMAS DE CONTAMINAÇÕES DOS COMBUSTÍVEIS.	34
2.2.1	Contaminações dos Combustíveis Durante o Armazenamento.	34
2.3	CORROSÃO.	38
2.3.1	Definição.	38
2.3.2	Formas de corrosão.	38
2.3.3	Corrosão Associada ao Diesel.	40
2.3.4	Biocorrosão.	41
2.4	BIOFILMES.	41
2.4.1	Formação de biofilmes.	42
2.5	MICRO-ORGANISMOS ENVOLVIDOS NA BIOCORROSÃO.	45
2.5.1	Bactérias oxidantes do enxofre – (BOS).	45
2.5.2	Bactérias redutoras de sulfato – (BRS).	47
2.5.3	Bactérias precipitantes do ferro – (BPF).	50

2. 5. 4	Bactérias produtoras de exopolímeros.	52
2. 5. 5	Fungos e Algas.	54
2. 6	MECANISMOS GERAIS DA BIOCORROSÃO.	55
2. 7	PREVENÇÃO E CONTROLE DA BIOCORROSÃO.	56
2. 8	AÇO CARBONO.	58
2. 9	MONITORAMENTO DA CORROSÃO POR PERDA DE MASSA.	59
3	MATERIAIS E MÉTODOS.	61
3. 1	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.	62
3. 2	FLUIDOS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS.	64
3. 2. 1	Água do mar.	64
3. 2. 2	Óleos Diesel S10 B6 e S10 B30.	65
3. 3	BIORREATORES.	66
3. 4	MEIOS DE CULTURA.	67
3. 4. 1	Caldo Nutriente.	67
3. 4. 2	Citrato Férrico Amoniacal.	67
3. 4. 3	Meio Fluido Tioglicolato.	68
3. 4. 4	Meio Postgate E Modificado.	69
3. 4. 5	Solução Redutora.	69
3. 5	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS FLUIDOS.	70
3. 5. 1	Água do mar.	70
3.5.2	Óleos Diesel S10 B6 e S10 B30.	71
3. 6	QUANTIFICAÇÃO MICROBIANA NO BIOFILME.	71
3. 7	TAXA DE CORROSÃO POR PERDA DE MASSA DO AÇO CARBONO.	72
3. 8	ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE.	75
3. 8. 1	Microscopia eletrônica de varredura e Análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no Biofilme da Superfície do Aço Carbono.	75
3. 8. 2	Microscopia eletrônica de varredura e Análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) nas Superfícies dos Aços.	75

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.	76
4.1	ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DOS FLUIDOS UTILIZADOS NOS BIOREATORES.	76
4.1.1	Análise físico-química das águas do mar de entrada.	76
4.1.2	Análise físico-química dos óleos.	78
4.1.3	Análises microbiológica dos fluidos de entrada dos sistemas B6 e B30 contendo 10% e 90% água do mar.	79
4.2	ANÁLISE MICROBIOLÓGICA COMPARATIVA ENTRE OS SISTEMAS CONTENDO ÓLEOS S10 B6 E S10 B30.	82
4.2.1	Quantificação dos micro-organismos sésseis nos corpos de prova exposto aos sistemas B6 e B30, contendo 10% e 90% de água do mar.	82
4.2.2	Análise da evolução da taxa de corrosão dos corpos de prova expostos ao longo de 35 dias nos meios S10 B6 e S10 B30 contendo 10% e 90% de água do mar.	90
4.3	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁGUA DO MAR NOS SISTEMAS COM BIODIESEL S10 B30.	95
4.3.1	Análise físico-química dos fluidos de saída dos sistemas B30 + AM (10, 40 e 90%).	95
4.3.2	Quantificação dos micro-organismos sésseis do sistema B30 + 40% água do mar.	98
4.3.3	Morfologia dos Biofilmes.	100
4.3.4	Evolução das taxas de corrosão dos aços no sistema B30 + 40% AM ao longo de 35 dias.	102
4.4	ANÁLISE MORFOLÓGICA E DE COMPOSIÇÃO POR MEV E EDS.	107
5	CONCLUSÕES.	122
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.	124
	REFERÊNCIAS.	125
	ANEXOS.	145

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o óleo diesel é o derivado propulsor do refino do petróleo em nosso país. São comercializados pela PETROBRAS em seus postos distribuidores para fins automotivos três tipos de óleo diesel: Óleo Diesel Podium S10; Óleo Diesel Petrobras Grid; Óleo Diesel S10.

O óleo diesel S10, selecionado para o estudo foi regulamentado no mercado nacional por meio da resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP N° 65, de 09 de novembro de 2012. Este diesel é um combustível que apresenta propriedades importantes, como a capacidade de minimizar emissões de particulados totais de motores por conter um menor teor de enxofre (10 ppm) (PETROBRAS, 2017). De acordo com ANP, o tempo de estoque recomendado para o Diesel S10 não deverá ultrapassar 30 dias, pois o mesmo é sensível à contaminação microbiana (ANP, 2014; PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2017).

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, provenientes de biomassas lipídicas, obtidas a partir de óleos vegetais e gorduras animais (VAUHKONEN *et al.*, 2008; KNOTHE *et al.*, 2006; ROCHA, 2016).

No Brasil, em maio de 2006, o biodiesel passou a ser adicionado ao diesel, mas somente a partir de janeiro de 2010, todo óleo diesel automotivo comercializado no país recebeu a adição de biodiesel, na proporção de 5%, aos tipos de diesel (comum ou aditivado).

Existe atualmente no Brasil, uma tendência ao aumento dos percentuais de biodiesel ao Diesel. Em 2006, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) testou o uso do óleo diesel B30 (óleo diesel contendo 30% de biodiesel de soja) em motores de veículos leves fabricados pelo grupo PSA Peugeot Citroën, e demonstrou que a utilização desta mistura não apresentou comportamento anômalo, não havendo restrição, então, ao seu uso em motores (ANP, 2014).

Em 1º de novembro de 2014 a ANP regulamentou a utilização de 7% em volume de biodiesel no diesel. O óleo diesel S10 B7 reduziu a dependência brasileira do diesel importado, o que representou uma economia de aproximadamente U\$ 1 bilhão aos cofres públicos (MINELLI, 2015). Com a aprovação do óleo diesel S10 B8 (contendo 8% em volume de biodiesel), válido a partir do início de março de 2017, o país deve contabilizar um aumento de demanda na ordem de 12% comparado a 2016, para aproximadamente 4,3

bilhões de litros, caso o consumo de diesel permaneça estável, o que não tem se verificado com regularidade (ANP, 2017; PETROBRAS, 2017). O crescimento em 2017 terá o impulso do aumento compulsório da mistura do biodiesel no diesel comum. A partir de março de 2017 a ANP autorizou o aumento gradual da mistura de biodiesel no diesel, passando dos 7% para 8%, aumentando um ponto porcentual ao ano até chegar a 10% em 2019 (GLOBO, 2017; ANP, 2017).

Nos Estados Unidos, a mistura mais comum é a B20 (20% biodiesel, 80% de diesel de petróleo), porém também pode ser encontrado o biodiesel puro (B100) (WANG; JENKINS; REN, 2012; KUMAR, 2014).

O aumento do percentual de biodiesel na mistura (biodiesel/diesel), o longo período de armazenamento em tanques, e a não segregação do transporte faz com que aumente a capacidade de absorção de água livre, provenientes do transporte, sistemas de ventilação inadequados ou da condensação de gotículas de água do ar (ABNT NBR 15512, 2014; FARIAS *et al.*, 2016). A presença de água livre no meio tem sido a principal causa da contaminação microbiana em combustíveis, que quando provenientes do ambiente marinho é altamente corrosiva e biologicamente ativa, podendo ocorrer degradação de revestimentos protetores de equipamentos, destruição ou inativação de inibidores de corrosão, corrosão localizada de tanques e a degradação do próprio combustível (RODRIGUES *et al.*, 2013).

Problemas de biocorrosão são bastante difundidos em toda a infraestrutura energética da indústria de petróleo e gás (oleodutos danificados, instalações de armazenamento, separadores, tanques de combustível, refinarias e componentes de distribuição) sendo uma das principais causas de interrupções na produção e de descartes de materiais perigosos ao ambiente (VIEIRA, 2013; GROYSMAN; 2014).

Dentre os vários micro-organismos que participam da biocorrosão, as bactérias redutoras de sulfato (BRS) se destacam como sendo a principal responsável pela corrosão microbiológica. As bactérias podem estar presentes na água de injeção de poços e em sistemas de água de refrigeração (MEDEIROS *et al.*, 2016). Durante o seu processo metabólico, as BRS são capazes de reduzir sulfatos a sulfetos na ausência de oxigênio, e em seguida, produzir ácido sulfídrico (H_2S) ou sulfeto de ferro (FeS) (MEDEIROS *et al.*, 2016). As BRS estão presentes no solo, na água do mar, nas tubulações subterrâneas, em poços de petróleo e a sua presença faz com que ocorra um aumento da biocorrosão (LITTLE; RAY; LEE, 2014).

Outro grupo de micro-organismos que tem forte atuação na biocorrosão são as bactérias precipitantes de ferro (BPF) que estão presentes desde o início da formação do

biofilme. As BPF contribuem para o processo por serem capazes de aproveitar a energia de oxidação do íon ferroso a íon férrico para o seu metabolismo. Decorrentes do processo de reação metabólica são formados precipitados na forma de hidróxido férrico e precipitados insolúveis de óxidos de ferro, que se acumulam em tubérculos ou excrescências tuberculares (GENTIL, 2011; ROBERGE, 2012; SUNG *et al.*, 2011; VIDELA, 2003). O crescimento microbiano e a formação de tubérculos aceleram a corrosão eletroquímica sob a superfície metálica através da formação de pilhas de aeração diferencial (RODRIGUES *et al.*, 2013).

Na indústria de petróleo a condição de fluido estática (estagnação de fluido) é uma situação real, que pode ser observada tanto em tanques de separação e armazenamento, quanto em paradas de processo em dutos (VIEIRA, 2013; GROYSMAN; 2014). O estudo de misturas do diesel/biodiesel em água do mar em condições estáticas potencializa a concentração de micro-organismos nestes meios, que podem carrear água livre através da absorção, nos sistemas de transportes, condensação do ar, entre outros; principalmente bactérias redutoras de sulfato (BRS) e bactérias precipitantes do ferro (BPF), que apresentam um incremento nos seus crescimentos e processos corrosivos, devido aos altos teores de sulfatos na água do mar e também serem fundamentais nos processos corrosivos das indústrias de petróleo e gás.

O material utilizado neste trabalho foi o aço carbono, que é um dos mais utilizados na indústria de petróleo devido ao seu alto desempenho e baixo custo. Porém, a depender das condições ambientais, os micro-organismos podem acelerar a corrosão desse material (MEDEIROS *et al.*, 2016). A corrosão microbiológica do aço carbono é tipicamente associada ao desenvolvimento de biofilmes na superfície, ou seja, crescimento da população microbiana dentro de uma matriz polimérica extracelular, constituída por polissacarídeos, proteínas, exoenzimas, ácidos nucleicos e lipídeos. É o metabolismo dessa comunidade de micro-organismos que pode causar falhas nas estruturas (VIEIRA, 2013; ALBUQUERQUE; ANDRADE; NEVES, 2014).

No gerenciamento de medidas de prevenção da biocorrosão se faz necessário o monitoramento da presença e da concentração dos micro-organismos (bactérias, fungos, algas, entre outros), em várias etapas do processo de produção da indústria de petróleo e gás (LÉO *et al.*, 2016). A corrosão metálica associada ao uso de biocombustíveis constitui-se em uma ampla área de pesquisa, e o desenvolvimento de ensaios de avaliação de corrosão de resposta rápida é de suma importância.

O desenvolvimento da linha de pesquisa estudada contribuirá com a consolidação do conhecimento na área, chamando atenção para a biocorrosão do aço AISI 1020 nas misturas de óleo diesel S10 B6 e S10 B30 com água do mar, em sistemas estáticos.

1. 1 OBJETIVOS

1. 1. 2 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo estudar o processo de biocorrosão do aço carbono AISI 1020 expostos em biorreatores contendo fluidos isolados de diesel, biodiesel e água do mar, e em misturas de diesel/biodiesel/água do mar, com diferentes percentuais de água, sob condições estáticas.

1. 1. 2. 1 Objetivos específicos:

- Avaliar as propriedades físico-químicas dos fluidos investigados, antes e após realização dos ensaios de biocorrosão;
- Quantificar a microbiota planctônica dos fluidos investigados, para os grupos de interesse: bactérias heterotróficas aeróbias e anaeróbias (BHA e BHAn), bactérias precipitantes do ferro (BPF) e bactérias redutoras de sulfato (BRS);
- Avaliar a influência do percentual de biodiesel no processo de biocorrosão, através de estudo comparativo entre o diesel S10 B6 e S10 B30;
- Investigar a influência do teor percentual de água do mar no processo de biocorrosão do aço AISI 1020, quando exposto a misturas de diesel S10 B30 e teores de água do mar de 10, 40 e 90%;
- Analisar o processo de formação de biofilme nas superfícies dos sistemas estudados, por meio da quantificação dos micro-organismos sésseis;
- Avaliar a morfologia do biofilme formado na superfície do aço carbono do sistema B30 + 10%AM, por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Determinar as taxas de corrosão do aço AISI 1020 e avaliar o perfil da taxa de corrosão do aço ao longo de 35 dias, para os diferentes meios investigados;
- Caracterizar as superfícies metálicas, antes e após exposição aos meios corrosivos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS).

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

A estrutura do trabalho foi desenvolvida em seis capítulos:

Inicialmente, o primeiro capítulo abordou a ideia central, seguida dos objetivos, da importância que motivou o desenvolvimento do presente trabalho.

O segundo capítulo refere-se à revisão bibliográfica de acordo com o tema em estudo, onde são feitas abordagens sobre o óleo diesel, diesel S10, biodiesel, água do mar, forma de contaminação dos combustíveis, aço carbono AISI 1020 e são citados conceitos relativos à corrosão e biocorrosão inerentes ao processo. Além de ressaltar a técnica de perda de massa utilizada para monitoramento dos processos de corrosão e biocorrosão nas superfícies metálicas.

O terceiro capítulo é composto pela metodologia, que descreve: os materiais utilizados durante a pesquisa; a composição e formato dos corpos de prova; o estudo dos fluidos; a montagem dos dez sistemas utilizados para os ensaios de imersão, os quais foram denominados de biorreatores; os procedimentos de quantificação dos micro-organismos e das análises físico-químicas da água do mar, óleos S10 B6 e S10 B30; a perda de massa e os ensaios de MEV e EDS.

O quarto capítulo abrangeu os resultados e discussão, em que são apresentadas as respostas correspondentes às caracterizações e análises microbiológicas, verificando se ocorreu degradação dos corpos de prova expostos as misturas de combustíveis S10 B6 e S10 B30 em água do mar; e quanto o aumento do teor de água do mar influenciou nos processos de corrosão e biocorrosão das superfícies metálicas do aço carbono AISI 1020, através do monitoramento dos ensaios gravimétricos para obtenção da taxa de corrosão, do perfil da taxa de corrosão ao longo de 35 dias, das imagens de MEV e seus respectivos EDS.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões dos trabalhos, de acordo com os resultados e discussão apresentados.

No sexto capítulo são expostas sugestões para continuidade de trabalhos futuros, abrangendo temas relacionados ao presente estudo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A fundamentação teórica necessária para o embasamento deste trabalho está descrita neste capítulo, ao abordar aspectos quanto ao óleo diesel, óleo diesel S10, biodiesel, água do mar, forma de contaminação dos combustíveis, aço carbono AISI 1020, corrosão, biocorrosão, e à técnica de perda de massa utilizada para avaliação do processo corrosivo do aço carbono em estudo.

2.1 FLUIDOS UTILIZADOS NO ESTUDO

2.1.1 Óleo diesel

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, aromáticos, naftênicos, cujas cadeias carbônicas variam de C_8 - C_{16} . Contém também em sua composição, porém em baixas concentrações, compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais pesados e diferentes aditivos (GAYLARDE *et al.*, 1999; MONTEIRO, 2009; ANP, 2017). A sua obtenção é feita por destilação direta do petróleo a temperaturas na faixa de 100-400°C (VIEIRA *et al.*, 2009).

O diesel, em suas diversas denominações, é o principal combustível comercializado no mercado brasileiro. É utilizado no transporte de cargas e de passageiros, em embarcações, na indústria, na geração de energia, nas máquinas para construção civil, nas máquinas agrícolas e locomotivas (PETROBRAS, 2017).

De acordo com ANP o abastecimento nacional de óleo diesel é feito principalmente pelo óleo diesel que é produzido pela Petrobras. No ano de 2016 a produção de óleo diesel nacional foi de 54.279 bilhões de litros, o que correspondeu a 88% do que foi consumido pelo o mercado nacional (ANP, 2017).

O óleo diesel S10 é produzido nas refinarias a partir da composição de mistura de diversas correntes como: querosene, gasóleos, nafta pesada e diesel leve e pesado, que surgem provenientes das diversas etapas do processo de refino (ANP; 2017). As frações são incorporadas de acordo com a demanda global de derivados de petróleo e pelo mercado consumidor (PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2017). Para obter um baixo teor de enxofre de até 10 ppm, durante o processo de refino do óleo diesel S10, é necessário que estas

correntes passem por um processo de hidrotratamento, para remoção dos heteroátomos de enxofre presentes nas correntes de carga, transformando-os em gás sulfídrico (H_2S) pelo tratamento com hidrogênio a alta pressão e na presença de catalisadores específicos (DE LUCENA *et al.*, 2016; PETROBRAS, 2017).

O óleo diesel pode ser classificado, de acordo com sua aplicação (marítimo e rodoviário) (ANP; 2017; PETROBRAS, 2017). Para fins marítimos são comercializados dois tipos de óleo diesel pela Petrobras: o óleo diesel verana e óleo diesel marítimo.

Óleo diesel verana: Considerado como sendo o combustível premium do mercado náutico, possui uma fórmula diferenciada e otimizada para embarcações de lazer, pois possui o maior número de cetanos e o menor teor de enxofre do segmento (PETROBRAS, 2017).

Óleo diesel marítimo: Produzido para atender às especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), próprias para o mercado brasileiro, com diferentes equivalências para os demais países (PETROBRAS, 2017).

A resolução ANP nº 65 de 12 de dezembro de 2011 especifica o óleo diesel de uso rodoviário classificando-os em:

Óleo diesel tipo A - é o óleo diesel utilizado em motores do ciclo a diesel (ônibus, caminhões, carretas, veículos utilitários e instalações de pequeno porte) de uso rodoviário sem adição de biodiesel.

Óleo diesel tipo B - é o **óleo diesel A** adicionado de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

Nos postos de distribuição da rede Petrobras são comercializados para fins automotivos apenas três tipos de óleo diesel: o óleo diesel podium S10; óleo diesel Petrobras Grid; óleo diesel S10 (PETROBRAS, 2017).

Óleo diesel podium S10: Formado por correntes de petróleos especiais contendo aditivos exclusivos, que mantêm limpo o sistema de injeção e reduz a formação de espuma. Apresenta teor máximo de enxofre de 10 ppm (partes por milhão), o que contribui para a redução de emissão de gases poluentes. O produto atende às novas tecnologias de motores a diesel, fabricados a partir de 2012. É o único com duplo sistema de filtragem nos postos de serviço, ele remove as partículas sólidas e a água na hora do abastecimento (PETROBRAS, 2017; PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2017).

Óleo diesel Petrobras Grid: Contém aditivos especiais (detergente/dispersante, anti-corrosivo, anti-espumante e desemulsificante) que reduz a formação de depósitos no sistema

de injeção, espuma durante o abastecimento e evita a corrosão das partes metálicas do motor, aumentando a vida útil do equipamento (PETROBRAS, 2017).

Óleo diesel S10: Contém o equivalente a um teor máximo de enxofre de 10 ppm é adequado para as novas tecnologias de controle de emissões dos novos motores a diesel fabricados a partir de 2012 (FRAZÃO, 2016; PETROBRAS, 2017).

O óleo diesel brasileiro (BX) é uma mistura complexa de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, contendo uma mistura complexa de ésteres de origem vegetal e animal, que tem recebido atenção em relação às condições de estocagem devido à possibilidade de deterioração (BENTO, 2011; XUE *et al.*, 2011; ABNT NBR 15512, 2014; ANP, 2017).

2.1.1.1 Características do óleo diesel

O óleo diesel é um produto inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte característico (FRAZÃO, 2015).

Em função da sua aplicação em motores de veículos, o óleo diesel apresenta características e cuidados diferenciados. Estes são controlados para que os veículos possam desenvolver um desempenho adequado, com o nível de emissões de partículas de acordo com as normas estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Em 1986 o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) (FARAH, 2013; ANP, 2014). Através deste foram fixados os limites máximos de emissões de gases e material particulados para atmosfera. Devido a este fato foram criadas novas exigências tecnológicas para veículos automotores nacionais e importados (CARVALHO *et al.*, 2014; PETROBRAS, 2017). A seguir são listadas as principais propriedades segundo a Petrobras (2017). Todos os limites especificados são valores absolutos de acordo com as Resoluções da ANP Nº 50, de 23.12.2013 e ANP Nº 30, de 23.06.2016., e as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), da ASTM International (*American Society of Testing and Materials*), do Comitê Europeu de Normalização - *Comité Européen of Normalisation* (CEN) ou *International Organization for Standardization* (ISO).

- **Viscosidade (mm²/s):** Medida da resistência gerada pelo óleo diesel ao escoamento (PETROBRAS, 2017). De acordo com ANP a viscosidade ideal para o óleo diesel S10 a 40 °C é de 2 a 4 mm²/s (ANP, 2014).

- **Ponto de fulgor (°C):** Menor temperatura na qual o produto pode começar a formar quantidades de vapores que se inflamam na presença de uma chama (PETROBRAS, 2017). A especificação mínima do ponto de fulgor para o óleo diesel é de 38 °C (CNT, 2012; ANP, 2014).
- **Corrosividade ao cobre (kPa a °C):** O óleo diesel, biodiesel e suas misturas com o diesel possuem uma pressão de vapor menor do que 124 kPa a 37,8 °C, sendo possível determinar a corrosividade ao cobre (PETROBRAS, 2017). De acordo com Krause (2008); Lôbo; Ferreira; Cruz (2009), a corrosividade ao cobre é um parâmetro utilizado para determinar o potencial do combustível, em termos de corrosão, quando este entra em contato com o metal. O combustível ao ser estocado em tanques de armazenamento ou utilizado em motores pode causar corrosão nos objetos metálicos, devido à presença de compostos de enxofre ou de ácidos livres.
- **Aspecto e cor (Límpido e isento de impurezas):** Identificação visual de impurezas, como: presença de água, materiais em suspensão, sedimentos de resíduos e turvação (FRAZÃO, 2015). De acordo com Lôbo; Ferreira; Cruz (2009), o aspecto visual de um combustível pode fornecer as características moleculares e o processo de degradação do óleo durante o período de armazenamento. Os contaminantes presentes nos combustíveis podem reduzir a vida útil dos filtros, equipamentos e motores dos veículos (CNT, 2012).
- **Cor ASTM (máximo 3):** Usualmente incolor a amarelada ou alterada para marrom e alaranjada devido à adição de 8% do biodiesel a partir de março 2017 (ANP, 2017). A alteração da cor do combustível pode fornecer informações sobre problemas no processo de produção, contaminação ou degradação (CNT, 2012). A análise é realizada através de um calorímetro e a inspeção é visual. O resultado é lido como claro e límpido. A determinação da cor e da aparência de um combustível baseia-se no teor de água livre, água solúvel, presença de névoa ou gotas, material em suspensão, partículas sólidas, presença de poeira, subprodutos de corrosão, instabilidade do combustível ou presença de componentes deteriorados, que confirmam a turvação e as variações nos valores obtidos da análise de cor ASTM (FRAZÃO, 2015; PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2017).

- **Número de cetano (NC):** Calculado através das correlações baseadas em propriedades físicas do combustível (KNOTHE *et al.*, 2006; FRAZÃO, 2015). Para os motores a diesel em geral, o número de cetano na faixa considerada ótima variam entre 40 a 60, pois valores inferiores a esta faixa, podem causar problemas como fumaça na descarga, aumento de consumo, perda de potência e auto ruído no motor (ANP, 2014). De acordo com a PETROBRAS não se verifica ganhos significativos no desempenho do motor a diesel com o índice de cetanos acima da faixa (PETROBRAS, 2017).
- **Qualidade de ignição (IC):** Medida através do número de cetano (NC) ou calculado pelo índice de cetano (IC) (PETROBRAS, 2017). De acordo com Knothe *et al.*, (2006) a qualidade de ignição do óleo diesel é um indicativo adimensional, que pode ser medido através do número de cetano (NC) ou pelo índice de cetano (IC).
- **Massa específica ou densidade relativa (kg/m^3):** Indicado pela quantidade de massa por unidade de volume do combustível à temperatura de referência de 20 °C (SOUSA, 2015). A variação na densidade relativa pode levar a uma significativa variação da massa do combustível injetado no motor de combustão, dificultando a obtenção balanceada da relação de ar/combustível (CNT, 2012). De acordo com Krause (2008); Lôbo; Ferreira; Cruz (2009) a massa específica de um combustível é a medida do grau de concentração da massa de ar em um determinado volume do combustível, podendo ser alterada pela presença de impurezas, a quantidade de ligações insaturadas da molécula e o tamanho da cadeia carbônica.
- **Destilação atmosférica (°C):** A curva de destilação do óleo diesel pode ser influenciada pelas propriedades físico-químicas como: pressão de vapor, viscosidade e temperatura de aquecimento, sendo esta relacionada ao desempenho e segurança da qualidade do combustível (FRAZÃO, 2015; PETROBRAS, 2017). De acordo com Knothe *et al.*, (2006) a destilação atmosférica não deve ser aplicada ao biodiesel puro, pois os ésteres alquílicos não apresentam pontos de ebulição correspondentes e representativos na curva de destilação. No processo ocorre a separação e recuperação dos compostos a cada 10 mL de volume do combustível destilado (óleo diesel, biodiesel ou misturas entre ambos), os volumes recuperados/minutos durante a destilação são de 10%v, 50%v e 95%v (ANP, 2014).

2.1.2 Diesel S10

O diesel S10 foi desenvolvido pela PETROBRAS para atender aos requisitos mais rigorosos da nova geração de motores diesel que foram projetados para emitirem menores teores de material particulado, NO_x e SO_x do que os produzidos até dezembro de 2011 (PETROBRAS, 2017). Estima-se que, quando utilizado nos veículos novos, há uma redução das emissões de material particulado em até 80% e de óxidos de nitrogênio em até 98%, trazendo uma série de vantagens para o meio ambiente e para o veículo (PERES, 2011; PETROBRAS, 2017).

A circulação e regulamentação no mercado nacional do óleo diesel S10 encontra-se na resolução da ANP N° 65, de 09 de novembro de 2012 (ANP, 2017). Além do baixo teor de enxofre de 10 ppm, esse combustível tem alto número de cetano (48 no mínimo); uma faixa estreita de variação de massa específica (820 a 850 kg/m³) e uma curva de destilação com 96% evaporados na temperatura de 376 °C. Essas propriedades também conferem benefícios na combustão e na partida a frio dos motores. O diesel S10 da PETROBRAS é o único que atende aos mais rígidos padrões de qualidade e às mais recentes tecnologias de motores e controle de emissões (PETROBRAS, 2017).

No processo de destilação do diesel rodoviário ou automotivo S10, há um controle rigoroso do teor de enxofre, da água e dos poliaromáticos, bem como das demais propriedades físico-químicas macroscópicas, que visam um melhor funcionamento dos motores automotivos. No processo de combustão do óleo diesel, por sua vez, são emitidos para atmosfera os gases nitrogênio, oxigênio, vapor de água, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), outros hidrocarbonetos (HC) e em menor quantidade, materiais particulados, compostos orgânicos voláteis na forma de organossulfurados e organonitrogenados, óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO₂) que prejudicam à saúde humana e o meio ambiente (FERREIRA, 2011).

O Anexo A resume as principais características apresentadas pelo óleo diesel S10 especificadas pela resolução da Agência Nacional de Petróleo e Gás e Biocombustíveis - ANP N° 50, de 23.12.2013 - DOU 24.12.2013. Nele estão apresentados os limites permitidos e lista as principais normas usadas nas suas determinações, para todo o óleo diesel S10 comercializado em território brasileiro.

2.1.3 Biodiesel

O biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gordura de origem vegetal ou animal (VAUHKONEN *et al.*, 2008; KNOTHE, 2006; MENEGETTI *et al.*, 2013). Obtido através de biomassa, fonte renovável de energia, o biodiesel poderá ser o substituto total ou parcial dos combustíveis fósseis (FARIA; 2007; ANP, 2014). Como exemplo de biomassa utilizada como fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel, tem-se: amendoim, milho, soja, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, bagaço de mamona, semente de colza, semente de maracujá, semente de pinhão manso, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas. Recentemente tem sido investigado também o óleo proveniente de algas e fungos (TAPANES *et al.*, 2013; ROCHA, 2016). No Brasil a principal matéria-prima, o óleo de soja, que representa atualmente cerca de 80% da produção nacional (GLOBO, 2017; ANP, 2017).

Na sua composição contém oito diferentes ácidos graxos (C_{16} - C_{18}) e metil esterificados (C_{14} - C_{24}), incluindo oleato, palmitato, estearato, mirístico, laureato e linolenato cuja concentração de cada ácido graxo pode variar de acordo com a fonte de origem do biodiesel (MURUGESAN *et al.*, 2009; KOVÁCS *et al.*, 2015).

Sendo biodegradável e atóxico é considerado como uma boa alternativa ao combustível fóssil, por apresentar propriedades físicas semelhantes, possuir uma queima mais limpa com ciclo de vida das emissões de carbono significativamente menor (LEUNG *et al.*, 2005; DEMIRBAS, 2008; LIANG; JIANG, 2013).

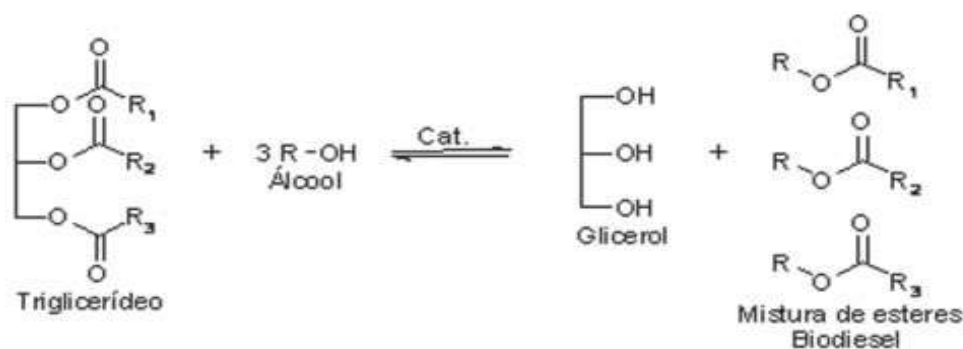
O biodiesel possui como principais características físico-químicas:

1. Alto ponto de ignição, considerado não inflamável (MA; HANNA, 1999; VON WEDEL; POINT RICHMOND, 1999);
2. Menor teor de enxofre proveniente da contaminação com neutralização com o ácido sulfúrico (H_2SO_4); e menos tóxico comparado ao óleo diesel fóssil (MOSER, 2011; VON WEDEL; POINT RICHMOND, 1999);
3. É livre de compostos aromáticos e metais (SHARMA; SINGH, 2009; STRONG *et al.*, 2004; VON WEDEL; POINT RICHMOND, 1999; FERRARI *et al.*, 2005);
4. Apresenta um alto teor de cetanos e possui ponto de fulgor e viscosidade maiores do que o diesel convencional (VIEIRA *et al.*, 2010; POMPELLI *et al.*, 2011).

De acordo com Delgrossi (2014), durante o processo de transesterificação da obtenção do biodiesel, ocorre uma transformação dos triglicerídeos presentes no óleo em moléculas menores de ésteres de ácido graxo (biodiesel) a partir de um agente transesterificante (álcool primário) e em presença de um catalisador básico de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) ou um catalisador ácido como o ácido clorídrico (HCl).

A Figura 1 mostra um esquema de transesterificação, onde R₁, R₂, R₃ = Cadeia Carbônica do ácido graxo; R = Grupo alquil do álcool, proposto por Racaczski *et al.*, (2006).

Figura 1 - Esquema de transesterificação proposto por Racaczski *et al.*, 2006.



Fonte: Adaptado de TAPANES, 2013.

No cenário de combustíveis mundial, o biodiesel surgiu como uma alternativa dentro da visão econômica e ambiental. Para o meio ambiente, o mesmo é capaz de produzir durante o seu processo de combustão uma redução de até 78% da emissão de gases como o dióxido de carbono (CO₂), que é um dos grandes responsáveis pelo efeito estufa (AMBROSIN; KURI, 2009; XIA *et al.*, 2011; XUE *et al.*, 2011; PERES *et al.*, 2011).

No Brasil, atualmente existem 50 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 21.581,81 m³/dia. Há ainda 3 novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e 1 planta de biodiesel autorizada para aumento da capacidade de produção. Com a finalização das obras e posterior autorização para operação, a capacidade total de produção de biodiesel autorizada poderá ser aumentada em 2.290 m³/dia, que vai representar um acréscimo de 10,61% sobre a capacidade de produção instalada em 2016 (ANP, 2017).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é a responsável pela produção, uso e controle de qualidade de biocombustíveis e estabelece portarias e resoluções a fim de monitorar o uso de combustíveis no país. A resolução ANP nº 14, de 11/05/2012 estabelece normas e especificações para que o combustível possa ser utilizado de forma segura pelo consumidor final. Os parâmetros estabelecidos e seus limites apresentam-se no Anexo B.

Uma vez estabelecidos os parâmetros (Anexo B) conforme as metodologias propostas, o biodiesel apresenta as propriedades ideais para uso em motores a diesel. Entretanto, as propriedades do biodiesel podem se alterar por algum destes fatores:

- (a) oxidação ou auto-oxidação pelo contato com o oxigênio presente no ar;
- (b) decomposição térmica devido ao superaquecimento;
- (c) hidrólise devido ao contato com água ou umidade em excesso;
- (d) ação microbiológica (PULLEN; SAEED, 2012).

Várias medidas devem ser adotadas para garantir que a estocagem do combustível seja segura, incluindo a temperatura, compatibilidade dos materiais, estabilidade oxidativa e o controle da quantidade de água no combustível para evitar a contaminação microbiológica (LEUNG *et al.*, 2010; KOVÁCS *et al.*, 2015).

De acordo com Bücker (2011) a ausência de moléculas aromáticas, disponibilidade de pontes de éster de alta energia e as propriedades higroscópicas, são algumas características que tornam o biodiesel mais biodegradável do que óleo diesel. Em suas pesquisas sobre a degradação de biodiesel em diferentes condições de armazenamento Zhang *et al.*, 1998; Leung *et al.*, 2005; Demello *et al.*, 2007 constataram que o biodiesel pode biodegradar até 98% após 21 dias de estocagem em tanques de armazenamento.

Atualmente, os biocombustíveis são utilizados em várias partes do mundo. Há alguns anos, em países como a Argentina, Estados Unidos, Malásia, Alemanha, França, Canadá, Austrália e a Itália, seu uso é obrigatório (CNT, 2011). Entre os principais consumidores mundiais de biodiesel temos: a Alemanha com cerca de 2,5 milhões de veículos que rodam com biodiesel B100 de canola e o óleo diesel aditivado; a Itália com 17 produtores, comercializam as misturas B5 e B25 de canola e girassol; a França possuindo mais da metade das frotas usando óleo diesel B30 de canola ou girassol; os Estados Unidos produzindo o biodiesel B100 de soja e óleo residual de fritura, sendo o B20 o mais comercializado em frotas de ônibus urbano, serviços postais e órgãos do governo (CNT, 2011). O Brasil é o quarto maior consumidor de combustíveis automotivos do mundo, sendo

que 9,8% da frota nacional (de 42,6 milhões de veículos) utiliza óleo diesel S10 B8, a maior parte formada por caminhões e ônibus, mas também há picapes e utilitários-esportivos (ESTADÃO, 2017; ANP, 2017).

Estudos realizados pela Agência Ambiental “United States Environmental Protection Agency” e pelo “California Air Resources Board” mostram que, em comparação ao diesel fóssil, o B20 reduz significativamente as seguintes emissões: 11% de CO, 12% de CO₂, 13% de poliaromáticos, 50% de poliaromáticos nitrogenados, 10% de hidrocarbonetos promotores de ozônio, uma variação estatística de -2 a +2% de NO_x e 12% de material particulado (UBRABIO, 2012).

De acordo com Peres (2011) o estudo do efeito sobre as emissões de gases através da variação do percentual de biodiesel para diesel a partir de 0 a 50%, (em volume em motor vazio), demonstrou que os efeitos globais pelo aumento das misturas BX traz uma redução nas emissões de CO e CO₂ e um aumento nas de óxidos de nitrogênio.

Atualmente, no Brasil a mistura do B8 passou a ser de uso obrigatório em todo o país desde de março de 2017. Dentre os caminhos apontados para o aumento do biodiesel na mistura com o diesel, de acordo com o comunicado do IPEA N° 137, 2012 está o uso obrigatório em todo o país da mistura B20, condicionado a ganhos sociais, autonomia econômica privada e diesel no padrão Europa até 2025.

2.1.4 Água do Mar

A corrosão provocada pela ação da água do mar pode ser encontrada na indústria petrolífera, tanto na fase de extração, injeção durante a recuperação secundária dos reservatórios, como nas fases de distribuição e armazenamento (LIENGEN *et al*, 2014; ALBUQUERQUE; ANDRADE; NEVES, 2014). O Brasil, realiza atividades de exploração e produção de petróleo em águas ultra profundas na bacia de Campos, ambiente marinho altamente corrosivo (GOMES, 2014; ANP, 2017). A água produzida ou água de produção está presente nos reservatórios de óleo e gás natural e é trazida à superfície junto com o petróleo, formada por uma mistura da água de formação do poço produtor, mais águas dos processos produtivos, incluindo água de condensação, água de dessalinização e água de injeção e extração (água do mar) (GOMES, 2014; ANP, 2017; PETROBRAS, 2017).

A água do mar é um eletrólito complexo que interfere no processo corrosivo estimulando a corrosão pelo fornecimento de alguns nutrientes necessários ao

desenvolvimento dos micro-organismos. Entre eles podem ser citados: cloretos, sulfatos, carbonatos (ALBUQUERQUE; ANDRADE; NEVES, 2014).

Os materiais metálicos em contato com a água do mar tendem a sofrer corrosão dependendo de várias substâncias que podem estar contaminando a mesma (CATTERALL; MAS; KREYSA, 2006; SILVA, 2011; GENTIL, 2011). Entre os mais frequentes contaminantes têm-se:

1. Gases dissolvidos: oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono, cloro, amônia, dióxido de enxofre, trióxido de enxofre e gás sulfídrico;
2. Sais dissolvidos: cloretos de ferro e de magnésio, carbonato de sódio, bicarbonatos de cálcio, de magnésio e de ferro;
3. Matéria orgânica de origem animal ou vegetal: bactérias, limos, algas e sólidos suspensos.

Essas impurezas podem acelerar ou retardar a velocidade do processo corrosivo (SOUZA, 2007; SILVA, 2011; GENTIL, 2011). Devem ser considerados também pH, temperatura, velocidade e a ação mecânica (MELO, 2011).

A ação corrosiva da água do mar pode ser determinada inicialmente por sua salinidade. Essa salinidade é praticamente constante em oceanos, mas pode variar em mares. A Tabela 1 mostra as diversas salinidades em oceanos e mares.

Tabela 1 - Salinidades em oceanos e mares.

<i>Mar/Oceano</i>	<i>Salinidade (%)</i>
Oceano Atlântico	3,54
Oceano Pacífico	3,49
Oceano Índico	3,50
Mar Mediterrâneo	3,7-3,9
Mar Vermelho	> 4,1
Mar Báltico (Golfo da Finlândia)	0,2-0,5
Mar Cáspio	1,0-1,5
Mar Cáspio (Golfo de Karabaguz)	16,4

Fonte: GENTIL, 2011.

A natureza química da água do mar e suas características biológicas servem para explicar por que as observações feitas em ensaios de laboratório com água do mar artificial são diferentes dos ensaios feitos no mar. Na água do mar *in natura* os materiais ficam

submetidos a diferentes variáveis, como a presença de vários sais, temperaturas, presença de agentes poluentes, desenvolvimento do *biofouling* (presença de crescimento biológico), áreas de exposição diferentes (GENTIL, 2011; SILVA, 2011; LIENGEN *et al.*, 2014).

As formas de corrosão mais comuns ocasionada pela água do mar são a corrosão uniforme, por placa, por alvéolos ou por pite, associada a ação corrosiva que não se restringe à ação isolada de uma solução salina, pois certamente ocorre uma ação conjunta dos diferentes constituintes como solução de sais, matéria orgânica viva, *silt*, gases dissolvidos, matéria orgânica em decomposição, fatores metalúrgicos e falhas em películas protetoras (GENTIL, 2011; GROYSMAN, 2014; LIENGEN *et al.*, 2014). A corrosão por frestas também se apresenta em instalações submersas em águas do mar, e sua causa mais frequente é ocasionada pela presença de *biofouling* constituído, por exemplo, de incrustações, conchas, proliferação de algas, limos, e moluscos e por detalhes construtivos (junções de peças metálicas por parafusos ou rebites), bem como pelo contato entre material metálico e não metálico (LIENGEN *et al.*, 2014).

O cloreto de sódio (NaCl) na água do mar favorece o processo de corrosão, por ser um eletrólito forte, aumentando a corrosividade deste ambiente. Outros sais como bicarbonato de cálcio ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) e sulfato de magnésio (MgSO_4) podem atuar como inibidores de corrosão ao reagirem com íons hidroxilas (OH^-) no cátodo formando produtos insolúveis de carbonato de cálcio (CaCO_3) e hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) que se depositam sobre o metal protegendo-o (SOUZA, 2013).

O oxigênio é um forte agente corrosivo ao aço-carbono por participar da reação eletroquímica atuando como um despolarizante de reação, inibindo o processo de polarização por ativação ou concentração e promovendo em consequência, o aumento da velocidade de corrosão (MEDABER, 2009). Essa ação corrosiva é proporcional à concentração de oxigênio na água, sendo influenciados pela temperatura e pressão. Entretanto, há situações em que o oxigênio é essencial para formar películas passivadoras nos metais, como é o caso do alumínio e suas ligas, bem como os aços inoxidáveis que apresentam películas protetivas de camadas de óxidos de alumínio (Al_2O_3), óxidos de titânio (TiO_2) ou óxidos de cromo (Cr_2O_3), que passivam esses materiais, protegendo-os (SOUZA, 2007; GENTIL, 2011).

O dióxido de carbono (CO_2), gás sulfídrico (H_2S), cloro gasoso (Cl_2) ao serem solubilizados na água do mar podem formar o ácido carbônico (H_2CO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl), respectivamente, que desta forma, influenciam no aumento da ação agressiva da água do mar por apresentarem baixo valor de pH. A amônia

em contato com a água do mar pode formar o hidróxido de amônio que tem pH alcalino, podendo corroer materiais de cobre (SOUZA, 2013; LIENGEN *et al.*, 2014).

Os sólidos suspensos na água na forma de areia, matéria orgânica, produtos de corrosão, algas e lamas coloidais podem ter origens diversas, tais como: poluentes atmosféricos, pós de óxidos (alumínio e cálcio), além de matéria orgânica. Estes compostos depositam-se em tubulações afetando seu desempenho causando a corrosão por aeração diferencial em regiões onde possa ocorrer sedimentação ou depósito (LIENGEN *et al.*, 2014).

A causa principal da contaminação microbiana em combustíveis é a presença de água no meio. A água do mar pode ser inserida nos óleos combustíveis durante o transporte marítimo ou operações em ambientes “offshore” (atmosfera sujeita a névoa salina, região de variação de maré ou imersão total em água do mar) em condições estáticas ou dinâmicas (movimento dos fluidos dentro dos dutos e utilitários) através da: condensação da umidade do ar contido no interior dos tanques; decantação da água dissolvida no combustível; pelo local de abastecimento; pela válvula de alívio de gases (bocal de “respiração”) ou penetração de água em acidentes com vazamentos de óleos combustíveis nos ambientes marinhos e costeiros (RODRIGUES *et al.*, 2013; LIENGEN *et al.*, 2014; GROYSMAN, 2014; PETROBRAS, 2017).

2.2 FORMAS DE CONTAMINAÇÕES DOS COMBUSTÍVEIS

2.2.1 Contaminações dos Combustíveis Durante o Armazenamento

Diversos fatores com características e origem específicas influenciam a contaminação microbiana dos combustíveis armazenados (FARIAS, *et al.*, 2016).

No Brasil, os problemas de armazenamento de combustível fóssil são particularmente mais graves para o óleo diesel, pois frequentemente este apresenta uma biomassa (formação de sedimentos biológicos e borra) na interface da mistura Diesel/Água, dentre os micro-organismos encontrados nessa biomassa, estão presentes os fungos filamentosos, leveduras e bactérias (GAYLARDE *et al.*, 1999; VIDELA, 1981; ABNT NBR 15512, 2014; FARIAS *et al.*, 2016)).

De acordo com Meira *et al.*, (2011) o óleo diesel pode sofrer adulterações ilegais durante a sua comercialização, por diversas substâncias, tais como: álcool, querosene,

solventes, água e adição de óleos vegetais não transesterificados, com os quais possui uma boa miscibilidade.

Segundo as especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) do óleo diesel S10, o combustível diesel pode absorver até 200 ppm (limite máximo) de água dissolvida e esta água pode afetar a estabilidade do combustível, uma vez que a água livre está associada aos efeitos da corrosão e ao aparecimento de micro-organismos (ANP, 2017).

A corrosão ocasionada pelos combustíveis derivados de petróleo pode estar associada a contaminações microbiológicas e à presença de água, e têm sido observados em tanques de óleo diesel, gasolina e querosene para aviões à jato. Nos combustíveis completamente livres de água, não se observa a presença de micro-organismo, ou se estiverem presentes, não são ativos nesse meio. Mesmo com todas as precauções, a água pode penetrar no combustível e se acumular nas regiões de difícil drenagem (GENTIL, 2011; ABNT NBR 15512, 2014; EPA, 2016; ANP, 2017).

Os principais grupos de bactérias envolvidas na corrosão do diesel armazenado no tanque são as bactérias anaeróbias e as redutoras de sulfato (BRS), embora as bactérias aeróbias, fungos e algas possam também participar no processo (SILVA *et al.*, 2015). No processo de degradação do óleo diesel por ação microbiana, pode ser gerado um material com aspecto de lama conhecido como borra e também ácidos orgânicos, álcoois e éteres. Estes produtos químicos fazem com que o combustível apresente um cheiro forte e azedo, e a mistura nessa condição é de difícil separação nos filtros fazendo com que acelere a sua saturação, e desse modo, o diesel contaminado chega ao sistema de bomba de injeção, danificando-a por corrosão (HANSEN *et al.*, 1981; FARIAS *et al.*, 2016).

Os problemas de contaminação dos tanques de armazenamento no solo ocorrem em geral devido as dificuldades de drenagem do mesmo. No Brasil, muitos postos de gasolina preferem os tanques aéreos aos de solo, para reduzir o problema da contaminação microbiana. Porém, existem outros perigos associados, tais como o aumento do risco de danos físicos e fogo (HARTMANN *et al.*, 1988; BENTO; GAYLARDE, 2001; BENTO *et al.*, 2005). Estudos em depósitos de ônibus mostraram que muitos técnicos não entendem a importância de drenar água de fundos de tanque de armazenamentos regularmente ficando na maioria dos sistemas de armazenamentos uma contaminação microbiológica (BENTO; GAYLARDE, 2001).

São de fundamental importância as pesquisas que visam estudar a contaminação microbiana dos hidrocarbonetos armazenados, uma vez que podem levar ao bloqueio de

duto e filtros, baixando a qualidade do combustível e ocasionando a corrosão dos tanques de armazenamentos (GAYLARDE *et al.*, 1999; RAUCH *et al.*, 2006).

Considerando as necessidades do mundo moderno em buscar por matrizes energéticas em sintonia com a sustentabilidade é possível visualizar o aumento da mistura diesel/biodiesel, levando em consideração as suas vantagens e utilidades para o meio ambiente, desta forma o gerenciamento de medidas de prevenção da biocorrosão se faz necessário, visto que a incorporação de água no biodiesel ocorre de forma de contínua e irreversível em combustíveis armazenados (EPA, 2016; PEREIRA, 2016; ABNT NBR 15512, 2014; PETROBRAS, 2017)

A água pode aparecer no óleo diesel no do tanque a partir do recebimento de um novo estoque de óleo diesel, seja na forma de água livre, dispersa, em emulsão, adulteração, manuseio inadequado ou contaminação acidental (ARAÚJO *et al.*, 2009; MANUAL TÉCNICO DA PETROBRAS, 2017).

Um dos danos mais comuns nestes casos é a perda de estanqueidade, ou seja, ocorre a pulverização do combustível em excesso e fora do tempo de injeção, o que pode provocar erosão dos pistões do motor e a perda de todo o conjunto (PETROBRAS, 2017). Quando o óleo diesel se apresenta turvo é porque contém gotas de água muito pequenas (VIDELA *et al.*, 1988). Elas não sedimentam e dão aspecto turvo ao combustível (VIDELA, 2003; RAJASEKAR *et al.*, 2007). Até uma contaminação muito pequena do óleo diesel com substância surfactante (sabões ou detergentes) tem o poder de fazer com que gotas de água muito pequenas fiquem dispersas no óleo, causando turvação no combustível. A água surge continuamente nos estoques de óleo diesel, noite e dia, a partir da condensação da umidade do ar que entra no tanque pelo bocal de “respiração” (MACHADO *et al.*, 2005; ARAÚJO *et al.*, 2009; MANUAL TÉCNICO DA PETROBRAS, 2015).

Outros fatores envolvidos na condensação de água do ar são as diferenças de temperatura e pressões parciais entre o meio ambiente externo ao tanque e esses mesmos parâmetros no interior do tanque. Mesmo o grau de secagem que o óleo diesel tenha alcançado na refinaria poderá mascarar parcialmente o efeito da condensação da umidade do ar, isto é, se o óleo diesel estiver muito seco ele absorverá total ou parcialmente a água originada da umidade do ar (EPA, 2016; PETROBRAS, 2017).

A umidade do ar induz a incorporação de água dissolvida e o estabelecimento de processos de degradação hidrolítica na massa de biodiesel armazenada, que contribui para a oxidação do biodiesel, trazendo sérias consequências para os consumidores, tais como: incorporação de água dissolvida, turvamento, liberação de radicais livres, acidificação,

formação de polímeros, precipitados e depósitos, contaminações abióticas e microbianas, ataques a materiais poliméricos, corrosão, entupimentos e vazamentos (HANSEN *et al.*, 1981; VIDELA *et al.*, 1988; CAVALCANTI, 2009).

O processo de higroscopicidade do biodiesel pode ocorrer durante o armazenamento, carregamento e transporte do biodiesel, que através de caminhões-tanque percorrem, normalmente, trechos longos e com muitas variações climáticas que pode contribuir com o aumento de umidade do ar e temperatura, promovendo a condensação e absorção de água. Ao contrário de alguns países europeus, o Brasil pratica a não segregação dos transportes de combustível, isto pode acarretar em outro problema que deve ser considerado, pois o fato de que um mesmo caminhão transportar diferentes combustíveis aumenta o risco de uma contaminação cruzada, (PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2017).

De acordo com Pasqualino (2006), 90-98% do biodiesel é mineralizado em 21-28 dias em condições aeróbias ou anaeróbias. Em seus estudos, Pasqualino (2006) mostrou que mais de 98% do biodiesel puro biodegradou após um período de 28 dias, em comparação aos percentuais de 50% e 56% para o diesel e a gasolina. Nas misturas de 5% e 20% de biodiesel o tempo foi reduzido de 28 para 22 e 16 dias, alcançando um percentual de biodegradação de 50% em temperatura ambiente. Ainda de acordo com Pasqualino (2006), o aumento do percentual de biodiesel nas misturas faz com que ocorra um aumento da biodegradação devido ao co-metabolismo, processo pelo qual os micro-organismos utilizam um segundo substrato, consumido rapidamente, como fonte de carbono ou energia para degradar os substratos mais complexos. As razões e condições que levam os micro-organismos a desempenhar este comportamento ainda não são conhecidas e são poucos estudadas.

Mitre *et al.* (2012) estudando o tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel, afirmaram que a biodegradabilidade são maiores para as misturas contendo teores acima de 50% de biodiesel, alcançando 60% e 80% para B50 e B75, respectivamente.

Ramos *et al.* (2010) ao analisar a influência da mistura (biodiesel/diesel) sobre comunidades microbianas em derramamentos subsuperficiais constataram que a presença do biodiesel diminuiu a degradação dos hidrocarbonetos, aumentou a biomassa bacteriana e a alta demanda biológica de oxigênio favorecendo o aparecimento de zonas anaeróbias redutoras, que são associadas ao processo de sulfato redução e a presença das bactérias redutoras de sulfatos (BRS).

Aktas *et al.* (2010) estudando o metabolismo microbiano em sistema anaeróbio contendo mistura (biodiesel/diesel) e seu impacto sobre a corrosão metálica constataram que

os micro-organismos provenientes de ambientes marinhos foram capazes de biodegradar o biodiesel em um mês.

De acordo com Jain; Sharma (2010); Ramalho *et al.* (2011) o biodiesel apresentar como principal desvantagem em relação ao diesel fóssil a sua degradação por ações químicas, através de reações com o ar, água, luz, temperatura e a presença de metais, que reagem com as cadeias insaturadas, gerando álcoois, aldeídos, cetonas, sedimentos e gomas durante a estocagem. Já os micro-organismos se desenvolvem utilizando o éster como fonte de nutrição e oxigênio (SCHLEICHER *et al.*, 2009). A formação de sedimentos e biofilmes pode ocorrer até sete dias em misturas de B5 (diesel/5% de biodiesel) (CHAO *et al.*, 2010).

2.3 CORROSÃO

2.3.1. Definição

A corrosão, sendo um processo espontâneo, onde só é possível através do fornecimento contínuo de energia do meio ambiente, transforma constantemente os materiais metálicos de modo que a durabilidade e o desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. Este processo de destruição de um material ocorre devido a uma reação com o seu ambiente, geralmente, na presença de oxigênio e umidade, envolvendo duas reações eletroquímicas, oxidação e redução, onde a oxidação ocorre na região anódica e a redução ocorre na região catódica (LIENGEN *et al.*, 2014; EPA, 2016).

A deterioração causada pela interação físico-química entre o material metálico e o seu meio operacional leva a alterações prejudiciais indesejáveis, tais como: desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso.

2.3.2 Formas de corrosão

Segundo (Gentil 2011; Liengen *et al.*, 2014), a corrosão pode ser classificada quanto à morfologia em:

- Corrosão uniforme - é uma corrosão que se processa em toda extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura (GROYSMAN, 2014; EPA, 2016).
- Corrosão localizada por pite - esse tipo de corrosão se processa em pontos ou pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo *pites*, que são

cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro (LIENGEN *et al.*, 2014; EPA, 2016).

- Corrosão localizada alveolar - esse tipo de corrosão se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações em forma de alvéolos com fundo arredondado e profundidade menor que seu diâmetro (GENTIL 2011; LIENGEN *et al.*, 2014).
- Corrosão localizada por placa - esse tipo de corrosão se processa em regiões da superfície metálica, criando placas com escavações (GENTIL 2011; GROYSMAN, 2014).

Quanto à fenomenologia em:

- Corrosão galvânica - corrosão eletroquímica acelerada que ocorre quando dois materiais metálicos diferentes são eletricamente conectados, por contato direto ou por um condutor elétrico, e imersos em um eletrólito (MEDABER, 2009; GROYSMAN, 2014).
- Corrosão por aeração diferencial - tem-se a aeração diferencial quando um material metálico está imerso em regiões diferentemente aeradas, constituindo um tipo de heterogeneidade que conduz a formação de uma pilha de aeração diferencial: as áreas anódicas (regiões menos aeradas) e áreas catódicas (regiões mais aeradas) (LIENGEN *et al.*, 2014).
- Corrosão-erosão - a corrosão de um metal em contato com um fluido em movimento pode muitas vezes ser aumentada por efeitos dinâmicos. Esse tipo de corrosão implica ações erosivas e corrosivas do meio, devido ao movimento relativo existente entre esse e o material metálico (MEDABER, 2009; ROPITAL, 2010).
- Corrosão sob fadiga - quando um metal é submetido a solicitações mecânicas alternadas ou cíclicas pode ocorrer um tipo de fratura denominada fratura por fadiga (GENTIL, 2011).
- Corrosão sob tensão - tem-se a deterioração de materiais pela ação combinada de tensões residuais ou aplicadas e meios corrosivos. Ela difere da corrosão sob fadiga por ter solicitações estáticas (MEDABER, 2009; ROPITAL, 2010).
- Corrosão atmosférica - a ocorrência da corrosão atmosférica depende de diversos fatores, tais como: umidade relativa, substâncias poluentes (particulados e gases), temperatura, tempo de permanência do filme de eletrólito na superfície metálica e fatores climáticos (GENTIL, 2011; GROYSMAN, 2014).

- Fragilização pelo hidrogênio - o hidrogênio interage com a maioria dos metais por uma série de mecanismos, resultando em modificações das propriedades mecânicas que levam a fraturas frágeis e altamente danosas (ROPITAL, 2010; GENTIL, 2011).
- Corrosão microbiologicamente induzida (CMI) ou Biocorrosão – A biocorrosão é resultado de um processo eletroquímico onde os micro-organismos podem participar acelerando diversas reações (GROYSMAN, 2014).

2.3.3 Corrosão Associada ao Diesel

A deterioração do óleo diesel em tanques de armazenamentos pode ocorrer devido à presença de oxigênio, variação de temperatura, presença de micro-organismos e pH. O controle destes parâmetros é de fundamental importância para evitar a presença de ácidos, bases, sais e substâncias orgânicas que provocam a corrosão, corrosão microbiologicamente induzida (CMI), formação de gomas e depósitos (EPA, 2016; PETROBRAS, 2017).

Devido ao fato do diesel conter compostos de enxofre em sua composição, a corrosão pode ocorrer por ação dessas substâncias ou ela pode, por exemplo, estar associada à degradação microbiana do diesel, que ocasiona a diminuição do seu pH. Especialmente, os aços de baixo teor de carbono constituintes de tanques podem ser corroídos por diesel degradado por *Penicillium sp.*, *Candida sp.* e *Aspergillus sp.*, quando exposto durante um longo período de tempo (MONTEIRO, 2009).

Melo (2012) estudando a formação de biofilmes sobre a superfície metálica do aço carbono AISI 1020 em sistema dinâmico como fluidos circulantes de água do mar, água doce e água doce acrescida de diesel/biodiesel dos tipos B3 e B5 nas concentrações de 10%, 30%, 60% e 80% demonstrou que ocorreram variações das microbiotas dos sistemas dos estudados. Nos biofilmes foram quantificadas concentrações significativas de bactérias aeróbias, anaeróbias, ferrobactérias, *Pseudomonas aeruginosa* e bactérias redutoras sulfato (BRS), após 15 dias de exposição.

De acordo com Rajasekar *et al.* (2007) compostos orgânicos, provenientes da biodegradação do diesel, contribuem na formação de óxido férrico utilizados pelos micro-organismos durante a corrosão microbiologicamente induzida (CMI).

2.3.4 Biocorrosão

A Corrosão Microbiologicamente Induzida (CMI) também denominada Biocorrosão é resultado de um processo eletroquímico de corrosão, causado ou acelerado pela presença de micro-organismos e suas atividades metabólicas, quase exclusivamente ocasionado por bactérias, embora fungos e algas possam participar do processo (VIDELA, 2003; ALBUQUERQUE; ANDRADE; NEVES, 2014; GROYSMAN; 2014).

Problemas com biocorrosão são bastante difundidos em toda a infraestrutura energética e incluem oleodutos danificados, instalações de armazenamento, separadores, tanques de combustível, refinarias e componentes de distribuição. A biocorrosão é também uma das principais causas de interrupções na produção e de descartes de materiais perigosos no ambiente (VIDELA; HERRERA, 2005; LOPES *et al.*, 2006; LIU, 2015).

O processo de corrosão microbiológica no aço carbono em ambiente marinho envolve duas etapas principais. Durante a primeira etapa, aeróbia, a taxa de corrosão é controlada pela redução de oxigênio dissolvido. A espessura da camada de produto de corrosão aumenta e a taxa de corrosão é controlada pela difusão de oxigênio através dessa camada. O consumo de oxigênio pelos micro-organismos aeróbios leva à segunda etapa, anaeróbia. A superfície do aço e a parte interna da camada dos produtos de corrosão estão com ausência de oxigênio. Durante a fase anaeróbia, o processo de corrosão é basicamente influenciado microbiologicamente, e a sua taxa de corrosão é controlada pelo transporte de nutrientes através da camada de produto de corrosão. No decorrer do processo da CMI, ocorre a perda de massa do material metálico e a formação de biofilme (DUAN *et al.*, 2008; JAVED; STODDART; WADE, 2015).

2.4 BIOFILMES

O biofilme é formado por acúmulos de células microbianas na interface sólido/líquido, na qual se estabelece durante a sua formação um gradiente físico-químico (FLEMMING; WINGENDER, 2010). Comunidades sinérgicas são formadas dentro dos agregados polimicrobianos e através da interação célula-célula processos combinados podem ser conduzidos favorecendo a transferência horizontal de genes (WIMPENNY, 1996; STOODLEY; STOODLEY, 2002; FLEMMING; WINGENDER, 2010).

Na constituição dos biofilmes pode-se encontrar micro-organismos como bactérias, fungos, microalgas, vírus e protozoários, formando um microconsórcio (VIANA, 2009). Durante a formação de um biofilme as bactérias constituem o principal grupo, apresentando como principais características a de possuírem tamanho reduzido, elevada taxa de reprodução, grande capacidade de adaptação e a produção de diversas substâncias extracelulares (WINGENDER *et al.*, 2001; PEREIRA, 2001).

A estrutura da matriz do biofilme pode variar em função do tipo de células microbianas que estão presentes, da sua fisiologia, nutrientes e condições físicas do ambiente (SUTHERLAND, 2001). O biofilme é constituído por menos que 10% da massa seca total pelos micro-organismos e mais de 90% são formadas pela matriz celular. Esta matriz é composta na sua maioria por água - 95% a 97% (FLEMMING, 1993; SUTHERLAND, 2001). Os polímeros excretados pelos micro-organismos, micro e macromoléculas (ácidos graxos, lipídeos, proteínas, polissacarídeos e ácidos húmicos) que são adsorvidos na base do substrato se apresentam também como constituintes do biofilme. Funções importantes para a sobrevivência da microbiótica presente no biofilme são desempenhadas pela matriz polimérica extracelulares (MPE) contra ação de agentes físico-químicos como: proteção contra dessecação, biocidas oxidantes, alguns antibióticos e cátions metálicos, radiação ultravioleta e alguns protozoários (FLEMMING; WINGENDER, 2010; ALBUQUERQUE; ANDRADE; NEVES, 2014).

Em meios que apresentam uma carência de nutrientes as MPE podem servir como fonte de suprimento de energia para algumas células (SUTHERLAND, 2001; SHENG *et al.*, 2010).

Nas MPE podem ser apreendidos os íons multivalentes como Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{3+} por meio do grupo funcional presente nos carboidratos e proteínas promovendo em alguns casos, alterações no potencial padrão de redução na interface metal/biofilme (BEECH; SUNNER, 2004).

2.4.1 Formação de biofilmes

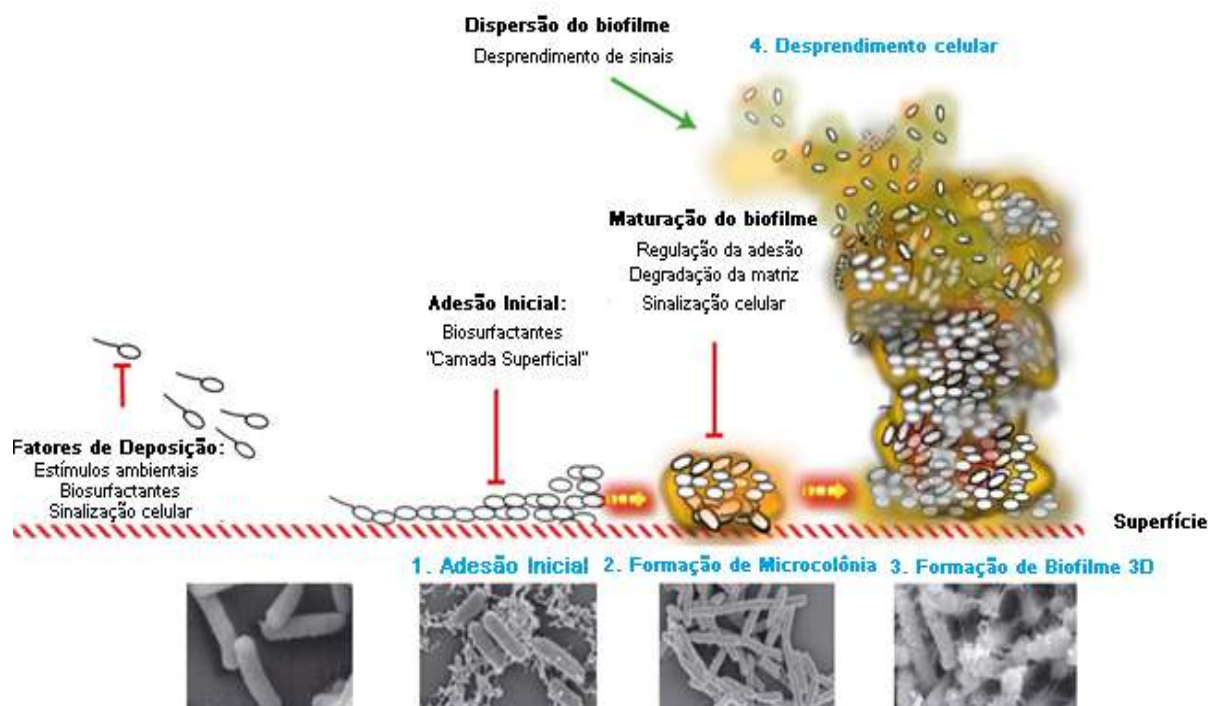
As matrizes poliméricas extracelulares dos biofilmes (MPE) são produzidas por bactérias, arqueas (Arqueobactérias - morfologicamente semelhantes às bactérias mas genética e bioquimicamente tão distintas, contempla um pequeno número de espécies procarióticas e unicelulares pertencentes ao domínio Archaea, geralmente microscópicas),

microalgas e micro-organismos eucarióticos como os fungos e usualmente compostas por exopolissacarídeos, proteínas, glicoproteínas, glicolípídeos, substâncias húmicas, DNA extracelular (e-DNA), além de outros (PRIESTER *et al.*, 2007; MANSFELD, 2007; FLEMMING *et al.*, 2007; FLEMMING; WINGENDER, 2010; MICROBEWIKI, 2017).

Esses biofilmes podem ocasionar corrosão, consequentemente desaceleração da produção industrial, perda da qualidade do produto, e vazamentos que prejudicam a imagem da companhia causando potenciais perigos ambientais (GONZALEZ, 2014).

Para entender a biocorrosão é fundamental compreender como os biofilmes se desenvolvem, os micro-organismos presentes, os problemas que eles podem causar e como podem ser controlados. A Figura 2 ilustra o processo de formação do biofilme e suas respectivas etapas.

Figura 2 - Etapas de formação do biofilme.



Fonte: Adaptado de RENDUELES *et al.*, 2012.

Rendueles *et al.* (2012) descrevem as seguintes etapas para a formação do biofilme:

1. No instante que um sistema entra em contato com água, um biofilme começa a se formar. As primeiras substâncias a se depositarem na superfície do material são moléculas orgânicas, exatamente na interface sólido/água. Estas moléculas formam uma camada de condicionamento que neutraliza a excessiva carga de superfície e energia livre de superfície, que poderia prevenir uma célula de bactéria de se aproximar o bastante para começar a agregar. Além disso, as moléculas orgânicas adsorvidas sempre servem como uma fonte de nutrientes para bactérias;
2. Algumas das bactérias planctônicas, de livre flutuação dentro de processo em equipamentos industriais, tais como trocadores de calor e tubulação, adsorverão na superfície do material. Algumas destas células permanecem por um tempo adsorvidas e, então, se desovem. A este fenômeno denomina-se adsorção reversível. Esta agregação inicial é baseada em atração eletrostática e forças físicas, sem qualquer agregação química. Algumas das células adsorvidas reversivelmente começam a fazer preparações para uma estadia prolongada, formando estruturas que podem aderir permanentemente à superfície. Estas células tornam-se irreversivelmente adsorvidas;
3. As bactérias consolidam-se quando, depois de aderidas, excretam uma matriz orgânica de polímeros extracelulares (MPE), dando coesão ao biofilme. Além de protegerem da ação de biocidas, estes polímeros agem como um sistema de troca iônica para alojar e concentrar nutrientes da água externa. Quando os nutrientes se acumulam, as células pioneiras começam a se reproduzir. Logo uma próspera colônia de bactérias é estabelecida;
4. A arquitetura final e tridimensional dos biofilmes é influenciada por diversos fatores como condições hidrodinâmicas, concentração de nutrientes, comunicação intercelular e capacidade de produção de materiais poliméricos extracelulares. Bactérias como *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* e *Pseudomonas aeruginosa* têm sido reportadas como sendo os micro-organismos responsáveis pela adsorção inicial e pela colonização pioneira no processo de formação dos biofilmes, contendo modelos extensivamente estudados (ALBUQUERQUE; ANDRADE; NEVES, 2014; LIENGEN *et al.*, 2014; GROYSMAN, 2014).

Noventa por cento da população microbiana no biofilme formado pode ser de micro-organismos sésseis, ou seja, que vivem aderidos a uma superfície (substrato). Já as planctônicas vivem de forma livre no meio (MEDABER, 2009). Nos ambientes aquáticos,

naturais ou industriais, o processo de adesão dos micro-organismos ao substrato ocorre de forma imediata após a imersão dos metais através de uma série complexa de eventos, não necessariamente uniforme no tempo ou espaço (CHARACKLIS; MARSHALL, 1990).

A formação e acúmulo de biofilmes podem ser influenciados por fatores hidrodinâmicos como a velocidade de circulação de fluidos nos dutos (De FRANÇA; CRAVO, 2000). A estrutura do biofilme pode ser determinada através dos fatores intrínsecos que se caracteriza pelo perfil genético das células microbianas e os fatores extrínsecos estão relacionados ao ambiente físico-químico, gradiente de difusão e transporte do soluto no meio (WIMPENNY, 2000).

2.5 MICRO-ORGANISMOS ENVOLVIDOS NA BIOCORROSÃO

Vários grupos de micro-organismos estão envolvidos nos processos de biocorrosão, formando comunidades sinérgicas onde realizam processos combinados, que individualmente não seriam possíveis (SILVA, 2011).

Os micro-organismos mais frequentes encontrados no biofilme são as bactérias heterotróficas aeróbias (BHA) (dentre elas *Pseudomonas aeruginosa*), bactérias precipitantes do ferro (BPF), bactérias heterotróficas anaeróbias (BHAn), bactérias oxidantes do enxofre (BOS) e, principalmente, as bactérias redutoras de sulfato (BRS) (BORENSTEIN, 1996; BETHENCOURT *et al.*, 2006; JAVAHERDASHTI, 2008; LIENGEN *et al.*, 2014).

2.5.1 Bactérias Oxidantes do Enxofre - BOS

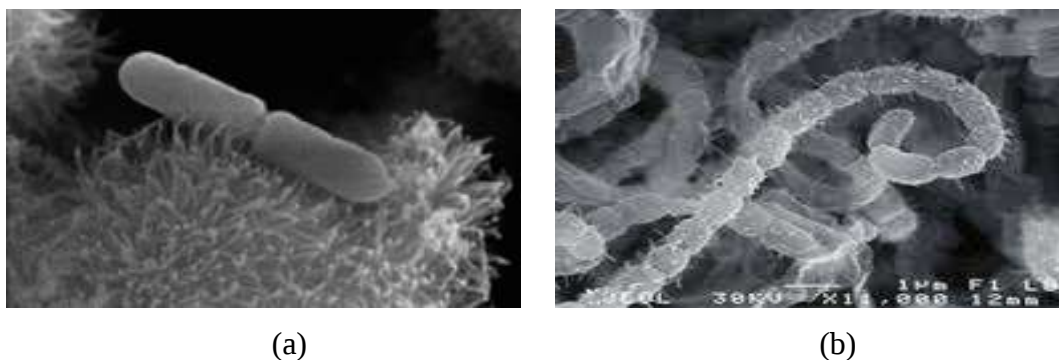
As bactérias oxidantes do enxofre pertencem ao do ciclo do enxofre, participam diretamente do processo de corrosão por serem capazes de oxidar o enxofre ou compostos de enxofre (sulfeto, sulfito, tiosulfato e tetracionato) a sulfato, e produzem de forma simultânea, ácidos inorgânicos agressivos como o ácido sulfúrico que torna o meio ainda mais corrosivo (LIENGEN *et al.*, 2014). Elas podem ser encontradas em águas de minas de ouro e carvão, assim como em águas de esgoto ou poluídas (GENTIL, 2011).

A água do mar apresenta altos teores de sulfatos e pode ser inserida no óleo diesel S10 B8 (contém até 10 ppm de enxofre) durante o transporte marítimo ou operações em ambientes "offshore", entre outros; através da absorção de água livre, ocorre a contaminação

microbiana no combustível, potencializando um incremento no crescimento das bactérias oxidante de enxofre, contribuindo para o processo corrosivo no tanque de armazenamento e na biodegração do óleo diesel S10 B8 (LIENGEN *et al.*, 2014, ANP, 2017).

Bactérias oxidantes de enxofre pertencentes ao gênero *Acidithiobacillus* são muito encontradas nos processos corrosivos, ressaltando as três espécies: *Acidithiobacillus thioparus*, *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Acidithiobacillus concretivorus*. Estas bactérias são Gram negativas, aeróbias estritas, crescem em meios ácidos com pH 2,0 ou valores inferiores (dependendo da espécie), quimiolitotróficas, e se desenvolvem a temperaturas entre 25-30 °C (GENTIL, 2011). A Figura 3 apresenta imagens de duas espécies de *Acidithiobacillus*.

Figura 3 - (a) *Acidithiobacillus thiooxidans*; (b) *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

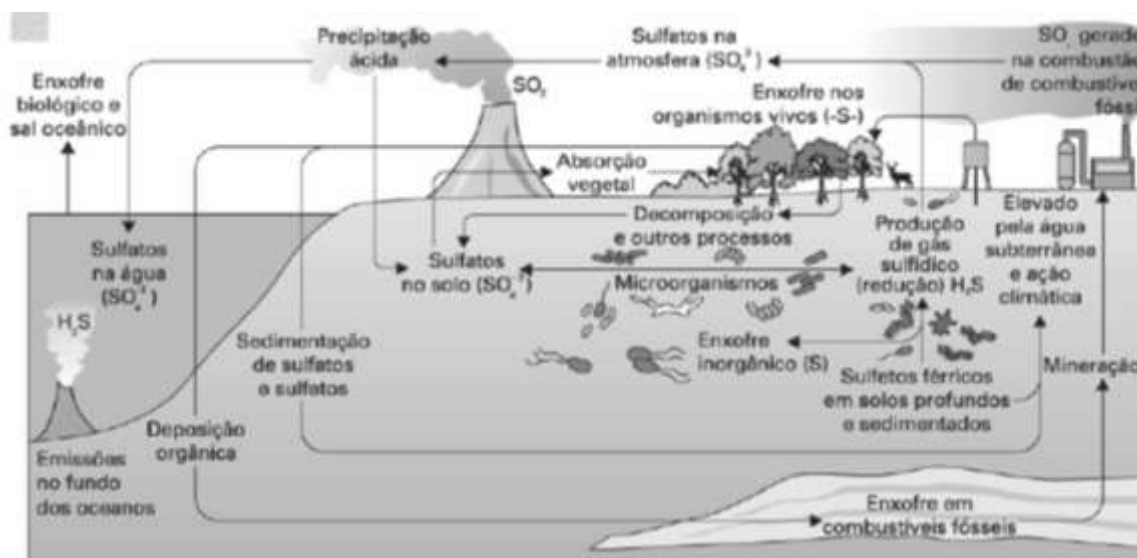


Fonte: Microbewiki, 2017.

No ciclo do enxofre, o SO₂ gerado na queima de combustíveis fósseis vai para a atmosfera e contribui na formação da chuva ácida, nos sulfatos incorporados aos aerossóis que acidificam os corpos d'água, na redução da visibilidade, na corrosão de edificações, monumentos, estruturas metálicas e condutores elétricos (LOPES, 2014).

A Figura 4 mostra o ciclo do enxofre com atuação das bactérias oxidantes do enxofre e as redutoras de sulfatos.

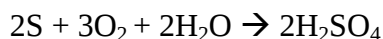
Figura 4 - Ciclo do Enxofre.



Fonte: BENEDITO *et al.* (2005).

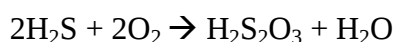
De acordo com Gentil (2011) as reações químicas que ocorrem neste ciclo são citadas abaixo.

Na presença de enxofre elementar ocorre a seguinte reação pelas bactérias oxidantes do enxofre:

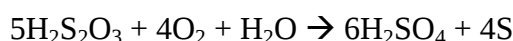


Equação (a)

Quando gás sulfídrico (ácido sulfídrico) está presente tem-se:



Equação (b)



Equação (c)

2.5.2 Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS)

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) apresentam elevado destaque nos processos corrosivos. São quimioheterotróficas, participam do ciclo do enxofre reduzindo compostos de enxofre, como sulfato, sulfito e tiosulfato à sulfeto através da via desassimilativa com a finalidade de gerar energia para as reações de biossíntese relacionadas ao seu crescimento e manutenção. São estritamente anaeróbias, embora algumas cepas são capazes de tolerar baixas concentrações de oxigênio em condições ambientais extremas (BEECH; GAYLARDE, 1999; MARANGONI, 2014). As condições favoráveis para o crescimento

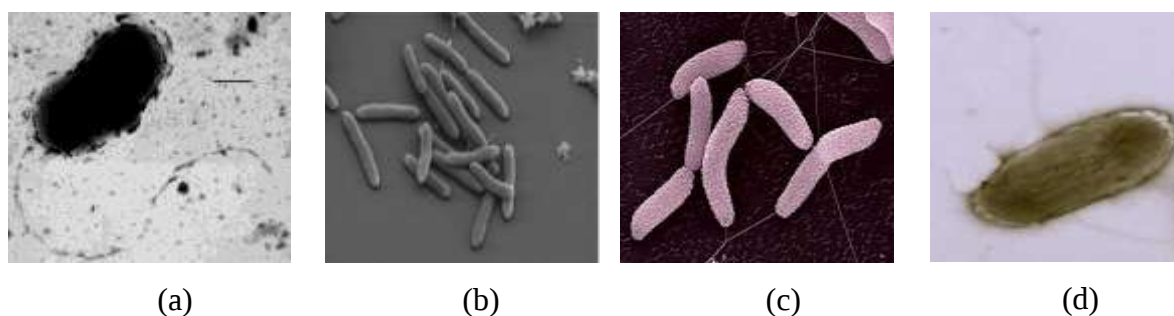
destas bactérias são temperatura entre 25-44 °C e pH entre 5,5 e 8,5 (faixa ótima 7,2). Estas bactérias são frequentemente encontradas em água doce, água do mar, no solo e em tanques de estocagem de combustíveis (GENTIL, 2011).

O óleo diesel S10 B8 pode ser contaminado por água do mar, durante o transporte marítimo ou operações em ambientes “offshore”, caso seja, a atividade das bactérias redutoras de sulfato será estimulada, ocorrendo a formação de sulfeto de hidrogênio, que acelera o processo corrosivo (LIENGEN *et al.*, 2014, ANP, 2017).

O processo de corrosão gerado pela BRS não está associado apenas à formação de biofilmes, pode ser apresentado vários modelos que explicam esse mecanismo, destacando a teoria da despolarização catódica, que consiste na aceleração da reação catódica através da utilização do hidrogênio pelas BRS para a redução do sulfato a sulfeto ($\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}$) (TORRES; De FRANÇA, 2002; GAYLARDE *et al.*, 1999; MELO, 2012).

Os gêneros *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum* e *Desulfobacter* consistem em pequeno grupo de espécies estritamente anaeróbias, que aparecem como bastonetes ligeiramente curvos, e pertencem ao grupo de bactérias que reduzem o sulfato inorgânico (SO_4^{2-}) à sulfeto (S^{2-}). O gênero *Desulfuromonas*, por sua vez, além de reduzir o sulfato, também reduz o enxofre elementar (S) para sulfeto (S^{2-}) (GENTIL, 2011). Na Figura 5 são apresentadas as imagens dos gêneros citados.

Figura 5 - (a) *Desulfovibrio vulgaris*; (b) *Desulfotomaculum*; (c) *Desulfobacter*; (d) *Desulfuromonas*.



Fonte: Microbewiki, 2017.

De acordo com Little; Lee (2007), o sulfeto de hidrogênio pode ser produzido durante a redução do enxofre elementar ou tiosulfato. Esta produção faz com que ocorra uma acidificação do meio, além de catalisar a ação do hidrogênio em aços. O sulfeto de

hidrogênio é um gás tóxico e corrosivo, responsável por uma variedade de problemas ambientais e econômicos, incluindo a acidificação do reservatório, a contaminação do gás natural e óleo, corrosão de superfícies metálicas, entupimento dos reservatórios devido à precipitação dos sulfetos de metal e a consequente redução na recuperação de óleo (CHEN *et al.*, 2015; MIRANDA; BETHENCOURT; BOTANA, 2006).

A ação da atividade metabólica das BRS nos diversos micros-ambientes libera no meio vários compostos de enxofre (sulfetos, bissulfetos e sulfetos de hidrogênio, tiosulfatos, politionatos), os quais são agressivos para o ferro e suas ligas. Ocorre a formação de um filme de mackinawita (FeS), sulfeto rico em ferro, mas pouco protetor para a superfície devido a ação dos ânions de enxofre. As reações biológicas e eletroquímicas transformam o biofilme em filmes de sulfeto de ferro mais estáveis, tais como greigita (Fe_3S_4), esmetita ($\text{Fe}_{(3+x)}\text{S}_4$), ou pirrotita ($\text{Fe}_{(3+x)}\text{S}$). A pirita (FeS_2) termodinamicamente é o tipo de sulfeto mais estável sobre o ferro. Para todos os casos, os sulfetos de ferro podem ser caracterizados 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; LANGUMIER *et al.*, 2009).

A corrosão por pite é o principal tipo de corrosão provocada pelas bactérias redutoras de sulfato. Nesse processo, pode-se observar uma coloração preta que associa-se à deposição de sulfeto de ferro como produto de corrosão (HAMILTON, 1985; PINEU *et al.*, 2008; LANGUMIER *et al.*, 2009). Ferro fundido, aço carbono, aço inoxidável e suas ligas podem sofrer corrosão por causa da ação das BRS. É um mecanismo bastante complexo a influência dos íons ferro na corrosão influenciada por bactérias redutoras de sulfato (BRS) (VIDELA, 2002).

As reações eletroquímicas que ocorrem durante a corrosão do metal, na presença de um biofilme de BRS são citadas abaixo (LIENGEN *et al.*, 2014):

Equação (d)

METAL Reação anódica: $4\text{Fe} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{e}^-$ (Célula eletroquímica)

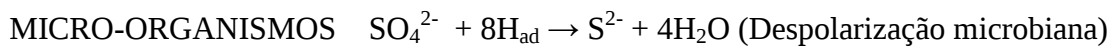
Equação (e)

SOLUÇÃO Reação catódica: $8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 8\text{H}_{\text{ad}}$

Equação (f)

Dissociação da água: $8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{H}^+ + 8\text{OH}^-$ (Eletrólito)

Equação (g)



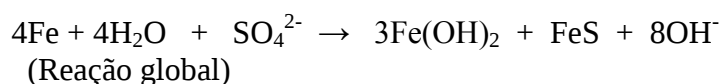
Equação (h)



Equação (i)



Equação (j)



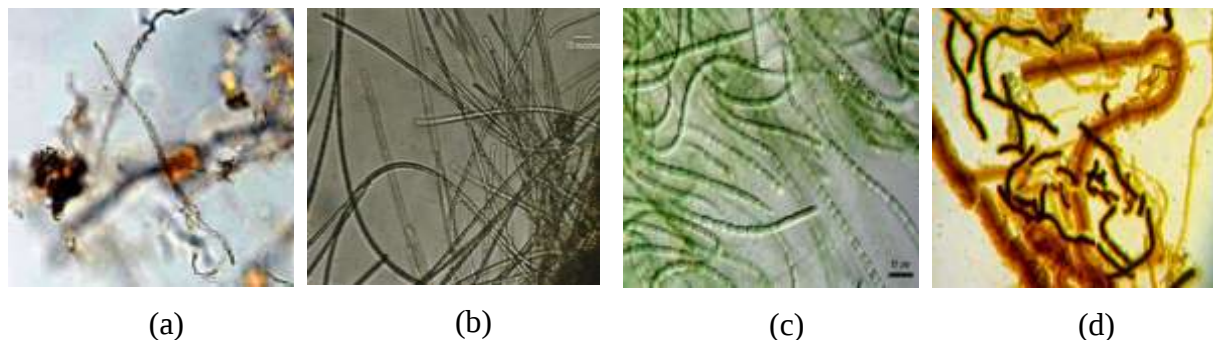
As BRS consomem o hidrogênio atômico acumulado no cátodo e utilizam o sulfato como o receptor de elétrons e o reduzem para o sulfeto. Finalmente, a produção de sulfeto a partir do metabolismo da BRS e íon ferroso de dissolução anódica levam à formação dos produtos de corrosão FeS e Fe(OH)₂ (WAN *et al.*, 2010).

2.5.3 Bactérias precipitantes do ferro (BPF)

As bactérias precipitantes do ferro também são chamadas de ferrobactérias ou bactérias oxidantes do ferro, são aeróbias, Gram negativas e quimiolitotróficas. Participam do processo de corrosão na conversão dos íons ferroso levando a hidróxido férrico, responsáveis pela formação de tubérculos (De FRANÇA; CRAVO, 2000).

As condições para a presença destas bactérias são temperaturas entre 0 a 40 °C, pH entre 5,5 a 8,2, sendo o ótimo 6,5 (GENTIL, 2011). Segundo Corrêa, (2003); Little; Lee (2007) os mecanismos corrosivos do ferro são influenciados por bactérias dos gêneros *Gallionella*, *Sphaerotilus*, *Crenothrix*, *Siderocapsa*, *Clonothrix* e *Leptothrix*. Estas bactérias podem formar associações sinérgicas com outros micro-organismos favorecendo um ambiente microaerofílico ideal para o seu crescimento. Geralmente são encontradas em ambientes aquáticos, água do mar, solo e em poços de petróleo (GENTIL, 2011). Na Figura 6 são apresentadas as imagens de alguns gêneros das bactérias precipitantes do ferro.

Figura 6 - Imagens de alguns Gêneros das BPF: (a) *Gallionella*; (b) *Sphaerotilus*; (c) *Crenothrix*; (d) *Leptothrix*.



Fonte: Microbewiki, 2017.

As bactérias deste grupo podem participar da biodeterioração dos metais de ferro e manganês. As *ferrobactérias* oxidam íons ferrosos (Fe^{2+}) a íons férricos (Fe^{3+}) formando precipitados insolúveis de óxidos ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ou hidróxidos de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), como ilustrado na (Figura 7). Os tubérculos produzidos durante o processo de corrosão formam depósitos macroscópicos de coloração castanho-amarelados ou alaranjados que contém micro-organismos, além de compostos orgânicos e inorgânicos podendo ser observados em tubulações de água subterrânea (GENTIL, 2011).

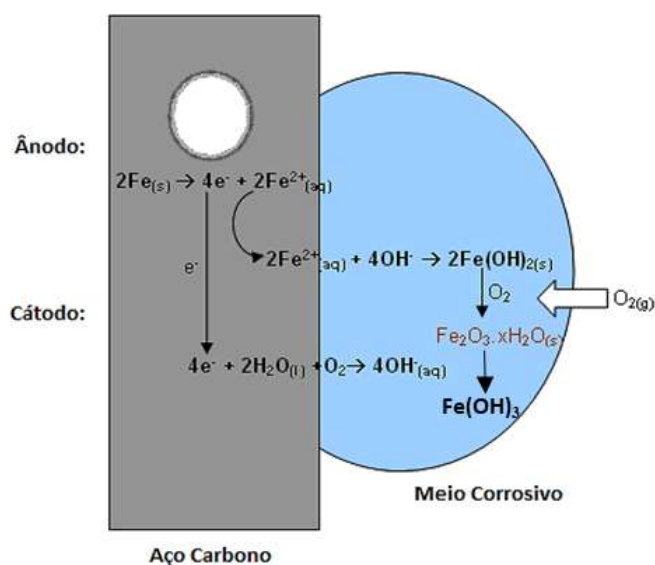


Figura 7 - Ciclo reacional envolvendo as BPF.

Fonte: Adaptado de SALTER'S CHEMISTRY, 2015.

2.5.4 Bactérias produtoras de exopolímeros

Os micro-organismos começam a produzir biopolímeros logo após sua adesão nas superfícies metálicas formando um gel matriz que dá estrutura aos biofilmes. Estes exopolímeros atuam na interface metal/solução diminuindo a difusão dentro do biofilme, imobilizando água, aprisionando produtos gerados durante o processo de corrosão e metais (manganês, cobre, cromo e ferro) (LITTLE *et al.*, 1992).

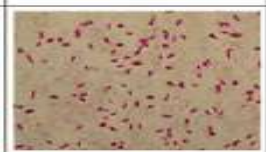
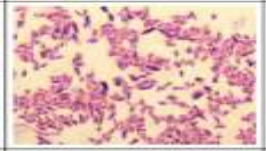
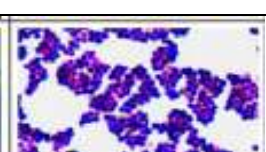
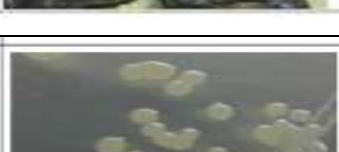
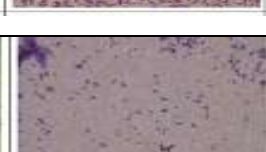
Alguns micro-organismos que causam corrosão são conhecidos por produzir exopolímeros nos substratos. Entre eles podem ser citados: *Clostridium spp.*, *Flavobacterium spp.*, *Bacillus spp.*, *Desulfovibrio spp.*, *Desulfotomaculum spp.* e *Pseudomonas spp.* (BEECH; GAYLARD, 1999). Neste grupo destacam-se as bactérias *Pseudomonas aeruginosa* que são heterotróficas, Gram-negativas, responsáveis pela adsorção inicial e pela colonização pioneira no processo de formação do biofilme uma vez que produzem matriz orgânica de polímeros extracelulares (MPE) que os protegem contra íons metálicos e ajudam a aprisionar outras espécies. Tem como papel principal criar um ambiente livre de oxigênio para nutrir as BRS, pois consomem o oxigênio presente no meio, gerando um processo de aeração diferencial. As bactérias *Pseudomonas aeruginosas* são detectadas preferencialmente em água do mar e indústrias (BORENSTEIN, 1996).

O gênero *Pseudomonas* já foi relatado em diversas amostras de processos corrosivos e foi isolado a partir de amostras de QAV, petróleo e água de produção. Essas bactérias são extremamente versáteis, o que as torna capazes de sobreviver numa grande variedade de ambientes. Este gênero já foi citado na literatura como, sendo capaz de degradar hidrocarbonetos e estão frequentemente associados a problemas de biocorrosão em sistemas de água e combustível (VIDELA, 2003; ALBUQUERQUE; ANDRADE; NEVES, 2014; LIENGEN *et al.*, 2014; GROYSMAN, 2014).

A espécie *Bacillus cereus* é um microrganismo amplamente distribuído na natureza. Este microrganismo é importante nas indústrias do sistema de óleo e gás devido à sua capacidade de formar biofilmes em estruturas metálicas (VIDELA, 2003; ALBUQUERQUE; ANDRADE; NEVES, 2014; LIENGEN *et al.*, 2014; GROYSMAN, 2014).

A Tabela 2 mostra espécies da bactéria *Pseudomonas* encontradas em querosene de aviação, assim como outros micro-organismos isolados de amostras de biodiesel e água de produção que podem influenciar no processo de biocorrosão.

Tabela 2 - Bactérias isoladas de amostras de querosene de aviação (QAV), biodiesel e água de produção.

Amostra	Característica macroscópica	Microscopia ótica	Identificação
QAV			<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
QAV			<i>Pseudomonas Monteel</i>
QAV			<i>Pseudomonas Stutzeri</i>
Biodiesel			<i>Bacillus Cereus</i>
Biodiesel de algodão			<i>Staphylococcus Pasteurii</i>
Biodiesel de soja			<i>Cupriavidus Pauculus</i>
Biodiesel			<i>Aureobasidium Pullulans</i>
Água de produção			<i>Salinicola salariu</i>
Água de produção			<i>Marinobacterium sediminicola</i>

Fonte: RODRIGUES, et al. (2013).

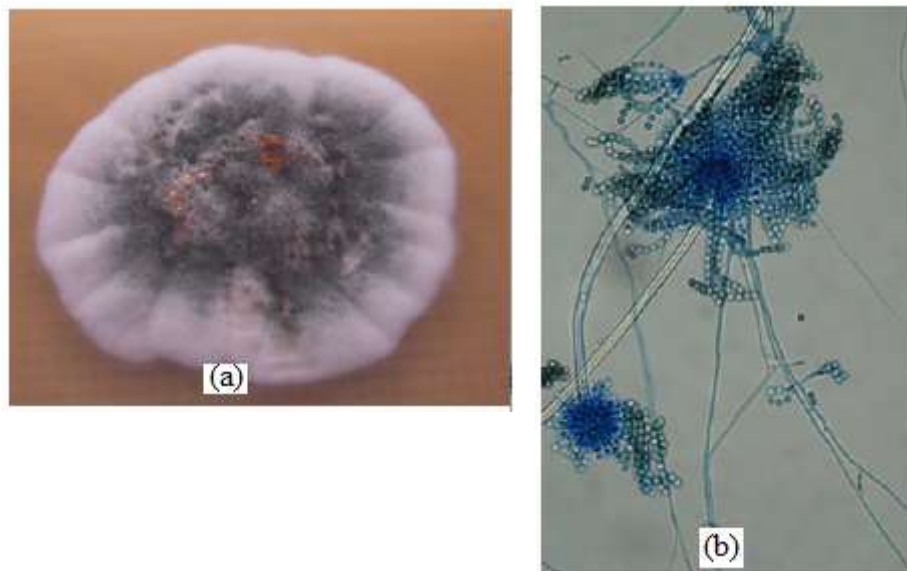
2.5.5 Fungos e Algas

Os fungos, quando presentes nos biofilmes, atuam de maneira corrosiva pela excreção de metabólitos ácidos (GENTIL, 2011). Este grupo é o principal responsável pelo espessamento dos biofilmes. A corrosão ocorre, principalmente, em tanques de combustíveis de querosene utilizado na aviação. Como exemplos de fungos envolvidos nesses processos podem ser citados: *Hormoconis resinae*, *Penicillium luteum*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus níger* e *Penicillium sp.* (LIENGEN *et al.*, 2014; GROYSMAN, 2014).

A Figura 8 ilustra as características morfológicas do fungo *Aspergillus versicolor* isolado de água de produção.

A presença deste micro-organismo pode comprometer sistemas de produção, transporte, armazenamento e qualidade final de produtos. Os fungos possuem capacidade de sobreviver a condições adversas do meio ambiente devido a formação de esporos, que são estruturas de resistência. A presença de fungos pode contribuir para o aumento da espessura dos biofilmes (VIDELA, 2003; ALBUQUERQUE; ANDRADE; NEVES, 2014; LIENGEN *et al.*, 2014; GROYSMAN, 2014).

Figura 8 - Características morfológicas do fungo *Aspergillus versicolor*: (a) Crescimento em meio agar; (b) A microscopia ótica.



Fonte: RODRIGUES *et al.* (2013).

As Algas podem também produzir ácidos orgânicos com ação corrosiva (MARCUS; OUDAR, 1995). Os depósitos de algas que são formados sobre as superfícies metálicas promovem o surgimento de regiões com gradientes de concentração de oxigênio, possibilitando desta maneira o desenvolvimento de micro-organismos anaeróbios como as BRS. O crescimento das algas, em simbiose com outros micro-organismos, também modifica o pH e forma pilhas de aeração diferencial (GONCALVES, N. J. 2002).

2.6 MECANISMOS GERAIS DA BIOCORROSÃO

Os micro-organismos podem provocar a indução da corrosão por meio de quatro mecanismos descritos a seguir:

- ***Criação de pilhas de aeração diferencial***

São resultantes da diferença de concentração do oxigênio localizadas sob as regiões adjacentes no metal. Esse mecanismo depende da formação do biofilme, onde os micro-organismos após adesão no substrato consomem o oxigênio presente no local, e iniciam a excreção de seus metabólitos formando o biofilme.

Esse mecanismo de aeração diferencial cria duas regiões polares: a região anódica da pilha localizada na base do biofilme, onde a concentração de oxigênio é baixa (baixo potencial) e a região catódica da pilha, que é gerada na superfície do biofilme, onde a concentração de oxigênio é alta (alto potencial). Devido a esta diferença de potencial ocorre o fluxo de elétrons do anodo para o catodo propiciando a ocorrência de corrosão (LEWANDOWSKI; BOLTZ, 2011).

- ***Corrosão por ação conjunta de bactérias***

Nos biofilmes, os produtos gerados pela ação de um grupo de bactérias podem ser utilizados por outras espécies, assim podendo ocorrer um aumento na velocidade de corrosão dos metais. As BRS reduzem o sulfato a H_2S ou sulfeto. A espécie *Acidithiobacillus thiooxidans* oxida o H_2S a ácido sulfúrico, e a bactéria *Acidithiobacilli* oxida o sulfeto a enxofre elementar. A deposição de óxidos de ferro nas tubulações pelas bactérias precipitantes do ferro estabelece uma região anaeróbia abaixo destes precipitados,

que posteriormente são colonizadas pelas bactérias redutoras de sulfato que ocasionam a corrosão por pites neste local (GENTIL, 2011; LIENGEN *et al.*, 2014; GROYSMAN, 2014).

- ***Despolarização catódica***

Bactérias anaeróbias como as redutoras de nitrato (*Micrococcus denitrificans*), redutoras de CO₂ (*Methanobacterium omeliansky*) e redutoras de sulfato (*Desulfovibrio desulfuricans*) possuem a capacidade de utilizar o hidrogênio livre da região catódica no seu metabolismo. No processo, não só ocorre a despolarização, mas pode haver interação com produtos corrosivos (enxofre, ácidos), formação de precipitados (FeS) e até formação de pilhas de aeração diferencial (GENTIL, 2011).

- ***Produção de substâncias corrosivas***

Alguns micro-organismos excretam ácidos orgânicos ou inorgânicos que aceleram a corrosão nos metais, e modificam a interface metal/biofilme, afetando o filme protetor de alguns substratos metálicos (LITTLE; LEE, 2007; BHOLA *et al.*, 2010). De acordo com Gentil (2011) as bactérias pertencentes ao gênero *Acidithiobacillus* liberam o ácido sulfúrico após metabolizarem o enxofre. A bactéria *Butyribacterium rettgeri* pode oxidar, por exemplo, a celulose presente em algumas tubulações enterradas, revestidas por celulose, e produzem ácido acético, butírico e CO₂ que favorecem a ação corrosiva ao metal.

2.7 PREVENÇÃO E CONTROLE DA BIOCORROSÃO

Para a prevenção da biocorrosão e o controle de formação do *biofouling* (depósitos biológicos) são necessários o conhecimento das condições de operação, dos parâmetros biológicos e abióticos dos sistemas (KOUKALOVA *et al.*, 2010). O monitoramento diário desses parâmetros deve ser realizado com a utilização de dispositivos estratégicos visando à diminuição de gastos maiores como perdas de produtos e equipamentos deteriorados sobre ação da corrosão (LIENGEN *et al.*, 2014).

A geometria e o tipo de material influenciam diretamente na forma de tratamento adotado para cada sistema ou equipamento como também na qualidade da água usada no

sistema, nas mudanças de temperatura do fluido, no pH e nas condições de fluxo (VIDELA, 2003; KOUKALOVA *et al.*, 2010).

O controle dos contaminantes ou impurezas da água de processo na indústria de petróleo e gás é de fundamental importância para evitar sua ação corrosiva em diversos setores como tubulações, sistemas de distribuição de água, filtração, processos de refrigeração e tanques de armazenamento. O uso de biocidas, limpeza mecânica das estruturas, revestimentos e proteção catódica são métodos comuns utilizados para o tratamento ou prevenção do *biofouling* (VIDELA, 2002). Entretanto, existem outros meios de controle que podem ser usados em associação com os métodos anteriores, sempre com a preocupação de selecioná-los de acordo com o sistema industrial. De acordo BOTT (2011) tem-se:

- Biodispersantes em associação com biocidas;
- Esterilização de líquidos por luz ultravioleta e raios gama;
- Bolas esponjosas em sistemas de águas de resfriamento;
- Utilização de escova e sistema de gaiolas em tubulações;
- Injeção de ar ou gás em tubulações;
- Uso de inserções na indústria de petróleo e em trocadores de calor;
- Tubos flexíveis de plásticos que impedem a fixação de depósitos;
- Plugs de gelo em dutos;
- Uso de ultrassom e fibras poliméricas em trocadores de calor;
- Pré-tratamento da água com nanopartículas cobertas por prata (DROR-EHRE *et al.*, 2010), entre outros.

O uso de biocidas com moléculas eficientes e menos tóxicas como as “green” moleculares: enzimas, extratos vegetais, bacteriófagos, biosurfactantes e bactérias isoladas de organismos marinhos, são de vital importância no controle do crescimento microbianos com menos agressividade ao meio ambiente (ALBUQUERQUE; ANDRADE; NEVES, 2014).

O estudo da corrosão em aço carbono influenciada pela presença de micro-organismos em ambientes industriais e naturais merece destaque, pois estes podem provocar diversos tipos de danos aos sistemas, como entupimento de filtros e válvulas, devido à formação de biofilmes; aumento nos custos de bombeamento; risco de contaminação de produtos e redução na vida útil dos equipamentos (GENTIL, 2011; LIENGEN *et al.*, 2014; GROYSMAN, 2014; ALBUQUERQUE; ANDRADE; NEVES, 2014).

2.8 AÇO CARBONO

Na sociedade moderna a presença do aço carbono é de grande importância em virtude das suas características mecânicas ou facilidade de uso, especialmente, quanto à soldabilidade e baixo custo, podendo ser classificado de acordo com a concentração de carbono presente em baixo ($<0,25\%$), médio (entre $0,25-0,60\%$) e alto teor de carbono (entre $0,6-1,4\%$) (CALLISTER, 2007).

Os aços carbonos são ligas metálicas bastante empregadas no setor industrial, inclusive na indústria do petróleo. Estas ligas são constituídas basicamente de ferro, carbono, silício e manganês, podendo apresentar em percentuais controlados outros elementos inerentes ao processo de fabricação como: fósforo e enxofre (LIENGEN *et al.*, 2014).

O aço carbono AISI 1020 é um dos aços mais utilizados devido a sua baixa temperabilidade, excelentes forjabilidade e soldabilidade. Este aço possui baixo teor de carbono e uma excelente relação custo benefício comparado aos aços utilizados para os mesmos propósitos. Sua aplicabilidade é em geral nas formas estruturais (viga, canaletas e ferros angulados) e chapas usadas em tubulações, confecções de tanques de armazenamento, edificações, pontes, entre outros (GERDAU, 2017).

O aço carbono e suas ligas apresentam boas características físico-químicas como: ductilidade, maleabilidade, condutividade térmica, condutividade elétrica e resistência a esforços mecânicos, mas são deteriorados em meios corrosivos, devido ao fato de serem termodinamicamente instáveis (BUENO, 2008). A passagem de uma condição de menor estabilidade (aço) para uma condição de maior estabilidade (óxidos, hidróxidos e sais) é espontânea (GIACCHERO, 2013).

O ataque da CMI nas estruturas de aço carbono ocorre em geral sob quatro formas: formação de substâncias corrosivas (ácidos, bases e óxidos), por despolarização catódica, por aeração diferencial e por ação conjunta de bactérias na superfície (LIENGEN *et al.*, 2014).

O aço carbono sem a presença de aditivos em sua liga possui baixa resistência ao ataque de corrosão, que pode levar à formação de uma película protetora de óxidos/hidróxidos ou sais pouco aderentes que não protegem as superfícies contra a ação dos meios corrosivos. Devido ao fato surge a necessidade de aplicação de um processo ou de vários processos combinados de proteção contra a corrosão como aplicação de um

revestimento ou pintura, adição de inibidores de corrosão e eletrodos de sacrifício (GIACCHERO, 2013).

A ação corrosiva da água do mar sob o aço carbono é controlada pela concentração de oxigênio sob a superfície metálica. Em condições estáticas em tanques de armazenamento, o aço carbono corrói a uma taxa contínua no intervalo de 100 a 200 $\mu\text{m}/\text{ano}$, dependendo da variação da concentração de oxigênio e temperatura. Já em condições dinâmicas, devido a fenômenos convectivos de transferência de massa, taxa de escoamento crescente em tubulações pode aumentar até 100 vezes a ação corrosiva em relação com sistemas estáticos (ROBERGE, 2012).

Devido à grande utilização do aço carbono pela indústria de petróleo e gás, os estudos relacionados à corrosão e a CMI tornaram-se muito importante para amenizar as perdas econômicas geradas pela sua deterioração (ALBUQUERQUE; ANDRADE; NEVES, 2014).

A agressão química e microbiológica do petróleo e seus derivados, assim como nas suas misturas com os biocombustíveis, pode gerar a formação de compostos corrosivos como: H_2S , CO_2 , ácidos naftênicos e sais dissolvidos em fase aquosa, que sob os efeitos de variação do pH, temperatura, fluxo e pressão, influenciam diretamente na velocidade da ação corrosiva do aço carbono (RIOS, 2012).

2.9 MONITORAMENTO DA CORROSÃO POR PERDA DE MASSA

De acordo com TAN (2011), o teste de perda de massa é um dos métodos mais utilizados para a determinação da taxa de corrosão. A análise da taxa de corrosão consiste na diferença entre o peso final do corpo de prova (após remoção do biofilme) e o peso inicial (antes do ensaio no biorreator) (CABEÇA *et al.*, 2014). No início devido à formação de acúmulos de óxidos e hidróxidos, os valores obtidos da taxa de corrosão são altos havendo redução nos tempos seguintes, quando ocorre uma ruptura da resistência à reação de corrosão (CASTANEDA; BENETTON, 2008; ALABBAS *et al.*, 2013; LIENGEN *et al.*, 2014).

Melo (2012) estudando a formação de biofilmes e biocorrosão em aço carbono AISI 1020 exposto em sistema aquoso contendo diferentes teores de diesel/biodiesel, utilizou para a avaliação do processo de corrosão os ensaios de perda de massa, e observou que água do mar se mostrou corrosiva para o aço carbono AISI 1020, em todas as vazões estudadas com 15 dias de processo.

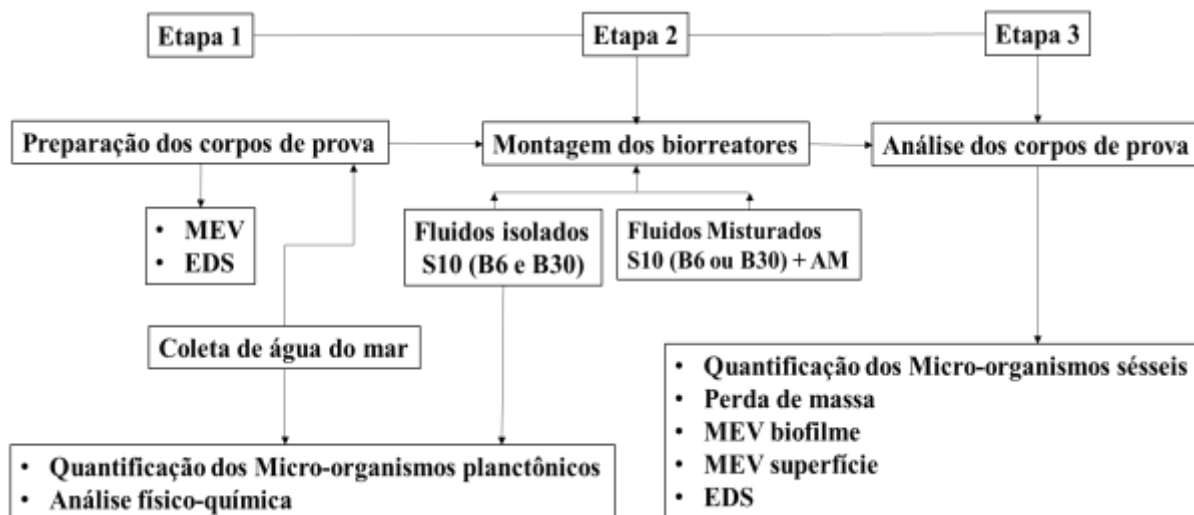
Frazão (2016) no estudo do processo de biocorrosão na superfície do aço carbono ASTM A283, exposto em óleo diesel S10 e água doce, através de ensaios de perda de massa, observou uma taxa de corrosão, classificada como moderada para os corpos de prova submetidos ao sistema bifásico.

Márquez (2016) no estudo da avaliação da resistência à corrosão do aço carbono ASTM 572 GR50 exposto a óleo cru, água do mar e misturas de óleo/água do mar em condições estáticas e dinâmicas, utilizou para a avaliação do processo de corrosão os ensaios de perda de massa, e observou que os maiores valores de taxa de corrosão foram para os sistemas contendo maior proporção de água do mar.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais e metodologias utilizados durante a pesquisa, cujos tópicos apresentam: a composição do aço carbono AISI 1020; os fluidos que foram utilizados; a montagem dos sistemas estáticos para os ensaios de imersão; a preparação dos meios de cultura; os procedimentos utilizados para a remoção dos fluidos e dos corpos de prova nos seus respectivos biorreatores; a quantificação dos micro-organismos pela técnica do número mais provável; cálculo das taxas de corrosão do aço e análise de MEV e EDS. Visando facilitar o entendimento das etapas experimentais é apresentado na Figura 9 um fluxograma com todas as etapas realizadas.

Figura 9 - Fluxograma das etapas realizadas.



Fonte: AUTOR (2017).

Os experimentos foram realizados em biorreatores sob condições estáticas contendo óleo diesel S10/biodiesel e diferentes percentuais de água do mar (10, 40 e 90%). A água do mar veicula uma microbiota bastante diversificada, que varia entre outros fatores, em função da localização geográfica. Como não havia estudos sob esta condição da microbiota da água do mar da região do Porto do Recife – (PE), a finalidade foi quantificar e verificar a capacidade de aderência da microbiota da mistura, relacionando ao efeito da variação do percentual da água do mar na formação de biofilmes sob o aço AISI 1020.

Na Tabela 3, são apresentadas todas as análises físico-químicas e microbiológicas realizadas no fluido, bem como as análises das taxas de corrosão do aço e de adesão microbiana nos corpos de prova, com a respectiva referência normativa.

Tabela 3 - Resumo das análises realizadas.

MATERIAL	ANÁLISES
(Água do mar)	pH; Condutividade; Cloretos; Sulfatos; Ferro total. Norma De acordo com o <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i> (2005).
Diesel S10 (100% diesel mineral); Biodiesel (100% biodiesel); Óleo Diesel S10 B6; Óleo Diesel S10 B30.	Aspecto e cor; Massa específica; Destilação atmosférica; Teor de água; Teor de biodiesel; Teor de enxofre; Ponto de fulgor de vaso fechado; Índice de cetano; Corrosividade ao cobre. Norma De acordo com a Resolução ANP nº 50 de 23 de dezembro de 2013 – DOU 24.12.13.
(Água do mar, Óleo Diesel B6, Óleo Diesel B30, Biofilmes dos aços dos sistemas estudados).	Quantificação microbiológica: Bactérias heterotróficas aeróbias – (BHA); Bactérias precipitantes do ferro – (BPF). Bactérias heterotróficas anaeróbias – (BHAn); Bactérias redutoras de sulfato – (BRS). Norma De acordo com a Técnica do Número Mais Provável (NMP) (APHA/ AWWA / WEF, 2005).
Corpos de prova de Aço carbono AISI 1020.	Taxas de Corrosão do aço; MEV e EDS das superfícies do aço. Normas De acordo com a <i>NACE Standard RP 0775</i> , 2005 e ASTM, 2011.

Fonte: AUTOR (2017).

3.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Nos experimentos foram utilizados corpos de prova metálicos retangulares de aço AISI 1020, confeccionados com dimensões de (30x10x3) mm e com furo de 6 mm de diâmetro (Figura 11), equivalente a uma área exposta de aproximadamente 840 mm², em contato com os fluidos estáticos. Os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de imersão contínua, em sistemas contendo: água do mar, diesel S10 (100% diesel mineral), biodiesel (100% biodiesel), óleo diesel S10 B6, óleo diesel S10 B30 e misturas contendo óleo S10 B6/água mar e S10 B30/água do mar.

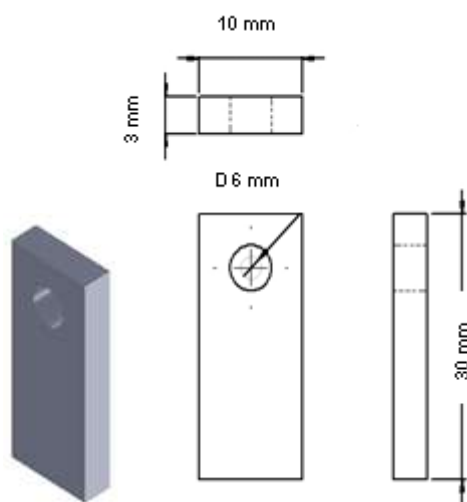
A Tabela 4 descreve a composição química percentual do aço carbono AISI 1020.

Tabela 4 - Composição química normativa, peso % do aço carbono AISI 1020.

Comp. (%)	Elemento:							
	Carbono (C)	Manganês (Mn)	Fósforo (P)	Enxofre (S)	Silício (Si)	Cobre (Cu)	Cromo (Cr)	Níquel (Ni)
	0,18-0,23	0,30-0,60	0,040	0,050	0,15-0,35	-	0,30-0,40	-
	Molibdênio (Mo)	Alumínio (Al)	Vanádio (V)	Magnésio (Mg)	Remanescente de Fe			
	0,15-0,25	0,02-0,05	-	0,30-0,60	-			

Fonte: ABNT NBR NM 87 (2000).

As Figuras 10 e 11 mostram, respectivamente, uma representação dos corpos de prova utilizados para avaliação de perda de massa e um corpo de prova de aço carbono AISI 1020 após tratamento de superfície.

Figura 10 - Representação dos corpos de prova.

Fonte: AUTOR (2017).

Figura 11 - Corpos de prova de aço AISI 1020.

Fonte: AUTOR (2017).

Os corpos de prova foram submetidos a tratamento de superfície por jateamento abrasivo com microesferas de vidro para remover impurezas, incrustações e obter um perfil de rugosidade adequado. Antes dos experimentos, os corpos de prova metálicos foram

lavados em álcool isopropílico e acetona para remoção de sujidades orgânicas na superfície. Em seguida, os corpos de prova foram secos ao jato de ar quente, pesados ao décimo de miligrama, e só então utilizados nos biorreatores para posterior cálculo das taxas de corrosão do aço (DANTAS, 1988; VASCONCELOS, 2016).

3.2 FLUIDOS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS

Nos experimentos foram usados os seguintes fluidos:

- Água do mar (AM);
- Biodiesel (B100);
- Diesel S10 puro (D100);
- Diesel S10 B6 (B6);
- Diesel S10 B30 (B30).

3.2.1 Água do Mar

A água do mar utilizada durante os experimentos foi coletada a 30 cm de profundidade, em frente ao Marco Zero, centro da cidade do Recife – (PE), mais especificamente entre o cais e arrecifes, onde há o encontro entre os rios Capibaribe e Beberibe e o Mar (Figura 12). As coletas foram realizadas em bobona de 20L, por meio de um barco de pesca, em três períodos diferentes (março, junho, agosto de 2015), considerados meses de muita chuva e vento forte, o que poderia influenciar nas condições físico-químicas e microbiológicas da água do mar coletada. A água coletada foi acondicionada em Erlenmeyers estéreis e posteriormente encaminhada para os laboratórios, onde foram realizadas as caracterizações físico-químicas e microbiológicas.

A Tabela 5 descreve as informações ambientais e meteorológicas encontradas durante as coletas. Os dados foram obtidos do CPTEC/INPE, 2015.

Figura 12 - Ponto de coleta da água no Porto do Recife.



Foto: CEPE (2017).

Tabela 5 - Informações ambientais e meteorológicas da coleta da água do mar.

Parâmetros	Primeira coleta	Segunda coleta	Terceira coleta
Temperatura	26 °C	28 °C	27 °C
Umidade relativa do ar	78%	78%	74%
Direção do vento	NE 9 km/h	NE 9 km/h	SE 16 km/h
Pressão atmosférica	1014hPa	1011hPa	1014 hPa

Foram realizadas três coletas de água, a primeira amostra de água do mar coletada foi utilizada na montagem de dois biorreatores: biorreator 1 contendo a mistura de fluido com 10% óleo diesel S10 B6 e o biorreator 2 com 90% óleo diesel S10 B6. A segunda amostra de água do mar coletada foi utilizada na montagem de dois outros biorreatores: biorreator 1 contendo a mistura de fluido com 10% óleo diesel S10 B30 e o biorreator 2 com 90% óleo diesel S10 B30.

Já a terceira amostra foi utilizada para a montagem de dois outros biorreatores: biorreator 1 contendo água do mar pura e o biorreator 2 contendo a mistura de 60% óleo diesel S10 B30.

3. 2. 2 Óleos Diesel S10 B6 e S10 B30

O óleo diesel S10 B6 contendo 94% óleo diesel S10 (óleo diesel tipo A) e 6% biodiesel de soja, foi cedido pelo Laboratório de Combustíveis do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

O óleo diesel S10 B30, por sua vez, foi preparado nas instalações do Laboratório de Microbiologia através de uma mistura (v/v) contendo 70% óleo diesel S10 (óleo diesel tipo A) e 30% biodiesel de soja.

As amostras de combustíveis puros, óleo diesel S10 (100% diesel mineral) e biodiesel (100% biodiesel de soja), foram fornecidas pela empresa Total distribuidora S.A.

3.3 BIORREATORES

Os experimentos foram realizados em dez biorreatores de vidro estéril (sistemas estáticos), com tampa não rosqueada de plástico, perfurada para passagem dos fios de nylon e ar - apropriados para o condicionamento da mistura água-óleo, na temperatura ambiente.

Os corpos de prova previamente tratados foram inseridos nos sistemas, aprisionados à tampa dos biorreatores por fios de nylon e posicionados internamente na mesma altura por 35 dias. Nos experimentos foram utilizados dez biorreatores de 3 L (volume útil de 2,5 L), cinco contendo os fluidos: AM; D100; B6; B30; B100, e cinco contendo mistura de fluidos: B6 (10%AM); B6 (90%AM); B30 (10%AM); B30 (40% AM) e B30 (90% AM).

Nos biorreatores contendo fluidos isolados foram colocados três corpos de prova para cada tempo analisado, totalizando quinze corpos de prova por biorreator, que foram dispostos na mesma altura do fluido. Nos sistemas contendo a mistura de fluidos foram colocados trinta corpos de provas para cada tempo analisado, totalizando cento e cinquenta corpos de prova por biorreator, posicionados na mesma altura, na fase de maior concentração da mistura óleo/água do mar. A Tabela 6 descreve a composição dos biorreatores montados.

Tabela 6 - Composição utilizada nos biorreatores.

Biorreatores	(Vol.)	Descrição dos fluidos – (coleta da água do mar)
1 – AM	3L	Água do mar – (3ª coleta)
2 – D100	3L	100% Diesel S10 mineral
3 – B100	3L	100% Biodiesel de soja
4 – B6	3L	94% Diesel S10 + 6% biodiesel de soja
5 – B30	3L	70% Diesel S10 + 30% biodiesel de soja
6 – B6 (10 % AM)	3L	90% Óleo diesel S10 B6 + 10% água do mar – (1ª coleta)
7 – B6 (90% AM)	3L	10% Óleo diesel S10 B6 + 90% água do mar – (1ª coleta)
8 – B30 (10% AM)	3L	90% Óleo diesel S10 B30 + 10% água do mar – (2ª coleta)
9 – B30 (90% AM)	3L	10% Óleo diesel S10 B30 + 10% água do mar – (2ª coleta)
10 – B30 (40% AM)	3L	60% Óleo diesel S10 B30 + 40% água do mar – (3ª coleta)

3. 4 MEIOS DE CULTURA

Os meios de culturas e soluções utilizados para quantificar os micro-organismos estão descritos nas Tabelas 7 a 11. Após o preparo, todos os meios de cultura foram esterilizados em autoclave a 1 atm, 121 °C, durante um período de 15 minutos.

3. 4. 1 Caldo Nutriente

Para quantificar as bactérias heterotróficas aeróbias (BHA), o meio de cultura caldo nutriente foi preparado e ajustado para pH $7,0 \pm 0,2$ (pHmetro QUIMIS) (SILVA *et al.*, 2005; VIEIRA, 2013). Este meio de cultura foi distribuído em tubos de ensaio para posterior inoculação dos micro-organismos dos fluidos em estudo e biofilmes, respectivamente. A Tabela 7 descreve a composição do meio caldo nutriente.

Tabela 7 - Composição do meio caldo nutriente.

COMPONENTES	QUANTIDADE
Peptona de carne	5 g
Extrato de carne	3 g
Sacarose	20 g
NaCl	30 g
Água destilada	1000 mL

Fonte: AUTOR (2017).

Após inoculação os tubos foram incubados a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ por um período de 48 horas.

3. 4. 2 Citrato Férrico Amoniacal

As bactérias precipitantes do ferro (BPF) foram quantificadas em meio contendo citrato férrico amoniacal, pH ajustado para $6,6 \pm 0,2$ (pHmetro QUIMIS) (VIEIRA, 2013). A Tabela 8 mostra a composição do meio citrato férrico amoniacal.

Tabela 8 - Composição do meio citrato férrico amoniacal.

COMPONENTES	QUANTIDADE
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,5 g
CaCl ₂ . 6 H ₂ O	0,2 g
MgSO ₄ .7 H ₂ O	0,5 g
NaNO ₃	0,5 g
Citrato Férrico Amoniacal	10 g
K ₂ HPO ₄	0,5 g
NaCl	30 g
Água destilada	1000 mL

Fonte: AUTOR (2017).

Estas bactérias foram incubadas na ausência de luz. O crescimento microbiano foi caracterizado, após 14 dias de incubação a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ (CETESB, 1992).

3. 4. 3 Meio Fluido Tioglicolato

As bactérias heterotróficas anaeróbias (BHAn) foram quantificadas em meio fluido tioglicolato desidratado (Tabela 9). O pH do meio foi ajustado para $7,1 \pm 0,2$ (pHmetro QUIMIS) e purgado com nitrogênio para expulsar todo o oxigênio livre presente. Em seguida, foram colocados 9 mL do meio em frascos do tipo de penicilina, vedados com tampa de borracha e lacre (SILVA *et al.*, 2005).

Tabela 9 - Composição do meio fluido tioglicolato.

COMPONENTES	QUANTIDADE
Meio Tioglicolato	30,0 g
NaCl	30,0g
Água destilada	1000 mL

Fonte: AUTOR (2017).

O período de incubação do meio, após inoculações foi de 28 dias à temperatura de $30 \pm 1^\circ\text{C}$.

3. 4. 4 Meio Postgate E Modificado

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) foram quantificadas em meio Postgate E modificado (Tabela 10) (POSTGATE, 1984; VASCONCELOS, 2016). O meio foi ajustado para o pH $7,6 \pm 0,1$ e purgado com nitrogênio para expulsar todo o oxigênio livre presente. Em seguida, foram colocados 9 mL desse meio em frascos do tipo de penicilina e vedados com tampa de borracha e lacre. Antes da inoculação dos frascos, adicionou-se a cada um deles, 0,1 mL de uma solução redutora de tioglicolato de sódio 12,4 g/L (esterilizada à 1 atm, 20 minutos).

Tabela 10 - Composição do meio Postgate E modificado.

COMPONENTES	QUANTIDADE
KH_2PO_4	0,5 g
NH_4Cl	1 g
Na_2SO_4	1 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,67 g
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,68 g
Lactato de sódio	7 mL
Extrato de levedo	1 g
Ácido ascórbico	0,1 g
Ágar-agar	1,9 g
Solução de resazurina a 0,025%	4 mL
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,5 g
NaCl	30,0g
Água destilada	1000 mL

Fonte: AUTOR (2017).

A determinação do crescimento celular foi feita após incubação a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ por 28 dias.

3. 4. 5 Solução Redutora

A solução redutora foi preparada de acordo com a Tabela 11, o pH ajustado para $7,6 \pm 0,2$ (pHmetro QUIMIS) e o meio purgado com nitrogênio para eliminar o oxigênio

presente. Posteriormente, foi distribuído 9 mL da solução em frascos de penicilina tampados com borracha e lacrados com lacre de alumínio. Nesta solução foram preparadas as respectivas diluições para inocular os micro-organismos anaeróbios (VIEIRA *et al.*, 2009; VASCONCELOS, 2016).

Tabela 11 - Composição da solução redutora.

COMPONENTES	QUANTIDADE
Tioglicolato de sódio	0,124 g
Ácido ascórbico	0,1 g
Solução de resazurina de 0,025%	4 mL
NaCl	30,0g
Água destilada	1000 mL

Fonte: AUTOR (2017).

3. 5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS FLUIDOS

3. 5. 1 Água do mar

As análises físico-químicas foram realizadas, de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2005) no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA), do Centro de Tecnologias e Geociências e no Laboratório de Análises de Minerais de Solos e Águas (LAMSA), do Departamento de Engenharia Química, ambos situados na Universidade Federal de Pernambuco. As análises do teor de oxigênio, sulfetos, cloretos, pH e outras determinações são importantes para o monitoramento da água utilizada no experimento, uma vez que essas variáveis influenciam diretamente no processo corrosivo e no metabolismo dos micro-organismos (GENTIL, 2011). Os parâmetros físico-químicos analisados (Anexos C, D, E, F, G e H) foram:

- pH;
- Condutividade;
- Cloretos;
- Sulfatos;
- Ferro Total;

3. 5. 2 Óleos Diesel S10 B6 e S10 B30

Os óleos Diesel S10 B6 e S10 B30 foram submetidos a análises físico-químicas no Laboratório de Combustíveis do Departamento de Engenharia Química da UFPE - (LAC-UFPE). Os resíduos obtidos no final dos experimentos foram analisados pela empresa SGS do Brasil LTDA, conforme métodos ABNT (NBR), ASTM (D) e ISO. As análises realizadas (Anexos I, J, L, M e N) foram:

- Aspecto - Visual;
- Cor;
- Destilação Atmosférica;
- Massa Específica a 20°C pelo densímetro digital;
- Teor de Enxofre;
- Índice de Cetano;
- Ponto de Fulgor (vaso fechado) - Pensky-Martens;
- Corrosividade ao Cobre;
- Água e Sedimentos (Centrifugação);
- Resíduo de Carbono Ramsbottom, no Resíduo dos 10% Finais da Destilação;
- Teor de Biodiesel;
- Ponto de Entupimento de Filtro a Frio;
- Água;
- Índice de Neutralização.

3. 6 QUANTIFICAÇÃO MICROBIANA NO BIOFILME

As análises microbiológicas foram realizadas durante os experimentos para quantificação dos micro-organismos sésseis; nos intervalos de 14 e 35 dias. A cada análise, foram retirados quatro corpos de prova dos biorreatores. Dois corpos de prova foram colocados em recipiente contendo 30 mL de solução salina estéril, para análise dos micro-organismos aeróbios, e os outros dois colocados em recipiente contendo 30 mL de solução redutora, para análise dos micro-organismos anaeróbios. Essas soluções com os corpos de prova foram submetidas a ultrassom (lavadora ultrassônica UltraCleaner USC700 Unique) por 15 segundos, para garantir a remoção e dispersão dos micro-organismos sésseis. Posteriormente, estes corpos de prova foram raspados com espátula estéril para remoção dos

biofilmes. Os grupos de micro-organismos bactérias heterotróficas aeróbias (BHA), bactérias precipitantes do ferro (BPF), bactérias heterotróficas anaeróbias (BHAn) e bactérias redutoras de sulfato (BRS) foram quantificadas pela técnica do Número Mais Provável (NMP) (APHA/ AWWA / WEF, 2005).

3.7 TAXA DE CORROSÃO POR PERDA DE MASSA DO AÇO CARBONO

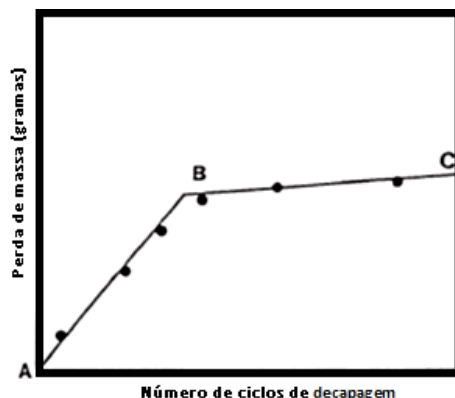
Os corpos de prova metálicos foram previamente pesados antes do início dos experimentos. Após os tempos finais do experimento, estes corpos de prova foram retirados dos biorreatores, passaram por ultrassom (lavadora ultrassônica UltraCleaner USC700 Unique) por 15 segundos e raspagem dos biofilmes com espátula estéril para a análise microbiológica. Logo após os corpos de prova passaram por uma limpeza primária, através de lavagem com detergente e água, e secados com papel toalha. Depois da limpeza primária foram submetidos ao processo de decapagem ácida, seguindo a norma *NACE Standard RP 0775* (NACE, 2005).

Para decapagem ácida construiu-se uma curva de decapagem, que consistiu na quantificação da perda de massa após cada ciclo de decapagem, de acordo com a norma ASTM, 2011. Com os valores obtidos, construiu-se um gráfico com o perfil da perda de massa em função do número de ciclos de decapagem, como se mostra na Figura 13.

O procedimento de limpeza foi repetido (14 vezes), sendo cada ciclo de limpeza de 5s. Ao final do último ciclo, o tempo total foi de um minuto e dez segundos.

Na Figura 13, a seção AB do gráfico corresponde à perda de massa ocasionada pela remoção dos produtos de corrosão. A seção BC, por sua vez, corresponde à corrosão do metal após a retirada dos produtos de corrosão, em decorrência do ataque ácido ao próprio metal. Considera-se a perda de massa do corpo de prova, equivalente ao ponto B, para o cálculo de taxa de corrosão do aço (ASTM, 2011).

Figura 13 - Perfil de perda de massa do corpo de prova, após repetitivos ciclos de limpeza.



Fonte: ASTM, 2011.

Os corpos de prova destinados aos cálculos da taxa de corrosão foram retirados dos biorreatores após 35 dias. Para análise do tempo final das taxas de corrosão dos aços, foi levado em consideração o tempo de estoque para o óleo diesel S10 B8 (trinta dias) recomendado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP.

Nos biorreatores contendo fluidos (AM; D100; B6; B30 e B100) os corpos de prova foram retirados em triplicada ao final de 35 dias, visando-se obter uma taxa de corrosão média do aço para a condição investigada. Já nos biorreatores contendo mistura de fluidos B6 (10%AM); B6 (90%AM); B30 (10%AM); B30 (40%AM) e B30 (90%AM) foram retiradas triplicatas dos aços, nos tempos de 7, 14, 21, 28 e 35 dias.

Após a retirada dos corpos de prova, estes foram submetidos ao processo de decapagem ácida, seguindo a norma *NACE Standard RP 0775* (NACE, 2005) e ASTM 2011:

- 1) Imersão do corpo de prova em ácido clorídrico a 15% (v/v), inibido com 1,3 di-n-butyl 2-tiourea (DBT), durante 5 segundos no primeiro ciclo, com aumento de 5 segundos a cada novo ciclo. O procedimento foi repetido (14 vezes);
- 2) Neutralização com solução de bicarbonato de sódio saturada durante um minuto;
- 3) Lavagem com água destilada;
- 4) Imersão em álcool isopropílico P.A. por cinco segundos, e acetona P.A. por mais cinco segundos;
- 5) Secagem com jatos de ar quente;
- 6) Pesagem em balança analítica.

A diferença entre os pesos iniciais e finais correspondeu à perda de massa, que foi utilizada para determinar a taxa de corrosão do aço (DANTAS, 1988). Para avaliação da

perda de massa dos corpos de prova de aço carbono foi tomada como referência, para os níveis de corrosividade, a norma *NACE Standard RP 0775*. A Tabela 12 mostra as faixas das variações das taxas de corrosão, segundo esta norma.

Tabela 12 - Variações das taxas de corrosão segundo norma *NACE Standard RP 0775*.

Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)	Taxa de pite (mm/ano)	Corrosividade
< 0,025	< 0,13	Baixa
0,025 a 0,120	0,130 a 0,200	Moderada
0,130 a 0,250	0,210 a 0,380	Alta
> 0,250	> 0,380	Severa

Fonte: Norma NACE-RP-07-75 (2005).

Os resultados de perda de massa foram utilizados no cálculo da taxa de corrosão de acordo com a Equação (1) conforme a norma *NACE Standard RP 0775* (2005).

$$CR = \frac{3,65 \times 10^5 \times W}{ATD} \quad \text{Equação (1)}$$

Após a análise dimensional, a constante $3,65 \times 10^5$ deve-se à transformação de unidade de mm para ano, e de cm^3 para mm^3 .

Sendo:

CR = taxa de corrosão em milímetros por ano (mm/ano);

W = perda de massa em gramas;

A = área do corpo de prova exposta ao meio em mm^2 ;

T = tempo de exposição em dias;

D = Densidade do corpo de prova em g/cm^3 . Adotou-se $D = 7,86 \text{ g/cm}^3$ (CALLISTER, 2007).

3. 8 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE

3. 8. 1 Microscopia eletrônica de varredura e análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no biofilme da superfície do aço carbono

A observação da morfologia do biofilme sobre o aço foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após pré-tratamento do biofilme: no tempo de 07 dias, um corpo de prova retirado dos sistemas foi imerso em recipiente contendo solução de glutaraldeído 5%, em tampão cacodilato de sódio 0,1 M e água destilada (1:1), pH 7,6, durante 24 horas com ausência de luz. Após a etapa de fixação, foram realizadas três lavagens consecutivas em cacodilato de sódio 0,1 M, com duração de 30 minutos cada. Depois este corpo de prova foi submetido à desidratação em acetona, nas concentrações entre 30 e 100% (v/v), por período de cinco minutos em cada concentração e, deixado em dessecador por 3 dias. A amostra foi metalizada com ouro ($\pm 15\text{nm}$ de espessura), em seguida analisada por MEV (PENNA, 2002; VASCONCELOS, 2016). Foi utilizado o microscópio da marca JEOL JSM – 5900, a 10 kV com uma magnificação variando de 2500X a 10000X, no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Caracterização de Materiais do DLCM – Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco.

3. 8. 2 Microscopia eletrônica de varredura e análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) nas superfícies dos aços

As superfícies dos aços foram analisadas por MEV e EDS, antes de serem expostos aos sistemas e após 35 dias de imersão, quando foram retirados os produtos de corrosão e passados pelo processo de decapagem ácida. As imagens obtidas por MEV nas superfícies dos aços tiveram uma magnificação variando de 100X a 1000X.

A microscopia foi realizada no Laboratório de Microscopia e Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE. O microscópio utilizado foi o TM 3000 da HITACHI.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho são apresentados e discutidos no que concerne às análises físico-químicas e microbiológicas da água do mar e dos óleos Diesel S10 B6 e S10 B30; à quantificação microbiológica do biofilme na superfície dos aços; às taxas de corrosão dos aços e à caracterização de materiais por MEV e EDS.

4.1 ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DOS FLUIDOS UTILIZADOS NOS BIORREATORES

4.1.1 Análise físico-química das águas do mar de entrada

Os resultados físico-químicos das águas analisadas indicaram alta salinidade em termos dos teores de cloretos e sulfatos, o que pode acarretar um aumento da ação corrosiva do meio (RAHRIG, 2003; KOUKALOVA *et al.*, 2010).

A Tabela 13 apresenta os resultados físico-químicos das águas do mar coletadas em diferentes dias e que foram utilizadas respectivamente nas misturas óleo/água do mar, para os biorreatores da primeira coleta: B6 (10%AM); B6 (90%AM); segunda coleta: B30 (10%AM); B30 (90%AM) e terceira coleta: AM; B30 (40%AM).

Comparando os resultados das análises físico-químicas das águas utilizadas na primeira coleta nos biorreatores (B6 + 10%AM) e (B6 + 90%AM) com a segunda coleta utilizada nos biorreatores (B30 + 10%AM) e (B30 + 90%AM) (Tabela 13), verificou-se que a maioria dos parâmetros analisados na segunda coleta apresentaram valores maiores. Apenas cinco dos parâmetros analisados, na água do mar da segunda coleta, exibiram menores valores (Anexo D), entre eles os teores de sulfato e ferro total.

Relacionando os resultados das análises físico-químicas das águas do mar da primeira coleta, segunda e terceira coleta utilizadas nos sistemas (B30 + 10%AM), (B30 + 90%AM) e (B30 + 40%AM) constatou-se que a maioria dos parâmetros analisados apresentou valores superiores na água do mar da terceira coleta utilizada nos sistemas (B30 + 40%AM), neste também foi verificada a maior concentração de sulfato entre as três coletas. Apenas cinco desses parâmetros tiveram menores valores na água da terceira coleta (Anexo E). De acordo com Eliyan *et al.* (2013); Sherif (2014) a presença de sulfatos favorece o crescimento de bactérias redutoras de sulfato (BRS), que junto com os

bicarbonatos de cálcio ocasionam incrustações, que podem influenciar na agressividade e na velocidade de corrosão dos meios. Entretanto, a presença de sais oxidantes de ferro, cromatos e nitritos de sódio podem atuar como passivadores ou inibidores retardando ação de deterioração dos materiais.

Tabela 13 - Resultados físico-químicos das águas do mar.

Análises	1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta
pH	7,66 ± 0,2	7,64 ± 0,2	7,68 ± 0,2
Cor aparente (UH)	16,60	26,40	51,00
Turbidez (expressa em UT)	1,42	4,42	6,00
Condutividade Elétrica a 20°C (µS/cm)	28.500,00	37.100,00	41.200,00
Cloretos (mg/L Cl)	9.100,00	12.800,00	15.200,00
Sulfatos (mg/L SO ₄)	1.646,00	858,00	2.384,00
Ferro total (mg/L Fe)	1,08	0,27	0,27

Fonte: Dados baseado-retirados do laudo de análise Anexos C, D e E.

Na Tabela 13 foi possível verificar que todas as análises de água do mar coletadas apresentaram: um valor de pH considerado constante, um alto valor de condutividade elétrica e de íons cloretos, fundamental no mecanismo eletroquímico. De acordo com Roberge (2012); Peters *et al.* (2015) uma quantificação alta de um eletrólito forte como cloreto de sódio, condutividade elétrica e valor constante de pH, são propriedades da água do mar que podem influenciar na capacidade tamponante e na solubilidade dos gases (oxigênio e gás carbônico), os quais colaboram com o processo corrosivo e o metabolismo dos micro-organismos.

Ukpaka *et al.* (2011) verificaram em seus estudos de biocorrosão de metais imersos em água salobra de rio, que as taxas de corrosão foram influenciadas pelas características físico-químicas da água salgada como a concentração de sais. Os parâmetros inorgânicos e seus valores encontrados para água salgada foram, respectivamente: íons cloreto (1.560,0 mg/L), ferro (1,08 mg/L) e íons sulfato (0,10 mg/L). Com exceção do valor do ferro total da primeira coleta, estes parâmetros inorgânicos foram bem menores aos encontrados na água do mar do Porto do Recife.

4. 1. 2 Análise físico-química dos óleos

No trabalho foram utilizados os óleos S10 B6 e S10 B30, devido à variedade desses meios fez-se necessário avaliar a composição físico-química dos óleos citados.

A Tabela 14 mostra os resultados físico-químicos dos óleos que foram utilizados, respectivamente nas misturas óleo/água do mar, para os biorreatores: (B6 + 10%AM); (B6 + 90%AM); (B30 + 10%AM); (B30 + 40% AM) e (B30 + 90%AM). Todos os resultados da análise de caracterização do óleo diesel S10 B6 e S10 B30 apresentaram limites dentro das especificações estabelecidas pelas: Resolução da ANP N° 50, de 23.12.2013; Resolução ANP n° 30, de 23.06.2016. Normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT); ASTM International (*American Society of Testing and Materials*); Comitê Europeu de Normalização - *Comitté Européen of Normalisation* (CEN) ou *International Organization for Standardization* (ISO). Com os óleos previamente caracterizados dentro dos padrões exigidos, os biorreatores foram montados para o desenvolvimento desta pesquisa.

Nas análises dos óleos S10 B6 e S10 B30 destacou-se o baixo teor de enxofre do óleo diesel S10 B30 (4,9 mg/kg) em comparação ao óleo diesel S10 B6 (7,4 mg/kg). O teor de 4,9 mg/kg já é encontrado nos padrões europeus, que utilizam um combustível com menor teor de enxofre e baixa emissão dos particulados NO_x e SO_x no ambiente (ANP, 2014; PETROBRAS, 2017).

Souza *et al.* (2009) em seus estudos com misturas BX, comprovaram que o aumento da proporção de biodiesel no diesel faz com que ocorra a redução nos teores de enxofre, hipótese que corrobora com as análises obtidas nesse trabalho, em que o aumento do teor de biodiesel na mistura resultou na redução do teor de enxofre do diesel S10 (puro).

Tabela 14 - Resultados físico-químicos dos óleos S10 B6 e S10 B30.

Análises	S10 B6	S10 B30
pH	4,90 ± 0,2	4,69 ± 0,2
Aspecto e cor (Visual)	Límpido	Límpido
Cor ASTM	1,5	2,0
Massa Específica a 20 °C (kg/m ³)	832,9	848,1
Ponto de fulgor D 93% (°C)	63,0	72,0
Condutividade Elétrica (ρS/m)	91	122
Teor de Enxofre (mg/kg)	7,4	4,9
Teor de biodiesel (% v)	6,1	30,0
Teor de água (mg/kg)	139 ppm	92 ppm

Fonte: Dados baseado-retirados do laudo de análise Anexos L e M.

4. 1. 3 Análises microbiológicas dos fluidos de entrada dos sistemas B6 e B30 contendo 10% e 90% água do mar

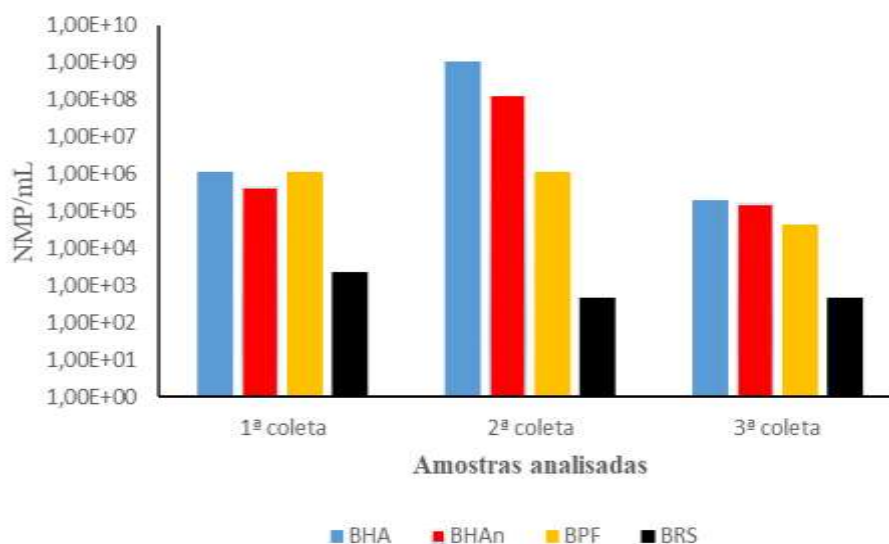
Assim como no caso das análises físico-químicas, fez-se inicialmente o monitoramento microbiológico para avaliar a presença dos micro-organismos de interesse desse trabalho (BHA; BHAn; BPF e BRS), na água do mar (em cada coleta) e nos óleos (S10 B6 e S10 B30) antes dos ensaios de biocorrosão.

As presenças de células e metabólitos causaram a turvação dos meios após o período de incubação. A turvação indicou que houve crescimento microbiano das BHA e BHAn. Já a formação de óxidos de ferro de coloração ferruginosa indicou a presença das BPF. O escurecimento do meio, devido à formação de depósitos de sulfeto de ferro indicou o crescimento das BRS (FRAZÃO, 2015).

A presença de micro-organismos em combustíveis é um dos fatores que pode promover a degradação e alteração das propriedades dos mesmos, bem como, ocasionar a corrosão de estruturas metálicas em contato com os combustíveis (Bento *et al.*, 2001; Bento *et al.*, 2005). Os meios investigados nesse trabalho, por se apresentarem na forma de mistura óleo/água do mar, são ainda mais propícios para proliferação microbiana.

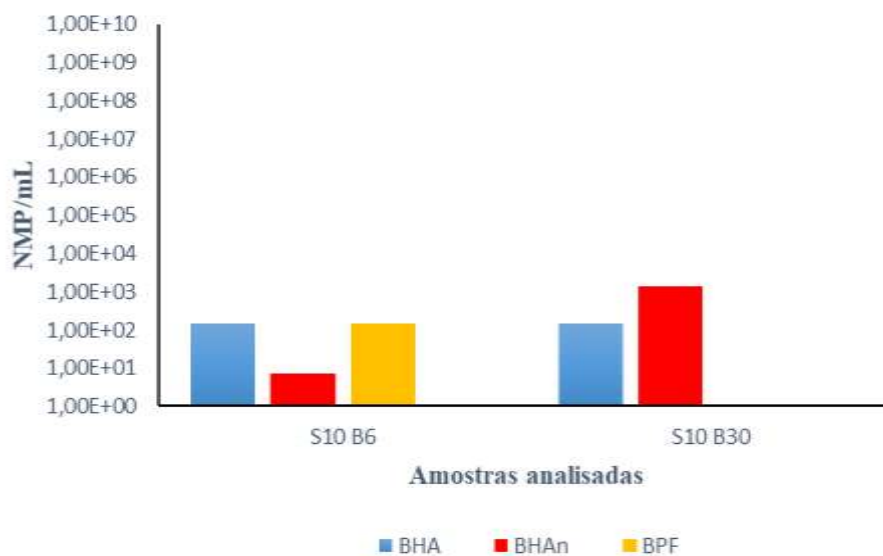
Nas Figuras 14 e 15 são apresentados os resultados das quantificações microbianas para as diferentes coletas de água do mar e para os óleos utilizados nessa pesquisa.

Figura 14 - Quantificação dos micro-organismos planctônicos das águas do mar coletadas.



Fonte. AUTOR (2017).

Figura 15 - Quantificação dos micro-organismos planctônicos dos óleos S10 B6 e S10 B30.



Fonte. AUTOR (2017).

As coletas da água do mar foram realizadas em dias diferentes para cada sistema, e pelas Figuras 14 e 15 foi possível confirmar maior quantidade de grupo específicos de interesse na pesquisa na água do mar. Os maiores valores encontrados foram para as bactérias heterotróficas aeróbias e anaeróbias da água do mar da segunda coleta, utilizada com diesel S10 B30 nas misturas (B30 + 10%AM; B30 + 90%AM), com $1,1 \times 10^9$ NMP/mL de BHA e $1,4 \times 10^8$ NMP/mL de BHAn. Para a água do mar utilizada com diesel S10 B6 nas misturas (B6 + 10%AM; B6 + 90%AM), estes resultados foram de $1,1 \times 10^6$ NMP/mL de BHA e $4,5 \times 10^5$ NMP/mL de BHAn. Quantidades semelhantes de bactérias precipitantes do ferro foram encontradas nas duas amostras de água do mar da primeira e segunda coleta (na ordem 10^6 NMP/mL), seguidas das redutoras de sulfato (BRS) (na ordem de 10^3 NMP/mL) na água do mar da primeira coleta. Apesar das coletas terem sido realizadas na mesma região, provavelmente fatores tais como datas diferenciadas, mudança de maré, correntes marítimas, temperaturas e salinidade influenciaram na diferença destes resultados (LIENGEN *et al.*, 2014; GROYSMAN, 2014).

Ao analisar os dados da Figura 14 para a água do mar da terceira coleta, verificou-se que a concentração celular das bactérias heterotróficas aeróbias (BHA), e bactérias precipitantes do ferro (BPF) foram respectivamente, 4 ordens de grandeza menores e 2 ordens de grandeza menores para a água do mar da segunda coleta. Já as BHAn, demonstraram valores (na ordem 10^5 NMP/mL), 3 ordens de grandeza menores em

comparação ao obtido na segunda coleta. Em relação à concentração de BRS, percebeu-se que as águas do mar da segunda e da terceira coleta, apresentaram as mesmas concentrações (na ordem de 10^2 NMP/mL).

Silva (2011), utilizando uma amostra de água do mar obtida na região de Suape – PE encontrou menor crescimento de micro-organismos na água estudada se confrontada com os resultados apresentados na Figura 14. Vieira (2013) também trabalhando com água do mar da região de Suape – PE, observou uma menor concentração de micro-organismos se comparado com os resultados obtidos neste trabalho, indicando assim que a quantidade de micro-organismos depende do local, das condições climáticas e físico-química de onde a amostra é coletada.

Para os micro-organismos planctônicos do óleo diesel S10 B6 Figura 15 observou-se um crescimento bem menor, ocorrendo predominância das bactérias heterotróficas aeróbias e precipitantes do ferro (na ordem de 10^2 NMP/mL). Em menor quantidade, foram evidenciadas as bactérias heterotróficas anaeróbias (na ordem de 10^1 NMP/mL). No óleo diesel S10 B6, as bactérias redutoras de sulfato (BRS) não foram detectadas.

No que se diz respeito ao óleo diesel S10 B6 e S10 B30, ambos apresentaram concentrações consideráveis para as bactérias heterotróficas aeróbias (na ordem de 10^2). Entretanto, o óleo diesel S10 B30 apresentou uma maior concentração das bactérias anaeróbias heterotróficas (na ordem de 10^3). Não houve crescimento das bactérias redutoras do sulfato e das bactérias precipitantes de ferro, no óleo diesel S10 B30. O não crescimento das BRS e BPF, não significa necessariamente que elas não estivessem presentes em menores valores, o que pode ter ocorrido é que não foram detectados pela técnica do número mais provável (NMP).

Ao examinar a quantificação dos micro-organismos planctônicos do óleo S10 B30 individualmente, foi possível constatar que o número das bactérias heterotróficas aeróbias e bactérias heterotróficas anaeróbias foi significativamente menor para o óleo S10 B30 com relação a água do mar da primeira, segunda e da terceira coleta usada nas misturas (B30 + 10%AM; B30 + 90%AM e B30 + 40%AM).

Na comparação das concentrações dos micro-organismos planctônicos dos óleos diesel S10 B6 e S10 B30, verificou-se a presença das BPF apenas no óleo S10 B6 e uma maior concentração das BHAn no óleo S10 B30.

Soriano *et al.* (2015), em seus estudos sobre a biodeterioração de misturas diesel/biodiesel, afirmaram que a diversidade microbiana depende do tipo de combustível e do tempo de estoque. Logo, isto sugere que quanto maior o teor de biodiesel em diesel,

maior a concentração microbiana ao longo do tempo de estoque, hipótese que corrobora com as análises deste trabalho. O diesel S10 B30 resultou em maiores quantificações das BHAn quando relacionados ao óleo diesel S10 B6. Sorensen *et al.* (2011) também encontraram resultados semelhantes ao citado, os pesquisadores constataram que a influência do aumento da concentração de biodiesel na mistura com o diesel está relacionada ao aumento da concentração e diversidade microbiana.

4.2 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA COMPARATIVA ENTRE OS SISTEMAS CONTENDO ÓLEOS S10 B6 E S10 B30

A seguir, são apresentados os resultados obtidos para os sistemas com mistura de óleo na proporção 90% óleo e 10% água do mar e 10% óleo e 90% água do mar. Nessa etapa foram investigados dois óleos distintos S10 B6 e S10 B30, visando identificar qual seria mais "susceptível" a ocasionar biocorrosão e a sofrer alterações físico-químicas. Nesta etapa, alguns grupos bacterianos considerados importantes no processo de biocorrosão foram analisados os sésseis. Estes grupos foram: as bactérias heterotróficas aeróbias (BHA), bactérias precipitantes do ferro (BPF), bactérias heterotróficas anaeróbias (BHAn) e bactérias redutoras de sulfato (BRS).

4. 2. 1 Quantificação dos micro-organismos sésseis nos corpos de prova exposto aos sistemas B6 e B30, contendo 10% e 90% de água do mar

As concentrações celulares sésseis das bactérias heterotróficas aeróbias (BHA), precipitantes de ferro (BPF), heterotróficas anaeróbias (BHAn) e bactérias redutoras do sulfato (BRS), nos respectivos biorreatores com (B6 + 10%AM; B30 + 10%AM) são apresentadas nas Figuras 16 e 17, nos tempos de exposição de 14 e 35 dias.

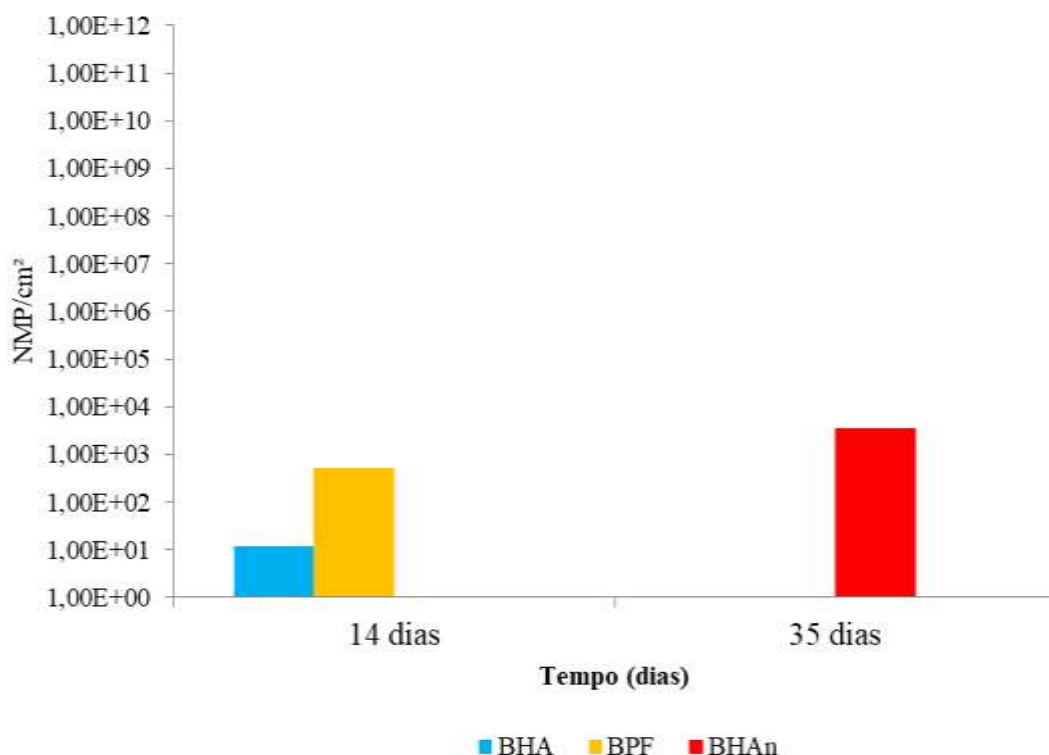
Pelos gráficos das Figuras 16 e 17, pode-se observar nos biorreatores com óleos diesel S10 B6 e S10 B30 com 10% de água do mar, que as BHA cresceram somente nos primeiros 14 dias do experimento. Isso provavelmente ocorreu devido aos menores volumes de água nos meios, que propiciaram piores condições para os crescimentos microbianos e também menores percentuais de oxigênio dissolvidos nas águas do mar coletadas, disponíveis para os desenvolvimentos das BHA. Outro fato é que, as bactérias aeróbias que utilizam o oxigênio em seu mecanismo consumiram todo o oxigênio presente no meio, e

como não houve renovação deste composto no meio, as BHA não sobreviveram ou não se adaptaram (VIDELA, 2003; ROPITAL, 2010; GENTIL, 2011).

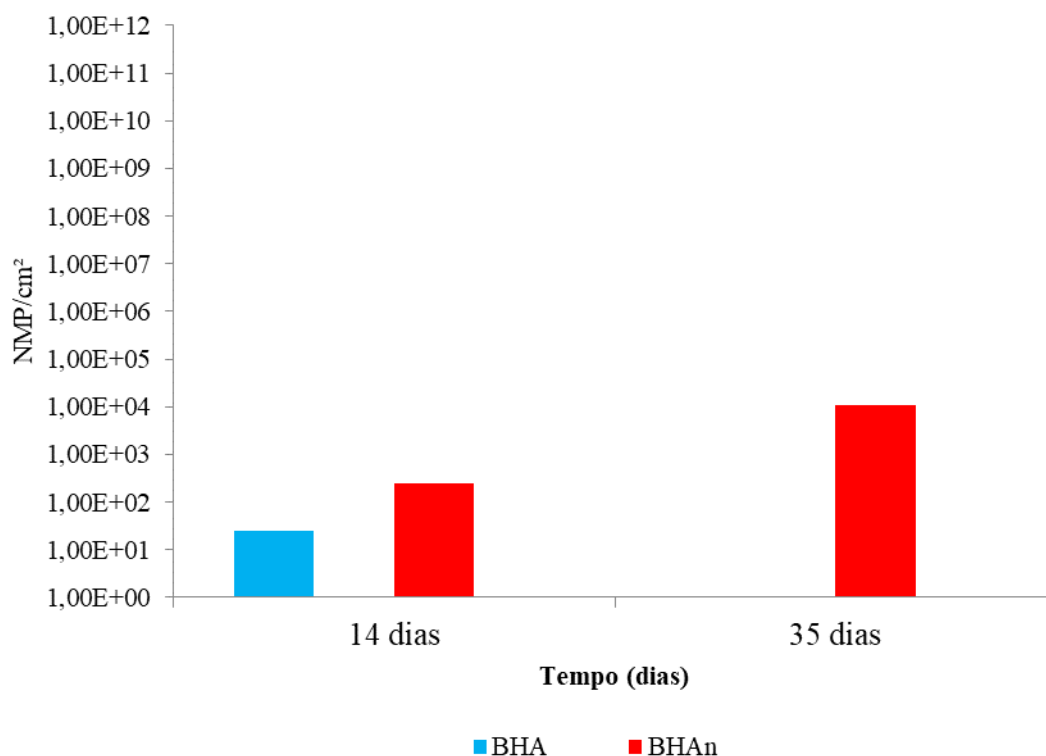
Em relação às BPF, somente o sistema (B6 + 10%AM) apresentou crescimento com 14 dias de experimento (na ordem de 10^2 NMP/cm²). Presentes no próprio óleo diesel, as bactérias precipitantes de ferro, evidenciadas na fase de quantificação dos micro-organismos planctônicos do óleo diesel S10 B6 possivelmente não sobreviveram ou não tiveram adaptação devido à ausência de oxigênio, pois assim como as BHA, os menores volumes de água disponibilizaram menores percentuais de oxigênio, impossibilitando o desenvolvimento destas bactérias.

Não foi observado nenhum desenvolvimento de BHAn sésseis para o biorreator (B6 + 10%AM) com 14 dias de experimento, mesmo havendo uma concentração planctônica de ($7,0 \times 10^0$ NMP/cm²) no óleo. Mas, com 35 dias de imersão dos corpos de prova, essas bactérias tiveram um crescimento de três ordens de grandeza.

Figura 16 - Micro-organismos sésseis: B6 + 10%AM.



Fonte: AUTOR (2017).

Figura 17 - Micro-organismos sésseis: B30 + 10%AM.

Fonte: AUTOR (2017).

No biorreator com (B30 + 10%AM) foi verificado crescimento das BHAn sésseis com os tempos de 14 e 35 dias de experimento (Figura 17). O crescimento das bactérias anaeróbias sésseis no biorreator (B6 + 10%AM), com 35 dias de experimentos, provavelmente ocorreu devido à presença das bactérias precipitantes do ferro nos primeiros 14 dias de imersão dos corpos de prova, pois só foram dadas condições de colonização as BHAn, quando as precipitantes de ferro formaram precipitados insolúveis de óxidos ou hidróxidos de ferro, tornando o meio propício para condições anaeróbias, e provocando o crescimento desse grupo de micro-organismos (VIDELA, 2003; LIENGEN *et al.*, 2014).

O desenvolvimento mais acentuado das BHAn foi influenciado pela ação conjunta dos micro-organismos presentes no meio e também por não ocorrer renovação de oxigênio, visto que o sistema é estático. As bactérias aeróbias que utilizam o oxigênio em seu mecanismo começam a consumir o oxigênio presente no meio, e esse esgotamento de O₂, promove condições favoráveis para o desenvolvimento das bactérias anaeróbias, caracterizando assim a existência de um consórcio microbiano (ROPITAL, 2010; VIEIRA, 2013; GROYSMAN, 2014).

Ao longo dos experimentos não foi possível observar a presença de bactérias redutoras de sulfato (BRS) nos biofilmes dos corpos de prova dos biorreatores, com o óleo diesel S10 B6 e S10 B30 adicionados com 10% água do mar. Provavelmente, estas bactérias não se desenvolveram porque não estavam presentes nas microbiotas planctônicas dos óleos diesel S10 B6 e S10 B30, constituintes em maior proporção nestes biorreatores. Outro possível fator é que, como o crescimento das bactérias redutoras de sulfato (BRS) é extremamente delicado – estes micro-organismos são exigentes e uma das principais necessidades é a ausência total ou parcial de oxigênio, pois são aero tolerantes (BEECH; GAYLARDE, 1999; CETIN; AKSU; 2009). É possível que o biofilme formado nos experimentos não estivesse maduro suficiente para proporcionar tais condições. Quando o biofilme está maduro, a possibilidade de se formarem colônias de BRS é muito grande, pois no interior do biofilme existe uma depleção de eletrólitos (sobretudo sódio; potássio) e na concentração de oxigênio em comparação com o leito líquido (MARANGONI, 2010).

Nos trabalhos realizados por Machado *et al.* (2005); Vieira (2013), onde foram utilizados óleo bruto ao invés de misturas de diesel/biodiesel, também se notou apenas o crescimento de bactérias aeróbias e anaeróbias, evidenciando-se um crescimento de bactérias anaeróbias à medida que as bactérias aeróbias decresciam. Nestes trabalhos, os micro-organismos anaeróbios também tiveram um maior crescimento, comparado aos demais.

Mota (2009) estudando o processo de biocorrosão de aço carbono imerso em fluido oleoso sob condições estáticas, notou apenas o crescimento das bactérias anaeróbias aderidas sobre a superfície metálica que apresentou pouca corrosão localizada, atribuída a ausência das BRS e a baixa atuação das bactérias anaeróbias.

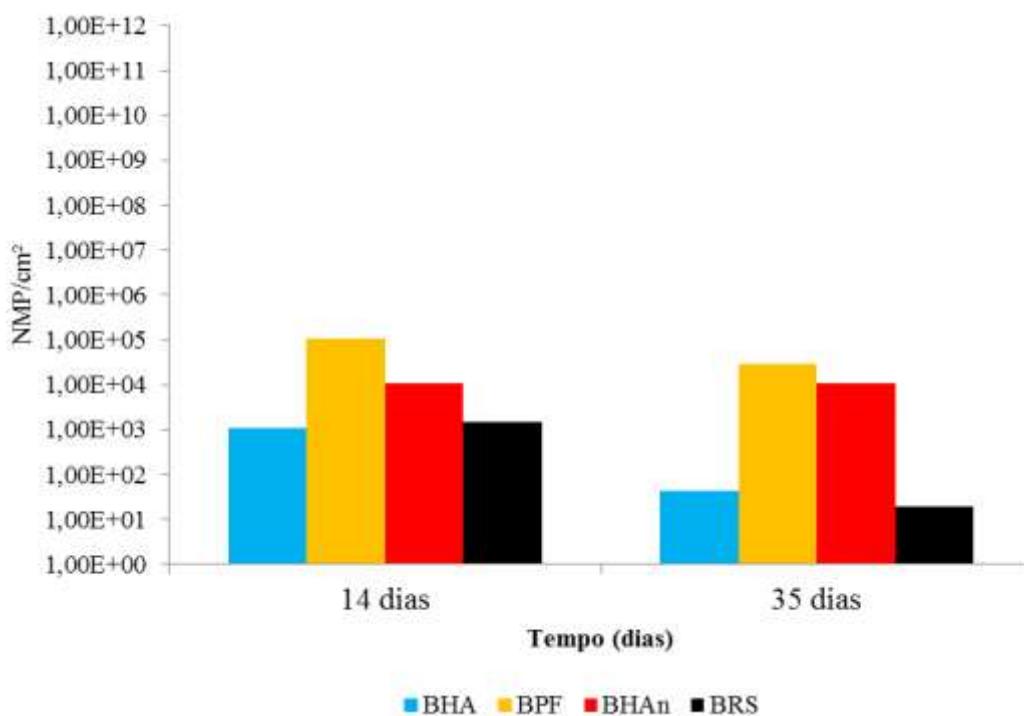
A quantificação dos micro-organismos sésseis dos sistemas (B6 + 90%AM e B30 + 90%AM) foi realizada nos tempos de 14 e 35 dias para cada sistema, como constam nas Figuras 18 e 19.

Dentre os resultados obtidos, Figuras 18 e 19, foi possível constatar que o sistema (B30 + 90%AM) apresentou maior quantificação de micro-organismos quando comparado ao sistema (B6 + 90%AM). Pesquisas como o de Sorensen *et al.* (2011) mostraram que as comunidades microbianas na mistura de combustível realmente variam de acordo com a proporção do biodiesel presente. Bucker *et al.* (2014) relataram em seu trabalho sobre biodegradação, que a adição de biodiesel ao diesel faz com que o combustível seja mais susceptível a contaminação microbiana ou a formação de biomassa durante armazenamento, fato que também foi diagnosticado por este trabalho.

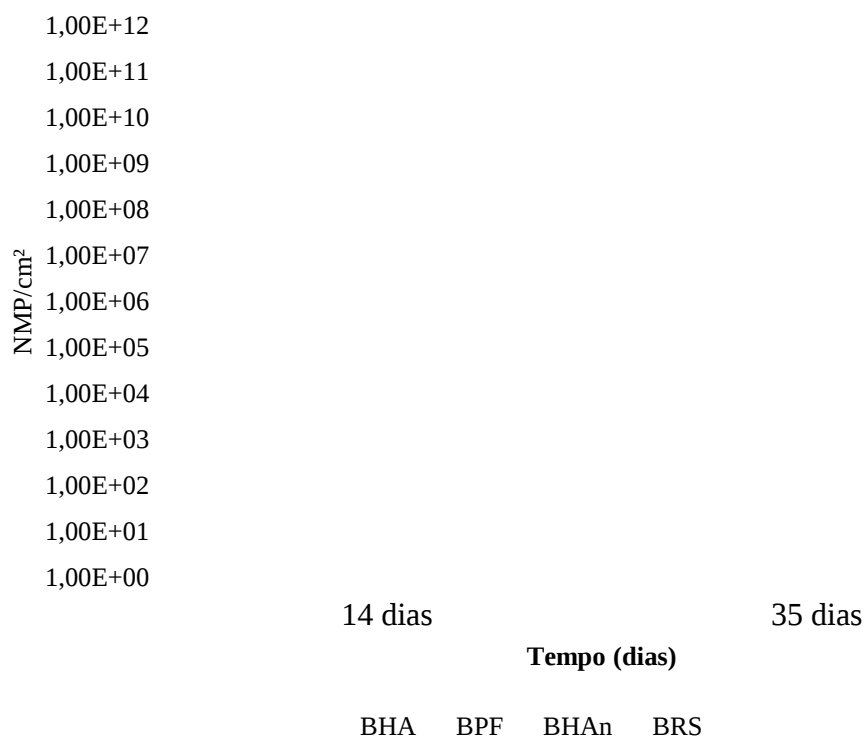
Pela Figura 18 do biorreator (B6 + 90%AM) é possível observar que a quantidade dos grupos microbianos de BHA, BPF e BRS diminuíram ao final de para 35 dias. O decréscimo na população bacteriana de BHA e BPF foi provavelmente devido à diminuição de nutrientes e concentração de oxigênio no biorreator (GENTIL, 2011; LIENGEN *et al.*, 2014). O decréscimo das BPF foi provavelmente suficiente para não produzir condições necessárias para o crescimento das BRS, uma vez que as BPF apresentam por característica oxidar íons ferrosos, produzindo precipitados de óxidos e hidróxidos que acabam por favorecer o crescimento das BRS, devido à criação de um ambiente anaeróbio (VIDELA, 2003; ROPITAL, 2010). Contudo, a detecção de BHAn sésseis corroborou com o encontrado por Mota (2009); Aktas *et al.* (2010); Vieira (2013); Albuquerque *et al.* (2014), que afirmaram que o desenvolvimento desse grupo bacteriano é influenciado pela não renovação de oxigênio, tendo em vista que o sistema não é dinâmico.

Foi o mesmo raciocínio aplicado para a análise do biorreator (B30 + 90%AM), Figura 19, o qual o crescimento das BRS (de 10^8 NMP/mL para 10^9 NMP/mL) foi igual ao das BPF, e a redução das BHA (de 10^{11} NMP/mL para 10^9 NMP/mL) concordou com o aumento na população das BHAn (de 10^8 NMP/mL para 10^{11} NMP/mL), pelo consumo de oxigênio e de nutrientes presentes no meio pelas BHA e BPF.

Figura 18 - Micro-organismos sésseis: B6 + 90%AM.



Fonte: AUTOR (2017).

Figura 19 - Micro-organismos sésseis: B30 + 90%AM.

Fonte: AUTOR (2017).

Segundo Gentil (2011); Groysman (2014), as bactérias precipitantes de ferro são de fundamental importância no processo corrosivo, por produzirem tubérculos de óxidos ou hidróxido de ferro, ocasionando a perda de eficiência ou falhas mecânicas em sistemas de resfriamento. O aparecimento desses precipitados facilita o desenvolvimento das bactérias heterotróficas anaeróbias, devido à diminuição da difusão do oxigênio até o substrato metálico.

Roberge (2012); Wang *et al.* (2014) afirmaram que a elevada concentração dos cloretos e a presença das BPF aumentam a formação dos tubérculos de cloretos de ferro ácido, o crescimento de BRS e a corrosão localizada.

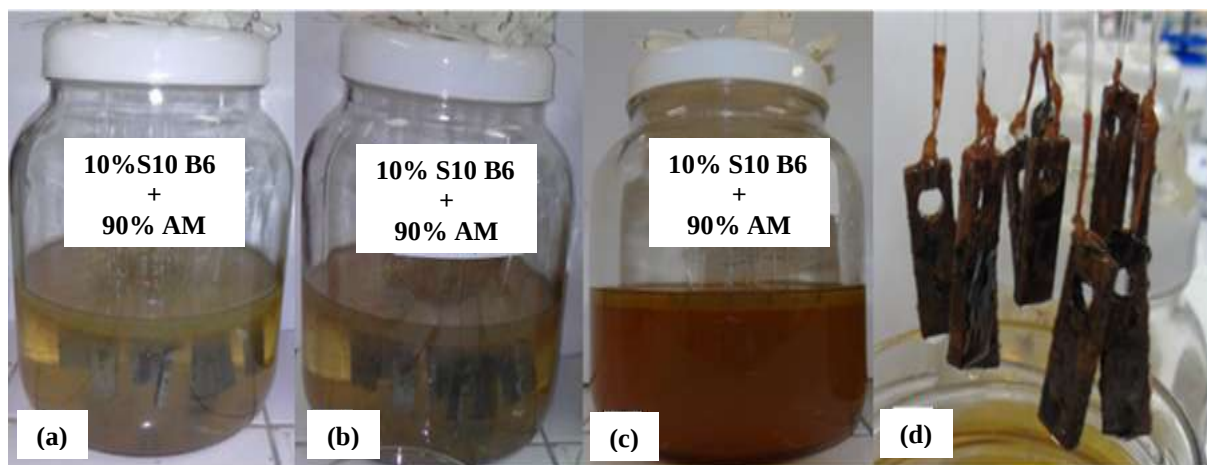
De acordo com Dantas (2009), no estudo da formação de biofilmes em corpos de prova de aço carbono SAE 1008 em água do mar foi constatada uma maior presença de bactérias heterotróficas aeróbias e precipitantes do ferro no decorrer de 90 dias.

Através dos resultados das análises para as BHAn do biorreator contendo (B6 + 90% AM) (Figura 18), nos tempos de 14 e 35 dias de processo, pode-se observar que a concentração (na ordem de 10^4 NMP/cm²), das BHAn praticamente não sofreu alteração com no período estudado, diferenciando-se das bactérias redutoras de sulfato (BRS) que

sofreram redução em sua concentração de (10^3 NMP/cm²) para (10^2 NMP/cm²). O estudo realizado por Lima (2011) mostrou que a competitividade por nutrientes, pode provocar a queda na população microbiana das BPF, quando associadas às BRS. O considerável número das bactérias precipitante de ferro, após 14 dias demonstrou a capacidade das BPF planctônicas de adesão e colonização em superfícies sólidas, em condições de cultivo em um sistema contendo 10% de óleo diesel S10 B6.

A Figura 20 mostra uma sequência de fotos do monitoramento do sistema contendo (B6 + 90%AM), após 24 horas (a), 3 dias (b), 7 dias (c) e a retirada dos corpos de prova, após 14 dias (d).

Figura 20 - Monitoramento do biorreator (B6 + 90%AM): (a). Após 24 horas, (b). Após 3 dias, (c). Após 7 dias e (d) Retirada dos corpos de prova, após 14 dias.



Fonte. AUTOR (2017).

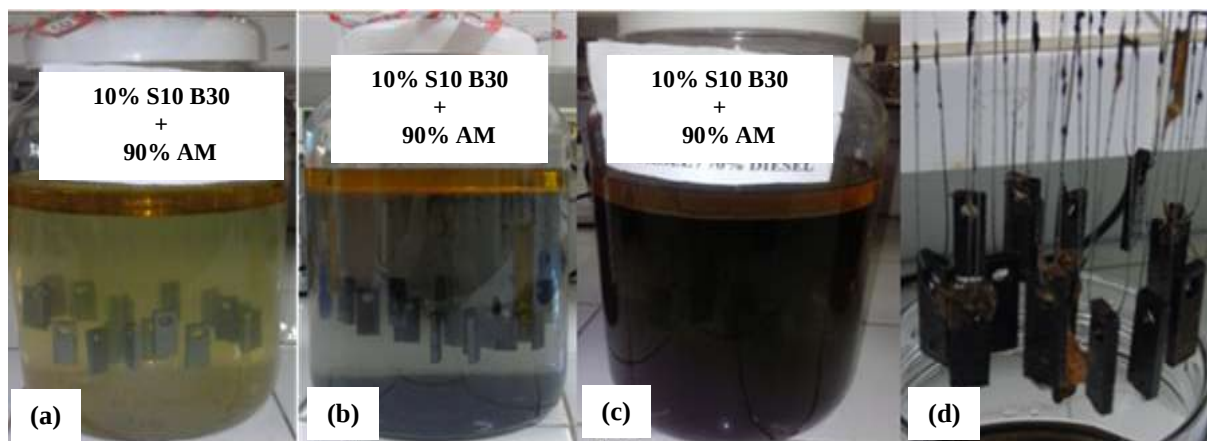
De acordo com Lima (2011); Liengen *et al.* (2014) populações significativas de BRS variando de (10^3 a 10^5 NMP/cm²) biofilmes foram encontradas sobre corpos de prova de aço carbono expostos à água do mar e submetidos a altos teores de fonte de carbono decorrentes da contaminação de despejos domésticos e industriais. O considerável número de BRS, após 14 dias de processo, demonstrou a capacidade dessas bactérias planctônicas na adesão e colonização de superfícies sólidas, em condições de cultivo em um sistema contendo B30 + 90%AM (Figura 19).

A Figura 21 mostra uma sequência de fotos do monitoramento do período de inoculação do biorreator (B30 + 90%AM), após 24 horas (a), 3 dias (b), 7 dias (c) e a retirada dos corpos de prova, após 14 dias de inoculação (d). Inicialmente, detectou-se a turvação do meio com uma coloração ferruginosa característica de produtos de corrosão das

bactérias precipitantes do ferro, e posteriormente, foi observado um precipitado negro característico de produtos de corrosão das bactérias redutoras de sulfato.

Liu *et al.* (2015) afirmaram que a diminuição significativa na concentração de oxigênio, pode criar condições de anaerobiose ideais para o crescimento de BRS sob os tubérculos de hidróxidos férricos produzidos pelas BPF, e a interação sinérgica entre BRS e BPF, pode induzir a formação de pites. De acordo com Al-Nabulsi *et al.* (2015); Liu *et al.* (2016) no metabolismo das BRS, FeS e $\text{Fe}(\text{OH})_2$ são muitas vezes os principais produtos de corrosão.

Figura 21 - Monitoramento do biorreator (B30 + 90%AM): (a). Após 24 horas, (b). Após 3 dias, (c). Após 7 dias e (d) Retirada dos corpos de prova, após 14 dias.



Fonte. AUTO (2017).

Os pesquisadores Javaherdashti (2008); Enning; Garrelfs (2014) citaram que grupos microbianos relevantes nos processos corrosivos como as bactérias redutoras de sulfato (BRS) e as bactérias oxidantes do enxofre (BOS) pertencem ao ciclo do enxofre e obtêm energia a partir da oxidação de compostos reduzidos de enxofre. Durante o seu metabolismo as BRS são capazes de produzir (H_2S , HS^-) para a produção de sulfetos e as BOS o ácido sulfúrico (H_2SO_4), que podem diminuir o pH da superfície metálica, aumentando ação corrosiva do meio (STIPANIČEV *et al.*, 2013). A presença das BRS no processo de corrosão pode gerar a deposição de precipitado negro e gelatinoso de sulfeto de ferro no fundo dos tanques de armazenamento (ASHASSI-SORKHABI *et al.*, 2012).

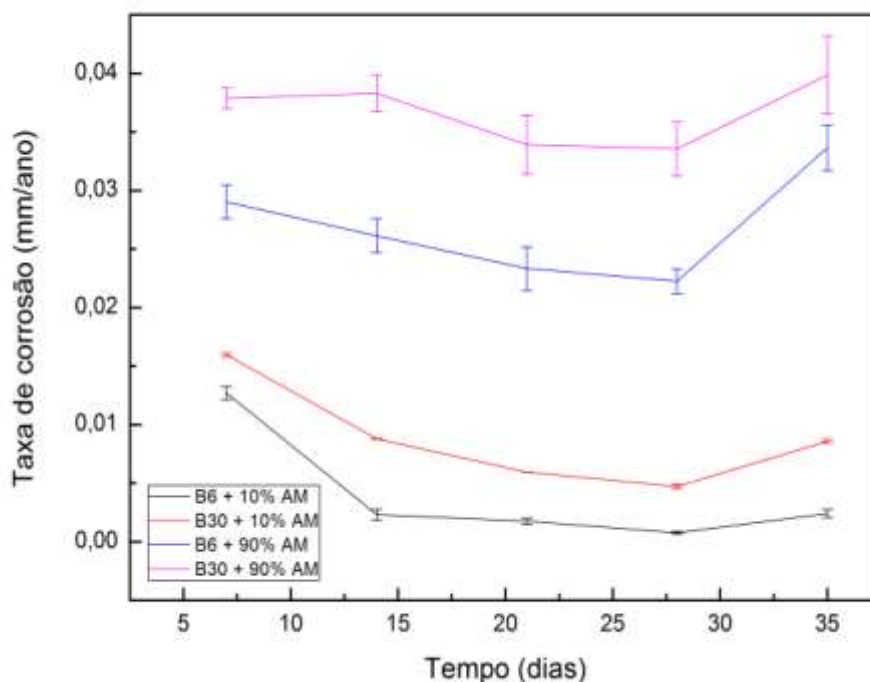
De acordo com Frauches-Santos (2014), o sulfeto de hidrogênio, mercaptanas (compostos organossulfurados) e outros compostos contendo enxofre estão presentes em muitos dos produtos brutos derivados do petróleo; estes podem contribuir acelerando a

corrosão sobre o aço. A presença do H_2S , junto com O_2 causam a oxidação do aço, com a geração de água e enxofre elementar, aumentando a corrosividade do meio.

4. 2. 2 Análise da evolução da taxa de corrosão dos corpos de prova expostos ao longo de 35 dias nos meios S10 B6 e S10 B30 contendo 10% e 90% de água do mar.

Para avaliar a corrosividade das misturas dos óleos S10 B6 e S10 B30 contendo 10% e 90% de água do mar foram realizados ensaios gravimétricos, com monitoramento da perda de massa ao longo de 35 dias, a cada 7 dias de imersão. Na Figura 22 são apresentados, respectivamente, os gráficos da evolução das taxas de corrosão para os corpos de prova de aço carbono AISI 1020 expostos ao longo do tempo nos meios (B6 + 10%AM; B30 + 10%AM; B6 + 90%AM e B30 + 90%AM).

Figura 22 - Taxas de corrosão dos aços AISI 1020 ao longo de 35 dias. (B6 + 10% AM); (B30 + 10%AM); (B6 + 90% AM) e (B30 + 90%AM).



Fonte: AUTOR (2017).

Através do gráfico da Figura 22, pode-se verificar que as taxas de corrosão dos aços carbono com o tempo, para o sistema (B6 + 10%AM), foi maior para o tempo de 7 dias (0,0127 mm/ano $\pm$ 0,0006), decaindo no 14º dia (0,0023 $\pm$ 0,0005 mm/ano), 21º dia (0,0018

$\pm 0,0003$ mm/ano) até o 28º dia ($0,0008 \pm 0,0001$ mm/ano). Após esse período a taxa de corrosão do aço teve um acréscimo até o 35º dia, quantificadas em ($0,0024 \pm 0,0003$ mm/ano), indicando uma ação corrosiva mais agressiva do meio.

Para o sistema (B30 + 10%AM), Figura 22, as taxas de corrosão dos aços tiveram um comportamento semelhante; com 7 dias apresentando a maior taxa de corrosão ($0,0160 \pm 0,0002$ mm/ano), decaindo no 14º dia ($0,0088 \pm 0,0000$ mm/ano); 21º dia ($0,0060 \pm 0,0000$ mm/ano) e 28º dia ($0,0047 \pm 0,0002$ mm/ano). A partir do 28º dia parou de decrescer, e teve um acréscimo até o 35º dia, quantificadas em ($0,0086 \pm 0,0002$ mm/ano).

O retorno no crescimento das taxas de corrosão indica um possível deslocamento na camada de produtos de corrosão dos corpos de prova e provavelmente um maior contato dos íons agressivos do meio com as superfícies dos aços. Um filme de produtos de corrosão não uniforme também provoca corrosão por diferença de concentração, aumentando a velocidade do processo corrosivo. As taxas de corrosão dos aços em ambos os sistemas foram classificadas, segundo Norma *NACE Standard RP 0775-2005*, como de baixa corrosividade. Ainda que as taxas de corrosão dos aços carbono tenham sido classificadas como de baixa corrosividade nos dois biorreatores; as taxas de corrosão dos aços no biorreator (B30 + 10%AM) foram maiores que as taxas de corrosão dos aços no biorreator contendo (B6 + 10%AM). Algumas razões para o aumento dessas taxas no sistema com diesel (B30 + 10%AM), pode estar associado a parâmetros observados nas análises físico-químicas da água do mar desse sistema, assim como também as maiores concentrações dos grupos microbianos nessa água.

Os parâmetros turbidez, sólidos totais dissolvidos e condutividade elétrica foram mais elevados na água do mar do biorreator com o diesel S10 B30. Estes parâmetros afetam diretamente na corrosividade de um meio (GENTIL, 2011; LIENGEN *et al.*, 2014).

Estudos realizados por Fazal *et al.* (2010) comparam as características corrosivas do biodiesel e do diesel separadamente, e chegaram à conclusão que o biodiesel aumenta a corrosão em aço carbono; esse resultado corrobora com o que foi apresentado nesta tese – o óleo diesel S10 B30 apresentou-se mais corrosivo que o óleo diesel S10 B6. Os pesquisadores também relataram que a corrosão por biodiesel pode ser agravada na presença de água, porque ele tem uma maior capacidade de absorção quando comparado ao diesel; essa água tende a condensar na superfície do metal causando corrosão.

A auto-oxidação do biodiesel também pode aumentar suas características corrosivas. Na oxidação do biodiesel os ésteres podem ser convertidos a diferentes ácidos monocarboxílicos, tais como, ácido fórmico, ácido acético e ácido propiônico que são

responsáveis pelo aumento do processo corrosivo (FAZAL *et al.*, 2010; LIENGEN *et al.*, 2014). Salienta-se também que, mesmo sendo o teor de enxofre do óleo diesel S10 B30 menor que o óleo diesel S10 B6, as taxas de corrosão dos aços no sistema com óleo diesel S10 B30 e água do mar foram maiores. Isso se deve, provavelmente, a maior absorção de água do óleo diesel S10 B30, corroborando com (FAZAL *et al.*, 2010; GENTIL, 2011).

Na Figura 22 também são apresentados, os gráficos da evolução das taxas de corrosão para os corpos de prova de aço carbono AISI 1020 expostos ao longo do tempo (35 dias) nos meios (B6 + 90%AM e B30 + 90%AM). Pela Figura 22 foi possível observar que houve um decréscimo nos valores das taxas de corrosão dos aços do sistema (B6 + 90%AM) com 7º dia ($0,0290 \pm 0,0015$ mm/ano); 14º dia ($0,0261 \pm 0,0015$); 21º dia ($0,0233 \pm 0,0019$ mm/ano) até o 28º dia ($0,0223 \pm 0,0011$ mm/ano); onde a partir deste ponto as taxas de corrosão dos aços começaram a acender até 35º dia ($0,0336 \pm 0,0020$ mm/ano).

Para o sistema contendo (B30 + 90%AM), Figura 22, os valores das taxas de corrosão dos aços tiveram um comportamento diferente do sistema anterior; iniciaram com um aumento nas taxas dos aços do 7º dia ($0,0379 \pm 0,0009$ mm/ano) até o 14º dia ($0,0383 \pm 0,0016$ mm/ano), depois um decréscimo com 21º ($0,0339 \pm 0,0025$ mm/ano). A partir do 21º dia, as taxas começaram a aumentar, atingindo com 28 dias ($0,0336 \pm 0,0023$ mm/ano) e 35 dias ($0,0399 \pm 0,0033$ mm/ano).

A alternância entre decréscimo e crescimento nas velocidades de corrosão dos aços se deve a resistência na camada de produtos de corrosão formada ao redor do aço em meio aquoso. Essa resistência da camada depende da formação de um filme de óxido/hidróxido de ferro não poroso. Os depósitos de materiais orgânicos, inorgânicos e substâncias exopoliméricas, como proteínas, carboidratos e lipídeos, juntamente com cátions metálicos da superfície do aço, promovem mais estabilidade à camada protetora (ZUO; WANG; XIONG, 2002; ZUO, 2007). No sistema (B6 + 90%AM), provavelmente a camada de produtos de corrosão formada foi mais uniforme, pois as taxas de corrosão do aço decaíram por um tempo maior, 28 dias, mesmo alcançando um valor muito próximo ao sistema (B30 + 90%AM) com 35 dias. Foi constatada a maior taxa de corrosão do aço no dia 35º para ambos os sistemas. Correlacionando os resultados obtidos, foi possível verificar que o sistema com maior percentual de biodiesel não só apresentou a maior quantificação microbiológica, como também obteve o maior valor de taxa de corrosão do aço por perda de massa. De acordo a norma *NACE Standard RP 0775-2005*, as taxas de corrosão dos aços obtidas podem ser classificadas como de corrosividade moderada.

Nos primeiros pontos em que as taxas de corrosão dos aços foram calculadas, provavelmente, as superfícies dos aços continham um filme poroso, formados por produtos de corrosão, sólidos suspensos, bactérias, exopolissacarídeos e outros (GEMELLI, 2001; ZHANG; CHENG, 2009; STAAL *et al.*, 2011). O filme formado pode diminuir a velocidade do processo de corrosão, mas após algum tempo, como é poroso e permeável permite a passagens de íons corrosivos, como os cloretos, oxigênio dissolvido e metabólitos corrosivos das bactérias; fazendo com que as taxas dos aços voltassem a subir (VIDELA, 2003; STAAL *et al.*, 2011; STACK; ABDULRAHMAN, 2012; LIENGEN *et al.*, 2014).

Torres e De França (2002), também concluíram que as taxas de corrosão do aço carbono podem decair, e após algum tempo voltar a subir. Nos experimentos realizados em sistema com água do mar, usando a técnica eletroquímica de análise por resistência à polarização, após quatro dias, foi evidenciado pelos pesquisadores que nos dois primeiros dias ocorreram às etapas iniciais de fixação e a formação de biomassa, como também uma maior taxa de corrosão. Este fato foi associado a um maior contato do oxigênio com a superfície metálica; com uma posterior diminuição, chegando ao ponto de equilíbrio com a geração do biofilme e o consumo de oxigênio. A taxa voltou a aumentar após o terceiro dia, devido à formação de um ambiente anaeróbico, o qual favoreceu o crescimento das bactérias redutoras de sulfato BRS.

Segundo Gibson (2015), o transporte de íons entre a superfície do metal e a água pode ser restringido pelo crescimento de um filme passivo na superfície do metal, interferindo na velocidade do consumo de oxigênio dissolvido no meio.

De acordo com Melo (2012); Liengen *et al.* (2014), uma taxa de corrosão do aço mais baixa pode ser explicada através da rápida formação de uma camada de óxido na superfície do metal, estando a mesma relacionada ao nível de oxigênio presente no sistema, ou à interação existente entre os componentes presentes na mistura água/óleo, que impede o ataque das bactérias mesmo na presença dos cloretos na superfície metálica.

Ao final do último tempo de exposição, os corpos de prova de aço carbono AISI 1020 foram retirados de vários sistemas, com teores diferentes de biodiesel e água do mar (B6 100%; B30 100%; B6 + 10%AM; B30 + 10%AM; B6 + 90%AM; B30 + 90%AM), para uma avaliação da corrosividade do aço. A Tabela 15 mostra os resultados obtidos na avaliação da corrosividade dos aços expostos aos diferentes meios, após 35 dias de exposição. Nesta Tabela foi possível constatar que ao final desse tempo, o sistema contendo a menor taxa de corrosão do aço foi o B6 (100%), com $0,0014 \pm 0,0005$ mm/ano, classificado de acordo com a *NACE Standard RP 0775-2005* como sendo de corrosividade

baixa. Foi possível observar que o aumento do teor de água influenciou no resultado final das taxas de corrosão dos aços nos sistemas B6 + 10%AM; B30 + 10%AM; B6 + 90%AM e B30 + 90%AM, tendo classificação de corrosividade baixa a moderada. Comparando todos os resultados dos sistemas analisados, constatou-se que o sistema contendo (B30 + 90%AM) apresentou a maior taxa de corrosão do aço ($0,0399 \pm 0,0033$ mm/ano), classificada de acordo com a *NACE Standard RP 0775-2005*, como sendo de corrosão moderada.

As análises comparativas entre os dois sistemas contendo óleos distintos, S10 B6 e S10 B30 com 10% e 90% de água do mar revelaram que o meio com o óleo S10 B30 (Tabela 15) mostrou-se mais agressivo, bem como mais susceptível a alterações nas propriedades físico-químicas e microbiológicas. Os pesquisadores Dantas (2006); Ferreira *et al.* (2008); Souza *et al.* (2009); Sorensen *et al.* (2011), também encontraram em seus estudos que o aumento da proporção de biodiesel no diesel pode causar variações nos valores dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos, aumentando a possibilidade de biodeterioração do combustível.

Tabela 15: Avaliação da corrosividade para os sistemas: (B6; B30; B6 + 10%AM; B30 + 10%AM; B6 + 90%AM e B30 + 90%AM), ao final de 35 dias.

Meios	Taxa de corrosão (mm/ano)	Classificação da corrosividade de acordo com a <i>NACE Standard RP 0775-2005</i> .
B6	$0,0014 \pm 0,0005$	Baixa
B30	$0,0020 \pm 0,0001$	Baixa
B6 + 10% AM	$0,0024 \pm 0,0003$	Baixa
B30 + 10% AM	$0,0086 \pm 0,0002$	Baixa
B6 + 90% AM	$0,0336 \pm 0,0020$	Moderada
B30 + 90% AM	$0,0399 \pm 0,0033$	Moderada

Fonte. AUTOR, 2017.

De acordo com o teste Duncan ($p > 0,05$), encontrou-se diferenças significativas para os resultados obtidos das taxas de corrosão dos aços carbono AISI 1020, expostos ao longo do tempo (35 dias) nos meios (B6 + 10%AM; B30 + 10%AM; B6 + 90%AM e B30 + 90%AM) (Anexo O).

A partir desses resultados, optou-se pelo o óleo S10 B30 como meio oleoso para avaliar a influência do teor de água do mar no processo de biocorrosão, na mistura contendo 40% de água do mar. Os resultados dessa avaliação são apresentados no item 4.3.

4.3 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁGUA DO MAR NOS SISTEMAS S10 B30

4.3.1 Análise físico-química dos fluidos de saída dos sistemas B30 + AM (10, 40 e 90%)

Nos resultados das análises físico-químicas dos fluidos de saída dos sistemas B30 + AM (10, 40 e 90%) ocorreram variações nos valores dos parâmetros monitorados. Este fato pode estar relacionado ao crescimento microbiano, aos produtos de corrosão e as reações químicas presentes nos sistemas.

Em duas das condições estudadas, B30 + 10%AM e B30 + 40%AM, ao final do experimento (Tabela 16), foram quantificadas concentrações de ferro total 0,96 mg/L e 0,38 mg/L respectivamente, tendo estes sistemas uma concentração inicial de 0,27 mg/L e 0,26 mg/L. Esse aumento nas concentrações do ferro total sugerem as formações de óxidos e hidróxidos de ferro, provenientes da degradação do aço carbono.

Tabela 16 - Resultados das análises físico-química dos fluidos de saída.

Fluido	Análise	B30 + 10% AM	B30 + 40% AM	B30 + 90% AM
Água (Fase aquosa)	pH	8,13 ± 0,2	7,33 ± 0,2	Não detectou
	Cor aparente (UH)	737,00	1.052,00	Não detectou
	Turbidez	75,00	>100,00	Não detectou
	(Expressa em UT)			
	Condutividade	37.400,00	41.000,00	27.500,00
	Elétrica a 20°C			
	(µS/cm)			
	Cloretos (mg/L Cl)	12.400,00	14.000,00	9.200,00
Óleo (Fluido oleoso)	Sulfatos (mg/L SO ₄)	1.799,00	1.844,00	833,00
	Ferro total (mg/L Fe)	0,96	0,38	0,28
	pH	5,22 ± 0,2	5,34 ± 0,2	5,21 ± 0,2
	Aspecto e cor	Amarelo	Amarelo	Amarelo
	(Visual)			
	Cor ASTM	2,0	1,5	1,5
	Massa Específica	838,56	849,05	853,21
	a 20 °C (kg/m ³)			
	Ponto de fulgor	56,0	61,0	62,0
	D 93% (°C)			
	Condutividade Elétrica	237,00	182,00	730,00
	(ρS/m)			
	Teor de Enxofre	5,2	4,9	6,7
	(mg/kg)			
	Teor de água (mg/kg)	101	394,4	755

Fonte. AUTOR (2017).

Segundo Liu *et al.* (2016), no metabolismo das BRS, FeS e Fe(OH)₂ são os principais produtos de corrosão. Os micro-organismos anaeróbios crescem em baixo do biofilme aeróbio, proporcionado um ambiente anaeróbio adequado, daí o Fe(OH)₂ pode continuar a ser oxidado para formar FeOOH, Fe₂O₃ e Fe₃O₄. As bactérias precipitantes do ferro têm a capacidade de depositar os hidróxidos de ferro extracelularmente, e a maioria delas gera energia para o crescimento por oxidação de íons ferrosos (Fe²⁺) para íons férricos (Fe³⁺), e, em seguida, precipita sob a forma de Fe(OH)₃.

No sistema (B30 + 10%AM), ao final do experimento (Tabela 16), quantificou-se uma concentração bem maior de sulfatos, que podem ter vindo da oxidação de bactérias oxidantes do enxofre (BOS) a produtos reduzidos do enxofre, provenientes da ação das BRS, aumentando a concentração final destes compostos. Estes dois grupos de bactérias pertencem ao ciclo do enxofre e trabalham associadas em diversos ambientes (AL-NABULSI ET *al.*, 2015; LIU *et al.*, 2016). Já nos sistemas (B30 + 90%AM) e (B30 + 40%AM), as concentrações de sulfatos decresceram, indicando apenas a atuação das BRS.

De acordo com Owsianiak *et al.* (2009), no processo de biodegradação em combustível, as comunidades microbianas formam um sinergismo metabólico na troca de substratos e produtos gerados entre os membros destas comunidades. Em suas análises também observaram que o teor de sulfato em sistema óleo/água doce aumentava à medida que o teor de enxofre reduzia no diesel, após um período de 90 dias, provavelmente, devido às interações entre os meios.

Na análise do resíduo da fase aquosa do sistema contendo (B30 + 90%AM), Tabela 16 – Anexo G, verificou-se uma elevação em quase todos os parâmetros analisados, demonstrando que este meio teve diversas reações favoráveis aos processos de corrosão e biocorrosão. Somente os parâmetros: magnésio, sódio, potássio, cloretos e nitrito apresentaram menores valores.

O resultado da análise do resíduo da fase aquosa do sistema (B30 + 10%AM), Tabela 16 – Anexo F, apontou uma pequena diminuição dos valores dos parâmetros analisados, em relação aos resultados da análise físico-química da água do mar utilizada no sistema, com exceção dos teores de nitrito e potássio que tiveram uma redução mais elevada; já o ferro total teve um pequeno aumento do seu teor. Na análise não foi possível detectar os valores de pH, cor aparente, turbidez, alcalinidade de carbonatos, alcalinidade de bicarbonatos (CaCO₃), alcalinidade de hidróxidos, alcalinidade de bicarbonatos (HCO₃) e nitrato, provavelmente devido as imprecisões das análises provocada pela influência da fase emulsão água-óleo.

De acordo com Cerqueira; Marques (2011), a emulsão água-óleo influencia na avaliação da turbidez devido ao fato da água produzida de poços de petróleo tornar-se leitosa, de transparência reduzida e alta turvação, provocada pela presença das partículas e de produtos químicos residuais utilizados na desestabilização de emulsões óleo/água.

Segundo Silva (2011); Groysman (2014), o pH atua diretamente na atividade metabólica dos micro-organismos através da interferência dos íons hidrogênio, permeabilidade celular e da atividade enzimática, e indiretamente pela disponibilidade de macro e micronutrientes, sendo que para a maioria dos micro-organismos envolvidos no processo de biodegradação do petróleo, a faixa de pH mais favorável para crescimento celular situa-se entre 6,0 e 8,0, com um valor ótimo em torno de 7,0. Como exemplo temos as bactérias redutoras de sulfato que não se desenvolvem em pH=11 (VIEIRA, 2013; LINEGER, 2014).

Na análise comparativa das propriedades físico-químicas da água do mar utilizada no biorreator contendo (B30 + 40%AM), antes e depois do experimento (Tabela 13 e 16; Anexos E e H), foi possível observar que alguns parâmetros se destacaram. O pH da água do mar foi menor ao final do experimento, com valor de 7,33 (pH inicial de 7,68). Esta modificação provavelmente é explicada pela formação de compostos ácidos dentre os produtos de corrosão, e em geral, quanto maior a acidez, maiores são as taxas de corrosão dos aços. De acordo com Frauches-Santos (2014), a presença do H_2S dissolvido na água do mar pode reduzir o pH, estimular e acelerar a corrosão, levando a perdas das propriedades de plasticidade do aço e rachaduras.

Os resultados das análises residuais das fases oleosas do biorreator (B30 + 40%AM), Tabela 16 – Anexo M e N, mostraram que os valores de massa específica e teor de enxofre apresentaram pouca ou nenhuma variação, enquanto que o ponto de fulgor obteve uma queda de 11 °C. Observou-se também que houve um aumento no ponto de fulgor a vaso fechado de 63 °C para 72 °C, elevação do teor de água e da massa específica a 20 °C, de 832,9 para 848,1 kg/m³, e cor ASTM de 1,5 para 2,0, sendo o mesmo considerado límpido e isento de impurezas. Sabe-se que o ponto de fulgor é a temperatura mais baixa na qual o produto se vaporiza, em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com ar; logo esta propriedade afeta a segurança e o sistema de injeção tamponamento do motor (ANP, 2014).

Por sua vez, na mistura (B30 + 90%AM), os resultados mostraram um aumento significativo do teor de enxofre (de 4,9 mg/kg para 6,7 mg/kg), assim como também ocorreu

no sistema contendo (B30 + 10%AM) (de 4,9 mg/kg para 5,2 mg/kg), que pode ter sido provocado pela a presença das BRS. Provavelmente, isto foi devido ao fato de que o óleo se contaminou com a água do mar, fazendo com que o teor de enxofre apresentasse essa alteração. Vale ressaltar ainda, que menores teores de enxofre no óleo diesel apresentam efeitos como redução do desgaste em anéis e cilindros, e ainda menores emissões de particulados e óxidos de enxofre (ANP, 2014).

O resultado da análise de pH da fase oleosa dos resíduos dos sistemas (B30 + 10% AM; B30 + 40%AM e B30 + 90%AM), mostraram que todos se mantiveram com um caráter ácido ao final do experimento, variando entre pH (5,21) a pH (5,34) (Anexo L). Schult (2010), estudando avaliação de micro-organismos com potencial de degradação de diesel e biodiesel, mostrou resultados semelhantes para o óleo diesel puro, B20 e B100, observando variação no pH de pH (4,1) a pH (5,1) após 14 dias de inoculação. De acordo com Vieira (2013); Lineger (2014), pH entre 5,5 a 9,0 e temperatura entre 25 e 44°C, favorecem o crescimento das bactérias redutoras de sulfatos (BRS). Em relação ao teor de água, os resultados das análises residuais das fases oleosas dos sistemas testes, contendo (B30 + 10%AM; B30 + 40%AM e B30 + 90%AM), Anexo L, mostraram que ocorreu um aumento acima das especificações estabelecidas pela ANP, provavelmente devido à propriedade higroscópica da mistura S10 B30.

Segundo Passman (2013); Soriano *et al.* (2015) o aumento do teor de água livre, em função do percentual de higroscopia do biodiesel no diesel, e uma maior área de superfície de contato, favorecem as condições de crescimento dos micro-organismos na interface óleo/água; sendo assim, a presença de água livre é essencial para a proliferação microbiana, que tende a se agravar à medida que o tempo de armazenamento do combustível em tanques aumenta.

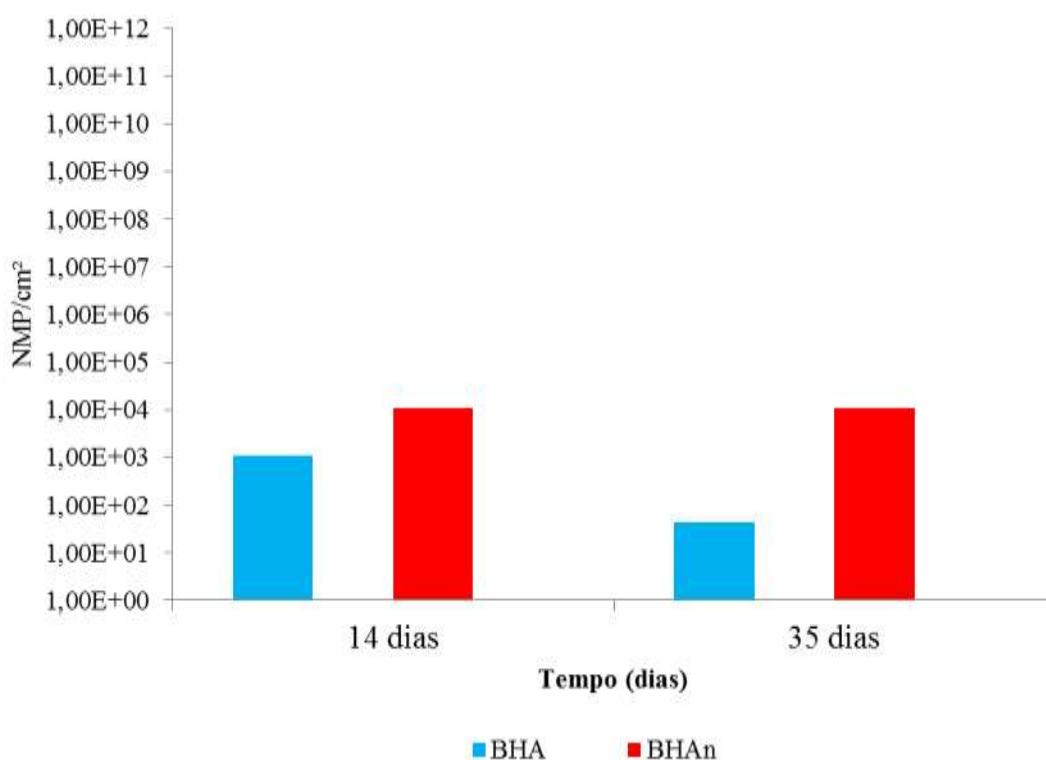
4. 3. 2 Quantificação dos micro-organismos sésseis do sistema B30 + 40% água do mar.

Para os micro-organismos sésseis desse sistema (Figura 23), ao confrontar os resultados com o sistema (B30 + 10%AM), percebeu-se que estes apresentaram um crescimento bem inferior de BHA nos primeiros 14 dias (Figura 17). O sistema contendo (B30 + 40%AM) obteve uma concentração 5 ordens de grandeza maior, o que possivelmente foi devido a maior proporção de água presente, isto é, maiores teores de oxigênio dissolvido, contribuindo assim para um ambiente ideal de crescimento de micro-organismos aeróbios (ROPITAL, 2010; GENTIL, 2011; LIENGEN *et al.*, 2014).

Apesar do biorreator (B30 + 40%AM) possuir condições para maior oxigenação, esta, ainda não foi suficiente para que houvesse o desenvolvimento de bactérias precipitantes do ferro, logo em nenhum dos sistemas estudados esse grupo de bactérias foi detectado após 35 dias.

Nos dois sistemas estudados (B30 + 10%AM e B30 + 40%AM) a concentração de bactérias anaeróbias (BHAn) foi maior ao término do processo (35 dias). Ressaltando que a mais alta concentração encontrada foi a do sistema (B30 + 40%AM) (10^8 NMP/cm²). Vieira (2013); Liengen *et al.* (2014); Groysman (2014), afirmaram que o desenvolvimento desse grupo bacteriano é influenciado pela não renovação de oxigênio, tendo em vista que o sistema não é dinâmico. Neste caso, as bactérias aeróbicas consomem o oxigênio presente no meio para o seu metabolismo, promovendo condições ideais para o crescimento das bactérias anaeróbias.

Figura 23 - Micro-organismos sésseis: B30 + 40%AM.

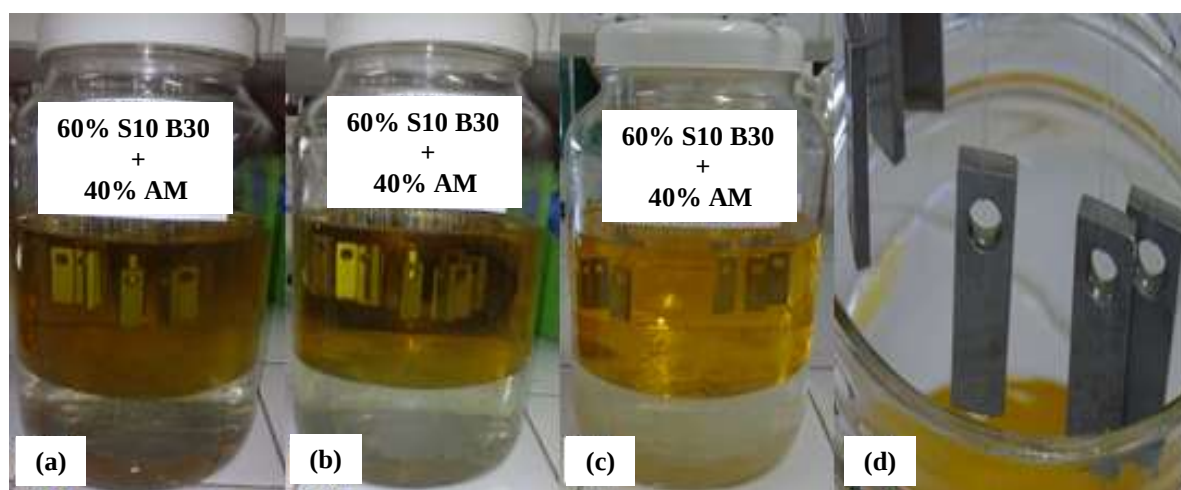


Fonte: AUTOR (2017).

O sistema (B30 + 40%AM) não apresentou valores detectáveis para as BRS e BPF. Este fato provavelmente foi devido ao fato de que os micro-organismos não se adaptaram as condições de trabalho.

A Figura 24 mostra uma sequência de fotos do monitoramento durante o período de experimento do sistema após 24 horas (a), 14 dias (b), 35 dias (c) e a retirada dos corpos de prova, após 35 dias (d).

Figura 24 - Monitoramento do sistema (B30 + 40%AM): (a) após 24 horas, (b) após 14 dias, (c) após 35 dias e (d) retirada dos corpos de prova após 35 dias.



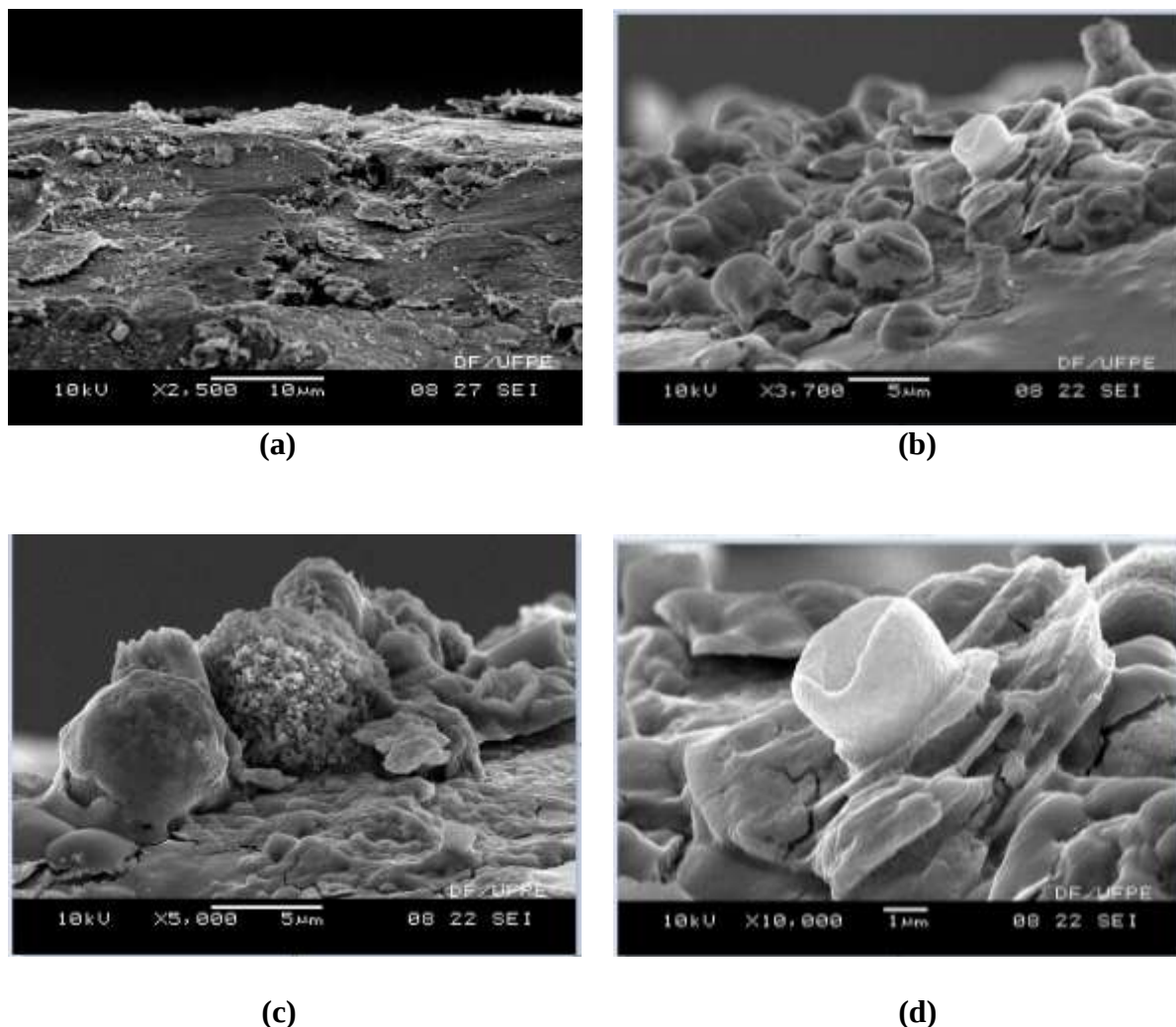
Fonte. AUTOR (2017).

4. 3. 3 Morfologia do Biofilme.

A técnica de microscopia eletrônica de varedura (MEV) foi utilizada para visualizar a morfologia do biofilme formado sobre o aço carbono AISI 1020, após 7 dias de exposição ao sistema (B30 + 10%AM). Para os meios contendo maior percentual de água do mar, os depósitos mais espessos de filmes de óxidos e sais dificultaram a visualização dos biofilmes e das células microbianas. Apesar de terem sido adotados os procedimentos de preparação das amostras contendo a etapa de dessalinização, a mesma não se mostrou eficiente nesse estudo. Foi possível somente analisar por MEV e EDS das superfícies dos aços, após a retirada dos biofilmes. Rios (2012); Vieira (2013) também relataram dificuldades na visualização de biofilmes em corpos-de-prova expostos à mistura óleo/águas do mar.

Na Figura 25 são apresentadas as micrografias das superfícies, jateadas antes do ensaio, e dos biofilmes após 7 dias, em diferentes ampliações, variando de 2500X a 10000X.

Figura 25 – Micrografias de MEV da superfície do corpo de prova do biorreator contendo (B30 + 10%AM) – (a) Jateada, antes do ensaio (2500X) e do biofilme após 7 dias, em diferentes ampliações – (b) 3700X; (c) 5000X e (d) 10000X.

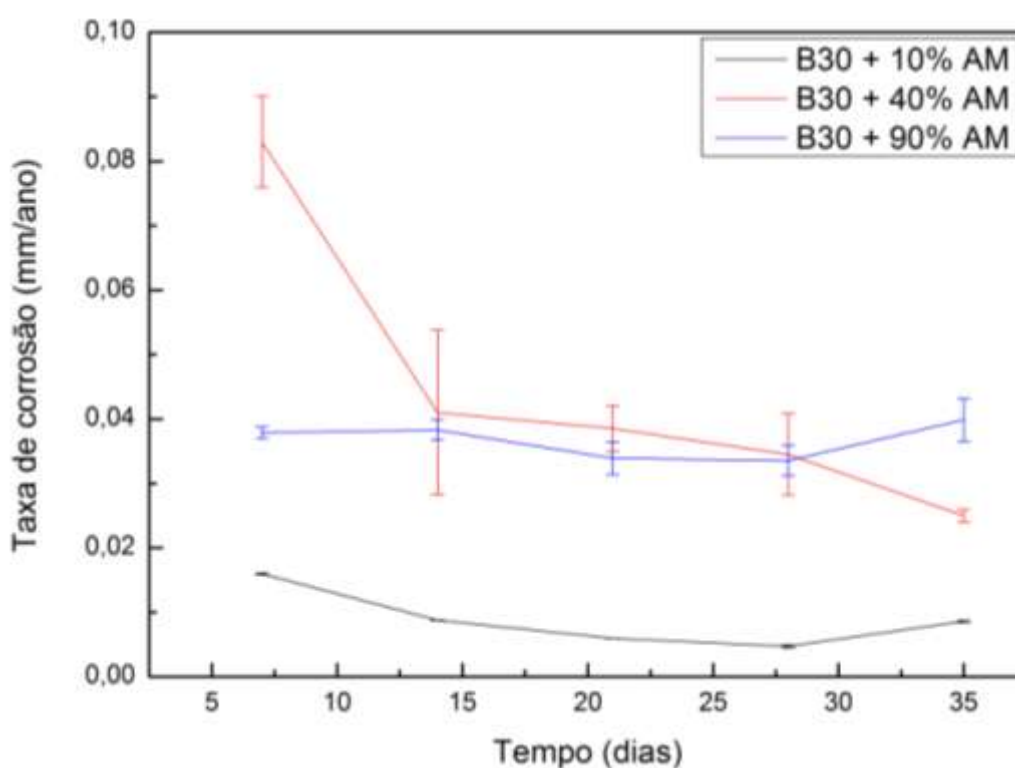


Nesta Figura as micrografias mostram a formação e adesão dos biofilmes nas superfícies do aço carbono AISI 1020, na mistura (B30 + 10%AM), após um período de sete dias de exposição ao meio. Observam-se trechos da superfície do aço, sugerindo produtos de corrosão, óxidos e compostos inorgânicos que impossibilitaram a visualização de células microbianas (CASTANEDA; BENETTON, 2008; ALABBAS *et al.*, 2013; GROYSMAN, 2014; LIENGEN *et al.*, 2014). O aspecto das micrografias revelou uma estrutura não coesa que pode favorecer o desprendimento do biofilme, reforçando desta forma o dinamismo no processo de formação dos biofilmes que não apresentam uma estrutura 100% homogênea e regular (ROPITAL; 2010; VIEIRA; 2013; GROYSMAN, 2014;).

4. 3. 4 Evolução das taxas de corrosão dos aços no sistema B30 + 40% AM ao longo de 35 dias

As taxas de corrosão, por perda de massa, dos corpos de prova em aço carbono que foram expostos ao fluido do sistema (B30 + 40%AM), estão apresentadas na Figura 26; juntamente com as taxas de corrosão dos aços nos sistemas (B30 + 10%AM) e (B30 + 90%AM) para comparativo dos perfis dessas taxas ao longo do tempo.

Figura 26 - Taxas de corrosão dos aços AISI 1020 ao longo de 35 dias. (B30 + 10%AM); (B30 + 40%AM); (B30 + 90%AM).



Fonte: AUTOR, 2017.

No sistema (B30 + 40%AM) foram calculadas as taxas de corrosão para os corpos de prova em aço carbono, nos períodos de 7, 14, 21, 28 e 35 dias. Nos primeiros 7 dias ficaram evidenciados valores mais altos para as taxas de corrosão do aço ($0,0830 \pm 0,0071$ mm/ano). A partir de então, foi possível observar um intenso decaimento com 14 dias de ($0,0219 \pm 0,0143$ mm/ano, 21 dias de ($0,00385 \pm 0,0035$ mm/ano), 28º dia ($0,0345 \pm 0,0064$ mm/ano) e 35º dias com ($0,0250 \pm 0,0010$ mm/ano). É importante deixar claro que, de acordo com

norma *NACE Standard RP 0775-2005*, as taxas de corrosão obtidas são classificadas como de baixa corrosividade.

No sistema (B30 + 10%AM) (Item: 4.2.2; Figura 22), as taxas de corrosão dos aços foram menores, provavelmente, por conterem menor percentual de água. Sistemas com maiores percentuais de água, possuem maior concentração de eletrólitos, bem como maior quantidade de oxigênio dissolvido (MARANGONI, 2010; GENTIL, 2011). No sistema (B30 + 90%AM) (Item: 4. 2. 2; Figura 22), as taxas de corrosão do aço carbono, do 7º dia até o 28º dia ficaram menores que o sistema (B30 + 40%AM), mas a partir deste ponto começaram a elevar-se e ao final do 35º dia ficaram com taxas dos aços maiores que o sistema (B30 + 40%AM). O sistema (B30 + 40%AM) pareceu ser o sistema que formou uma camada de produtos de corrosão mais uniforme, ou menos permeável, aos íons agressivos e oxigênio do meio, pois permaneceu em todos os tempos estudados com decaimento nas taxas de corrosão dos aços carbono.

Analizando a biodegradação e corrosão do aço API 5LX em oleodutos contendo diesel em ambientes marinhos, Rajasekar *et al.* (2007) encontraram uma taxa de corrosão do aço carbono de 0,2003 mm/ano, ou seja, um valor bastante superior aos encontrados nos dados acima. Provavelmente, a maior taxa de corrosão do aço foi devido a utilização de um sistema dinâmico de escoamento e também de um diferente tipo de aço. O presente trabalho estudou o aço carbono AISI 1020, que confrontado com o aço API 5LX, apresenta maiores teores de carbono (menos usinável e soldável) e cromo (aumenta a resistência à corrosão em meios oxidantes).

Jakeria; Fazal; Haseeb (2014) estudaram a influência de diferentes fatores na estabilidade do biodiesel, afirmando que o biodiesel é altamente sensível a luz, temperatura e íons metálicos. Além disso, ele é mais higroscópico e mais susceptível às reações oxidantes, por isso é mais corrosivo que o diesel, a não ser que seja modificado ou tratado com aditivos. Desta forma, pode ser sugerido que as maiores taxas de corrosão dos aços sejam obtidas em meios contendo maiores percentuais do biodiesel na mistura com óleo diesel.

Analizando a Figura 27, foi possível constatar que ao final de 35 dias o sistema contendo a menor taxa de corrosão do aço foi o sistema (D100) com $(0,0005 \pm 0,000$ mm/ano), seguidas pelo (B30) de $(0,0020 \pm 0,0001$ mm/ano) e (B100) de $(0,0039 \pm 0,0001$ mm/ano) classificadas de acordo com a *NACE Standard RP 0775-2005* como sendo de corrosividade baixa. Para o sistema contendo (B30 + 40%AM), a taxa de corrosão do aço

obtida ao final de 35 dias foi de $(0,0250 \pm 0,0010 \text{ mm/ano})$ classificada de acordo com a *NACE Standard RP 0775-2005* como sendo de corrosividade baixa.

Correlacionando os resultados obtidos no (Item 4.2.2; Tabela 15) com os da (Tabela 17; Figura 27) foi possível observar novamente a influência do teor de água do mar no sistema (B30 + 40%AM), onde a taxa de corrosão do aço ficou maior do que no sistema (B30 + 10%AM) e menor que o sistema (B30 + 90%AM), mesmo sendo as águas coletadas em dias diferentes, e apresentarem parâmetros físico-químicos diferentes. De acordo com o teste de Duncan ($p > 0,05$), encontraram-se diferenças significativas para os resultados obtidos das taxas de corrosão dos aços carbono AISI 1020, expostos ao longo do tempo (35 dias) no meio (B30 + 40%AM) (Anexo O).

Tabela 17: Avaliação da corrosividade para os sistemas: (D100; B30; B100; B30 + 10%AM; B30 + 40%AM e B30 + 90%AM), ao final de 35 dias.

Meios	Taxa de corrosão (mm/ano)	Classificação da corrosividade de acordo com a <i>NACE Standard RP 0775-2005</i>
D100	$0,0005 \pm 0,0000$	Baixa
B30	$0,0020 \pm 0,0001$	Baixa
B100	$0,0039 \pm 0,0001$	Baixa
B30 + 10% AM	$0,0086 \pm 0,0002$	Baixa
B30 + 40% AM	$0,0250 \pm 0,0010$	Baixa
B30 + 90% AM	$0,0399 \pm 0,0033$	Moderada
AM	$0,0994 \pm 0,0177$	Moderada

Fonte: AUTOR, 2017.

Esses resultados estão em acordo com os obtidos por Fazal *et al.* (2010), que relataram que o biodiesel foi mais corrosivo que o diesel mineral, e atribuíram a maior taxa de corrosão do aço em biodiesel à quantidade de oxigênio presente e à capacidade de absorção de água no combustível.

A maior taxa de corrosão do aço obtida entre os sistemas estudados foi para água do mar (AM) de $(0,0994 \pm 0,0177 \text{ mm/ano})$, classificada de acordo com a *NACE Standard RP 0775-2005*, como sendo de corrosividade moderada. Peters *et al.* (2015), observaram em estudo semelhante com tubo de aço carbono para o transporte de petróleo e derivados imerso em água do mar, corrosão localizada com formação de pites, para o tempo de exposição (1 hora), e para mais tempo (5 dias) o ataque foi generalizado, onde a taxa de corrosão do aço foi de 0,56 mm/ano, classificada de acordo com a *NACE Standard RP 0775-2005* como de corrosividade severa.

Em outro estudo realizado por Milene (2011), foi encontrado que os biocombustíveis puros (B100) são mais corrosivos que o diesel acrescido de 5% de biodiesel (B5) e estes mais corrosivos que o óleo diesel puro (B0). Isto provavelmente se deve a presença de triacilglicerídeos de ácidos graxos insaturados – principalmente linoleico e linolênico – que potencializaram a oxidação e o seu caráter higroscópico, que foi 30 vezes maior em comparação com os combustíveis fósseis, fazendo com que o (B100) degrade o material metálico com o tempo, ao contrário do (B0) que é menos polar, menos reativo, relativamente inerte e produz pouca oxidação.

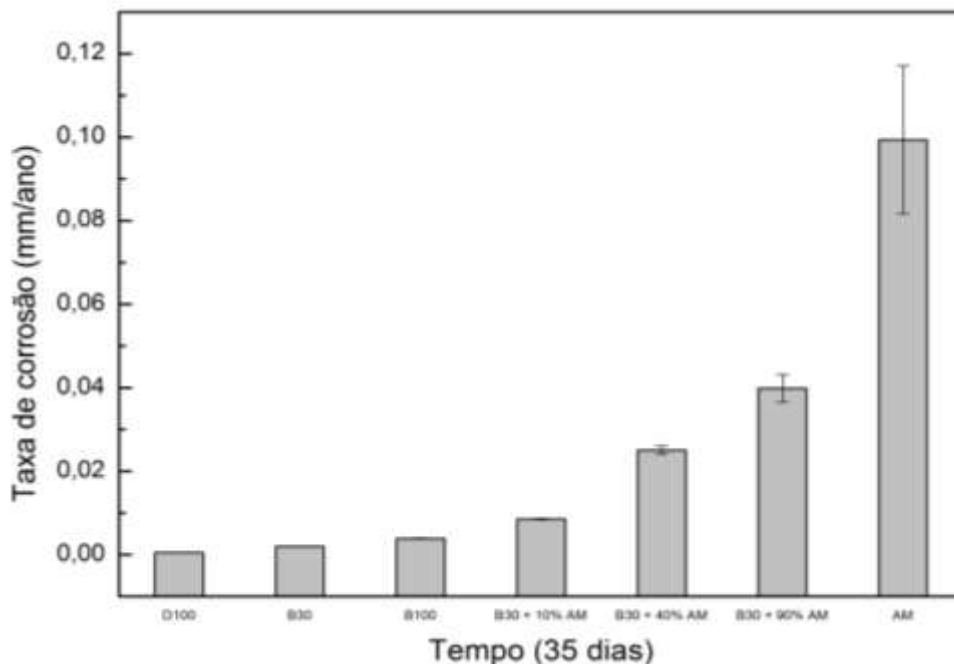
De acordo com Meira *et al.* (2011), o grau de higroscopicidade do biodiesel deve-se a sua natureza química que favorece a absorção de água ao produto, e esta ao ser misturado ao óleo diesel (tipo A; puro) pode passar para a fase livre, favorecendo a formação de depósitos, tanto decorrente de borra química quanto de crescimento de bactérias e fungos, podendo provocar o entupimento de filtros e corrosão metálica.

Sørensen (2011) investigando a estabilidade microbiológica de diesel-biodiesel, em microcosmos contendo água contaminada coletadas de tanques de armazenamento, mostraram um aumento do crescimento e da atividade microbiana nas misturas de biodiesel/diesel em comparação com as de diesel puro. Também foi confirmada a presença de micro-organismos anaeróbios, bactérias redutoras de sulfato, bactérias redutoras de nitrato e metanogênicas. Além disso, por análises químicas, foi verificada a formação de metano nas preparações com biodiesel.

Na Figura 27 foi possível observar que ao longo dos 35 dias de experimento o sistema D100, contendo o diesel S10 (puro), apresentou uma taxa de corrosão do aço muito baixa. Porém, à medida que foram sendo adicionados maiores teores de biodiesel, a taxa de corrosão do aço aumentou, ainda permanecendo baixa. Entretanto, nas misturas BX (diesel/biodiesel) as taxas de corrosão dos aços passaram de baixa para moderada, à medida que aumentava o teor de água do mar. No final foi possível observar a influência da água do mar no aumento das taxas de corrosão dos aços imersos nas misturas BX.

Na análise de um processo corrosivo, a taxa de corrosão dos aços de um sistema é uma variável que deve ser considerada, pois pode apresentar dados sobre a intensidade e a severidade do processo de deterioração ao qual o sistema está condicionado, por isso o tempo de processo é considerado o principal parâmetro de monitoramento (MELO, 2012; LIENGEN *et al.*, 2014).

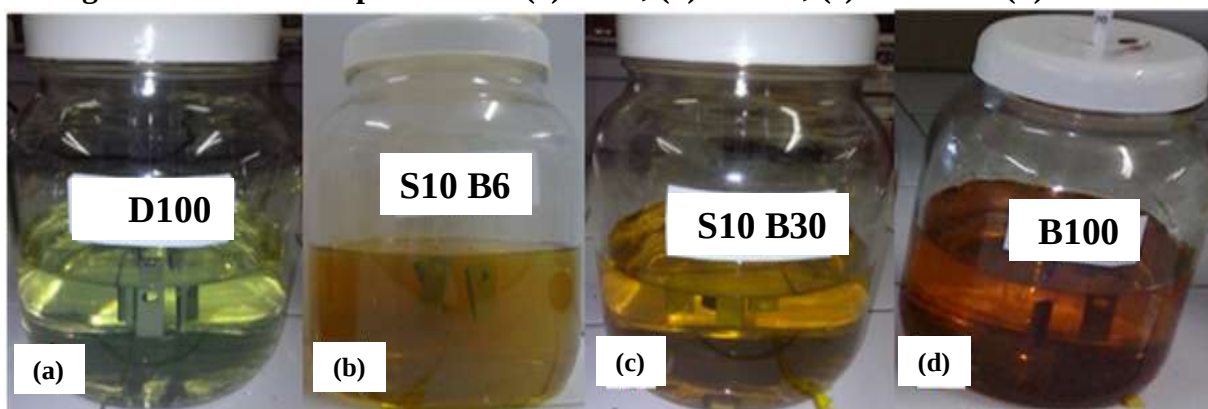
Figura 27 - Comparação das taxas de corrosão para os sistemas estudados.



Fonte: AUTOR, 2017.

A Figura 28 mostra os sistemas: (D100) (a); (B6) (b); (B30) (c); (B100) (c) após o período de 35 dias de exposição aos meios. Ao final do período do experimento ocorreu turvamento no sistema (B6), provavelmente provocado pela absorção de água presente no ambiente e por ação das bactérias precipitantes de ferro planctônicas e sésseis no meio do óleo.

Figura 28 - Sistemas após 35 dias: (a) D100; (b) S10 B6; (c) S10 B30 e (d) B100.



Fonte: AUTOR (2017).

Lima (2011) estudando sistemas contendo corpos de prova de aço carbono AISI 1010 imersos em água do mar da região do porto de SUAPE, demonstrou que nos primeiros dias ocorreu à turvação do meio, e a partir do sétimo dia, a formação de um precipitado castanho avermelhado, atribuído à presença de bactérias precipitantes de ferro.

4.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA E DE COMPOSIÇÃO POR MEV E EDS.

Nas Figuras (29 - 39) são apresentadas respectivamente, as microscopias das superfícies dos corpos de prova jateados antes dos ensaios, para padrão comparativo; e após exposição de 35 dias nos meios (D100; B6; B30; B100; B6 + 10%AM; B30 + 10%AM; B30 + 40%M; B6 + 90%AM; B30 + 90%AM; AM).

Figura 29 – Micrografias de MEV do corpo de prova de aço carbono jateados antes dos ensaios. Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.

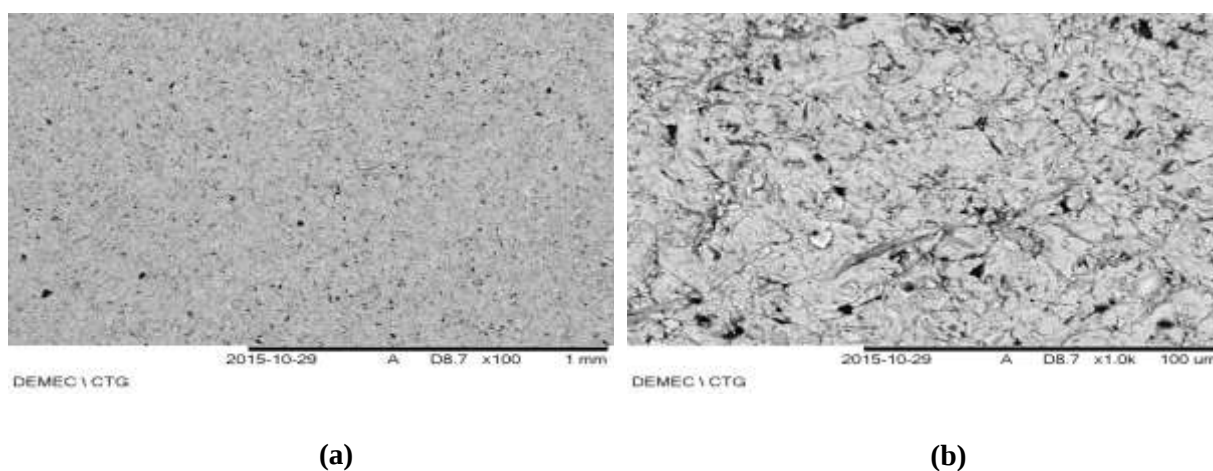


Figura 30 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (D100). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.

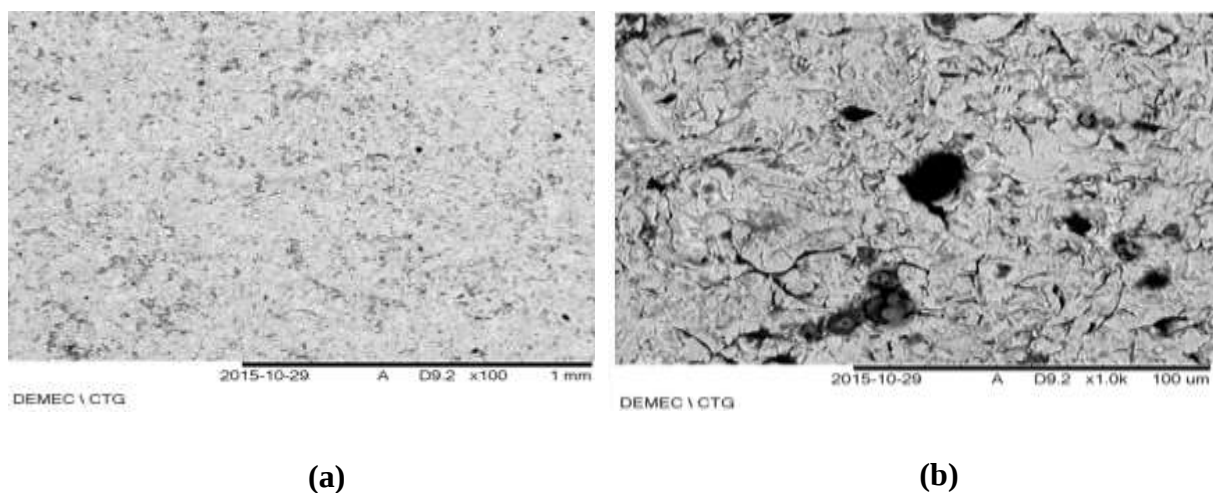
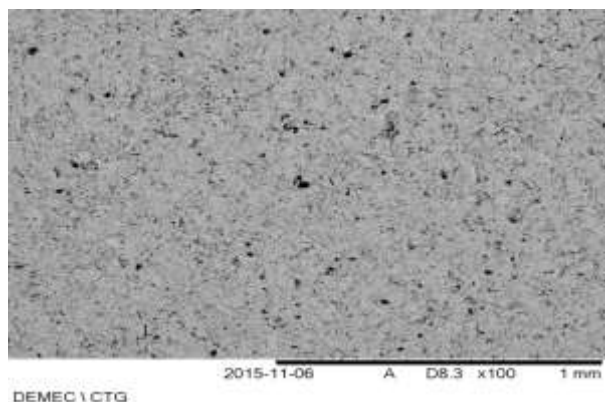
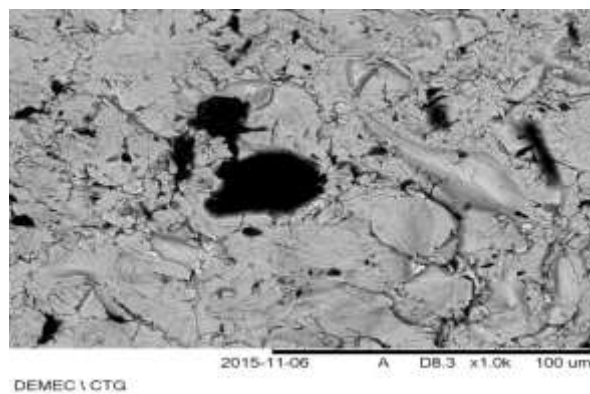


Figura 31 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (B6). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.

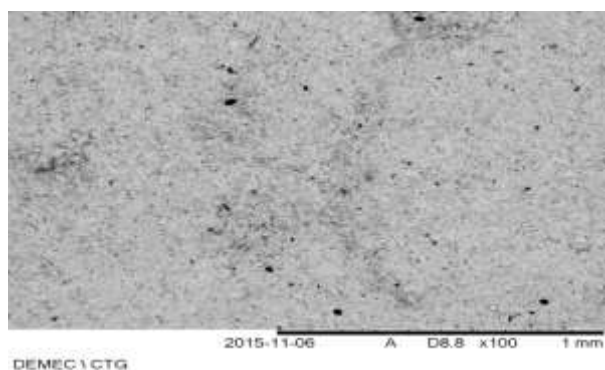


(a)

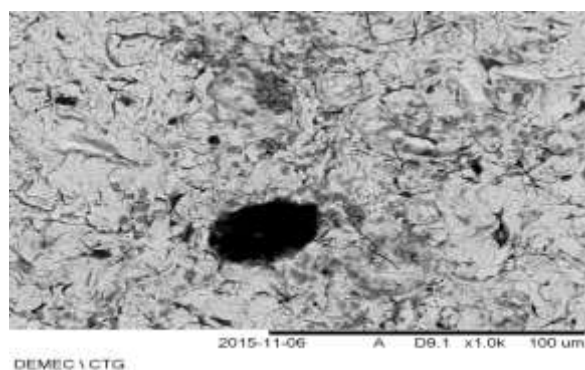


(b)

Figura 32 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (B30). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.

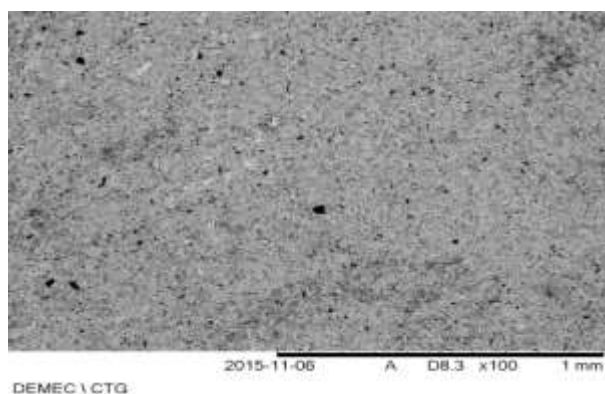


(a)

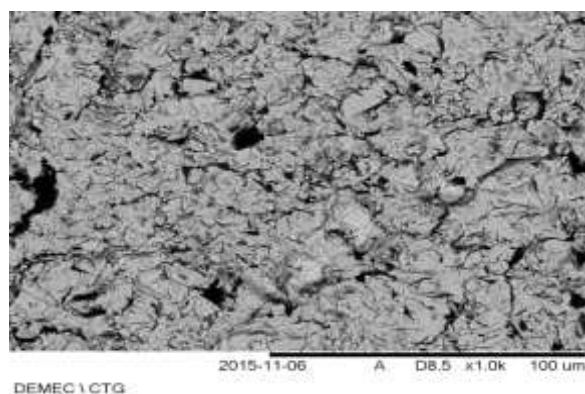


(b)

Figura 33 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (B100). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.



(a)



(b)

Figura 34 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (B6 + 10%AM). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.

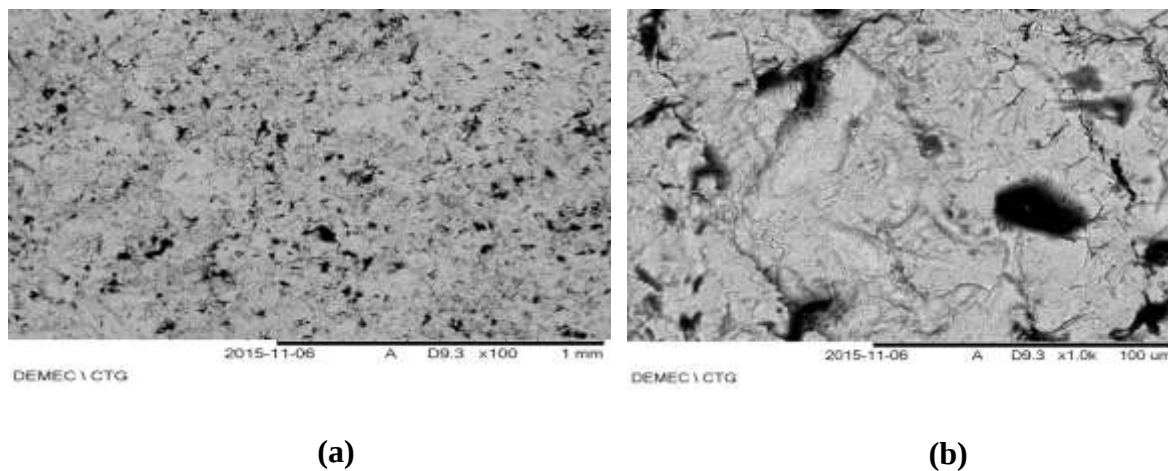


Figura 35 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (B30 + 10%AM). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.

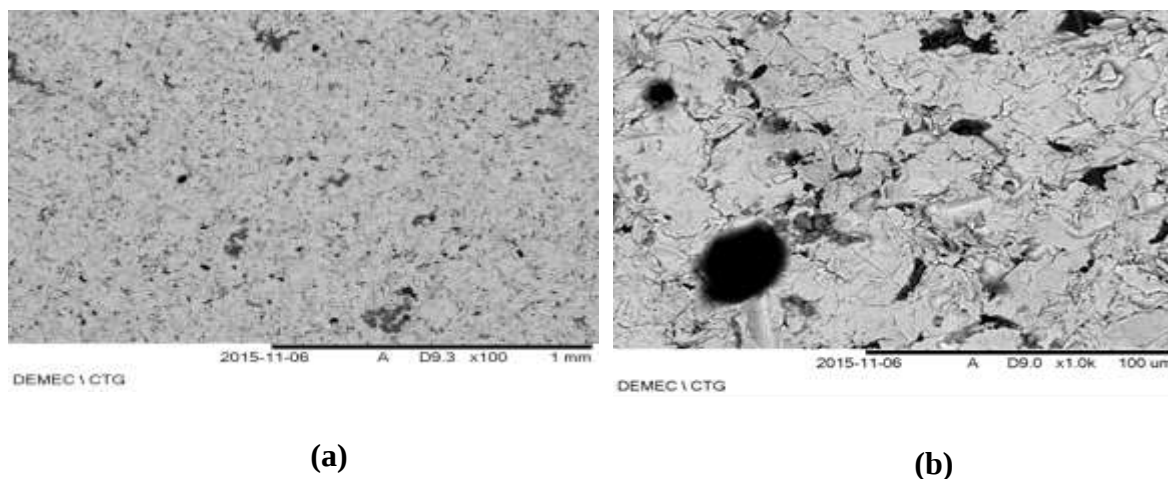


Figura 36 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (B30 + 40%AM). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.

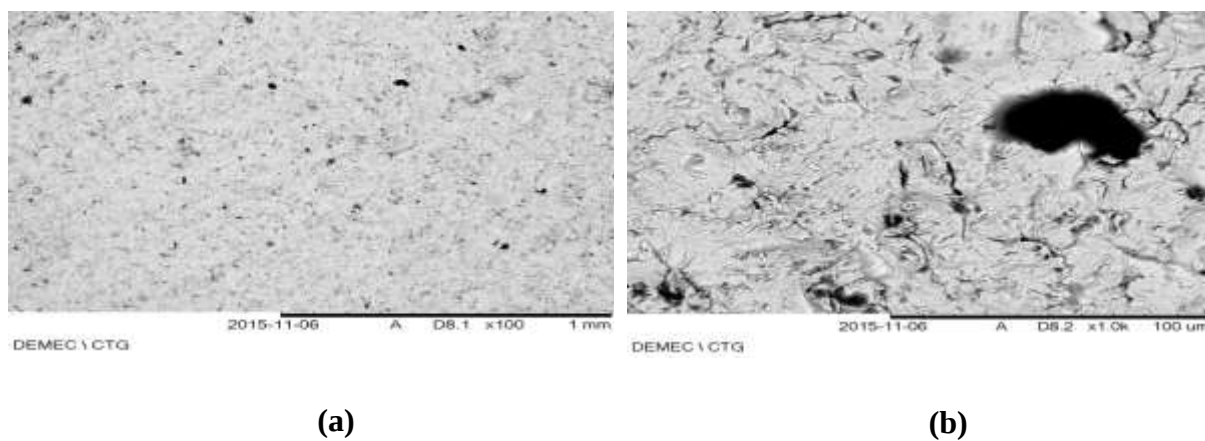


Figura 37 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (B6 + 90%AM). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.

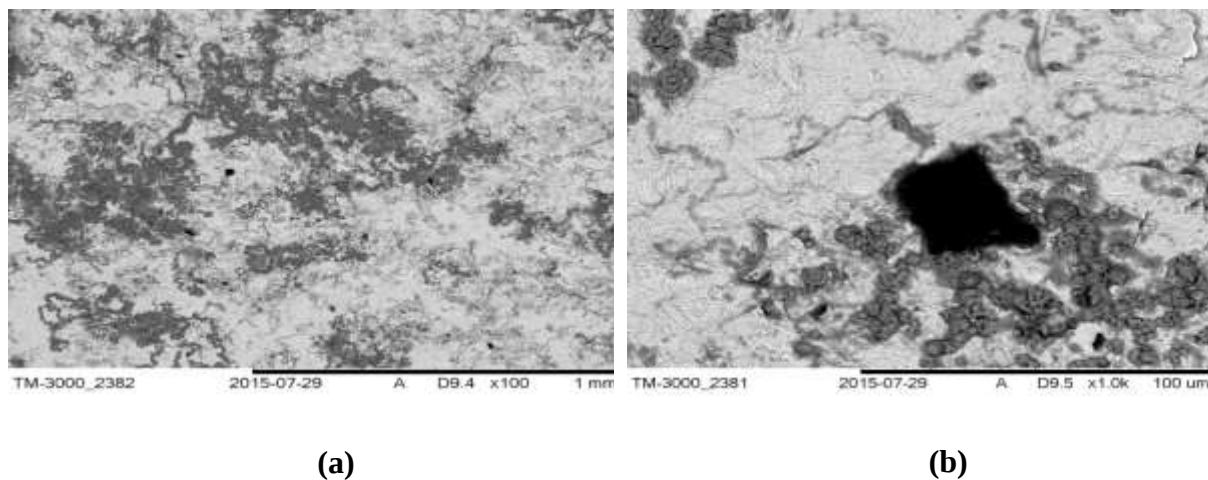


Figura 38 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (B30 + 90%AM). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.

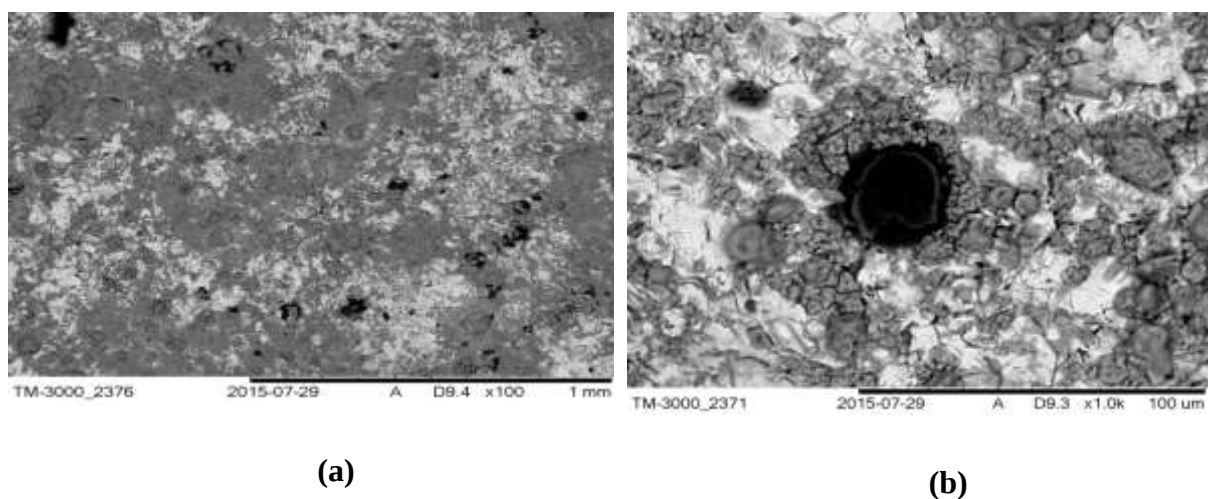
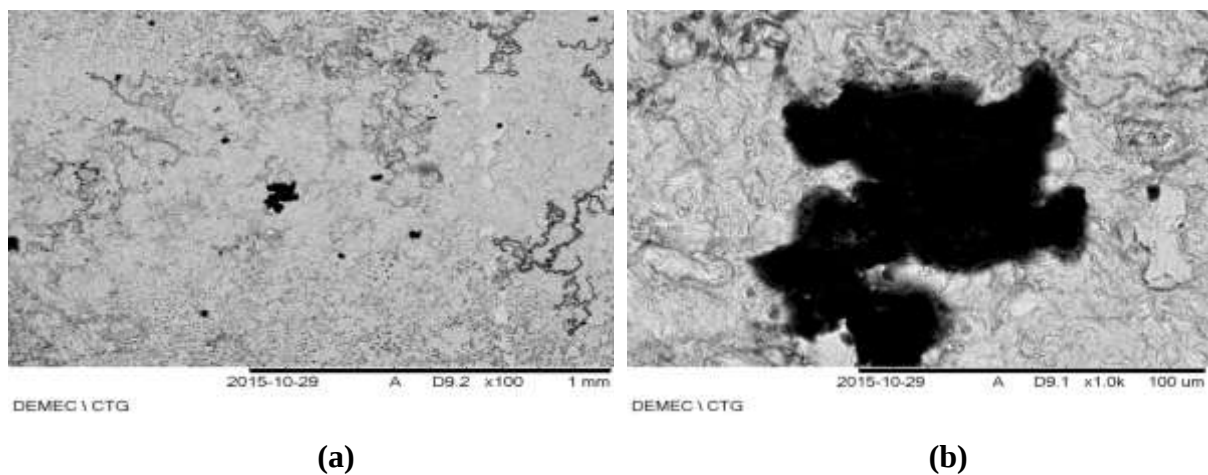


Figura 39 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (AM). Ampliação de: (a) 100X; (b) 1000X.



Apesar das taxas de corrosão dos aços não se apresentarem “altas” ou “severas” conforme visto nas (Tabelas 15 e 17), a presença de micro-organismos na superfície, confirmada nas quantificações de micro-organismos sésseis (Item 4.2.1), proporcionou estruturas heterogêneas de biofilmes (Figura 25), favorecendo a formação de corrosão localizada, seja por acidificação localizada e/ou células oclusas de corrosão, que ocasionam a formação de pilhas de aeração diferencial. Além disso, a presença de íons cloretos nos meios, pode ter favorecido a ruptura de filmes de óxidos/hidróxidos e também levado à formação de corrosão localizada (GROYSMAN, 2014; LIENGEN *et al.*, 2014). Todas as análises de MEV dos corpos de provas utilizados nos sistemas estudados, após 35 dias de imersão apresentaram corrosão localizada, em regiões escuras constituídas por micro cavidades, sais e óxidos.

De acordo com os pesquisadores Bento, *et al.*, 2005; Groysman, 2014; EPA, 2016, os ataques por micro-organismos às superfícies metálicas são bem mais graves para tanques de armazenamento de combustíveis contendo óleo diesel e biodiesel.

Nas análises das micrografias das superfícies dos corpos de prova dos sistemas (D100; B6; B30; B100; B6 + 10%AM; B30 + 10%AM; B30 + 40%AM), Figuras (30 - 36), após 35 dias de exposição ao meio foi possível verificar pouca formação de regiões escuras visíveis, constituída de corrosão localizada (com formação de sulcos e/ou furos), corroborando com os resultados obtidos nos Itens 4.2.2; Tabela 15 e 4.3.4; Tabela 17, onde a ação corrosiva foi baixa, de acordo com a *NACE Standard RP 0775-2005*. Nestes sistemas, também foram constatadas as menores quantificações de micro-organismos sésseis.

Pineau *et. al.* (2008); Langumier *et. al.* (2009); Vieira (2013) estudando o processo de corrosão e a formação de biofilmes em superfície metálica por MEV e EDS associaram a baixa densidade de pites formados, à contribuição não expressiva das bactérias heterotróficas anaeróbias e a ausência das bactérias redutoras de sulfatos (BRS) no processo corrosivo.

De acordo com Matos (2013), o contato do aço carbono SAE 1010 com o biodiesel B100 foi capaz de causar pequenos pontos de corrosão e mudança na morfologia da superfície do metal em poucas horas, tais características foi comprovada através de análise por MEV e EDS.

Pelas micrografias dos corpos de prova dos sistemas (B6 + 90%AM; B30 + 90%AM) observou-se uma corrosão localizada mais agressiva, reforçando os resultados obtidos nos Item 4.2.2; Tabela 15 e 4.3.4; Tabela 17. Ressalta-se que estes biorreatores

tiveram uma maior influência da água do mar e seus corpos de prova de aço foram classificados como de corrosividade moderada, de acordo com a *NACE Standard RP 0775-2005*. Nestes sistemas, também foram constatadas as maiores quantificações de micro-organismos sésseis, destacando as BHAn e BRS, como também as maiores taxas de corrosão dos aços.

A influência das BHAn e BRS no processo de corrosão em aço carbono foi relatado por Maluckov (2012); Pineau *et. al.* (2008); Langumier *et. al.* (2009), através de micrografias eletrônicas, análises químicas, eletroquímicas e microscópicas dos produtos de corrosão e componentes microbiológicos presentes. Com estas análises foi possível identificar uma degradação nas estruturas do aço carbono, exposto às bactérias redutoras de sulfatos. Resultado também observado nos corpos de prova do biorreator (B30 + 90%AM), Figura 38.

Comparando-se os resultados das análises de MEV dos sistemas contendo óleo diesel S10 B6 e S10 B30 foram possíveis verificar modificações nas superfícies dos corpos de prova dos aços carbono AISI 1020, utilizados nos sistemas, sendo caracterizada a deterioração e perda de material na superfície. Apesar da corrosividade está entre baixa e moderada de acordo com a norma *NACE Standard RP 0775-2005*, após os períodos de imersão foi possível observar para as regiões investigadas, pontos de corrosão localizada e generalizada, Figura (30 - 38). Esses tipos de mecanismos de corrosão podem ocorrer devido à ação de metabólitos ácidos, gerados por micro-organismos presentes nos meios (VIDELA, 2003; GEMELLI, 2001 e GENTIL, 2011). No processo de corrosão do aço AISI 1020 em meio de petróleo foi observado que o produto de corrosão se forma primeiro na superfície do corpo de prova e depois o ataque se intensifica preferencialmente nas regiões de contornos de grãos (MACHADO *et al.*, 2003; CASTANEDA; BENETTON, 2008; RIOS, 2012; ALABBAS *et al.*, 2013).

Na análise das micrografias da superfície do aço carbono AISI 1020, do sistema água do mar (AM) após 35 dias de exposição ao fluido, Figura 39, foi possível verificar corrosão localizada, presença de pequenos orifícios (micro cavidades) nas regiões escuras, provocados provavelmente pela presença de íons cloretos e óxidos nas áreas brancas, com a formação de sais (GENTIL, 2011; LIENGEN *et al.*, 2014; GROYSMAN, 2014). As taxas de corrosão dos aços para este sistema foram classificadas como moderadas, de acordo com a norma *NACE Standard RP 0775-2005*. Características morfológicas semelhantes na superfície do aço carbono exposto à água do mar foi encontrada por Souza (2013), por análise de MEV com ampliação de 500X, após um período de 57 dias de exposição.

Segundo Gentil (2011); Liengen *et al.* (2014), a corrosão localizada é caracterizada pelo surgimento de placas, alvéolos ou pites, a depender do diâmetro e profundidade da cavidade.

As Figuras 40 e 41 mostram a micrografia de MEV e o EDS da superfície do aço carbono AISI 1020 após jateamento, sem exposição aos meios corrosivos. Foi possível observar a presença dos elementos ferro (Fe), carbonos (C) e silício (Si), que são característicos do aço carbono de baixo teor de carbono (ABNT NBR NM 87 (2000); GERDAU, 2017). A região circular foi utilizada como área de referência para as análises por energia dispersiva (EDS) e composicional dos corpos de prova. A Tabela 18 mostra os resultados obtidos da análise composicional pelo EDS do corpo de prova jateado antes dos ensaios.

Ressaltando que a análise composicional pelo EDS é uma análise semi-quantitativa, que tem limitações na precisão dos seus resultados (BEECH, 2004; OLIVEIRA, 2013).

Figura 40 - Micrografias de MEV do corpo de prova jateado antes dos ensaios. Ampliação de 1000X.

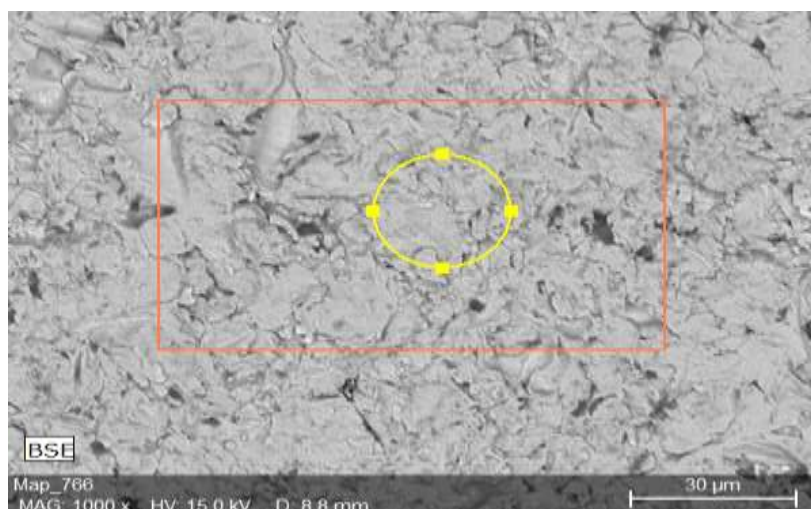
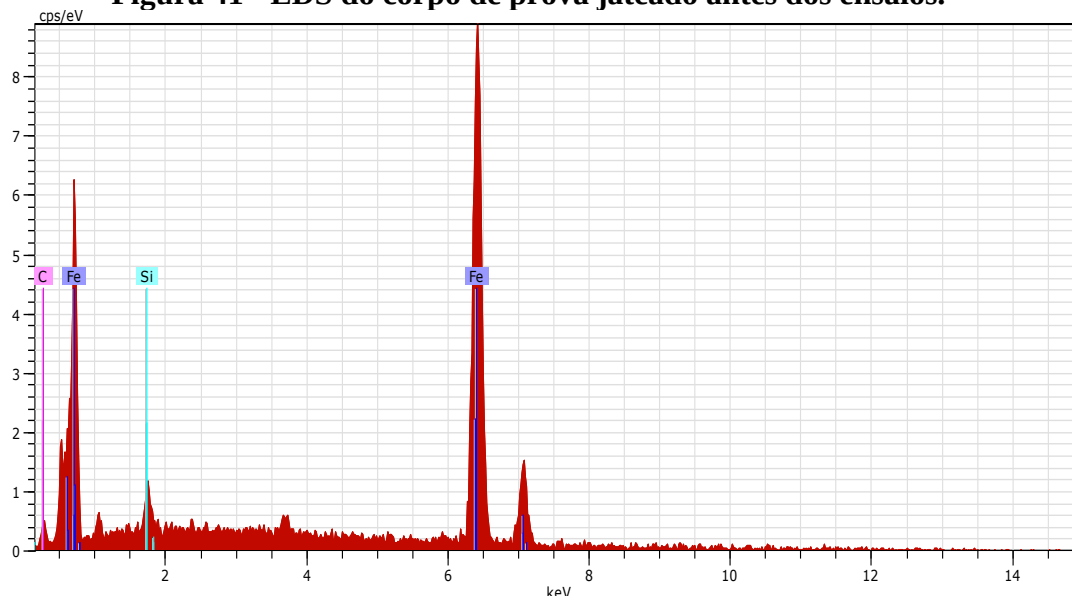


Figura 41 - EDS do corpo de prova jateado antes dos ensaios.**Tabela 18: Análise composicional pelo EDS do corpo de prova jateado antes dos ensaios.**

Elemento	Composição (%) na região de referência	Composição (%) na região externa a referência	Percentual Atômico (%)	Erro da análise (%)
Ferro (Fe)	88,96	93,30	78,35	2,6
Carbono (C)	4,47	4,68	18,29	1,2
Silício (Si)	1,92	2,01	3,36	0,1
Total (%)	95,35	100,0	100,0	

Os biofilmes e depósitos de produtos de corrosão aderidos nas superfícies dos corpos de prova podem ser analisados e caracterizados quimicamente por difratometria de Raios – X, sendo possível obter informações elementares sobre as reações eletroquímicas envolvidas no biofilme e dos produtos de corrosão presente na deterioração do metal (OLIVEIRA *et al.*, 2008; MELO, 2012; OLIVEIRA, 2013). No estudo não foi possível a realização da análise de difratometria de Raios – X.

Nos resultados das análises de MEV e EDS dos corpos de prova dos sistemas (D100; B6; B30; B100; B6 + 10%AM; B30 + 10%AM e B30 + 40%AM; Figura 42 e 43; Tabela 19), após 35 dias de imersão aos meios constatou-se à presença dos elementos ferro (Fe), carbono (C), silício (Si); constituintes da liga. Os sistemas, D100 (picos de Na e O) (Figuras 44 e 45; Tabela 20); B6 (pico de Na) (Figuras 46 e 47; Tabela 21); B30 + 10%AM (pico de O) (Figura 48 e 49; Tabela 22), apresentaram mais picos no EDS, que não foram relacionados a elementos da liga e sim a resíduos provenientes do meio, ou resíduos de

óxidos, que podem ter permanecidos aderidos nas superfícies ou contornos de grãos, mesmo após a decapagem.

Figura 42 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema B30 + 40%AM. Ampliação de 1000X.

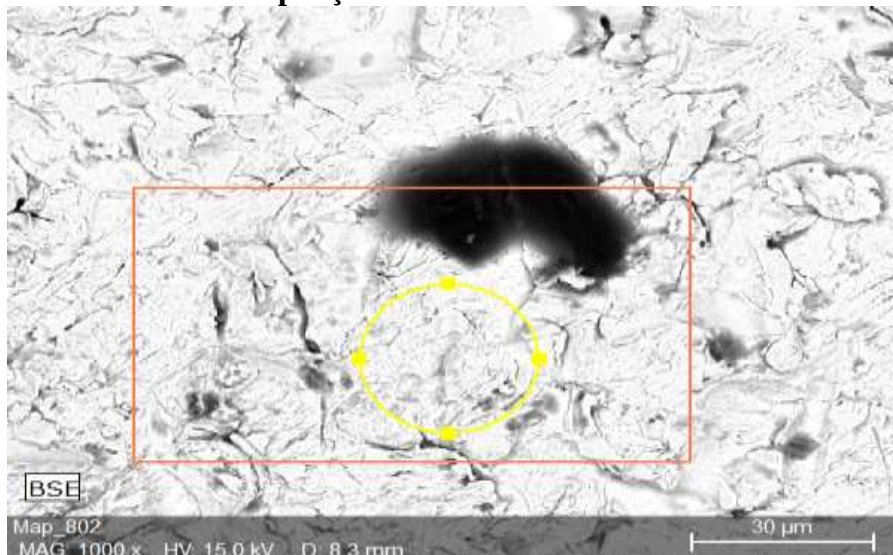


Figura 43 - EDS e composicional do corpo de prova do sistema B30 + 40%AM.

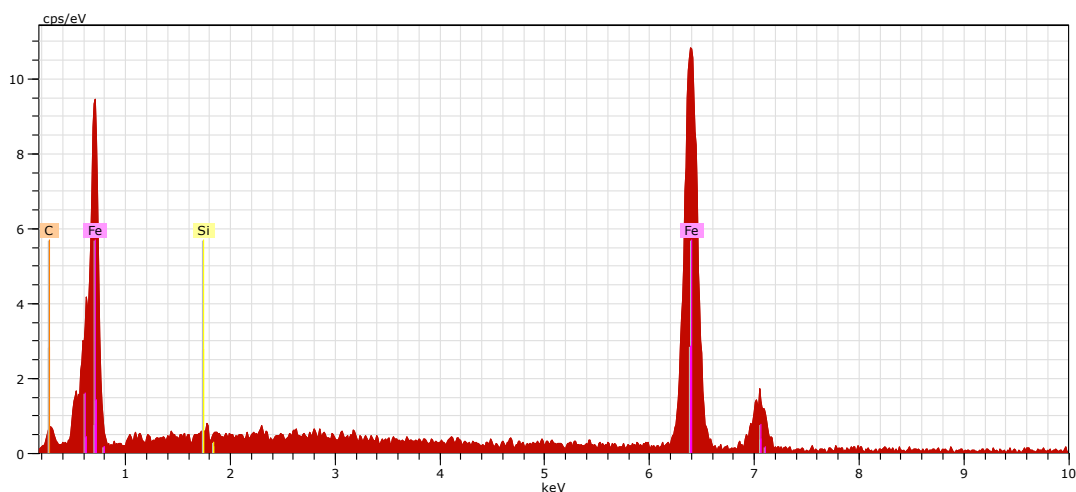


Tabela 19: Análise composicional pelo EDS do corpo de prova do sistema B30 + 40%AM.

Elemento	Composição (%) na região de referência	Composição (%) na região externa a referência	Percentual Atômico (%)	Erro da análise (%)
Ferro (Fe)	94,22	97,10	78,10	2,9
Carbono (C)	5,61	5,78	21,62	1,6
Silício (Si)	0,17	0,18	0,28	0,0
Total (%)	100,0	100,0	100,0	

Figura 44 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema D100. Ampliação de 1000X.

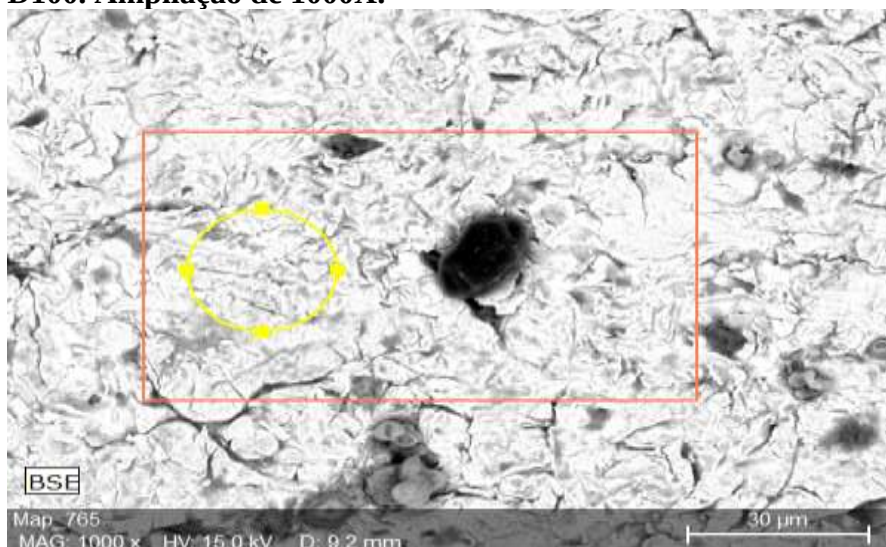


Figura 45 - EDS e composicional do corpo de prova do sistema D100.

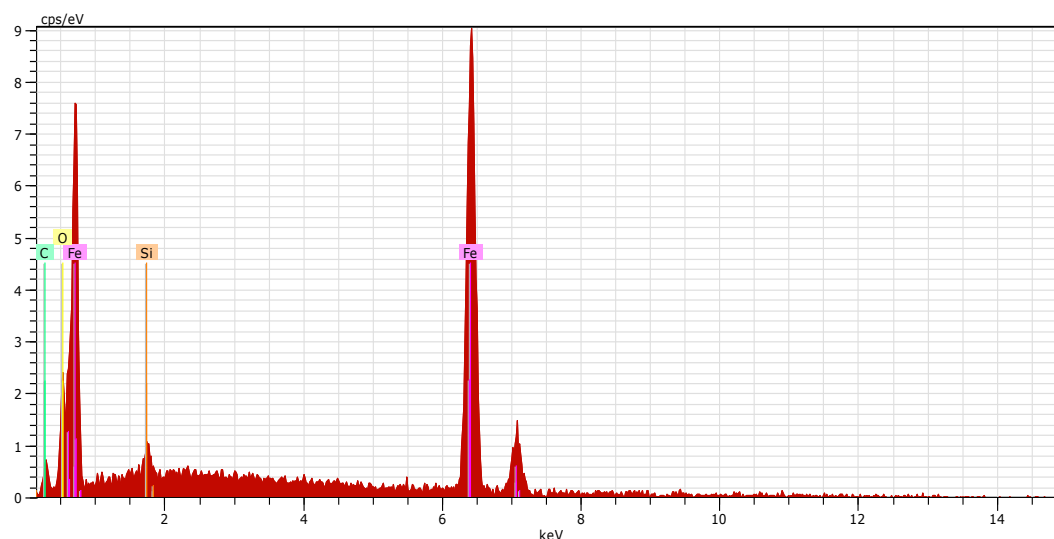


Tabela 20: Análise composicional pelo EDS do corpo de prova do sistema D100.

Elemento	Composição (%) na região de referência	Composição (%) na região externa a referência	Percentual Atômico (%)	Erro da análise (%)
Ferro (Fe)	83,41	86,83	63,10	2,5
Carbono (C)	5,33	5,55	18,77	1,4
Oxigênio (O)	6,27	6,52	16,55	1,2
Silício (Si)	1,06	1,10	1,59	0,1
Total (%)	96,07	100,0	100,0	

Figura 46 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema B6. Ampliação de 1000X.

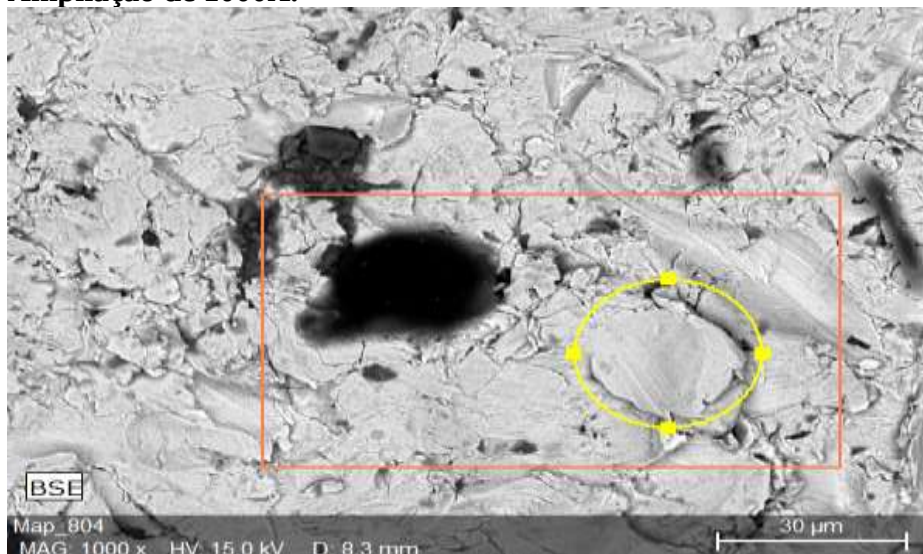


Figura 47 - EDS e composicional do corpo de prova do sistema B6.

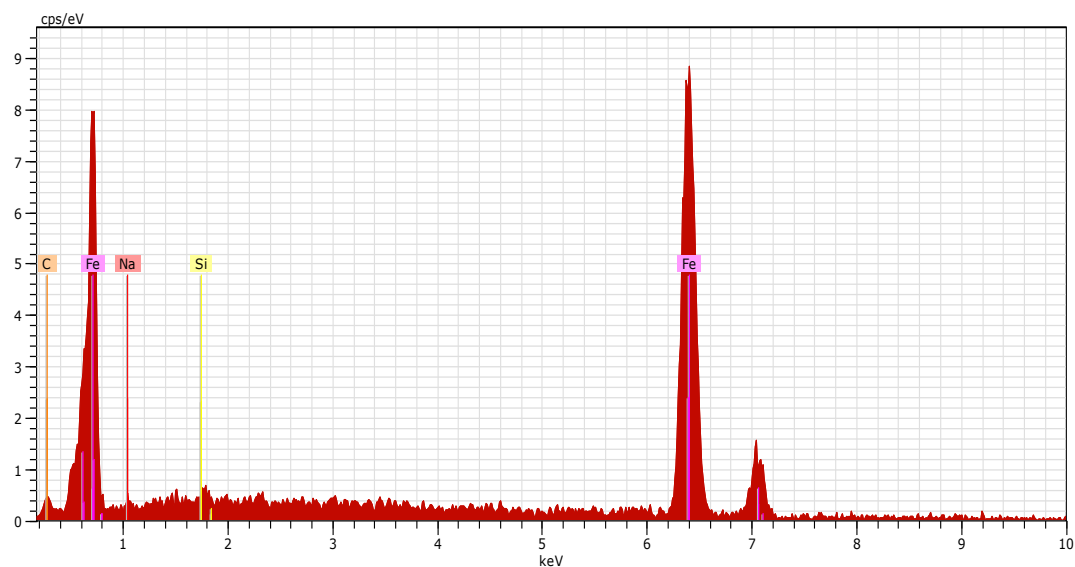


Tabela 21: Análise composicional pelo EDS do corpo de prova do sistema B6.

Elemento	Composição (%) na região de referência	Composição (%) na região externa a referência	Percentual Atômico (%)	Erro da análise (%)
Ferro (Fe)	85,31	94,12	79,59	2,5
Carbono (C)	4,07	4,49	17,65	1,2
Sódio (Na)	1,01	1,12	2,29	0,1
Silício (Si)	0,25	0,27	0,46	0,0
Total (%)	90,64	100,0	100,0	

Figura 48 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema B30 + 10%AM. Ampliação de 1000X.

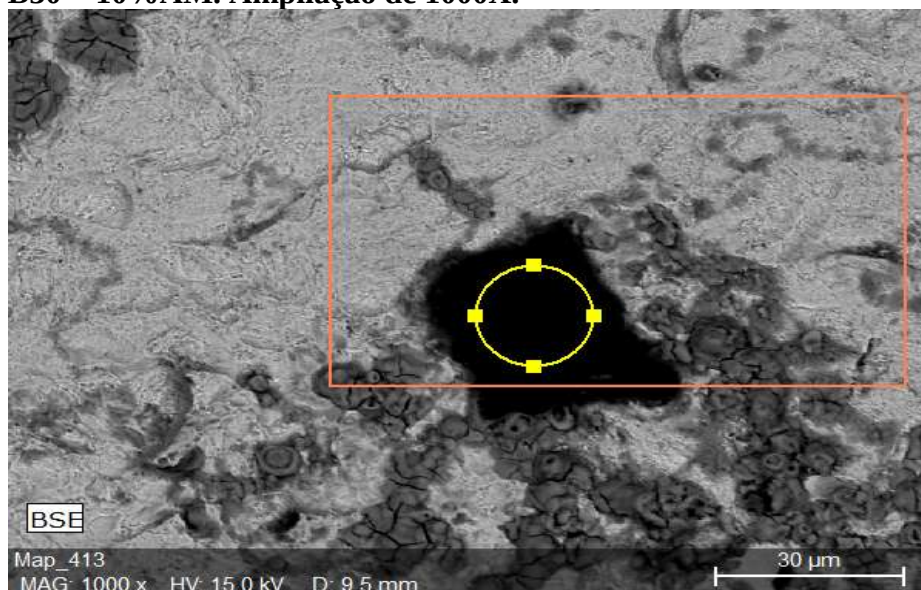


Figura 49 - EDS e composicional do corpo de prova do sistema B30 + 10%AM.

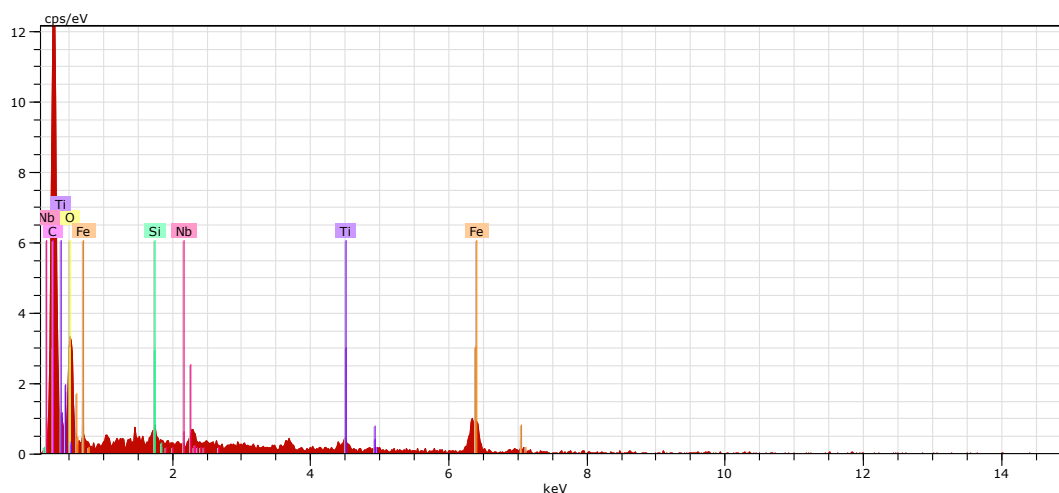


Tabela 22: Análise composicional pelo EDS do corpo de prova do sistema B30 + 10%AM.

Elemento	Composição (%) na região de referência	Composição (%) na região externa a referência	Percentual Atômico (%)	Erro da análise (%)
Ferro (Fe)	8,05	9,38	2,38	0,3
Carbono (C)	53,23	62,02	73,12	7,3
Silício (Si)	0,27	0,31	0,16	0,0
Oxigênio (O)	23,29	27,13	24,01	4,1
Titânio (Ti)	0,95	1,11	0,33	0,1
Nióbio (Nb)	0,03	0,04	0,01	0,0
Total (%)	85,82	100,0	100,0	

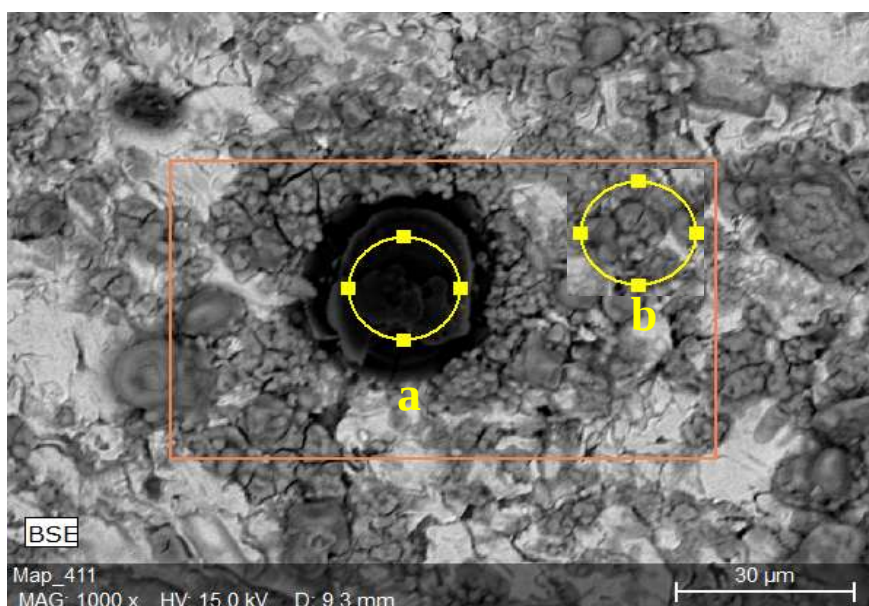
A presença de carbono na composição pode indicar a existência de material inorgânico; os grandes picos de carbono contribuem na diminuição do ferro e na ocorrência de outras reações de deterioração do aço carbono, que pode levar na formação de óxidos e/ou hidróxidos de ferro (ROBERGE, 2012; LIENGEN *et al.*, 2014).

Melo (2012) também constatou a presença do silício nas análises do EDS e composicional em regiões escura dos corpos de prova AISI 1020, utilizados nas misturas contendo (B5 + 40% água doce). De acordo com Silva (2011); Gentil (2011); Liengen *et al.* (2014), os silicatos são inibidores anódicos do tipo não oxidantes, e meios aquosos podem formar íons complexos de carga negativa, que são atraídos para áreas anódicas positivas, formando ferrosilicatos ou uma mistura de gel de sílica e hidróxido férrico.

No EDS do corpo de prova imerso em água do mar constatou-se só a presença do elemento ferro (Fe).

Visando mostrar que a composição dos materiais formados depende da região tomada como referência, foi realizada análise de EDS e composicional em duas regiões diferentes (Figura 50, pontos a e b) do mesmo corpo de prova do sistema (B30 + 90%AM). Esta diferença nos resultados, podem estar relacionadas com a presença de regiões com espaços vazios, presença de poros (com formação de sulcos e/ou furos), diferentes concentrações de sais e óxidos sobre a superfície do corpo de prova.

Figura 50 - Micrografias de MEV do corpo de prova do sistema (B30 + 90%AM). Ampliação de 1000X.



Através do resultado da análise de EDS da região (a) (Figura 51; Tabela 23) foram confirmadas a presença dos elementos ferro (Fe), carbono (C), oxigênio (O) e alumínio (Al). Já na análise de EDS da região (b) (Figura 52; Tabela 24), foi constatado o ferro (Fe), carbono (C), oxigênio (O) e alumínio (Al), sendo que o elemento ferro (Fe) em menor percentual. Esse menor percentual do ferro, pode estar relacionado ao fato da análise ter sido realizada em uma região com espaços vazios ou presença de poros. Os picos de oxigênio (O) e alumínio (Al) não foram considerados como elementos da liga. Diversos autores, Catterall; Mas; Kreysa (2006); Silva (2011); Gentil (2011), afirmam que os picos (Na^+ ; Ca^{++} ; Mg^{++} ; Al^{+++}) são provenientes do meio e podem interferir nos resultados obtidos das análises do EDS e composicional, bem como a presença de íons (Cl^- e F^-).

Figura 51 - EDS e composicional do corpo de prova do sistema (B30 + 90%AM) da região – a.

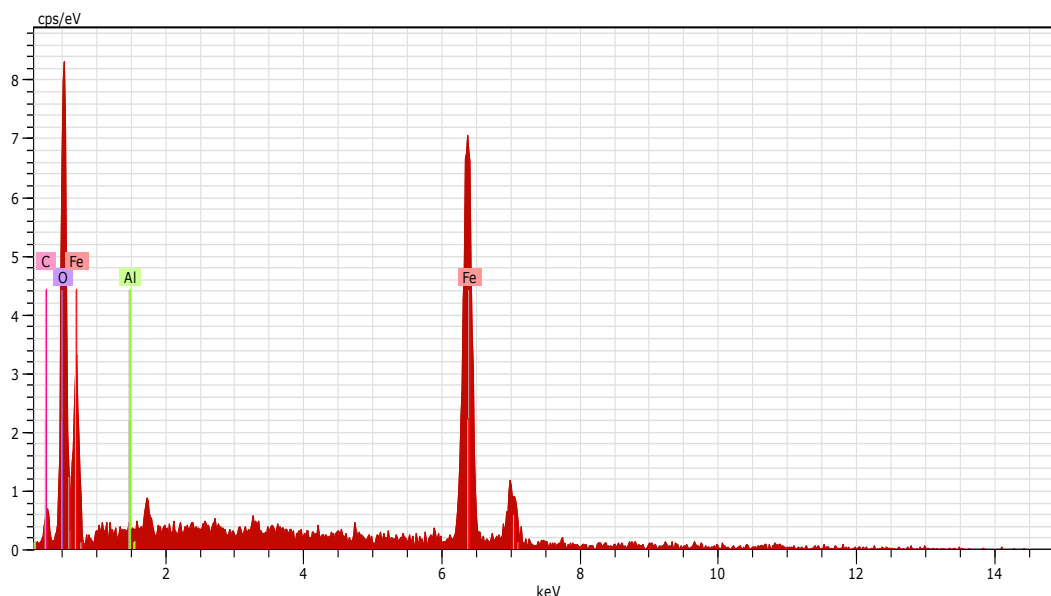


Tabela 23: Análise composicional pelo EDS do corpo de prova do sistema (B30 + 90%AM) da região – a.

Elemento	Composição (%) na região de referência	Composição (%) na região externa a referência	Percentual Atômico (%)	Erro da análise (%)
Ferro (Fe)	53,50	66,32	34,85	1,6
Carbono (C)	4,66	5,78	14,12	1,3
Oxigênio (O)	22,33	27,68	50,78	3,3
Alumínio (Al)	0,18	0,22	0,24	0,0
Total (%)	80,67	100,0	100,00	

Figura 52 - EDS e composicional do corpo de prova do sistema (B30 + 90%AM) da região – b.

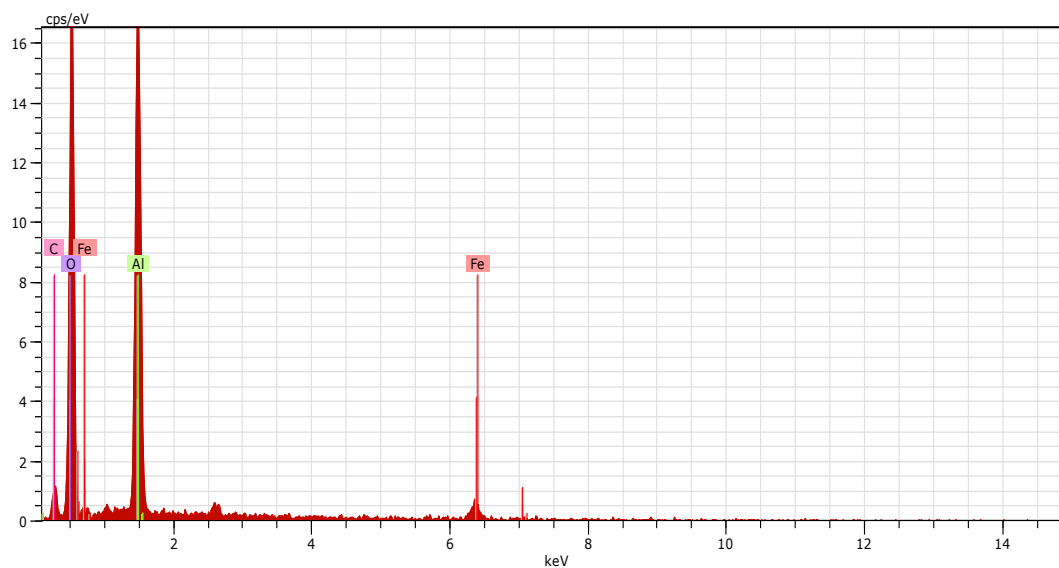


Tabela 24: Análise composicional pelo EDS do corpo de prova do sistema (B30 + 90%AM) da região – b.

Elemento	Composição (%) na região de referência	Composição (%) na região externa a referência	Percentual Atômico (%)	Erro da análise (%)
Ferro (Fe)	4,94	5,04	1,59	0,2
Carbono (C)	11,68	11,90	17,42	2,7
Oxigênio (O)	58,93	60,04	65,99	7,8
Alumínio (Al)	22,59	23,02	15,00	1,1
Total (%)	98,15	100,0	100,0	

5 CONCLUSÕES

A concentração dos micro-organismos planctônicos depende de fatores físico-químicos e microbiológicos do local de coleta. Todos os grupos investigados, BHA, BHAn, BRS e BPF fizeram-se presentes na água do mar.

Na análise dos planctônicos do óleo diesel S10 B30 constatou-se a presença das BHA e BHAn. A presença das BPF no óleo diesel S10 B6, pode ter contribuído no processo de deterioração do combustível, constatado através de turvamento e presença de óxidos e hidróxidos de ferro no meio.

Entre os micro-organismos sésseis, os grupos que melhor se desenvolveram nos sistemas diesel/biodiesel/água do mar, foram BHA e BHAn; nos sistemas com taxas de corrosão dos aços, classificadas como sendo baixa. Para os sistemas com taxas de corrosão dos aços, classificadas como moderadas, foram as BHAn, e BRS.

Na comparação da degradação e ação corrosiva entre os óleos S10 B6 e S10 B30, observou-se que um maior percentual de biodiesel em diesel foi um fator preponderante, o qual acarretou numa maior população microbiana e taxas de corrosão do aço carbono, sendo maior os resultados obtidos para os sistemas contendo óleo diesel S10 B30.

A adição do biodiesel ao óleo diesel, baixou o teor de enxofre na mistura, que pode ter influenciado no desenvolvimento das bactérias redutoras de sulfato (BRS) e das oxidantes de enxofre (BOS) dos sistemas estudados.

O percentual de água do mar presente nos sistemas contendo óleo (S10 B6 e S10 B30), influenciou diretamente no desenvolvimento preferencial de certos tipos de micro-organismos e também nas taxas de corrosão do aço carbono.

As taxas de corrosão permitiram verificar corrosividade baixa para os aços carbono imersos nos fluidos (D100; B100; B6 + 10%AM; B30 + 10%AM e B30 + 40%AM); para o sistema contendo (B6 + 90%AM; B30 + 90%AM e AM), as taxas de corrosão dos aços foram classificadas como sendo moderada.

Todas as análises de MEV dos corpos de prova utilizados nos sistemas estudados, após 35 dias de imersão apresentaram corrosão localizadas, em regiões escuras constituídas por micro cavidades, sais e óxidos. Para os sistemas (B6 + 90%AM; B30 + 90%AM) as micrografias mostraram uma corrosividade mais agressiva, corroborando com os resultados quantitativos dos micro-organismos sésseis e taxas de corrosão dos aços desses sistemas.

As análises de MEV e EDS dos corpos de prova dos sistemas (D100; B6; B30; B100; B6 + 10%AM; B30 + 10%AM e B30 + 40%M), constataram a presença dos elementos ferro (Fe), carbono (C), silício (Si); constituintes da liga. As análises no aço imerso em água do mar, constataram somente a presença do elemento ferro (Fe). No sistema (B30 + 90%AM), o MEV e EDS mostraram a presença dos elementos ferro (Fe) e carbono (C), constituintes da liga.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Monitorar e avaliar o processo de biocorrosão do aço e biodegradação dos óleos contendo misturas de biodiesel, de diferentes matérias-primas e teores de enxofre;
- Avaliar o processo de biocorrosão do aço e biodegradação dos óleos contendo misturas de biodiesel em sistema dinâmico;
- Estudar o processo de corrosão localizada, através das taxas de corrosão dos aços por pite, com microscopia confocal a laser.
- Realizar ensaios eletroquímicos, em tempos mais curtos, para um estudo cinético da corrosão.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR NM 87. **Aço carbono e ligados para construção mecânica - Designação e composição química**, 2000.

ABNT NBR 15512. **Biodiesel – armazenamento, transporte, abastecimento e controle de qualidade de biodiesel e/ou óleo diesel BX**. 29 de agosto 2014.

AMBROSIN, A. R. P.; KURI, S. E. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Revista Química Nova**. São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1910 – 1916, 2009.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Apresentação dos resultados dos Testes de uso experimental e específico de biodiesel e suas misturas com óleo diesel em teores diversos do autorizados em legislação. **Relatório Técnico Nº 03/2014/SBQ/RJ**. 25 de março de 2014.

AKTAS, D. F.; LEE, J. S.; LITTLE, B. J.; RAY, R. I.; DAVIDOVA, A. I.; LYLES, N. C. Anaerobic metabolism of biodiesel and its impact on metal corrosion. **Energy Fuels**, v. 24, p. 2924-2928, 2010.

ALABBAS, F. M.; WILLIAMSON, C.; BHOLA, S. M.; SPEAR, J. R.; OLSON, D. L.; MISHRA, B.; KAKPOVBIA, E. Microbial corrosion in linepipe steel under the influence of a sulfate-reducing consortium isolated from an oil field. **ASM International**. Golden, 2013.

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

AL-NABULSI, K.; AL-ABBAS, F. M.; RIZK, T. Y.; SALAMEH, A. E. M. Microbiologically assisted stress corrosion cracking in the presence of nitrate reducing bacteria. **Research & Development Center**, Saudi Aramco, Saudi Arabia, 2015.

American Public Health Association (APHA); American Water Works Association; Water Environment Federation. **Standard methods for The Examination of Water and Wastewater**. 21st edition, Washington, DC, Centennial Edition, 2005.

ARAÚJO, S. V.; LUNA, M. T.; ROLA JR, E. M.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR, C. L. A rapid method for evaluation of the stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1272-1277, 2009.

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, p. 69-79, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Norma ASTM G1-03: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**. West Conshohocken, 2011.

BARROS, C. A.; TESSER, D.; BORGES, J.; TERADA, T. S.; CRUZ, J. B.; VASCONCELLO, S. P. **Seleção de linhagens bacterianas com atividade biossurfactante a partir do processo de compostagem adotado no Zoológico de São Paulo**. XXVII Congresso Brasileiro Microbiologia CBM 2013. Anais ... do 27º CBM 2013. Natal, RN, Brasil. Outubro, 2013.

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

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

BEECH, I. B.; SUNNER, J. Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals. **Current Opinion in Biotechnology**, v 15, Issue 3, p. 181-186, 2004.

BENTO, M. F. **Diesel e biodiesel: Maior suscetibilidade à biodegradação**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Ciências Básicas da Saúde. Departamento de Microbiologia Imunológica e Parasitologia. São Paulo, 29 de julho de 2011.

BENTO, M. F.; GAYLARDE, C. C. Biodeterioration of stored oil: studies in Brazil. **International Biodeterioration e Biodegradation**. Ed. Elsevier, p.107-112, 2001.

BENTO, F. M.; BEECH, I. B.; GAYLARDE, C. C.; ENGLERT, G.E.; MULLER, I.L. Degradation and corrosive activities of fungi in a diesel–mild steel–aqueous system. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, Rio Grande do Sul, v. 21, p. 135-142, 2005.

BETHENCOURT, M.; BOTANA, F.; CANO, M. 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.

BHOLA, R.; BHOLA, S. M.; MISHRA, B.; OLSON, D. L. Microbiologically Influenced Corrosion and Its Mitigation. **A Review, Mater. Sci. Res. India**, v. 7, n. 2, p. 407–412, 2010.

BORENSTEIN, S. W. **Microbiologically influenced corrosion handbook**. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited. 1996. 113-160p.

BOTT, T. R. **Biofouling Control**. Industrial Biofouling, 4 chapter, 2011. 81-153p.

BOTT, T. R. Potential physical methods for the control of biofouling in water systems. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 79, n. 4, p. 484-490, 2001.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J, G, L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. p. 318.

BRASIL. **Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Petróleo e Gás Natural e Biocombustível (ANP).** Resolução ANP Nº 14, de 11.05.2012 – DUO 18.05.2012. Nº 96, seção 1, 79p.

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA).** Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/qualidade-ambiental/áreas-tematicas/controle-demissoes/programa-proconvepromont/>. Acessado em: 22/02/2014.

BUENO, G. V. **Formulação e otimização de uma mistura de inibidores de corrosão para aço carbono em meio de água de resfriamento industrial usando planejamento estatístico.** Dissertação de Mestrado em Engenharia. Universidade de São Paulo – USP. São Paulo – SP. 2008. 21-35p.

BÜCKER, F.; SANTESTEVAN, N. A.; ROESCH, L. F.; JACQUES, R. J. S.; PERALBA, M. C. R.; CAMARGO, F. A. O.; BENTO, F. M. Impact of biodiesel on biodeterioration of stored Brazilian diesel oil. **Int. Biodeterior. Biodegrad.** v. 65, p. 172-178, 2011.

BÜCKER, F.; BARBOSA, C. S.; QUADROS, P. D.; BUENO, M. K.; FIORI, P.; TE HUANG, C.; FRAZZON, A. P. G.; FERRÃO, M. F.; CAMARGO, F. A. O.; BENTO, F. M. Fuel biodegradation and molecular characterization of microbial biofilms in stored diesel/biodiesel blend B10 and the effect of biocide. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.95, p. 346-355p, 2014.

CABEÇA, M. C. S.; FILGUEIRAS, S.; CANTANHEDE, T. Estudo da taxa de corrosão (TC/TPC) através de ensaio de ultrassom em um tanque de armazenamento de derivados de petróleo: um estudo de caso. **Revista do CEDS.** Periódico do Centro de Estudos em Desenvolvimento Sustentável da UNDB, n. 1, agosto/dezembro, 2014. Semestral disponível em: <http://www.undb.edu.br/ceds/revistadoceds>. Acessado em: 11/09/2017.

CALLISTER, JR. W. **Materials science and engineering: an introduction.** 7. ed. New York: John Wiley & Sons. 2007.

CARVALHO, R. N.; VICENTINI, P. C.; SÁ, R. A. B.; VILLELA, A. C. S.; BOTERO, S. W. A nova gasolina S50 e o Proconve L6. Blucher Engineering Proceedings. **SIMEA**, v. 1, n. 1, 2014.

CASTANEDA, H.; BENETTON, X. D. SRB-Biofilm Influenced in Active Corrosion Sites Formed at the Steel-Electrolyte Interface When Exposed to Artificial Seawater Conditions. **Corrosion Science**, v. 50, n. 4, p. 1169–1183, 2008.

CATTERALL, A.; MAS, R.; KREYSA, G. A. **Working party report on seawater corrosion of stainless steels – Mechanisms and experiences.** Book number 663. Published in 1996 by the institute of materials. Carlton house terrace. London, SW1Y5DB. 2006.

CAVALCANTI, E. H. S. C. **Estabilidade do Biodiesel e Misturas – Abrangência, Limitações dos Métodos de Avaliação e Alternativas Futuras.** Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Degradação e Corrosão. 2009.

CEPE - **Companhia Editora de Pernambuco**. Disponível em: www.cepe.com.br. Acessado em: 22/01/2017.

CETESB. **Contagens de colônias de bactérias que precipitam o ferro**. Norma L5. 207, 1992. 1-11p.

CERQUEIRA, A. A.; MARQUES, M. R. D. Avaliação do processo eletrolítico em corrente alternada no tratamento de água de produção. **Revista Química Nova**. v. 34, n. 1, p. 59-63, 2011.

CPTEC/INPE. **Dados observacionais**. Disponível em: <http://bancodedados.cptec.inpe.br/>. Acesso em: 5/11/ 2015.

CHAO, Y; LIU, N.; ZHANG, T.; CHEN, S. Isolation and characterization of bacteria from engine sludge generated from biodiesel-diesel blends. **Rev. Fuel**. v. 89, p. 3358-3364, 2010.

CHARACKLIS, W. G.; MARSHALL, K. C. Biofilms: a basis for an interdisciplinary approach. In: **Characklis, W. G.; Marshall, K. C. (Eds.), Biofilms. Wiley Interscience, New York**. p. 3-15, 1990.

CHEN, X.; WANG, G. GAO.; WANG, Y; HE, C. F. Effects of sulphate-reducing bacteria on crevice corrosion in X70 pipeline steel under disbanded coatings. **Corrosion Science**, v. 100, p. 484–495, 2015.

CNT- **Procedimentos para a preservação da qualidade do óleo diesel B** – Brasília, 2011. 56 p. Brasília: CNT, 2011.

CNT – **Confederação Nacional do Transporte. Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro**. Brasília: CNT, 2012.

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

CORRÊA, O. L. S. **Petróleo. Noções sobre exploração, perfuração e microbiologia**. Editora Interciência: Rio de Janeiro, 2003.

DANTAS, E. **Geração de vapor e água de refrigeração, falhas - tratamentos - limpeza química**. Rio de Janeiro: Ecolab, 1988.

DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termo analítico de biodiesel de milho (Zea mays L.)**. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2006.

DANTAS, L. A. S. **Efeito da microbiota marinha da região de SUAPE na corrosão de cupons de aço carbono AISI 1005 e SAE 1008 em sistema estático**. Dissertação de mestrado. Curso de pós-graduação em engenharia química. Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos. Recife – PE. 2009. 155p.

DE FRANÇA, F. P.; CRAVO, W. B. JR. Variation in sessile microflora as function of flow velocity on coupons exposed to seawater. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 16, p. 811-814, 2000.

DELGROSSI, B. T.; JARDINE, J. G. Transesterificação. **Revista Aglitec** – Agência EMBRAPA de informação Tecnológica. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa>. Acessado em: 07/09/2014.

DE LUCENA, S. C.; PERISSÉ, J. B.; PIMENTA, R. D. M.; ALVES, M. V. **Desafios futuros da produção de diesel S10 no Brasil**. Rio oil & gas – 2016, Expo and conference. Riocentro, Rio de Janeiro, RJ. Brasil. Outubro, 2016.

DEMELLO, J. A.; CARMICHAEL, C. A.; PEACOCK, E. E.; NELSON, R. K.; AREY, J. S.; REDDY, C. M. Biodegradation and environmental behavior of biodiesel mixtures in the sea: an initial study. **Mar. Pollut. Bull.** v, 54, p. 894-904. 2007.

DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Convers. Manage**, v. 49, p. 2106–2116, 2008.

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**, A-13661, p. 22-28, 2008.

ENNING, D.; GARRELF, J. Corrosion of Iron by Sulfate-Reducing Bacteria: New Views of an Old Problem. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 80, n. 4, p. 1226-1236, 2014.

ELIYAN, Faysal Fayez et al. Interpreting the Passivation of HSLA Steel From Electrochemical Corrosion Investigation in Bicarbonate-Oil. **Aqueous Emulsions. International Journal Of Electrochemical Science**. p. 3026-3038. Fev. 2013.

EPA – United States Environmental Protection Agency. Investigation of corrosion – Influencing factors in underground storage tanks with diesel service. U.S. Environmental Protection Agency Office of Underground Storage Tanks. **EPA: 510-R-16-001**. Washington. July. 2016.

ESTADÃO. **Sustentabilidade**. [Internet]. Atualizado em 02/09/2017. Disponível em: <http://sustentabilidade.estadao.com.br/blogs/ambiente-se/projeto-do-carro-a-diesel-no-brasil-pode-ser-aprovado-nesta-semana/>. Acessado em: 2017.

FARIA, R. C. M.; REZENDE, M. J. C.; CUNHA, A. Quantificação de misturas biodiesel: diesel: desenvolvimento, validação e aplicação de uma nova metodologia empregando cromatografia gasosa-espectrometria de massa. **4º PDPETRO**. Campinas, São Paulo. Outubro, 2007.

FARIAS, M. F.; SANTOS, S. P. R.; RÊGO, A. M. M. P.; OLIVEIRA, R. R.; DOMINGOS, Y. S.; SILVA, J. B.; FERNANDES, G. J. T.; REIS, P. F. I.; HACKBART, F. S.; PINA, A. M. IBP2005_16. **Avaliação microbiológica de diesel e mistura diesel/biodiesel armazenados em tanques em unidades termelétricas**. Rio oil & gás – 2016, Expo and conference. Riocentro, Rio de Janeiro, RJ. Brasil. Outubro, 2016.

FARAH, M.A. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**, LTC, 2013.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Comparative corrosion characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1308-1315, 2010.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja- Taxa de Conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-química e Consumo em Gerador de Energia. **Revista Quím. Nova**, 19-23, 2005.

FERREIRA, A. S. **Busca heurística e inferência de parâmetros cinéticos de reações de hidrotratamento de óleo diesel a partir de dados experimentais escassos**. Tese de doutorado da Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, UFScar, 2011. 220p.

FERREIRA, S. L.; SANTOS, M.; SOUZA, G. R. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel/biodiesel (B10). **Revista química nova**. v, 31, nº 3, p. 539-545. 2008.

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

FLEMMING, H. C.; NEU, T. R.; WOZNIAC, D. J. The EPS matrix: the “house of biofilm cells”. **Journal of Bacteriology**, v. 189, n. 22, p. 7945-7947. 2007.

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

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C; ECHEVARRIA, A. A corrosão e os agentes anticorrosivos. **Revista virtual de química**. ISSN 1984-6835. v. 6, n. 2, p. 293-309, 2014.

FRAZÃO, D. M.; MELO, I. R.; MONTTOYA, M.; URTIGA FILHO, S. L. Processo de biocorrosão na superfície do aço carbono ASTM A283, exposto em óleo diesel S10 e água doce. **22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. n. 318, p. 10. Natal, RN, Brasil. Novembro de 2016.

FRAZÃO, D. M. **Estudo do processo de biocorrosão na superfície do aço carbon ASTM A283, exposto em óleo diesel S10 e água doce**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em engenharia mecânica. Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. Área de concentração: Engenharia mecânica. Recife – PE. 2015. 158p.

GAYLARDE, C. C.; BENTO, F. M.; KELLEY, J. Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control. **Revista de Microbiologia**, v, 30, p. 01-10. 1999.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2001. 183p.

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

GERDAU. **Manual de especificações Técnicas**. [Internet]. Disponível em: <http://www.comercialgerdau.com.br>. Acessado em: 29/01/2017.

GIBSON, G. M, F.; ROURE, F. G.; MANATSCHAL, G. Geological Society of America, Special. Papers, 308, p. 7–32, 2015. Van Staal, C. R. **Northern Elsevier Academic, Amsterdam**, p.81–92, 2005.

GIACCHERO, L. F. **Estudo da resistência à corrosão de filmes orgânicos para proteção temporária do aço carbono e aço galvanizado**. Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Joinville – SC. 2013. 131p.

GOMES, A. P. P. **Gestão ambiental da água produzida na indústria de petróleo: Melhores práticas e experiências internacionais**. Dissertação de mestrado. Instituto Alberto Luiz Coimbra de pós-graduação e pesquisa de engenharia (COPPE). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Área de concentração: Ciências em planejamento energético. Rio de Janeiro – RJ – BRASIL. 2014. 128p.

GONÇALVES, N. J. **Potencialidade do tratamento por choque com biocidas na remoção e/ou formação de biofilmes**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro – RJ. 2002, 146p.

GONZALEZ, H. B. Corrosion of Stainless Steel By A Sulfate Reducing Bacterium And Its Mitigation. **CORROSION 2014 – Conference & Expo**. NACE International. San Antonio, Texas, 2014.

GLOBO. [Internet] disponível em: <http://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/>. Acessado em: 28/06/2017

GROYSMAN, A. **Corrosion in systems for storage and transportation of petroleum products and biofuels**. Springer Dordrecht Heidelberg New York London. Association of engineer and architects in Israel. Israeli Society of chemical engineers & chemists. Tel Aviv, Israel. 2014. P. 306.

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

HANSEN, D. J.; FORD, D. J. T.; GEORGE, G. C. **International Biodeterioration Bulletin**. v. 17, p. 103–112, 1981.

HARTMANN, J.; GEVA, J.; FASS, R. A. **4th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels**. USA, p. 153–166, 1988.

HEALY, M. G.; DEVINE, C. M.; MURPHY, R. Microbial production of surfactants. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 18, p. 41-57, 1996.

IPEA. **Comunicado ipea 137**. [Internet] disponível em: <http://www.ipea.gov>. Acessado em: PDF, 18/02/2015.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 14, n. 2, p. 667-678. Fev. 2010.

JAKERIA, M. R.; FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. **Corrosion Science**, v. 39, p. 95-115, 2014.

JAVAHERDASHTI, R. **Microbiologically Influenced Corrosion: An Engineering Insight**, Springer. London, 2008.

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.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 2006.

KOVÁCS, A.; TÓTH, J.; ISAÁK, G. Y.; KERESZTÉNYI, I. Aspects of storage and corrosion characteristics of biodiesel. Fuel processing technology. **Rev. Elsevier**. 2015.

KOUKALOVA, A.; KREISLOVA, K.; STRZYZ, P. **The evaluation of corrosion damage of galvanised tubes for hot water distribution**. 2nd International Conference Corrosion and Material Protection, 19–22 April 2010, Prague, Czech Republic, EFC Event. n. 322, 2010, ISBN 978-80-90393-6-3.

KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**. Rio Grande do Sul, 2008. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

KUMAR, A.; KIM, D.; OMIDVARBORNA, H.; KUPPILI, S. K. **Biodiesel Fuel Basics**. [Internet]. U.S. Department of Energy's Clean Cities program. Disponível em: http://www.afdc.energy.gov/fuels/biodiesel_basics.html. Acessado em: 26/11/2014.

LANGUMIER, M.; SABOT, R.; OBAME-NOLONG, M.; JEANNIN, S.; SABLÉ, Ph. REFAIT. Formation of Fe(III) – containing Mackinawite from hydroxysulphate green rust by sulfate reducing bactéria. **Corrosion Science**. Elsevier. 51. p. 2694-2702. 2009.

LÉO, P.; LINHARES, D. C.; FILOMENA, M. A. R.; GUIMARÃES, K. L.; GONGORA-RUBIO, M. R.; GOMES, J. C.; MONTEMOR, A. F.; OLIVEIRA, D. H.S.; SILVA, B. A. A.; RAMOS, L. W. S. L. **Rapid detection of corrosion inducing microorganisms using antiboides as bioreceptors for its application into microdevices**. Rio oil & gas – 2016, Expo and conference. Riocentro, Rio de Janeiro, RJ. Brasil. Outubro, 2016.

LEUNG, B.; OSCAR, J. C.; DANIEL, S. Searching for non-indigenous species: rapidly delimiting the invasion boundary. **A journal of conservation biogeography**. Diversity and Distributions, (Diversity Distrib.), v. 16, p. 451–460, 2010.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technol**, p. 250-256, 2005.

LEWANDOWSKI, Z.; BOLTZ, J. P. Biofilms in water and wastewater treatment. **In: Peter Wilderer (ed). Treatise on Water Science**, Oxford: Academic Press, v. 4, p. 529-570, 2011.

LIANG, M.H.; JIANG, J.G. Advancing oleaginous microorganisms to produce lipid via metabolic engineering technology. **Prog Lipid Res**, v. 52, p. 395-408, 2013.

LIENGEN, T.; FÉRON, D.; BASSÉGUY, R.; BEECH, I. B. **Understanding biocorrosion – Fundamentals and applications**. European federation of corrosion. Publications number 66. Published for the European federation of corrosion by Woodhead publishing limited. Elsevier 80 High Street, Sawston, Cambridge, CB223HJ, UK 225 Wyman Street, Waltham, MA 02451, USA, Langford Lane, Kidlington, OX5 1GB, UK. 2014. 424p.

LIMA, E. S. **Biocorrosão: sinergismo microbiano e influência nas características de corrosão e propriedades mecânicas do aço carbono AISI 1010**. Dissertação de mestrado. Curso de Pós-graduação do departamento de engenharia mecânica da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. Recife – PE. 2011.

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

LITTLE, B.; WAGNER, P.; MANSFELD, F. An overview of microbiologically influenced corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 37, n. 12, p. 2185-2194, 1992.

LITTLE, B. J.; RAY, R. I.; LEE J. S. Understanding marine biocorrosion: experiments with artificial and natural seawater. **Stennis Space Center**, MI, USA, 2014.

LIU, H.; FU, C.; GU, T.; ZHANG, G.; LV, Y.; WANG, H.; LIU, H. 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. Corrosion inhibition of carbon steel in CO₂-containing oilfield produced water in the presence of iron-oxidizing bacteria and inhibitors. **Corrosion Science**, v. 100, p. 484–495, 2016.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S.; Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova. Bahia**, v. 32, n. 6, p. 1596 – 1608, 2009.

LOPES, A. R. **Adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio do diesel comercial por carvão ativado impregnado com paládio**. Tese de doutorado. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba; 2014. 152p.

LOPES, F. A. The influence of nickel on the adhesion ability of *Desulfovibrio desulfuricans*. **Colloids and Surface B: Biointerfaces**, v. 46, p. 127–133, 2005.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15. 1999.

MACHADO, J. P. S. E.; SILVA, C. C.; GOMES, R. F.; MARTINS, S. C. S.; MELO, V. M. M.; SANT'ANA, H. B.; SOBRAL – SANTIAGO, A. V. C. Avaliação da Corrosão Microbiológica no Aço Inoxidável AISI 444 por Micro-organismos Presentes em Amostras de Petróleo. **Revista Matéria**, v. 10, n. 2, p. 258–264, 2005.

MACHADO, J. P. S. E.; GOMES, R. V.; MARTINS, S. C. S.; MELO, V. M. M.; SANTIAGO, A. V. C. S.; SANT'ANA, H. B. DE. Jornadas Sam/ Conamet/ Simposio Matéria. **Avaliação da corrosão microbiológica no aço inoxidável 444 por microrganismos presentes em amostras de petróleo**. p. 06 – 23. Ceará. 2003.

MALUCKOV, B. S. Corrosion of steel induced by microorganisms. **Association of Metallurgical Engineers of Serbia**. v. 18, n. 3, p. 223-231. 2012.

MANGWANI, N.; SHUKLA, S. K.; RAO, T. S.; DAS, S. Calcium-mediated modulation of *Pseudomonas mendocina* NR802 biofilm influences the phenanthrene degradation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 114, p. 301–309, 2014.

MANSFELD, F. The interaction of bacteria and metal surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 27, p. 7670-7680, 2007.

MARANGONI, P. R. D. **Caracterização de biofilmes formados em superfícies metálicas e biocorrosão**. Dissertação (Mestrado em Microbiologia, Parasitologia e Patologia) - Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba-PR. 2010. 103p.

MARANGONI, P. R. D. **Formação de biofilmes em usinas hidrelétricas, seus efeitos e o controle da corrosão influenciada por micro-organismos**. Tese de Doutorado em Microbiologia, Parasitologia e Patologia Básica – Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, 2014. 187p

MARCUS, P.; OUDAR, J. Electrochemical basis of corrosion: Corrosion mechanisms in theory and practice. **Mercel Dekker, Inc.** 1995. New York. 1-18p.

MÁRQUEZ, M. V. C. **Avaliação da resistência à corrosão do aço carbono ASTM 572 GR50 exposto a óleo cru, água do mar e misturas de óleo/água do mar em condições estáticas e dinâmicas**. Dissertação de mestrado. Curso de Pós-graduação do departamento de engenharia mecânica da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. Área de concentração: Materiais e Processos De Fabricação. Recife - PE. 2016. p. 130.

MATOS, L. P. C. **Estudo da corrosão de ligas ferrosas em diesel e biodiesel**. Dissertação de mestrado – Universidade Estadual do Centro-Oeste. Programa de Pós-Gradual em Bioenergia, área de concentração em Biocombustível. Guarapuava; 2013. 114p.

MEDABER, J. H. C.; SÓCRATES, F. *Corrosão – Fundamentos, Monitoração e Controle*. Editora Ciência Moderna Ltda. Rio de Janeiro – RJ. 2009.

MEDEIROS, L. B. S.; ARGOLO, E. J.; DA SILVA, R. G. C.; OLIVEIRA, S. H.; LIMA, M. A. G. A.; DE FRANÇA, F. P. **Processo de corrosão microbiológica do aço carbono AISI 1020 imerso em óleo diesel B30 com água do mar**. XXI Congresso brasileiro de engenharia química – COBEQ 2016. XVI – Encontro brasileiro sobre o ensino de engenharia química - ENBEQ. Fortaleza, CE. Brasil, setembro, 2016.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; FERRER, T. M.; SILVA, H. R. G.; GUIMARÃES, A. K.; SANTOS, M. A.; PEPE, I. M.; COSTA NETO, P. R. Identificação de adulteração de biocombustível por adição de óleo residual ao diesel por espectrofluorimetria total 3d e análise das componentes principais. **Revista Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 621-624, 2011.

MELO, I. R. **Formação de Biofilmes e Biocorrosão em Aço Carbono AISI 1020 Exposto em sistema Aquoso Contendo Diferentes Teores de Diesel/Biodiesel**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro. 2012. 107 p.

MELO, I. R.; URTIGA, S. L. F.; OLIVEIRA, F. J. S.; FRANÇA, F. P. Formation of biofilms and Biocorrosion on AISI -1020 carbon steel exposed to aqueous systems containing different concentrations of a diesel/biodiesel mixture. **International Journal of Corrosion**, v. 2011, p. 1-6, 2011.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A. Reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista virtual química**. v.5, n. 1, p. 63-73. 2013. Data de publicação na Web: 17 de janeiro de 2013.

MICROBEWIKI. Disponível em: <https://microbewiki.kenyon.edu/index.php/>. Acessado em: 28/07/2017.

MILENE, L. **Os efeitos corrosivos dos bicombustíveis de soja e macaúba em comparação ao do diesel comum quando em contato com metais do tipo ASTM-A36**. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Metalúrgica (DEMET) da UFMG. Minas Gerais, 2011.

MITRE, T. K.; LEÃO, M. M. D.; ALVARENGA, M. C. N. Treatment of water contaminated by diesel/biodiesel using fenton process. **Eng. Sanit Ambient**. v. 17, n. 2, p. 129-136. Abril – Junho. 2012.

MIRBAGHERI, S. A.; POSHTEGAL, M. K.; PARISAI, S. M. **Removing of urea and ammonia from petrochemical industries with the objective of reuse, in a pilot scale: Surveying of the methods of wastewater treatment**. Department of Environmental Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. 2010.

MIRANDA, E.; BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J. Biocorrosion of carbon steel alloys by an hydrogenotrophic sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio capillatus* isolated from a Mexican oil field separator. **Rev. Elsevier**, v. 48, n. 9, p. 2417-2431. September. 2006.

MONTEIRO, M. R. Corrosão associada ao diesel. **Revista: Quím. Nova**, v.32, n. 7. São Paulo, 2009.

MOSER, B. R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. In **Biofuels**. Springer, New York, p.285-347. 2011.

MOTA, K. D. **Microscopia de biofilmes em substrato metálico formado em sistemas estático e dinâmico na presença de fluido oleoso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro PUC-Rio, Rio de Janeiro-RJ. 2009. 128p.

MURUGESAN, A. C; UMARANI, T. R; CHINNUSAMY, M; KRISHNAN and R. SUBRAMANIAN. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils. A review. **Renew. Sustain. Energy Rev.** v. 13, p. 825-834. DOI: 10.1016/j.rser.2008.02.003. 2009.

NORMA NACE RP-07-75. **Standard recommended practice, preparation, installation, analysis and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations**. 2005.

OLIVEIRA, E. S. D. **Biocorrosão em cupons de aço carbono expostos à água doce**. Tese (Mestrado em Biotecnologia Industrial) - Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife-PE. 2013. 71p.

OLIVEIRA, S. H.; SANTOS, L. A.; LIMA, E. S.; LIMA, D. R.; GONZALEZ, C. H.; VINHAS, G. M.; De FRANÇA, F. P.; LIMA, M. A. G. A.; URTIGA, S. L. F. **Influência da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* na taxa de corrosão do aço carbono SAE 1010**. In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharias e Ciência de Materiais, Porto de Galinhas – CBCiMat, 2008. CD-ROM, novembro, 2008.

OLIVEIRA, F. M.; CARVALHO, L.S.; SILVA, D.R.; OLIVEIRA, K.G.; SILVA, V.L.; ANDRADE, J.C.F.; RODRIGUES, G.; ALMEIDA, S.Q.; CAMPOS, L.M.A.; PEREIRA, J.E. Predição de propriedades físico-químicas do óleo diesel utilizando curva de destilação e massa específica. **Revista: Petro e Química**. n. 356, p. 54-59. 2014. Disponível em: http://www.petroquimica.com.br/edicoes/ed_356/356.html. Acessado em: 15 de março de 2016.

OWSIANIAK, M.; SZULC, A.; CHRZANOWSKI, L.; CYPLIK, P.; BOGACKI, M.; OLEJNIK-SCHMIDT, A. K.; HEIPIEPER, H. J. Biodegradation and surfactantmediated biodegradation of diesel fuel by 218 microbial consortia are not correlated to cell surface hydrophobicity. **Appl. Microbiol. Biotechnol**, v. 84, p. 545-553, 2009.

PASQUALINO, J. C.; MONTANÉ, D.; SALVADÓ, J. Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, p. 874-879, 2006.

PASSMAN, F. J. Microbial contamination and its control in fuels and fuel systems since 1980-a review. **Int. Biodeterior. Biodegrad**, v. 81, p. 88-104, 2013.

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

PERES, S.; ALMEIDA, C. H. T.; FREIRE A. N. J. **The comparison of emissions of the B5 to B50 soy and corn biodiesel blended with diesel S50 fuel.** v. 21, p. 24-28p. Brazilian Congress of Mechanical Engineering. Natal, RN. Brazil. October, 2011.

PEREIRA, M. O. B. O. **Comparação da eficácia de dois biocidas (carbamato e glutaraldeído) em sistemas de biofilmes.** Tese de doutorado em engenharia química e biológica. Universidade do Minho. Uminho, Braga. Portugal. 2001. 234p.

PEREIRA, H. C. S.; MARTINS, A. R.; POGRIFKA, L. A.; DA FROTA, C. A. **Estudo da corrosão em dutos enterrados na região de Manaus – AM.** Rio oil & gas – 2016, Expo and conference. Riocentro, Rio de Janeiro, RJ. Brasil. Outubro, 2016.

PETERS, S. R.; LIMA, L. R. M.; SILVA, S. N.; RODRIGUES, L. M. Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. XI, 2015, Campinas. **Corrosão de aço carbono para dutos em águas naturais.** São Paulo, 2015.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA. **Manual Técnico do Diesel S10.** Disponível em: <<http://www.br.com.br/manual-tecnico-diesel-s-10.pdf>>. Acessado em 25 de janeiro. 2017.
PETROBRAS. **Portal.** Disponível em: <http://www.br.com/wps/portal/portalconteudo>. Acessado em 25 de janeiro. 2017.

PINEAU, S.; SABOT, R.; QUILLET, L.; JEANNIN, M.; CAPLAT, CH.; MORRAL, I. D.; REFAIT, PH. Formation of the Fe (II-III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase. **Corrosion Science.** Elsevier. v. 50. nº 4. p. 10999-1111, 2008.

PRIESTER, J. H.; HORST, A. M.; VAN, L. C.; WERFHORST, D.; SALETA, J. L.; MERTES, L. A. K.; HOLDEN, P. A.; J. **Rev. Microbiol. Methods**, v. 68, p. 577, 2007.

POMPELLI, M. F.; OROZCO, A. J. J.; OLIVEIRA, M. T.; RODRIGUES, B. R. M.; BARBOSA, M. O.; SANTOS, M. G.; OLIVEIRA, A. F. M.; ALMEIDA-CORTEZ, J. S. Crise Energética Mundial e o Papel do Brasil na Problemática de Biocombustíveis. **Agronomía Colombiana**, v. 29, n. 2, p. 231-240, 2011.

POSTGATE, J. R. **The sulphate-reducing bacteria.** 2ª ed. Cambridge, England: Cambridge University Press. 1984.

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Article in renewable and sustainable energy reviews.** v. 16, n. 8, p. 5924–5950. September. 2012.

QI, P; ZHANG, D.; ZENG, Y.; WAN, Y. Biosynthesis of CdS nanoparticles: A fluorescent sensor for sulfate-reducing bacteria detection. **Corrosion Science**, v. 78, p. 348–406, 2016.

RACACZESKI, C. C.; ZANCANARO, D.; ALZANI, A.; FERREIRA, E. A. Biodiesel, um combustível em expansão. **Synergismus scyentifica – UTFPR**, Pato Branco, v. 1, n. 1-4, p. 324-330. 2006.

RAHRIG, P. G. Galvanized steel in water and wastewater infrastructure. **Mater. Perform.** v. 42, n. 7, p. 58–60, 2003.

RAJASEKAR, A.; MARUTHAMUTHU, S.; PALANISWAMY, N.; RAJENDRAN, A. Biodegradation of corrosion inhibitors and their influence on petroleum product line. **Microbial. Res** 162, p. 355-368, 2007.

RAMALHO, E. F. S. M.; ALBUQUERQUE, A. R.; SOUZA, A. L.; BARRO, A. K.; MAIA, A. S.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Use of different techniques in the evaluation of the oxidative stability of poultry fat biodiesel. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v. 106, n. 3, p.787-791, 2011.

RAMOS, D. T.; CHIARANDA, H. S.; GUIMARAES, L. B.; DA SILVA, M. L. B.; CORSEUIL, H. X. **Influência do biodiesel sobre comunidades microbianas em derramamentos subsuperficiais**. XVI Congresso brasileiro de águas subterrâneas. São Luís – MA, 2010. Anais...São Paulo: ABAS, 2010.

RAUCH, M. E.; GRAEF, H. W.; ROZENZHAK, S. M.; SHARON, E. J.; BLECKMANN, C. E.; KRUGER, R. L.; NAIK, R. R.; STONE, M. O. Characterization of microbial contamination in United States Air Force aviation fuel tanks. **J. Ind. Microbiol Biotechnol.** v. 33, p. 29-36. 2006.

RENDUELES, O. T. L.; LATOUR-LAMBERT, P.; FONTAINE, T.; MAGNUS, J.; DENAMUR, E.; GHIGO, J. M. Screening of Escherichia coli species biodiversity reveals new biofilm associated antiadhesion polysaccharides. **MBio**, v. 2. 2012.

RESOLUÇÃO ANP nº 357, de 17 de março de 2005. **Publicada nº - DOU nº 053, de 18/03/2005**. 58-63p.

RESOLUÇÃO ANP nº 45, de 26 de agosto de 2014. **Publicada nº - DOU de 26.8.2014**.

RESOLUÇÃO ANP nº 50, de 23 de dezembro de 2013. **Publicada nº DOU de 24/12/2013**.

RESOLUÇÃO ANP nº 31, de 14 de outubro de 2009. **Publicada nº - DOU de 15/10/2009**.

RESOLUÇÃO ANP nº 30, de 23 de junho de 2016. **Publicada nº - DOU de 24/06/2016**.

RIOS, E. C. **Estudo da corrosão de aço AISI 1020 em meio de petróleo**. Tese de Doutorado em Ciência, área de Físico-Química - Universidade Federal de São Carlos - Centro de ciências exatas e de Tecnologia – Departamento de Química – Programa de Pós-graduação em química. São Carlos – São Paulo. 2012. 112 p.

ROBERGE, P. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York: McGraw-Hill, 2012.

ROCHA, M. F. A. **Bio e fotodegradação de biodiesel e suas misturas de diesel com avaliação fitotóxicológica**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, área de Engenharia Química, linha de pesquisa de Processos Bioquímicos - Universidade Federal de Pernambuco - UFPE – Departamento de Engenharia Química - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Recife – Pernambuco. 2016. 153 p.

RODRIGUES, T.; OLIVEIRA, A.; COUTINHO, D.; GUERREIRO, L.; GALVÃO, M.; SOUZA, P.; CHARRET, S.; OLIDEIRA, V.; LUTTERBACH, M. Diversidade de micro-organismos relacionados com biocorrosão no sistema óleo e gás. **Corros. Prot. Mater**; v. 1, 32; n. 4, p. 100-104, 2013.

ROPITAL. F. **Corrosion and degradation of metallic material. Undertanding in petroleum and process industries**. Editions Technip. Printed in France. ISBN – 978-2-7108-0944-9. Paris. 2010. p.255.

SALTER’S CHEMISTRY. **College Co UK**. [Internet]. Disponível em: <http://www.4college.co.uk/a/ss/rust1.gif>. Acessado em: 05/07/2017.

SCHLEICHER, T.; WERKMEISTER, R.; RUSS. W; MEYER-PITTOFF, R. Microbiological stability of biodiesel-diesel-mixtures. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 2. p, 724-730. Jan. 2009.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B. Development of biodiesel: current scenario. **Renew. Sustain. Energy Rev.**13 (6).1646-1651. 2009.

SHENG, G. P.; YU, H. Q.; LI, X. Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review. **BiotechnologyAdvances**, v. 28, p. 882-894, 2010.

SHERIF, El-sayed M. A comparative Study on the Electrochemical Corrosion Behaviour of Iron and X65 Steel in 4.0 wt% Sodium Chloride Solution after Different Exposure Intervals. **Molecules**, v. 19, p.9962-9974, 3 jul. 2014.

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.

SILVA, P. **Utilização de THPS e xantana como estratégia para controle da corrosão microbiologicamente induzida**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife - PE. 2011. 115p.

SILVA, M. V. F.; PEREIRA, M. C. P.; CODARO, E. N.; ACCIARE, H. A. Corrosão do aço carbono: uma abordagem do cotidiano no ensino de química. **Revista Química Nova**. São Paulo, v. 38, n. 2, p. 293–296, 2015.

SILVA, C. A. R. **Oceanografia química**. Editora Interciência Ltda. ISBN: 978-85-7193-253-1. Rio de Janeiro. 2011. 218p.

SØRENSEN, G.; PEDERSEN, D. V.; NØRGAARD, A. K.; SØRENSEN, K. B.; NYGAARD, S. D. Microbial growth studies in biodiesel blends. **Bioresource Technology**. v. 102, Issue 8, p. 5259-5264. Abril, 2011.

SORIANO, A. U.; MARTINS, L. F.; VENTURA, E. S. A.; DE LANDA, F. H. T. G.; VALONI, E. A.; FARIA, F. R. D.; FERREIRA, R. F.; FALLER, M. C. K.; VALÉRIO, R. R.; LEITE, D. C. A.; CARMO, F. L.; PEIXOTO, R. S. Microbiological aspects of biodiesel and biodiesel/diesel blends biodeterioration. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 99, p.102–114, 2015.

SOUSA, C. L. S. **Novas possibilidades para determinação do teor de biodiesel em óleo diesel para aplicação em distritórias de combustíveis**. Tese do Programa de mestrado em Química. Universidade Federal de Goiás. Instituto de Química (IQ). Programa de Pós-Graduação em Química. Goiânia. Goiás. 2015. 60p.

SOUZA, D. H. **Avaliação em comparação da eficiência dos inibidores (comercial e DMcT) para Aço Carbono 1007 em meio de Água do Mar Sintética**. Tese do Programa de mestrado em Química – Instituto de Química – Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluente – LAETE. Universidade Federal de Uberlândia. 2013. 64p.

SOUZA, E. A. **Avaliação de inibidores de corrosão para sistema de resfriamento industrial operando com ciclo elevado de concentração**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ. 2007. 124p.

SOUZA, F. S. D. **Biodegradação de óleo diesel por *Candida lipolytica* em água do mar**. Dissertação de mestrado. Mestrado em desenvolvimento de processos ambientais Universidade Católica de Pernambuco. Recife, PE. 2009. 158p.

SOUZA, C. D. R. DE.; CHAAR, J. S.; SOUZA, R. C. R.; JEFFREYS, M. F.; SOUZA, K. S. DE.; COSTA, E. J. C.; SANTOS, J. C. Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas. **Acta Amazonica**. Amazonas, v. 39, n. 2, p. 383–388, 2009.

STIPANIČEV, M.; TURCU, F.; ESNAULT, L.; SCHWEITZER, E.; 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.

STOODLEY, H. L.; STOODLEY, P. **Curr. Opin. Biotech.** v. 13, p. 228, 2002.

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

SUNG, E; HAN, J.; AHN, C.; SEO, H.; KIM, C. Biological metal corrosion in saline systems by sulfur-reducing and iron-oxidizing bacteria. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 46, n. 4, p. 321-331. 2011.

TAPANES, N. L. A. C. O. M.; ARANDA, D. A. G.; PEREZ, R. S.; CRUZ, Y. R. biodiesel no brasil: matérias primas e tecnologias de produção. **Revista AS&T – Acta sciential & technicae**. v. 1, n. 1. Feb, 2013.

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

UBRABIO. Biodiesel – Eficiência no desempenho e qualidade reconhecida. **União brasileira do biodiesel e bioquerosene**. Brasília-DF. 22/10/2012.

UKPAKA, C. P.; AMADI, S. A.; AHUCHOGU, I. G.; ODHARO, J. Modelling the rate of biocorrosion and the effects of redox-reactions of metals in water environment. **Journal of Engineering and Technology Research**, v. 3, n. 13, p. 371-380, 2011.

VASCONCELOS, E. S. L. **Corrosão microbiologicamente induzida por consórcio de bactérias redutoras de sulfato e *Vibrio alginolyticus* em juntas de solda do aço API 5L X80**. Tese de doutorado. Curso de Pós-graduação do departamento de engenharia mecânica da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. Área de concentração: Materiais e Processos De Fabricação. Recife - PE. 2016. p. 101.

VAUHKONEN, V.; LAUHANEN, V.; SUOJARANTA, S. The phytotoxic effects and biodegradability of stores rapeseed oil and rapeseed oil methyl ester. **Agric. Food Sci.** 20 (2), 131-142. 2008.

VIANA, M. G. **Avaliação de naturais sobre biofilmes formados em sistema dinâmico**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal. 2009. 133p.

VIDELA, H. A. **Corrosão Microbiológica**. Edgard Blücher, São Paulo, 1981.

VIDELA, H. A.; GUIAMET, P. S.; DO VALLE, S.; REINOSO, E. H. **Corrosion**. v, 88, n. 91. St. Louis, Missouri. 1988.

VIDELA, H. A. Prevention and control of biocorrosion. **International Biodeteriorations & Biodegradation**. v.49. 2002. 259-270p.

VIDELA, H. A. **Biocorrosão, biofouling e biodeterioração de materiais**. 1. 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, p. 169-180, 2005.

VIEIRA, M. R. S. **Estudo dos processos de corrosão e biocorrosão causados por fluidos da indústria de petróleo**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. 2013, 129p.

VIERA, M. S.; FRANCESQUETT, J. Z.; FACHINI, D.; GERBASE, A. E.; FERRÃO, M. F. **Avaliação de adulteração de misturas biodiesel diesel empregando espectroscopia no infravermelho e análise por componentes principais.** XXX ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, São Paulo, Brasil: **Associação Brasileira de Engenharia de Produção.** Out. 2010.

VIEIRA, P. A.; VIEIRA, R. B.; FARIA, S.; RIBEIRO, E. J.; CARDOSO, V. L. Biodegradation of diesel oil and gasoline contaminated effluent employing intermittent aeration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 1366-1372, 2009.

VON WEDEL, R.; POINT RICHMOND, C. A. Marine biodiesel. **National Renewable Research Lab.** 1999.

WAN, Y.; ZHANG, D.; LIU, H.; LI, Y.; HOU, B. Influence of sulphate-reducing bacteria on environmental parameters and marine corrosion behavior of Q235 steel in aerobic conditions. **Corrosion Science**, v. 33, n. 1-2, 2010.

WANG, W.; JENKINS, P. E.; REN, Z. Electrochemical corrosion of carbon steel exposed to biodiesel/simulated seawater mixture. **Corrosion Science**, v. 57, n. 2, p. 215-219, 2012.

WANG, H.; JU, L.; CASTANEDA, H.; CHENG, G.; NEWBY, B. Corrosion of carbon steel C1010 in the presence of iron oxidizing bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Corrosion Science**, v. 89, p. 250-257, 2014.

WINGENDER, J.; STRATHMANN, M.; RODE, A.; LEIS, A.; FLEMMING, H. C. Isolation and biochemical characterization of extracellular polymeric substances from *Pseudomonas aeruginosa*. **Methods in Enzymology**, v. 336, p. 302-314, 2001.

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

WIMPENNY, J. An overview of biofilms as functional communities. **In: SGM Symposium**, 59. Community Structure and Cooperation in Biofilms. Allison, D. G; Gilbert, P; Lappin-Scott, H. M; Wilson, M. eds. Cambridge University Press, 2000. 1-24p.

XIA, C.; ZHANG, J.; ZHANG, W.; HU, B. A new cultivation method for microbial oil production: cell pelletization and lipid accumulation by *Mucor circinelloides*. **Biotechnol Biofuels**, v. 4, n. 1, p.15. 2011.

XUE, J.; GRIFT, T. E.; HANSEN, A. C. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. **Renew. Sustain. Energy Rev.**15 (2). p. 1098-1116. 2011.

ZHANG, X.; PETERSON, C. L.; REECE, D.; MOLLER, G.; HAWS, R. Biodegradability of biodiesel in the aquatic environment. **Trans. ASAE**, p. 1423-1430. 1998.

ZUO, Y.; WANG, H.; XIONG, J.; The aspect ratio of surface grooves and metastable pitting of stainless steel. **Corrosion Science**, v. 44, p. 25-35, 2002.

ZUO, R. Biofilms: strategies for metal corrosion inhibition employing micro-organisms. **Appl. Microbial Biotechnol.** 76: 1245-1253. 2007.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Trabalhos publicados em eventos nacionais.

ARGOLO, E. J.; DE FRANÇA, F. P.; OLIVEIRA, S. H.; DA SILVA, R. G. C.; CRUZ, T. C. S.; QUEIROZ, V. B.; URTIGA FILHO, S. L.; LIMA, M. A. G. A. Biocorrosão em Cupons de Aço Carbono AISI 1020 Expostos à Água do Mar e Óleo Diesel S10/Biodiesel B6. In: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 13ª COTEQ, 2015. **Anais...** 13ª COTEQ - CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS. Cabo de Santo Agostinho, PE, Brasil. Junho, 2015, 16p.

ARGOLO, E. J; LIMA, M. A. G. A. **Biocorrosão em cupons metálicos imersos em diferentes concentrações de óleo diesel S10**. Avaliação dos Programas de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo e Gás - RAA. 2016.

ARGOLO, E. J; LIMA, M. A. G. A. **Biocorrosão em cupons metálicos imersos em diferentes concentrações de óleo diesel S10**. Avaliação dos Programas de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo e Gás - RAA. 2015.

ARGOLO, E. J; LIMA, M. A. G. A. **Biocorrosão em cupons de aço carbono exposto à água do mar e óleo diesel S10**. Avaliação dos Programas de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo e Gás - RAA. 2014.

L. B. S. MEDEIROS; E. J. ARGOLLO; R. G. C. DA SILVA; S. H. OLIVEIRA; M. A. G. A. LIMA; F. P. DE FRANÇA. Processo de corrosão microbiana do aço carbono AISI 1020 imerso em óleo diesel B30 com água do mar. XXI Congresso brasileiro de engenharia química – COBEQ 2016. **Anais...** COBEQ 2016. XVI – Encontro brasileiro sobre o ensino de engenharia química - ENBEQ. Fortaleza, CE. Brasil, setembro, 2016.

Trabalhos publicados em eventos internacionais.

CRUZ, T. C. S., ARGOLO, E. J., OLIVEIRA, S. H., DA SILVA, R. G. C., DE QUEIROZ, V. B., LIMA, M. A. G. A., FILHO, S. L. U., DE FRANÇA, F. P. Degradation of carbon steel AISI 1020 coupons immersed in blends containing 90% Diesel B6 and 10% Seawater, 90% Diesel B30 and 10% Seawater. In: VI I International Conference on Environmental, Industrial and Applied Microbiology. BIOMICROWORLD. Oct 28-30; 2015. **Book.** Microbes in the spotlight: recent progress in the understanding of beneficial and harmful microorganisms. pp. 65-69; ISBN: 978-1-62734-612-2; Editor: A. Méndez-Vilas; Publisher: Brow Walker Press; Publication date 2016. Barcelona, Spain. **Anais...** BIOMICROWORLD. Barcelona: Formatex Research Center; 2015. p. 497.

CRUZ, T. C. S., ARGOLO, E. J., OLIVEIRA, S. H., DA SILVA, R. G. C., DE QUEIROZ, V. B., LIMA, M. A. G. A., FILHO, S. L. U., DE FRANÇA, F. P. Degradation of carbon steel AISI 1020 coupons immersed in blends containing 90% Diesel B6 and 10% Seawater, 90% Diesel B30 and 10% Seawater. In: VI I International Conference on Environmental, Industrial and Applied Microbiology. BIOMICROWORLD. 2015. Oct 28-30; Barcelona, Spain. **Anais...** BIOMICROWORLD. Barcelona: Formatex Research Center; 2015. p. 497.

ARGOLO, E. J; DA SILVA, R. G. C; OLIVEIRA, S. H. M; CRUZ, T. C. S; MEDEIROS, L. B. S; DE FRANÇA, F. P; URTIGA, S. L. F; LIMA, M. A. G. A; SILVA; P. Degradação do aço carbono AISI 1020 imersos em diferentes misturas de óleo diesel B6/B30 com água do mar. 6 th International Corrosion Meeting – INTERCORR 2016. **Anais...** INTERCORR 2016. Búzio, RJ. Brasil. Maio, 2016.

ARGOLO, E. J; DA SILVA, R. G. C; OLIVEIRA, S. H. M; MEDEIROS, L. B. S; DE FRANÇA, F. P; URTIGA, S. L. F; LIMA, M. A. G. A. IBP1541_16 – Desgaste do aço carbono AISI 1020 em sistema com água do mar e óleo diesel B0, B6, B30 e B100. RIO OIL & GAS – 2016. **Anais...** RIO OIL & GAS 2016. Expo and conference. Riocentro, Rio de Janeiro, RJ. Brasil. Outubro, 2016.

Trabalhos relacionados em TCC e relatório de estágio supervisionado

DOS SANTOS, P. J. G. O. **Corrosão induzida micro biologicamente em aço carbono AISI 1020 imerso em sistemas diesel/água do mar.** Relatório de estágio curricular do Curso de Graduação em Química Industrial da Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE. 2015.

QUEIROZ, V. B. **Taxa de corrosão do aço carbono AISI 1020 em sistemas com óleo diesel e água do mar.** Trabalho de conclusão de Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE. 2015.

CRUZ, T. C. S. **Degradação de cupons de aço carbono AISI 1020 imersos em misturas de água do mar e óleo diesel.** Trabalho de conclusão de Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE. 2015.

MEDEIROS, L. B. S. **Corrosão microbiológica do aço carbono AISI 1020 em óleo diesel B30 e água do mar.** Trabalho de conclusão de Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE. 2016.

ANEXO A Especificações ANP do óleo diesel S10

Característica	Unidade	Limite	Método ASTM
Aparência			
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	Visual
Cor	-	Obs	Visual
Cor ASTM, máx	-	3,0	D1500/D6045
Composição			
Teor de biodiesel	% v	Conforme estabelecido pela legislação vigente	7% A parti de novembro de 2014
Enxofre	Mg/kg	10	D2622/D5453 D7039/D7212/D7220
Destilação			
10%v recuperado, min.	°C	180	D86
50%v recuperado, min.	°C	245,0 a 295,0	D86
95%v recuperado, min.	°C	370,0	D86
Massa específica a 20°C	kg/m ³	820 a 850	D1298 /D4052
Ponto de Fulgor, min.	°C	38,0	D56/D93/D3828
Viscosidade a 40°C	mm ² /s	2,0 a 4,0	D445
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	Variável conforme a região e estação do ano	D6371
Número de cetano, min, ou número de cetano derivado (NCD),	-/-	48/48	D613/D6890 D7170 (ambas as propriedades)
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	%m	0,25	D524
Cinzas, máx	%m	0,01	D482
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C máx.	-	1	D130
Água, máx	mg/kg	200	D6304
Contaminação total, máx	mg/kg	24	
Água e sedimento, máx.	%v	0,05	D2709
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, máx.	%m	11	D5186/D6591
Estabilidade a oxidação, máx.	mg/100mL	2,5	D2274/D5304
Índice de neutralização, máx.	mg KOH/g	Anotar ³	D974
Lubricidade, máx.	µm	Obs ²	Obs
Condutividade elétrica, min.	pS/m	25	D2624/D4308

Fonte: Agencia Nacional de Petróleo e Gás – ANP, 2014. 1 - Usualmente incolor a amarelada ou alterada para marrom e alaranjada devido à adição de 7% do biodiesel a partir de novembro de 2014.

Anexo B Especificação do biodiesel no Brasil

<i>Característica</i>	<i>Unidade</i>	<i>Limite</i>	<i>Método</i>		
			ABNT NBR	ASTM D	EN ISO
Aspecto	-	LII*	-	-	-
Massa específica (20°C)	kg/m³	850-900	7148	1298	3675
Viscosidade cinemática (40°C)	Mm²/s	3,0-6,0	10441	445	3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200	-	6304	12937
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	-	-	12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	14598	93	3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	14103
Resíduo de carbono	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas	% massa	0,020	6294	874	3987
Enxofre total	mg/kg	10	-	5453	20846
Sódio+potássio, máx.	mg/kg	5	15554	-	14108
Cálcio + magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	2160
Número de cetano	-	Anotar	-	613	5165
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341	6584	14105
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584	14105
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	14110
Índice de iodo	g/100g	Anotar	-	-	14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	H	6	-	-	14112

Fonte: Agência Nacional do Petróleo (BRASIL, 2012). Nota: (1) – LII*- Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.

Anexo C Análises físico-químicas da água do mar dos biorreatores da primeira coleta usadas nos sistemas (B6 + 10 % AM; B6 + 90% AM)



UFPE
Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Tecnologia e Geociências
Departamento de Engenharia Química
Laboratório de Análises Minerais, Solos e Água.
Fone-fax 21268247

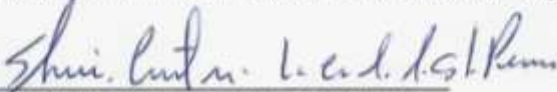
EXAME FÍSICO-QUÍMICO DE ÁGUA		
REMETENTE: ERALDO		
ENDEREÇO: UFPE		
PROCEDÊNCIA: ÁGUA DO MAR		
AMOSTRA COLETADA PELO INTERESSADO		
RELATÓRIO DE ENSAIO: FQ 115/2014- CORTESIA		
DATA DE ENTRADA NO LABORATÓRIO: 07 /11 / 2014		
DATA DE SAÍDA DO LABORATÓRIO: 17 /11 / 2014		
RESULTADOS		
Parâmetros Analisados/c	Resultados	+ Valor Máximo Permitido (VMP)
pH (potenciométrico)	7,66	Recomendável 6,0 a 9,5
Cor Aparente (expressa em UH)	16,60	15 UH
Turbidez (expressa em UT)	1,42	5 UT
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	13900,00	1,000
Condutividade Elétrica a 20 °C (μ S/cm)	28500,00	-
Alcalinidade de Carbonatos (mg/L em CaCO_3)	16,00	-
Alcalinidade de Bicarbonatos (mg/L em CaCO_3)	108,00	-
Alcalinidade de Hidróxidos (mg/L em CaCO_3)	0,00	-
Alcalinidade de Carbonatos (mg/L em CO_3)	9,60	-
Alcalinidade de Bicarbonatos (mg/L em HCO_3)	131,68	-
Dureza Total (mg/L em CaCO_3)	4000,00	500 mg/L em CaCO_3
Cálcio (mg/L em Ca)	801,60	-
Magnésio (mg/L em Mg)	486,00	-
Sódio (mg/L em Na)	4990,00	200 mg/L em Na
Potássio (mg/L em K)	200,00	-
Cloretos (mg/L em Cl)	91000,00	250 mg/L em Cl
Sulfatos (mg / L em SO_4)	1646,00	250 mg/L em SO_4
Nitrito (mg/L em N)	0,12	1,0 mg/L em N
Nitrato (mg/L em N)	1,84	10,0 mg/L em N
Ferro Total (mg/L em Fe)	1,08	0,3 mg/L em Fe

Visto: Recife, 17 de Novembro de 2014

* (VMP) Valores Máximos Permitidos pela Portaria Nº 2914 do Ministério da Saúde de 12 de Dezembro de 2011 para águas destinadas ao consumo humano em todo o Território Nacional.

ND (Não detectável) por Espectrofotometria de Absorção Atômica (aparelho CG AA 7000)

Metodologia Usada : Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water . 20^ª edição American Public Health Association ano 1998.



Profª Sylvia Cristina Lacerda da Costa Pereira
 Química Industrial CRQ 01201138 – 1ª Região

Anexo D Análises físico-químicas da água do mar dos biorreatores da segunda coleta usada nos sistemas (B30 +10%AM; B30 + 90% AM)



UFPE
Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Tecnologia e Geociências
Departamento de Engenharia Química
Laboratório de Análises Minerais, Solos e Água.
Fone-fax 21268247

EXAME FÍSICO-QUÍMICO DE ÁGUA		
REMETENTE: ERALDO		
ENDEREÇO: UFPE		
PROCEDÊNCIA: ÁGUA DO MAR		
AMOSTRA COLETADA PELO INTERESSADO		
RELATÓRIO DE ENSAIO: FQ 40/2015- CORTESIA		
DATA DE ENTRADA NO LABORATÓRIO: 28 /04 / 2015		
DATA DE SAÍDA DO LABORATÓRIO: 25 /05 / 2015		
RESULTADOS		
Parâmetros Analisados	Resultados	* Valor Máximo Permitido (VMP)
pH (potenciométrico)	7,64	Recomendável 6,0 a 9,5
Cor Aparente (expressa em UH)	26,40	15 UH
Turbidez (expressa em UT)	4,42	5 UT
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	18500,00	1,000
Condutividade Elétrica a 20 °C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	37100,00	-
Alcalinidade de Carbonatos (mg/L em CaCO_3)	20,00	-
Alcalinidade de Bicarbonatos (mg/L em CaCO_3)	116,00	-
Alcalinidade de Hidróxidos (mg/L em CaCO_3)	0,00	-
Alcalinidade de Carbonatos (mg/L em CO_3)	12,00	-
Alcalinidade de Bicarbonatos (mg/L em HCO_3)	141,44	-
Dureza Total (mg/L em CaCO_3)	4360,00	500 mg/L em CaCO_3
Cálcio (mg/L em Ca)	272,54	-
Magnésio (mg/L em Mg)	894,98	-
Sódio (mg/L em Na)	6025,00	200 mg/L em Na
Potássio (mg/L em K)	695,00	-
Cloretos (mg/L em Cl)	12800,00	250 mg/L em Cl
Sulfatos (mg / L em SO_4)	858,00	250 mg/L em SO_4
Nitrito (mg/L em N)	0,045	1,0 mg/L em N
Nitrato (mg/L em N)	2,07	10,0 mg/L em N
Ferro Total (mg/L em Fe)	0,27	0,3 mg/L em Fe

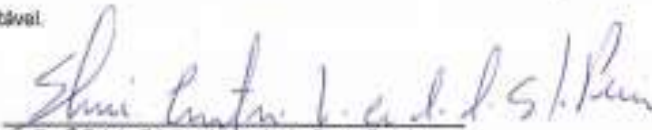
Visto: Recife, 25 de Maio de 2015

* (VMP) Valores Máximos Permitidos pela Portaria Nº 2914 do Ministério da Saúde de 12 de Dezembro de 2011 para águas destinadas ao consumo humano em todo o Território Nacional.

ND (Não detectável) por Espectrofotometria de Absorção Atômica (aparelho CG AA 7000

Metodologia Usada : Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water , 20^a edição American Public Health Association ano 1998.

Comentário: A amostra não é potável.


Profª Sylvia Cristina Lacerda de Costa Pereira
Química Industrial CRQ 01201138 - 1ª Região

Anexo E Análises físico-químicas da água do mar dos biorreatores da terceira coleta usada nos sistemas (B30 +40% AM)



UFPE
Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Tecnologia e Geociências
Departamento de Engenharia Química
Laboratório de Análises Minerais, Solos e Água.
Fone-fax 21268247

EXAME FÍSICO-QUÍMICO DE ÁGUA		
REMETENTE: ERALDO		
ENDEREÇO: UFPE		
PROCEDÊNCIA: ÁGUA DE MAR		
AMOSTRA COLETADA PELO INTERESSADO		
RELATÓRIO DE ENSAIO: FQ 91 /2015- CORTESIA		
DATA DE ENTRADA NO LABORATÓRIO: 25 /08/ 2015		
DATA DE SAÍDA DO LABORATÓRIO: 08 /09 / 2015		
RESULTADOS		
Parâmetros Analisados	Resultados	* Valor Máximo Permitido (VMP)
pH (potenciométrico)	7,88	Recomendável 6,0 a 9,5
Cor Aparente (expressa em UH)	51,00	15 UH
Turbidez (expressa em UT)	6,00	5 UT
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	20.600,00	1.000
Condutividade Elétrica a 20 °C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	41.200,00	-
Alcalinidade de Carbonatos (mg/L em CaCO_3)	16,00	-
Alcalinidade de Bicarbonatos (mg/L em CaCO_3)	130,00	-
Alcalinidade de Hidróxidos (mg/L em CaCO_3)	0,00	-
Alcalinidade de Carbonatos (mg/L em CO_3)	9,60	-
Alcalinidade de Bicarbonatos (mg/L em HCO_3)	158,51	-
Dureza Total (mg/L em CaCO_3)	4.800,00	500 mg/L em CaCO_3
Cálcio (mg/L em Ca)	561,12	-
Magnésio (mg/L em Mg)	826,88	-
Sódio (mg/L em Na)	8.330,00	200 mg/L em Na
Potássio (mg/L em K)	310,00	-
Cloretos (mg/L em Cl)	15.200,00	250 mg/L em Cl
Sulfatos (mg / L em SO_4)	2.384,00	250 mg/L em SO_4
Nitrito (mg/L em N)	0,045	1,0 mg/L em N
Nitrato (mg/L em N)	0,045	10,0 mg/L em N
Ferro Total (mg/L em Fe)	0,26	0,3 mg/L em Fe

Visto: Recife, 8 de Setembro de 2015

* (VMP) Valores Máximos Permitidos pela Portaria Nº 2914 do Ministério da Saúde de 12 de Dezembro de 2011 para águas destinadas ao consumo humano em todo o Território Nacional.

ND (Não detectável) por Espectrofotometria de Absorção Atômica (aparelho CG AA 7000

Metodologia Usada : Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water , 20th edição American Public Health Association ano 1998.

Sylvia Cristina Lacerta da Costa Pereira
Profª Sylvia Cristina Lacerta da Costa Pereira

Anexo F Análises físico-químicas do resíduo da fase aquosa do sistema (B30 + 10%AM)



UFPE
Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Tecnologia e Geociências
Departamento de Engenharia Química
Laboratório de Análises Minerais, Solos e Água.
Fone-fax 21268247

EXAME FÍSICO-QUÍMICO DE ÁGUA		
REMETENTE: ERALDO		
PROCEDÊNCIA: ÁGUA		
AMOSTRA COLETADA PELO INTERESSADO		
RELATÓRIO DE ENSAIO: FQ 78/2013- CORTESIA		
DATA DE ENTRADA NO LABORATÓRIO:	13 /07/ 2015	
DATA DE SAÍDA DO LABORATÓRIO:	12 / 08 / 2015	
RESULTADOS		
Parâmetros Analisados	Resultados	+ Valor Máximo Permitido (VMP)
pH (potenciométrico)	8,13	Recomendável 6,0 a 9,5
Cor Aparente (expressa em UH)	737,00	15 UH
Turbidez (expressa em UT)	75,00	5 UT
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	18.700,00	1,000
Condutividade Elétrica a 20 °C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	37.400,00	-
Alcalinidade de Carbonatos (mg/L em CaCO_3)	60,00	-
Alcalinidade de Bicarbonatos (mg/L em CaCO_3)	720,00	-
Alcalinidade de Hidróxidos (mg/L em CaCO_3)	0,00	-
Alcalinidade de Carbonatos (mg/L em CO_3)	36,00	-
Alcalinidade de Bicarbonatos (mg/L em HCO_3)	877,90	-
Dureza Total (mg/L em CaCO_3)	4.400,00	500 mg/L em CaCO_3
Cálcio (mg/L em Ca)	320,64	-
Magnésio (mg/L em Mg)	875,52	-
Sódio (mg/L em Na)	5.930,00	200 mg/L em Na
Potássio (mg/L em K)	305,00	-
Cloretos (mg/L em Cl)	12.400,00	250 mg/L em Cl
Sulfatos (mg / L em SO_4)	1.799,00	250 mg/L em SO_4
Nitrito (mg/L em N)	<0,01	1,0 mg/L em N
Nitrato (mg/L em N)	22,10	10,0 mg/L em N
Ferro Total (mg/L em Fe)	0,96	0,3 mg/L em Fe

Visto: Recife, 12 de Agosto de 2015

* (VMP) Valores Máximos Permitidos pela Portaria Nº 2914 do Ministério da Saúde de 12 de Dezembro de 2011 para águas destinadas ao consumo humano em todo o Território Nacional.

ND (Não detectável) por Espectrofotometria de Absorção Atômica (aparelho CG AA 7000)

Metodologia Usada : Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water : 20^a edição American Public Health Association ano 1998.

Sylvia Cristina Lacerda da Costa Pereira
Profª Sylvia Cristina Lacerda da Costa Pereira
Química Industrial CRQ 01201138 – 1ª Região

Anexo G Análises físico-químicas do resíduo da fase aquosa do sistema (B30 + 90%AM)



UFPE
Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Tecnologia e Geociências
Departamento de Engenharia Química
Laboratório de Análises Minerais, Solos e Água.
Fone-fax 21268247

EXAME FÍSICO-QUÍMICO DE ÁGUA		
REMETENTE: ERALDO		
PROCEDÊNCIA: ÁGUA DE RESÍDUO		
AMOSTRA COLETADA PELO INTERESSADO		
RELATÓRIO DE ENSAIO: FQ 79/2015- CORTESIA		
DATA DE ENTRADA NO LABORATÓRIO: 02 /08/ 2015		
DATA DE SAÍDA DO LABORATÓRIO: 05 / 08/ 2015		
RESULTADOS		
Parâmetros Analisados	Resultados	* Valor Máximo Permitido (VMP)
pH (potenciométrico)	-	Recomendável 6,0 a 9,5
Cor Aparente (expressa em UH)	-	15 UH
Turbidez (expressa em UT)	-	5 UT
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	13800,00	1,000
Condutividade Elétrica a 20 °C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	27500,00	-
Alcalinidade de Carbonatos (mg/L em CaCO_3)	-	-
Alcalinidade de Bicarbonatos (mg/L em CaCO_3)	-	-
Alcalinidade de Hidróxidos (mg/L em CaCO_3)	-	-
Alcalinidade de Carbonatos (mg/L em CO_3)	-	-
Alcalinidade de Bicarbonatos (mg/L em HCO_3)	-	-
Dureza Total (mg/L em CaCO_3)	3200,00	500 mg/L em CaCO_3
Cálcio (mg/L em Ca)	240,48	-
Magnésio (mg/L em Mg)	632,32	-
Sódio (mg/L em Na)	5.101,80	200 mg/L em Na
Potássio (mg/L em K)	215,00	-
Cloretos (mg/L em Cl)	9.200,00	250 mg/L em Cl
Sulfatos (mg / L em SO_4)	833,00	250 mg/L em SO_4
Nitrito (mg/L em N)	<0,01	1,0 mg/L em N
Nitrato (mg/L em N)	-	10,0 mg/L em N
Ferro Total (mg/L em Fe)	0,28	0,3 mg/L em Fe

Visto: Recife, 05 de Agosto de 2015

* (VMP) Valores Máximos Permitidos pela Portaria Nº 2914 do Ministério da Saúde de 12 de Dezembro de 2011 para águas destinadas ao consumo humano em todo o Território Nacional.

ND (Não detectável) por Espectrofotometria de Absorção Atômica (aparelho CG AA 7000)

Metodologia Usada : Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water . 20^ª edição American Public Health Association ano 1998.

Sylvia Cristina Lacerda da Costa Pereira
Profª Sylvia Cristina Lacerda da Costa Pereira
Química Industrial CRQ 01201138 – 1ª Região

Anexo H Análises físico-químicas do resíduo da fase aquosa do sistema (B30 + 40%AM)



UFPE
Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Tecnologia e Geociências
Departamento de Engenharia Química
Laboratório de Análises Minerais, Solos e Água.
Fone-fax 21268247

EXAME FÍSICO-QUÍMICO DE ÁGUA		
REMETENTE: ERALDO		
ENDEREÇO: UFPE		
PROCEDÊNCIA: ÁGUA		
AMOSTRA COLETADA PELO INTERESSADO		
RELATÓRIO DE ENSAIO: FQ 99/2015- CORTESIA		
DATA DE ENTRADA NO LABORATÓRIO: 28 /09/ 2015		
DATA DE SAÍDA DO LABORATÓRIO: 22 /10 / 2015		
RESULTADOS		
Parâmetros Analisados	Resultados	* Valor Máximo Permitido (VMP)
pH (potenciométrico)	7,33	Recomendável 6,0 a 9,5
Cor Aparente (expressa em UH)	1.052,00	15 UH
Turbidez (expressa em UT)	>100,00	5 UT
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	20500,00	1.000
Condutividade Elétrica a 20 °C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	41.000,00	-
Alcalinidade de Carbonatos (mg/L em CaCO_3)	16,00	-
Alcalinidade de Bicarbonatos (mg/L em CaCO_3)	116,00	-
Alcalinidade de Hidróxidos (mg/L em CaCO_3)	0,00	-
Alcalinidade de Carbonatos (mg/L em CO_3)	9,60	-
Alcalinidade de Bicarbonatos (mg/L em HCO_3)	141,44	-
Dureza Total (mg/L em CaCO_3)	4900,00	500 mg/L em CaCO_3
Cálcio (mg/L em Ca)	400,80	-
Magnésio (mg/L em Mg)	948,48	-
Sódio (mg/L em Na)	7483,74	200 mg/L em Na
Potássio (mg/L em K)	370,00	-
Cloretos (mg/L em Cl)	14.000,00	250 mg/L em Cl
Sulfatos (mg / L em SO_4)	1844,00	250 mg/L em SO_4
Nitrito (mg/L em N)	<0,01	1,0 mg/L em N
Nitrato (mg/L em N)	9,60	10,0 mg/L em N
Ferro Total (mg/L em Fe)	0,38	0,3 mg/L em Fe

Visto: Recife, 22 de Outubro de 2015

* (VMP) Valores Máximos Permitidos pela Portaria Nº 2914 do Ministério da Saúde de 12 de Dezembro de 2011 para águas destinadas ao consumo humano em todo o Território Nacional.

ND (Não detectável) por Espectrofotometria de Absorção Atômica (aparelho CG AA 7000

Metodologia Usada : Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water , 20^ª edição American Public Health Association ano 1998.

Sylvia Cristina Lacerda da Costa Pereira
Profª Sylvia Cristina Lacerda da Costa Pereira
Química Industrial CRQ 01201138 - 1ª Região

Anexo I Análises físico-químicas do óleo diesel A S10



Número: 1790-2014

CERTIFICADO DE ENSAIO CÓPIA

Produto: OLEO DIESEL A S10		Código: PB6DH	
Local de amostragem: NV 1303 Data/hora da amostragem: 24/12/2014 00:05 Data/hora do Recebimento: 24/12/2014 00:10		Laboratório: TA SUAPE Endereço: Comp. Ind. Porto Suape Rod PE060 Km 10 - Ipojuca - PE CEP 55590-000 Tel: (81) 3527-8338 Fax: (81) 3527-8338	

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
COR	VIS 000	INAM (1)	INAM	
COR ASTM	D 1500	3,0 max. (2)	0,5	
10% RECUPERADOS	D 86	180,0 min.	209,1	grau C
50% RECUPERADOS	D 86	245,0 a 295,0	266,2	grau C
95% RECUPERADOS	D 86	370,0 max.	338,4	grau C
MASSA ESPECIFICA A 20 GC	D 4052	815,0 a 850,0	833,1	kg/m3
VISCOSIDADE CINEMATICA A 40 GC	D 445	2,0 a 4,5	2,703	mm2/s
PONTO DE FULGOR	D 93	38,0 min.	65,0	grau C
CONDUTIVIDADE ELETRICA	D 2624	25 min.	285	pS/m
TEMPERATURA OBSERVADA	D 2624	Anotar	25	grau C

Notas:

- AMOSTRA COMPOSTA DE BORDO DOS TQS 01 A 06P/S, ANTES DESCARGA. AS ANALISES REALIZADA NA SGS DE KARL FISCHER: 45PPM; ENXOFRE= COMP: 5.3; 1P: 6.3; 1S: 6.4; 2P: 5.4; 2S: 5.5; 3P: 5.3; 3S: 5.4; 4P: 5.8; 4S: 5.9; 5P: 5.1; 5S: 5.3; 6P: 6.3; 6S: 6.4 mg/Kg.
- Todos os limites especificados são valores absolutos de acordo com a norma ASTM E 29.
- RESOLUÇÃO ANP nº50 DE 23 DEZEMBRO DE 2013 - DOU 24.12.13.
- (1) Coloração entre o incolor e o amarelado, podendo o tipo B apresentar-se ligeiramente alterado para as tonalidades marrom e alaranjada.
- (2) Limite requerido ao óleo diesel A isento de corante.

Data de Emissão : 24/12/2014 01:33	Página 1 de 1	Original assinado por:
Os resultados deste Certificado de Ensaio referem-se à amostra acima especificada. Este certificado só pode ser reproduzido integralmente e com a autorização do responsável pelo seu conteúdo.		Responsável Luciana Vilarim Fernandes Epitacio CRQ:1404182

Anexo J Análises físico-químicas do óleo biodiesel B100

	Formulário	F.377.004
	Título: Certificado da Qualidade	Revisão: 04 Página 1 de 1

Número: 883/2014 Data de Emissão: 18/12/2014	Nome do Cliente:
Produto: Biodiesel - B100 Lote: LF181214TBA3 Data de Produção: 18/12/2014	Matéria-prima: 100% óleo de soja Leitura Antecipa Testemunha: 19877 e 19878

Ensaio	Resultados	Unidades	Métodos de Ensaio	Regulamento Técnico ANP N° 3/2014	
				Min.	Máx.
Aspecto*	LI (24,0 °C)	-	Visual	-	LI
Massa específica a 20 °C*	882,6	Kg/m³	ASTM D 4052	850	900
Viscosidade a 40 °C*	4,176	mm²/s	ASTM D 445	3,0	6,0
Teor de Água*	150	mg/kg	ASTM D 6304	-	200
Ponto de fulgor*	175,0	°C	ASTM D 93	100	-
Cálcio + Magnésio*	< 1,0 (Ca) e < 1,0 (Mg)	mg/kg	NBR 15553	-	5
Sódio + Potássio*	2,2 (Na) e < 2,0 (K)	mg/kg	NBR 15553	-	5
Fósforo*	< 1,0	mg/kg	NBR 15553	-	10
Índice de acidez*	0,15	mg KOH/g	ASTM D 664	-	0,50
Glicerina total*	0,152	% massa	ASTM D 6584	-	0,25
Glicerina livre*	0,003	% massa	ASTM D 6584	-	0,02
Monoglicérides*	0,478	% massa	ASTM D 6584	-	0,70
Diglicérides*	0,148	% massa	ASTM D 6584	-	0,20
Triglicérides*	0,027	% massa	ASTM D 6584	-	0,20
Ponto de Entupimento de Filtro a frio*	-4	°C	ASTM D 8371	-	14
Estabilidade à oxidação a 110 °C*	16,6	h	EN 14112	8	-
Contaminação Total*	11,8	mg/kg	NBR 15595	-	24
Teor de Éster*	97,4	% massa	EN 14103	96,5	-
Emulsão Total*	1,1	mg/kg	ASTM D 5453	-	10
Índice de Iodo*	125	g de I ₂ /100g	EN 14111	-	Anstar
Cinzas Solúveis**	8	% massa	ASTM D 874	-	0,020
Compatibilidade ao Cobre, 3 h a 60 °C**	8	-	ASTM D 130	-	1

Lote produzido com adição de 15 ppm de Antioxidante TBHQ

*Análises realizadas - Caramuru Alimentos S.A. cadastro nº 030, Iperem-GO (Av. Cristiano José de Souza, s/n° Bairro: José Machado) Relatório de ensaio nº 132/2014.

** Análise Triestatal (2).

LIMITES DE VARIAÇÃO	LIMITES NORMAIS, %												
	PAH	PEV	MAR	ARR	MMI	MMI	MMI	MMI	MMI	MMI	MMI	MMI	MMI
PAH - 2014 - 02	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
PEV - 2014 - 02	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
MMI - 2014 - 02	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14

Responsável:

Carla Viviane de Silva

Carla Viviane de Silva
CRQ - 00121599/3
carla.viviane@caramuru.com

Caramuru Alimentos S.A. - Av. Eliezer Oliveira Guimarães, rod. 10 Distrito Agrícola, São Simão - GO CEP: 75840-002. Tel: (54) 3658-0100. Fax: (54) 3658-0107.

Data da atualização do registro: _____ Página 1 de 1

Anexo L Análises físico-químicas do óleo diesel S10 B6



Solicitante: Eraldo de Jesus Argolo.
 Natureza da Amostra: Óleo Diesel
 Análises: Aspecto e cor, Massa Específica a 20°C, Destilação, Teor de Biodiesel, Teor de Enxofre, Ponto de Fulgor, Cor ASTM.
 Amostra de domínio do Laboratório de Microbiologia Industrial/Ambiental UFPE.
 Responsável: Profª Glória Maria Vinhas

Resultado do Aspecto e cor

Amostra: código externo	Unidade	Resultado	Especificação	Método
Óleo diesel (B-6)	-	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	NBR 14954

Resultado Cor ASTM

Amostra: código externo	Unidade	Resultado	Especificação	Método
Óleo diesel (B-6)	-	1,5	Máx. 3,0	NBR 14483 ASTM D 1500

Resultado da Massa Específica a 20°C

Amostra: código externo	Unidade	Resultado	Especificação	Método
Óleo diesel (B-6)	(kg/m³)	832,9	815,0 a 853,0	NBR 14065 ASTM D 4052

Resultado Ponto de fulgor vaso fechado

Amostra: código externo	Unidade	Resultado	Especificação	Método
Óleo diesel (B-6)	(°C)	63,0	mín. 38,0	NBR 14598 ASTM D 93

Resultado do Teor de enxofre

Amostra: código externo	Unidade	Resultado	Especificação	Método
Óleo diesel (B-6)	(mg/kg)	7,4	máx. 10 (S10)	ASTM D 5453

Resultados Teor de biodiesel

Amostra: código externo	Unidade	Resultado	Especificação	Método
Óleo diesel (B-6)	(%vol)	6,1	6,0 ± 0,5	EN 14078

Continuação do Anexo L Análises físico-químicas do óleo diesel B6

Resultado Destilação

Amostra: código externo	Unidade	Ponto Observado	Resultado	Especificação	Método
Óleo diesel (B-6)	(°C)	T PIE	171,6	-	NBR 14065 ASTM D 4052
		T 10%	207,5	min. 180,0 (S10)	
		T 50%	269,6	245,0 – 295,0 (S10)	
		T 85%	323,0	-	
		T 90%	331,8	-	
		T 95%	343,5	máx. 370,0 (S10)	
		T PFE	359,6	-	

Anexo M Análises físico-químicas do óleo diesel S10 B30



Solicitante: Eraldo de Jesus Argolo.
 Natureza da Amostra: Óleo Diesel
 Análises: Aspecto e cor, Massa Específica a 20°C, Destilação, Teor de Biodiesel, Teor de Enxofre, Ponto de Fulgor, Cor ASTM.
 Amostra de domínio do Laboratório de Microbiologia Industrial/Ambiental UFPE.
 Responsável: Profª Glória Maria Vinhas

Resultado do Aspecto e cor

Amostra: código externo	Unidade	Resultado	Especificação	Método
Óleo diesel (B-30)	-	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas*	NBR 14954

Resultado Cor ASTM

Amostra: código externo	Unidade	Resultado	Especificação	Método
Óleo diesel (B-30)	-	2,0	Máx. 3,0*	NBR 14483 ASTM D 1500

Resultado da Massa Específica a 20°C

Amostra: código externo	Unidade	Resultado	Especificação	Método
Óleo diesel (B-30)	(kg/m³)	848,1	815,0 – 853,0 (S10)*	NBR 14065 ASTM D 4052

Resultado Ponto de fulgor vaso fechado

Amostra: código externo	Unidade	Resultado	Especificação	Método
Óleo diesel (B-30)	(°C)	72,0	min. 38,0*	NBR 14598 ASTM D 93

Resultado do Teor de enxofre

Amostra: código externo	Unidade	Resultado	Especificação	Método
Óleo diesel (B-30)	(mg/kg)	4,9	máx. 15,0 (S10)*	ASTM D 5453

Resultados Teor de biodiesel

Amostra: código externo	Unidade	Resultado	Especificação	Método
Óleo diesel (B-30)	(%vol)	30,0	7,0 ± 0,5*	EN 14078

* Especificações válidas para o Óleo Diesel B7.

Anexo N Análises físico-químicas residual do biorreator (B30 + 40% AM)

Relatório de Análise

Relatamos para o LABORATORIO DE MICROBIOLOGIA INDUSTRIAL do DEQ-UFPE situada à Av. Prof. Artur de Sá, s/n - Cidade Universitária Recife - PE, os resultados dos ensaios obtidos nas amostras abaixo relacionadas:

Ordem:

1 - Dados Gerais:

Produto:	Óleo Diesel S-10 B-30	Terminal:	DEQ-UFPE
Tk/Amostragem:	SISTEMA 60 % B-30 - 40% Água do Mar	Data:	16 de Janeiro de 2016
Período de Análise:	2016-01-16		

2 - Análises:

Ensaio	Especificações	Metodologia	Unidade	8-10 B-30
Aspecto	(1)	ASTM D 4176		LII
Cor	(2)	Visual	-	Amarelo
Massa Específica a 20°C	820 a 850	ASTM D 4052	kg/m³	849,05
Ponto de fulgor	38,0 Min.	ASTM D 93	°C	61,0
Condutividade Elétrica	25 Min.	ASTM D 2624	pS/m	182
Teor de Água	200 máx.	ASTM D 6304	mg/kg	394,4
Enxofre Total	10 máx.	ASTM D 7039	mg/Kg	4,9
Cor ASTM	3,0 Máx	ASTM D 1500		1,5

*L Resultado abaixo do limite mínimo especificado

*M Resultado acima do limite máximo especificado

3 - Observações:

- (1) Limpo e Isento de Impurezas
- (2) Coloração entre o incolor e o Amarelado, podendo o tipo B apresentar-se ligeiramente alterado para as tonalidades marrom e alaranjada em função da presença de Biodiesel

4 - Conclusão:

CONCLUSÃO: O resultado acima mencionado encontra-se DENTRO das especificações normalizadas pela Resolução ANP nº 50 de 23-12-2013 DOU 24-12-2013

888 do Brasil Ltda.



Itamar Batista

Químico Industrial

CRQ 012.000.92 1ª Região

Anexo N (Continuação) - Análises físico-químicas do resíduo dos biorreatores: B6; B30; B6 + 10 % AM; B6 +90%AM; B30 + 10%AM; B30 + 40% AM e B30 + 90% AM

Ensaio	B6 100%	B6 + 10%AM	B6 + 90%AM	B30 100%	B30 + 10%AM	B30 + 40%AM	B30 + 90%AM
Aspecto (-)	LII	LII	LII	LII	LII	LII	LII
ASTM D 4176							
Cor (Visual)	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Amarelo
Massa Específica a 20°C (kg/m³)	835,34	834,90	822,44	848,55	838,56	849,05	853,21
ASTM D 4052							
Ponto de Fulgor ASTM D 93 (°C)	58,0	57,0	58,0	62,0	56,0	61,0	62,0
Condutividade Elétrica ASTM D 6304 (pS/m)	91	91	38	122	237	182	730
Teor de água ASTM D 6304 (mg/Kg)	139,0	94,4	355,1	92,0	101,0	394,4	755
Enxofre Total ASTM D 7039 (mg/Kg)	7,6	5,3	7,1	4,9	5,2	4,9	6,7
Cor ASTM D 1500	2,0	1,0	2,0	2,0	2,0	1,5	1,5
pH	4,9 ± 0,2	5,04± 0,2	5,12± 0,2	4,69± 0,2	5,22± 0,2	5,34± 0,2	5,21± 0,2

Anexo O

Taxas de corrosão dos aços sistemas com misturas

A (SISTEMA B6 + 10% AM)

B (SISTEMA B6 + 90% AM)

C (SISTEMA B30 + 90% AM)

D (SISTEMA B30 + 10% AM)

E (SISTEMA B30 + 40% AM)

DIAS	A	B	C	D	E
7	0,0127±0,0006Ad	0,0290±0,0015Bc	0,0379±0,0009Ab	0,0160±0,0002Bd	0,0830±0,007100Aa
14	0,0023±0,0005Bb	0,0261±0,0014BCab	0,0383±0,0016Aab	0,0088±0,0000Aa	0,0219±0,0143ABab
21	0,0018±0,0003Bd	0,0233±0,0018Cc	0,0339±0,0025Ab	0,0060±0,0000Bd	0,0385±0,0035ABa
28	0,0008±0,0001Bc	0,0223±0,0011BCb	0,0336±0,0023Aa	0,0047±0,0002Bc	0,0345±0,0064Bab
35	0,0024±0,0003Bd	0,0336±0,0020Aa	0,0399±0,0033Aa	0,0086±0,0001Bc	0,0250±0,00100Bb

abc Médias seguidas de letras iguais na horizontal não diferem significativamente ($p>0,05$) pelo teste de Duncan;

ABC Médias seguidas de letras iguais na vertical não diferem significativamente ($p>0,05$) pelo teste de Duncan;

Taxas de corrosão dos aços sistemas com fluidos 100%

A (Sistema AM (100%))

B (Sistema D100)

C (Sistema B6 (100%))

D (Sistema B30 (100%))

E (Sistema B100)

DIAS	A	B	C	D	E
35	0,0994±0,0177a	0,0005±0,00005b	0,0009±0,0008b	0,0020±0,0001b	0,0039±0,0001b

abc Médias seguidas de letras iguais na horizontal não diferem significativamente ($p>0,05$) pelo teste de Duncan;