



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

PULKRA SILVA

**ANÁLISE DA AÇÃO DO QUATERNÁRIO DE AMÔNIO E QUITOSANA NA
CORROSÃO INDUZIDA MICROBIOLOGICAMENTE**

Recife
2019

PULKRA SILVA

**ANÁLISE DA AÇÃO DO QUATERNÁRIO DE AMÔNIO E QUITOSANA NA
CORROSÃO INDUZIDA MICROBIOLOGICAMENTE**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadoras: Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas.

Prof^a. Dr^a. Maria Alice Gomes de Andrade Lima.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Sara Horácio de Oliveira Maciel.

Recife

2019

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

S586a Silva, Pulkra
Análise da ação do quaternário de amônio e quitosana na corrosão induzida microbiologicamente / Pulkra Silva. – 2019.
181 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientadoras: Profa. Dra. Glória Maria Vinhas.
Profa. Dra. Maria Alice Gomes de Andrade Lima
Coorientadora: Profa. Dra. Sara Horácio de Oliveira Maciel.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.
Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Biofilme. 3. Aço carbono. 4. Biocida. 5. Quitosana. 6. Quats. 7. Corrosão induzida microbiologicamente. I. Vinhas, Glória Maria. (Orientadora). II. Lima, Maria Alice Gomes de Andrade. (Orientadora). III. Maciel, Sara Horácio de Oliveira. (Coorientadora). IV. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-420

PULKRA SILVA

**ANÁLISE DA AÇÃO DO QUATERNÁRIO DE AMÔNIO E QUITOSANA NA
CORROSÃO INDUZIDA MICROBIOLOGICAMENTE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Aprovada em: 15 / 08 / 2019 .

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Maria Alice Gomes de Andrade Lima (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Sara Horácio de Oliveira Maciel (Coorientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Simone Louise Delarue Cezar Brasil (Examinadora Externa)
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. José Claudino de Lira Junior (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho aos meus pais José Francisco da Silva e Sílvia Maria da Silva pelo amor incondicional! Eu os amo por toda a Eternidade!

AGRADECIMENTOS

Agradeço fundamentalmente a Deus, Criador do universo, que está presente em todos os momentos alegres e difíceis. Deus é a minha força, Ele faz da derrota uma vitória, da fraqueza uma coragem. Através das orações, Deus ensina a termos paciência e a acreditarmos que somos um milagre ao nosso próprio modo.

Concluo mais uma etapa desta trajetória acadêmica, mas ciente que devo estudar continuamente pelo resto da minha vida. E durante a caminhada, tive a oportunidade de conviver com amigos muito queridos! Assim, por meio deste espaço, venho expressar minha eterna gratidão.

Aos meus pais José Francisco da Silva e Sílvia Maria da Silva por toda educação, carinho e amor. Com eles, eu sinto a ternura mais pura e incondicional! Registro aqui o meu amor e a minha eterna gratidão!

A Vinícius Pires Luna, que conheço desde criança, da época da escola, e que tem um lugar especial no meu coração! Obrigada pelo cuidado, pelo amor, por estarmos juntos nesta caminhada da vida!

As minhas queridas orientadoras: Maria Alice Gomes de Andrade Lima, Glória Maria Vinhas e Sara Horácio de Oliveira Maciel pelos ensinamentos, conselhos e carinho! A minha querida amiga e professora Olga Martins Marques, a quem jamais vou esquecer os ensinamentos, doçura e dedicação que tinha pelo trabalho e alunos. Às queridas professoras Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha e Sônia Maria Souza Cavalcante de Albuquerque pelo carinho, amizade e ensinamentos desde a minha graduação.

Aos professores Maxime Montoya (Departamento de Engenharia Mecânica – UFPE), Osmar Souto Baraúna do Laboratório de Materiais – ITEP e José Claudino de Lira Júnior (Departamento de Engenharia Mecânica – UFPE) pelos ensinamentos transmitidos, suporte técnico e amizade.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química: Eleonora Maria Pereira de Luna Freire, Maria Fernanda Pimentel, Celmy Maria Bezerra M. Barbosa, Yêda Medeiros Bastos de Almeida, Maurício Alves da Motta Sobrinho, José Geraldo Pacheco Filho, Luciano Costa Almeida, Luiz Stragevitch, Mohand Benachour, César Augusto Moraes de Abreu, Nelson Medeiros de Lima Filho e Antônio Carlos Duarte Coelho, que me ensinaram não somente o conteúdo programático, mas também o significado do respeito e afetividade tão importantes no processo de formação profissional.

Aos queridos professores da Universidade Federal do Rio de Janeiro Ladimir José de Carvalho, Francisca Pessoa de França e Simone Louise Delarue Cezar Brasil pela partilha de conhecimento e amizade.

Aos amigos queridos: Lillian Araújo, Cícero Henrique, Flávia Borba, Ana Maria Bastos, Edivânia Souza, Maria de Fátima da Silva Pereira (Fatinha), Rafael Gleymir, Deise Mendes, Julyane Rodrigues, Edkarlla Sousa Dantas, Tarsila Mayra, Armindo Maciel, Mariana Navarro, Grace Anne Velozo, Tiago Rafael de Sousa e Luiz Carlos Zoby pela amizade, pelo apoio, principalmente, nos momentos mais difíceis.

Aos amigos do Laboratório de Microbiologia Industrial: Maria da Conceição Gomes da Silva Andrade, Márcia Marques de Menezes, Gisely Alves da Silva, Ivys Antônio Juvino da Silva, Chesque Cavassano Galvão, Daniel Renan de França Rodrigues, Suely de Fátima da Silva, Márcia Monteiro dos Santos e Eraldo Argolo pela amizade, dedicação e suporte técnico. A minha turminha de estágio adorável: Pérli Zairine de Castro, Pedro Henrique Campelo, Alliny Alves, Jayane Carla Vieira, Jayne Cássia Vieira, Leillane Medeiros e Ivan Xavier Lins. Sem vocês, esta trajetória seria muito mais difícil!

Aos funcionários e amigos do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química: Priscila Cintia Macêdo da Silva e Flávio Barbosa Garrett por serem tão atenciosos e proporcionarem um ambiente mais agradável.

Aos funcionários da Biblioteca do Centro de Tecnologia e Geociências (CTG) – UFPE, em especial à querida Margareth Malta, que sempre foi muito atenciosa com as minhas solicitações.

À turma do Departamento de Engenharia Mecânica: Diana Magalhães, Ivanilda Melo, Magda Vieira, Walter Leandro, Diogo Lins, Roseana Florentino. Ao professor Severino Leopoldino Urtiga Filho pelo suporte técnico. Em especial a Rubens de Andrade Santos por todo apoio, conhecimento e dedicação transmitidos, pois sem sua ajuda eu não teria concluído a montagem do *Looping* e à Janaina Cirino pela disponibilidade, paciência e dedicação nas análises de MEV.

Aos técnicos do Departamento de Química Fundamental: Elaine Patrícia dos Santos e Elias José da Silva pela disponibilidade em realizar a metalização dos cupons e ao técnico Sérgio Santos do Departamento de Física pela amizade e dedicação nas análises de MEV.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE).

RESUMO

O desenvolvimento industrial fez com que os metais se tornassem indispensáveis para a humanidade, e a corrosão é a principal forma de deterioração desses materiais. O processo da corrosão induzida microbiologicamente (CIM) envolve os micro-organismos que podem iniciar ou contribuir para a propagação da corrosão, acelerando a forma de corrosão existente. Os micro-organismos, os quais existem praticamente em todos os ambientes aquosos naturais, têm uma tendência a juntar-se e a crescer nas superfícies dos materiais estruturais. Esses seres vivos produzem e usam polissacarídeos e outros exopolímeros para vincular-se às superfícies, formando uma matriz complexa chamada de biofilme. Problemas associados com o acúmulo de biofilmes sobre as superfícies de equipamentos de processamento industrial aumentam os custos operacionais. Alguns destes problemas são: perda de eficiência térmica, corrosão e vazamentos em tubulações. Uma vez que existam condições de formação de biofilmes, torna-se necessária a adoção de medidas que possibilitem a prevenção ou a remoção dos biofilmes formados. A utilização de biocidas é uma das formas mais indicadas no controle da CIM, no entanto, os biofilmes podem constituir uma barreira contra a atuação desses compostos. Diante disso, foram investigadas formulações e combinações de compostos quaternários de amônio (quats) e quitosana. Foi determinada a concentração mínima inibitória dos biocidas, quantificação da matéria ativa catiônica, estudo da CIM por meio da quantificação microbiana e taxas de corrosão por perda de massa, além de ensaios eletroquímicos. Desses ensaios realizados, o *blend* quats mais a quitosana de massa molecular média formulada a 1% v/v de ácido acético (quats/quitM_gel1%) foi a melhor combinação encontrada. Esta combinação foi testada no ensaio dinâmico, e os resultados indicaram que, o *blend* foi o mais efetivo na redução das taxas de corrosão do aço carbono ASTM A283. Porém, os agentes químicos, de forma geral, não reduziram a concentração celular das bactérias. O fluxo de fluido não inibiu o crescimento microbiológico, além dos fatores associados à atividade antibacteriana da quitosana e seus derivados como: massa molecular e às condições ambientais, por exemplo: a presença de íons metálicos. MEV, EDS e DRX foram usados para caracterizar superfícies, biofilme e produtos de corrosão identificando os principais elementos e morfologia.

Palavras-chave: Biofilme. Aço carbono. Biocida. Quitosana. Quats. Corrosão induzida microbiologicamente.

ABSTRACT

Industrial development has made the metals become indispensable to humanity, and corrosion is the main form of deterioration of these materials. The microbiologically induced corrosion (MIC) process involves microorganisms that may initiate or contribute to the propagation of corrosion, accelerating the existing form of corrosion. Microorganisms, which exist in virtually all natural aqueous environments, have a tendency to aggregate and grow on the surfaces of structural materials. These living beings produce and use polysaccharides and other exopolymers to bind to surfaces, forming a complex matrix named a biofilm. Problems associated with the accumulation of biofilms on the surfaces of industrial processing equipment increase operating costs. Some of these problems are: loss of thermal efficiency, corrosion and leaks in pipes. Once biofilm formation conditions exist, it becomes necessary to adopt measures that allow the prevention or removal of formed biofilms. The use of biocides is one of the most indicated ways in the control of MIC, however, biofilms may be a barrier against the performance of these compounds. Thus, formulations and combinations of quaternary ammonium compounds (QACs) and chitosan were investigated. The minimum inhibitory concentration of the biocides, quantification of the active cationic material, MIC study by means of microbial quantification and corrosion rates through mass loss, and electrochemical tests were determined. From these tests, QACs plus the medium molecular weight chitosan formulated at 1% v/v acetic acid (qacs/chitM_gel1%) was the best combination found. Then it was tested in the dynamic tests, and the results indicated that the blend was the most effective in reducing the corrosion rates of ASTM A283 carbon steel. However, the chemical agents, in general, did not reduce the cellular concentration of the bacteria. The fluid flow did not inhibit the microbiological growth in addition to factors associated to the antibacterial activity of chitosan and its derivatives as: molecular mass and environmental conditions, for example: the presence of metallic ions. SEM, EDS and X-ray diffraction were used to characterize surfaces, biofilm and corrosion products identifying main elements and morphology.

Keywords: Biofilm. Carbon steel. Biocide. Chitosan. QACs. Microbiologically induced corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Síntese esquemática de um sistema de injeção de água do mar, do aquífero ou da água produzida em um reservatório de petróleo	21
Figura 2 –	Micrografia de uma colônia (a) e duas células individuais de BRS (b) fortemente incrustadas e firmemente presas à superfície de aço carbono.....	24
Figura 3 –	Tubérculos em tubulação de aço galvanizado (a) e MEV de filamentos torcidos de bactérias precipitantes de ferro (b) observados nesses tubérculos	25
Figura 4 –	Processos regentes da formação do biofilme	30
Figura 5 –	Fatores influentes na tolerância aos compostos antimicrobianos	32
Figura 6 –	Formação de micela do tipo núcleo-camada em sistema aquoso.....	40
Figura 7 –	Estrutura molecular (a) padrão do quats, (b) do cloreto de benzalcônio e (c) geometria molecular otimizada correspondente ...	42
Figura 8 –	Esquema do processo geral de obtenção da quitosana a partir de conchas de marisco	47
Figura 9 –	Estrutura química de quitina acetilada (a) e quitosana (b).....	48
Figura 10 –	Curva de decapagem em função do número de ciclos de limpeza....	58
Figura 11 –	Estrutura da dupla camada elétrica	59
Figura 12 –	Representação de uma célula eletroquímica (a) e seu circuito elétrico equivalente (b) imposto à interface eletrodo/eletrolito	62
Figura 13 –	Representação de Nyquist dos valores de impedância.....	63
Figura 14 –	Representação de Nyquist com impedância de Warburg.....	64
Figura 15 –	Diagrama de Bode representando o módulo da impedância (a) e o ângulo de fase (b) de um sistema de corrosão eletroquímica em função da frequência angular	65
Figura 16 –	Aspecto gráfico das equações de Tafel	69
Figura 17 –	Curvas de polarização anódica encontradas em sistemas metal/meio passiváveis.....	70
Figura 18 –	Cupom de aço carbono ASTM A283.....	72

Figura 19 – Aspectos da solução contendo (a) matéria ativa catiônica, (b) quebra das emulsões e (c) ponto final da titulação	76
Figura 20 – Reatores de vidro com 3L de capacidade.....	77
Figura 21 – Esquema representativo do cupom para ensaio eletroquímico	78
Figura 22 – Célula eletroquímica (a) e disposição detalhada dos eletrodos (b): 1 - Eletrodo de referência, 2 - Contra eletrodo e 3 - Eletrodo de trabalho.....	79
Figura 23 – Gaiola de Faraday e potenciostato acoplado ao computador	80
Figura 24 – Looping	80
Figura 25 – Bomba KC3 utilizada no ensaio dinâmico.....	81
Figura 26 – Curva característica da bomba KC3.....	82
Figura 27 – Medidor de vazão	82
Figura 28 – Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho	84
Figura 29 – Quantificação das bactérias planctônicas da água do mar – Atuação do BUSAN 100.....	91
Figura 30 – Quantificação de micro-organismos sésseis do Sistema Controle....	92
Figura 31 – Quantificação de micro-organismos sésseis do Sistema Quats.....	92
Figura 32 – Caminho proposto para biodegradação do cloreto de benzalcônio...	95
Figura 33 – Perfis das taxas de corrosão dos sistemas Controle e Quats	96
Figura 34 – Taxas de corrosão dos sistemas Controle e Quats após 35 dias.....	97
Figura 35 – Quantificação de bactérias planctônicas da água do mar – Ensaio Blend de biocidas	100
Figura 36 – Quantificação de bactérias heterotróficas aeróbias – Etapa I.....	101
Figura 37 – Quantificação de bactérias precipitantes de ferro – Etapa I.....	101
Figura 38 – Quantificação de bactérias heterotróficas anaeróbias – Etapa I.....	102
Figura 39 – Quantificação de bactérias redutoras de sulfato – Etapa I	102
Figura 40 – Perfis das taxas de corrosão – Etapa I.....	103
Figura 41 – Taxas de corrosão após 35 dias – Etapa I	104
Figura 42 – Quantificação das bactérias heterotróficas aeróbias – Etapa II.....	106
Figura 43 – Quantificação de bactérias precipitantes de ferro – Etapa II.....	106
Figura 44 – Quantificação de bactérias heterotróficas anaeróbias – Etapa II	107
Figura 45 – Quantificação de bactérias redutoras de sulfato – Etapa II.....	107
Figura 46 – Perfis das taxas de corrosão – Etapa II.....	108

Figura 47 –	Taxas de corrosão após 35 dias – Etapa II	109
Figura 48 –	Quantificação das bactérias heterotróficas aeróbias – Etapa III	110
Figura 49 –	Quantificação de bactérias precipitantes de ferro – Etapa III	111
Figura 50 –	Quantificação de bactérias heterotróficas anaeróbias – Etapa III	111
Figura 51 –	Quantificação de bactérias redutoras de sulfato – Etapa III.....	112
Figura 52 –	Perfis das taxas de corrosão – Etapa III	113
Figura 53 –	Taxas de corrosão após 35 dias – Etapa III.....	113
Figura 54 –	Quantificação das bactérias heterotróficas aeróbias – Etapa IV	115
Figura 55 –	Quantificação de bactérias precipitantes de ferro – Etapa IV	115
Figura 56 –	Quantificação de bactérias heterotróficas anaeróbias – Etapa IV	116
Figura 57 –	Quantificação de bactérias redutoras de sulfato – Etapa IV	116
Figura 58 –	Perfis das taxas de corrosão – Etapa IV	119
Figura 59 –	Taxas de corrosão após 35 dias – Etapa IV.....	120
Figura 60 –	Potenciais de circuito aberto em função do tempo do aço carbono A283 para diferentes sistemas.....	122
Figura 61 –	Curvas de polarização do aço carbono A283 para diferentes sistemas	123
Figura 62 –	Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode-fase para o Sistema Controle....	124
Figura 63 –	Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode-fase para o Sistema Quats.....	126
Figura 64 –	Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode-fase para o Sistema Quats/QuitM_gel1%	126
Figura 65 –	Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode-fase para o Sistema QuitM_gel1%.....	129
Figura 66 –	Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode-fase para o Sistema Quats/QuitB_gel1%	130
Figura 67 –	Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode-fase para o Sistema QuitB_gel1%.....	130
Figura 68 –	Quantificação das bactérias planctônicas da água do mar – Ensaio Dinâmico	133
Figura 69 –	Quantificação de bactérias heterotróficas aeróbias – Ensaio Dinâmico	134
Figura 70 –	Quantificação de bactérias precipitantes de ferro – Ensaio Dinâmico	134

Figura 71 –	Quantificação de bactérias heterotróficas anaeróbias – Ensaio Dinâmico	135
Figura 72 –	Quantificação de bactérias redutoras de sulfato – Ensaio Dinâmico	135
Figura 73 –	Perfis das taxas de corrosão – Sistema Dinâmico	136
Figura 74 –	Taxas de corrosão do aço carbono após 35 dias – Ensaio Dinâmico	138
Figura 75 –	Análise de (a) MEV e (b) EDS dos produtos de corrosão e (c), (d) imagens do filme em regiões distintas do Sistema Controle.....	140
Figura 76 –	Análise de (a) MEV e (b) EDS dos produtos de corrosão e (c), (d) imagens do filme em regiões distintas do Sistema Quats.....	141
Figura 77 –	Análise de (a) MEV e (b) EDS dos produtos de corrosão e (c), (d) imagens do filme em regiões distintas do Sistema Quats/QuitM_gel1%	142
Figura 78 –	Análise de (a) MEV e (b) EDS dos produtos de corrosão e (c), (d) imagens do filme em regiões distintas do Sistema QuitM_gel1%.....	143
Figura 79 –	Difração de Raios X (a) da superfície do aço carbono ASTM A283 e dos produtos de corrosão sobre os cupons em ensaio estático dos sistemas: (b) Controle, (c) Quats, (d) Quats/QuitM_gel1%, (e) QuitM_gel1%	145
Figura 80 –	MEV da formação de biofilme no cupom exposto aos sistemas: (a) Controle, (b) Quats, (c) Quats/QuitM_gel1% e (d) QuitM_gel1%.....	147
Figura 81 –	MEV da superfície do cupom do Sistema Controle nos aumentos de (a) 800x e (b) 2000x	148
Figura 82 –	MEV da superfície do cupom do Sistema Quats nos aumentos de (a) 800x e (b) 2000x.....	149
Figura 83 –	MEV da superfície do cupom do Sistema Quats/QuitM_gel1% nos aumentos de (a) 800x e (b) 2000x	150
Figura 84 –	MEV da superfície do cupom do Sistema QuitM_gel1% nos aumentos de (a) 800x e (b) 2000x.....	150

Figura 85 –	Análise de (a) MEV e (b) EDS dos produtos de corrosão do Sistema Controle	151
Figura 86 –	Análise de (a) MEV e (b) EDS dos produtos de corrosão do Sistema Quats.....	152
Figura 87 –	Análise de (a) MEV e (b) EDS dos produtos de corrosão do Sistema Quats/QuitM_gel1%.....	152
Figura 88 –	Análise de (a) MEV e (b) EDS dos produtos de corrosão do Sistema QuitM_gel1%	153
Figura 89 –	Difração de Raios X dos produtos de corrosão sobre os cupons em ensaio dinâmico dos sistemas: (a) Controle, (b) Quats, (c) Quats/QuitM_gel1%, (d) QuitM_gel1%.....	154
Figura 90 –	MEV do biofilme sobre os cupons dos sistemas: (a) Controle, (b) Quats, (c) Quats/QuitM_gel1% e (d) QuitM_gel1%	159
Figura 91 –	MEV da superfície do cupom do Sistema Controle nos aumentos de (a) 800x e (b) 2000x	160
Figura 92 –	MEV da superfície do cupom do Sistema Quats nos aumentos de (a) 800x e (b) 2000x.....	160
Figura 93 –	MEV da superfície do cupom do Sistema Quats/QuitM_gel1% nos aumentos de (a) 800x e (b) 2000x	160
Figura 94 –	MEV da superfície do cupom do Sistema QuitM_gel1% nos aumentos de (a) 800x e (b) 2000x.....	161

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Compostos quaternário de amônio, comprimento da cadeia, massa e estrutura molecular	43
Tabela 2 –	Concentrações mínimas inibitórias de diferentes compostos quaternário de amônio	45
Tabela 3 –	Composição química do aço carbono ASTM A283	72
Tabela 4 –	Identificação e informação dos biocidas Quats.....	73
Tabela 5 –	Identificação e especificações da Quitosana	73
Tabela 6 –	Descrição dos agentes químicos utilizados nos sistemas das etapas I, II, III e IV	77
Tabela 7 –	Descrição dos agentes químicos utilizados nos ensaios eletroquímicos	79
Tabela 8 –	Composição do meio Postgate E.....	85
Tabela 9 –	Composição do meio para bactéria precipitante de ferro.....	86
Tabela 10 –	Composição do meio para bactérias heterotróficas anaeróbias.....	86
Tabela 11 –	Composição do meio para bactérias heterotróficas aeróbias	86
Tabela 12 –	Composição da solução redutora	87
Tabela 13 –	Análise Físico-química da água do mar para avaliação dos biocidas	89
Tabela 14 –	Concentração mínima inibitória dos biocidas	90
Tabela 15 –	Análise físico-química da água do mar para o ensaio Blend de biocidas	99
Tabela 16 –	Comparativo das taxas de corrosão dos sistemas Quats/Quitosana e Quitosana referentes às etapas II, III e IV	120
Tabela 17 –	Resultados do potencial e corrente de corrosão através das retas de Tafel.....	124
Tabela 18 –	Análise Físico-química da água do mar – Ensaio Dinâmico	132

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	CORROSÃO INDUZIDA MICROBIOLOGICAMENTE INDUZIDA (CIM).....	23
2.1.1	Biofilme.....	29
2.1.2	Substância Polimérica Extracelular (EPS).....	34
2.2	CONTROLE DA CORROSÃO INDUZIDA MICROBIOLOGICAMENTE	36
2.3	TENSOATIVOS.....	38
2.4	COMPOSTOS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO	41
2.5	QUITOSANA.....	46
2.6	ÁCIDO ACÉTICO	54
2.7	DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO.....	57
2.7.1	Ensaio gravimétrico: Perda de massa.....	57
2.7.2	Ensaio eletroquímico	58
3	METODOLOGIA.....	72
3.1	CUPONS/FLUIDO DE PROCESSO/AGENTES QUÍMICOS	72
3.2	AVALIAÇÃO DOS BIOCIDAS.....	74
3.2.1	Determinação da Concentração Mínima Inibitória	74
3.2.2	Atuação do quats (BUSAN 100)	75
3.2.3	Quantificação da matéria ativa catiônica.....	75
3.3	ENSAIO BLEND DE BIOCIDAS: QUATS, QUITOSANA, ÁCIDO ACÉTICO	76
3.4	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	78
3.5	ENSAIO DINÂMICO	80
3.6	PERDA DE MASSA E TAXA DE CORROSÃO	82
3.7	CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES E BIOFILME.....	83
3.8	MEIOS DE CULTURA E SOLUÇÕES	85
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
4.1	AVALIAÇÃO DOS BIOCIDAS.....	88
4.1.1	Determinação da Concentração Mínima Inibitória	89

4.1.2	Atuação do quats (BUSAN 100)	90
4.1.3	Quantificação da matéria ativa catiônica	97
4.2	ENSAIO BLEND DE BIOCIDAS: QUATS, QUITOSANA E ÁCIDO ACÉTICO	98
4.2.1	Etapa I – Avaliação da Biocorrosão nos sistemas: Controle, Ác. acético, QuitM/Ác. acético e QuitM/Ác. acético/Quats	100
4.2.2	Etapa II – Avaliação da Biocorrosão nos sistemas: Quats, Quats/QuitM_gel1% e QuitM_gel1%	105
4.2.3	Etapa III – Avaliação da Biocorrosão nos sistemas: Quats/QuitM_gel2% e QuitM_gel2%	110
4.2.4	Etapa IV – Avaliação da Biocorrosão nos sistemas: Quats/QuitB_gel1% e QuitB_gel1%	114
4.3	ENSAIO ELETROQUÍMICO	121
4.3.1	Potencial de Circuito Aberto	122
4.3.2	Curvas de Polarização	123
4.3.3	Medidas de Impedância Eletroquímica	124
4.4	ENSAIO DINÂMICO	131
4.4.1	Concentração das bactérias planctônicas – Ensaio Dinâmico	132
4.4.2	Concentração celular das bactérias sésseis – Ensaio Dinâmico	133
4.4.3	Taxas de corrosão – Ensaio Dinâmico	136
4.5	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL	139
5	CONCLUSÕES	162
	REFERÊNCIAS	164

1 INTRODUÇÃO

As tubulações desempenham um papel extremamente importante em todo o mundo como um meio de transportar gases e líquidos a longas distâncias, que vão de suas fontes até os consumidores finais. A corrosão interna desses dutos é um grande problema, que pode ser causado por uma variedade de fatores, incluindo: físicos, químicos e biológicos (USHER et al., 2014; SANTILLAN et al., 2015). E a corrosão induzida microbiologicamente (CIM) tem sido o mecanismo primário, o qual resulta em falhas nas tubulações (LIU, T. et al., 2017). Em particular, foi relatado que a CIM causa aproximadamente 40% de todos os eventos internos de corrosão em dutos (SANTILLAN et al., 2015).

Vazamentos em tubulações e falhas de instalações, devido à corrosão induzida microbiologicamente, têm sido ocorrências comuns causando danos ambientais nas últimas duas décadas (LI, Y. et al., 2018). Pesquisas de investigação sobre biocidas, compostos com potencial biocida e revestimentos antibacterianos têm sido conduzidos para mitigar a CIM. Os problemas da CIM são mais prevalentes, hoje em dia, devido à recuperação aprimorada de óleo que depende da injeção de água do mar, o que pode levar à CIM e à acidificação do reservatório (JIA, R. et al., 2017c).

A contaminação microbiana também provoca a incrustação biológica e a corrosão nos equipamentos e infraestruturas noutros ambientes industriais, incluindo tanques de armazenamento subterrâneo (SOWARDS; MANSFIELD, 2014), sistemas de distribuição de água (TENG; GUAN; ZHU, 2008), sistemas ferroviários (MARUTHAMUTHU et al., 2013), sistemas de água de refrigeração (BERNDT, 2011), navios (HEYER et al., 2013), dispositivos médicos (STOICA et al., 2017), instalações de armazenamento de resíduos nucleares (DAI et al., 2016). A CIM desempenha um papel considerável na corrosão e degradação de diferentes materiais: aço carbono, alumínio, aço inoxidável, duplex, austenítico, magnésio, concreto.

Nos diversos segmentos industriais; o aço carbono é o metal mais utilizado para construção de estruturas e equipamentos, devido às suas excelentes propriedades mecânica (alta resistência a impactos, ductilidade, facilidade de soldagem) e ao seu custo relativamente baixo. Porém, na maioria das aplicações, o aço é utilizado com proteção, por ser um metal que apresenta uma baixa resistência à corrosão (PANOSSIAN, 1993).

O processo da corrosão induzida microbiologicamente envolve os micro-organismos que podem iniciar ou, de outro modo, contribuir para a propagação da corrosão, tipicamente, acelerando a forma de corrosão já existente (LANE, 2005). Dessa maneira, a CIM pode

interagir sinergicamente com outros processos de corrosão, como por exemplo: corrosão sob tensão, corrosão por fresta, fragilização por fadiga e corrosão sob depósito. Por esse motivo, a CIM é um problema persistente, que precisa ser minimizado por engenheiros de corrosão e cientistas em diversos campos (LI, Y. et al., 2018).

Os micro-organismos como: bactérias, algas e fungos, os quais existem praticamente em todos os ambientes aquosos naturais, têm uma tendência a aglomerar-se e a crescer nas superfícies dos materiais estruturais (HUTTUNEN-SAARIVIRTA et al., 2012). Eles produzem e utilizam polissacarídeos e outros exopolímeros para se vincularem às superfícies. Esses exopolímeros, juntamente com os micro-organismos, formam uma matriz complexa chamada de biofilme (MARCONNET et al., 2008). O biofilme pode, então, alterar o ambiente influenciando o acesso de eletrólito à superfície ou através de reações metabólicas (LITTLE; WAGNER; MANSFELD, 1991).

Uma vez que existam condições favoráveis para a formação de biofilmes em sistemas industriais, torna-se necessária a adoção de medidas que possibilitem a prevenção ou a remoção dos biofilmes formados. Dentre essas medidas, os biocidas são os mais utilizados em sistemas industriais (PEREIRA, 2001). Em todos os casos, são necessários testes de qualificação para assegurar que um biocida em particular seja eficaz para uma aplicação específica (LITTLE; LEE, 2007).

Em virtude do que foi mencionado, este trabalho teve como objetivo geral: avaliar a corrosão induzida microbiologicamente em sistemas estático e dinâmico, através da utilização dos biocidas principais quats e quitosana. A escolha do quats foi devido as suas aplicações como biocida e agente tensoativo. Ele é utilizado para vários fins industriais incluindo limpeza e desinfecção de instalações, tratamento de água, tratamento antifúngico em horticultura, produtos farmacêuticos (WALKER, 2003), produtos de higiene para trabalhadores da área de saúde (BUFFET-BATAILLON et al., 2012).

Em nosso grupo de pesquisa, foi publicado o artigo: Control of microbiological corrosion on carbon steel with sodium hypochlorite and biopolymer (Oliveira et al., 2016), no qual se investigou o uso do biopolímero xantana, além do biocida hipoclorito de sódio, na mitigação da corrosão induzida microbiologicamente. Em extensão a este trabalho, procurou-se uma substância atóxica, biodegradável e biocompatível. Como decorrência, foi proposto o biopolímero quitosana, cuja vantagem é ser facilmente processado em diferentes formas: membranas, esponjas, géis, micropartículas, nanopartículas, nanofibras e para uma variedade

de aplicações biomédicas: terapia genética, engenharia de tecidos, cicatrização de feridas (ANITHA et al., 2014).

Dentre os objetivos específicos, desta pesquisa, destacam-se:

a) Avaliação dos biocidas:

- determinar a concentração mínima inibitória do quats e da quitosana;
- analisar o desempenho do biocida quats (BUSAN 100);
- quantificar a matéria ativa catiônica.

b) Ensaio *blend* de biocidas: quats, quitosana e ácido acético:

- Etapa I – Avaliar a biocorrosão dos sistemas: Controle, Ác. acético, QuitM/Ác. acético e QuitM/Ác. acético/Quats;
- Etapa II – Avaliar a biocorrosão dos sistemas: Quats, Quats/QuitM_gel1% e QuitM_gel1%;
- Etapa III – Avaliar a biocorrosão dos sistemas: Quats/QuitM_gel2% e QuitM_gel2%;
- Etapa IV – Avaliar a biocorrosão dos sistemas: Quats/QuitB_gel1% e QuitB_gel1%.

c) Ensaio eletroquímicos: medir o potencial de circuito aberto, curvas de polarização e impedância eletroquímica dos sistemas Controle, Quats, Quats/QuitM_gel1%, Quats/QuitB_gel1%, QuitM_gel1% e QuitB_gel1%;

d) Ensaio dinâmico (*looping*) dos sistemas: Controle, Quats, Quats/QuitM_gel1% e QuitM_gel1%;

e) Caracterização morfológica e composicional dos produtos de corrosão e superfícies metálicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

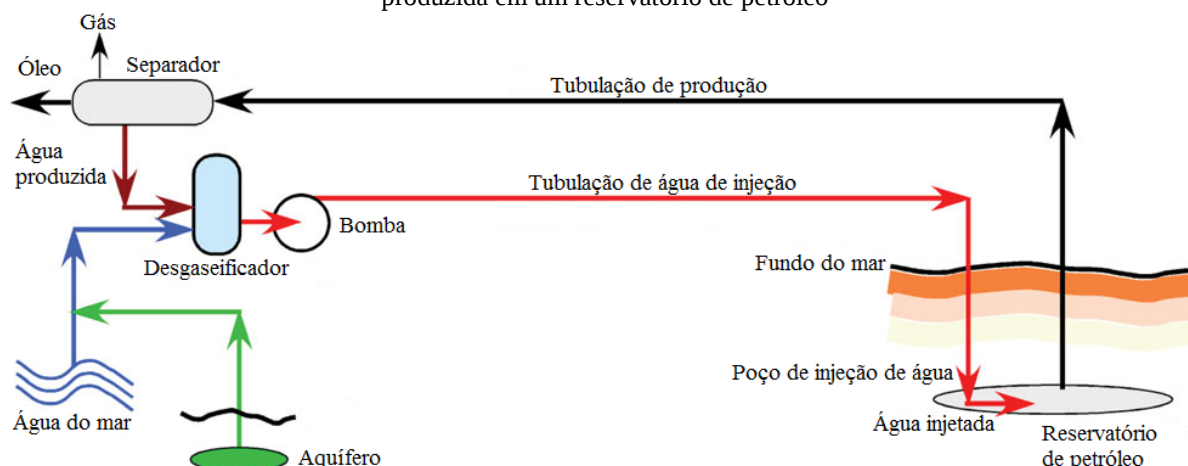
A corrosão ocorre devido às reações químicas ou eletroquímicas entre o meio ambiente e o metal, podendo causar danos perigosos e dispendiosos para uma variedade de indústrias. De acordo com Mehana (2009), a corrosão representa uma participação econômica considerável projetada entre 1% e 4% do produto interno bruto (PIB) dos países desenvolvidos. No entanto, segundo Zarasvand e Rai (2014), é difícil avaliar o impacto econômico da corrosão, em particular, quando os micro-organismos estão envolvidos no mecanismo da corrosão, pois, eles alteram a reação eletroquímica na interface metal/biofilme e interferem no processo de corrosão do metal.

As tubulações são amplamente utilizadas em diversas atividades industriais. Na indústria de petróleo e gás, por exemplo, essas são a escolha mais econômica e viável para o transporte de materiais como petróleo e gás, hidrocarbonetos, água do mar, água produzida e outros materiais associados ao processo de exploração, transporte, refino e armazenamento (SHAHRIAR; SADIQ; TESHAMARIAM, 2012).

A injeção de água é um processo importante na indústria de petróleo *offshore* (no mar) para injetar água do mar em reservatórios de petróleo promovendo, assim, a recuperação do petróleo secundário. As tubulações de injeção de água são, tipicamente, de aço carbono. A pressão interna está, geralmente, na faixa de 200 a 250 bar, a velocidade do fluxo de água na faixa de 1 a 5m/s e a temperatura entre 10°C e 60°C (WANG, X.; MELCHERS, 2017).

O *layout* esquemático e os principais componentes de um sistema de injeção de água, para o qual o poço de petróleo está localizado no mar são mostrados na Figura 1. A tubulação de injeção pode ter muitos quilômetros (10 a 20Km) de comprimento (COMANESCU; MELCHERS; TAXÉN, 2015).

Figura 1 - Síntese esquemática de um sistema de injeção de água do mar, do aquífero ou da água produzida em um reservatório de petróleo



Fonte: adaptado de Comanescu; Melchers; Taxén (2015).

O aço de carbono é um dos materiais mais utilizados para o transporte de água, produtos químicos e petrolíferos (BABOIAN, 2005). Uma grande ameaça para o gerenciamento de segurança das tubulações, no transporte desses produtos, é a corrosão que representa aproximadamente 20% a 40% dos incidentes registrados devido às falhas nas tubulações; mais especificamente, 81% das falhas de corrosão são causadas por corrosão interna (PALMER; KING, 2008).

A corrosão interna pode causar uma redução severa da espessura e reduzir a capacidade mecânica das tubulações (CHEN, Y. et al., 2014). Além disso, a corrosão por pite é considerada uma das formas mais perigosas de corrosão em estruturas *offshore*. O desenvolvimento da corrosão por pite pode resultar na perfuração das tubulações e, conseqüentemente, causar consideráveis perdas humanas, ambientais e econômicas se os materiais forem tóxicos e inflamáveis (BHANDARI et al., 2015).

Geralmente, em instalações *offshore*, os dutos são fornecidos com revestimentos de proteção externa. Para instalações *onshore* (em terra), a proteção catódica externa é usual. Porém, as superfícies internas dos dutos, normalmente, não são protegidas contra corrosão (COMANESCU; MELCHERS; TAXÉN, 2015).

Sendo assim, várias abordagens são importantes para o gerenciamento da corrosão, como por exemplo: a água ser desoxigenada, antes da injeção, para cerca de 20 ppb de oxigênio para atenuar a reação causada pelo oxigênio, a utilização de *pigging* periódico ou ocasional para remover os depósitos superficiais provocados pelos micro-organismos e a dosagem com biocidas para controlar a corrosão induzida microbiologicamente (WANG, X.;

MELCHERS, 2017). Com esse controle, o processo de corrosão é delongado nas tubulações de aço carbono.

A corrosão interna é um problema potencialmente grave e para as tubulações, muitas vezes, está associada à corrosão induzida microbiologicamente (WANG, X.; MELCHERS, 2017). Uma parte significativa da degradação das tubulações, em aço carbono, pode ser atribuída às alterações nas condições micro/macro ambientais causadas por micro-organismos sulfidogênicos como, por exemplo, a produção de sulfeto de hidrogênio (H_2S) (LEE et al., 1995). O grupo mais reconhecido de micro-organismos sulfidogênicos são as bactérias redutoras de sulfato (BRS), e essas são consideradas como as principais responsáveis pela corrosão anaeróbia em sistemas contendo água do mar (STIPANICEV et al., 2013).

No entanto, outras espécies microbianas podem estar envolvidas, incluindo bactérias oxidantes de enxofre, bactérias redutoras de ferro, bactérias oxidantes de manganês. Todas são conhecidas por contribuírem para a corrosão localizada, incluindo a corrosão por pite e por fresta (LITTLE; LEE, 2007). Considera-se que o acúmulo de produtos de corrosão na superfície do metal forneça as condições anóxicas necessárias para o desenvolvimento de bactérias anaeróbias (JEFFREY; MELCHERS, 2003).

Além da avaliação da carga bacteriana, as características relevantes do substrato metálico, cuja resistência à corrosão na presença de micro-organismos é investigada, devem ser levadas em consideração. Os aços carbono, frequentemente usados na indústria de petróleo e gás, são caracterizados pela distribuição homogênea de grãos geometricamente pequenos que possuem limites curtos de grãos. Essa microestrutura particular pode resultar em suscetibilidade de superfície a ataques localizados de corrosão igualmente comprometidos (STIPANICEV et al., 2013).

Para os aços carbono, as estruturas metalográficas mais comuns são a ferrita (fase ferrosa) e a perlita (estrutura lamelar de ferrita e Fe_3C), com inclusões não metálicas, por exemplo, de sulfeto de manganês (MnS) distribuídas aleatoriamente sobre a superfície do aço (STIPANICEV et al., 2013).

Foi postulado por Wranglen (1974), que o entorno de algumas inclusões de MnS é mais anódico do que a matriz de Fe livre de inclusões. Isso é atribuído à contaminação desses espaços com traços de MnS durante processos metalúrgicos, como resultado da solidificação da fusão residual interdendrítica ao redor das bordas das inclusões. Estudos, como Avci et al. (2013), mostram correlações entre a iniciação e a propagação de pites associadas a inclusões

de sulfeto e corrosão mais pronunciada na presença de biofilme com BRS do que em meio de sulfeto abiótico.

2.1 CORROSÃO INDUZIDA MICROBIOLOGICAMENTE INDUZIDA (CIM)

A Corrosão Induzida Microbiologicamente, também chamada de Corrosão Influenciada por Micro-organismos ou Biocorrosão é um processo que envolve micro-organismos que podem iniciar ou contribuir para a propagação da corrosão. Os micro-organismos podem alterar a condição do ambiente em que o metal está presente, como por exemplo, a concentração de oxigênio ou o pH, criando condições de aeração diferencial na superfície do ferro levando à corrosão localizada (ECKERT, 2015). Além disso, eles podem acelerar a reação catódica do processo eletroquímico por catálise biológica (JAVAHERDASHTI, 2008). Portanto, a taxa de corrosão do aço em dutos aumenta, atribuindo às sinergias entre a superfície do metal, produtos de corrosão abiótica, células bacterianas e seus produtos metabólicos (BEECH; SUNNER, 2004).

Acreditava-se inicialmente que a CIM ocorria, preferencialmente, sob condições estagnadas. Contudo, tanto os resultados experimentais quanto os de campo mostram que a corrosão microbiológica pode ocorrer sob fluxo de fluido (SONG; ZHONG; LIN, 2016). Isso acontece porque, a atividade dos micro-organismos sésseis nas tubulações está intimamente relacionada à condição de fluxo do fluido. A CIM é acentuada com o aumento da velocidade do fluido, pois, à medida que a velocidade aumenta, aumenta a turbulência. Maior turbulência significa melhor transporte de nutrientes e oxigênio para os biofilmes e remoção mais rápida dos resíduos metabólicos das bactérias. Porém, com o aumento adicional da velocidade, a tensão de cisalhamento na parede da tubulação também aumenta; o que pode reduzir a adesão do biofilme ao substrato e causar o desprendimento do biofilme já formado (URQUIDI-MACDONALD; TEWARI; AYALA, 2014; LIU, T. et al., 2017).

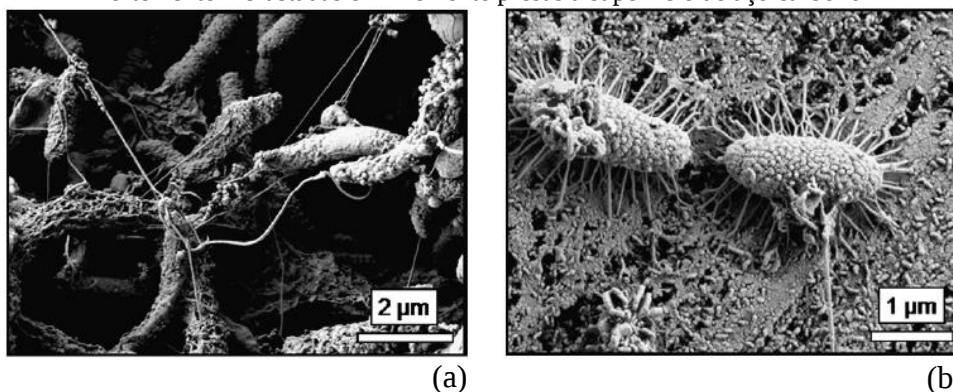
Segundo Liu, T. et al. (2017), em baixas velocidades de fluxo, como 0,2 m/s, uma camada de biofilme se forma na superfície do aço, favorecendo a corrosão induzida microbiologicamente, sobretudo, a corrosão localizada. Wang, X. e Melchers (2017) enfatizam que as condições de fluxo de água, em operações normais, são provavelmente turbulentas, não permitindo a deposição de sólidos suspensos. No entanto, durante o trabalho de manutenção ou substituição, a velocidade da água pode ser muito baixa ou até mesmo estagnada, permitindo, assim, a deposição de sólidos suspensos no fundo das tubulações. Os

depósitos normalmente contêm produtos de corrosão (magnetita, sulfetos de ferro), carbonato de cálcio e areia do mar (COMANESCU; TAXÉN; MELCHERS, 2012). Esses são considerados materiais pertinentes por criar condições adequadas para a corrosão sob depósito e, também, ambientes adequados para a atividade microbiológica e, conseqüentemente, para a CIM.

Diagnosticar a CIM após esta ter ocorrido, requer uma combinação de análise microbiológica, metalúrgica e química. O método mais utilizado para a detecção e enumeração dos grupos bacterianos é a diluição em série utilizando meios de cultura seletivos. A tendência atual em técnicas de cultura é a tentativa de cultivar vários grupos fisiologicamente divergentes: bactérias aeróbias, bactérias anaeróbias facultativas, bactérias redutoras de sulfato (BRS), bactérias produtoras de ácido. O crescimento é detectado através da turbidez ou reação química dentro do meio de cultura (LITTLE; LEE, 2007).

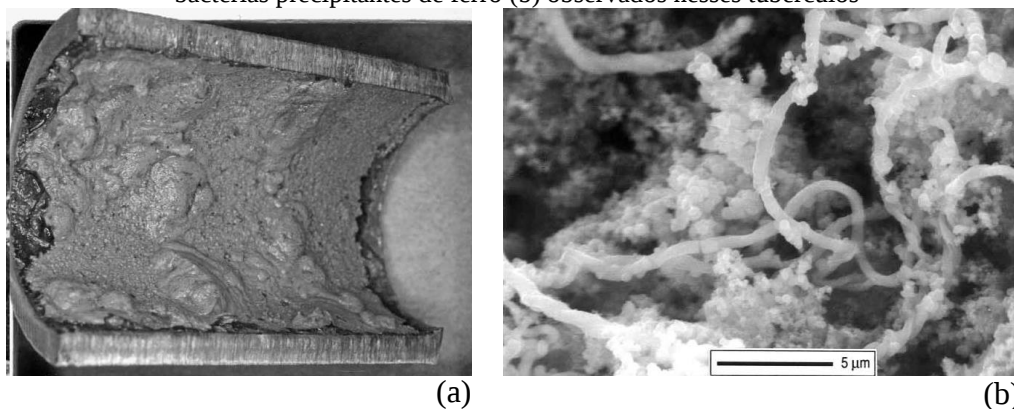
Associado a isso, grande parte das conclusões sobre o desenvolvimento de biofilme, composição, distribuição e relação entre substrato e produtos de corrosão são derivados da tradicional Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). No MEV as amostras não condutoras, incluindo biofilmes associados com produtos de corrosão, devem ser desidratadas, fixadas e revestidas com uma película condutora de metais antes de serem visualizadas (LITTLE; LEE, 2007). Através de análises de MEV, Sherar et al. (2011) investigaram alterações na morfologia de biofilmes de BRS (Figura 2) e depósitos de produtos de corrosão. Ray e Little (2003) utilizaram MEV para comprovar a presença das bactérias precipitantes de ferro em tubérculos nas tubulações de aço galvanizado de um sistema de distribuição de água (Figura 3).

Figura 2 - Micrografia de uma colônia (a) e duas células individuais de BRS (b) fortemente incrustadas e firmemente presas à superfície de aço carbono



Fonte: Sherar et al. (2011).

Figura 3 - Tubérculos em tubulação de aço galvanizado (a) e MEV de filamentos torcidos de bactérias precipitantes de ferro (b) observados nesses tubérculos



(a) Fonte: Ray e Little (2003).

(b)

As principais bactérias envolvidas na CIM são as bactérias redutoras de sulfato (BRS) (ENNING et al., 2012), bactérias oxidantes de ferro e bactérias oxidantes de manganês (RAJASEKAR et al., 2005), bactérias redutoras de ferro (HERRERA; VIDELA, 2009) e bactérias produtoras de ácido (LI, S. et al., 2008). O metabolismo dos micro-organismos, incluídos no biofilme, induz mudanças físico-químicas na interface material/biofilme, o que pode influenciar os processos de corrosão (MARCONNET et al., 2008; JAVED et al., 2014). Embora, vários grupos de micro-organismos estejam envolvidos nos processos de biocorrosão, serão descritos, a seguir, os estudados neste trabalho:

Bactérias redutoras de sulfatos (BRS)

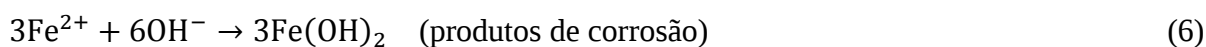
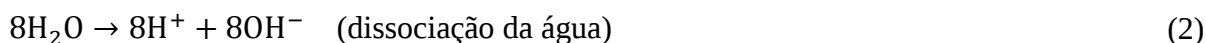
Devido à formação de biofilmes em diversos ambientes; micro-organismos podem coexistir em uma ampla comunidade bacteriana, incluindo bactérias fermentativas, frequentemente, formando consórcios, que são capazes de afetar processos eletroquímicos através de metabolismos cooperativos (GONZÁLES-RODRÍGUEZ; RODRÍGUEZ-GÓMEZ; GENESCÁ-LLONGUERAS, 2008). No entanto, a maioria das pesquisas sobre a CIM concentra-se nas BRS, principalmente, devido à geração de sulfeto de hidrogênio e no fato de que a injeção de água do mar, contendo sulfato, em reservatórios durante a recuperação secundária do óleo, favorece a proliferação dessas bactérias (RAJASEKAR et al., 2007).

As BRS são micro-organismos gram-negativos, anaeróbios e heterotróficos, que utilizam uma fonte de carbono orgânico a fim de obter a energia necessária para reduzir o íon sulfato a sulfeto (JAVAHERDASHTI, 2008). No entanto, culturas ativas também podem ser expostas ao O_2 independentemente da natureza anaeróbia (BEECH; SUNNER, 2004; GONZÁLES-RODRÍGUEZ; RODRÍGUEZ-GÓMEZ; GENESCÁ-LLONGUERAS, 2008). Elas crescem em uma faixa de temperatura entre 25°C e 44°C e pH entre 5,5 e 9,0. Como

resultado da redução do sulfato, ocorre a produção de sulfetos, bissulfetos e hidrogênio sulfetado, assim como, produtos metabólicos intermediários (tiosulfatos, tetrations, politionatos), que possuem um papel importante na corrosão anaeróbia do ferro (VIDELA, 2003).

As BRS constituem um grupo taxonomicamente variado de bactérias, relacionadas por aspectos fisiológicos e ecológicos. Algumas podem utilizar, alternativamente, como receptor de elétrons o nitrato, o fumarato ou o piruvato. Originalmente, essas bactérias foram classificadas em dois gêneros, o *Desulfovibrio* (cinco espécies) e *Desulfotomaculum* (sete espécies) (VIDELA, 2003).

Os mecanismos de corrosão do metal, na presença de BRS são complexos. Von Wolzogen Kuhr e Van Der Vlugt (1934) sugeriram as seguintes reações:



A equação global (Equação 8) é descrita como despolarização catódica (LITTLE; LEE, 2007). Baseado nesta teoria, as BRS consomem hidrogênio atômico acumulado no catodo através da enzima hidrogenase (LITTLE; LEE, 2007; SHENG, TING; PEHKONEN, 2007). Os pesquisadores Sanders; Hamilton (1986); Little, Wagner, Mansfeld (1992) têm sugerido que as taxas de corrosão aumentam devido à redução catódica do H_2S :



e a reação anódica é acelerada pela formação de sulfeto de ferro:



No entanto, não se pode considerar apenas um mecanismo, uma vez que muitos fatores podem estar envolvidos na corrosão influenciada por BRS. O processo de corrosão ou substâncias envolvidas podem incluir sulfeto de ferro, exopolímeros ligados ao ferro, compostos de fósforo volátil, corrosão sob tensão induzida por sulfeto e fissura ou bolhas induzidas por hidrogênio (BEECH; GAYLARDE, 1999).

A transformação do ferro a sulfeto de ferro inicia com a fixação de bactérias a superfície do metal. Isso pode ocorrer dentro de horas após a imersão do metal na água do mar, sendo o crescimento bacteriano inicialmente (ou seja, dentro de 2 a 3 dias) influenciado pela rugosidade da superfície (TERRY; EDYVEAN, 1984). Dentro de duas ou mais semanas, um filme bacteriano se desenvolve, produzindo na interface sólido/líquido um número de subprodutos orgânicos, tais como: ácidos orgânicos, sulfeto de hidrogênio e um material polimérico rico em proteína (TILLER, 1983).

O sulfeto de hidrogênio é um agente corrosivo e pode reagir com o metal para formar sulfeto do metal e hidrogênio atômico, o que forçaria mais ferro a se dissolver no anodo. O hidrogênio gerado pode se combinar para formar hidrogênio molecular e deixar a superfície como bolhas ou entrar no metal e causar trincas por tensão de sulfeto. Segundo Kim, W. et al. (2008), o processo representado pela Equação 7 é mais provável, porque o sulfeto de hidrogênio impede a recombinação de hidrogênio e, portanto, promove a entrada de hidrogênio atômico em aço. Sulfetos de ferro coproduzidos com hidrogênio são precipitados na superfície do metal e aceleram a corrosão, criando uma nova célula ativo-passiva eletroquímica, onde a camada do sulfeto de ferro atua como um catodo e a superfície metálica exposta como um anodo.

Assim, nesta interface complexa de metal/biofilme/produtos de corrosão, deve-se considerar a sobreposição de mecanismos propostos, em vez de um mecanismo específico. Observa-se, frequentemente, que o microambiente gerado dentro de biofilmes marinhos ricos em BRS favorece as reações eletroquímicas, que podem levar a eventos de superfície destrutivos localizados. Apesar disso, o processo de biomineralização, que ocorre nas superfícies de aço, pode estar sob circunstâncias favoráveis devido à formação de camadas protetoras de produtos de corrosão, os quais podem suprimir os processos locais de corrosão (VIDELA; HERRERA; EDYVEAN, 2005).

Bactérias precipitantes de ferro

Uma parte significativa da CIM envolve as bactérias precipitantes de ferro, também denominadas de bactérias oxidantes de ferro, que são frequentemente encontradas em ambientes naturais, incluindo tanques de armazenamento e tubulações (WANG, H. et al., 2014; LIU, H. et al., 2016b). Em um ambiente aeróbio, as bactérias precipitantes de ferro, conhecidas como micro-organismos depositantes de metal, tem a capacidade de depositar hidróxidos de ferro extracelularmente (MORADI et al., 2011).

Os gêneros de bactérias oxidantes de ferro, citados como causadores da CIM, são: *Gallionella*, *Sphaerotilus*, *Crenothrix*, *Siderocapsa*, *Clonothrix*, *Leptothrix*. Essas bactérias desenvolvem-se numa faixa de temperatura entre 0°C a 40°C, sendo a faixa ótima entre 6°C e 25°C e no intervalo de pH entre 5,5 a 8,2 (GENTIL, 2011). Essas bactérias obtêm energia para o crescimento, através da oxidação dos íons ferrosos (Fe^{2+}) em íons férricos (Fe^{3+}) com o oxigênio como receptor final de elétrons (EMERSON; MOYER, 1997). Sob biocatálise, a taxa de oxidação de íons ferrosos em íons férricos pode ser muito mais rápida do que a reação de oxidação química abiótica. Assim, essas bactérias aceleram a dissolução do metal e a corrosão localizada (EMERSON, FLEMING; MCBETH, 2010; MORADI et al., 2011).

As bactérias precipitantes de ferro não só influenciam o processo de corrosão dos metais, mas também contribuem para a formação de biominerais de ferro por bio-oxidação a pH neutro (MIOT et al., 2009). A biomineralização é um termo usado para descrever a formação de minerais induzidos por micro-organismos. O controle exercido por muitos organismos sobre a formação de minerais distingue esses processos da mineralização abiótica (WEINER; DOVE, 2003). A maioria das biomineralizações microbianas segue um processo de dois passos. Inicialmente, os metais são ligados eletrostaticamente às superfícies aniônicas da parede celular e polímeros extracelulares circundantes, onde subsequentemente servem como locais de nucleação para o crescimento de cristais (KONHAUSER, 1998).

Como os últimos estágios de mineralização são inorgânicos, o tipo de biomineral formado é inevitavelmente dependente dos contra íons disponíveis e, portanto, da composição química das águas em que os micro-organismos estão crescendo. Nas águas oxigenadas, os hidróxidos de ferro são um precipitado comum e podem se formar através da ligação de espécies férricas com polímeros carregados negativamente, ou quando ferro ferroso solúvel reage espontaneamente com oxigênio dissolvido para precipitar como hidróxido férrico em locais de nucleação disponíveis (ex.: bactérias) (KONHAUSER, 1998).

Alternativamente, a atividade metabólica das bactérias oxidantes de Fe(II) pode induzir a precipitação de hidróxido férrico como subproduto secundário. O hidróxido férrico, Fe(OH)_3 , pode então servir como um precursor para óxidos de ferro mais estáveis, como goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (KONHAUSER, 1998; WANG, H. et al., 2012; LI, X. et al., 2015) via dissolução, reprecipitação ou desidratação respectivamente, ou pode reagir com sílica, fosfato ou sulfato para formar outras fases minerais autigênicas. Sob condições subóxicas a anóxicas, o hidróxido férrico pode ser convertido em magnetita (Fe_3O_4), siderita

(FeCO_3) e sulfeto de ferro (FeS) através de vários processos redutivos associados à mineralização da matéria orgânica (KONHAUSER, 1998).

As bactérias precipitantes de ferro produzem tubérculos vermelho-alaranjados de óxidos de ferro $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e hidróxidos de ferro $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por oxidação de íons ferrosos do meio líquido ou do substrato (LITTLE; LEE, 2007). Esses tubérculos podem ficar aderidos nas paredes das tubulações e ocasionar inconvenientes como: diminuição da capacidade de vazão da tubulação, entupindo esta após algum tempo; interferência na troca de calor; condições para corrosão por aeração diferencial, ocorrendo corrosão embaixo dos tubérculos com consequente formação de resíduo preto de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou Fe_3O_4 ; condições anaeróbias, embaixo dos tubérculos, podendo haver o desenvolvimento de BRS. Altas velocidades de fluxos e tensões hidráulicas podem deslocar os tubérculos, causando a água vermelha e problemas nas válvulas e bombas. O óxido ou hidróxido de ferro, que não adere às paredes das tubulações é arrastado pela água, apresentando devido a isto, uma coloração castanho-avermelhada, denominada de água vermelha ou ferruginosa (GENTIL, 2011).

2.1.1 Biofilme

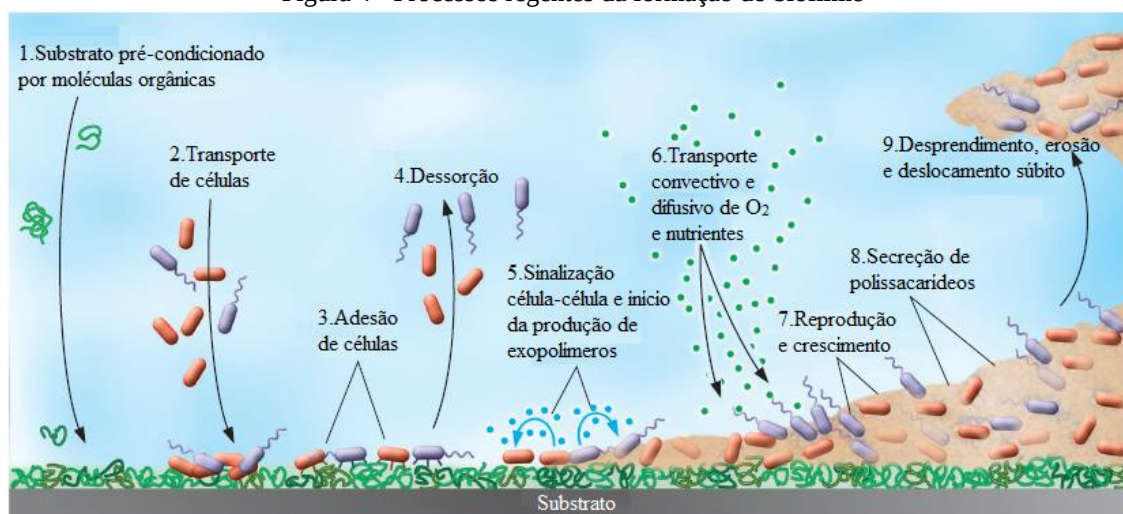
Quando bactérias aderem às superfícies, inicia-se a formação de um filme fino conhecido como biofilme que consiste de células imobilizadas em um substrato, geralmente, incorporadas em uma matriz de polímero orgânico de origem microbiana (JAVAHERDASHTI, 2008). Os biofilmes estão presentes em qualquer superfície molhada ou úmida, tais como: equipamentos industriais, médicos e odontológicos, pedras de rio, cascos de navios, tubulações (TROSTMANN; FROLUND; OLESEN, 2001).

A formação de biofilme consiste, basicamente, de uma sequência de etapas que inicia com a adsorção de macromoléculas (proteínas, polissacarídeos e ácidos húmicos) e moléculas menores (ácidos graxos e lipídeos) nas superfícies. Essas moléculas adsorvidas formam filmes condicionantes que alteram as características físico-químicas na interface, incluindo superfície hidrofóbica e carga elétrica. A quantidade de material orgânico adsorvida é uma função da força iônica e pode ser melhorada em superfícies metálicas por polarização (LITTLE e LEE, 2007).

Os processos, que conduzem a formação do biofilme (Figura 4) incluem:

- 1) pré-condicionamento na superfície de adesão por macromoléculas presentes na camada fluida ou intencionalmente revestidas sobre a superfície;
- 2) transporte de células planctônicas da camada líquida para a superfície;
- 3) adsorção de células na superfície;
- 4) dessorção de células adsorvidas reversivelmente;
- 5) produção de moléculas sinalizadoras e adsorção irreversível das células bacterianas;
- 6) transporte de nutrientes da fase líquida para a interface biofilme-líquido, bem como no interior do filme microbiano;
- 7) reprodução e crescimento das células;
- 8) metabolismo celular e secreção de polissacarídeos;
- 9) remoção do biofilme por desprendimento ou deslocamento súbito (BREYERS; RATNER, 2004; SIMÕES, M.; SIMÕES, L.; VIEIRA, 2010).

Figura 4 - Processos regentes da formação do biofilme



Fonte: adaptado de Breyers e Ratner (2004).

A aderência dos micro-organismos ao substrato é devido ao transporte microbiano e subsequente adesão à superfície (LITTLE; LEE, 2007). Segundo Videla (2003), a aderência microbiana é causada principalmente por forças físicas e interações eletrostáticas com caráter reversível. Os micro-organismos que permanecem na superfície iniciam um processo de colonização e de produção de material polimérico, pelo qual aderem firmemente à superfície (aderência irreversível).

O volume da adesão bacteriana e o seu molde dependem das características bacterianas; tamanho da célula; órgãos de locomoção como os flagelos; propriedades do

substrato tais como: composição química, rugosidade, fissuras, filmes de óxidos ou camadas orgânicas; composição e concentração do meio aquoso e o regime de fluxo do fluido (LITTLE; LEE, 2007).

Os biofilmes formam níveis que interagem ativamente com a camada limite hidrodinâmica (KULAKOV et al., 2002), proporcionando ambientes de proteção para as bactérias e, na maioria dos casos, permitindo que diferentes tipos de bactérias se desenvolvam dentro das diferentes camadas do biofilme (Figura 5). Por exemplo: as bactérias anaeróbias são rotineiramente isoladas de ambientes oxigenados em associação com outras bactérias, que removem o oxigênio da vizinhança (HARRISON et al., 2005).

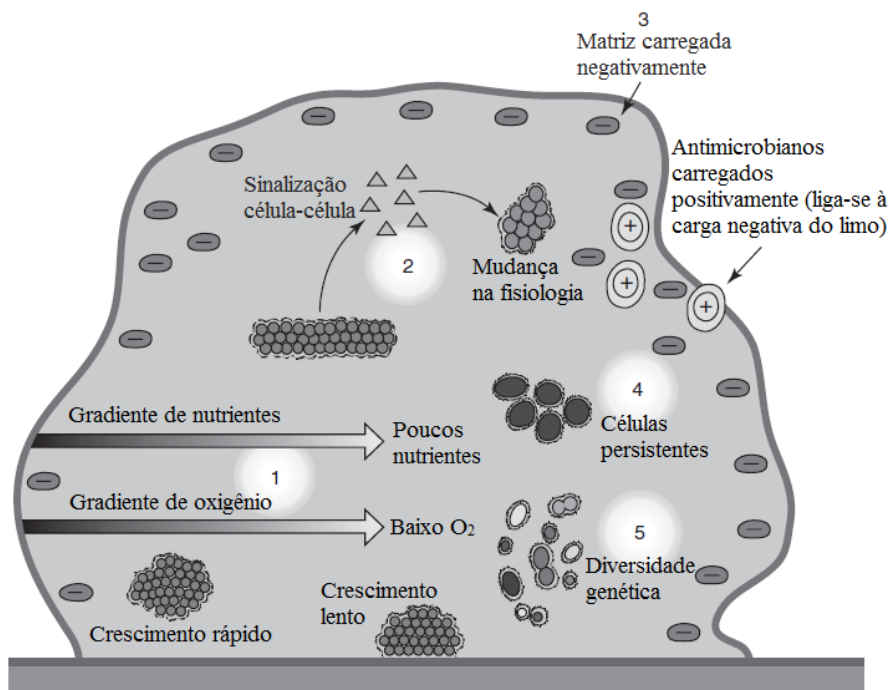
As bactérias atuam simbioticamente para produzir condições mais favoráveis para o crescimento de cada espécie. As bactérias próximas à fase fluida são providas com oxigênio e nutrientes complexos. Elas quebram fontes de carbono produzindo polímeros simples e ácidos graxos. Já as bactérias dentro do biofilme utilizam os resíduos gerados por outras bactérias como nutrientes para produzir ácidos graxos, dióxido de carbono e hidrogênio (LITTLE; LEE, 2007).

Vários fatores influenciam na tolerância dos biofilmes a compostos antimicrobianos (Figura 5):

- 1) bactérias próximas ao centro de uma microcolônia crescem muito lentamente, porque são expostas a menores concentrações de oxigênio e nutrientes. Essas bactérias são preservadas dos efeitos dos compostos antimicrobianos, os quais são muito mais eficazes contra as células de crescimento rápido;
- 2) sinais intercelulares podem alterar a fisiologia dos biofilmes, fazendo com que seus integrantes produzam “bombas moleculares”, que expulsem os antimicrobianos das células e permitam o crescimento bacteriano mesmo na presença de um antimicrobiano;
- 3) a matriz do biofilme é carregada negativamente e, assim, liga-se aos antimicrobianos carregados positivamente, impedindo-os de atingir as células no interior da colônia;
- 4) células microbianas persistentes não crescem na presença de um antimicrobiano, mas também não morrem. Quando o composto é removido, as células persistentes podem dar origem a uma colônia bacteriana normal;

- 5) a diversidade populacional, tanto genética como fisiológica, atua melhorando a chance de algumas células sobreviverem a qualquer alteração no ambiente (HARRISON et al., 2005).

Figura 5 - Fatores influentes na tolerância aos compostos antimicrobianos



Fonte: adaptado de Harrison et al. (2005).

Algumas bactérias formadoras de biofilme podem causar corrosão, enquanto outras podem inibi-la. Às vezes, até mesmo as bactérias que causam a corrosão apresentam comportamento inibidor (ZARASVAND; RAI, 2014).

Iverson (1987) relatou, em seus estudos, que a adição de bactérias inibiu a corrosão do cobre em água doce e água do mar, entretanto, a corrosão foi aumentada após a morte das bactérias. Segundo o autor, as bactérias aderem às superfícies metálicas com firmeza, quando essas são viáveis, e reduzem a concentração de oxigênio na superfície do metal por sua respiração aeróbia. Jayaraman et al. (1997) mediram a taxa de corrosão do aço SAE 1018 na presença de bactérias formadoras de biofilme *Pseudomonas fragi* e *Escherichia coli*. Eles concluíram que a inibição da corrosão por esses biofilmes foi devido à remoção de oxigênio.

O mecanismo de redução do oxigênio nas superfícies dos aços é fortemente influenciado pelos biofilmes (SHAMS EL DIN; SABER; HAMMOUD, 1996). De fato, antes da formação do biofilme, a redução do oxigênio ocorre em um único passo (Equação 11). Depois de um tempo, o biofilme cresce na superfície do metal, e o E_{corr} enobrece a valores positivos. Com base nos testes de polarização catódica, Shams El Din, Saber e Hammoud

(1996) postularam que, uma vez instalado o biofilme, a redução do oxigênio ocorre em duas etapas sucessivas de redução de elétrons (Equações 12 e 13). Concentrações significativas de H_2O_2 foram detectadas como resultado da redução do oxigênio em metais imersos na água do mar (DHAR; BOCKRIS; LEWIS, 1981).



A concentração de H_2O_2 dentro do biofilme, estimada na faixa de mmol/L, é governada por dois processos antagonistas: a produção por algumas oxidases (enzimas que utilizam o O_2 como receptor de elétrons) e a degradação simultânea por enzimas que protegem os micro-organismos contra o estresse oxidativo (catalases, peroxidases). De fato, muitas bactérias liberam peróxido de hidrogênio como produto final da redução do oxigênio e contribuem para o nível estável de H_2O_2 na água do mar (LANDOULSI et al., 2008).

Embora Landoulsi et al. (2008) concluíssem que a inibição da corrosão por esses biofilmes fosse devida à remoção de oxigênio, o papel da respiração aeróbia bacteriana no controle da corrosão parece contraditório. A atividade respiratória bacteriana produz peróxido de hidrogênio. Esse composto tem um potencial redox maior que o oxigênio e aumenta a taxa de corrosão. As bactérias decompõem o peróxido de hidrogênio em oxigênio e água (Equação 14) através da enzima catalase presente em todos os micro-organismos aeróbios. No entanto, Busalmen, Vázquez e Sánchez (2002) observaram um “mecanismo autocatalítico”, no qual a catalase das *Pseudomonas sp.* pode reduzir o oxigênio recém-formado, novamente, para peróxido de hidrogênio e aumentar a corrente catódica. Mesmo que o papel direto do H_2O_2 no enobrecimento da E_{corr} seja controverso, este oxidante está no cruzamento de muitas reações enzimáticas envolvidas nos mecanismos aeróbios da CIM (LANDOULSI et al., 2008).



2.1.2 Substância Polimérica Extracelular (EPS)

As substâncias poliméricas extracelulares são conglomerados poliméricos constituídos, principalmente, por proteínas, polissacarídeos e lipídeos. São produzidos por diversos micro-organismos, que facilitam a aderência das células microbianas às superfícies de ferro, o desenvolvimento do biofilme e proporcionam uma medida de proteção em condições adversas (BUSALMEN, VÁZQUEZ; SÁNCHEZ, 2002; SAND; GEHRKE, 2006; STADLER et al., 2008; BOTT, 2011; LI, H. et al., 2012). As diferentes espécies de bactérias capazes de sintetizar e excretar material polimérico, que mais se destacam no estudo da corrosão são: *Clostridium*, *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum* (SCOTTO, 1993), *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Escherichia*, *Aerobacter*, *Bacillus* (CORRÊA, 2003).

Segundo Araújo et al. (2013), o grupo de bactérias heterotróficas aeróbias compreende as espécies potencialmente produtoras de material polimérico extracelular. A excreção favorece a própria adesão dessas bactérias à superfície, assim como de outros micro-organismos que não o produzem. O material polimérico extracelular, em conjunto com o metabolismo das bactérias, possibilita a produção de ácidos, adsorção de H_2 à superfície metálica; redução de potencial redox e o aparecimento de regiões anaeróbias por superposição dessas camadas.

A ligação de ferro por EPS envolve interações entre íons de ferro e os grupos funcionais aniônicos dos componentes de carboidratos e proteínas do EPS. Os grupos funcionais aniônicos dos polissacarídeos incluem os grupos carboxílicos de ácidos urônicos e substituintes não hidratados, tais como: fosfato, sulfato, glicerato, piruvato e succinato (HUO; ZHENG; ZHOU, 2014). As proteínas, ricas em aminoácidos, ácido aspártico e glutâmico, contêm grupos carboxílicos, que também contribuem para as propriedades aniônicas do EPS (ZHOU, J. et al., 2013).

Os componentes, estruturas e distribuição de carga elétrica do EPS estão intimamente relacionados aos ciclos de crescimento dos micro-organismos e, portanto, influenciam o processo corrosivo (JIN et al., 2014). Além disso, a formação da matriz polimérica extracelular pode levar ao aumento dos gradientes locais de íons agressivos, como íons cloreto e, assim, iniciar a quebra do filme de passivação (HAMZAH et al., 2013).

Algumas moléculas de EPS eletroativas em um biofilme podem atuar como "transportadoras" de elétrons para conduzir elétrons da superfície metálica para o receptor de elétrons terminal (por exemplo, O_2), o que acelera a corrosão (BEECH; SUNNER, 2004).

Zhou, E. et al. (2018) relataram que a piocianina, um transportador de elétrons secretado por *P. aeruginosa*, foi responsável por induzir a corrosão do aço inoxidável duplex. Segundo Li et al. (2018), a *P. aeruginosa* não secreta ácidos orgânicos ou outros agentes corrosivos, assim sendo, a CIM causada por ela está relacionada à transferência de elétrons.

Existem dois tipos de mecanismos de transferência de elétrons extracelulares: transferência direta de elétrons (TDE) e transferência de elétrons mediada (TEM), que podem explicar como os micro-organismos eletroativos transferem elétrons e causam a CIM (JIA, R. et al., 2017b). No TDE, um contato direto entre micro-organismos e a superfície do ferro é necessário, enquanto o TEM envolve mediadores-redox solúveis em água, que são secretados por micro-organismos ou pré-existentes em solução (USHER et al., 2014).

De acordo com Jia, R. et al. (2017b), a piocianina possui função similar a do dinucleotídeo de flavina adenina e riboflavina, que são os mediadores comuns de transferência de elétrons. Zhang, P. et al. (2015) provaram, em seus estudos, que o dinucleotídeo de flavina adenina e riboflavina serviam como transportadores de elétrons, facilitando o processo de transferência de elétrons extracelular, aumentando, assim, a taxa de corrosão.

Em geral, os citocromos, pili condutores (nanofios) e proteínas de ferro-enzimas sobre as membranas celulares influenciam a transferência de elétrons no TDE (REGUERA et al., 2005). Sherar et al. (2011) mostraram que, em um meio de cultura sem fonte de carbono orgânico, as BRS formavam pili para se unir à superfície do ferro e coletar elétrons; e em meio contendo fonte de carbono, os nanofios estavam ausentes. Xu, D. et al. (2013) interpretaram que as células de BRS utilizavam pili para transferir elétrons da superfície do aço carbono para redução de sulfato para sobreviver à privação de fontes de carbono.

O EPS também pode inibir a corrosão, atuando como barreira ao oxigênio (JIN; GUAN, 2014). Stadler et al. (2008) verificaram que o EPS de *Desulfovibrio vulgaris* promove a corrosão do aço, enquanto o de *Desulfovibrio alaskensis* inibe a corrosão. Estudos de Dong; Liu, T. e Liu, F. (2011) sugeriram que camadas de EPS adsorvidas em aço carbono poderiam ser benéficas para a anticorrosão, dificultando a reação de redução do oxigênio; porém, o acúmulo de EPS poderia estimular a dissolução anódica do aço pela quelatação de íons Fe^{2+} .

Estudos de Werner et al. (1998) indicaram que os biofilmes de BRS possuíam propriedades inibitórias para o aço inoxidável, pois, eles bloqueavam a superfície contra o ataque de cloreto nocivo. Uma possível explicação foi devido à influência de grupos

funcionais de carboxilato nos polissacarídeos extracelulares que compõem a maioria das substâncias poliméricas extracelulares de um biofilme. Esses grupos funcionais de carboxilato têm a capacidade de armazenamento, que pode dificultar a instauração de pH baixo em pites.

As bactérias precipitantes de ferro são um tipo importante de bactérias corrosivas, causando graves danos à corrosão (LIU, H. et al., 2016a). O papel exato do EPS dessas bactérias na corrosão do aço carbono ainda não é muito claro, portanto, um estudo aprimorado é necessário para revelar o mecanismo da CIM. O EPS secretado por elas é diferente do EPS secretado por outros micro-organismos, pois, contém Fe-oxidases, e o processo de corrosão está intimamente relacionado com essas moléculas eletroativas (WANG, H. et al., 2014; LIU, H. et al., 2016b).

As Fe-oxidases podem atuar como transportadoras de elétrons para conduzir elétrons do Fe para o O₂ em um ambiente aeróbio, o que promove a reação catódica e acelera a corrosão (BEECH; SUNNER, 2004). Segundo Bao et al. (2012), a fraca ação eletrostática entre esse EPS e os íons metálicos pode acelerar a corrosão do aço carbono. O EPS pode promover a nucleação de minerais de ferro, acarretando, assim, a formação de produtos de corrosão (MIOT et al., 2009). Além disso, se a película compacta do produto de corrosão estiver parcialmente danificada, a corrosão continuará (ZHANG, J. et al., 2008).

2.2 CONTROLE DA CORROSÃO INDUZIDA MICROBIOLOGICAMENTE

O uso de estratégias de monitoramento, complementadas com técnicas microbiológicas de laboratório ou de campo (detecção e enumeração dos grupos bacterianos), é necessário para alcançar uma compreensão dos efeitos derivados da atividade microbiológica. É importante, também, conhecer a atuação dos biofilmes na reação de corrosão para implementar, se possível, um controle eficaz. Deve ser enfatizado que, toda esta avaliação deve ser feita para cada sistema industrial, considerando seu histórico precedente, condições operacionais, composição físico-química da água de entrada e identidade dos contaminantes microbianos (VIDELA, 2002).

Vários métodos têm sido utilizados para minimizar o acúmulo de biofilmes em superfícies de materiais, incluindo: adição de biocidas no fluido para eliminar os micro-organismos ou reduzir a taxa de crescimento microbiano no interior do biofilme; remoção mecânica de biofilmes sobre o substrato (*pigging*) e tratamentos de água para diminuir os variados tipos de organismos (aeração e desaeração) (LITTLE; LEE, 2007).

Os biocidas são compostos individuais ou mistura de compostos, que podem ser aplicados das seguintes formas: em batelada, injeções contínuas ou combinações de ambas. A compatibilidade com o equipamento, nível e frequência de dosagem, segurança, persistência, toxicidade e solubilidade influenciam a seleção e aplicação dos biocidas (LITTLE; LEE, 2007).

O objetivo do controle químico não é estabelecer e manter condições estéreis, pois, isso seria tecnicamente difícil de sustentar em uma operação industrial de larga escala com custo excessivo. O objetivo principal do controle químico ou de qualquer método de controle é manter operações gerenciáveis e aceitáveis a um custo mínimo (LITTLE; LEE, 2007).

As interações de biocidas com micro-organismos podem ser consideradas como o resultado de uma sequência de três etapas:

- a) adsorção na parede celular;
- b) permeação através da célula;
- c) danos à estrutura celular e suas funções, pela combinação do agente biocida com a membrana celular ou com o citoplasma da célula, levando à lise celular (BOTT, 2011).

Os biocidas são classificados como oxidantes e não oxidantes. Os oxidantes, normalmente, reagem com as macromoléculas essenciais para a sobrevivência, patogenicidade e estrutura básica dos micro-organismos incluindo a oxidação de proteínas, carboidratos, lipídeos e ácidos nucleicos (TELANG et al., 1998). Essas reações levam à perda da estrutura celular e das funções essenciais dessas moléculas. Proteínas, carboidratos e lipídeos na superfície dos micro-organismos são os principais alvos de acesso (MCDONNELL; RUSSELL, 1999). Os biocidas oxidantes mais comuns são: cloro, bromo, ozônio e peróxido de hidrogênio (VIDELA, 2003).

Já os biocidas não oxidantes atacam seletivamente alvos particulares dentro da célula (TELANG et al., 1998). Dentre esses biocidas destacam-se: os aldeídos, bisfenóis halogenados, isotiazolinas, compostos orgânicos sulfurados, compostos inorgânicos e os compostos quaternários de amônio. Os biocidas podem ser adicionados como soluções, emulsões em água ou líquidos orgânicos. Os biocidas não oxidantes podem envolver misturas de diferentes biocidas e outros produtos químicos, como biodispersantes e agentes ativos de superfície para ampliar o efeito antimicrobiano (BOTT, 2011).

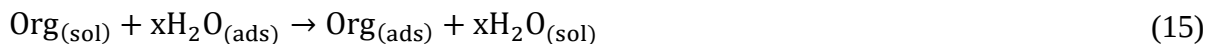
2.3 TENSOATIVOS

Os tensoativos, também chamados de surfactantes, são moléculas muito especiais no mundo da Química, pois apresentam afinidades por óleos, gorduras, líquidos ou gases, como também pela água, podendo pertencer aos dois meios simultaneamente (DALTIM, 2011). Essas moléculas apresentam duas partes, uma com característica apolar ligada a outra com característica apolar (WENNERSTRÖM; LINDMAN, 1979; DALTIM, 2011). A parte apolar, normalmente, tem origem em uma cadeia carbônica, pois os carbonos dessa cadeia, apesar de serem mais eletronegativos do que os átomos de hidrogênio, não formam polos de concentração de carga eletrostática. A parte polar, geralmente, é formada por alguns átomos que apresentam concentração de carga, com formação de um polo negativo ou positivo. Essa parte polar é responsável pela solubilidade da molécula em água, pois as cargas (negativas ou positivas) apresentam atração eletrostática pelas moléculas de água (DALTIM, 2011).

Existem cinco tipos de tensoativos classificados de acordo com a polaridade: tensoativos aniônicos, catiônicos, não iônicos, anfóteros e zwitteriônicos. Os tensoativos aniônicos apresentam carga negativa na região polar. Já os catiônicos apresentam carga positiva na região polar da molécula, pois é o cátion de um sal. Praticamente todos os tensoativos catiônicos comercialmente disponíveis no Brasil têm, em sua estrutura, o nitrogênio quaternário, obtido a partir de aminas primárias ou secundárias. Os que não apresentam cargas verdadeiras (não originados de sais dissociados), como os etoxilados, são chamados de tensoativos não iônicos. Os anfóteros se comportam como tensoativos aniônicos em meio alcalino, pois a alta concentração de hidroxilas neutraliza a carga positiva; e em meio ácido, eles se comportam como catiônicos. Os zwitteriônicos apresentam os grupos polares: aniônico e catiônico, simultaneamente na molécula (DALTIM, 2011).

Os tensoativos catiônicos apresentam características de alta adsorção em superfícies e características bactericidas. A carga positiva permite que eles adsorvam facilmente sobre os substratos carregados negativamente (DALTIM, 2011). A adsorção nas interfaces metal/solução pode alterar de forma marcante as propriedades resistentes à corrosão dos metais (KERTIT; HAMMOUTI, 1996). A eficiência das moléculas orgânicas, como bons inibidores de corrosão, depende principalmente de sua capacidade de adsorção na superfície do metal (DÖNER et al., 2011).

A adsorção de inibidores orgânicos na interface metal/solução ocorre através da substituição de moléculas de água por moléculas inibidoras orgânicas de acordo com o processo a seguir (HEGAZY et al., 2014):



Onde $\text{Org}_{(\text{sol})}$ e $\text{Org}_{(\text{ads})}$ são moléculas na solução e adsorvidas na superfície do metal respectivamente, e x é o número de moléculas de água substituídas pelas moléculas orgânicas.

A adsorção depende da composição da solução, da concentração do adsorvato, da interação do adsorvato com a superfície, das propriedades da superfície e do adsorvato e do potencial eletroquímico da superfície (adsorvente). A adsorção de moléculas orgânicas sobre as superfícies sólidas pode ser por fisissorção, quimissorção ou por combinação de ambos os processos (ZHU, Y. et al., 2017).

Na adsorção física, as moléculas inibidoras podem ser adsorvidas na superfície através da interação eletrostática entre a superfície metálica carregada e a molécula inibidora carregada. Por causa de a parte polar estar voltada à superfície do metal carregada negativamente, os tensoativos catiônicos também são usados como agentes de hidrofobização, diminuindo o contato do metal com a água (DALVIN, 2011).

A adsorção química envolve o compartilhamento ou a transferência de carga dos pares de elétrons livres dos heteroátomos ou dos elétrons π de múltiplas ligações, bem como um grupo fenil, das moléculas inibidoras para a superfície do metal (PRABHU; SHANBHAG; VENKATESHA, 2007; BEHPOUR et al., 2008; ZHU, Y. et al., 2017). Os metais de transição, a maioria dos quais tem orbitais d parcialmente preenchidos, podem facilmente aceitar elétrons e participar do processo de adsorção (PRABHU; SHANBHAG; VENKATESHA, 2007).

Segundo Zhu, Y. et al. (2017), existem três categorias de mecanismos inibidores de corrosão: inibidores anódicos, catódicos e de barreira; embora, geralmente, atuem por mais de um mecanismo. Os inibidores anódicos e catódicos diminuem a reação anódica e catódica, respectivamente, em uma superfície corrosiva. Os inibidores de barreira reduzem a taxa de corrosão criando uma barreira física ao transporte de reagentes de corrosão ou bloqueando os locais de reação na superfície. Muito comumente, o átomo de nitrogênio (elemento do grupo funcional da molécula) faz parte de um anel de hidrocarboneto; e seu par de elétrons não ligantes forma uma ligação com substratos metálicos (ZHU, Y.; FREE; YI, 2016).

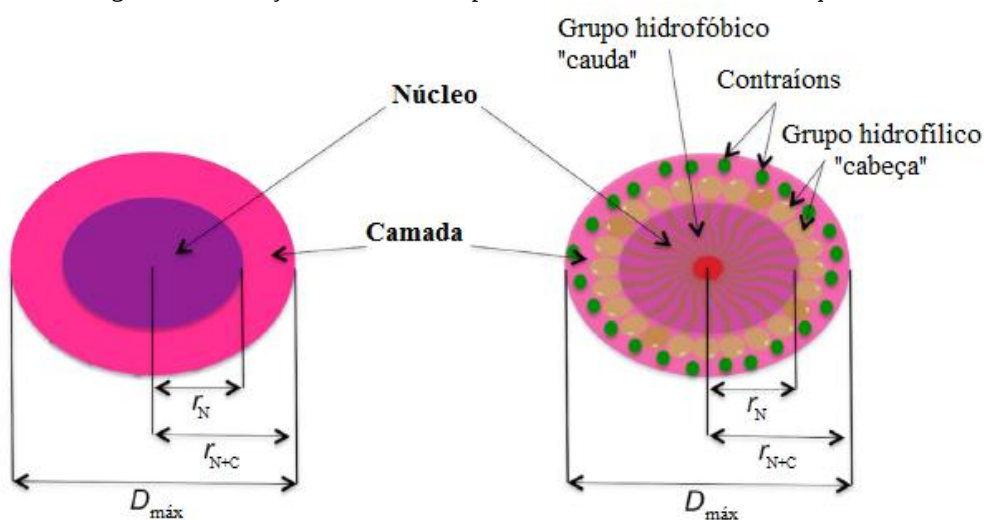
Sobre a ação bactericida dos tensoativos catiônicos, teorias sugerem que as membranas proteicas dos micro-organismos apresentam superfícies carregadas

negativamente; e a forte adsorção dos tensoativos catiônicos impermeabiliza sua superfície, dificultando o trânsito de nutrientes do meio aquoso para o interior da célula. O composto mais utilizado para esse fim é o cloreto de alquil-dimetil-benzil amônio, chamado de cloreto de benzalcônio (DALTIM, 2011).

Para cada tipo de tensoativo existe uma concentração na qual todas as superfícies já estão ocupadas (como por exemplo: superfície água-ar, água-sólido), e a quantidade de surfactante excedente atinge uma concentração mínima necessária para o início da formação de micelas. Essa concentração é uma característica físico-química do surfactante utilizado e é denominada de concentração micelar crítica (CMC). Essas estruturas são conhecidas como micelas e podem adotar formas bastante diferenciadas, dependendo da estrutura molecular e da concentração em que o surfactante esteja na solução (DALTIM, 2011). A CMC diminui com o aumento da cadeia carbônica dos tensoativos catiônicos (TEHRANI-BAGHA et al., 2007; DALTIM, 2011).

A estrutura micelar é formada por caudas hidrofóbicas de unidades monoméricas, montadas num conjunto, com as cabeças polares salientes para fora em uma geometria praticamente esférica. Interações hidrofóbicas entre as caudas não polares são as principais forças motrizes de agregação. A Figura 6 mostra a formação de micela, em um sistema aquoso, exibindo o tamanho do núcleo-camada influenciado pelo comprimento da cauda hidrofóbica. Sendo r_N , o tamanho do núcleo; r_{C+N} , o tamanho do núcleo mais a camada e $D_{máx}$, o tamanho total da estrutura micelar (BHADANI et al., 2016).

Figura 6 - Formação de micela do tipo núcleo-camada em sistema aquoso



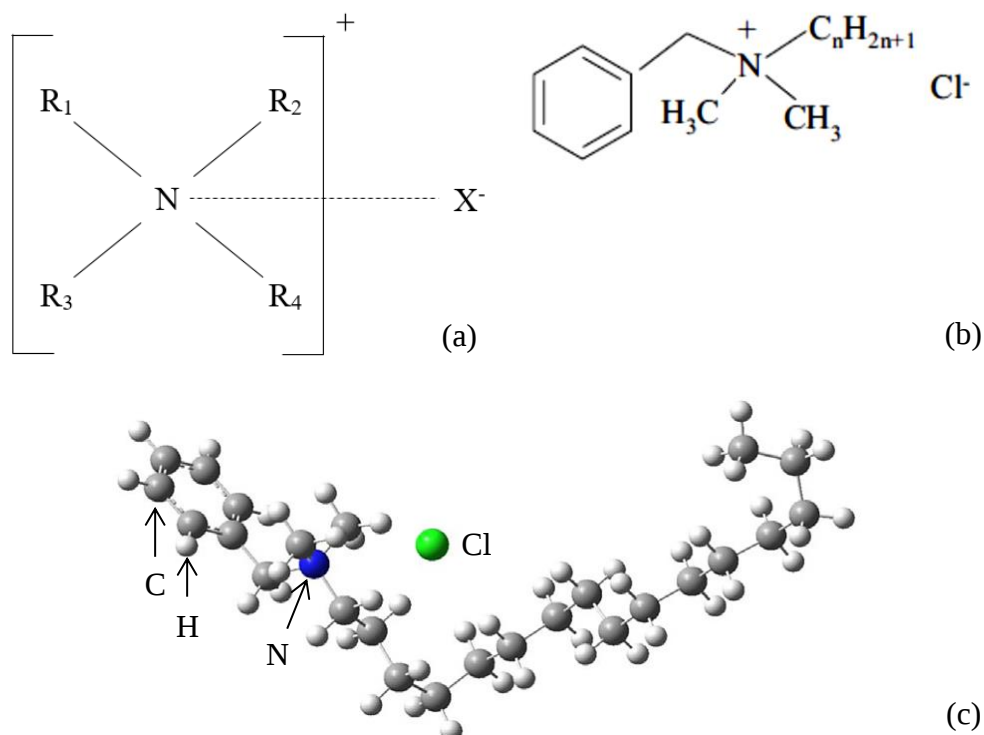
Fonte: adaptado de Bhadani et al. (2016).

Várias propriedades da solução; tais como tensão superficial, viscosidade, condutividade, pressão osmótica, solubilidade de gases; são afetadas pela concentração micelar crítica (WENNERSTRÖM; LINDMAN, 1979). Por exemplo, a partir da CMC, a adição de maior quantidade de tensoativo não interferirá mais na tensão superficial, ou seja, na CMC, a tensão superficial não se reduzirá mais, atingindo um valor mínimo (DALVIN, 2011).

2.4 COMPOSTOS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO

Os compostos quaternários de amônio (quats) são detergentes catiônicos (surfactantes ou agentes tensoativos). Eles reduzem a tensão superficial e formam micelas, permitindo a dispersão no líquido. A estrutura molecular padrão do quats é representada na Figura 7(a). A porção catiônica consiste no nitrogênio central com quatro grupos anexados (R_1 , R_2 , R_3 e R_4), nos quais podem incluir a ramificação da cadeia carbônica e a presença de grupos aromáticos ocorrendo em uma variedade de estruturas (Figura 7b). A parte carregada negativamente (X^-) é usualmente cloro ou bromo e está ligada ao nitrogênio para formar o sal de quats (GERBA, 2015). Na Figura 7(b, c) é apresentada a estrutura molecular do cloreto de benzalcônio com sua geometria molecular otimizada; sendo este o principal composto quaternário de amônio utilizado no presente trabalho.

Figura 7 - Estrutura molecular (a) padrão do quats, (b) do cloreto de benzalcônio e (c) geometria molecular otimizada correspondente



Fonte: (a) Gerba (2015), (b) Blazheyevskiy; Kovalska (2017) e (c) Zhu, Y.; Free; Yi (2015).

O cloreto de benzalcônio é produzido pela reação da benzilamina com uma mistura de vários halogenetos de cadeia longa. Esses halogenetos são eles próprios feitos por substituição nucleofílica no álcool de cadeia longa, preparado por redução de ácidos graxos. Esses ácidos são preparados por hidrólise de triglicerídeos de gordura animal ou óleo vegetal (TAMBORINI et al., 2016).

A variedade de estruturas pode afetar a atividade antimicrobiana do quats em termos de dosagem e ação contra diferentes grupos de micro-organismos. O comprimento dos grupos R também pode afetar muito sua atividade antimicrobiana. O comprimento dos grupos metil de C12 a C16 geralmente mostra maior atividade antimicrobiana (GERBA, 2015). O C16 do cloreto de benzalcônio possui um grupo funcional aromático à base de N que é hidrofílico e uma cauda de hidrocarboneto hidrofóbico com 16 seções lineares de CH₂ e CH₃ (ZHU, Y. et al., 2017).

Os três compostos quaternários de amônio, mais frequentemente detectados em ambientes naturais, são compostos de dialquil-dimetil amônio (com comprimentos da cadeia alquil de C8 a C18), compostos de alquil-trimetil amônio (C12-C18) e compostos de alquil-dimetil benzil amônio (C12-C18) (ZHANG, C. et al., 2015). Na Tabela 1 são apresentados

alguns compostos quaternários de amônio com seus respectivos comprimento da cadeia, massa e estrutura molecular.

Tabela 1 - Compostos quaternário de amônio, comprimento da cadeia, massa e estrutura molecular

Compostos Quaternário de Amônio	Comprimento da Cadeia	Massa Molecular	Estrutura Molecular
Compostos dialquil-dimetil amônio			
Cloreto de didecil-dimetil amônio	C10	362	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$
Cloreto de didocil-dimetil amônio	C12	418	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$
Compostos alquil-trimetil amônio			
Cloreto de dodecil-trimetil amônio	C12	264	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$
Cloreto de tetradecil-trimetil amônio	C14	292	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$
Compostos alquil-dimetil benzil amônio			
Cloreto de dodecil-dimetil benzil amônio	C12	339	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
Cloreto de tetradecil-dimetil benzil amônio	C14	368	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
Cloreto de hexadecil-dimetil benzil amônio	C16	396	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

Fonte: Zhang, C. et al. (2015).

Os quats são agentes ativos, que interagem com a membrana citoplasmática das bactérias e a membrana plasmática das leveduras. A atividade hidrofóbica dos quats também os torna eficazes contra vírus contendo lipídeos. Eles também interagem com alvos intracelulares e se ligam ao DNA (ZINCHENKO et al., 2004). Segundo Little e Lee (2007), os biocidas quats atuam sobre as células microbianas como detergentes, dissolvendo lipídeos e assim causando a perda do conteúdo celular.

A atividade antimicrobiana do quats é uma função do comprimento da cadeia N-alkil, a qual confere lipofilicidade¹. A atividade ótima contra as bactérias gram-positivas e levedura é conseguida com comprimentos de cadeia alquil 12-14; ao passo que, contra as bactérias

¹ Refere-se à habilidade de um composto químico se dissolver em gorduras, óleos vegetais, lipídeos em geral.

gram-negativas, a atividade ótima é conseguida com comprimentos de cadeia alquil 14-16. Os compostos com comprimentos de cadeia N-alkil < 4 e > 18 são praticamente inativos (GILBERT; MOORE, 2005).

O efeito antimicrobiano envolve uma associação entre o nitrogênio quaternário carregado positivamente dos compostos quaternários de amônio e os grupos com carga negativa dos fosfolipídeos ácidos em membranas bacterianas. Uma vez que isso ocorre, a cauda hidrofóbica do quats integra no núcleo hidrofóbico da membrana bacteriana. Em concentrações elevadas, os quats solubilizam os componentes da membrana de células hidrofóbicas através da formação de agregados micelares (GILBERT; MOORE, 2005). A atividade antimicrobiana pode envolver também o rompimento e a desnaturação de proteínas e enzimas (FREDELL, 1994). Porém, sua atividade antimicrobiana abrange, essencialmente, a interação com as membranas celulares, ruptura da integridade da membrana e escape de conteúdo celular (GILBERT; MOORE, 2005; IOANNOU; HANLO; DENYER, 2007).

Salton (1968) propôs a seguinte sequência de eventos com micro-organismos expostos a agentes catiônicos: (i) adsorção e permeação do agente na parede celular; (ii) reação com a membrana citoplasmática (lipídeo ou proteína) seguida de desorganização da membrana; (iii) vazamento de material intracelular de massa molecular baixa; (iv) degradação de proteínas e ácidos nucleicos; e (v) lise da parede causada por enzimas autolíticas. Logo, há uma perda da organização estrutural e integridade da membrana citoplasmática das bactérias, juntamente com outros efeitos prejudiciais à célula bacteriana.

Para os testes de sensibilidade, os micro-organismos são expostos ao quats numa suspensão ou nutriente ágar; e o crescimento é determinado após a incubação durante um período pré-especificado obtendo-se, ao final, a concentração mínima inibitória (CMI). As principais vantagens desse método são: a facilidade de executar e testar muitas cepas e quats simultaneamente; assim, as comparações de igual para igual são simples (BUFFET-BATAILLON et al., 2012). A suscetibilidade ao quats pode basear-se na capacidade dos compostos quaternários de amônio de matar os micro-organismos ou inibir o crescimento microbiano (JOHNSTON; SIMONS; LAMBERT, 2000).

Além disso, não existe um método normalizado para a determinação de CMI. Assim, vários métodos e resultados têm sido relatados na literatura com base em testes de laboratório (POOLE, 2002). Segundo Videla (2003), o quats é efetivo contra bactérias e algas; e sua concentração usual empregada em sistemas de águas industriais está entre 8ppm e 35ppm. Na

Tabela 2 são apresentadas algumas concentrações mínimas inibitórias de diferentes compostos quaternários de amônio.

Tabela 2 - Concentrações mínimas inibitórias de diferentes compostos quaternário de amônio

Quats	Bactéria	CMI (mg/L)
Cloreto de benzalcônio	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	25,4
10% p/v de cloreto de benzalcônio, mistura monoquaternária de cloretos de alquil-dimetil-benzil amônio	<i>Bacillus stearothermophilus</i>	156
	<i>Escherichia coli</i>	59
	<i>Enterobacter cloacae</i>	78
	<i>Serratia marcescens</i>	59
	<i>Staphylococcus aureus</i>	59
	<i>S. aureus</i>	5
Cloreto de didecil-dimetil-amônio	<i>E. coli</i>	5
	<i>P. aeruginosa</i>	500
	<i>S. aureus</i>	0,4
Cloreto de alquil-dimetil-benzil amônio	<i>S. aureus</i>	0,7
Bardac (comercial de cadeia dupla dimetil amônio)	<i>Pseudomonas sp.</i>	15,6
	<i>Aeromonas hydrophila</i>	15,6
	<i>Enterococcus saccharolyticus</i>	31,2
	<i>Citrobacter sp.</i>	7,8
	<i>Sphingobacterium multivorum</i>	3,9

Fonte: Joynson, Forbes e Lambert (2002); Penna, T., Mazzola e Silva Martins (2001); Walsh et al. (2003); Ioannou, Hanlo e Denyer (2007); Lambert e Pearson (2000); McBain et al. (2004).

Assim, os compostos quaternários de amônio formam uma classe de compostos catiônicos, utilizados como biocidas e inibidores de corrosão. Eles podem conter uma variedade de aditivos, aprimorando a característica biocida, incluindo óxido de bis-tri-butil-estanho (TBT), hidróxido de potássio, álcool ou água. O TBT é um biocida eficaz para o controle de bactérias e fungos. Já o álcool e a água são utilizados como diluentes. Além disso, o álcool tem propriedade biocida e boa capacidade de permeação. Como inibidores de corrosão, os quats formam uma camada protetora sobre as partes internas do sistema reduzindo, assim, a exposição a agentes oxidantes (LITTLE; LEE, 2007).

Hegazy et al. (2014) estudaram a adsorção de compostos quaternários de amônio na superfície da tubulação de aço e estabeleceram ser uma combinação dos processos de fisissorção e quimissorção, pois, os valores de energia livre de adsorção variaram entre -20 a $-40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. O alto valor da constante de equilíbrio de adsorção indicou que os inibidores sintetizados possuíam forte capacidade de adsorção na superfície do aço, e o processo de adsorção obedecia à isoterma de Langmuir.

Hegazy et al. (2014) verificaram, ainda, que dentre os sais di-quaternários de amônio sintetizados, o melhor adsorvente era aquele que continha o anel benzeno. A justificativa foi atribuída ao anel benzeno (mais ativador) existente no inibidor, que pode formar ligações coordenadas com o gasoduto através da presença de três duplas ligações e pares de elétrons; além da hidrofobicidade e planaridade do anel benzeno sobre a superfície do aço.

Os estudos de Guo, Zhu e Zhang (2015) mostraram que a eficiência de inibição da corrosão do cloreto de benzalcônio sobre o aço carbono, em meio H_2SO_4 , foi satisfatória. O valor negativo da energia livre de Gibbs (ΔG_{ads}) indicou um processo espontâneo, e os autores concluíram que o processo de adsorção foi o resultado da ação combinada da adsorção química e física e obedecia à isoterma de Langmuir.

Como película protetora, os inibidores quats têm sido testados para controlar ou mesmo impedir a biocorrosão inibindo a formação de biofilme (ENZIEN et al., 1996). Algumas das vantagens dessa abordagem são: baixo custo operacional devido à menor concentração dos produtos químicos utilizados, dosagens menos frequentes e medidas de controle ambiental e uma ação simultânea sobre a inibição da corrosão e a aderência às bactérias (VIDELA et al., 2000).

As principais aplicações são em sistemas fechados, tais como tubulações e separadores gás-líquido. Os quats não são muito usados na produção de petróleo bruto, pois, podem afetar a permeabilidade dos campos de produção. Os compostos são incompatíveis com agentes oxidantes fortes tais como: cloro, peróxidos, cromatos e permanganatos. A maioria dos quaternários de amônio é biodegradável e não necessita de desativação química após a sua utilização (VIDELA, 2002).

2.5 QUITOSANA

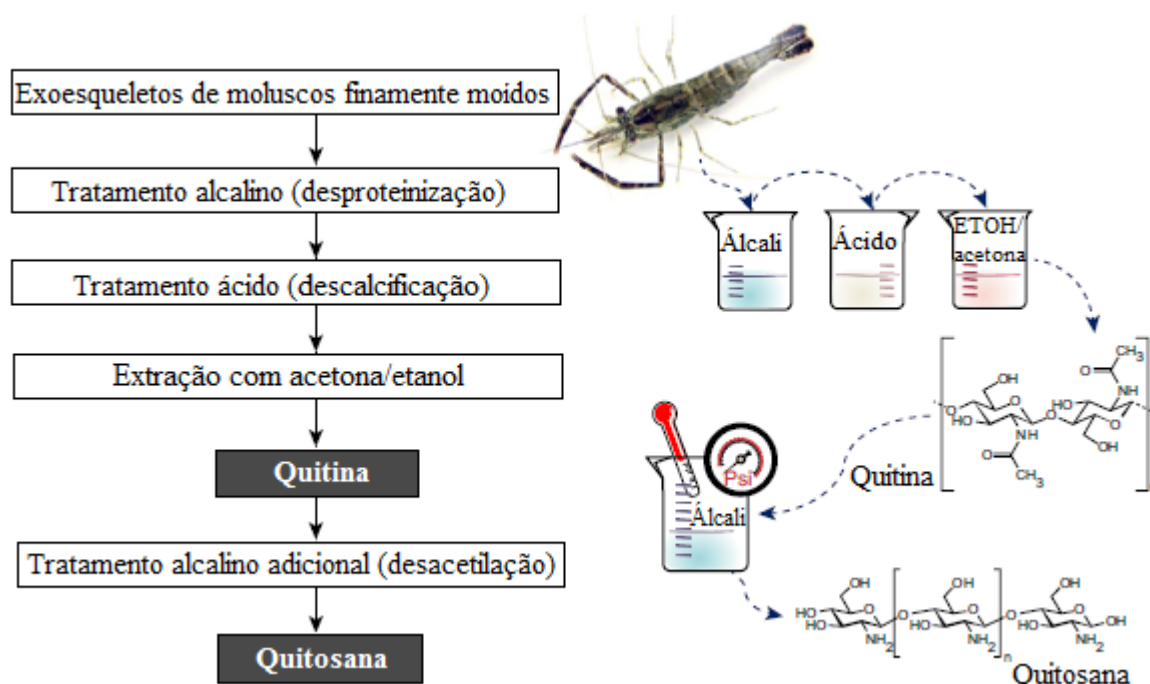
Entre as novas famílias de macromoléculas biológicas têm-se a quitina e, seu principal derivado, a quitosana. A quitosana é um polímero importante com uma vasta gama de aplicações. É um polímero natural abundante, obtido pela desacetilação da quitina, a qual é estruturalmente formada por unidades do monômero N-acetil-D-glucosamina (ARANAZ et al., 2009). A aplicabilidade da quitosana envolve várias áreas como: biomedicina, alimentos, biotecnologia, agricultura, cosméticos (ARANAZ et al., 2009).

A quitina é isolada, principalmente, a partir de resíduos de crustáceos (ALISHAHI; AİDER, 2012) e está firmemente ligada a complexos como proteínas e sais minerais. Em

escala industrial, um tratamento com ácido para remoção do mineral CaCO_3 (descalcificação), seguido de um tratamento alcalino para remoção do material proteico, ou na ordem inversa, são utilizados para obter a quitina. Carotenóides e pigmentos são removidos por extração com etanol ou acetona.

A quitina é então submetida a reações de desacetilação para remoção dos grupos acetil ($-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$) das unidades repetidas de N-acetil-glucosamina para gerar a quitosana (VAN DEN BROEK et al., 2015; BUMGARDNER et al., 2017). Os métodos de desacetilação incluem os processos: enzimático, irradiação de micro-ondas e, mais comumente, tratamento alcalino (por exemplo, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio) a temperaturas e pressões elevadas (BUMGARDNER et al., 2017). Uma representação esquemática do processo, na qual resume a preparação da quitina e da quitosana a partir da matéria-prima, é mostrada na Figura 8.

Figura 8 - Esquema do processo geral de obtenção da quitosana a partir de conchas de marisco



Fonte: adaptado de Bumgardner et al. (2017).

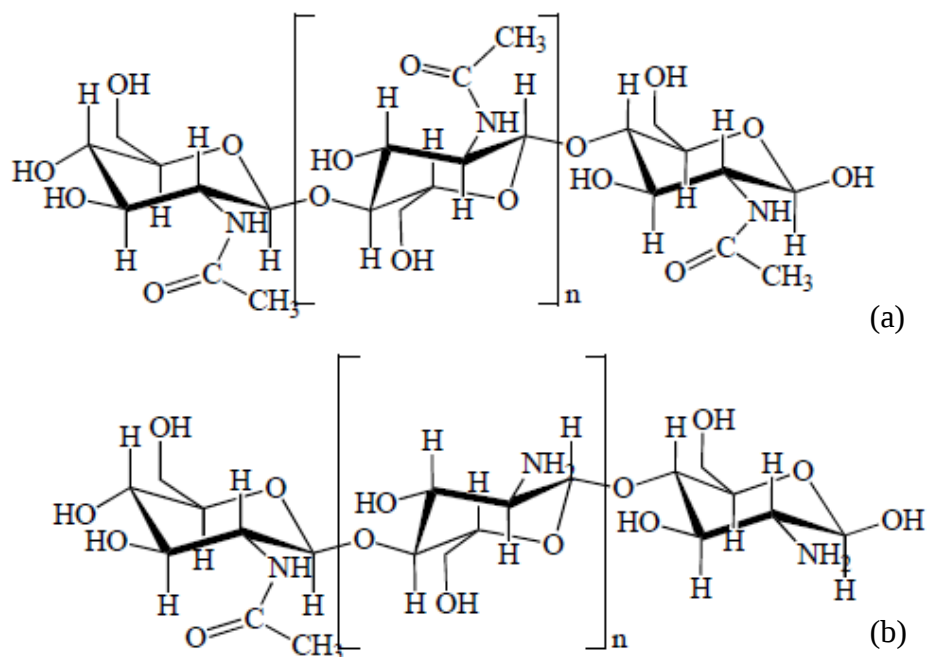
A quitina e a quitosana são descritas como uma família de polissacarídeos lineares que consistem de quantidades variáveis de $\beta(1\rightarrow4)$ associadas a unidades de N-acetil-2-amino-2-deoxi-D-glucose (**A**) e unidades de 2-amino-2-deoxi-D-glucose (**D**). As amostras de quitina têm baixa quantidade de unidades **D** e, conseqüentemente, o polímero é insolúvel em meio aquoso ácido. Por outro lado, a quantidade de componentes **D** em amostras de quitosana é alta

o suficiente para permitir que o polímero se dissolva no meio aquoso ácido. É considerado que, a quitosana é o polímero com pelo menos 60% de componentes **D** (ARANAZ et al., 2009).

A quitina (Figura 9a) é o segundo polímero natural mais abundante na natureza depois da celulose, ao lado da lignina (KASAAI, 2009; KARDAS et al., 2012; YEUL; RAYALU, 2013) e encontra-se na estrutura de um grande número de invertebrados (exoesqueleto de crustáceos, cutículas de insetos) (MOLLER et al., 2004; ARANAZ et al., 2009; ALISHAHI; AIDER, 2012) e nas paredes celulares de fungos (ARANAZ et al., 2009). Por outro lado, a quitosana só ocorre naturalmente em alguns fungos (*Mucoraceae*) (ARANAZ et al., 2009).

A quitosana pode também ser preparada por clivagem de grupos N-acetil de unidades **A** da quitina. Essa reação, raramente, é conduzida até a conclusão completa; daí a cadeia polimérica da quitosana é geralmente descrita como uma estrutura copolimérica composta de D-glucosamina (unidades **D**), juntamente com unidades N-acetil (Figura 9b) (ARANAZ et al., 2009).

Figura 9 - Estrutura química de quitina acetilada (a) e quitosana (b)



Fonte: Aranaz et al. (2009).

A estrutura da quitosana é definida pelo conteúdo global ou grandes quantidades de D-hexosamina, bem como a sua distribuição ao longo da cadeia polimérica. A fração molar de grupos **A** na quitosana é expressa como grau de N-acetilação (GA) ou fração de acetilação (F_a). A fração molar de unidades **D**, grau de desacetilação (GD), é também frequentemente

utilizada (ARANAZ et al., 2009). Os termos GA e GD estão relacionados e somam até 100% (KASAAI, 2009).

Segundo Dimzon e Knepper (2015), a quitosana é um produto de álcali ou da desacetilação enzimática da quitina. O grau de desacetilação descreve a extensão da transformação de N-acetil-D-glucosamina em D-glucosamina. É geralmente expresso como um percentual molar de D-glucosamina em relação ao total de D-glucosamina e N-acetil-D-glucosamina (DIMZON; KNEPPER, 2015). Quando %GD atinge 60%, a quitosana é formada, conforme Aiba (1992). O grau de desacetilação é uma característica estrutural chave para quitosana em que propriedades como: solubilidade, biodegradabilidade, agregação dependem (KASAAI, 2009).

Em contraste com a quitina, a presença de grupos amino livres ao longo da cadeia de quitosana permite que, essa macromolécula se dissolva em solventes ácidos diluídos, devido à protonação destes grupos, tornando o correspondente sal de quitosana em solução (ARANAZ et al., 2009). Essa solubilidade da quitosana em ácidos diluídos/soluções aquosas permite a fácil produção em filmes de fibras, géis, esponjas; e os grupos laterais amino e hidroxila fornecem numerosos sítios e mecanismos para modificação química (BUMGARDNER et al., 2017). A quitosana pode facilmente formar sais quaternário de nitrogênio a baixos valores de pH. Assim, ácidos orgânicos como os ácidos acético, fórmico e lático podem dissolver a quitosana. E os seguintes sais são solúveis em água: formiato, acetato, lactato, malato, citrato, glioxilato, piruvato, glicolato e ascorbato (PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009).

O grupo amina do monômero D-glucosamina ganha uma carga positiva na presença de prótons em excesso (SANNAN; KURITA; IWAKURA, 1976). Ou seja, a quitosana em meio ácido torna-se um polieletrólito devido à protonação dos grupos $-\text{NH}_2$ presentes nas unidades D-glucosamina (RINAUDO; PAVLOV; DESBRIÈRES, 1999; ARANAZ et al., 2009). Quando a quitosana é dispersa em solução de ácido acético em diferentes concentrações, os seguintes equilíbrios devem ser considerados:



Onde α' é o grau de dissociação do ácido acético, α é o grau de protonação da quitosana; C_A e C_p , respectivamente, são as concentrações do ácido e do polímero.

O ácido fraco é caracterizado pela sua constante de dissociação:

$$K = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = [H_3O^+] \left(\frac{\alpha'}{1 - \alpha'} \right) \quad (18)$$

O grau de dissociação α' é controlado diretamente pela concentração de H_3O^+ na presença de quitosana e torna-se α'' .

Se a concentração total de ácido (C_A) é conhecida:

$$C_A = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH] \quad (19)$$

O grau de dissociação α'' é controlado pela protonação da quitosana, a qual controla $[H_3O^+]$ com base na sua constante de protonação.

A partir de medições de pH, determina-se a concentração efetiva em $[H_3O^+]$, permitindo calcular α'' da Equação 18 (α'' é um valor de α' em presença da quitosana):

$$\alpha'' = \frac{K}{(K + [H_3O^+])} \quad (20)$$

O grau de protonação da quitosana é α ; como a eletroneutralidade impõe.

$$C_A \alpha'' = C_p \alpha + [H_3O^+] \quad (21)$$

Isolando α tem-se:

$$\alpha = \frac{(\alpha'' C_A - [H_3O^+])}{C_p} \quad (22)$$

E a constante aparente de dissociação de $Chit-NH_3^+$ é:

$$K_a = K[(1 - \alpha'')/\alpha''] \times [(1 - \alpha)/\alpha] = [H_3O^+] (1 - \alpha)/\alpha \quad (23)$$

$$pK_a = -\text{Log}K_a \quad (24)$$

E a constante de dissolução K_a do grupo amina é obtida do equilíbrio:



$$K_a = [NH_2][H_3O^+]/[NH_3^+] \quad (26)$$

Os valores de α e pH permitem determinar o $pK_a(\alpha)$. No trabalho de Rinaudo; Pavlov e Desbrières (1999), a protonação da quitosana foi investigada em solução aquosa de ácido acético com diferentes concentrações de ácido e polímero. O grau de protonação foi determinado e sua variação com a concentração de quitosana estabelecida. Para uma determinada concentração de ácido, o grau de protonação depende do pK do ácido usado para solubilizar a quitosana.

A interação da quitosana em solução aquosa é uma interação entre as forças eletrostáticas e hidrofóbicas ditadas pelo número relativo de D-glucosamina e os monômeros de N-acetil-D-glucosamina presentes. Isso sugere que as propriedades da quitosana em meio

aquoso estão relacionadas com o grau de acetilação. Entre essas propriedades têm-se as seguintes: índice de refração, raio de rotação (SCHATZ et al., 2003); viscosidade intrínseca, capacidade de formar agregados (NOVOA-CARBALLAL; RIGUERA; FERNANDEZ-MEGIA, 2013) e capacidade de interagir com óleo (DIMZON; EBERT; KNEPPER, 2013).

A determinação precisa do grau de desacetilação, portanto, é significativa na caracterização da quitosana, pois esse polímero está sendo desenvolvido para algumas aplicações específicas e inovadoras que vão desde nanopartículas para hidrogéis, alimentação e agricultura a suplementos antiobesidade (KASAAI, 2009). Com vastas propriedades bioquímicas, a quitosana tem sido usada como agente cicatrizante de feridas, e seus principais efeitos são: a ativação de fibroblastos, produção de citocinas, migração de células e estimulação da síntese de colágeno (KUMIRSKA et al., 2011; FAN et al., 2015). Segundo Rinaudo (2006), a quitosana é o único polímero catiônico pseudonatural com característica floculante (para recuperação de proteína) e despoluente.

Trabalhos existentes na literatura demonstram as propriedades antimicrobianas inerentes ao polímero de carboidrato natural contra uma vasta gama de micro-organismos, tais como: fungos filamentosos, leveduras e bactérias (MOLLER et al., 2004). A quitosana também apresenta propriedades interessantes, como uma excelente capacidade de formação de película e propriedades de barreira ao aroma e gás em condições secas, o que a torna um material adequado para a concepção de revestimentos de alimentos e estruturas de embalagem (CANER, 2005). Essas propriedades fazem a quitosana uma ótima candidata a projetar novas tecnologias de embalagens antimicrobianas para melhorar a qualidade, segurança e prolongar a vida de alimentos perecíveis nas prateleiras (NO, H.K. et al., 2007).

Segundo Mellegard et al. (2011), Chen, J.; Zhao (2012) e Younes et al. (2014), a atividade antimicrobiana da quitosana, em diferentes condições, apresentam resultados conflitantes. Os estudos revelaram que, o efeito antimicrobiano é dependente de vários fatores: massa molecular, grau de acetilação, grau médio de polimerização, solvente, pH e dos micro-organismos envolvidos. Trabalhos de No, H.K. et al. (2002) mostraram que, a quitosana tem um efeito bactericida mais forte em bactérias Gram-positivas do que em Gram-negativas. Em outros trabalhos, as bactérias Gram-negativas foram mais sensíveis (DEVLIEGHIERE; VERMEULEN; DEBEVERE, 2004). Entretanto, conforme Zheng e Zhu (2003), muitos estudos envolvem poucas amostras diferentes de quitosana, sem considerar as características precisas dela, geralmente, preparadas em condições heterogêneas.

No, H.K. et al. (2002) examinaram a atividade antibacteriana de seis quitosanas com massas moleculares (MM) muito diferentes (kDa²): 1671, 1106, 746, 470, 224, e 28 e seis oligômeros de quitosana (kDa): 22, 10, 7, 4, 2, e 1 contra quatro bactérias Gram-negativas: *Escherichia coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Salmonella typhimurium* e *Vibrio parahaemolyticus* e sete bactérias Gram-positivas: *Listeria monocytogenes*, *Bacillus megaterium*, *B. cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Lactobacillus plantarum*, *L. brevis* e *L. bulgaricus*. As quitosanas apresentaram maiores atividades antibacterianas do que os oligômeros de quitosana e inibiram o crescimento da maioria das bactérias testadas, embora os efeitos inibitórios diferissem em relação à massa molecular da quitosana e ao tipo de bactéria.

A modificação física ou química da quitosana pode conduzir a novos produtos com propriedades significativamente funcionais. A quaternização é um meio eficiente de conferir novas propriedades funcionais a polissacarídeos (GERESH; DAWADI; ARAD, 2000). E tem sido amplamente aplicada a uma variedade destes, tais como, amido (KIM, H.; KIM, B.; RHEE, 2010), pectina, alginato, celulose e quitosana (FAN et al., 2015). Tripathi; Mehrotra; Dutta (2010) têm relatado que, a capacidade antibacteriana de polissacarídeos naturais é melhorada através da quaternização (TRIPATHI; MEHROTRA; DUTTA, 2010).

Song; Zhong; Lin (2016) estudaram a utilização do sal quaternário de amônio de quitosana como base de resina para prótese dentária. O sal quaternário de amônio de quitosana apresentou propriedades antioxidante e antibacteriana e solubilidade apreciável em água. Quando adicionado ao material de prótese tradicional para formar uma base de resina, o sal quaternário de amônio de quitosana pôde promover uma boa saúde bucal, melhorando o ambiente oral.

Bof et al. (2015) analisaram a influência da massa molecular da quitosana na estrutura e nas propriedades funcionais do filme de quitosana, tais como: comportamento reológico, propriedades físico-químicas e mecânicas. As soluções filmogênicas formuladas com quitosana de baixa massa molecular exibiram um comportamento newtoniano, enquanto as demais permaneceram pseudoplásticas. Quanto menor a massa molecular da quitosana, mais homogênea era a estrutura filmogênica; e quanto maior a massa molecular, mais compacta era a estrutura. Filmes formulados com quitosana de alta massa molecular eram frágeis e rígidos

² Unidade de Massa Atômica ou Dalton (Da): unidade de medida de massa utilizada para expressar a massa de partículas atômicas; 1 Dalton [Da] = 1,66×10⁻²⁴ g; 1kDa = 1000 Da.

por apresentarem alto valor de módulo elástico e resistência à tração e baixos alongamentos na ruptura; já os derivados de média e baixa massa molecular apresentaram-se extremamente deformáveis e flexíveis.

A maioria dos compostos orgânicos envolvidos na inibição da corrosão contém oxigênio, nitrogênio ou grupos de enxofre, que adsorvidos na superfície metálica, bloqueiam os sítios ativos da corrosão. A quitosana é naturalmente rica em grupos hidroxila e amino, que têm forte potencial como inibidores de corrosão (AHMED; FARGHALI; FEKRY, 2012; LUCKACHAN; MITTAL, 2015), mas, pouco tem sido relatado sobre a inibição da corrosão utilizando a quitosana (LUCKACHAN; MITTAL, 2015). Ela pode aderir às superfícies negativamente carregadas adsorvendo, de forma espontânea, nas superfícies ou nos óxidos metálicos e formar complexos com íons metálicos e géis com poliânions (AHMED; FARGHALI; FEKRY, 2012).

Zheludkevich et al. (2011) estudaram um tipo de revestimento auto-cura de proteção à corrosão aplicado à liga de alumínio 2024, a qual é, amplamente, utilizada na indústria aeronáutica. O revestimento foi constituído por película de barreira híbrida formada por um complexo de íons cério com os grupos funcionais da quitosana. Como resultado, o metal sem revestimento apresentou corrosão com pites bem definidos após um dia de experimento. Em contraste, a amostra revestida com quitosana pura não apresentou corrosão e apenas um ligeiro escurecimento foi observado. E o metal revestido com o polímero dopado com inibidor não apresentou corrosão visível, apenas pontos levemente amarelados devido à formação de compostos de óxidos e hidróxidos de cério.

Umoren et al. (2013) investigaram a eficiência da quitosana como inibidor da corrosão para o aço carbono em HCl 0,1M através de medidas: gravimétrica, polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e análises de microscopia eletrônica de varredura e UV visível. O polímero foi capaz de inibir a corrosão, mesmo a uma concentração muito baixa. As curvas de polarização sugeriram que a quitosana funcionava como um inibidor misto, afetando ambas as reações parciais catódicas e anódicas; e os resultados de impedância indicaram que a quitosana foi adsorvida na interface metal/solução.

Luckachan e Mittal (2015) produziram revestimento anticorrosivo de quitosana através da adição de quitosana e polivinil butiral (PVB) camada por camada no substrato de aço carbono. Intercalando a quitosana entre duas camadas de PVB hidrofóbico, intensificou a sua força de ligação e permitiu aos grupos amino e hidroxila da quitosana de formar quelantes com íons de ferro. Isso levou à formação de uma camada passiva de óxido de ferro e

quitosana estabilizada sobre a superfície metálica. Os resultados obtidos a partir da espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de Tafel mostraram proteção significativa à corrosão através desse revestimento.

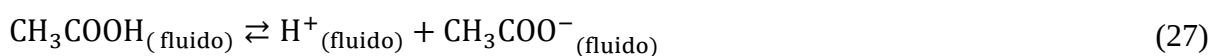
Sangeetha, Meenakshi e Sundaram (2015) sintetizaram o biopolímero N-(2-hidroxi-3-trimetil amônio) propil cloreto de quitosana e estudaram a influência desse biopolímero como um novo inibidor de corrosão de aço carbono, em HCl 1M, utilizando experimentos gravimétricos e eletroquímicos. A eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração. Estudos de polarização revelaram que, o biopolímero atua tanto como inibidor anódico como catódico. A inibição do aço na presença desse composto foi atribuída à formação de película e à adesão de complexos na superfície do metal por meio de adsorção molecular.

2.6 ÁCIDO ACÉTICO

De acordo com a maioria dos estudos mecanicistas, o ácido acético (CH_3COOH) aumenta a taxa de corrosão do aço acelerando a taxa da reação de evolução do hidrogênio catódico. No entanto, o mecanismo exato permanece controverso. Em um mecanismo chamado “efeito tampão”, o CH_3COOH se dissocia e fornece uma fonte adicional de íons de hidrogênio livres próxima à superfície do aço, e a única reação catódica continua sendo a redução dos íons de hidrogênio. A possibilidade alternativa é que a molécula de CH_3COOH , não dissociada adsorvida, seja reduzida na superfície (além de qualquer redução dos íons de hidrogênio livres); esse mecanismo é chamado de “redução direta” (TRAN et al., 2014).

Efeito tampão

Nesse cenário, o papel do ácido acético é atuar como um “tampão” e fornecer mais íons de hidrogênio, quando eles são consumidos pela reação de corrosão na superfície. Este mecanismo é denominado “efeito tampão”. Nesse efeito, o ácido acético se dissocia para fornecer íons hidrogênio e íons acetato (Equação 27). O íon hidrogênio se difunde da camada fluida para a superfície do metal e adsorve (Equação 28), onde é reduzido para formar um átomo de hidrogênio (Equação 29), assim, como acontece com ácidos fortes.



George e Nesic (2007) sugeriram a validade do mecanismo de efeito tampão em pH 4. De acordo com o estudo, somente a corrente limitante catódica é significativamente acelerada na presença de ácido acético, enquanto a reação anódica é levemente retardada. Eles argumentaram que, se a molécula CH_3COOH fosse diretamente reduzida na superfície, a densidade de corrente de corrosão aumentaria proporcionalmente com o aumento das concentrações de CH_3COOH , o que não foi observado em seus dados experimentais. Assim, os autores sugeriram que, o papel do ácido acético era ser um “reservatório”, fornecendo íons de hidrogênio conforme necessário para alimentar a reação catódica. Entretanto, os mesmos autores propuseram um mecanismo diferente: “redução direta” de CH_3COOH .

Redução direta

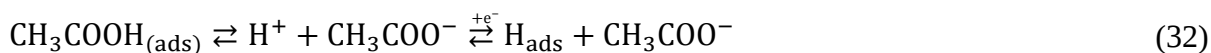
Na chamada “redução direta” do CH_3COOH , presume-se que as reações (Equações 27, 28 e 29) subjacentes ao mecanismo de efeito tampão ainda sejam válidas. Além disso, de acordo com este mecanismo, o CH_3COOH também é adsorvido na superfície do metal (Equação 30) e reduzido “diretamente” de acordo com a Equação 31.



É importante distinguir esses dois mecanismos principais na corrosão do aço-carbono por ácido acético, pois, o comportamento e a previsão da taxa de corrosão dependem fortemente da via adotada. Se a redução direta de CH_3COOH ocorre na superfície do aço, a taxa de corrosão aumentaria, consistentemente, com o aumento da concentração de ácido acético, independentemente, da etapa de controle da taxa (de transferência de carga ou massa) (TRAN et al., 2014).

No entanto, se a única reação catódica que acontece na superfície do metal é a redução dos íons de hidrogênio, como proposto pelo efeito tampão, a taxa de corrosão vai parar de aumentar para além de certa concentração de ácido acético. Isso acontece quando o controle da taxa de reação catódica se desloca da transferência de massa (que responde à concentração de ácido acético) para transferência de carga dos íons de hidrogênio, o que é insensível à concentração de ácido acético (TRAN et al., 2014).

Amri, Gulbrandsen e Nogueira (2011) propuseram um mecanismo que sugere que a dissociação de CH_3COOH adsorvido é seguida pelo passo de Volmer-Heyrovsky:

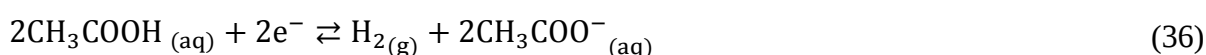


Deve-se notar que a reação anódica que ocorre ao mesmo tempo na superfície do metal, para equilibrar a carga, é a dissolução do ferro:



Zhang, G.; Cheng (2009), Zhu, S. et al. (2011) e Jia, Z. et al. (2012) estudaram o efeito da concentração do ácido acético sobre o comportamento da corrosão do aço carbono em água de formação de campo petrolífero saturado com CO_2 . E todos eles relataram um acréscimo significativo das taxas de corrosão aumentando a concentração de ácido acético. Eles explicaram que, a reação catódica era aumentada devido à redução direta do ácido acético não dissociado; e a adição de ácido acético degradava a capacidade de proteção do filme de carbonato ferroso poroso e, portanto, aumentava a corrosão do aço diminuindo a supersaturação de FeCO_3 em solução, pois o FeCO_3 era o principal produto de corrosão nesses estudos.

Considerando a breve citação acima, o aumento das taxas de corrosão na presença de ácido acético foi justificado pela presunção de que o ácido acético é diretamente reduzido na superfície do metal. De acordo com essa visão mecanicista, o ácido acético, por ser um ácido fraco, é apenas parcialmente dissociado na fase aquosa (Equação 16). Assim, o íon acetato (CH_3COO^-) e o ácido acético não dissociado (CH_3COOH molecular) estão presentes em uma solução aquosa, enquanto suas concentrações relativas são definidas pelo pH da solução (KAHYARIAN et al., 2017). Neste mecanismo de corrosão, a dissolução do ferro anódico (Equação 34) é acompanhada por duas reações catódicas paralelas: a redução do íon hidrogênio (Equação 35) e a redução direta do ácido acético não dissociado (Equação 36).



De qualquer forma, todos esses mecanismos são idênticos do ponto de vista termodinâmico: o início e o fim do processo são os mesmos. A diferença está no caminho e, consequentemente, na cinética (TRAN et al., 2014).

Amri, Gulbrandsen e Nogueira (2011) relataram que, quando a corrente de corrosão era controlada pelas taxas de reação eletroquímica (em oposição à transferência de massa limitada) em valores de pH mais baixos, o aumento da concentração de ácido acético não afetava significativamente as taxas de corrosão. E a principal contribuição do ácido acético era atuar como tampão na concentração de íons hidrogênio na superfície, aumentando assim a corrente limitante (TRAN et al., 2014); e que a redução direta do ácido acético era

insignificante. Amri, Gulbrandsen e Nogueira (2011) também relataram, que o ácido acético inibia a reação anódica, e mudanças locais na sua concentração superficial poderiam desencadear um ataque localizado.

2.7 DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO

A corrosão dos materiais metálicos é influenciada por vários fatores que modificam o ataque químico ou eletroquímico, não havendo, portanto, um único método de ensaio de corrosão. Geralmente, os ensaios de corrosão são úteis para: estudar o mecanismo do processo corrosivo; indicar o material metálico mais adequado para determinado meio corrosivo, estimar a durabilidade provável nesse meio e estudar a eficiência de medidas de proteção anticorrosiva (GENTIL, 2011).

A complexidade dos fenômenos de corrosão necessita de vários ensaios para determinar a taxa de corrosão e a natureza dos mecanismos que ocorrem durante o ataque ao metal. Os ensaios comumente realizados são o gravimétrico e o eletroquímico (GEMELLI, 2014). Para determinar as taxas de corrosão originadas pela água nos sistemas industriais, utilizam-se cupons metálicos, que devem ter as mesmas características do material estudado (DANTAS, 1988).

2.7.1 Ensaio gravimétrico: Perda de massa

O ensaio consiste em imergir o cupom contendo a solução corrosiva; ou para ficar mais próximo da realidade, pode-se fazer circular o líquido corrosivo em uma tubulação contendo o cupom (GEMELLI, 2014). Após o ensaio, os produtos de corrosão, aderidos à superfície do metal, são removidos por decapagem química; e a perda de massa por unidade de superfície é medida após um tempo determinado (GEMELLI, 2014).

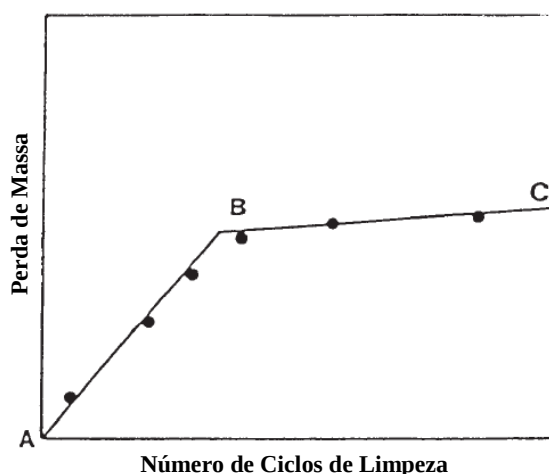
A perda de massa, durante o ensaio de corrosão, é obtida através da diferença entre a massa inicial e a massa final do cupom após cada ciclo. Como a perda de massa é influenciada pela área exposta e tempo de exposição, essas variáveis são combinadas para expressar a taxa de corrosão, geralmente, em mm/ano (ASTM G1-03, 2011; DANTAS, 1988), segundo a Equação 37:

$$TC = \frac{K \times W}{A \times T \times D} \quad (37)$$

onde, TC: taxa de corrosão (mm/ano); K: constante (para taxa de corrosão em mm/ano, $K = 8,76 \times 10^4$); W: perda de massa (g); A: área superficial do cupom (cm²); T: tempo de exposição (h); D: Densidade do cupom (g/cm³).

Com os valores da perda de massa, é possível elaborar um gráfico (curva de decapagem) que indique o seu perfil em função do número de ciclos de limpeza (Figura 10). A seção $\overline{AB}$ corresponde à perda de massa ocasionada pela remoção dos produtos de corrosão. A seção $\overline{BC}$ corresponde à corrosão do metal após a retirada dos produtos de corrosão em decorrência do ataque ácido ao próprio metal. Para minimizar a incerteza associada à corrosão do metal pelo método de decapagem ácida, considera-se a perda de massa equivalente ao ponto B para o cálculo da taxa de corrosão, numa inclinação próxima à horizontal da linha $\overline{BC}$ (ASTM G1-03, 2011).

Figura 10 - Curva de decapagem em função do número de ciclos de limpeza



Fonte: ASTM G1-03 (2011).

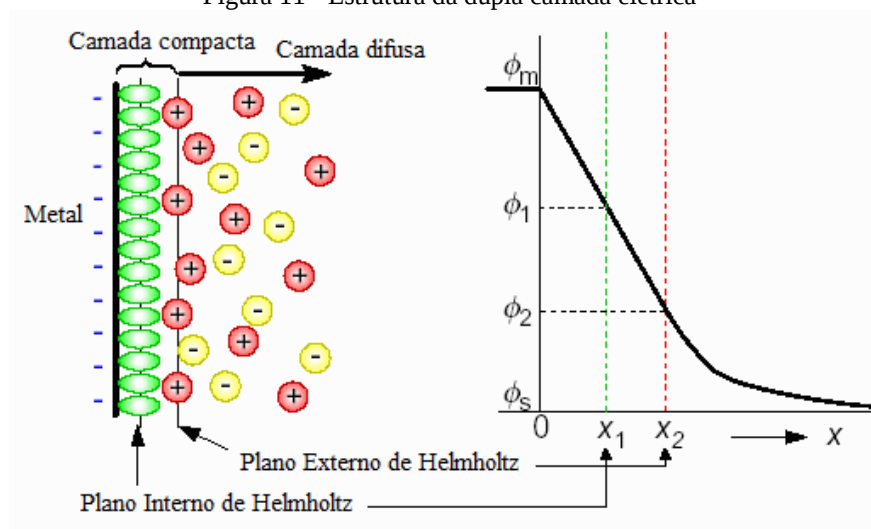
2.7.2 Ensaios eletroquímicos

As técnicas eletroquímicas utilizadas para estudar a corrosão induzida microbiologicamente (CIM) incluem aquelas nas quais nenhum sinal externo é aplicado, como por exemplo, o monitoramento do potencial de corrosão (E_{corr}) ou do potencial de circuito aberto (OCP); aquelas em que só uma pequena perturbação do potencial ou de corrente é aplicada: resistência de polarização (R_p), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e aquelas em que o potencial é varrido num intervalo amplo: curvas de polarização catódica e anódica (LITTLE; WAGNER, 2001).

Potencial de corrosão

Quando um metal é imerso numa solução aquosa, imediatamente, ocorre a interação entre os íons da solução e os elétrons da superfície do metal. Esses elétrons criam um campo elétrico, fazendo com que os íons carregados positivamente fiquem retidos na vizinhança da interface metal/solução. Após um tempo curto, estabelece-se uma situação de equilíbrio, caracterizada pela formação da dupla camada elétrica (Figura 11). O metal, onde forma a dupla camada elétrica, é chamado de eletrodo (WOLYNEC, 2003).

Figura 11 - Estrutura da dupla camada elétrica



Fonte: adaptado de NMSU (2016).

Essa situação de equilíbrio é somente atingida quando a densidade de corrente anódica da dissolução do metal for igual à densidade de corrente catódica. Para tanto, o sistema assumirá um potencial intermediário. Esse potencial é denominado em eletroquímica de potencial misto, porém, no caso particular da corrosão, ele é designado como potencial de corrosão ou potencial de circuito aberto (OCP). A densidade de corrente de corrosão correspondente a esse potencial é designada densidade de corrente de troca (i_0), velocidade de corrosão ou taxa de corrosão (WOLYNEC, 2003).

A presença da dupla camada de Helmholtz se assemelha a um capacitor elétrico, e a camada difusa é conhecida como camada de Gouy-Chapman, na qual os íons se espalham. O plano saturado com íons metálicos é chamado de Plano Externo de Helmholtz. O que separa essas cargas é o raio de solvatação, ou seja, moléculas de água que separam os íons do eletrodo, similar a um dielétrico. Sabendo que, no capacitor, não ocorre transferência de carga, mas em um sistema real eletrodo/solução ocorre; esse sistema não se assemelhará apenas a um capacitor, mas a um capacitor em paralelo com um resistor. E esse resistor será

chamado de resistência à transferência de carga ou resistência à polarização (R_p) devido à reação eletroquímica (WOLYNEC, 2003).

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é a técnica de corrente alternada mais utilizada em interfaces aquosas biológicas (MARSILI et al., 2008) e pode proporcionar informação sobre os processos de corrosão, tais como: adsorção e controle capacitivo.

Num circuito de corrente alternada, o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo (t) de acordo com a expressão:

$$E(t) = A \cos \omega t \quad (38)$$

sendo $\omega = 2\pi f$, e f a frequência com que a corrente alternada oscila. E a resposta da corrente elétrica $I(t)$ a essa oscilação do potencial se dá conforme a expressão:

$$I(t) = B \sin(\omega t + \phi) \quad (39)$$

onde ϕ é a defasagem da corrente em relação ao potencial e é conhecido como ângulo de fase. A relação entre o potencial e a corrente pode ser expressa por uma equação semelhante à Lei de Ohm (Equação 40).

$$E(t) = Z \times I(t) \quad (40)$$

O termo Z é conhecido como o valor complexo de impedância e representa a relação entre as amplitudes dos sinais de tensão e de corrente, bem como a mudança de fase entre elas (KELLY et al., 2002).

Usando a identidade matemática:

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \sin \phi \quad (41)$$

onde j é o número complexo, ou seja, $j = -1$, é possível exprimir a impedância por meio da relação:

$$Z = |Z| \exp(j\phi) \therefore Z = |Z|(\cos \phi + j \sin \phi) \therefore Z = |Z| \cos \phi + |Z|j \sin \phi \text{ ou} \\ Z = Z' + jZ'' \quad (42)$$

onde $|Z|$ representa o módulo, Z' a parte real e Z'' a parte imaginária.

A técnica EIS funciona no domínio das frequências e é baseada no conceito de que uma interface pode ser considerada como uma combinação de elementos de circuito elétrico: resistência, capacitância e indutância (RIBEIRO; ABRANTES, 2016).

O método da impedância eletroquímica utiliza pequenos sinais periódicos para perturbar a superfície do eletrodo e medir a resposta eletroquímica, que pode ser analisada para obter informações sobre os mecanismos de corrosão e cinética de corrosão. Em experiências de corrosão, é comum aplicar um sinal de tensão senoidal de 10mV a 50mV em

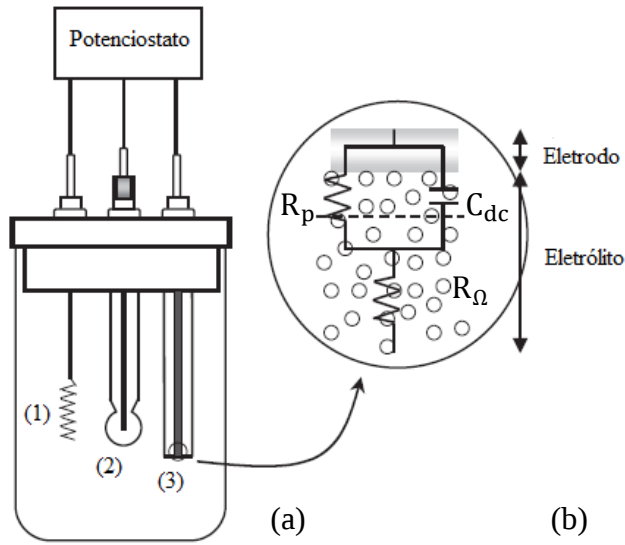
uma interface de eletrodo e medir o sinal de corrente resultante, que ocorre à mesma frequência de excitação (KELLY et al., 2002).

As medições de EIS são, geralmente, interpretadas usando uma correlação entre os dados de impedância e o circuito equivalente representando os processos físicos, que ocorrem no sistema em estudo ou através de representações gráficas (RIBEIRO; ABRANTES, 2016). O comportamento similar da dupla camada elétrica a um capacitor de placas paralelas (modelo de Helmholtz) e da resistência à transferência de carga na interface eletrodo/solução a um resistor possibilitam uma representação da interface por uma associação em paralelo entre um resistor (R_p) e um capacitor (C_{dc}), devido à contribuição dos processos faradáicos e capacitivos.

Uma vez que, a corrente passa através da interface eletrodo/solução e é conduzida pelos íons em solução; o efeito resistivo na solução sobre a migração dos íons é representado por uma resistência elétrica do eletrólito (R_Ω). A Figura 12a representa uma célula eletroquímica típica de três eletrodos para uso em EIS: (1) contra eletrodo, (2) eletrodo de referência e (3) eletrodo de trabalho; com seu circuito elétrico equivalente imposto à interface eletrodo/eletrólito (Figura 12b) (DAMOS; MENDES; KUBOTA, 2004).

O contra eletrodo é uma interface adicional cuja finalidade é atuar como anodo ou catodo (dissipador ou fonte de elétrons) dentro da célula eletroquímica, a qual é acionada por meio de reações que ocorrem na superfície (KELLY et al., 2002). Basicamente, o contra eletrodo permite o fluxo de corrente.

Figura 12 - Representação de uma célula eletroquímica (a) e seu circuito elétrico equivalente (b) imposto à interface eletrodo/eletrólito



Fonte: adaptado de Damos, Mendes e Kubota (2004).

Nesse circuito (Figura 12b): R_Ω é a resistência elétrica do eletrólito; R_p , resistência de polarização e C_{dc} , capacitância da dupla camada.

É possível demonstrar que a impedância Z do circuito da Figura 12(b) é dada pela Equação 43.

$$Z = Z' + jZ'' = R_\Omega + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_{dc}} \quad (43)$$

Essa equação pode ser reescrita como:

$$Z = R_\Omega + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_p^2} - \frac{j\omega C_{dc} R_p^2}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_p^2} \quad (44)$$

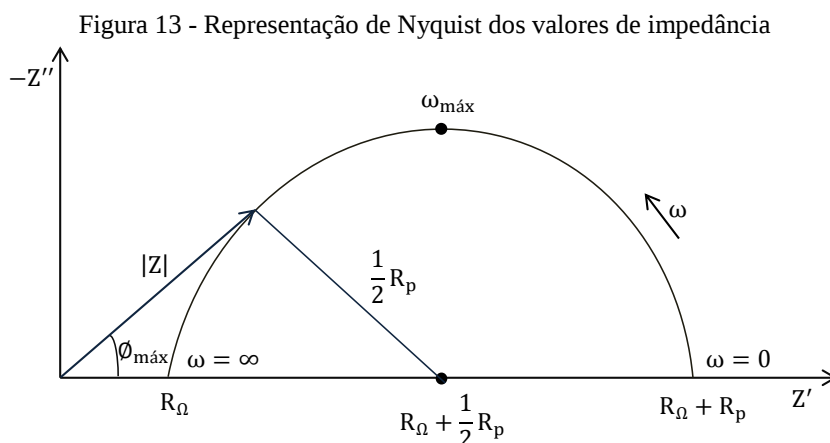
e eliminando o ω resulta na Equação 45.

$$\left[Z' - \left(R_\Omega + \frac{1}{2} R_p \right) \right]^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (45)$$

Em que esta é a equação de um círculo de raio $\frac{1}{2} R_p$, cujo centro está no eixo Z' em $Z'_0 = R_\Omega + \frac{1}{2} R_p$ (WOLYNEC, 2003).

O gráfico, oriundo da Equação 45, medido em diferentes frequências, é chamado de diagrama de Nyquist, diagrama de impedância ou espectro de impedância (Figura 13). A representação de Nyquist, também conhecida como representação de Argand ou Cole-Cole, consiste de uma série de pontos, cada um dos quais representa a magnitude e a direção do vetor de impedância em uma determinada frequência (WOLYNEC, 2003). O diagrama é um

plano complexo de coordenadas cartesianas, no qual a abscissa é a parte real (termo resistivo), e a ordenada representa a parte imaginária (termos capacitivo ou indutivo) (RIBEIRO; ABRANTES, 2016). Os valores experimentais de $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ são representados diretamente no gráfico de Z' versus $-Z''$ (Figura 13). Assim, para um processo corrosivo, que satisfaz o circuito equivalente da Figura 12(b) e, portanto, a Equação 45; a representação de Nyquist terá o aspecto indicado na Figura 13 (WOLYNEC, 2003).



Fonte: adaptado de Wolyneec (2003).

Para cada frequência, a magnitude do complexo de impedância é igual ao comprimento do vetor desenhado para o ponto de origem do gráfico. O ângulo de fase é definido como o ângulo que o vetor da magnitude de impedância faz com o eixo real (KELLY et al., 2002).

Respostas capacitivas, como aquelas associadas com os revestimentos de barreira intactos, são representadas por linhas retas ou quase retas que caem ao longo do eixo imaginário. Processos de transferência de carga, como aqueles associados à corrosão, geralmente traçam arcos semicirculares parciais ou totais no plano complexo. Processos difusionais em amostras revestidas severamente corroídas, a difusão é caracterizada por uma cauda que se estende a partir do lado direito do arco semicircular (KELLY et al., 2002).

Depois de criar o diagrama de Nyquist, o lado direito do semicírculo é extrapolado para encontrar o eixo horizontal. O diâmetro do semicírculo extrapolado representa a resistência de transferência de carga, R_t , que é equivalente à resistência de polarização (R_p) (LANGFORD; BROOMFIELD, 1987). Assim, quanto maior o diâmetro do semicírculo, maior a resistência, R_p , e mais baixa é a taxa de corrosão.

Os pontos correspondentes aos baixos valores de ω estão no lado direito do semicírculo, sendo o ponto correspondente a $\omega = 0$ está sobre o eixo real (Z') e é igual a

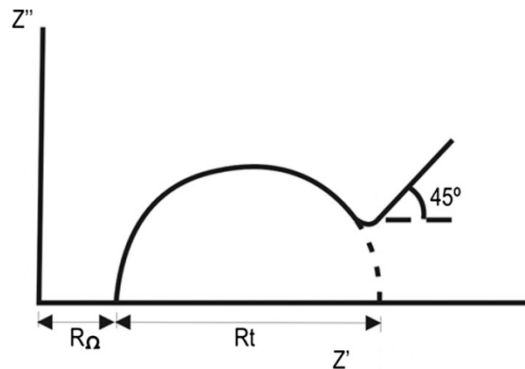
$R_\Omega + R_p$. À medida que ω cresce, os pontos se deslocam para a esquerda, passando pelo ponto indicado $\omega_{\text{máx}}$ e, para valores tendendo ao infinito, voltam a se aproximar do eixo Z' no ponto indicado por R_Ω (WOLYNEC, 2003).

Assim, a partir da representação de Nyquist, desde que uma faixa de frequências suficiente tenha sido investigada, é possível determinar os valores de R_p , R_Ω e C_{dc} , (WOLYNEC, 2003). Sendo C_{dc} , a capacitância da dupla camada elétrica, é possível demonstrar que:

$$\omega_{\text{máx}} = \frac{1}{C_{dc}R_p} \quad (46)$$

Nos processos corrosivos, sob controle parcial ou total de transporte de massa por difusão, é necessário levar em consideração a impedância de Warburg (Z_W). Nesse caso, denominado de difusão linear semi-infinita; a configuração na representação de Nyquist, indicada na Figura 14, é caracterizada pela presença de uma reta, formando um ângulo de 45° com o eixo real.

Figura 14 - Representação de Nyquist com impedância de Warburg



Fonte: adaptado de Ribeiro e Abrantes (2016).

Nas condições de difusão linear semi-infinita, o valor de Z_W para um sistema em equilíbrio, pode ser expresso por:

$$Z_W = \sigma\omega^{-1/2} - j\sigma\omega^{-1/2} \quad (47)$$

Onde σ é o coeficiente de Warburg, dado por:

$$\sigma = \left(\frac{1}{2^{1/2}} \right) \left[\frac{RT}{(zF)^2} \right] \left(\frac{1}{C_{ox}^0 D_{ox}^{1/2}} + \frac{1}{C_{red}^0 D_{red}^{1/2}} \right) \quad (48)$$

Onde C_{ox}^0 e C_{red}^0 são as concentrações iniciais das espécies oxidadas e reduzidas, respectivamente, e D_{ox} e D_{red} são os coeficientes de difusão dessas espécies.

Dessa forma, a Equação 47 sugere que a impedância de Warburg pode ser considerada como uma combinação em série do pseudocapacitor C_W e do pseudoresistor R_W dados por:

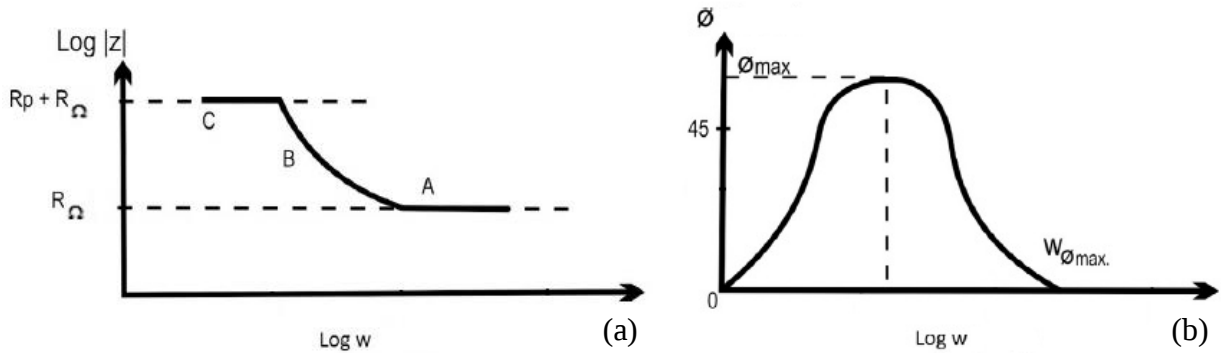
$$R_W = \sigma \omega^{-1/2} \quad (49)$$

$$C_W = \sigma^{-1} \omega^{-1/2} \quad (50)$$

R_W e C_W não são considerados elementos de circuito verdadeiros, pois ambos dependem da frequência.

Outra representação gráfica é o diagrama de Bode-fase (Figura 15), que consiste de um plano de eixos ortogonais, em que dois valores no eixo das ordenadas podem existir: o logaritmo da impedância ($\log |Z|$) em ohms (Ω) e o ângulo de fase (ϕ) em graus. O logaritmo da frequência angular ($\log \omega$) com ω em radianos por segundo (rad/s) ou o logaritmo da frequência ($\log f$), com f em Hertz, é representado na abcissa (RIBEIRO; ABRANTES, 2016).

Figura 15 - Diagrama de Bode representando o módulo da impedância (a) e o ângulo de fase (b) de um sistema de corrosão eletroquímica em função da frequência angular



Fonte: Ribeiro e Abrantes (2016).

O valor de R_p pode ser determinado também a partir do máximo valor do ângulo de fase $\phi_{\text{máx}}$, e o valor de $|Z|$ correspondendo ao $\phi_{\text{máx}}$ através da relação:

$$R_p = 2 \times |Z| \times \text{tg} \phi_{\text{máx}} \quad (51)$$

Através da Equação 52, é possível determinar a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dc}), sendo $\omega_{\phi_{\text{máx}}}$ a frequência angular correspondendo ao $\phi_{\text{máx}}$.

$$\omega_{\phi_{\text{máx}}} = \frac{1}{C_{dc} \times R_p \times (1 + R_p/R_\Omega)^{1/2}} \quad (52)$$

No diagrama de Bode, existem três regiões claramente distintas: a região de alta frequência (Figura 15a, região A), caracterizada pela presença de filmes de passivação e outros tipos de revestimento; região de média frequência (Figura 15a, região B), a qual reflete uma alteração na condutividade elétrica do revestimento durante a exposição a um ambiente corrosivo e, finalmente, a região de baixa frequência (Figura 15a, região C), onde

a reação de corrosão na interface metal/revestimento pode ser estudada (LANGFORD; BROOMFIELD, 1987).

Portanto, o diagrama de Bode-fase (Figura 15) é de grande importância para a interpretação de dados provenientes de EIS, pois as informações obtidas podem ser complementares às obtidas no diagrama de Nyquist. Conforme pode ser observado na Figura 15(a), as alterações no módulo da impedância indicam os efeitos da resistência à transferência de carga no sistema. Por outro lado, à medida que a frequência do sistema é aumentada observam-se alterações no ângulo de fase entre o potencial aplicado e a corrente resultante (Figura 15b). Essas alterações no ângulo de fase possibilitam a obtenção de informações sobre a componente capacitiva do sistema (DAMOS; MENDES; KUBOTA, 2004).

Castaneda e Benetton (2008) analisaram a evolução eletroquímica, através de EIS, na interface formada por aço carbono, exposto à água do mar artificial, com nutrientes, na presença e ausência de culturas mistas contendo BRS. O meio em condições estéreis cobriu a superfície do aço com duas camadas diferentes: a camada externa foi formada por uma mistura de cloretos, produtos de corrosão de ferro à base de fósforo com compostos orgânicos do meio; a camada interna foi formada por mistura constituída, principalmente, de produtos de corrosão à base de fósforo. Sob condições bióticas, havia uma camada heterogênea composta por produtos de corrosão e biofilme fosforescentes e sulfurados.

Curvas de Polarização

Todo metal imerso em uma solução contendo seus próprios íons, na ausência de reações que interfiram, possui um potencial de equilíbrio (E_{Eq}) dado pela equação de Nernst (Equação 53).

$$E_{Eq} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[ox]}{[red]} \text{ (volts)} \quad (53)$$

Onde E^0 é o potencial de equilíbrio quando as atividades dos reagentes e dos produtos são unitárias; ox e red representam as atividades ou concentrações das espécies em solução, que se encontram no estado oxidado e reduzido respectivamente; R é a constante dos gases perfeitos (8,314 J/Kmol); T, a temperatura (K); z, o número de mols de elétrons transferidos e F é a constante de Faraday igual a 96485 C/mol (WOLYNEC, 2003; GEMELLI, 2014).

Se uma corrente circular através do eletrodo, o potencial variará, e o novo potencial dependerá da corrente aplicada. A diferença entre os dois potenciais é conhecido como sobrepotencial ou sobretensão (Equação 54) (GENTIL, 2011).

$$\eta = E_{ap} - E_{corr} \quad (54)$$

η é o potencial de sobretensão, a diferença entre o potencial aplicado (E_{ap}) na amostra e o potencial de corrosão (E_{corr}). Se η for positivo, tem-se uma polarização anódica (η_a); caso contrário, uma polarização catódica (η_c).

A equação geral que correlaciona a densidade de corrosão resultante (i) com a sobretensão aplicada (η) é dada por:

$$i = i_0 \left[\exp \frac{\alpha zF\eta}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \quad (55)$$

A Equação 55 constitui a equação geral da cinética do eletrodo, sendo conhecida também como equação de Butler-Volmer. Essa equação é bastante complexa e não permite que η seja expresso em função de i . No entanto, essa equação pode ser simplificada: quando $\eta_a > 0,03$ volts, o segundo termo da Equação 55 torna-se desprezível com relação ao primeiro termo (WOLYNEC, 2003), e a Equação 55 reduz-se a:

$$i_a = i_0 \exp \frac{\alpha zF\eta_a}{RT} \quad (56)$$

ou

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad (57)$$

Da mesma forma, quando $\eta_c < -0,03$ volts, o primeiro termo da equação torna-se desprezível com relação ao segundo termo, e a Equação 55 reduz-se a:

$$i_c = i_0 \exp \frac{-(1-\alpha)zF\eta_c}{RT} \quad (58)$$

ou

$$\eta_c = b_c \log \frac{|i_c|}{i_0} \quad (59)$$

A Equação 57 e a Equação 59 são semelhantes e podem ser representadas de maneira única por meio da Equação 60, denominada equação de Tafel:

$$\eta = b \log \frac{|i|}{i_0} \quad (60)$$

Os coeficientes b_a (Equação 61) e b_c (Equação 62) são os declives de Tafel anódico e catódico respectivamente e α é o coeficiente de transferência:

$$b_a = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \quad (61)$$

$$b_c = \frac{2,303RT}{(1 - \alpha)zF} \quad (62)$$

Outra maneira de escrever a equação de Tafel é a seguinte:

$$\eta = a + b \log i \quad (63)$$

ou as seguintes equações de Tafel:

$$\eta_a = a_a + b_a \log i \quad (64)$$

e

$$\eta_c = a_c - b_c \log i \quad (65)$$

sendo:

$$a_a = \left(-\frac{2,303RT}{\alpha zF} \right) \log i_{\text{corr}} = -b_a \log i_{\text{corr}} \quad (66)$$

$$a_c = \left(\frac{2,303RT}{(1 - \alpha)zF} \right) \log i_{\text{corr}} = b_c \log i_{\text{corr}} \quad (67)$$

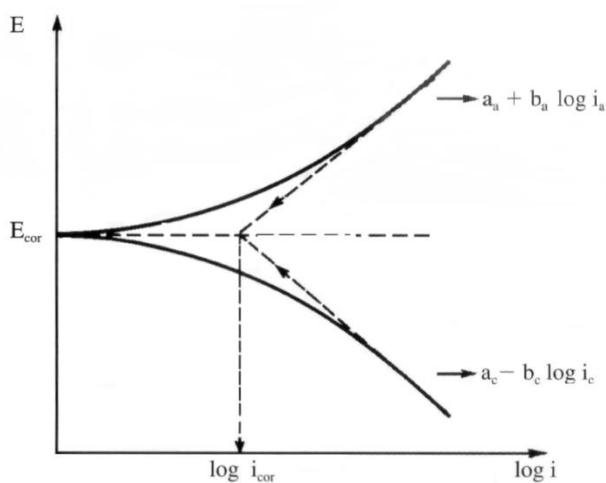
Nessas expressões, a e b são as constantes de Tafel, R : constante dos gases, T : temperatura, α : coeficiente de transferência, z : número de oxidação da espécie eletroativa, F : constante de Faraday; i : densidade de corrente medida; i_{corr} : densidade de corrente de corrosão; η : sobretensão em relação ao potencial de corrosão.

Uma das maneiras de apresentar as curvas de polarização é num diagrama E vs. $\log|i|$. A vantagem desse diagrama está na validade de a equação de Tafel ser uma reta, e os seus declives serem os declives das retas. A equação de Tafel é adequada, somente, para sobretensões (em valores absolutos) superiores a aproximadamente 0,03 volts (WOLYNEC, 2003).

A partir do potencial de corrosão, inicia-se a polarização catódica ou anódica, medindo-se para cada sobrepotencial a corrente característica. À medida que a polarização avança, os dois fenômenos (catódico e anódico) tornam-se independentes e aproximam-se das retas de Tafel previstas pela Equação 63 (GENTIL, 2011).

A corrente de corrosão, i_{corr} , é obtida a partir do gráfico de Tafel, extrapolando a parte linear da curva até passar por E_{corr} , como mostrado na (Figura 16). Da intersecção entre E_{corr} e as retas tangentes ao trecho reto do início da polarização da curva anódica e catódica, desce uma reta até o eixo da corrente determinando, assim, a corrente de corrosão (JAMBO; FÓFANO, 2008).

Figura 16 - Aspecto gráfico das equações de Tafel

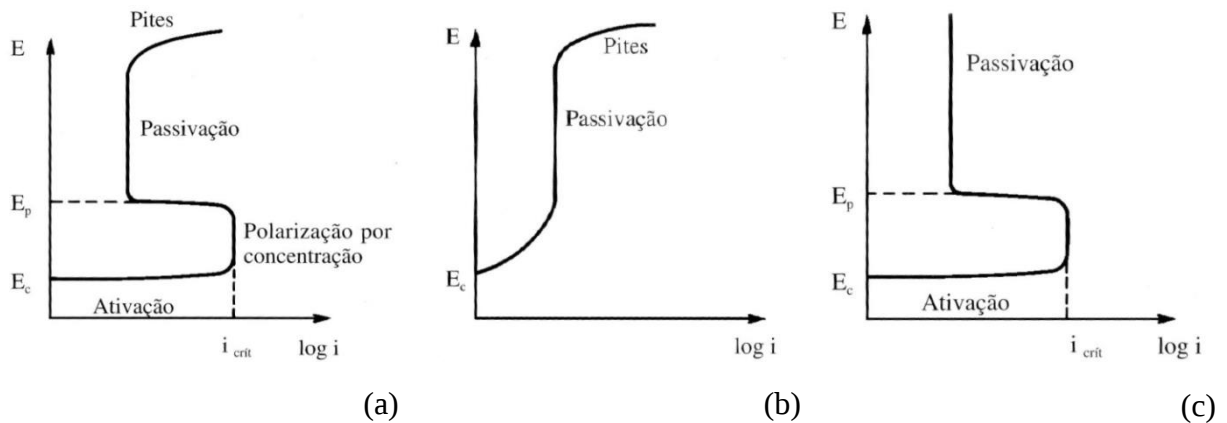


Fonte: Gentil (2011).

Os métodos de polarização permitem a obtenção de parâmetros importantes para a avaliação do desempenho de diferentes materiais em face da corrosão. Dentre as várias aplicações, destacam-se: a avaliação de ligas, estudo de inibidores, proteção anódica e catódica, estudo e identificação de sistemas metal/meio passiváveis, avaliação de revestimentos, estudo de corrosão galvânica e determinação dos efeitos de agentes corrosivos específicos (GENTIL, 2011).

Algumas curvas de polarização anódica são importantes para caracterizar casos onde ocorre a passivação, podendo ter aspectos semelhantes aos da Figura 17. A partir do potencial de corrosão, evidencia-se na Figura 17(a) um processo de ativação ($\eta = a + b \log i$) seguido pela polarização por concentração, processo de passivação e ruptura localizada do filme passivo a partir do potencial de pite. Na Figura 17(b), o metal encontra-se passivo desde o potencial de corrosão. Já na Figura 17(c), o filme passivo permanece na interface sem sofrer ruptura; é possível que o ataque localizado ocorra em potenciais mais altos. (GENTIL, 2011).

Figura 17 - Curvas de polarização anódica encontradas em sistemas metal/meio passiváveis



Fonte: Gentil (2011).

A corrente crítica (i_{crit}) é a corrente que precisa ser atingida durante a polarização para que o metal sofra passivação. Quanto menor i_{crit} , mais facilmente o metal se passiva. E quanto mais próximo o potencial de passivação (E_p) estiver do potencial de corrosão (E_c), menor a polarização de que o metal necessita para passivar (GENTIL, 2011).

Cálculo da Taxa de corrosão a partir da corrente de corrosão

De acordo com a Lei de Faraday:

$$Q = \frac{z \times F \times W}{M} \quad (68)$$

onde Q é a quantidade de eletricidade, expressa em coulombs, que escoou do anodo para o catodo no tempo t; F é a constante de Faraday; M é a massa molecular e z o número de mols de elétrons transferidos. Da Equação 68, tem-se:

$$W = \frac{Q \times M}{z \times F} \quad (69)$$

Uma vez que o peso equivalente (Eq) é igual a $\frac{M}{z}$:

$$W = \frac{Q \times Eq}{F} \quad (70)$$

Sabendo que $Q = I \times t$ da Lei de Faraday, tem-se:

$$W = \frac{I \times t \times (Eq)}{F} \quad (71)$$

W/t é a taxa de corrosão (TC) em gramas/segundo. É conveniente e tradicional expressar a taxa de corrosão como milímetros por ano (mm/ano).

$$TC = \frac{W}{t} = \frac{I \times (Eq)}{F} \quad (72)$$

Dividindo a Equação 72 pela área do eletrodo e a densidade tem-se:

$$TC \text{ (cm/s)} = \frac{I \times (Eq)}{\rho \times F \times A} \quad (73)$$

Finalmente, obtém-se a taxa de corrosão:

$$TC \text{ (mm/ano)} = 3,27 \times 10^{-3} \frac{(i_{\text{corr}} \times Eq)}{\rho} \quad (74)$$

A Equação 74 é empregada para calcular a taxa de corrosão diretamente do i_{corr} . O valor $3,27 \times 10^{-3}$ é um fator para conversão de unidades; Eq, o equivalente eletroquímico da espécie corroída em gramas; i_{corr} , a densidade de corrente de corrosão e ρ , a densidade do metal em g/cm^3 (JAMBO; FÓFANO, 2008).

3 METODOLOGIA

Neste item serão descritos os ensaios de avaliação dos biocidas, *blend* de biocidas, eletroquímicos, dinâmico, taxas de corrosão, caracterização das superfícies e biofilme, materiais, fluido de processo e agentes químicos utilizados.

3.1 CUPONS/FLUIDO DE PROCESSO/AGENTES QUÍMICOS

Cupons

Os cupons utilizados, para avaliação da formação do biofilme e ensaios de corrosão, foram de aço carbono ASTM A283 com dimensões médias de 100mm × 10mm × 3mm e orifício de 6mm de diâmetro (Figura 18). Na Tabela 3 está descrita a composição química do aço carbono utilizado segundo a ASTM A283/A283M (2013).

Figura 18 - Cupom de aço carbono ASTM A283



Fonte: a autora (2019).

Tabela 3 - Composição química do aço carbono ASTM A283

Elemento	Percentual em massa (%)
Carbono (C)	0,24 - 0,27
Manganês (Mn)	0,90
Fósforo (P)	0,03
Enxofre (S)	0,03
Silício (Si)	0,40
Cobre (Cu)	0,20, quando especificado
Ferro (Fe)	Remanescente

Fonte: ASTM (2013).

A preparação inicial da superfície dos cupons foi realizada, através do jateamento com microesferas de sílica e alumina, para a remoção de incrustações e obtenção de um perfil de rugosidade uniforme. Após essa preparação, foram realizadas lavagens sucessivas com álcool isopropílico e acetona para remoção de eventual matéria orgânica e algumas impurezas resultantes do jateamento. Em seguida, os cupons foram secos por jatos de ar quente e, por fim, foi feita a pesagem dos cupons.

Fluido de processo

O fluido utilizado foi a água do mar proveniente da região do Porto do Recife - PE e analisada sob o ponto de vista físico-químico e microbiológico. As análises físico-químicas foram realizadas de acordo com o Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA; AWWA; WEF, 2017) no Laboratório de Análises Minerais, Solos e Água (LAMSA) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Foram quantificados os seguintes parâmetros: Cloreto, Condutividade, pH, Sólidos totais dissolvidos, Sulfatos, Sulfetos, Ferro e realizadas as seguintes análises microbiológicas: bactérias heterotróficas aeróbias, precipitantes do ferro, heterotróficas anaeróbias e bactérias redutoras de sulfato.

Agentes químicos

Os agentes químicos utilizados foram: compostos quaternários de amônio (quats), quitosana de massa molecular média (QuitM), quitosana de massa molecular baixa (QuitB) e ácido acético glacial 100% P.A. Os valores das concentrações do quats e da quitosana utilizados foram obtidos através do teste da concentração mínima inibitória (3.2.1 Determinação da Concentração Mínima Inibitória). Os produtos quats foram fornecidos pela empresa Buckman Laboratórios Ltda (Tabela 4). As quitosanas de baixa e média massa molecular foram adquiridas da empresa Sigma-Aldrich. Suas especificações estão descritas na Tabela 5.

Tabela 4 - Identificação e informação dos biocidas Quats

Biocida	Nome químico	(%) em massa	Natureza química
BUSAN 100	Cloreto de alquil-dimetil benzil amônio/etanol	75-85/10-15	Quaternário de amônio
BUSAN 1087	Segredo industrial/etanol	<50/1-2	Quaternário de amônio
BUSAN 1432	Cloreto de benzalcônio	40-55	Solução aquosa de cloreto de benzalcônio

Fonte: a autora (2019).

Tabela 5 - Identificação e especificações da Quitosana

Quitosana	Massa molecular (Da)	Teor de desacetilação (%)	Viscosidade (cP)
QuitB	50000-190000	≥75	20-300
QuitM	190000-310000	75-85	200-800

Fonte: a autora (2019).

3.2 AVALIAÇÃO DOS BIOCIDAS

A avaliação dos biocidas foi dividida em três etapas: determinação da concentração mínima inibitória dos três produtos quats: BUSAN 100, BUSAN 1087 e BUSAN 1432 e das quitosanas: baixa e média massa molecular; atuação do quats (BUSAN 100) e a quantificação da matéria ativa catiônica.

3.2.1 Determinação da Concentração Mínima Inibitória

Inicialmente, foi realizada a quantificação das bactérias heterotróficas aeróbias e anaeróbias pela técnica do número mais provável (NMP) da água do mar. Em seguida, foi realizado o teste da concentração mínima inibitória (CMI) dos biocidas para determinar qual concentração mínima era necessária para inibir o crescimento microbiano.

Para a determinação da CMI dos biocidas; foram distribuídos, em tubos de ensaio: 4mL de meio de cultura TSB (*Tryptic Soy Broth*) para as bactérias aeróbias e 4mL de meio ao tioglicolato para as bactérias anaeróbias. Esses tubos foram preparados para dez diluições em triplicata e em seguida inoculados com 0,5mL da amostra (água do mar). Os tubos-controle continham: meio de cultura sem o inóculo (controle negativo), meio de cultura com o inóculo (controle positivo) e meio de cultura com o biocida (controle da turbidez inicial).

A diluição foi feita em tubos de ensaio contendo o meio de cultura, partindo de uma concentração da solução estoque de biocida. Adicionou-se 4mL de biocida no primeiro tubo preparado, homogeneizando-o adequadamente para, então, retirar 4mL deste e adicionar ao tubo posterior (diluição 1:1). Tal procedimento foi repetido, sucessivamente, até o último tubo, contendo, deste modo, a menor concentração do biocida.

Terminado o período de incubação de 48 horas para as bactérias aeróbias e 28 dias para as bactérias anaeróbias, foi avaliado o crescimento microbiano através da alteração da turbidez inicial. A concentração mínima inibitória de cada biocida foi determinada como a menor concentração capaz de inibir o crescimento de micro-organismos (tubo sem turvação).

O meio contido nos tubos com resultado negativo (sem crescimento) foi estriado em meio sólido TSA (*Tryptic Soy Agar*) para as bactérias aeróbias e em meio tioglicolato, adicionado de ágar, para as bactérias anaeróbias como teste confirmativo da concentração mínima de morte dos micro-organismos.

3.2.2 Atuação do quats (BUSAN 100)

Após a escolha do biocida de menor concentração, foi avaliada a ação do quats, na inibição da corrosão induzida microbiologicamente em cupons de aço carbono ASTM A283 imersos em dois sistemas estáticos. Um sistema continha apenas água do mar (Sistema Controle) e o outro, continha água do mar acrescida do biocida BUSAN 100 (Sistema Quats).

Foram quantificadas as bactérias planctônicas da água do mar: bactérias heterotróficas aeróbias, precipitantes do ferro, heterotróficas anaeróbias e redutoras de sulfato. A eficiência do quats foi avaliada através da quantificação das bactérias sésseis nos períodos 7 e 14 dias e dos perfis das taxas de corrosão do aço ao longo de 7, 14, 21, 28 e 35 dias.

3.2.3 Quantificação da matéria ativa catiônica

A matéria ativa catiônica foi determinada por titulação de duas fases com solução padrão lauril sulfato de sódio (0,004M), usando um indicador misto aniônico e catiônico (brometo de dimídio e azul de dissulfina respectivamente) (ISO 2871-2, 2010).

Uma quantidade da amostra contendo material ativo catiônico, de massa conhecida, foi transferida e diluída com água destilada em um balão volumétrico de 1000mL. A espuma que surgiu na superfície foi eliminada pela adição de algumas gotas de álcool etílico antes da diluição final até a marcação.

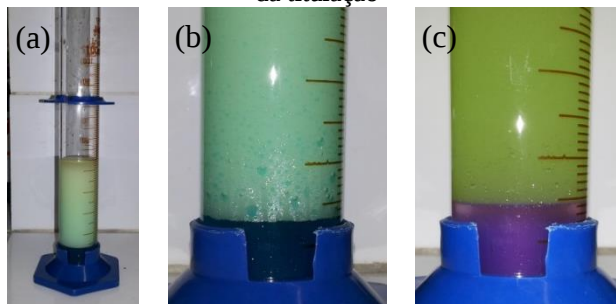
Transferiu-se uma alíquota de 20mL para uma proveta de 100mL com tampa, adicionou-se 10mL de água destilada, 15mL de clorofórmio e 10mL da solução do indicador misto. Depois de colocada a tampa, a proveta foi agitada vigorosamente por 30 segundos. Em seguida, a proveta foi deixada em repouso até a quebra da emulsão e as duas fases aparecerem. Inicialmente, a camada inferior teve coloração azul (ASTM D3049-89, 2009) (Figura 19a).

Essa solução foi titulada com a solução padrão de lauril sulfato de sódio (0,004M), agitando vigorosamente após cada adição do titulante durante pelo menos 15 segundos. À medida que o ponto final era aproximado, emulsões formadas durante a agitação tendiam a se quebrar facilmente (Figura 19b).

A titulação foi continuada com adição gota a gota do titulante e agitação entre as adições até o ponto final ser atingido (ASTM D3049-89, 2009). O ponto final foi estabelecido quando a cor azul foi completamente extraída da fase de clorofórmio, transformando-se numa

coloração rosa acinzentada. A primeira gota que indicou a coloração rosa, constatou-se o excesso de titulante (Figura 19c). Por fim, anotou-se o volume do lauril sulfato de sódio adicionado (ISO 2871-2, 2010).

Figura 19 - Aspectos da solução contendo (a) matéria ativa catiônica, (b) quebra das emulsões e (c) ponto final da titulação



Fonte: a autora (2019).

O valor do volume do titulante foi utilizado para o cálculo da matéria ativa catiônica $\left(\%, \frac{p}{p}\right)$ através da Equação 75:

$$\left(\%, \frac{p}{p}\right) = \frac{V \times C \times M_{\text{mac}} \times D \times 100}{m_0 \times A \times 1000} \quad (75)$$

Sendo:

V: é o volume, em mL, da solução de lauril sulfato de sódio utilizado para a titulação;

C: é a concentração real, expressa em mols de $C_{12}H_{25}NaO_4S$ por Litro, da solução de lauril sulfato de sódio;

M_{mac} : representa a massa molecular média da matéria ativa catiônica;

D: diluição da amostra em mL;

m_0 : massa da amostra em g;

A: alíquota de diluição da amostra em mL.

3.3 ENSAIO *BLEND* DE BIOCIDAS: QUATS, QUITOSANA, ÁCIDO ACÉTICO

Este estudo foi dividido em quatro etapas. Devido à quitosana ter a propriedade de se dissolver em ácido, a Etapa I foi realizada utilizando o ácido acético como biocida. Para a Etapa II, a quitosana foi preparada em solução de ácido acético 1% v/v para formação de hidrogel, adaptado de Zheludkevich et al. (2011). Na Etapa III, a quitosana foi misturada com a solução de 2% v/v de ácido acético, segundo Luckachan e Mittal (2015). E para a Etapa IV, a quitosana utilizada foi a de massa molecular baixa em solução de ácido acético 1% v/v.

Na Tabela 6 encontra-se a descrição dos agentes químicos utilizados em cada um dos sistemas com as suas concentrações e os intervalos de adição para as etapas I, II, III e IV.

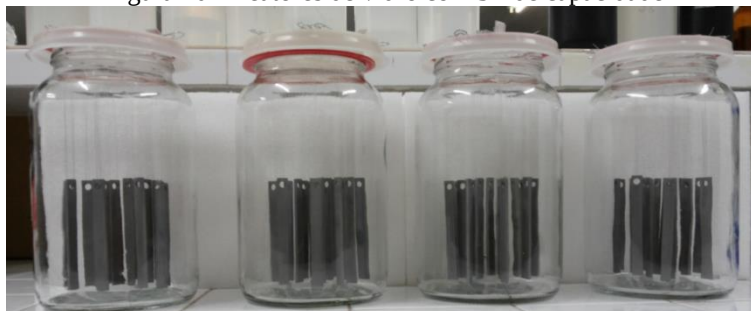
Tabela 6 - Descrição dos agentes químicos utilizados nos sistemas das etapas I, II, III e IV

Sistemas	Agentes químicos	Concentração (ppm)	Intervalo de adição
ETAPA I			
Controle	-	-	-
Ácido acético	ácido acético	10500	14 dias
QuitM/Ác. acético	quitosanaM, ácido acético	2500/10500	14 dias
QuitM/Ác. acético/ Quats	quitosanaM, ácido acético, quats	2500/10500/214	14 dias/14 dias/diário
ETAPA II			
Quats	quats	214	diário
Quats/QuitM_gel1%	quats, quitosanaM	214/2500	diário/14 dias
QuitM_gel1%	quitosanaM	2500	14 dias
ETAPA III			
Quats/QuitM_gel2%	quats, quitosanaM	214/2500	diário/14 dias
QuitM_gel2%	quitosanaM	2500	14 dias
ETAPA IV			
Quats/QuitB_gel1%	quats, quitosanaB	214/2500	diário/14 dias
QuitB_gel1%	quitosanaB	2500	14 dias

Fonte: a autora (2019).

Os ensaios estáticos foram conduzidos em reatores de vidro com 3L de capacidade (Figura 20). Os cupons foram suspensos em fios de nylon, fixados à tampa dos recipientes e imersos nos sistemas. Em seguida, foi realizada a quantificação dos micro-organismos e das taxas de corrosão por perda de massa de acordo com a norma ASTM (ASTM G1-03, 2011).

Figura 20 - Reatores de vidro com 3L de capacidade



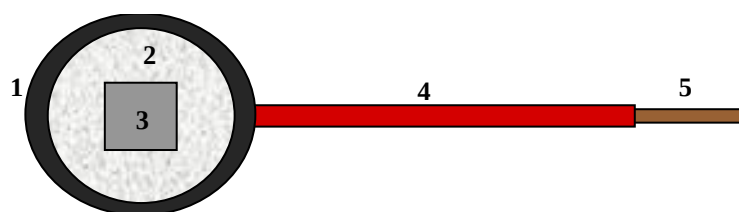
Fonte: a autora (2019).

3.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Para os ensaios eletroquímicos, os cupons de aço carbono ASTM A283 foram preparados com dimensões: $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 3\text{mm}$. Esses foram soldados a um fio de cobre e, posteriormente, embutidos em resina para delimitação da área (100mm^2), que ficaria exposta ao eletrólito (Figura 21). Na Tabela 7 são apresentados os agentes químicos, as concentrações e os intervalos de adição.

Os cupons embutidos foram lixados utilizando lixas d'água de diferentes granulometrias na seguinte ordem: 220, 320, 400, 600, 800, 1000 e 1200; com auxílio de uma politriz de rotação 250rpm até o polimento com pasta diamantada de $3\mu\text{m}$ e $1/4\mu\text{m}$. A cada troca de lixa, os cupons eram girados em 90° . Em seguida, os cupons foram lavados com água destilada, desengordurados com acetona e secos em jatos de ar quente.

Figura 21 - Esquema representativo do cupom para ensaio eletroquímico



Fonte: a autora (2019).

1. Tubo de PVC;
2. Resina;
3. Superfície metálica do cupom;
4. Trecho do fio de cobre encapado;
5. Trecho do fio de cobre descoberto: contato elétrico.

Tabela 7 - Descrição dos agentes químicos utilizados nos ensaios eletroquímicos

Sistemas	Agentes químicos	Concentração (ppm)	Intervalo de adição
Controle	-	-	-
Quats	quats	214	diário
Quats/QuitM_gel1%	quats, quitosanaM	214/2500	diário/14 dias
QuitM_gel1%	quitosanaM	2500	14 dias
Quats/QuitB_gel1%	quats, quitosanaB	214/2500	diário/14 dias
QuitB_gel1%	quitosanaB	2500	14 dias

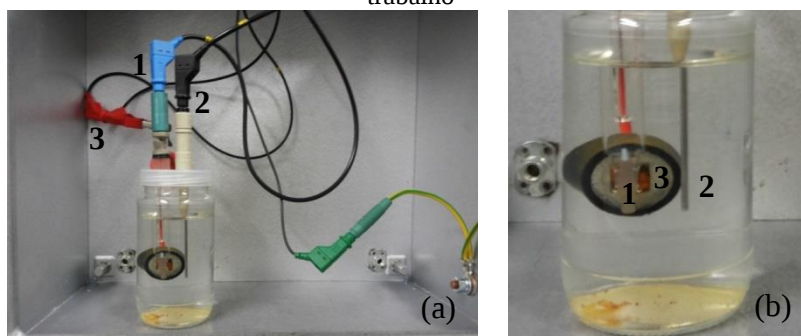
Fonte: a autora (2019).

A célula eletroquímica (Figura 22) foi constituída de recipiente de vidro com capacidade de 300mL, contendo tampa de material polimérico com furos para acomodar os três eletrodos: eletrodo de trabalho de aço carbono representando a interface de interesse, eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl (sat) e contra eletrodo (Pt). Esse aparato com três eletrodos é o mais preciso para controlar o potencial da interface eletrodo/solução do eletrodo de trabalho.

Durante os ensaios, as células eletroquímicas foram colocadas dentro da gaiola de Faraday, para protegê-las de interferências eletromagnéticas provenientes de fontes ou linhas de alimentação de equipamentos instalados no laboratório (Figura 23).

O potencial de circuito aberto (OCP) foi medido durante 24 horas com o objetivo de verificar a faixa de potencial estável. As medições de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas em uma faixa de frequência de 10^5Hz a 10^{-2}Hz a uma amplitude de corrente de 10mV no modo *single sine*. As curvas de polarização foram obtidas a uma velocidade de varredura de 1mV/s de -700mV a 700mV em relação ao E_{corr} .

Figura 22 - Célula eletroquímica (a) e disposição detalhada dos eletrodos (b): 1 - Eletrodo de referência, 2 - Contra eletrodo e 3 - Eletrodo de trabalho



Fonte: a autora (2019).

Todas as medições eletroquímicas foram efetuadas através do potenciostato, AUTOLAB PGSTAT 302N (30V de compliância de potencial e 2A de corrente máxima), acoplado a um computador (Figura 23) e controlado pelo software NOVA 1.11 para aquisição e tratamento de dados. As medições foram feitas no Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural do Departamento de Engenharia Mecânica - UFPE.

Figura 23 - Gaiola de Faraday e potenciostato acoplado ao computador



Fonte: a autora (2019).

3.5 ENSAIO DINÂMICO

Para o ensaio dinâmico, os experimentos foram conduzidos em *looping* (20L de capacidade), construído e instalado no Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural do Departamento de Engenharia Mecânica - UFPE (Figura 24). Este ensaio foi constituído de quatro sistemas: Controle, Quats, Quats/QuitM_gel1% e QuitM_gel1%.

Figura 24 - *Looping*



Fonte: a autora (2019).

Dois manômetros foram instalados no *looping*. A pressão na linha de sucção foi de $0,6 \text{ kgf/cm}^2$; a pressão na linha de recalque marcava aproximadamente $0,1 \text{ kgf/cm}^2$. A circulação do fluido de processo foi realizada com o auxílio de uma bomba cuja potência era 1/2 HP (Figura 25). A carcaça e o rotor são de material polimérico, não havendo contato do fluido com as partes metálicas da bomba.

Figura 25 - Bomba KC3 utilizada no ensaio dinâmico



Fonte: a autora (2019).

Através da curva da bomba KC3 (Figura 26) foi encontrada a vazão (Q) e calculada a velocidade do fluido (v):

$$0,6 \frac{\text{kgf}}{\text{cm}^2} = 6\text{mca} \cong 0,00030 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

$$Q = 0,00030 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \times 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} \cong 1,08 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

Cálculo da velocidade:

$$\phi_{\text{int}} = 26,6\text{mm} = 0,0266\text{m}$$

$$A = \pi \times r^2 \therefore \pi \times \left(\frac{0,0266}{2} \right)^2 \cong 0,000557\text{m}^2$$

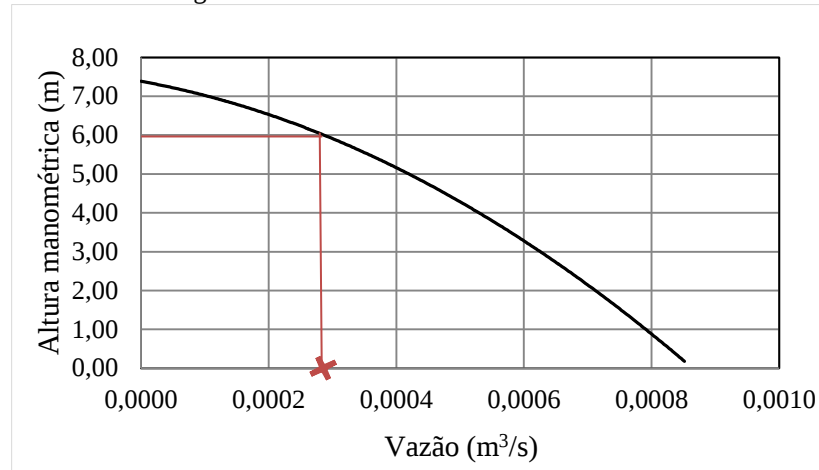
Sendo,

$$v = \frac{Q}{A}$$

Tem-se:

$$v = \frac{0,0003}{0,0005} \cong 0,54 \text{ m/s}$$

Figura 26 - Curva característica da bomba KC3



Fonte: a autora (2019).

Cálculo do número de Reynolds (Re):

$$Re = \frac{\text{densidade } (\rho) \times \text{velocidade}(v) \times \text{diâmetro interno } (\phi_{\text{int}})}{\text{viscosidade dinâmica } (\mu)}$$

Verificou-se na literatura o valor da viscosidade dinâmica: $\mu = 0,000778 \text{ Kg/m} \cdot \text{s}$ e da densidade: $\rho = 1019,9727 \text{ kg/m}^3$ da água marinha (HARARI, 2007):

$$Re = \frac{1019,9727 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \times 0,54 \text{ m/s} \times 0,0266 \text{ m}}{0,000778 \text{ Kg/m} \cdot \text{s}} = 18831,47$$

Sendo, $Re \cong 18831 > 4000$ Logo, o fluxo foi turbulento.

Foi utilizado um medidor de vazão (Figura 27), e o valor registrado ratificou o valor calculado para a velocidade.

Figura 27 - Medidor de vazão



Fonte: a autora (2019).

3.6 PERDA DE MASSA E TAXA DE CORROSÃO

Após a retirada dos cupons dos sistemas, o biofilme foi removido e, então, realizada a decapagem ácida constituída de ciclos consecutivos até a estabilização da massa. Os cupons

foram imersos em solução de ácido clorídrico 15% por 5 segundos, lavados em água corrente, imersos em álcool isopropílico por 5 segundos, imersos em acetona por 5 segundos e posteriormente secos com jatos de ar quente (ASTM G1-03, 2011).

Os cupons foram pesados ao décimo de miligrama em balança analítica da marca Shimadzu. A diferença entre a massa inicial e a massa final do cupom correspondeu à perda de massa, que foi utilizada no cálculo da taxa de corrosão (Equação 37) (DANTAS, 1988; ASTM G1-03, 2011).

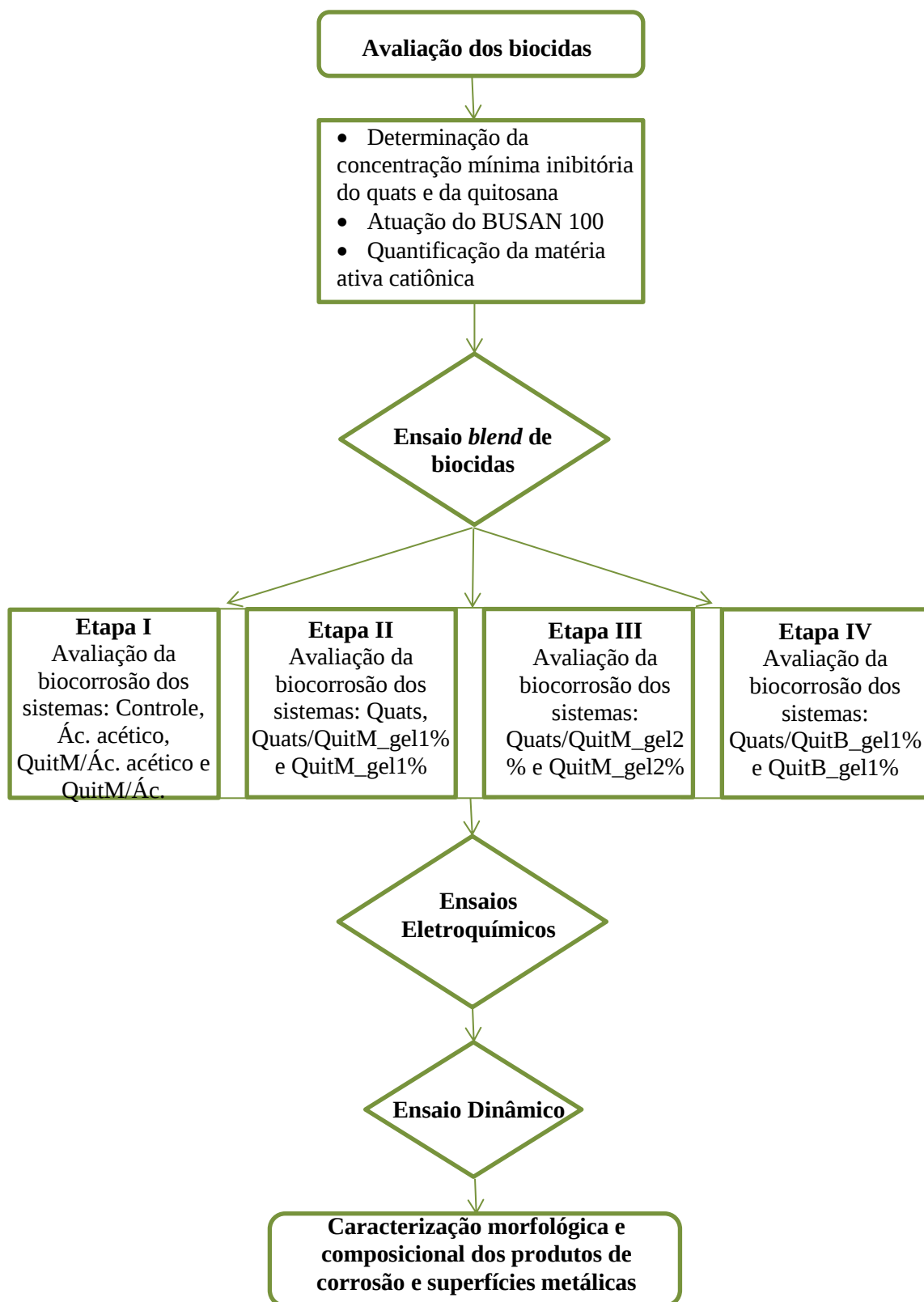
3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES E BIOFILME

Para os ensaios de caracterização foram utilizados cupons de aço carbono ASTM A283 com dimensões de 30mm × 10mm × 3mm. A superfície dos cupons, os elementos e os compostos dos produtos de corrosão foram analisados e identificados por meio de MEV acoplado a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX) respectivamente. As análises foram realizadas no Departamento de Física e no Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE.

Para análise das superfícies, os cupons passaram pelo procedimento de limpeza através da decapagem ácida para remoção dos produtos de corrosão seguindo a norma ASTM G1-03 (2011). A análise através de MEV e EDS foi realizada utilizando o microscópio Tabletop TM 3000 operando a 15kV. A análise de DRX foi realizada em difratômetro Rigaku, operando com fonte de Cu, a 40kV e a 20mA.

Para a análise do biofilme, os cupons retirados dos sistemas foram imersos em solução glutaraldeído 5% em tampão cacodilato de sódio 0,1M a temperatura ambiente por três horas e na ausência de luz para a fixação do biofilme. Após a fixação, os cupons foram lavados em solução cacodilato de sódio 0,1M por 30 minutos e, em seguida, dessalinizados e parcialmente desidratados. A dessalinização consistiu em lavagens sucessivas em soluções contendo água do mar e água destilada em diferentes proporções, iniciando da solução mais concentrada (30% de água destilada) até chegar 100% de água destilada. Para a desidratação, os cupons foram imersos em diversas soluções apresentando concentrações crescentes de acetona em água destilada entre 30% v/v e 100% v/v (PENNA, M., 2004; MOTA, 2009). Na Figura 28 é apresentado o fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.

Figura 28 - Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho



Fonte: a autora (2019).

3.8 MEIOS DE CULTURA E SOLUÇÕES

Os cupons, oriundos dos sistemas, foram acondicionados em recipientes contendo 30mL de solução salina e 30mL de solução redutora para a quantificação dos micro-organismos sésseis aeróbios e anaeróbios respectivamente.

Os recipientes contendo os cupons foram submetidos a ultrassom por 15 segundos para reduzir a aderência dos micro-organismos. Em seguida, o biofilme foi totalmente removido através da raspagem com espátula estéril e as soluções disponíveis para as inoculações nos respectivos meios.

Meio Postgate E para Bactérias Redutoras de Sulfato

O meio Postgate E, cuja composição é descrita na Tabela 8, teve o pH ajustado para 7,6, recebendo purga de nitrogênio durante o preparo para garantir o estado de anaerobiose. Em seguida, o meio foi acondicionado em vidros tipo penicilina de 10mL, tampados com borracha e lacres de alumínio. As BRS foram quantificadas pela técnica do número mais provável (NMP) após incubação a $30^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ por 28 dias. A coloração negra, devido à formação de depósitos de sulfeto de ferro, indicou o crescimento de BRS (POSTGATE, 1984).

Tabela 8 - Composição do meio Postgate E	
Reagente	Quantidade
Agar-agar	1,9g
KH_2PO_4	0,5g
Na_2SO_4	1,0g
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,67g
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,68g
Extrato de levedura	1,0g
Ácido ascórbico	0,1g
Lactato de sódio	7,0mL
Solução resazurina 0,025% (m/v)	4mL
NaCl	30g
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,5g
NH_4Cl	1,0g
Água destilada	1000mL

Fonte: a autora (2019).

Bactérias Precipitantes de Ferro

As bactérias precipitantes de ferro foram quantificadas pela técnica NMP, após incubação a $30^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ por 14 dias, utilizando o meio citrato férrico amoniacal (Tabela 9) com pH ajustado para 6,6. A coloração avermelhada (ferruginosa), ocasionada pela formação de óxidos de ferro, caracterizou o crescimento desses micro-organismos (CETESB, 1992).

Tabela 9 - Composição do meio para bactéria precipitante de ferro

Reagente	Quantidade
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,5g
NaNO ₃	0,5g
K ₂ HPO ₄	0,5g
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,5g
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,2g
Citrato férrico amoniacal	10g
NaCl	30g
Água destilada	1000mL

Fonte: a autora (2019).

Bactérias Heterotróficas Anaeróbias

O meio para bactérias heterotróficas anaeróbias (Tabela 10) foi preparado com purga de nitrogênio e acondicionado em vidros de penicilina (10mL), nos quais receberam tampas de borracha e lacres de alumínio. Essas bactérias foram quantificadas pela técnica NMP após incubação a 30°C ± 1°C por 28 dias, e o crescimento foi identificado pela turvação do meio (SILVA et al., 2005).

Tabela 10 - Composição do meio para bactérias heterotróficas anaeróbias

Reagente	Quantidade
Meio ao tioglicolato	30g
NaCl	30g
Água destilada	1000mL

Fonte: a autora (2019).

Bactérias Heterotróficas Aeróbias

O meio para as bactérias heterotróficas aeróbias (Tabela 11) teve o pH ajustado para 7,0. Após incubação a 30°C ± 1°C por 48 horas, essas bactérias foram quantificadas através da técnica NMP (SILVA et al., 2005).

Tabela 11 - Composição do meio para bactérias heterotróficas aeróbias

Reagente	Quantidade
Meio ao tioglicolato	30g
NaCl	30g
Água destilada	1000mL

Fonte: a autora (2019).

Solução Redutora

O preparo da solução redutora (Tabela 12), com pH corrigido para 7,6, foi realizado sob purga de nitrogênio. Posteriormente, o meio foi distribuído em frascos de vidro tipo penicilina tampados com borracha e lacre de alumínio (SILVA et al., 2005).

Tabela 12 - Composição da solução redutora

Reagente	Quantidade
Tioglicolato de sódio	0,124g
Ácido ascórbico	0,1g
NaCl	20,0g
Solução resazurina 0,025% (m/v)	4,0mL
Água destilada	1000mL

Fonte: a autora (2019).

Solução do Indicador Misto

a) Preparação da solução estoque:

Foi pesado 0,5g de brometo de dimídio em um béquer (50mL) e em outro béquer (50mL), 0,25g de azul de dissulfina. Em seguida foi adicionado aproximadamente 30mL de solução quente de etanol-água 10% (v/v). Ambas as soluções foram misturadas, com auxílio de um bastão de vidro até a diluição dos corantes e transferidas para um balão volumétrico de 250mL. A diluição da solução estoque foi completada, até a marca, com água deionizada (ASTM D3049-89, 2009; ISO 2871-2, 2010).

b) Preparação da solução do indicador misto:

Em um balão volumétrico de 500mL com tampa, foi adicionado 200mL de água, 20mL da solução estoque e 20mL de solução ácido sulfúrico 2,5M. Misturou-se bem e diluiu-se com água destilada até a marca. Por fim, a solução foi armazenada em vidro âmbar (ASTM D3049-89, 2009).

Solução Tampão Cacodilato de Sódio e Glutaraldeído

A solução tampão cacodilato de sódio 0,1M com pH 7,6 foi utilizada para a lavagem dos cupons e para a preparação da solução glutaraldeído 5% usada no procedimento de fixação (MOTA, 2009). Para esse procedimento, foi preparada a solução tampão cacodilato de sódio 0,1 M com pH 7,6 e depois acrescentada a solução glutaraldeído 5% a temperatura ambiente. A solução foi guardada em vidro âmbar na geladeira (MOTA, 2009).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios desenvolvidos na pesquisa de tese.

4.1 AVALIAÇÃO DOS BIOCIDAS

A água do mar constitui um ambiente favorável à proliferação dos micro-organismos e ao processo corrosivo. Elementos como: cálcio, magnésio, sódio e potássio foram quantificados na análise físico-química da água do mar (Tabela 13). Segundo Videla (2003), esses elementos são indispensáveis para os micro-organismos na obtenção de energia e síntese de novas células.

Destaca-se, também, alta concentração de sulfato, onde é utilizada como fonte de enxofre pelas BRS (VIDELA, 2003; LITTLE; LEE, 2007). Os micro-organismos utilizam uma variedade de receptores de elétrons para a respiração, incluindo: oxigênio, sulfato, nitrato, nitrito, dióxido de carbono, Fe^{3+} , Mn^{4+} e Cr^{6+} (LITTLE; LEE, 2007). O valor máximo permitido (VMP) informado na Tabela 13 é utilizado como padrão para água destinada ao consumo humano (BRASIL, 2011).

Tabela 13 - Análise Físico-química da água do mar para avaliação dos biocidas

Parâmetros Analisados	Resultados	VMP
pH	7,85	6,0 – 9,5
Cor Aparente (UH)	7,30	15
Turbidez (UT)	1,11	5
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	27300,00	1000
Condutividade elétrica a 20°C (µS/cm)	54600,00	-
Alcalinidade de carbonatos (mg/L em CaCO ₃)	40,00	-
Alcalinidade de bicarbonatos (mg/L em CaCO ₃)	100,00	-
Alcalinidade de hidróxidos (mg/L em CaCO ₃)	0,00	-
Alcalinidade de carbonatos (mg/L em CO ₃)	24,00	-
Alcalinidade de bicarbonatos (mg/L em HCO ₃)	121,93	-
Dureza total (mg/L em CaCO ₃)	6600,00	500
Ca (mg/L em Ca)	400,80	-
Mg (mg/L em Ca)	1361,92	-
Na (mg/L em Na)	9420,00	200
K (mg/L em K)	450,00	-
Cl (mg/L em Cl)	18750,00	250
SO ₄ (mg/L em SO ₄)	1279,00	250
NO ₂ (mg/L em N)	0,06	1,0
NO ₃ (mg/L em N)	0,69	10,0
Fe (mg/L em Fe)	0,11	0,3

Fonte: a autora (2019).

4.1.1 Determinação da Concentração Mínima Inibitória

O teste de determinação da concentração mínima inibitória (CMI) selecionou dentre os três compostos quaternários de amônio, o biocida de melhor eficácia, capaz de eliminar os micro-organismos planctônicos. O teste também foi realizado para as quitosanas de baixa e média massa molecular.

Na Tabela 14 são apresentados os resultados do teste de CMI, na amostra de água do mar, contra os micro-organismos aeróbios e anaeróbios partindo da concentração inicial de 2000ppm para os compostos quaternários de amônio e 5000ppm para as quitosanas de baixa e média massa molecular.

Tabela 14 - Concentração mínima inibitória dos biocidas

Concentração Mínima Inibitória (ppm)				
Micro-organismos	BUSAN 100	BUSAN 1087	BUSAN 1432	Quitosanais
Aeróbios	31,25	250	62,5	2500
Anaeróbios	62,5	-	*	2500

* O biocida eliminou todos os micro-organismos anaeróbios planctônicos. Fonte: a autora (2019).

O BUSAN 1087 não eliminou os micro-organismos anaeróbios, havendo crescimento microbiano em todas as concentrações. Independente da concentração, o biocida BUSAN 1432 eliminou todos os micro-organismos anaeróbios planctônicos.

Assim, dentre os três compostos quaternários de amônio, foi escolhido o BUSAN 100, pois, obteve a menor concentração inibitória para os micro-organismos aeróbios. Provavelmente, esse resultado satisfatório foi devido à maior concentração de cloreto de alquil-dimetil benzil amônio e etanol em relação ao BUSAN 1087 e ao BUSAN 1432 (Tabela 4). Com o intuito de eliminar ambos os grupos microbianos, a concentração considerada foi de 70ppm para o próximo ensaio: Atuação do quats (BUSAN 100) (item 4.1.2).

A quitosana utilizada para revestimento, por Zheludkevich et al. (2011), foi dissolvida em solução de ácido acético (1% v/v) e neutralizada com NaOH até pH 8,5. Adaptando essa metodologia para o presente trabalho, com pH ajustado para 7,7, não foi possível obter a CMI das quitosanas de baixa e média massa molecular. Então, as quitosanas foram dissolvidas, novamente, em solução de ácido acético (1% v/v) sem neutralizá-las com NaOH, o pH medido foi 3,93. E a concentração mínima inibitória das quitosanas foi 2500ppm para os micro-organismos aeróbios e anaeróbios (Tabela 14).

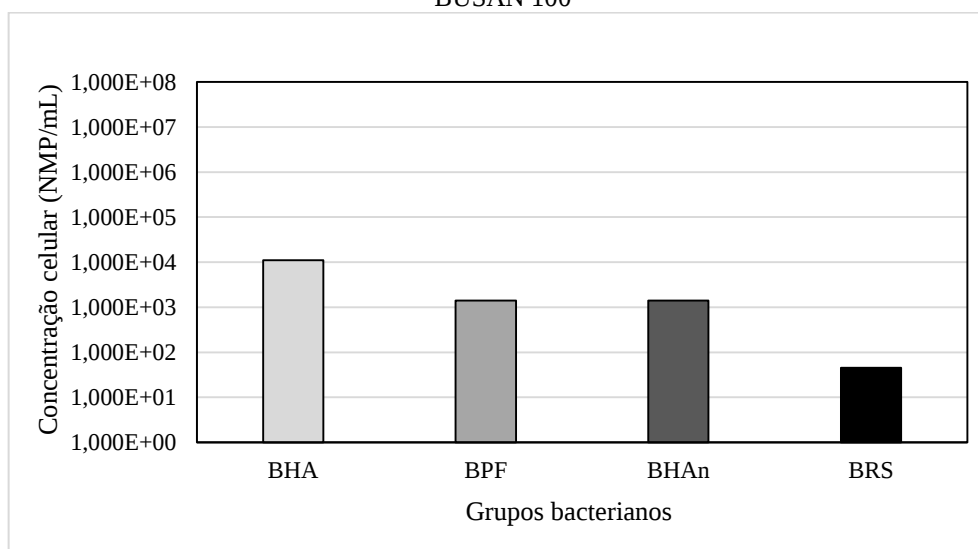
4.1.2 Atuação do quats (BUSAN 100)

O objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento do BUSAN 100, em dosagem única de 70 ppm, na corrosão induzida microbiologicamente. Para isto, os cupons de aço carbono foram imersos em dois sistemas estáticos: Controle e Quats e, posteriormente, foram realizadas as quantificações das concentrações microbianas e taxas de corrosão.

Concentração celular das bactérias planctônicas

Na Figura 29 é apresentado o gráfico dos grupos microbianos quantificados na água do mar utilizada neste ensaio. Dentre os grupos considerados, os de maior concentração foram: as bactérias heterotróficas aeróbias (BHA), seguidas pelas precipitantes de ferro (BPF) e heterotróficas anaeróbias (BHAn). Já as bactérias redutoras de sulfato (BRS) apresentaram a menor concentração.

Figura 29 - Quantificação das bactérias planctônicas da água do mar – Atuação do BUSAN 100



Fonte: a autora (2019).

Concentração celular das bactérias sésseis

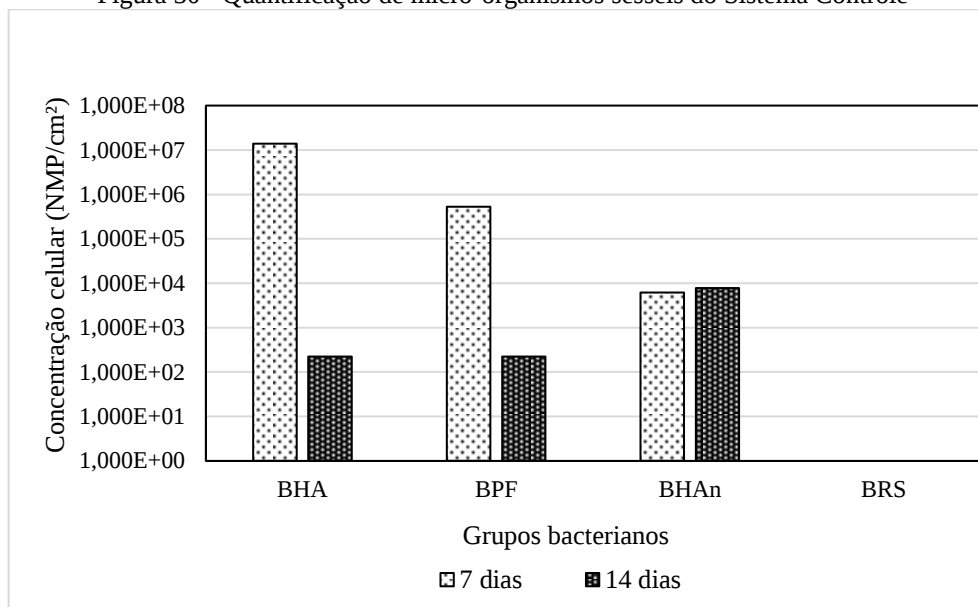
Nas Figuras 30 e 31 são apresentadas as concentrações celulares sésseis das bactérias heterotróficas aeróbias, precipitantes de ferro, heterotróficas anaeróbias e redutoras de sulfato referentes aos sistemas Controle e Quats respectivamente.

Observa-se, no Sistema Controle (Figura 30), um decréscimo nas concentrações das bactérias heterotróficas aeróbias e precipitantes de ferro entre os períodos 7 e 14 dias. Provavelmente, esse decréscimo foi devido ao esgotamento de nutrientes ou de oxigênio no sistema, acarretando em baixas a atividade microbiana e a colonização no metal. A concentração das bactérias heterotróficas anaeróbias permaneceu inalterada. As BRS, mesmo estando presentes na água do mar (Figura 29), não apresentaram concentração sésil quantificável (Figura 30).

No Sistema Quats (Figura 31), as concentrações das bactérias heterotróficas aeróbias, precipitantes de ferro e heterotróficas anaeróbias foram reduzidas, em relação ao Sistema Controle, ao final de 7 dias (Figura 30). Entretanto, esses grupos microbianos passaram a

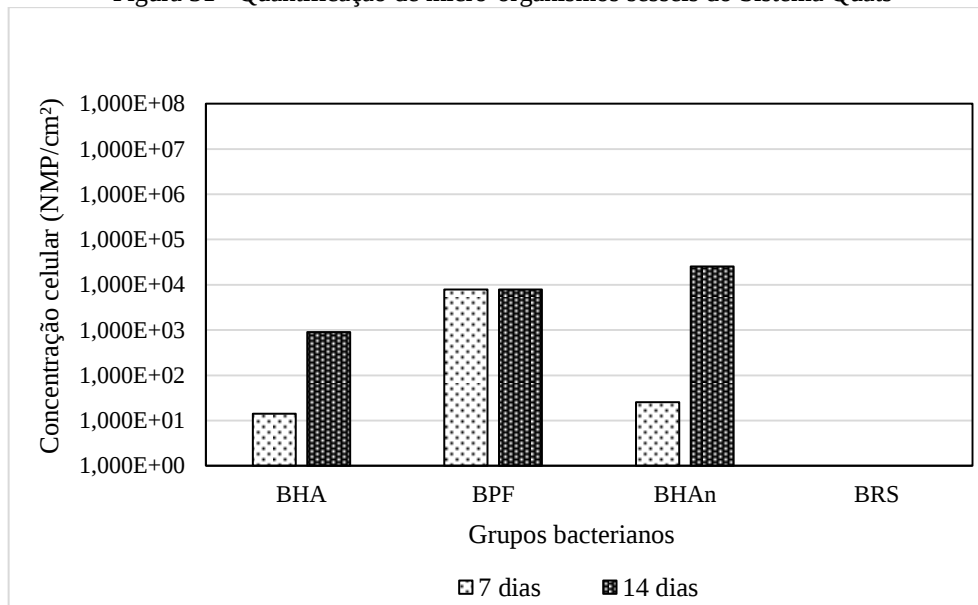
crescer no período de 14 dias (Figura 31), sugerindo que não havia concentração residual ativa satisfatória do biocida quats no sistema. Já as BRS não se desenvolveram nos períodos estudados (Figura 31).

Figura 30 - Quantificação de micro-organismos sésseis do Sistema Controle



Fonte: a autora (2019).

Figura 31 - Quantificação de micro-organismos sésseis do Sistema Quats



Fonte: a autora (2019).

Conforme Shaban et al. (2013), os sais quaternários de amônio apresentam inatividade antimicrobiana para concentrações baixas, em torno de 20ppm a 40ppm, e nas concentrações elevadas, os compostos têm atividades relativas. Segundo esses autores, a atividade dos

compostos preparados é dependente do comprimento da cadeia alquil, do qual determina a solubilidade do composto na água. Desse modo, se o comprimento da cadeia alquil aumenta, a solubilidade do composto diminui, ou seja, a atividade do biocida diminui. Todavia, os compostos tiveram efeito biocida na concentração de 300ppm. Esse aumento na eficiência foi atribuído à adsorção das moléculas na membrana celular bacteriana, e na cobertura completa as moléculas adentraram através da membrana celular.

O modo de ação dos quats, acima da concentração mínima inibitória, é a ruptura da estabilidade física e iônica da membrana celular. Por exemplo, os cloretos de benzalcônio se ligam à membrana celular das *Pseudomonas fluorescens* por interações iônicas e hidrofóbicas, provocando mudanças nas propriedades e função da membrana, resultando no vazamento dos constituintes intracelulares. Já as bactérias com membranas mais estáveis se proliferam (WESSELS; INGMES, 2013).

É sabido que, a membrana celular bacteriana, geralmente, é composta por uma parede espessa contendo muitas camadas de ácidos peptidoglicano e teicóico, que são glicerol-ribitol (álcool poli-hídrico) através de uma ligação de fósforo circundada por lipídeos de lipopolissacarídeos e proteínas. Essa composição é responsável pela carga negativa da superfície celular como um todo (TACHABOONYAKIAT, 2017), e a carga positiva dos surfactantes neutraliza a carga negativa das membranas celulares. Consequentemente, a permeabilidade seletiva, que caracteriza a membrana celular externa, é completamente desativada. O transporte vital de componentes essenciais para biorreações e atividades celulares é perturbado, causando a morte desses micro-organismos (SHABAN et al., 2013).

Por outro lado, o modo de ação dos quats em concentrações sub-inibitórias inclui múltiplos processos, como: perda da osmorregulação da membrana, inibição das enzimas respiratórias e estresse oxidativo. Em concentrações sub-inibitórias, a resistência emerge principalmente como uma resposta bacteriana ao estresse oxidativo induzido pelo quats, causando mutações ou facilitando a transferência gênica, levando à seleção e evolução de bactérias resistentes (TEZEL; PAVLOSTATHIS, 2015). Smith, Gemmell e Hunter (2008) enfatizam que, a resistência antimicrobiana pode ocorrer através de mecanismos de resistência intrínseca ou adquirida. Buffet-Bataillon et al., (2012) revisa os mecanismos responsáveis pela transferência de genes entre bactérias, como por exemplo, a co-resistência e a resistência cruzada a compostos quaternários de amônio e os principais elementos genéticos envolvidos: plasmídeos, integrons e transposons.

É importante destacar, também, a capacidade de os micro-organismos degradarem os compostos quaternários de amônio e os seus efeitos sinérgicos ou inibitórios, possibilitando, assim, explicar a redução da atividade biocida do quats. Pesquisadores como Khan et al. (2015) estudaram a capacidade de as *Pseudomonas sp.* usarem o cloreto de benzalcônio como única fonte de carbono e nitrogênio; e Zhang, C. et al. (2011) investigaram o efeito inibitório e a biodegradação do cloreto de benzalcônio com diferentes comprimentos de cadeia alquílica e diferentes concentrações de biomassa.

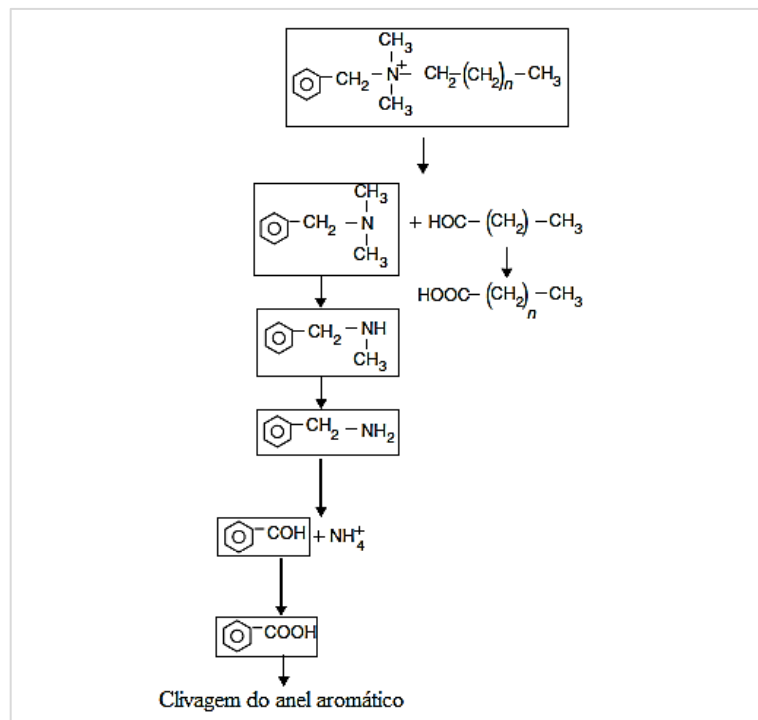
Nos estudos de Khan et al. (2015), as amostras controle, não inoculadas, mostraram uma redução média de 10% na concentração, com uma redução máxima de 20% durante todo o estudo cinético. Eles justificaram que a redução da atividade biocida foi devido à adsorção dos cloretos de benzalcônio aos frascos de cultura ou a erros de medição. Zhang, C. et al. (2011) identificaram a inibição respiratória, a adsorção e a biodegradação como os três principais processos que afetaram o destino do cloreto de benzalcônio em lodo ativado; e a degradação começou assim que a glicose foi totalmente consumida. Embora o cloreto de benzalcônio tenha adsorvido na biomassa, ele foi degradado completamente.

Patrauchan e Oriel (2003) compararam a biodegradabilidade de surfactantes catiônicos, diferenciando no comprimento da cadeia alquílica, por *Aeromonas hydrophila sp.* K. Eles testaram a degradação dos quats de cadeias longas: C₁₈ – cloreto de estearil-dimetil benzil amônio (BSAC); C₁₄ – cloreto de tetradecil-dimetil benzil amônio (BTAC); C₁₂ – cloreto de dodecil-dimetil benzil amônio (BDAC) e de cadeia curta do C₁ – cloreto de trimetil benzil amônio (BTMAC). Como resultado, após 7 dias de incubação, a concentração da maior cadeia alquílica (BSAC) foi reduzida em 70%, e a menor cadeia alquílica (BTMAC) foi degradada em 50%. A degradabilidade do BTAC e do BDAC atingiu 68% e 65% respectivamente.

A formação de dimetil benzil amina foi observada como o primeiro produto na transformação dos surfactantes. Esse fato confirma que, o ataque inicial às moléculas de quats é uma fissão central da ligação C_{alquil} – N. A ruptura da ligação C_{alquil} – N produz dimetil benzil amina, seguida da remoção de um grupo metila (–CH₃) por N-desmetilação para formar metil benzil amina. Essa ruptura é o precursor para o acesso à fonte de nutrientes por micro-organismos (PATRAUCHAN; ORIEL, 2003; KHAN et al., 2015). Segundo Patrauchan e Oriel (2003), a degradação do metil benzil amina resulta na formação de benzil amina. Como resultado da transformação do benzil amina, ocorre a acumulação de uma pequena quantidade de benzaldeído e uma quantidade mais significativa de ácido benzóico. E

o benzaldeído, como único substrato de crescimento, é utilizado muito rapidamente e completamente convertido em ácido benzóico. Um esquema do caminho proposto para a biodegradação do cloreto de benzalcônio é apresentado na Figura 32.

Figura 32 - Caminho proposto para biodegradação do cloreto de benzalcônio

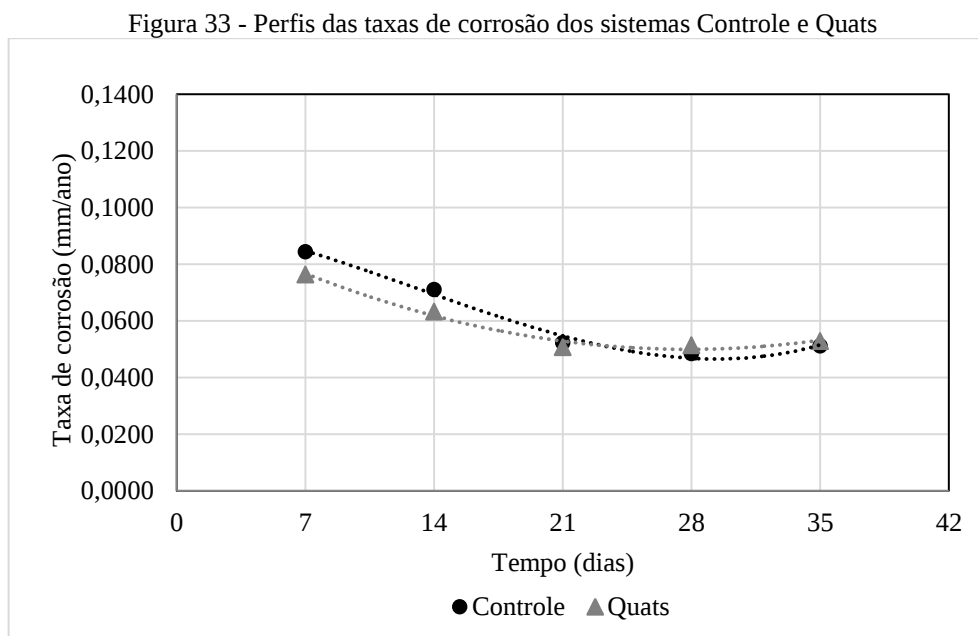


Fonte: adaptado de Patrauchan e Oriel (2003).

Segundo Tezel e Pavlostathis (2015), a conexão entre degradação e resistência do quats não é bem compreendida. Visto que o quats degrada, pelo menos sob condições aeróbias, a biodegradação cria concentrações sub-inibitórias, onde as espécies suscetíveis podem desenvolver resistência ao quats através de várias vias e mecanismos. E os principais mecanismos de adaptação ao quats incluem: modificação da estrutura e composição da membrana celular, aquisição de genes de efluxo, superexpressão de sistemas de bomba de efluxo, aumento da formação de biofilme e biodegradação (MOEN et al., 2012).

Taxas de Corrosão

Os perfis das taxas de corrosão por perda de massa dos sistemas Controle e Quats, nos períodos 7, 14, 21, 28 e 35 dias, estão apresentados na Figura 33.

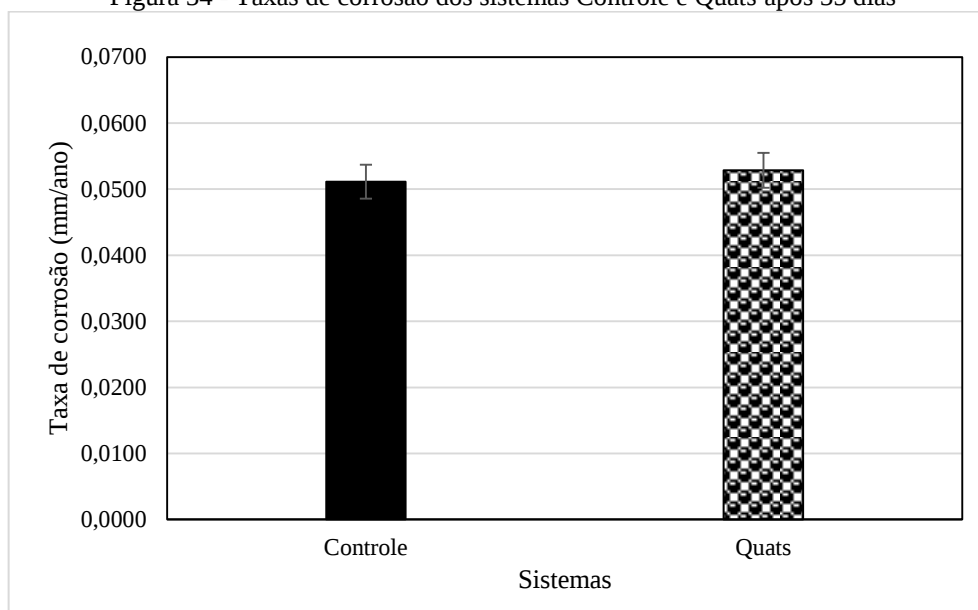


Fonte: a autora (2019).

A partir desses gráficos, verifica-se que, as taxas de corrosão apresentam perfis semelhantes em função do tempo de imersão dos cupons. No Sistema Quats, o valor da taxa de corrosão foi ligeiramente menor em relação ao Sistema Controle nos períodos 7 e 14 dias, e após 21 dias as taxas de corrosão foram aproximadamente iguais.

Na Figura 34, é apresentado o comparativo entre as taxas de corrosão dos sistemas Controle e Quats ao final de 35 dias. Os resultados mostram que, o uso do quats, em dosagem única de 70ppm, foi eficiente na redução dos micro-organismos apenas no período de 7 dias (Figura 31). Devido ao resultado insatisfatório, foi realizado o ensaio: Quantificação da matéria ativa catiônica (item 4.1.3) para descobrir o percentual ativo do quats e alterar a concentração e frequência de dosagem.

Figura 34 - Taxas de corrosão dos sistemas Controle e Quats após 35 dias



Fonte: a autora (2019).

4.1.3 Quantificação da matéria ativa catiônica

Para a quantificação do teor de matéria ativa catiônica, foi retirada uma amostra contendo material ativo catiônico e realizados os procedimentos descritos do item 3.1.3 (Quantificação da matéria ativa catiônica). Assim, utilizou-se a Equação 75 para o cálculo da matéria ativa catiônica e foi encontrado um percentual de aproximadamente 0,035% após 14 dias. Uma vez que, o residual catiônico havia sido baixo e corroborado com os resultados não satisfatórios das análises microbiológicas (Figura 31); foi dosado, então, diariamente 70ppm de quats. E após 14 dias, o residual calculado foi 0,14%. Considerando o valor ainda baixo, foi aumentada a dosagem do biocida para 214ppm.

Com dosagem diária de 214ppm, foi calculado o percentual da matéria ativa catiônica para os sistemas Quats e Quats/QuitM_gel1% e os resultados foram: 1,79% e 0,035% respectivamente no período de 14 dias. E, ao final de 35 dias, os valores calculados foram 7,15% e 1,37% para os sistemas Quats e Quats/QuitM_gel1% respectivamente. Foi observado que, o biocida quats, agindo sozinho, possuía maior residual ativo.

4.2 ENSAIO *BLEND* DE BIOCIDAS: QUATS, QUITOSANA E ÁCIDO ACÉTICO

Neste item são apresentados os resultados das quatro etapas utilizando os produtos químicos: quats, quitosana e ácido acético e suas combinações. As concentrações e os intervalos de dosagem foram mencionados na Tabela 6.

A utilização do ácido acético como biocida foi fundamentada no conhecimento de a estrutura molecular da quitosana apresentar grupos amino livres permitindo, assim, que essa macromolécula se dissolva em soluções aquosas ácidas.

Para este ensaio foi realizado nova coleta de água do mar e realizadas as análises físico-químicas (Tabela 15) e microbiológicas (Figura 35).

Os valores, observados na Tabela 15, apresentaram pequenas variações em relação aos valores examinados na Tabela 13. As alterações significativas destacam-se apenas para a cor aparente, concentrações de potássio e sulfatos na água do mar. As concentrações de potássio e sulfato foram relativamente maiores (Tabela 15).

Tabela 15 - Análise físico-química da água do mar para o ensaio *Blend* de biocidas

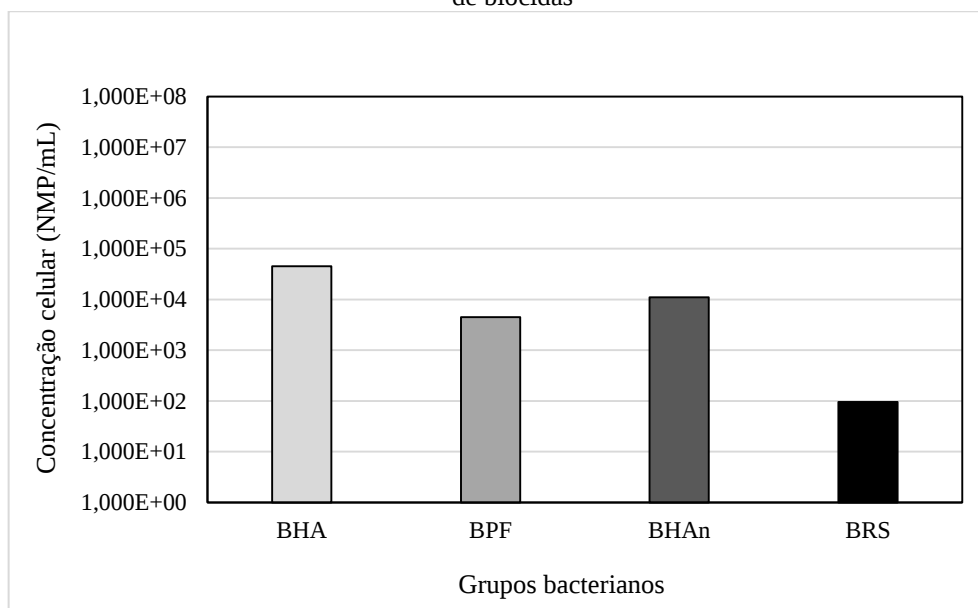
Parâmetros Analisados	Resultados	VMP
pH	7,99	6,0 – 9,5
Cor Aparente (UH)	2,60	15
Turbidez (UT)	0,90	5
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	29100,00	1000
Condutividade elétrica a 20°C (µS/cm)	58400,00	-
Alcalinidade de carbonatos (mg/L em CaCO ₃)	63,20	-
Alcalinidade de bicarbonatos (mg/L em CaCO ₃)	74,40	-
Alcalinidade de hidróxidos (mg/L em CaCO ₃)	0,00	-
Alcalinidade de carbonatos (mg/L em CO ₃)	37,92	-
Alcalinidade de bicarbonatos (mg/L em HCO ₃)	74,40	-
Dureza total (mg/L em CaCO ₃)	6900,00	500
Ca (mg/L em Ca)	400,80	-
Mg (mg/L em Ca)	1434,88	-
Na (mg/L em Na)	11600,00	200
K (mg/L em K)	1005,00	-
Cl (mg/L em Cl)	22500,00	250
SO ₄ (mg/L em SO ₄)	2730,00	250
NO ₂ (mg/L em N)	<0,01	1,0
NO ₃ (mg/L em N)	0,46	10,0
Fe (mg/L em Fe)	0,13	0,3

Fonte: a autora (2019).

Concentração celular das bactérias planctônicas

Na Figura 35 é apresentado o gráfico com os grupos microbianos quantificados na água do mar utilizada para este ensaio. Dentre os grupos considerados, as maiores concentrações encontradas foram das bactérias heterotróficas aeróbias (BHA) e anaeróbias (BHAn), seguidas das precipitantes do ferro (BPF) e redutoras de sulfato (BRS) com menor concentração. Comparando os gráficos (Figura 29 e Figura 35), as concentrações dos grupos bacterianos presentes na água do mar apresentaram alterações sutis.

Figura 35 - Quantificação de bactérias planctônicas da água do mar – Ensaio *Blend* de biocidas



Fonte: a autora (2019).

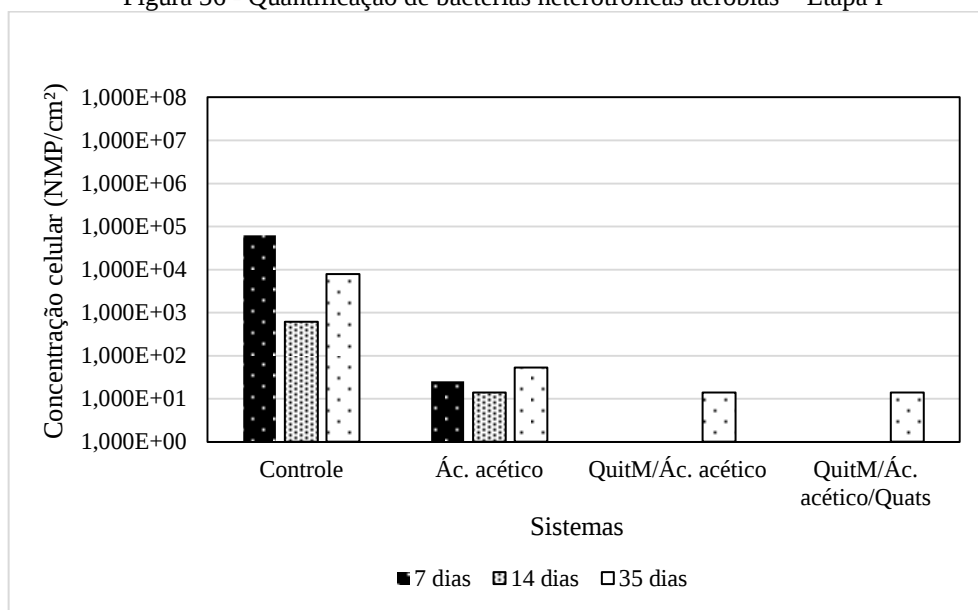
4.2.1 Etapa I – Avaliação da Biocorrosão nos sistemas: Controle, Ác. acético, QuitM/Ác. acético e QuitM/Ác. acético/Quats

Concentração celular das bactérias sésseis

Nas Figuras 36, 37, 38 e 39 são apresentadas as concentrações das bactérias heterotróficas aeróbias, precipitantes de ferro, heterotróficas anaeróbias e redutoras de sulfato respectivamente dos sistemas: Controle, Ác. acético, QuitM/Ác. acético e QuitM/Ác. acético/Quats nos tempos de 7, 14 e 35 dias de experimento.

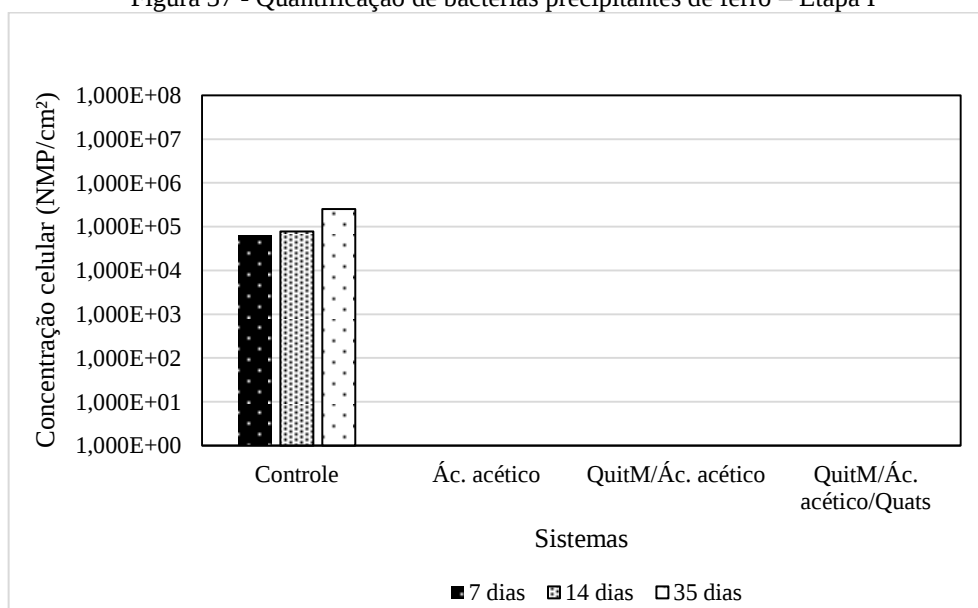
Os agentes químicos adicionados diminuíram ou eliminaram as bactérias heterotróficas aeróbias nos três tempos estudados (Figura 36), sendo os sistemas contendo quitosana (QuitM/Ác. acético e QuitM/Ác. acético/Quats) os mais efetivos nos períodos 7 e 14 dias. Para as bactérias precipitantes de ferro (Figura 37), heterotróficas anaeróbias (Figura 38) e redutoras de sulfato (Figura 39), todos os agentes químicos foram efetivos.

Figura 36 - Quantificação de bactérias heterotróficas aeróbias – Etapa I



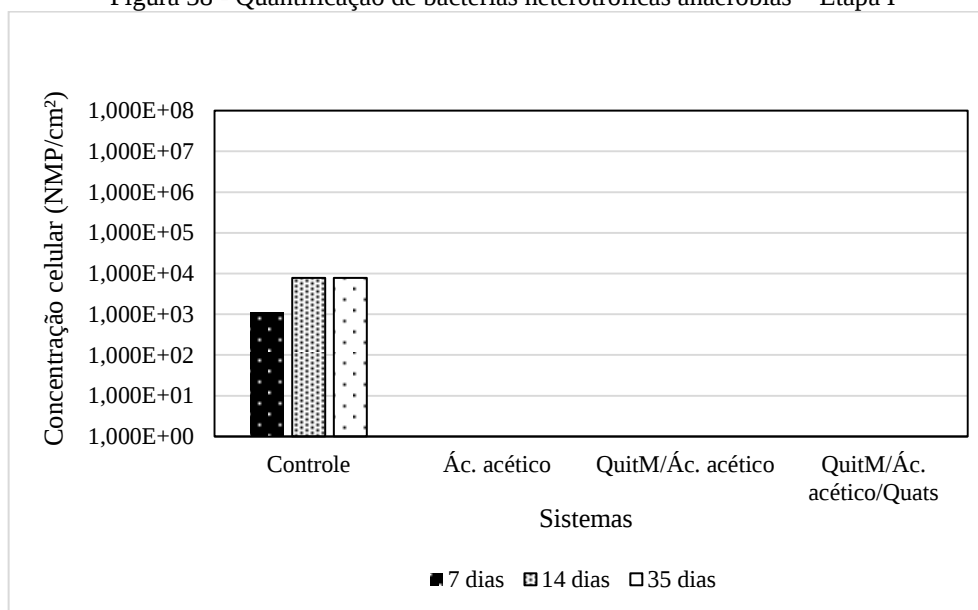
Fonte: a autora (2019).

Figura 37 - Quantificação de bactérias precipitantes de ferro – Etapa I



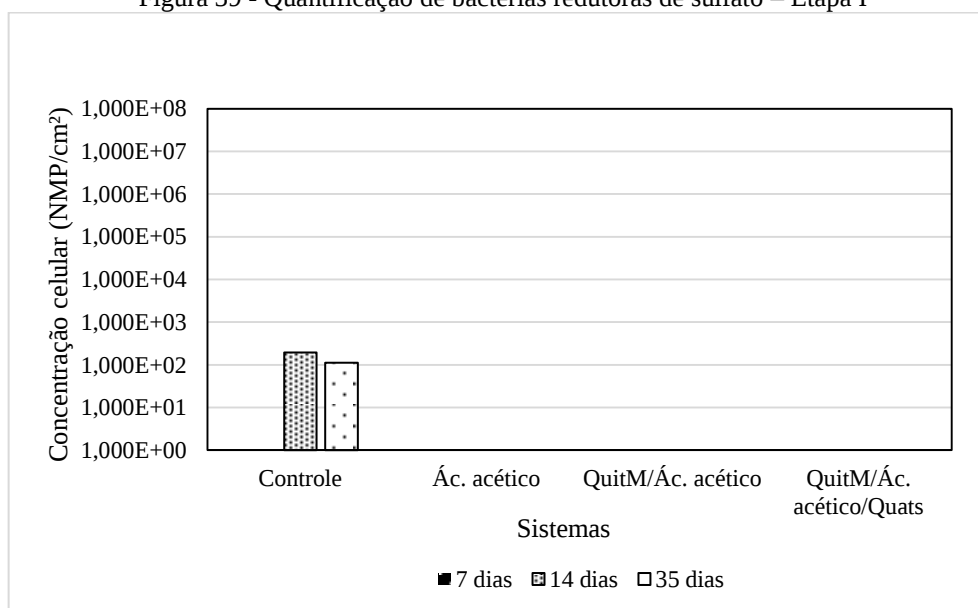
Fonte: a autora (2019).

Figura 38 - Quantificação de bactérias heterotróficas anaeróbias – Etapa I



Fonte: a autora (2019).

Figura 39 - Quantificação de bactérias redutoras de sulfato – Etapa I



Fonte: a autora (2019).

Jia, Z., Shen e Xu (2001) relataram que, a atividade antibacteriana da quitosana quaternizada em meio a ácido acético é mais forte do que em água, e a atividade aumenta quando é adicionado mais ácido acético. Além disso, a atividade antibacteriana da quitosana quaternária foi mais forte do que a quitosana utilizada isoladamente. No presente estudo, as combinações: quitosana/ácido acético e quitosana/ácido acético/quats causaram o mesmo efeito antibacteriano. E o ácido acético, agindo isoladamente, também foi eficaz na inibição

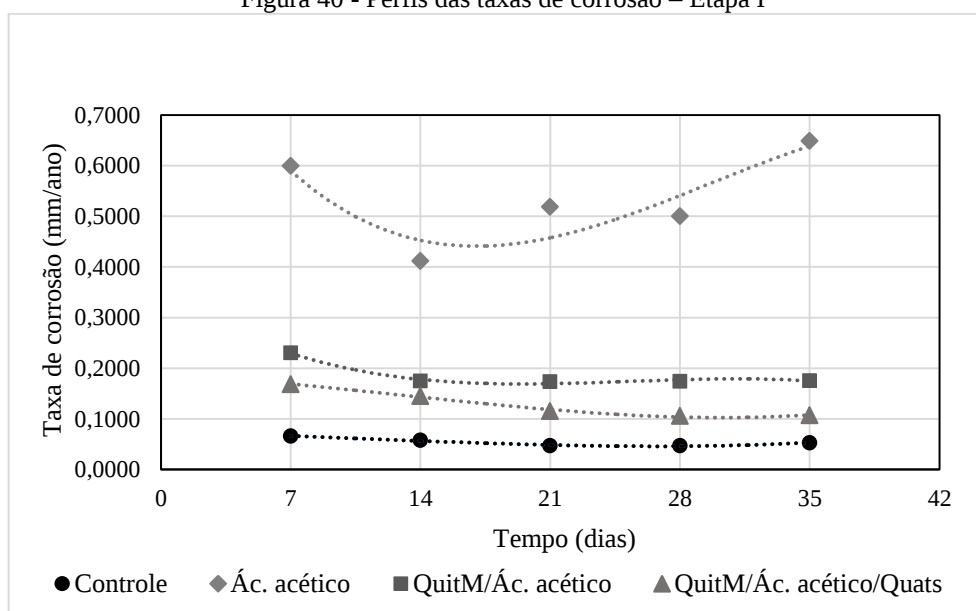
do crescimento da maioria das bactérias, coincidindo com os estudos de No, H.K. et al. (2002).

Segundo Jia, Z., Shen e Xu (2001), a quitosana utilizada isoladamente mostra sua atividade biológica apenas em meio ácido, pois a sua solubilidade é fraca em pH acima de 6,5. Já os derivados de quitosana, que são solúveis em água, são também solúveis em circunstâncias fisiológicas ácidas e básicas, sendo bons candidatos a biocida policatiônico.

Taxas de corrosão

Os perfis das taxas de corrosão, por perda de massa, dos cupons de aço carbono ASTM A283 para os sistemas: Controle, Ácido acético, QuitM/Ác. acético e QuitM/Ác. acético/Quats nos períodos 7, 14, 21, 28 e 35 dias estão apresentados na Figura 40.

Figura 40 - Perfis das taxas de corrosão – Etapa I



Fonte: a autora (2019).

Ao analisar o perfil das taxas de corrosão do Sistema Controle; nos períodos 7, 14, 21, 28 e 35 dias (mm/ano): 0,0661; 0,0577; 0,0470; 0,0472 e 0,0530 respectivamente; observa-se pequeno declínio até o período de 21 dias, levando à estabilização entre os períodos 21 e 28 dias; seguido de ligeiro aumento ao final de 35 dias (Figura 40).

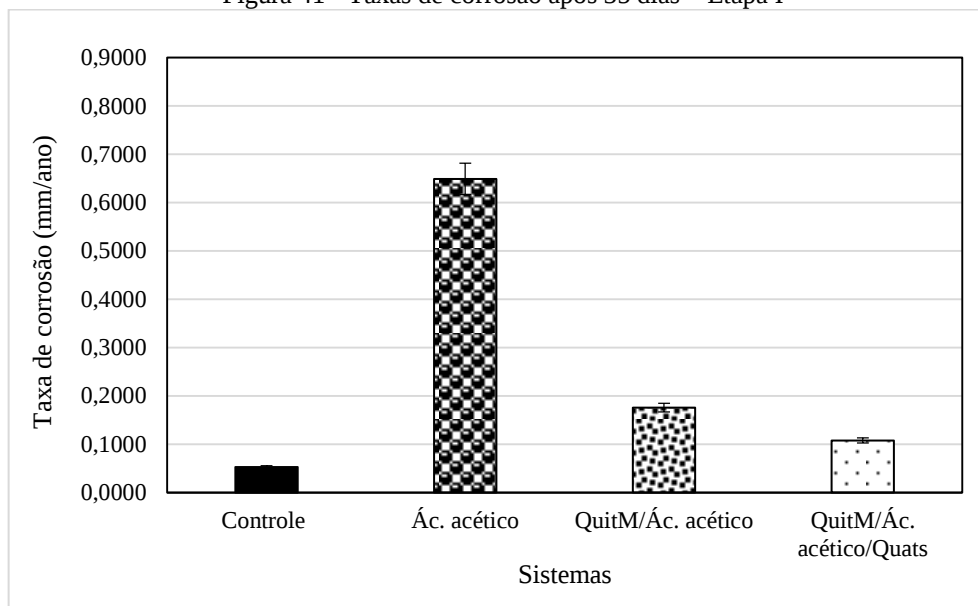
No sistema Ácido acético, a taxa de corrosão, no período de 7 dias, já iniciou de um valor alto em relação aos outros sistemas (Figura 40). Nos períodos seguintes: 14, 21 e 28 dias, as taxas de corrosão oscilaram abaixo do período de 7 dias; e, em 35 dias, houve um aumento de 8%.

No Sistema QuitM/Ác. acético, o valor da taxa de corrosão partiu de um valor muito menor em relação ao Sistema Ácido acético e continuou a decrescer, estabilizando-se após 14 dias de experimento (Figura 40). Portanto, a adição da quitosana inibiu o aumento da taxa de corrosão devido ao ácido acético.

De todos os sistemas acrescidos de agentes químicos, o Sistema QuitM/Ác. acético/Quats apresentou taxas de corrosão mais baixas, porém, não inferiores em relação às taxas do Sistema Controle (Figura 40).

Na Figura 41 são ilustradas as taxas de corrosão do aço carbono no tempo final de 35 dias referentes aos sistemas mencionados.

Figura 41 - Taxas de corrosão após 35 dias – Etapa I



Fonte: a autora (2019).

Através do gráfico (Figura 41), observa-se que o sistema no qual houve apenas dosagem de ácido acético, a taxa de corrosão ao final de 35 dias foi a mais alta. Ao adicionar quitosana ao ácido acético, observa-se uma redução de 73% na taxa de corrosão, indicando inibição da corrosão por intermédio da quitosana. Assim, a quitosana protegeu o aço da ação corrosiva do ácido acético. Quando o quats foi adicionado ao Sistema QuitM/Ác. acético, incidiu um efeito maior de inibição, apresentando uma redução de 83,4% na taxa de corrosão em relação ao Sistema Ácido acético.

4.2.2 Etapa II – Avaliação da Biocorrosão nos sistemas: Quats, Quats/QuitM_gel1% e QuitM_gel1%

Concentração celular das bactérias sésseis

Mesmo os biocidas utilizados na Etapa I sendo eficientes na eliminação ou na redução dos micro-organismos, as taxas de corrosão foram maiores do que as taxas do Sistema Controle (Figura 40). Em razão disso, foram propostos mais três sistemas: Quats, Quats/QuitM_gel1% e QuitM_gel1%. A quitosana de massa molecular média, utilizada nesta etapa, foi misturada em solução 1% v/v de ácido acético até a formação do hidrogel.

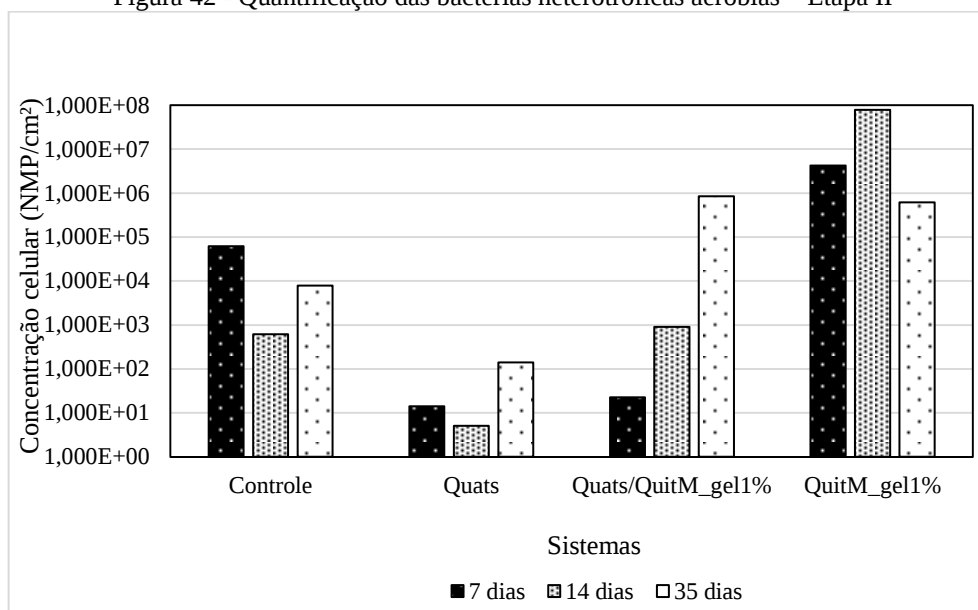
Nas Figuras 42, 43, 44 e 45 são apresentadas as concentrações das bactérias sésseis heterotróficas aeróbias, precipitantes de ferro, heterotróficas anaeróbias e redutoras de sulfato, respectivamente, dos sistemas: Controle, Quats, Quats/QuitM_gel1% e QuitM_gel1% nos tempos 7, 14 e 35 dias.

Analisando os gráficos da Figura 42 e Figura 43, observa-se que o quats, agindo isoladamente, reduziu as concentrações celulares das bactérias heterotróficas aeróbias (Figura 42) e, especificamente, das precipitantes de ferro (Figura 43) em relação ao sistema Controle, nos três tempos analisados.

No Sistema Quats/QuitM_gel1%, houve redução das bactérias heterotróficas aeróbias no período de 7 dias e certa estabilização no período de 14 dias em relação ao Sistema Controle (Figura 42). Contra as bactérias precipitantes de ferro, o *blend* quats/quitM_gel1% teve resultado satisfatório nos períodos 7 e 14 dias (Figura 43). Porém, ao final de 35 dias, o *blend* não foi eficaz (Figuras 42 e 43).

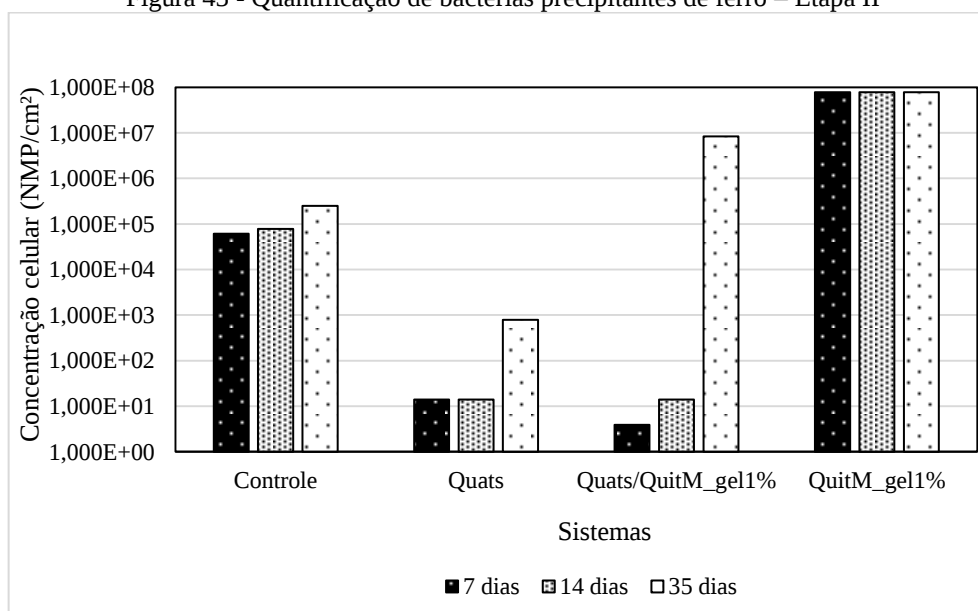
A quitM_gel1% utilizada, isoladamente, não reduziu a concentração celular dessas bactérias. Segundo Savard et al. (2002), a atividade antimicrobiana da quitosana é mais eficiente em fungos e algas do que em bactérias.

Figura 42 - Quantificação das bactérias heterotróficas aeróbias – Etapa II



Fonte: a autora (2019).

Figura 43 - Quantificação de bactérias precipitantes de ferro – Etapa II



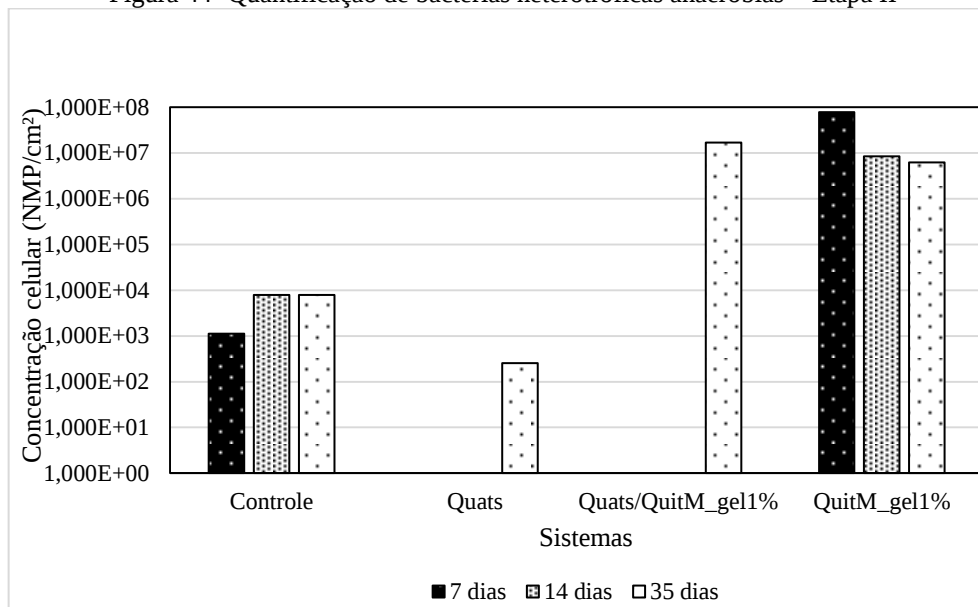
Fonte: a autora (2019).

O quats mostrou-se efetivo contra as bactérias heterotróficas anaeróbias (Figura 44) e redutoras de sulfato (Figura 45), pois eliminou as concentrações celulares nos períodos 7 e 14 dias e reduziu essas bactérias ao final de 35 dias em relação ao Sistema Controle.

O *blend* quats/quitM_gel1% foi efetivo contra as bactérias heterotróficas anaeróbias nos tempos 7 e 14 dias de análise (Figura 44) e efetivo contra as BRS nos três tempos analisados (Figura 45).

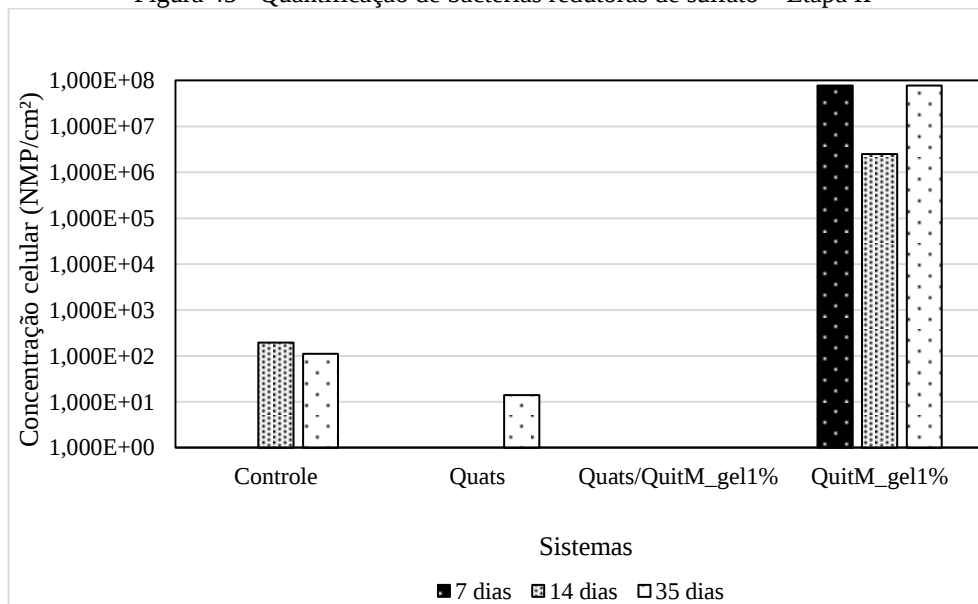
A quitM_gel1% dosada isoladamente não foi eficaz contra as bactérias heterotróficas anaeróbias (Figura 44) e BRS (Figura 45) nos períodos analisados. Em um sistema ao ar livre, as BRS podem crescer por baixo do biofilme aeróbio, no qual fornece um ambiente local anaeróbio (STADLER et al., 2010).

Figura 44- Quantificação de bactérias heterotróficas anaeróbias – Etapa II



Fonte: a autora (2019).

Figura 45 - Quantificação de bactérias redutoras de sulfato – Etapa II

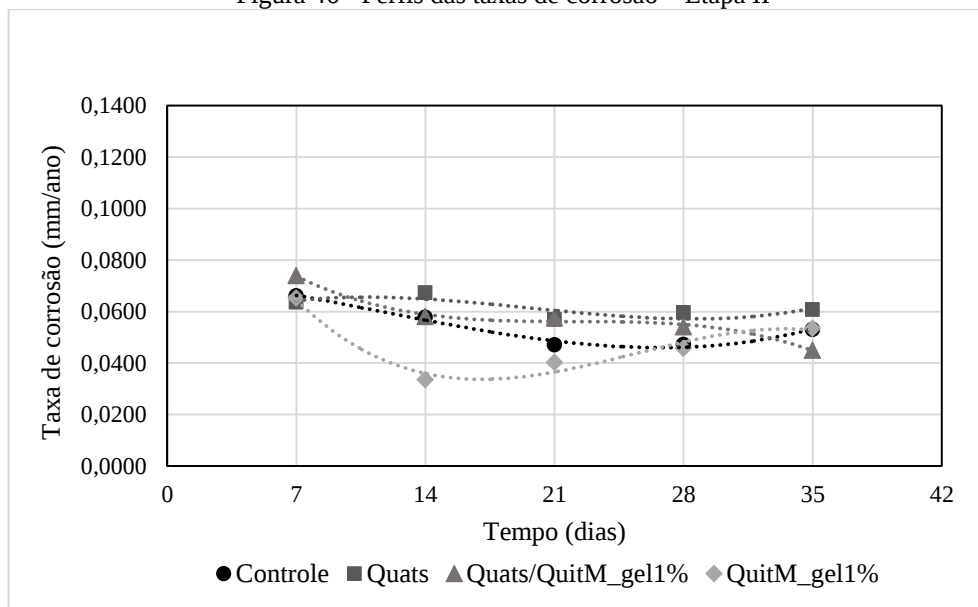


Fonte: a autora (2019).

Taxas de corrosão

Os perfis das taxas de corrosão, por perda de massa, dos cupons de aço carbono ASTM A283 nos períodos: 7, 14, 21, 28 e 35 dias estão apresentados na Figura 46.

Figura 46 - Perfis das taxas de corrosão – Etapa II



Fonte: a autora (2019).

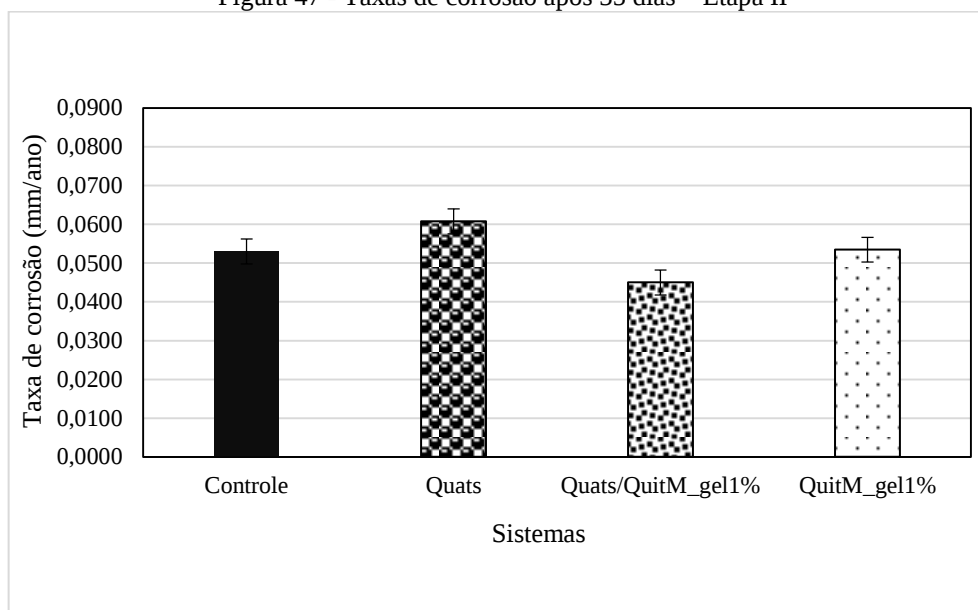
As taxas de corrosão do Sistema Quats apresentaram pequena variação, tendendo a estabilização nos três últimos períodos de análise (mm/ano): 0,057; 0,060; 0,061. Porém essas taxas mantiveram-se superiores as dos demais sistemas.

No sistema Quats/QuitM_gel1%, as taxas de corrosão diminuíram com o tempo, atingindo o seu menor valor após 35 dias de experimento: 0,045 mm/ano, cujo valor é também inferior aos valores dos outros sistemas: Controle, Quats e QuitM_gel1%.

Já no sistema com a quitM_gel1%, agindo isoladamente, a taxa de corrosão iniciou com o valor de 0,065 mm/ano em 7 dias, semelhante aos sistemas Controle e Quats, diminuindo para 0,033 mm/ano no período de 14 dias. E, após este período, a taxa de corrosão voltou a crescer atingindo o valor de 0,053 mm/ano ao final de 35 dias de análise.

Na Figura 47 são ilustradas as taxas de corrosão no tempo final de 35 dias. Observa-se, mais claramente, a redução da taxa de corrosão do Sistema Quats/QuitM_gel1% em relação aos outros sistemas.

Figura 47 - Taxas de corrosão após 35 dias – Etapa II



Fonte: a autora (2019).

Assim, no Sistema Quats/QuitM_gel1%, durante todo o período de 14 dias, houve redução ou eliminação das bactérias estudadas e, ao final de 35 dias, mesmo com o crescimento microbiológico, verificou-se uma redução satisfatória da taxa de corrosão. Possivelmente, houve a formação de um filme compacto de EPS, produtos de corrosão e das substâncias quats e quitosana. Essa justificativa corrobora a argumentação de Liu, H. et al. (2017b) ao afirmarem que; alguns grupos funcionais orgânicos de EPS, contendo pares de elétrons livres, podem ser transferidos para o orbital d desocupado do átomo de Fe, fortalecendo, deste modo, a quimissorção de EPS na superfície do aço.

Após as etapas I e II, houve o interesse em realizar mais dois sistemas, e esses sistemas consistiram em alterar a concentração de ácido acético utilizado para formação do hidrogel de quitosana. O estudo, nomeado de Etapa III, teve o intuito de avaliar se com o aumento da concentração de ácido acético haveria diminuição das células microbianas; já que em solução ácido acético 1% v/v (Etapa II), as concentrações celulares do Sistema QuitM_gel1% foram altas em todo período de 35 dias (item 4.2.2). Associada a quantificação microbiana, também foram determinadas as taxas de corrosão, por perda de massa, avaliando, assim, o comportamento da CIM.

4.2.3 Etapa III – Avaliação da Biocorrosão nos sistemas: Quats/QuitM_gel2% e QuitM_gel2%

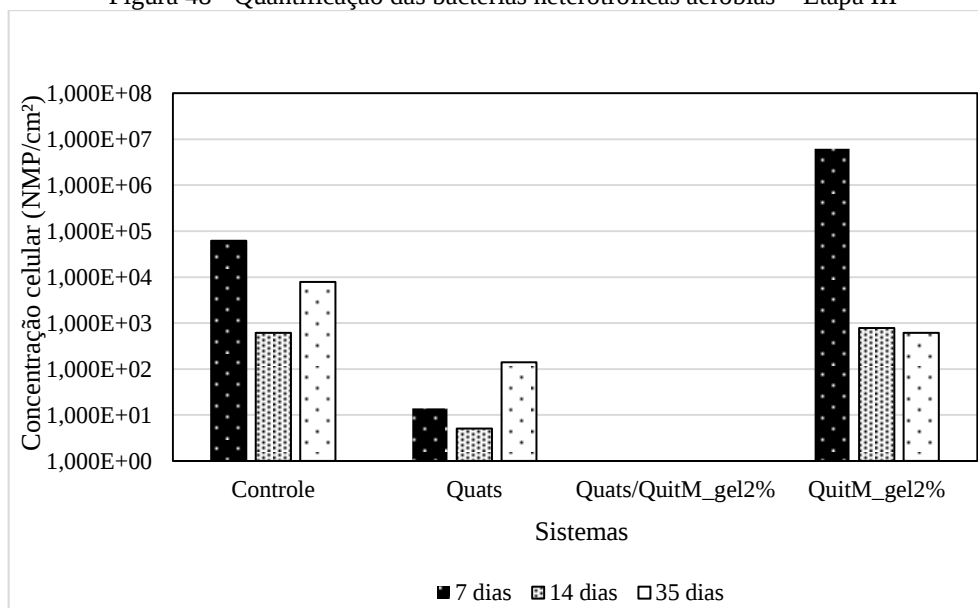
Concentração celular das bactérias sésseis

Embasando-se nos estudos de Luckachan e Mittal (2015), a quitosana utilizada foi misturada com a solução ácido acético 2% v/v até a formação do hidrogel. As concentrações de quitosana e quats e os intervalos de aplicação seguiram de forma análoga às etapas anteriores (Tabela 6). Foram quantificadas as concentrações dos mesmos grupos microbianos (Figuras 48, 49, 50 e 51), igualmente, nos períodos de 7, 14 e 35 dias.

O *blend* quats/quitM_gel2%, desta etapa, foi efetivo contra todas as bactérias analisadas: heterotróficas aeróbias (Figura 48), precipitantes de ferro (Figura 49), heterotróficas anaeróbias (Figura 50) e redutoras de sulfato (Figura 51) nos três tempos avaliados.

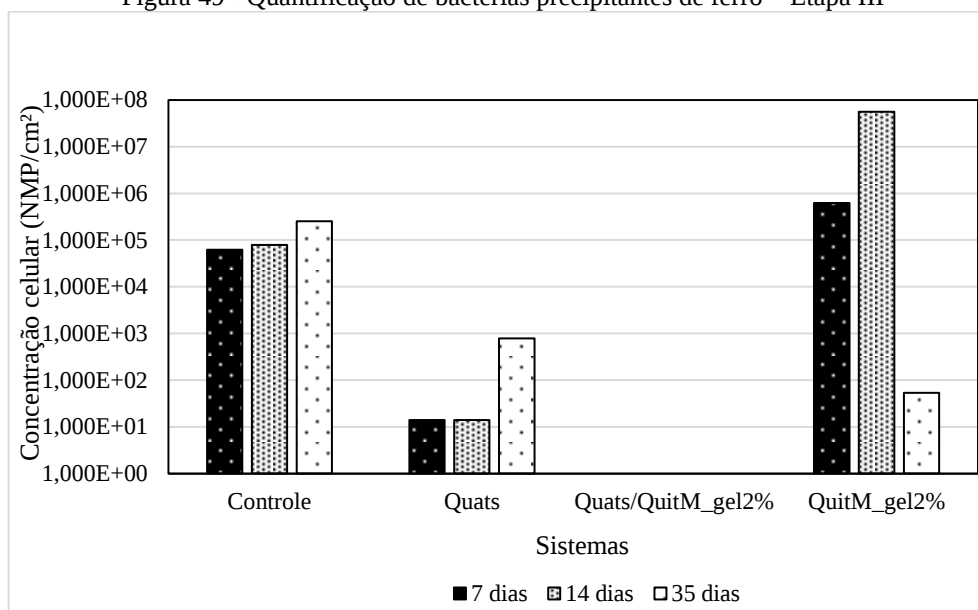
No sistema dosado apenas com quitM_gel2%, houve diminuição das bactérias heterotróficas aeróbias (Figura 48), precipitantes de ferro (Figura 49) apenas no tempo de 35 dias em relação ao Sistema Controle. Não houve redução das bactérias heterotróficas anaeróbias (Figura 50) em nenhum período estudado, mas as BRS (Figura 51) foram reduzidas a partir de 14 dias.

Figura 48 - Quantificação das bactérias heterotróficas aeróbias – Etapa III



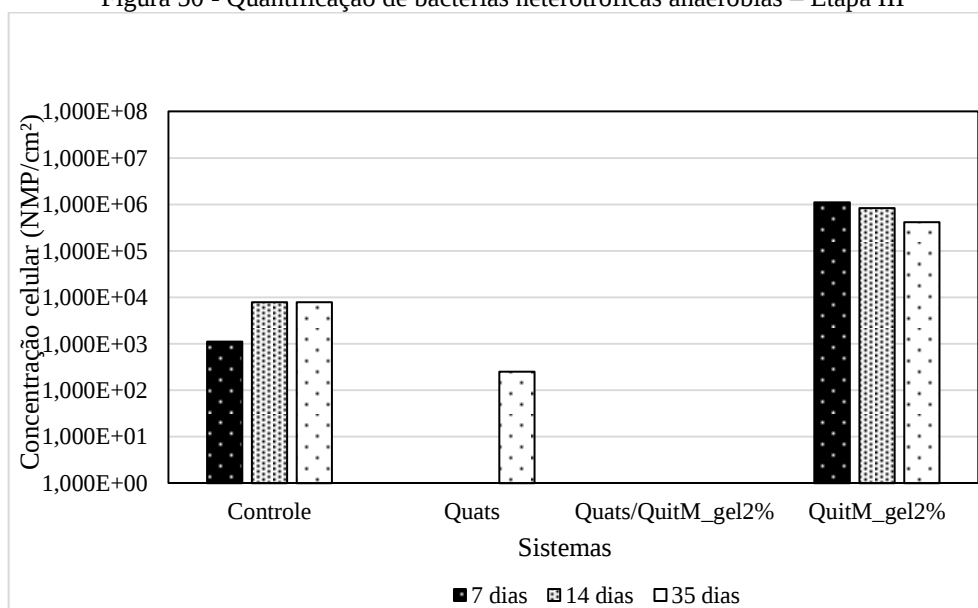
Fonte: a autora (2019).

Figura 49 - Quantificação de bactérias precipitantes de ferro – Etapa III



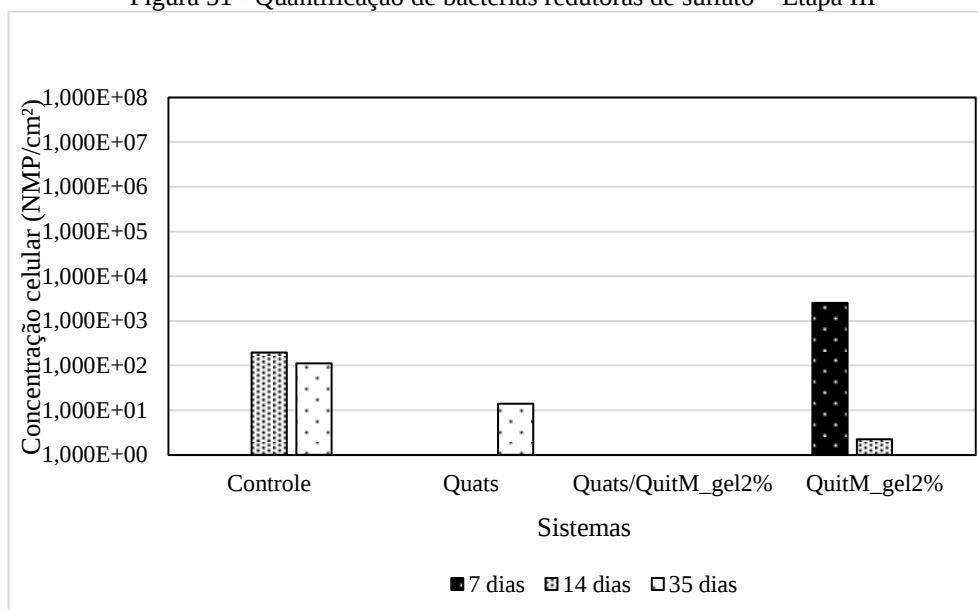
Fonte: a autora (2019).

Figura 50 - Quantificação de bactérias heterotróficas anaeróbias – Etapa III



Fonte: a autora (2019).

Figura 51 - Quantificação de bactérias redutoras de sulfato – Etapa III



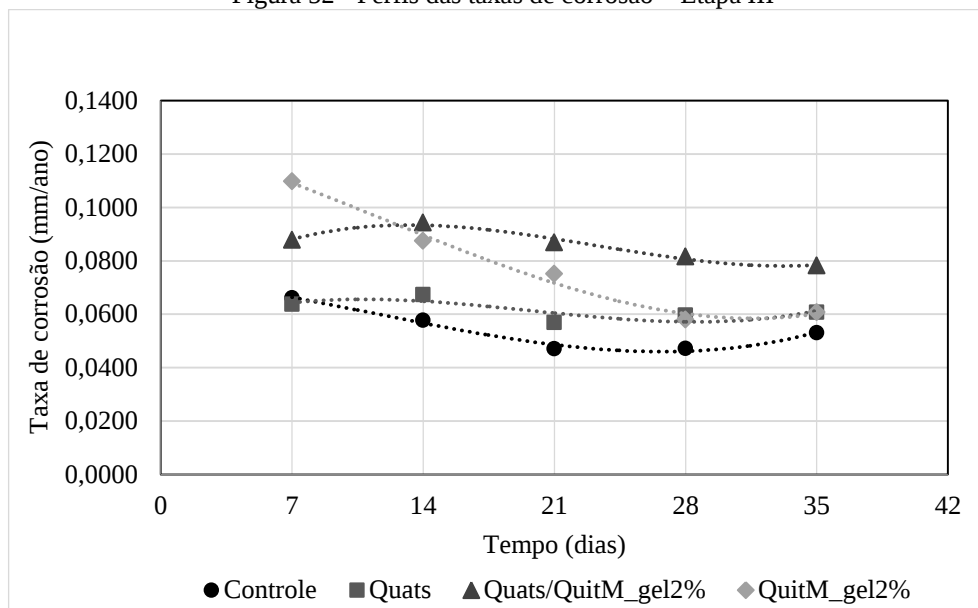
Fonte: a autora (2019).

Taxas de corrosão

O aumento da concentração de ácido acético contribuiu para o aumento das taxas de corrosão dos sistemas Quats/QuitM_gel2% e QuitM_gel2%. A partir de 14 dias, as taxas de corrosão do Sistema Quats/QuitM_gel2% foram superiores aos sistemas: Controle, Quats e QuitM_gel2% (Figura 52) e aos sistemas Quats/QuitM_gel1% e QuitM_gel1% referentes à Etapa II (Figura 46).

O Sistema QuitM_gel2% teve todas as taxas de corrosão (mm/ano) – 0,11; 0,087; 0,075; 0,058; 0,061 (Figura 52) – superiores as do Sistema QuitM_gel1% referente à Etapa II (mm/ano) – 0,065; 0,033; 0,040; 0,047; 0,053 – em todos os períodos analisados (Figura 46).

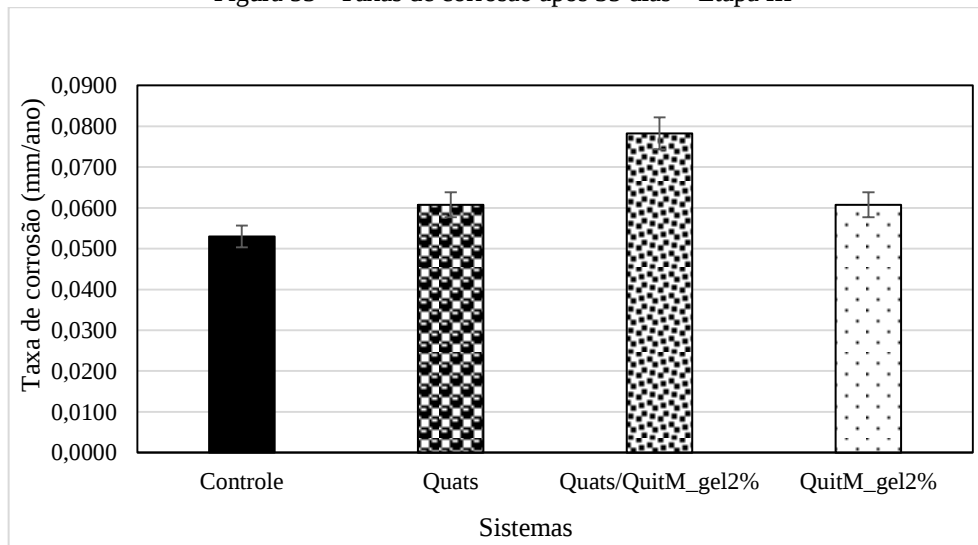
Figura 52 - Perfis das taxas de corrosão – Etapa III



Fonte: a autora (2019).

Na Figura 53, é apresentado o gráfico comparativo das taxas de corrosão do aço carbono ASTM A283 dos sistemas: Controle, Quats, Quats/QuitM_gel2% e QuitM_gel2% após 35 dias. O Sistema Quats/QuitM_gel2% apresentou a maior taxa de corrosão (0,078 mm/ano) em relação ao Sistema Controle (0,053 mm/ano), Quats (0,061 mm/ano) e QuitM_gel2% (0,061 mm/ano). Enquanto os sistemas Quats e QuitM_gel2% demonstraram desempenhos semelhantes ao final de 35 dias. Ainda que o *blend* quats/quitM_gel2% (Etapa III), tenha eliminado todas as bactérias estudadas; o valor da taxa de corrosão foi superior a do sistema com o *blend* quats/quitM_gel1% (Etapa II).

Figura 53 - Taxas de corrosão após 35 dias – Etapa III



Fonte: a autora (2019).

4.2.4 Etapa IV – Avaliação da Biocorrosão nos sistemas: Quats/QuitB_gel1% e QuitB_gel1%

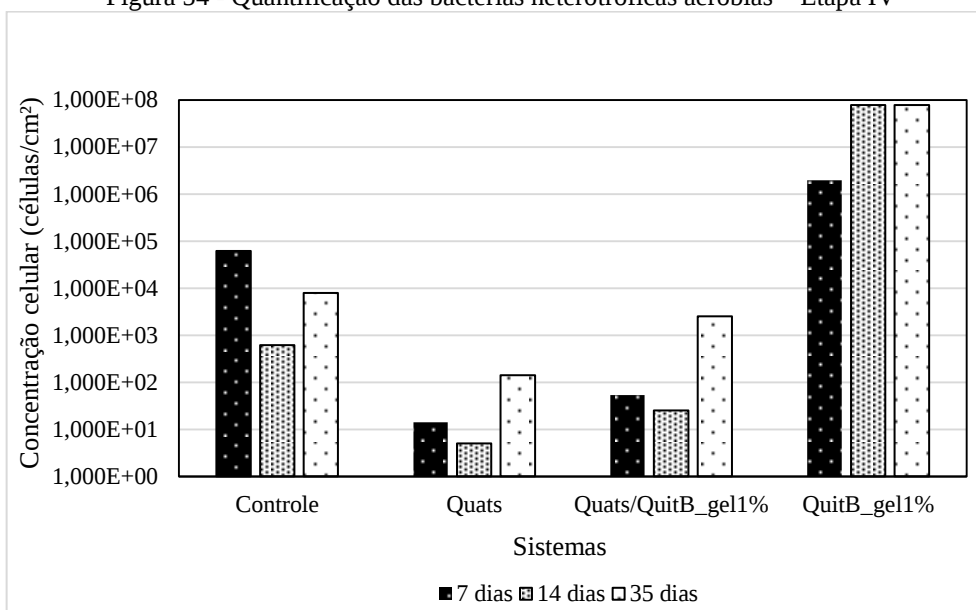
A quitosana de massa molecular baixa é capaz de entrar no próprio núcleo da célula microbiana, interagir com o DNA e interferir com a síntese de RNA mensageiro, afetando a síntese de proteínas e a inibição da ação de várias enzimas (RABEA et al., 2003). Em razão disso, foi realizado o último estudo estático (Etapa IV) utilizando a quitosana de massa molecular baixa na avaliação da corrosão induzida microbiologicamente.

Martínez-Camacho et al. (2010) relataram que, a obtenção da quitosana de massa molecular baixa, poderia ser atribuída à maior suscetibilidade à degradação da quitina ou despolimerização, durante a remoção de proteínas e minerais, e nos procedimentos de purificação e subsequente desacetilação. Para este item, a quitosana de massa molecular baixa foi misturada em solução de ácido acético 1% v/v até a formação do hidrogel (quitB_gel1%).

Concentração celular das bactérias sésseis

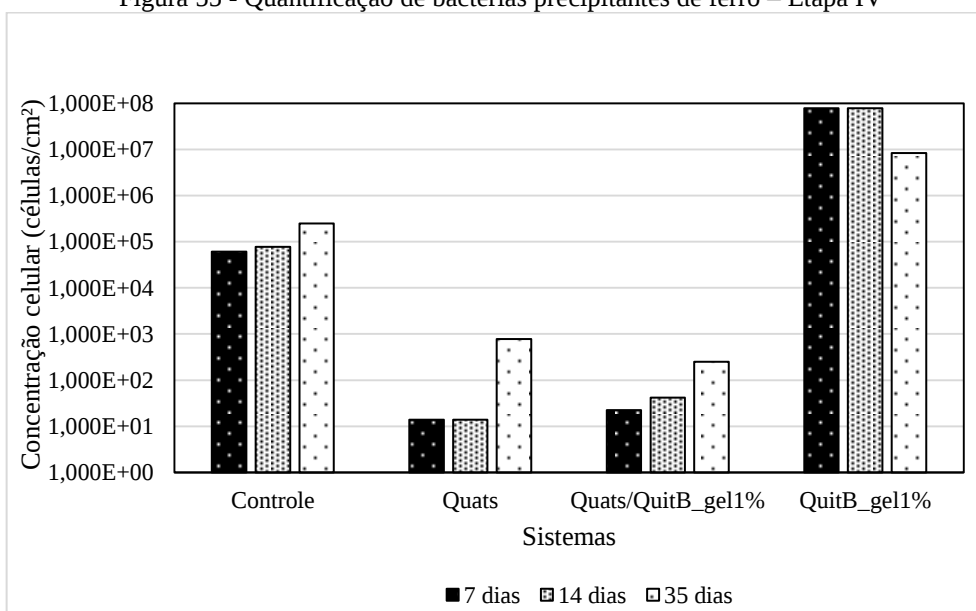
Os mesmos grupos microbianos foram quantificados (Figuras 54, 55, 56 e 57) nos períodos 7, 14 e 35 dias. O *blend* quats/quitB_gel1% reduziu as bactérias heterotróficas aeróbias (Figura 54) e precipitantes de ferro (Figura 55) nos períodos estudados em relação ao Sistema Controle. O *blend* também reduziu as bactérias heterotróficas anaeróbias nos períodos 7 e 14 dias, porém, após 35 dias este não foi mais eficiente, e as bactérias se desenvolveram demasiadamente (Figura 56). Contra as bactérias redutoras de sulfato, o *blend* foi eficiente (Figura 57). Já a quitB_gel1% não foi eficaz contra as bactérias estudadas (Figuras 54, 55, 56 e 57).

Figura 54 - Quantificação das bactérias heterotróficas aeróbias – Etapa IV



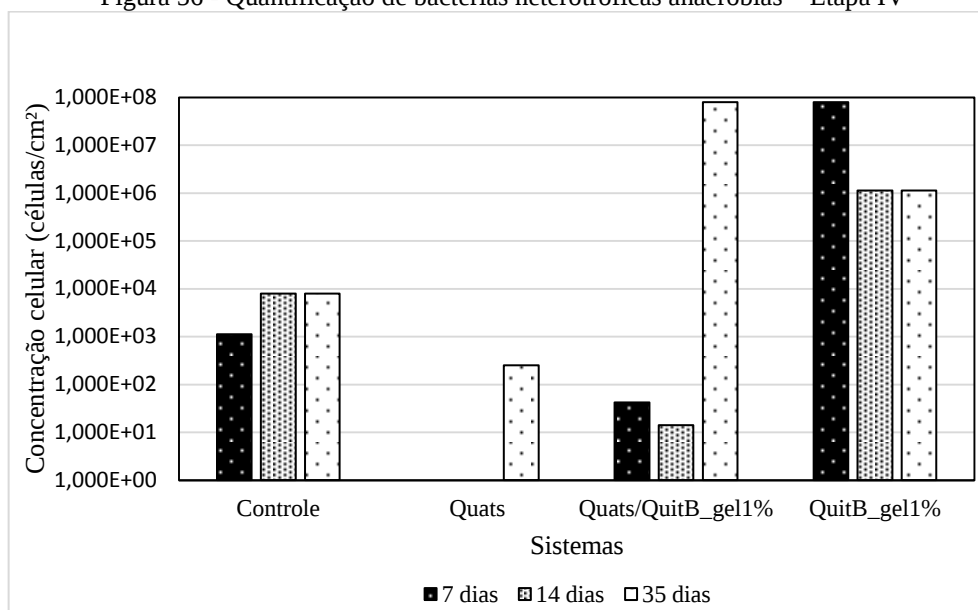
Fonte: a autora (2019).

Figura 55 - Quantificação de bactérias precipitantes de ferro – Etapa IV



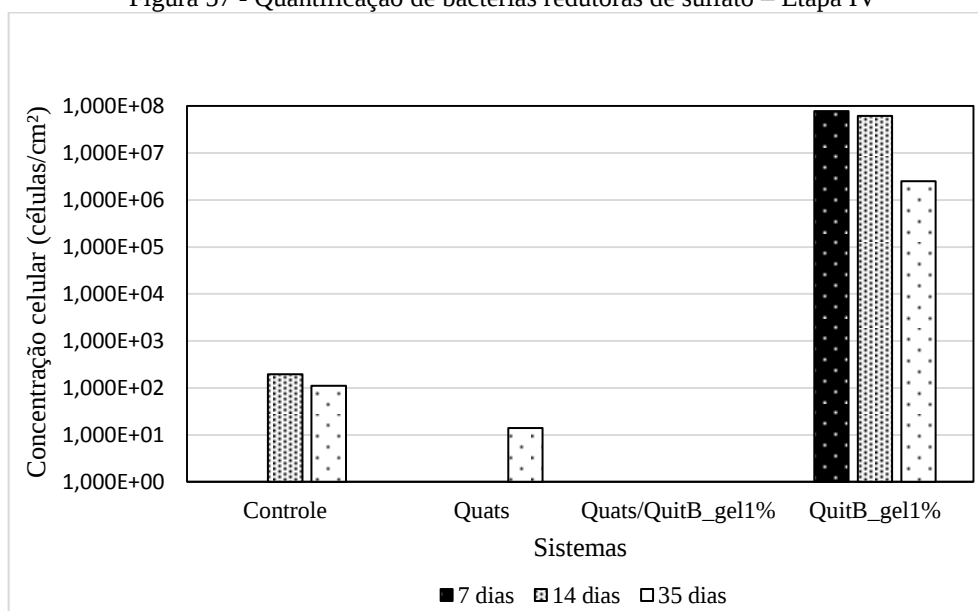
Fonte: a autora (2019).

Figura 56 - Quantificação de bactérias heterotróficas anaeróbias – Etapa IV



Fonte: a autora (2019).

Figura 57 - Quantificação de bactérias redutoras de sulfato – Etapa IV



Fonte: a autora (2019).

No presente trabalho, a quitosana de massa molecular baixa (Etapa IV) possuía massa molecular entre 50kDa e 190kDa, e a quitosana de massa molecular média (Etapa II) possuía entre 190kDa e 310kDa (Tabela 5). Ambas as quitosanas solubilizadas em ácido acético 1% v/v, utilizadas isoladamente, não foram eficazes na redução das bactérias estudadas nos períodos analisados. E a quitM_gel2% (Etapa III) propiciou resultado razoável, pois, reduziu a concentração das bactérias heterotróficas aeróbias, precipitantes de ferro e redutoras de sulfato ao final de 35 dias.

De acordo com Younes et al. (2014), os resultados apresentados na literatura são conflitantes ao considerar a relação entre a atividade antimicrobiana e as características da quitosana. Eles testaram quinze quitosanas com diferentes graus de acetilação e massas moleculares. Os resultados mostraram que as quitosanas, na faixa de 0,001% a 0,1% em massa, inibiram o crescimento da maioria das bactérias e fungos testados, embora o efeito inibitório dependa do tipo de micro-organismo e das características da quitosana. Os dados mostraram que grau de acetilação e pH baixos proporcionam maior eficiência. Com diminuição da massa molecular, a atividade antibacteriana foi melhorada para bactérias Gram-negativas, enquanto se observou efeito oposto para com as bactérias Gram-positivas.

No, H.K. et al. (2002), em seus estudos, encontraram que, para as bactérias Gram-negativas, a quitosana de massas molecular 746kDa pareceu mais eficaz contra *Escherichia coli* e *Pseudomonas fluorescens* em comparação com a quitosana de 470kDa contra *Salmonella typhimurium* e *Vibrio parahaemolyticus*. Quitosanas de massas moleculares 1106kDa e 224kDa possuíram fraca ou nenhuma atividade antibacteriana, em comparação com a quitosana de massa molecular 28kDa contra *S. typhimurium*. Contrapondo a resposta das bactérias Gram-negativas, o crescimento de bactérias Gram-positivas foi quase ou completamente suprimido por quitosanas de massas moleculares muito diferentes. Ainda nesse trabalho, o crescimento de *E. coli* e *Bacillus cereus* também foi inibido de forma mais eficaz pela quitosana de 746kDa ou 470kDa do que pela quitosana de 1671kDa ou 1106kDa.

Chi et al. (2006) relataram que a quitosana e os seus derivados de quaternários de amônio exibem atividade antibacteriana contra *Staphylococcus aureus* maior do que contra *Escherichia coli*. Eles atribuíram a essa afirmação às membranas celulares de *S. aureus* e *E. coli*. A membrana celular de uma bactéria Gram-positiva (por exemplo, *S. aureus*) é totalmente composta de poliglicogênio peptídico. Em contraste, a membrana celular da bactéria Gram-negativa (*E. coli*, *P. aeruginosa*) é constituída por uma fina camada de poliglicogênio peptídico e uma camada externa de lipopolissacarídeo (LPS). A camada de LPS é uma barreira potencial contra moléculas estranhas com alta massa molecular.

Deste modo, Chi et al. (2006) concluíram que a quitosana e seus derivados têm mais dificuldade em adentrar na membrana externa de *E. coli*. Entretanto, segundo Xu, T. et al. (2011), esses resultados com apenas uma cepa de cada tipo de bactéria não são suficientes para concluir que a quitosana e seus derivados tenham uma atividade contra as bactérias Gram-positivas mais forte do que contra as Gram-negativas. Por isso, investigações adicionais contra mais cepas de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas são necessárias.

Segundo estudos relatados por Chung et al. (2003), íons metálicos dispersos podem afetar a atividade antibacteriana da quitosana. A redução na atividade antimicrobiana é causada pela quelação dos íons metálicos com a quitosana, onde o grupo amino age como o principal quelante local. Uma vez que o grupo amino livre é um grupo funcional antibacteriano, a quelação resulta numa diminuição da atividade antibacteriana da quitosana.

Xu, T. et al. (2011) utilizaram os íons Ba^{2+} , Ca^{2+} e Na^+ para investigar o efeito de cátions na atividade antibacteriana da quitosana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. A adição dos cátions bivalentes diminui, significativamente, a atividade antibacteriana da quitosana, o que ratifica os relatos de Chung et al. (2003). Porém, a atividade antibacteriana dos derivados quitosana/quaternário de amônio mostra menor decréscimo com a adição de cátions bivalentes em relação à quitosana agindo isoladamente, indicando que o grupo amônio quaternário tem interação mais fraca com íons metálicos do que o grupo amino livre (XU, T. et al., 2011).

A existência de Na^+ também acarreta uma leve repressão da atividade antibacteriana dos derivados quitosana/quaternário de amônio. E Xu, T. et al. (2011) justificaram que, íons Na^+ (100mM) e derivados de quitosana podem formar um complexo. Como proposto por Tsai e Su (1999), Na^+ e quitosana, em alta concentração, formam um complexo que reduz a força de ligação entre a quitosana e a superfície da célula.

Além disso, a adição de sal diminui a viscosidade da solução polimérica devido à redução da repulsão eletrostática pelos grupos amino carregados positivamente. A diminuição da viscosidade resulta em um maior número de contatos físicos entre as macromoléculas, o que restringe o movimento de cada macromolécula. Portanto, a atividade antibacteriana da quitosana e do seu sal quaternário de amônio diminui com a adição de Na^+ (XU, T. et al. 2011).

Possivelmente, a presença dos íons metálicos (Tabela 15) ou até mesmo dos produtos de corrosão existentes no fluido reduziu a eficiência antimicrobiana da quitosana, referente à Etapa II (Figuras 42, 43, 44 e 45) e à Etapa IV (Figuras 54, 55, 56 e 57). Enquanto a junção da quitosana ao quaternário de amônio proporcionou maior atividade antimicrobiana em relação à quitosana isolada, tanto para a quitosana de média quanto de baixa massa molecular. Logo, aumentando-se a concentração do ácido acético para dissolução da quitosana, com essa associada ao quats, quats/quitM_gel2%, propiciou a eliminação de todas as bactérias estudadas como comprovado na Etapa III (Figuras 48, 49, 50 e 51).

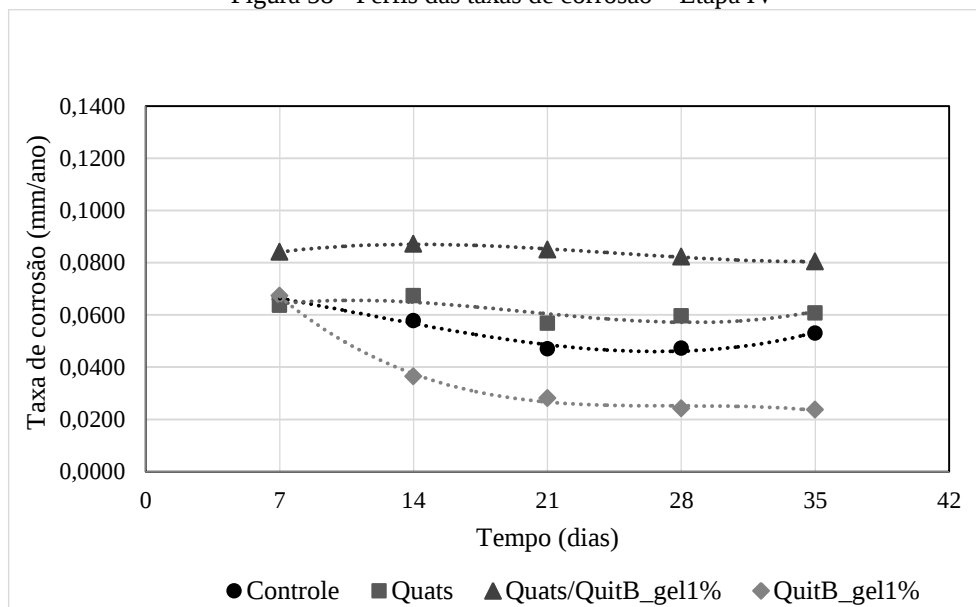
Portanto, as discrepâncias entre os diferentes estudos sobre a atividade antibacteriana da quitosana e seus derivados são, provavelmente, causadas por vários fatores intrínsecos e extrínsecos. Fatores esses relacionados à própria quitosana, por exemplo: massa molecular, grau de desacetilação, viscosidade, solvente e concentração e às condições ambientais, como, por exemplo: teste de tensão, estado fisiológico e meio de cultura bacteriana, pH, temperatura, força iônica, matéria orgânica, íons metálicos (RAAFAT; SAHL, 2009).

Taxas de corrosão

Os perfis das taxas de corrosão, por perda de massa, dos sistemas referentes à Etapa IV: Quats/QuitB_gel1% e QuitB_gel1% acrescidos dos sistemas: Controle e Quats estão apresentados na Figura 58. Na Figura 59, são apresentadas as taxas de corrosão ao final de 35 dias. E na Tabela 16, são apresentados um comparativo das taxas de corrosão dos sistemas com quitosana referentes às etapas II, III e IV.

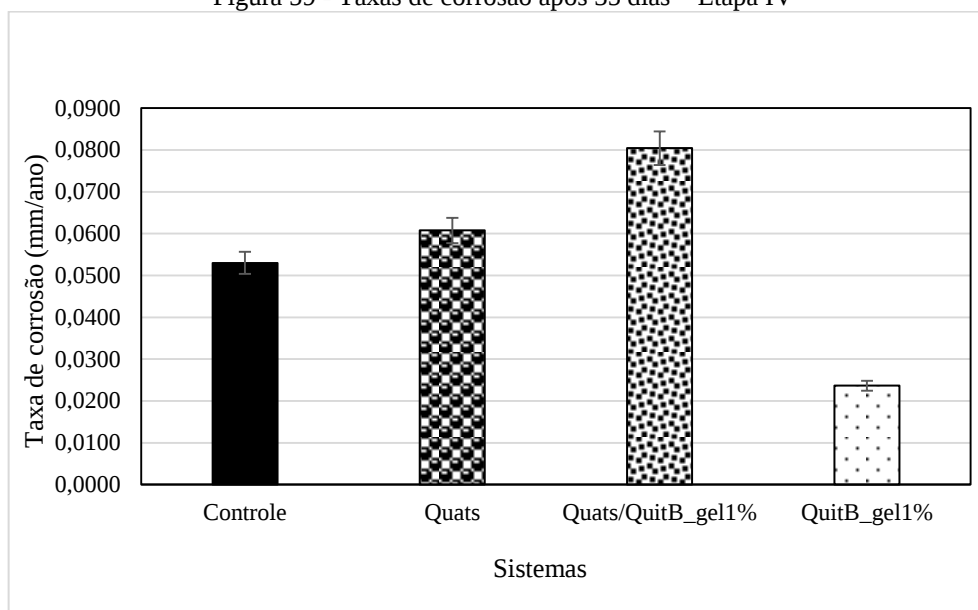
O Sistema Quats/QuitB_gel1% (Figura 58) apresentou uma variação da taxa de corrosão de aproximadamente 0,0037 mm/ano a partir do início da avaliação (0,0841 mm/ano) até o final desta (0,0804 mm/ano). Embora este sistema apresente a menor variação em relação aos outros sistemas com quitosana, ele exibe a maior taxa de corrosão ao final de 35 dias (Figura 59 e Tabela 16). O Sistema QuitB_gel1% apresentou uma variação de aproximadamente 0,0437 mm/ano entre os períodos 7 e 35 dias (Figura 58 e Tabela 16) e a menor taxa de corrosão ao final de 35 dias (Figura 59).

Figura 58 - Perfis das taxas de corrosão – Etapa IV



Fonte: a autora (2019).

Figura 59 - Taxas de corrosão após 35 dias – Etapa IV



Fonte: a autora (2019).

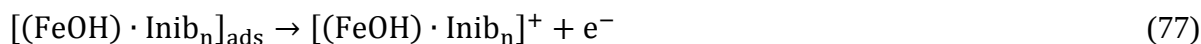
Tabela 16 - Comparativo das taxas de corrosão dos sistemas Quats/Quitosana e Quitosana referentes às etapas II, III e IV

Taxas de corrosão (mm/ano)							
Quats/Quitosana				Quitosana			
Dias	Etapa II	Etapa III	Etapa IV	Dias	Etapa II	Etapa III	Etapa IV
7	0,0739	0,0878	0,0841	7	0,0652	0,1097	0,0673
14	0,0580	0,0943	0,0872	14	0,0335	0,0874	0,0365
21	0,0575	0,0869	0,0850	21	0,0403	0,0751	0,0280
28	0,0541	0,0816	0,0823	28	0,0457	0,0580	0,0242
35	0,0450	0,0783	0,0804	35	0,0535	0,0607	0,0236

Fonte: a autora (2019).

Lagrenée et al. (2001) estudaram a influência dos inibidores 2,5-bis(4-nitrofenil)-1,3,4-oxadiazol (PNOX) e 2,5-bis(4-aminofenil)-1,3,4-oxadiazol (PAOX) na corrosão do aço em meio de ácido clorídrico. A aceleração da corrosão pelo PNOX foi atribuída aos seguintes fatores: (i) redução no sobrepotencial para o processo catódico; (ii) estimulação de caminhos preferenciais de reações parciais eletroquímicas nos processos corrosivos e (iii) estimulação causada pela participação no processo da dissolução metálica.

De acordo com Donahue, Akiyama e Nobe (1967), a aceleração da corrosão na presença de compostos orgânicos está relacionada à propensão oxidativa dos quelantes na superfície. Se o efeito do inibidor (Inib) estiver no intermediário adsorvido, por exemplo, algum tipo de mecanismo de quelação, a avaliação é menos direta. Considera-se o seguinte:



Na Equação 76, o intermediário adsorvido interage com n moléculas do inibidor (Inib) para formar um complexo que é adsorvido sobre a superfície. Na medida em que o complexo pode sofrer transferência de carga (Equação 77) e sofrer a dessorção como um íon complexo, o inibidor pode de fato ser um acelerador ou estimulador da corrosão (DONAHUE; AKIYAMA; NOBE, 1967).

Já a adsorção do PAOX, nos trabalhos de Lagrenée et al., (2001), pôde ser atribuída (i) ao mecanismo de quimissorção envolvendo o compartilhamento de elétrons entre os heteroátomos do inibidor e o ferro; (ii) às interações doador-receptor de elétrons entre os elétrons π do composto heterocíclico e os orbitais d parcialmente preenchidos dos átomos de ferro da superfície e (iii) à forma catiônica com a parte da molécula carregada positivamente orientada na direção da superfície metálica carregada negativamente.

São vários fatores que contribuem para a inibição ou aceleração das taxas de corrosão utilizando substâncias orgânicas. E os estudos mencionados anteriormente tentam explicar, através de mecanismos de adsorção e da propensão de as substâncias formarem quelantes, como um composto orgânico pode inibir a corrosão e outro composto pode acelerar a corrosão.

No presente estudo, as menores taxas de corrosão foram referentes ao Sistema Quats/QuitM_gel1% – Etapa II (0,045 mm/ano) e ao Sistema QuitB_gel1% – Etapa IV (0,024 mm/ano). Dessa forma, para o estudo eletroquímico, foram escolhidos os sistemas com quitosanas de baixa e média massa molecular, dissolvidas em ácido acético 1% v/v, pois proporcionaram os melhores resultados, seguindo o critério da redução das concentrações microbianas e taxas de corrosão.

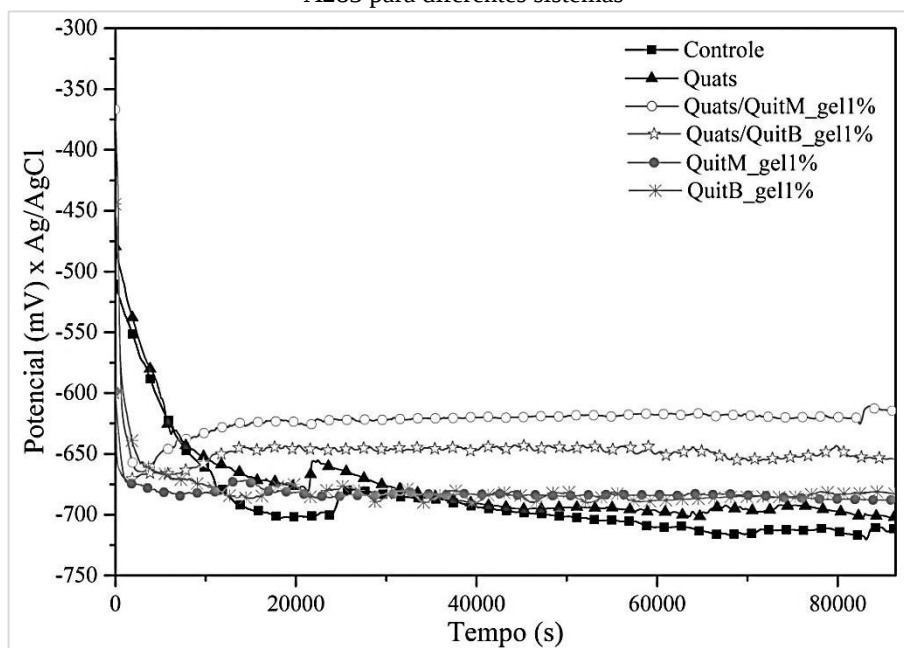
4.3 ENSAIO ELETROQUÍMICO

As técnicas eletroquímicas fornecem informações rápidas da corrosão *in situ* no primeiro dia de teste e podem ser executadas continuamente durante toda a duração do ensaio, desde que não sejam destrutivas. Elas podem ser usadas não apenas para estudar o comportamento da CIM, mas também na avaliação de biocidas (JIA, R. et al., 2019).

4.3.1 Potencial de Circuito Aberto

Na Figura 60 são apresentadas as variações do potencial em função do tempo para o aço carbono A283 nas condições: Controle, Quats, Quats/QuitM_gel1%, Quats/QuitB_gel1%, QuitM_gel1% e QuitB_gel1%. A duração do ensaio foi de 24 horas, tempo razoável para observar mudanças entre as curvas dos diferentes sistemas e atingir o estado estacionário. Panossian et al. (2014), Puig et al. (2014) e Jia, R. et al. (2017a) apresentaram curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo, nas quais num período de 24 horas foi possível observar o estado estacionário e diferenças entre sistemas. Jegdic, Drazic e Popic (2008) registraram essas curvas no período de 30 minutos.

Figura 60 - Potenciais de circuito aberto em função do tempo do aço carbono A283 para diferentes sistemas



Fonte: a autora (2019).

Houve mudanças no potencial em direção a valores menos negativos em relação ao Sistema Controle à medida que foram adicionados os agentes químicos (Figura 60). As quitosanas adicionadas isoladamente nos sistemas QuitB_gel1% e QuitM_gel1% exibiram um comportamento similar. Entretanto, quando combinadas com quats, os sistemas Quats/QuitB_gel1% e Quats/QuitM_gel1% apresentaram um aumento na nobreza da superfície do aço. Sendo o Sistema Quats/QuitM_gel1% exibindo maior potencial de corrosão. Esse fato pode ser atribuído à adsorção de moléculas de quitosana e quats no sítio anódico do aço-carbono, além da deposição de biofilme juntamente com óxidos provenientes

do processo de corrosão. O gráfico indica que, os potenciais de corrosão atingiram o estado estacionário após 20.000 segundos no período de 24 horas de análise.

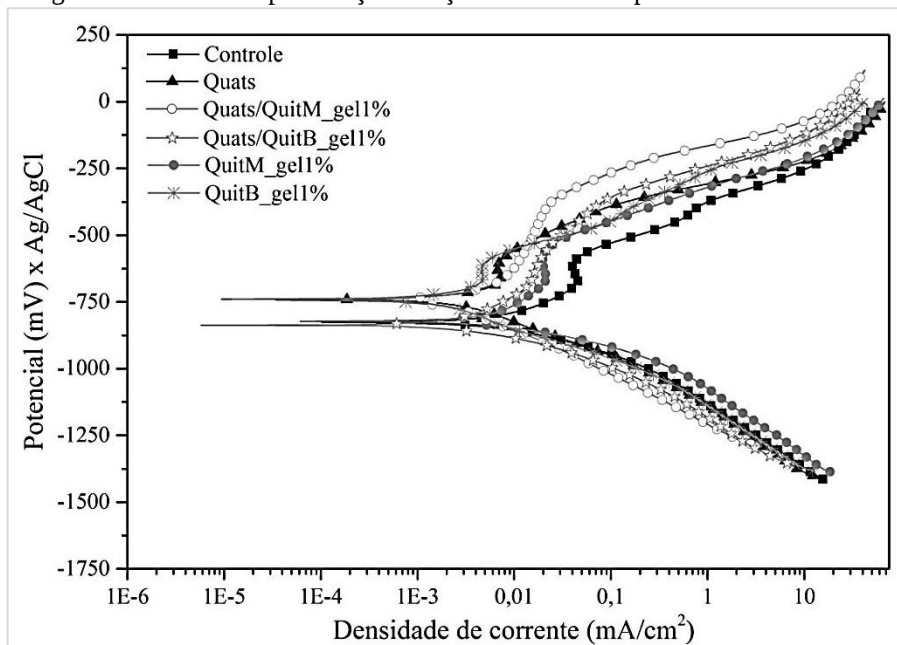
4.3.2 Curvas de Polarização

A Figura 61 apresenta as curvas de polarização dos cupons nos diferentes sistemas obtidas após 24 horas de exposição, e algumas diferenças entre as curvas são notadas. No ramo catódico, todos os sistemas apresentaram-se de forma semelhante, não havendo influência ao adicionar os agentes químicos.

No ramo anódico, são observadas as diferenças nas densidades de corrente. Os parâmetros eletroquímicos (potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão) estão listados na Tabela 17. Os sistemas: Quats/QuitM_gel1%, Quats/QuitB_gel1% e QuitB_gel1% apresentaram valores menores de densidade de corrosão.

Além disso, os sistemas Quats/QuitM_gel1% e QuitB_gel1% apresentaram potenciais de corrosão (E_{corr}) mais positivos em relação aos sistemas Controle, Quats/QuitB_gel1% e QuitM_gel1% indicando melhores desempenhos de resistência à corrosão nas condições operacionais do ensaio.

Figura 61 - Curvas de polarização do aço carbono A283 para diferentes sistemas



Fonte: a autora (2019).

Tabela 17 - Resultados do potencial e corrente de corrosão através das retas de Tafel

Sistemas	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)
Controle	-826,46	7,58E-03
Quats	-740,27	11,61E-03
Quats/QuitM_gel1%	-744,14	4,32E-03
Quats/QuitB_gel1%	-836,74	3,43E-03
QuitM_gel1%	-822,21	12,60E-03
QuitB_gel1%	-740,05	3,94E-03

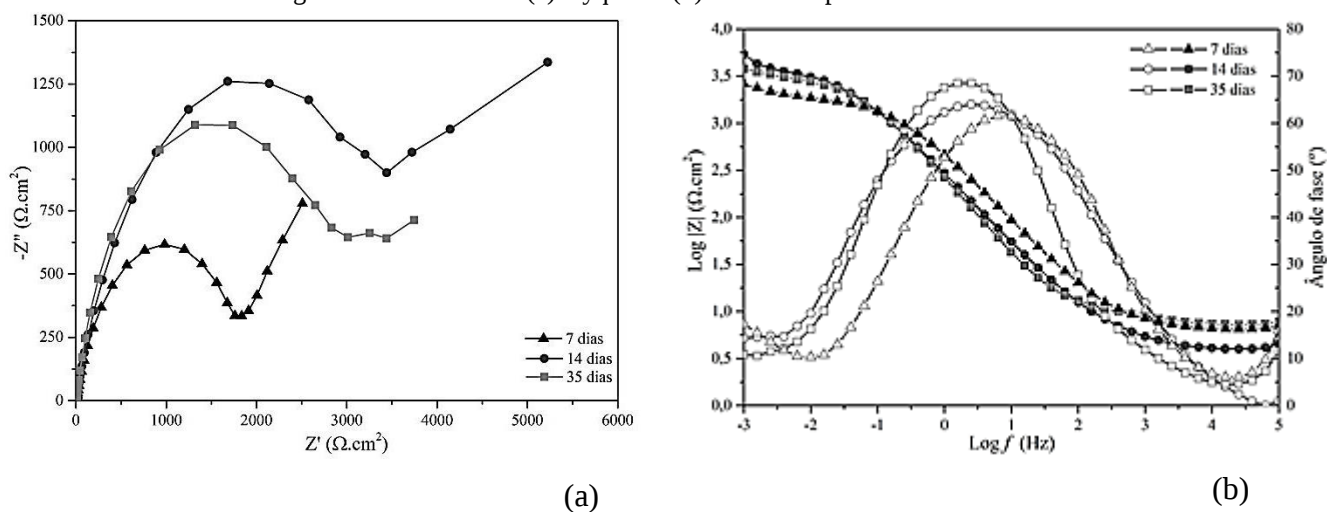
Fonte: a autora (2019).

4.3.3 Medidas de Impedância Eletroquímica

A formação do biofilme e dos depósitos de produtos de corrosão em aço carbono A-283 durante a exposição à água do mar foi investigada utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Os resultados obtidos nesta avaliação nos diferentes sistemas estão indicados nas Figuras 62, 63, 64, 65, 66 e 67.

A Figura 62(a) e a Figura 62(b) apresentam o gráfico de Nyquist e Bode-fase, respectivamente, referente ao Sistema Controle nos períodos 7, 14 e 35 dias.

Figura 62 - Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode-fase para o Sistema Controle



Fonte: a autora (2019).

A Figura 62(a), na representação de Nyquist, evidencia a presença de uma cauda capacitiva, nos períodos 7 e 14 dias, que se estende a partir do lado direito do semicírculo caracterizando processos difusionais. Assim, ao invés de um arco capacitivo influenciado pela resistência à transferência de carga, ter-se-á uma reta influenciada pela resistência à

transferência de massa, semelhante à impedância de Warburg (processo eletroquímico controlado por difusão) em baixas frequências.

A resposta em médias frequências, ilustrada no diagrama de fases da Figura 62(b), mostra uma constante de tempo, a qual representa os processos de controle de ativação. Esse comportamento pode ser atribuído à formação de uma camada composta de sais e produtos corrosão; corroborado pela análise físico-química da água do mar evidenciando altos teores de íons magnésio, sódio, cloreto e sulfato (Tabela 15) e pela análise de EDS constatando a presença de ferro e oxigênio (Figura 75).

Nos estudos de Castaneda e Benetton (2008), após a formação do biofilme e o estado estacionário ser atingido, as limitações de transferência de massa dominaram a ativação interfacial, que foi refletida na mudança do comportamento semicírculo para uma reta em baixas frequências. E a formação da camada do biofilme aderente influenciou o controle dos processos de transferência de massa na célula eletroquímica.

Assim, em baixas frequências, a impedância é caracterizada por processos de transporte de massa por difusão linear semi-infinita. Considerando uma reação no eletrodo, onde a etapa mais lenta está relacionada ao transporte iônico em direção à interface, é razoável considerar que, a cinética da reação é limitada pela difusão. Nessas condições, o processo de difusão é progressivamente limitado pela acumulação de carga eletrônica na interface do eletrodo.

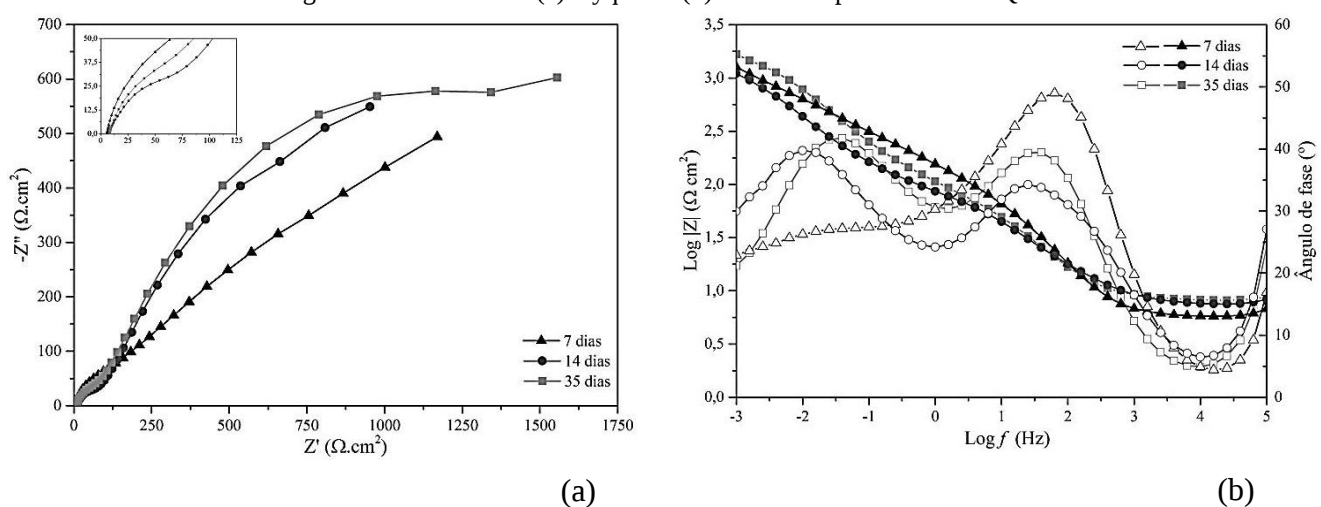
O diâmetro do semicírculo de Nyquist, no período de 14 dias, foi maior do que aqueles nos períodos 7 e 35 dias, indicando menor densidade de corrente e supostamente menor velocidade de corrosão, e após 14 dias o arco capacitivo teve seu diâmetro reduzido. Castaneda e Benetton (2008) também observaram diminuição na resistência à transferência de carga com o tempo e, conseqüentemente, um aumento da cinética de dissolução da superfície metálica.

Nos sistemas Quats (Figura 63a) e Quats/QuitM_gel1% (Figura 64a), os diâmetros dos gráficos de Nyquist aumentaram gradualmente, apresentando desvios de forma. Segundo Elayyachy, El Idrissi e Hammouti (2006), os desvios de formas semicirculares, que muitas vezes são conhecidos como dispersão das frequências da impedância interfacial, são devidos a não homogeneidade da superfície metálica decorrente da rugosidade ou dos fenômenos interfaciais.

No Sistema Quats, (Figura 63a), no período de 7 dias, começa a se formar um segundo semicírculo capacitivo em baixas frequências e a se sobrepor ao primeiro semicírculo

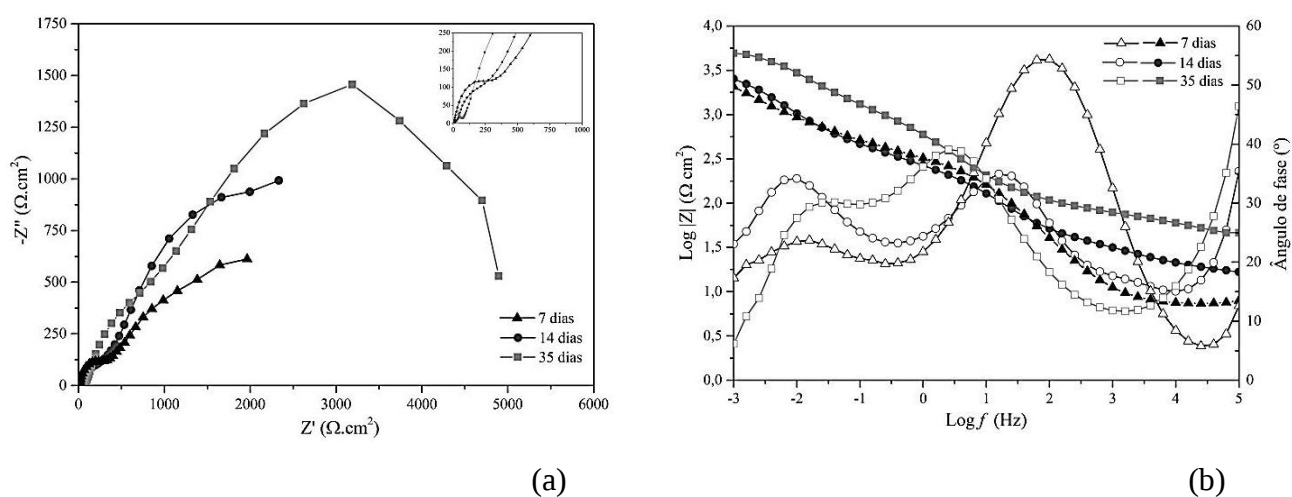
capacitivo das médias frequências. Isso corrobora a formação do segundo pico (segunda constante de tempo) nas baixas frequências no gráfico de Bode-fase, Figura 63(b), no período de 7 dias. Após esse período, o 2º semicírculo vai se formando mais nitidamente, indicando, provavelmente, a camada de surfactante. E o aumento do diâmetro do arco capacitivo é influenciado pela resistência à transferência de carga, cuja magnitude aumenta com o tempo, atenuando, portanto, a dissolução da superfície metálica. No Sistema Quats/QuitM_gel1% (Figura 64) também é evidenciado dois semicírculos capacitivos em baixas e médias frequências respectivamente.

Figura 63 - Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode-fase para o Sistema Quats



Fonte: a autora (2019).

Figura 64 - Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode-fase para o Sistema Quats/QuitM_gel1%



Fonte: a autora (2019).

Na região de alta frequência, tanto no Sistema Quats (Figura 63) quanto no Sistema Quats/QuitM_gel1% (Figura 64); o aparecimento de arcos pouco definidos, representado por alças semicirculares, sugere a formação de uma camada externa heterogênea.

Em sistemas sem ou com baixa concentração de surfactante, tipicamente, menor do que a concentração de agregação superficial (cas)³, nos estudos de Zhu, Y., Free e Yi (2016), apresentaram um semicírculo capacitivo de alta frequência e um semicírculo indutivo (em forma de espiral) a baixa frequência. O diâmetro do semicírculo capacitivo aumentou com o aumento da concentração de surfactante. O semicírculo indutivo é uma característica da dispersão de frequência, provavelmente, devido à rugosidade superficial, à falta de homogeneidade, adsorção de espécies como: íons $[H^+]_{ads}$, íons cloretos ou produtos intermediários (FeOH) na superfície do eletrodo (ZHU, Y.; FREE; YI, 2016; LIU, H. et al., 2017a). O semicírculo indutivo não foi evidenciado no presente trabalho.

Ainda nos estudos de Zhu, Y., Free e Yi (2016), à medida que a concentração do surfactante aumentou para o cas, o semicírculo indutivo desapareceu gradualmente em baixas frequências, e o segundo semicírculo capacitivo começou a se formar e se sobrepor ao 1º semicírculo capacitivo de médias frequências. Acredita-se que o segundo semicírculo emergente em baixas frequências representa a formação de um filme de camada única porosa. Nas concentrações de surfactante acima do cas, o segundo semicírculo foi claramente visto, indicando a cobertura do surfactante acima do nível da monocamada como bicamadas, multicamadas, semi-micelas na superfície do eletrodo. Nos gráficos de Bode-fase, a partir da concentração de agregação superficial, foram evidenciados dois picos em baixas e médias frequências. E em concentrações altas de surfactante, os autores observaram um ligeiro desvio nos gráficos de Bode-fase nas frequências mais altas, devido, a cobertura não homogênea das bicamadas/multicamadas/semi-micelas do composto quaternário de amônio.

Os arcos capacitivos do Sistema Quats/QuitM_gel1% (Figura 64a) foram maiores do que os arcos capacitivos do Sistema Quats (Figura 63a). Isso pode ser atribuído ao aumento do efeito barreira proporcionado pela junção do quats com a quitosana, que adsorveu na superfície metálica, dificultando a transferência de carga. Segundo Carneiro et al. (2013); O'Callaghan; Kerry (2016), dentre as excelentes propriedades da quitosana destacam-se: boa capacidade de adsorção, características adesivas e habilidade em formar filmes. E o diâmetro

³ É a concentração na qual uma monocamada se forma na interface eletrodo/solução e acima desta concentração, bicamadas/multicamadas/semi-micelas, normalmente, se formam na interface. O valor de cas é menor do que o valor de cmc.

do arco capacitivo no diagrama de Nyquist representa a resistência à transferência de carga (R_{tc}) em baixas frequências. Quanto maior o diâmetro deste arco, menor será a taxa de corrosão (RIBEIRO; ABRANTES, 2016). Assim, com a adição da quitosana, no Sistema Quats/QuitM_gel1% (Figura 64a), o filme foi mais homogêneo do que o formado no Sistema Quats (Figura 63a), justificando o aumento da resistência à transferência de carga. O maior valor de $|Z|$ no período de 35 dias no Sistema Quats/QuitM_gel1% (Figura 64b) corrobora a menor taxa de corrosão em relação ao Sistema Quats (Figura 63b).

Como mencionado, para o presente trabalho, a quitosana e o quats não foram utilizados como revestimentos, essas substâncias foram empregadas como biocidas; não afastando o fato de as substâncias adsorverem na superfície. Dessa forma, compostos de óxidos, quitosana e quats compuseram as possíveis camadas superficiais, além de biofilme, composto por bactérias, substâncias poliméricas extracelulares, sulfetos metálicos e polissulfetos, separando a distribuição de cargas na vizinhança da interface metal/solução.

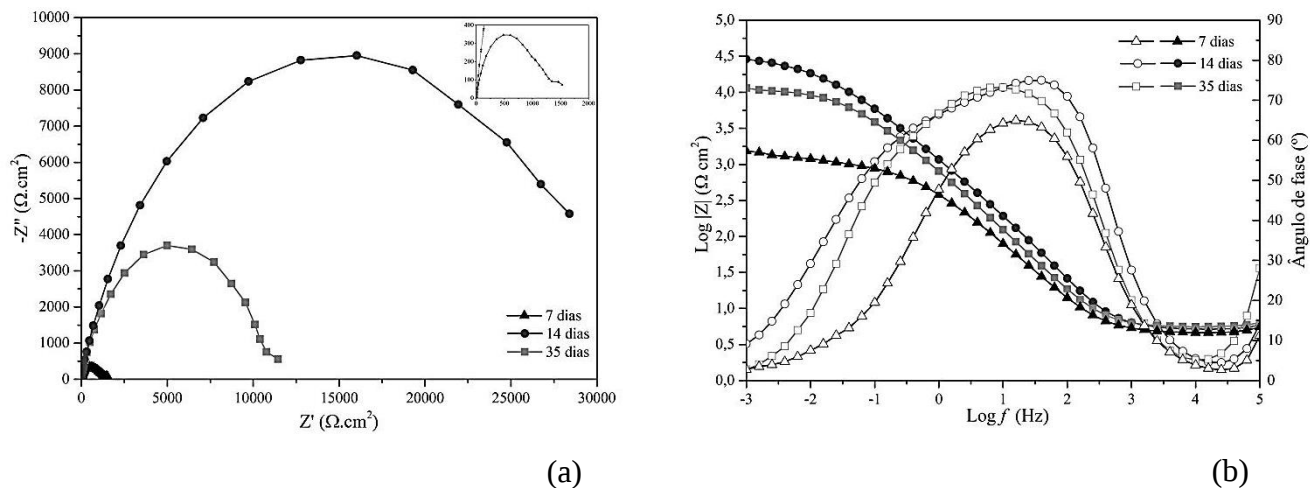
Segundo Daltin (2011), o mecanismo de adsorção do composto quaternário de amônio consiste na troca iônica. Cada molécula de tensoativo substitui um contraíon da dupla camada elétrica difusa próxima à superfície carregada, dentro da solução. Essa troca iônica faz com que a concentração do tensoativo na interface seja mais elevada do que aquela no meio da solução. Essa concentração mais elevada leva à formação de admicelas (bicamada de tensoativo) na superfície, antes que a solução atinja à concentração micelar crítica. E essa bicamada de tensoativo tende a ser completada quando a concentração é levada a concentração micelar crítica.

Na Figura 65 é apresentado o gráfico de Nyquist e Bode-fase do Sistema QuitM_gel1% no período de 7, 14 e 35 dias. Observa-se a formação de um único arco capacitivo nas médias frequências, em que a maior impedância ocorreu no período de 14 dias. Ao final de 35 dias, houve o decrescimento desse arco, indicando um aumento na dissolução anódica do aço carbono, assim como a fragmentação do filme sobre a superfície. Apesar disso, o Sistema QuitM_gel1% (Figura 65) apresentou maior resistência à corrosão em comparação ao Sistema Quats/QuitM_gel1% (Figura 64).

Em baixas frequências, no diagrama complexo da Figura 65(a), não é evidenciado formação de reta, a qual indicaria resistência à transferência de massa. A resposta de baixa à média frequência ilustrada no gráfico Bode-fase, Figura 65(b), mostra a magnitude do ângulo de fase sendo reduzida de 14 dias para 35 dias. Zhang, H. et al. (2015), em seus estudos, relataram que a redução da magnitude do ângulo de fase indicava a estrutura do biofilme

relativamente solta, devido ao EPS estar frouxamente ligado na camada externa. No presente trabalho, a camada é composta principalmente de biofilme, quitosana e produtos de corrosão após dissolução anódica do aço.

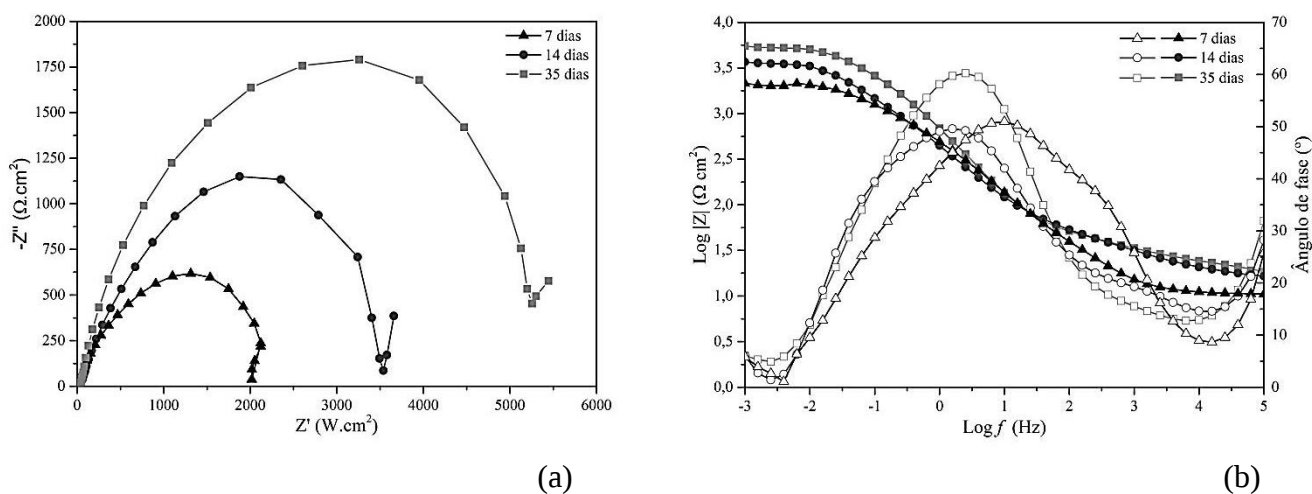
Figura 65 - Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode-fase para o Sistema QuitM_gel1%



Fonte: a autora (2019).

Na Figura 66 é apresentado o gráfico de Nyquist e Bode-fase do Sistema Quats/QuitB_gel1% nos períodos 7, 14 e 35 dias. O gráfico de Nyquist (Figura 66a) mostra que o diâmetro do arco capacitivo aumentou com o tempo. No gráfico Bode-fase (Figura 66b) é apresentada uma constante de tempo, em médias frequências, na qual seu ângulo de fase aumentou com o tempo, como indicativo de uma camada protetora formada próximo ao eletrodo.

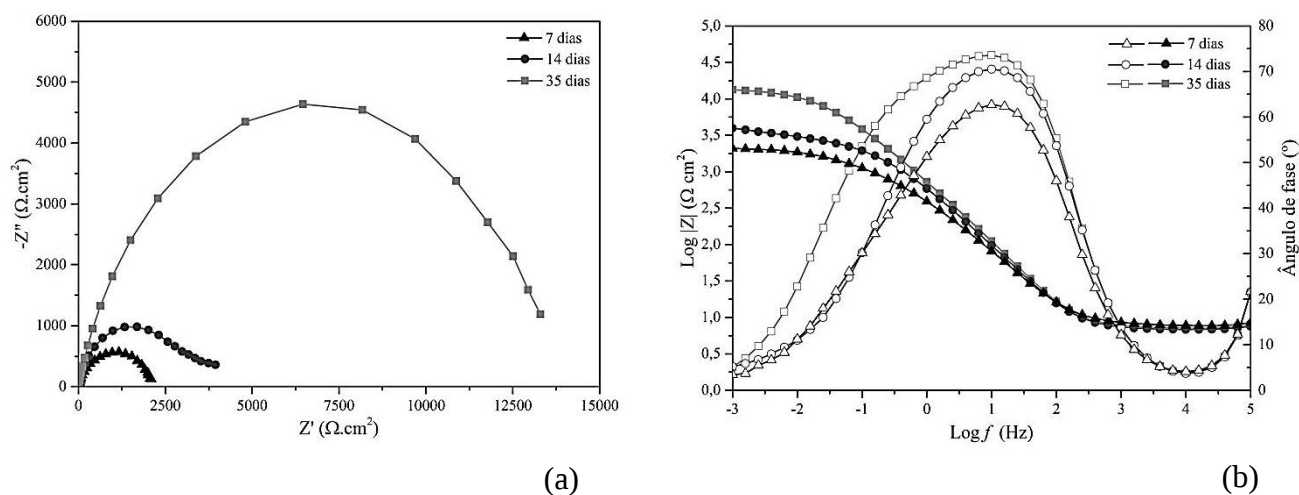
Figura 66 - Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode-fase para o Sistema Quats/QuitB_gel1%



Fonte: a autora (2019).

O gráfico de Nyquist do Sistema QuitB_gel1% (Figura 67a) ilustra que, o diâmetro do arco capacitivo aumentou, expressivamente, após o período de 14 dias, indicando um aumento na resistência à transferência de carga. A magnitude do ângulo de fase, Figura 67b, aumentou no período de 7 dias para um máximo em 35 dias, demonstrando o aumento da densidade do filme interno com propriedade protetiva de baixas a médias frequências.

Figura 67 - Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode-fase para o Sistema QuitB_gel1%



Fonte: a autora (2019).

A resistência à transferência de carga para o Sistema QuitB_gel1% (Figura 67a) foi maior do que a resistência à transferência de carga do Sistema Quats/QuitB_gel1% (Figura 66a). Esse resultado corrobora as taxas de corrosão por perda de massa da Etapa IV (Figura 59), onde a menor taxa de corrosão foi obtida para o Sistema QuitB_gel1%.

Medições de impedância eletroquímica sugeriram efeito positivo, na resistência à corrosão, provocado pela quitosana, pois os sistemas QuitM_gel1% e QuitB_gel1% apresentaram maiores diâmetros de arcos capacitivos. E o Sistema QuitM_gel1% apresentou maior resistência à corrosão no período de 14 dias.

Analizando todos os ensaios realizados: concentrações microbiológicas, taxas de corrosão por perda de massa e ensaios eletroquímicos, escolheu-se a quitosana de média massa molecular preparada a 1% v/v de ácido acético para ser utilizada no Ensaio Dinâmico.

4.4 ENSAIO DINÂMICO

A colonização e o crescimento de micro-organismos, em superfícies de equipamentos industriais, é um processo contínuo, dinâmico e complexo e muito influenciado pelo fluxo de fluidos e transferência de massa. Nos biofilmes, isso envolve tanto as diferenças de concentração de micro-organismos quanto de nutrientes entre o fluxo de fluido e o substrato.

Uma vez que a superfície tenha sido colonizada, o crescimento e desenvolvimento do biofilme dependerão da disponibilidade de nutrientes adequados e, possivelmente, de micro-organismos adicionais. Além disso, a transferência de massa fornece os meios pelos quais os produtos residuais da atividade microbiana sejam removidos da região do biofilme para a camada de água corrente, auxiliando no desenvolvimento de novo biofilme (BOTT, 2011).

Portanto, a vazão do fluido transportado nas tubulações é um dos fatores críticos que afetam a formação do biofilme e sua estrutura. Baseado nisso, foi proposto para este item um sistema de loop de fluxo, utilizando a melhor combinação de biocidas dos ensaios estáticos anteriores, para estudar a corrosão induzida microbiologicamente do aço carbono ASTM A283 em água do mar.

No trabalho anterior, em Oliveira et al. (2016), a velocidade alcançada para o sistema de circulação de água foi 2,7m/s. Segundo Wang, X. e Melchers (2017), a velocidade do fluxo de água para sistemas de injeção de água do mar está na faixa de 1m/s e 5m/s. Porém, para o presente trabalho, o intuito era manter o regime de fluxo turbulento, mas reduzir a velocidade de fluxo. E com essa velocidade, analisar o efeito dos agentes químicos na corrosão induzida microbiologicamente. A velocidade para o atual trabalho foi de aproximadamente 0,5 m/s.

De forma similar aos ensaios estáticos, foi realizada a análise físico-química (Tabela 18) e quantificados os grupos microbianos (Figura 68) da água do mar coletada na região do Porto do Recife. Os valores, observados na Tabela 18, não apresentaram variações

significativas em relação aos valores examinados na Tabela 15, exceto para a concentração de potássio, a qual decaiu de 1005,00 mg/L para 400,00 mg/L.

Tabela 18 - Análise Físico-química da água do mar – Ensaio Dinâmico

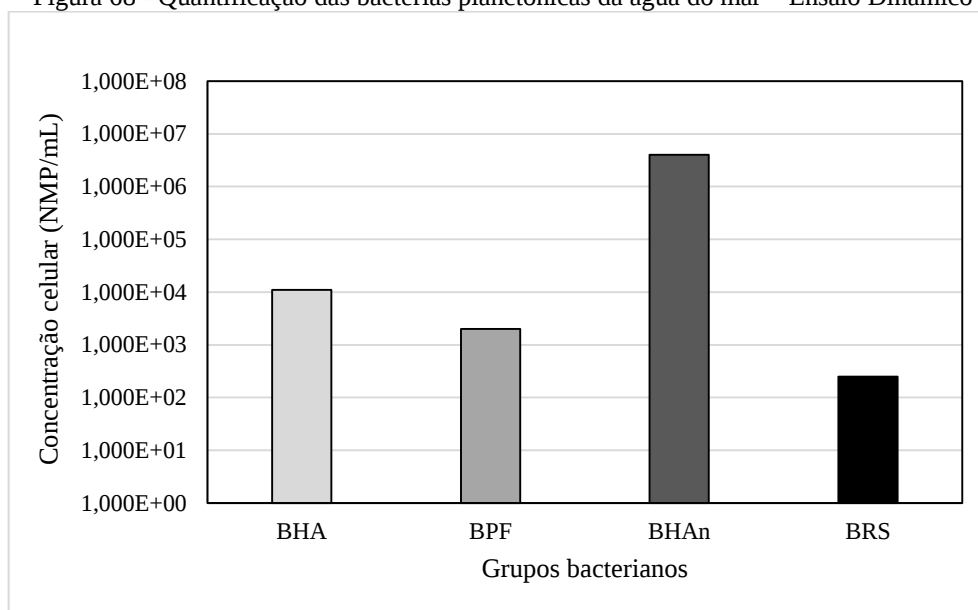
Parâmetros Analisados	Resultados	VMP
pH	8,29	6,0 – 9,5
Cor Aparente (UH)	3,40	15
Turbidez (UT)	0,88	5
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	25300,00	1000
Condutividade elétrica a 20°C (µS/cm)	50800,00	-
Alcalinidade de carbonatos (mg/L em CaCO ₃)	33,22	-
Alcalinidade de bicarbonatos (mg/L em CaCO ₃)	74,76	-
Alcalinidade de hidróxidos (mg/L em CaCO ₃)	0,00	-
Dureza total (mg/L em CaCO ₃)	7106,40	500
Ca (mg/L em Ca)	400,80	-
Mg (mg/L em Mg)	1530,76	-
Na (mg/L em Na)	13200,00	200
K (mg/L em K)	400,00	-
Cl (mg/L em Cl)	24752,50	250
SO ₄ (mg/L em SO ₄)	3089,00	250
NO ₂ (mg/L em N)	0,00	1,0
NO ₃ (mg/L em N)	0,02	10,0
Fe (mg/L em Fe)	0,08	0,3

Fonte: a autora (2019).

4.4.1 Concentração das bactérias planctônicas – Ensaio Dinâmico

A elevada concentração das bactérias planctônicas heterotróficas anaeróbias ($4,00 \times 10^6$ NMP/mL), quantificadas para este ensaio (Figura 68), diferiu das concentrações celulares encontradas nas análises anteriores: $1,40 \times 10^3$ NMP/mL e $1,10 \times 10^4$ NMP/mL para a avaliação do biocida quats/BUSAN 100 (Figura 29) e *blend* de biocidas: quats, quitosana e ácido acético (Figura 35) respectivamente. Em relação às outras bactérias desses ensaios, as variações não foram expressivas.

Figura 68 - Quantificação das bactérias planctônicas da água do mar – Ensaio Dinâmico



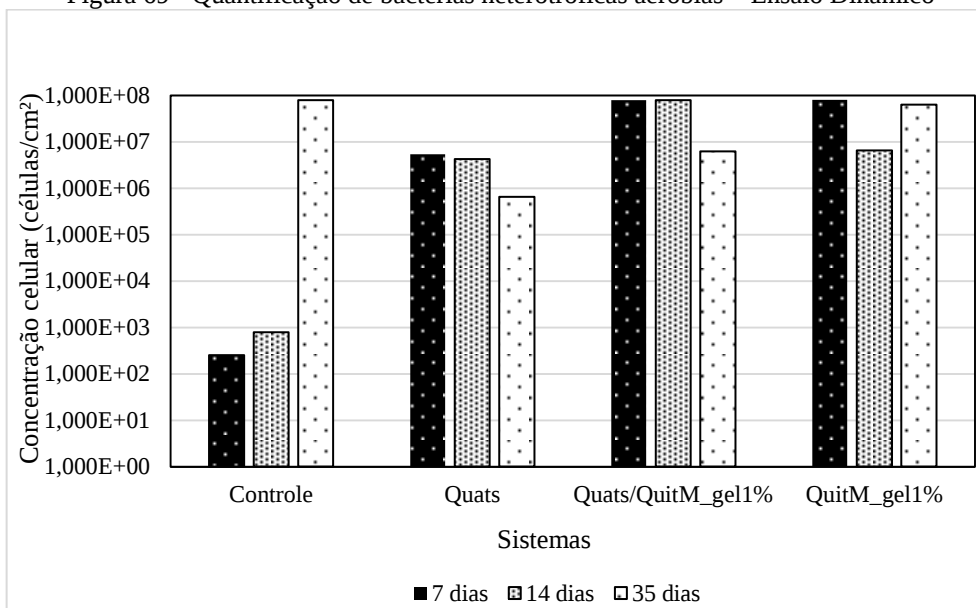
Fonte: a autora (2019).

4.4.2 Concentração celular das bactérias sésseis – Ensaio Dinâmico

Nas Figuras 69, 70, 71 e 72 são apresentadas as quantificações das bactérias sésseis heterotróficas aeróbias, precipitantes de ferro, heterotróficas anaeróbias e redutoras de sulfato, respectivamente, para os sistemas: Controle, Quats, Quats/QuitM_gel1% e QuitM_gel1% nos tempos de 7, 14 e 35 dias de experimento.

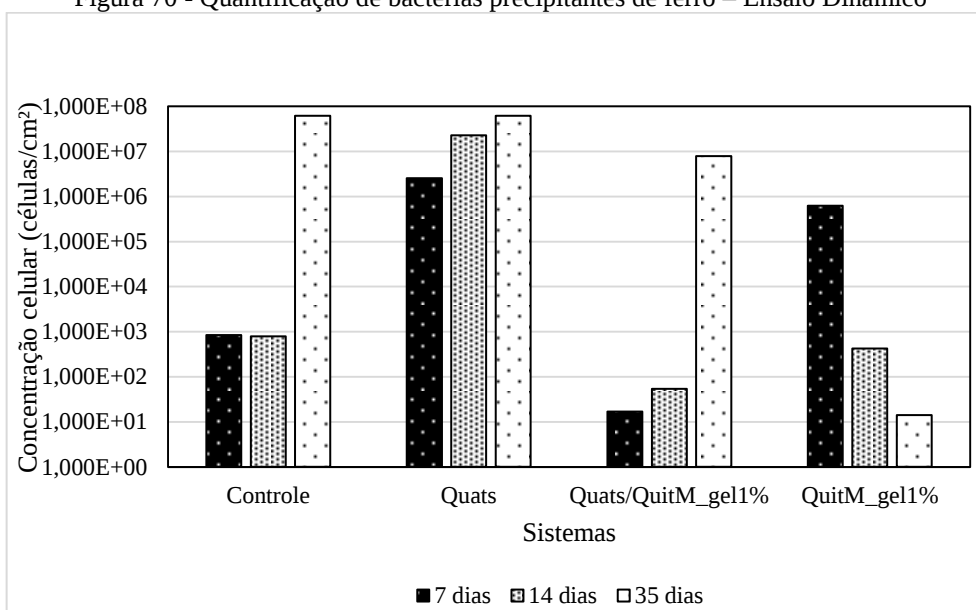
Os agentes químicos adicionados aos sistemas, de forma geral, não reduziram o número de células das bactérias heterotróficas aeróbias nos três tempos estudados (Figura 69). Porém, especificamente, para as bactérias precipitantes de ferro, houve redução dessas no sistema Quats/QuitM_gel1% nos períodos 7 e 14 dias e no sistema QuitM_gel1% ao final de 35 dias (Figura 70).

Figura 69 - Quantificação de bactérias heterotróficas aeróbias – Ensaio Dinâmico



Fonte: a autora (2019).

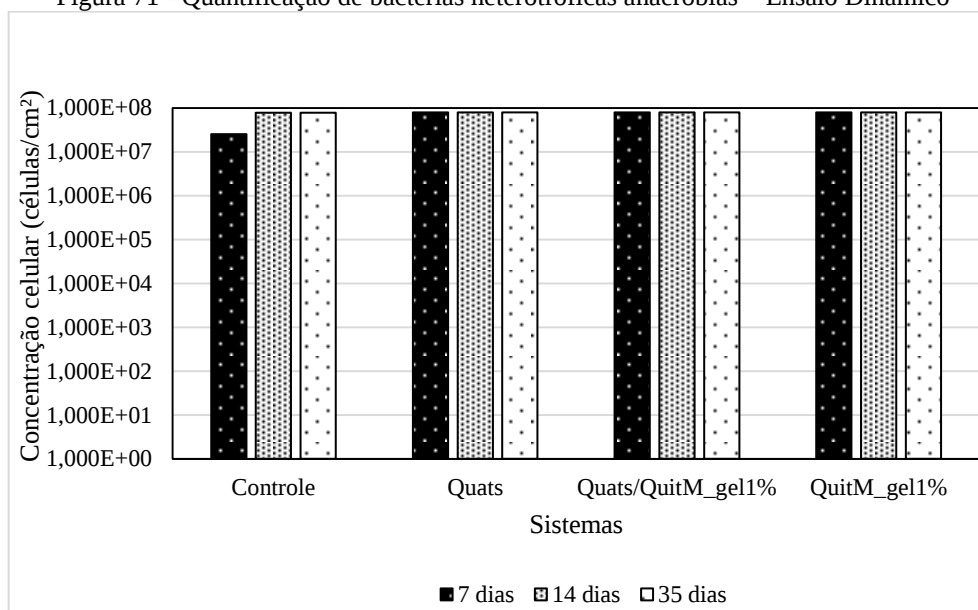
Figura 70 - Quantificação de bactérias precipitantes de ferro – Ensaio Dinâmico



Fonte: a autora (2019).

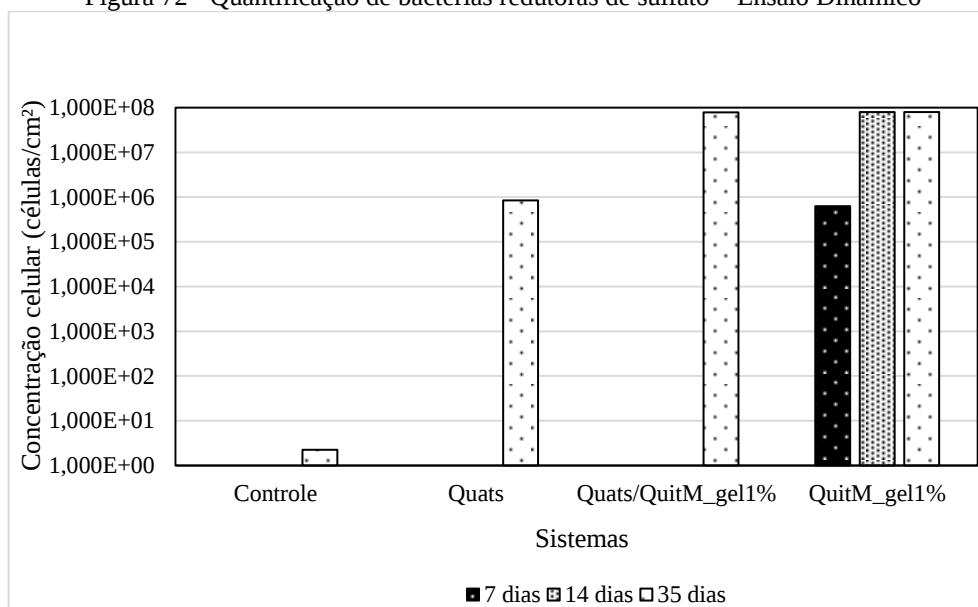
A adição dos agentes químicos também não contribuiu para a redução da concentração celular das bactérias heterotróficas anaeróbias (Figura 71), pois o número de células se manteve elevado ao longo de 35 dias. Nos sistemas Quats e Quats/QuitM_gel1%, a inibição ao crescimento das bactérias redutoras de sulfato foi mantida durante 14 dias de experimento; e ao final de 35 dias, as BRS apresentaram elevada concentração celular (Figura 72). Enquanto no Sistema QuitM_gel1%, o crescimento de BRS foi elevado em todos os períodos analisados (Figura 72).

Figura 71 - Quantificação de bactérias heterotróficas anaeróbicas – Ensaio Dinâmico



Fonte: a autora (2019).

Figura 72 - Quantificação de bactérias redutoras de sulfato – Ensaio Dinâmico



Fonte: a autora (2019).

O Ensaio Dinâmico apresentou concentrações bacterianas elevadas em comparação à Etapa II, referente ao ensaio estático: *blend* de biocidas (item 4.2.2); apresentando eficácia semelhante contra as bactérias precipitantes de ferro do Sistema Quats/QuitM_gel1% (Figura 43) e contra BRS dos sistemas Quats e Quats/QuitM_gel1% durante 14 dias (Figura 45).

Segundo Prakash, Veeregowda e Krishnappa (2003), o fluxo de fluido afeta a agregação celular no interior das tubulações. A tensão de cisalhamento nas paredes, que é dependente da velocidade do fluxo, pode reduzir a adesão do biofilme ao substrato de aço.

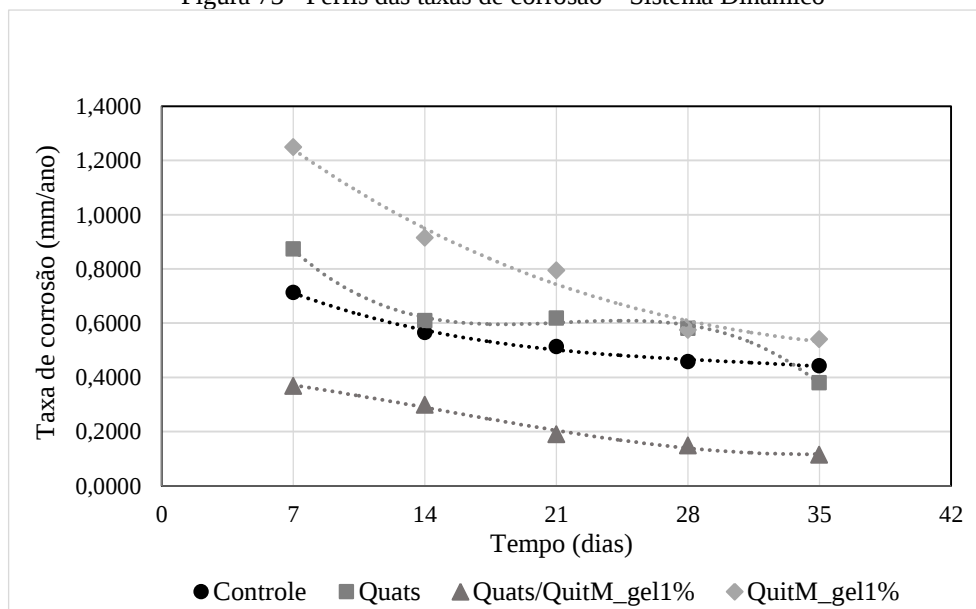
Para Bott (2011); quanto maior a velocidade de fluxo, menor será a resistência à transferência de massa e, portanto, haverá maior oportunidade para que a colonização e o crescimento subsequente ocorram. No presente trabalho, a velocidade de fluxo não inibiu o crescimento microbiológico, corroborando, assim, a explicação de Bott (2011); além de vários fatores intrínsecos e extrínsecos relacionados à quitosana e às condições ambientais mencionados anteriormente.

4.4.3 Taxas de corrosão – Ensaio Dinâmico

Os perfis das taxas de corrosão, por perda de massa, referentes ao Sistema Dinâmico, dos cupons de aço carbono ASTM A283, estão apresentados na Figura 73 para os sistemas Controle, Quats, Quats/QuitM_gel1% e QuitM_gel1% respectivamente nos períodos 7, 14, 21, 28 e 35 dias.

A taxa de corrosão referente ao sistema que continha quats e quitosana atuando juntos apresentou um valor inicial de 0,369 mm/ano. Valor este, inferior aos dos outros sistemas: Controle (0,713 mm/ano), Quats (0,813 mm/ano) e QuitM_gel1% (1,249 mm/ano).

Figura 73 - Perfis das taxas de corrosão – Sistema Dinâmico



Fonte: a autora (2019).

É observado, também, que ao longo de 28 dias, apenas o Sistema Quats/QuitM_gel1% apresentou taxas de corrosão inferiores ao Sistema Controle. O Sistema Quats atingiu o valor de taxa de corrosão inferior ao Controle somente no período de 35 dias. O Sistema

QuitM_gel1% manteve todos os valores de taxa de corrosão superiores em relação aos demais sistemas ao longo de 35 dias; e apenas no período de 28 dias, a taxa de corrosão desse sistema foi semelhante ao Sistema Quats (Figura 73).

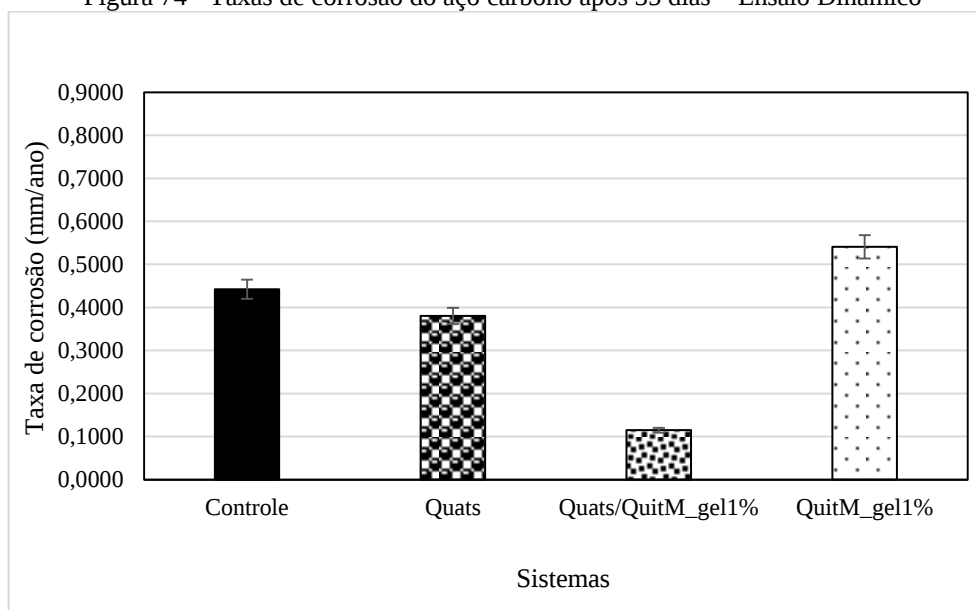
Na Figura 74 é apresentado o gráfico comparativo das taxas de corrosão dos sistemas analisados ao final de 35 dias. Para o sistema dinâmico de regime turbulento, o Sistema Quats/QuitM_gel1% apresentou a menor taxa de corrosão (0,115 mm/ano) em relação ao sistema Controle (0,443 mm/ano), Quats (0,380 mm/ano) e QuitM_gel1% (0,541 mm/ano).

Oliveira et al. (2016) ilustraram que, a redução da taxa de corrosão do material ocorreu quando o sistema foi acrescido de agentes químicos. Os sistemas NaClO + xantana e Xantana apresentaram as menores taxas de corrosão, aproximadamente 0,720 mm/ano em relação aos sistemas Controle (1,289 mm/ano) e NaClO (1,138 mm/ano) ao final de 28 dias de experimento. Mesmo com a constatação do crescimento microbiológico, os sistemas NaClO + xantana e Xantana tiveram as menores taxas de corrosão. Segundo Wyatt, Gunther e Liberatore (2011), a adição de pequenas quantidades de xantana a um fluxo turbulento numa tubulação resulta na diminuição apreciável na queda de pressão e, assim, no arrasto por atrito.

A investigação do efeito de um redutor químico de arrasto na corrosão do aço carbono já foi tema abordado, numa simulação em grande escala de uma linha de injeção de água do mar em loop de fluxo. Numa das pesquisas, foi detectada uma redução de arrasto de até 48%, além da redução da corrosão com os aditivos redutores de arrasto. Os redutores atuam, significativamente, como inibidores de corrosão, pois suavizam o perfil de fluxo próximo às paredes (FINK, 2016).

Lim et al. (2017) examinaram os efeitos de diferentes estruturas de goma xantana sobre a redução do arrasto em fluxo turbulento, numa solução aquosa com xantana pura e xantana modificada por enxerto de octilamina no grupo ácido carboxílico. Enquanto a eficiência na redução do arrasto aumentou com o aumento da concentração do polímero; a xantana modificada teve uma menor eficiência na redução do arrasto, que estava relacionada à maior rigidez induzida pela modificação hidrofóbica da xantana. A xantana pura mais flexível possuiu uma eficiência na redução do arrasto maior do que a xantana modificada, e esta última foi mais sensível à alta condição de cisalhamento.

Figura 74 - Taxas de corrosão do aço carbono após 35 dias – Ensaio Dinâmico



Fonte: a autora (2019).

Sob condições de fluxo, o movimento da corrente de fluido através de um depósito ligado a uma superfície sólida irá exercer uma força sobre esse depósito. Se a força do arrasto for forte o suficiente, é provável que algum depósito seja removido da superfície sólida. A velocidade aumentará com a distância da superfície de retenção. Mesmo sob regime turbulento, existirá uma subcamada laminar na superfície sólida, que impedirá a transferência de moléculas, partículas, micro-organismos e nutrientes necessários para a superfície (BOTT, 2011).

A força de "arrastar" na interface entre um depósito sobre o substrato e o fluxo tenderá a remover o depósito da superfície. A extensão do processo de remoção dependerá da tenacidade da adesão deste à superfície e da sua força coesiva intrínseca em relação à força exercida pela corrente de fluido (BOTT, 2011).

A capacidade de reduzir o arrasto por atrito no fluxo turbulento, em tubulações e canaletas, pela adição de pequena quantidade de polímero com alta massa molecular, tem aplicação em inúmeros processos e indústrias (WYATT; GUNTHER; LIBERATORE, 2011). A interação entre os emaranhados poliméricos e o movimento turbulento do fluido é pouco compreendida, mas experimentos sugerem que os emaranhados de polímeros são uma consideração importante no mecanismo de redução do arrasto (WYATT; GUNTHER; LIBERATORE, 2011).

Um problema comum com polímeros é que a eficácia da redução do arrasto diminui, significativamente, quando expostos a campos de fluxo turbulento por um período

prolongado. Uma explicação para a eficácia diminuída é que, sob as tensões de fluxo turbulento, as moléculas do polímero se rompem; e as moléculas fraturadas resultam numa massa molecular mais baixa e mudanças na distribuição dessa massa (YANG; DING, 2013).

As soluções surfactantes são estabelecidas como poderosos redutores de arrasto em escoamentos turbulentos, sendo mais eficazes do que as soluções poliméricas (ZAKIN; MYSKA; CHARA, 1996). Como os polímeros, os surfactantes também estão sujeitos à degradação mecânica, mas são reversíveis, com uma cinética muito rápida sob cisalhamento e, por isso, são mais adequados para aplicações práticas (BOUTOUDJ; OUIBRAHIM; DESLOUIS, 2015).

Malcher e Gzyl-Malcher (2012) analisaram e compararam a distribuição da viscosidade dinâmica da solução surfactante com e sem adição de polímero, na seção longitudinal da tubulação, dependendo da velocidade de fluxo na entrada e, portanto, da taxa de cisalhamento. A estabilização da micela ao ligar-se ao polímero resultou na redução da tensão interfacial entre o núcleo hidrofóbico e a água.

A presença de pequenas quantidades de certos aditivos, como polímeros ou surfactantes na água, pode resultar na redução do arrasto no escoamento turbulento. Essa redução implica que o fluxo na tubulação, contendo esses aditivos, vai requerer uma queda de pressão (perda de carga) menor para uma dada vazão (ROZENBLIT et al., 2006).

4.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL

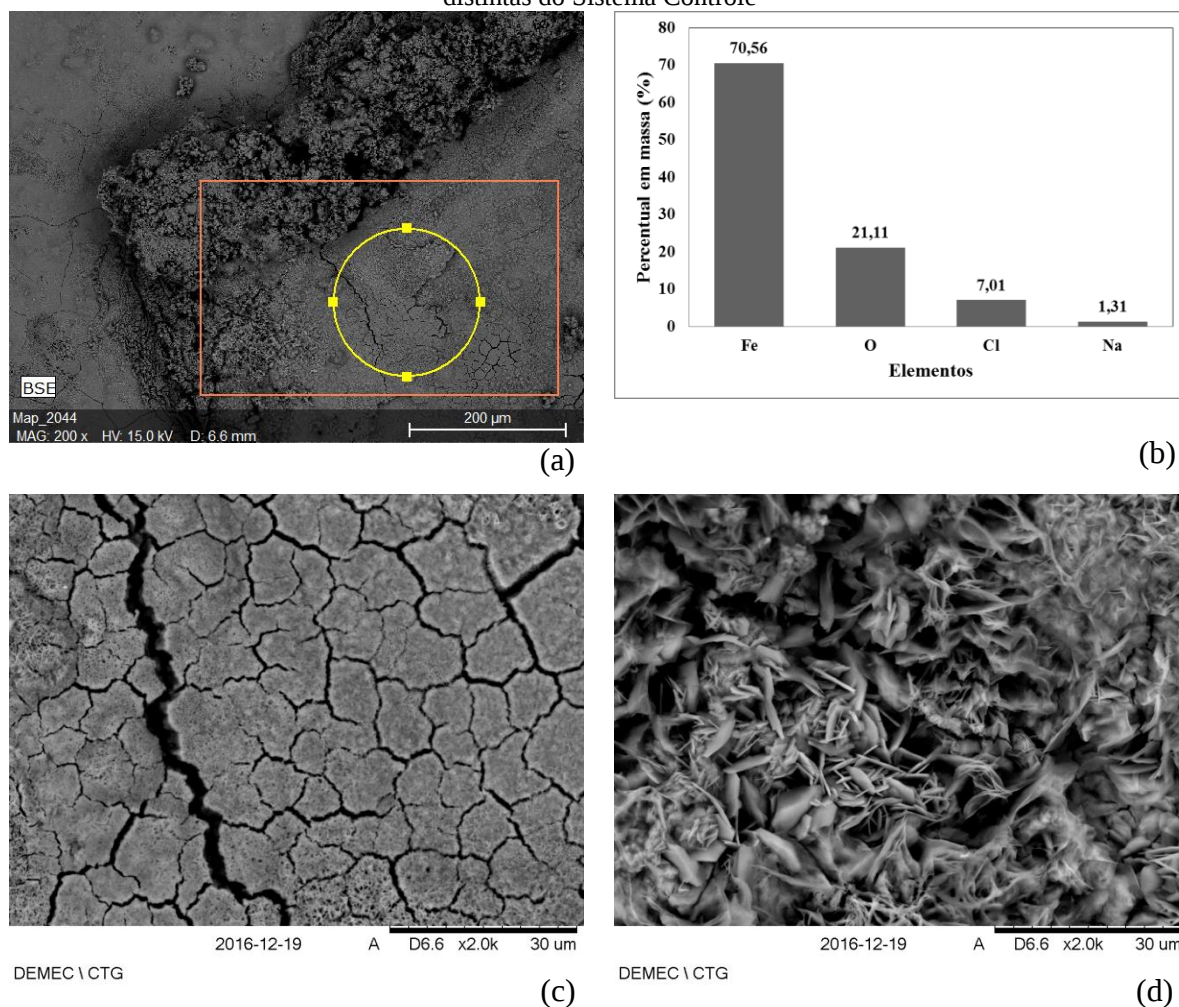
MEV/EDS dos produtos de corrosão sobre os cupons – Etapa II

MEV e EDS foram conduzidos para analisar a morfologia e a composição local sobre a superfície do aço carbono A283, o qual foi submetido a diferentes agentes químicos em água do mar durante 14 dias. Nas Figuras 75, 76, 77 e 78 são apresentadas as regiões investigadas associadas aos gráficos com as informações sobre os elementos químicos encontrados e mais duas regiões distintas.

A micrografia da Figura 75(c) indica que, o filme heterogêneo formado sobre o cupom do Sistema Controle (na ausência de agentes químicos) apresentou rachaduras, com alguns dos veios mais espessos, configurando uma superfície craquelada. Já em outra região da superfície metálica (Figura 75d), é possível visualizar sulcos e estruturas cristalinas. A camada formada sobre o aço (Figura 75a) é composta principalmente de ferro e oxigênio,

sugerindo a formação de óxidos de ferro. A composição local utilizando EDS (Figura 75b) mostra a presença acentuada de Fe e O.

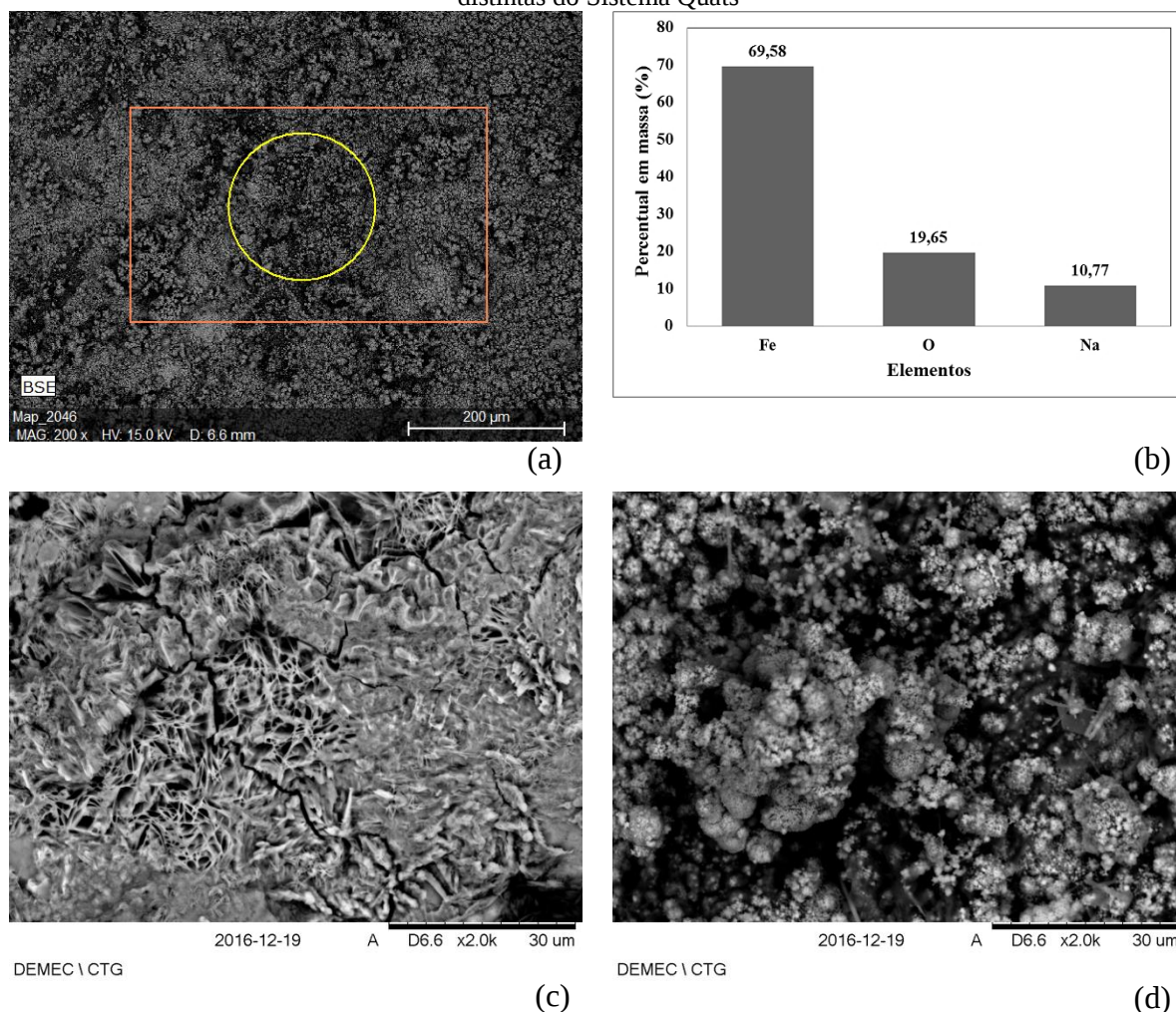
Figura 75 - Análise de (a) MEV e (b) EDS dos produtos de corrosão e (c), (d) imagens do filme em regiões distintas do Sistema Controle



Fonte: a autora (2019).

A Figura 76(c) apresenta também uma composição heterogênea com estruturas cristalinas e ranhuras no filme formado sobre o aço carbono pertencente ao Sistema Quats. Em outra região (Figura 76d), a imagem de MEV sugere níveis de camadas com textura granular. Essas análises de MEV corroboram os desvios de formas semicirculares no diagrama de Nyquist da Figura 63(a), indicando heterogeneidade do filme formado. E os principais elementos encontrados foram ferro e oxigênio indicando predominância na formação de óxidos de ferro como produto de corrosão (Figura 76a e Figura 76b).

Figura 76 - Análise de (a) MEV e (b) EDS dos produtos de corrosão e (c), (d) imagens do filme em regiões distintas do Sistema Quats



Fonte: a autora (2019).

Os sais-hidróxidos de Fe(II-III) são caracterizados por uma estrutura cristalina, que consiste no empilhamento de camadas semelhantes a $\text{Fe}(\text{OH})_2$ com carga positiva devido à presença de Fe(III). Essas camadas são intercaladas por moléculas de água e ânions, que restauram a neutralidade elétrica do cristal. Vários são os sais-hidróxidos conhecidos e, em particular, aqueles baseados nos principais ânions encontrados na água do mar: Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} (REFAIT et al., 2011).

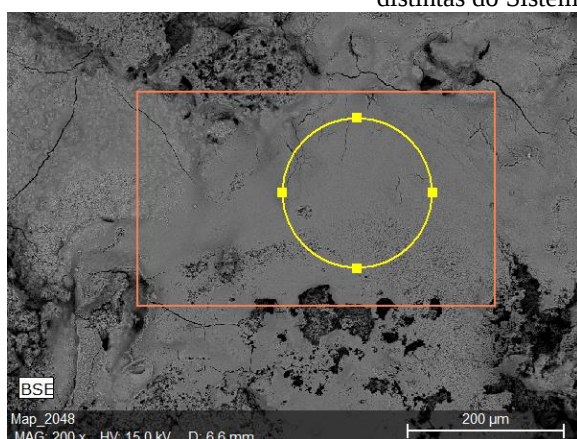
Na presença de O_2 dissolvido, os cátions Fe^{2+} das monocamadas de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ são rapidamente oxidados em cátions Fe^{3+} , o que leva a monocamadas de hidróxidos carregadas positivamente: $[\text{Fe}_{1-x}^{\text{II}}\text{Fe}_x^{\text{III}}(\text{OH})_2]^{x+}$ (PINEAU et al., 2008).

A Figura 75(d) e Figura 76(c) mostram mais claramente como as plaquetas se ligam umas as outras, levando a uma estrutura de “castelo de cartas”. Essa estrutura estratificada é feita de folhas de hidróxidos de ferro de carga positiva. As faces das plaquetas são

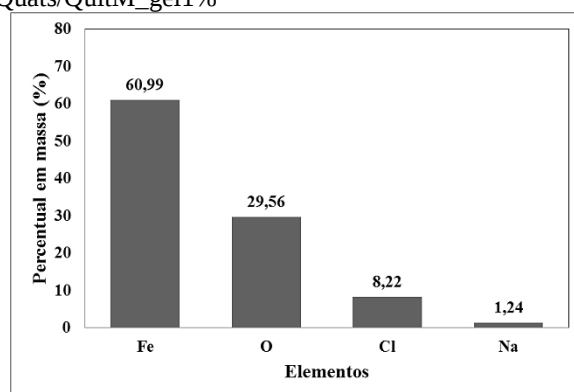
eletricamente carregadas. Se os lados das plaquetas estiverem carregados de forma oposta, então as plaquetas tendem a se agregar com tal morfologia. Isso implica que as plaquetas; visíveis nessas imagens, orientadas perpendicularmente à superfície do aço; podem estar ligadas a partículas que são paralelas à superfície do aço e assim por diante, como em um castelo de cartas. Estruturas semelhantes foram encontradas em Refait et al., (2011), no estudo da formação eletroquímica de ferrugem nas superfícies dos cupons de aço carbono imersos em água do mar.

Para o Sistema Quats/QuitM_gel1%, a micrografia revelou regiões mais uniformes (Figura 77c) e algumas esponjosas apresentando cavidades alongadas, sugerindo níveis de camadas (Figura 77d). Oxigênio e ferro foram os principais elementos encontrados (Figura 77a e Figura 77b).

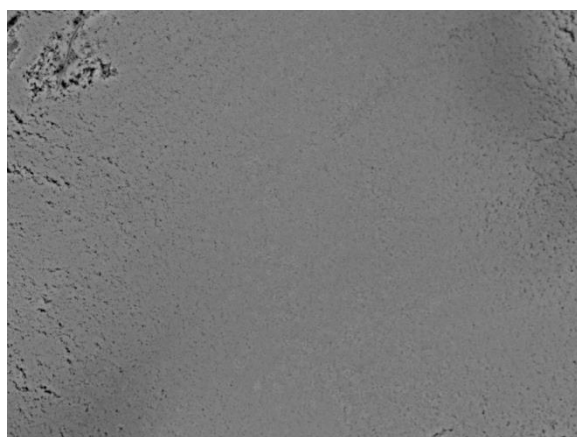
Figura 77 - Análise de (a) MEV e (b) EDS dos produtos de corrosão e (c), (d) imagens do filme em regiões distintas do Sistema Quats/QuitM_gel1%



(a)

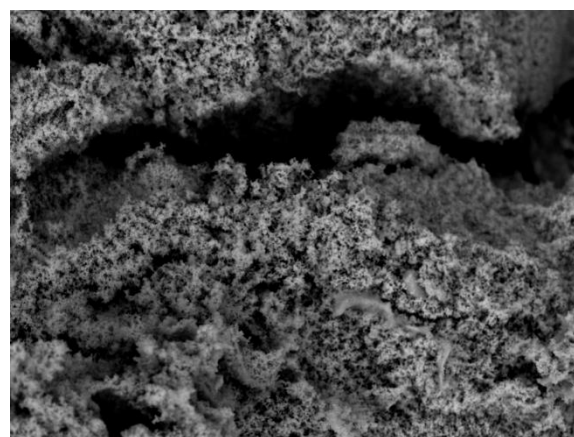


(b)



DEMEC \ CTG

(c)



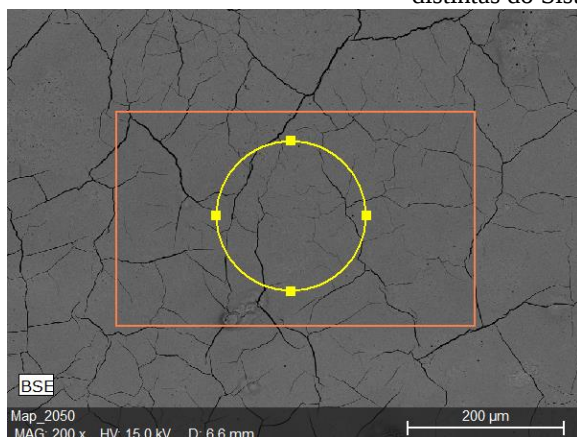
DEMEC \ CTG

(d)

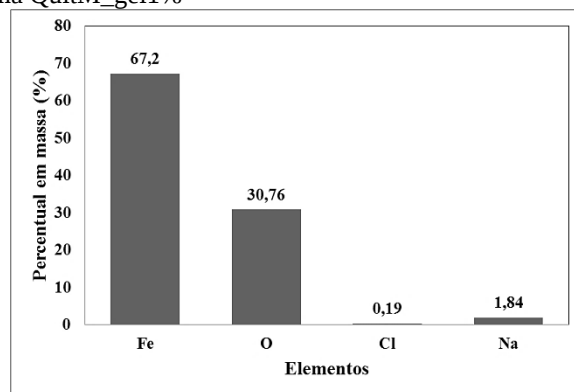
Fonte: a autora (2019).

Na Figura 78(c), a micrografia da camada sobre o cupom, proveniente do Sistema QuitM_gel1%, apresentou textura semelhante a do Sistema Quats/QuitM_gel1% (Figura 77c), porém, com maior quantidade de ranhuras e porosidades (Figura 78d). Além disso, foi observada a presença de bacilos curvos. Assim como nos sistemas anteriores, também foram encontrados os elementos ferro e oxigênio com maior percentual em massa.

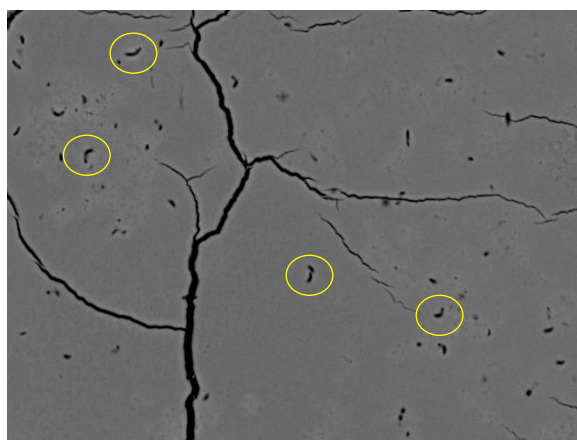
Figura 78 - Análise de (a) MEV e (b) EDS dos produtos de corrosão e (c), (d) imagens do filme em regiões distintas do Sistema QuitM_gel1%



(a)

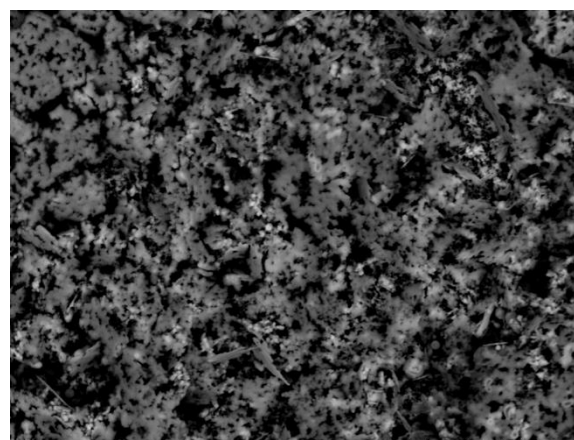


(b)



DEMEC \ CTG

(c)



DEMEC \ CTG

(d)

Fonte: a autora (2019).

DRX dos produtos de corrosão sobre os cupons – Etapa II

A Figura 79 apresenta os resultados de DRX do aço carbono ASTM A283 e dos produtos de corrosão em ensaio estático dos diferentes sistemas estudados. Os picos da Figura 79(a) representam o $\text{Fe}\alpha$ com suas distâncias interplanares (nm): 0,202; 0,143; 0,117; 0,101 e 0,091. A fase alfa (α) é denominada de fase ferrita, nela o ferro apresenta-se com estrutura cristalina cubo de corpo centrado (CCC) com átomos intersticiais de carbono (NUNES;

KREISCHER, 2010). Os resultados de DRX foram interpretados de acordo com o Selected Powder Diffraction Data for Minerals (JCPDS, 1974).

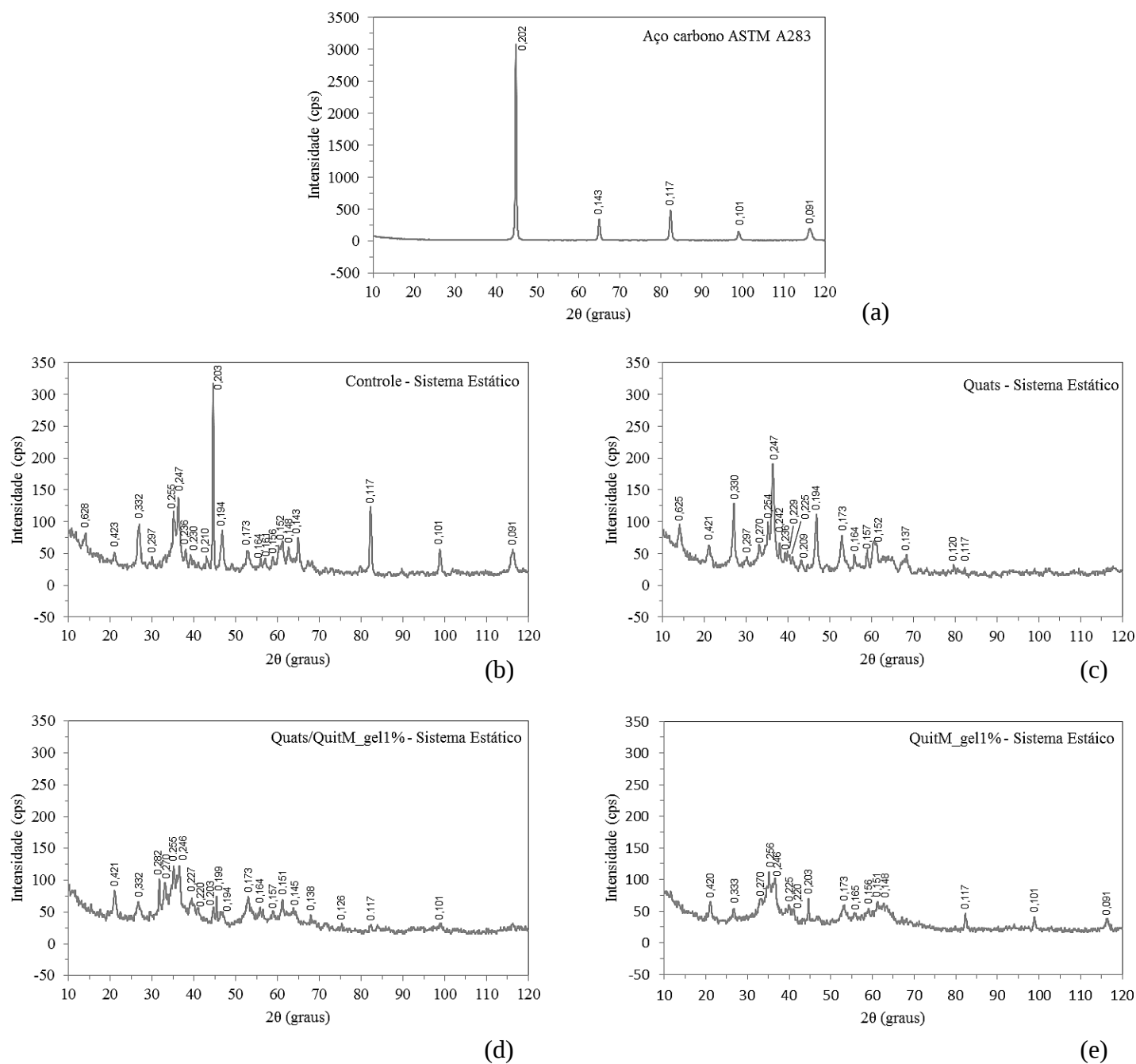
Os picos do Sistema Controle (Figura 79b) apontam as fases cristalográficas com suas respectivas distâncias interplanares (nm): lepidocrocita (γ -FeOOH – picos: 0,628; 0,332; 0,247; 0,236; 0,194; 0,173; 0,156; 0,152; 0,148; 0,143; 0,117), goethita (α -FeOOH – picos: 0,423; 0,247; 0,194; 0,173; 0,164; 0,156; 0,152; 0,148; 0,143), akaganeíta (β -FeOOH – picos: 0,332; 0,255; 0,236; 0,230; 0,210; 0,194; 0,173; 0,164; 0,152), greigita (Fe_3S_4 – picos: 0,297; 0,247; 0,173), magnetita (Fe_3O_4 – picos: 0,297; 0,255; 0,210; 0,172; 0,161; 0,148; 0,143) e maghemita (γ - Fe_2O_3 – picos: 0,297; 0,255; 0,230; 0,210; 0,148). Os picos 0,203nm; 0,101nm e 0,091nm são do Fe α não atacado pelo meio.

Os picos do Sistema Quats (Figura 79c) apontam as fases cristalográficas e suas respectivas distâncias interplanares (nm): lepidocrocita (γ -FeOOH – picos: 0,625; 0,330; 0,247; 0,236; 0,209; 0,194; 0,173; 0,157; 0,152; 0,137; 0,120; 0,117), goethita (α -FeOOH – picos: 0,421; 0,242; 0,225; 0,194; 0,173; 0,157; 0,152; 0,137; 0,120; 0,117), akaganeíta (β -FeOOH – picos: 0,330; 0,254; 0,236; 0,229; 0,209; 0,194; 0,173; 0,164; 0,152; 0,137), magnetita (Fe_3O_4 – picos: 0,297; 0,254; 0,209; 0,173; 0,164; 0,152) e hematita (α - Fe_2O_3 – picos: 0,270; 0,254; 0,164; 0,157).

Os picos do Sistema Quats/QuitM_gel1% (Figura 79d) apontam as fases cristalográficas e suas respectivas distâncias interplanares (nm): goethita (α -FeOOH – picos: 0,421; 0,270; 0,246; 0,220; 0,194; 0,173; 0,157; 0,151; 0,145; 0,138), akaganeíta (β -FeOOH – picos: 0,332; 0,255; 0,227; 0,203; 0,194; 0,173; 0,164; 0,151; 0,145; 0,138), siderita (FeCO_3 – picos: 0,282; 0,255; 0,199; 0,173), e magnetita (Fe_3O_4 – picos: 0,255; 0,173; 0,164; 0,151; 126). E Fe α (picos: 0,203nm; 0,117nm e 0,101nm).

Os picos do Sistema QuitM_gel1% (Figura 79e) apontam as fases cristalográficas e suas respectivas distâncias interplanares (nm): goethita (α -FeOOH – picos: 0,420; 0,270; 0,246; 0,225; 0,220; 0,173; 0,156; 0,151), akaganeíta (β -FeOOH – picos: 0,333; 0,256; 0,203; 0,173; 0,165; 0,151; 0,148), magnetita (Fe_3O_4 – picos: 0,256; 0,172; 0,165; 148) e pyrita (FeS_2 – picos: 0,270; 0,220; 0,165; 0,156; 0,151). Os picos 0,117nm; 0,101nm e 0,091nm são do Fe α .

Figura 79 - Difração de Raios X (a) da superfície do aço carbono ASTM A283 e dos produtos de corrosão sobre os cupons em ensaio estático dos sistemas: (b) Controle, (c) Quats, (d) Quats/QuitM_gel1%, (e) QuitM_gel1%



Fonte: a autora (2019).

MEV dos biofilmes – Etapa II

As micrografias foram obtidas com o objetivo de analisar a formação do biofilme e visualizar os micro-organismos, porém, não foi possível observá-los através das imagens. A presença dos micro-organismos foi comprovada por meio das análises microbiológicas.

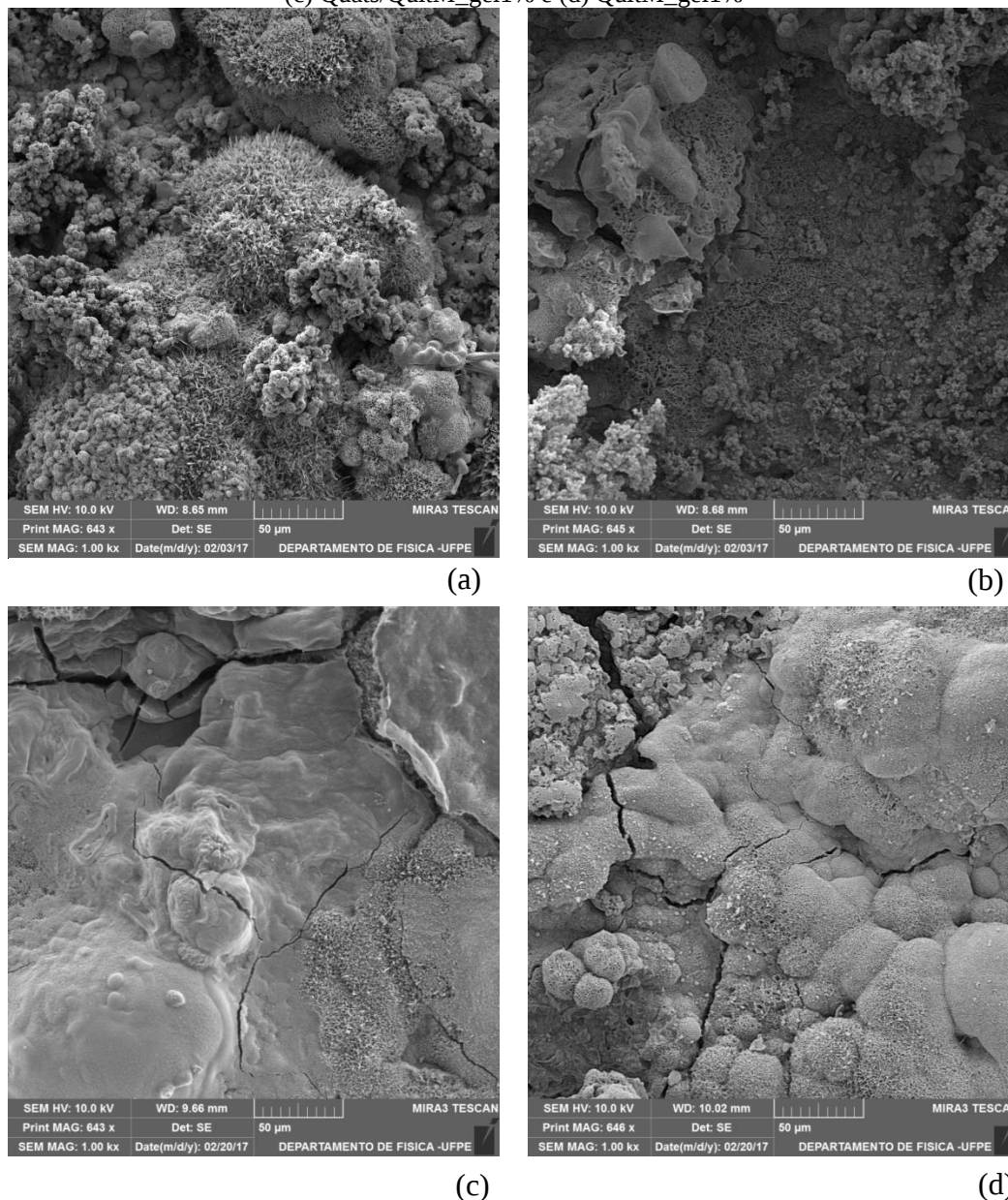
Na Figura 80a (Sistema Controle), observa-se uma composição heterogênea formada por biofilme corroborado pelas análises microbiológicas (Figuras 42-45), estruturas cristalinas e produtos de corrosão grumosos e mais densos sobre a superfície do cupom.

Na Figura 80b (Sistema Quats), são detectadas diferenças de níveis das camadas compostas principalmente por surfactante e produtos de corrosão. O biocida quats dificultou o desenvolvimento do biofilme e alterou a aderência do filme sobre o aço.

A Figura 80(c) mostra a morfologia de um filme mais homogêneo formado em presença de quats acrescido de quitosana. A presença de ranhuras indicou a existência de camadas abaixo da região fraturada. Ou seja, supõem-se níveis de camadas, sobre o substrato metálico, com diferenças composicionais principalmente de quitosana, quats e produtos inorgânicos. Mesmo com a presença de ranhuras, a estrutura aparenta ser mais aderente ao substrato quando comparado ao filme da Figura 80(b).

Já a Figura 80(d) mostra a micrografia da formação do filme como resultado da exposição à água do mar acrescida de quitosana. A estrutura superficial desse filme apresenta-se de forma mais heterogênea em relação à estrutura superficial do filme da Figura 80(c), exibindo grumos salientes e regiões fraturadas. O filme é composto principalmente de biofilme, quitosana e produtos inorgânicos.

Figura 80 - MEV da formação de biofilme no cupom exposto aos sistemas: (a) Controle, (b) Quats, (c) Quats/QuitM_gel1% e (d) QuitM_gel1%



Fonte: a autora (2019).

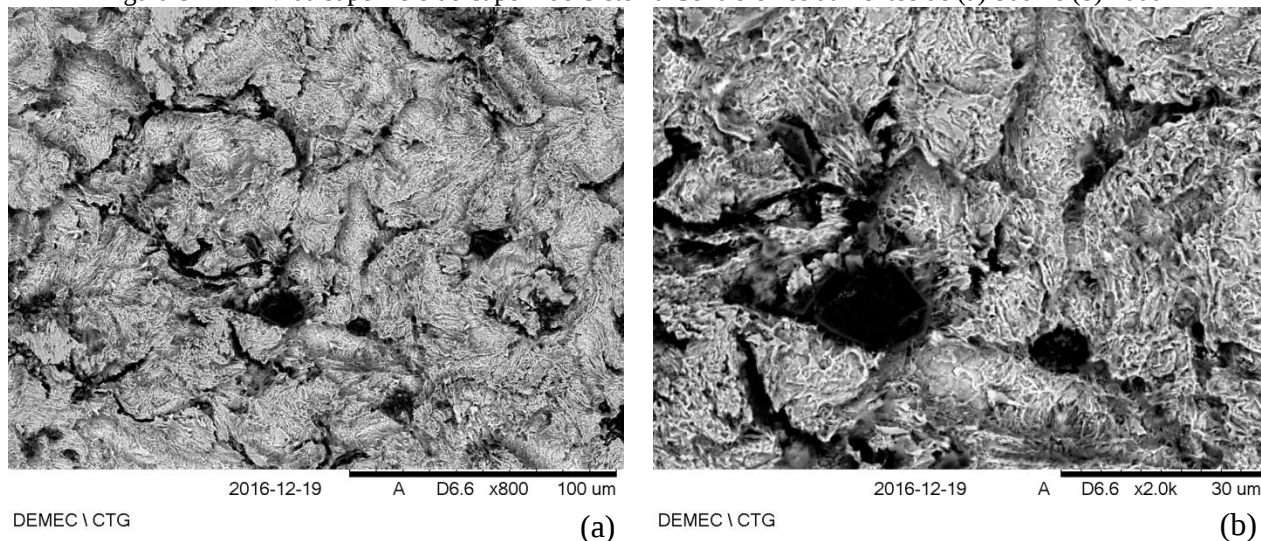
MEV das superfícies metálicas – Etapa II

Após a limpeza dos cupons de aço carbono A283 provenientes de diferentes sistemas, realizaram-se análises por MEV (Figura 81, Figura 82, Figura 83 e Figura 84) para a visualização das superfícies metálicas após 14 dias de experimento.

A micrografia superficial do Sistema Controle (Figura 81) apresenta regiões mais escuras de traços longitudinais e áreas localizadas, sugerindo formações iniciais de pites. A corrosão por pite é definida como corrosão localizada de uma superfície metálica, confinada a um ponto ou área pequena que assume a forma de cavidade. Essa forma de corrosão pode

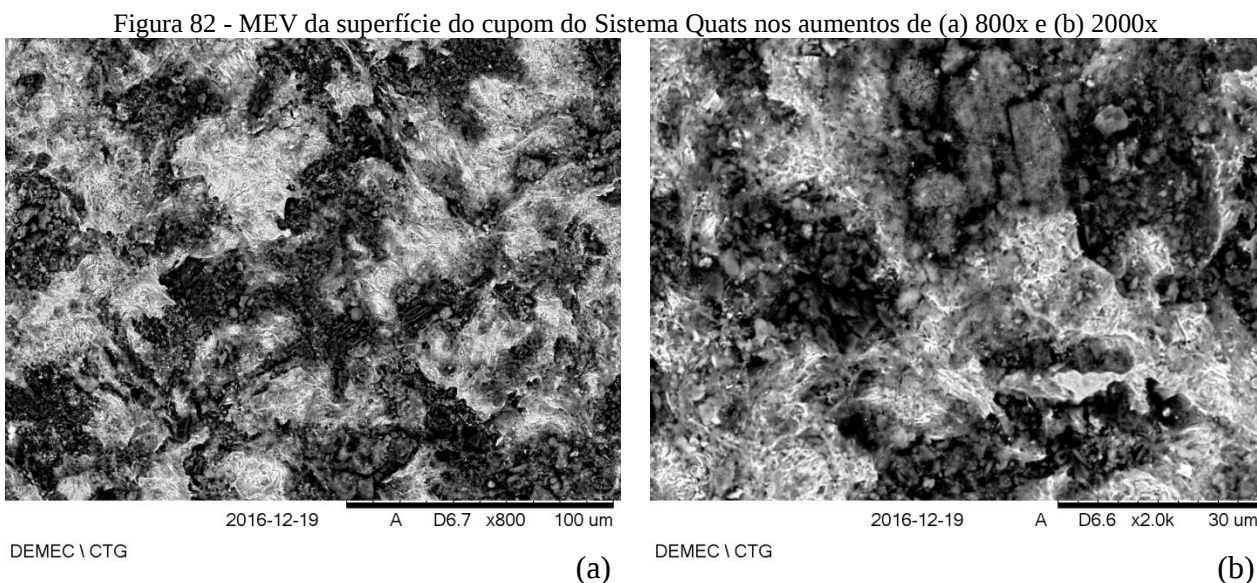
levar a uma falha acelerada de componentes estruturais por perfuração ou agir como um local inicial de rachaduras (BHANDARI et al., 2015).

Figura 81 - MEV da superfície do cupom do Sistema Controle nos aumentos de (a) 800x e (b) 2000x



Fonte: a autora (2019).

A superfície do cupom oriundo do Sistema Quats (Figura 82) apresentou escavações rasas em toda a sua extensão, caracterizando desgaste do metal. Esse arranjo sugere uma corrosão mais uniforme do que aquela apresentada no cupom do Sistema Controle (Figura 81). Segundo Nunes e Kreischer (2010), uma corrosão que se desenvolve por toda a superfície metálica em contato com o meio corrosivo, resulta na diminuição de espessura e pode ser considerada de mais fácil acompanhamento, possibilitando que se estime o tempo de vida útil de uma estrutura ou equipamento com mais segurança.



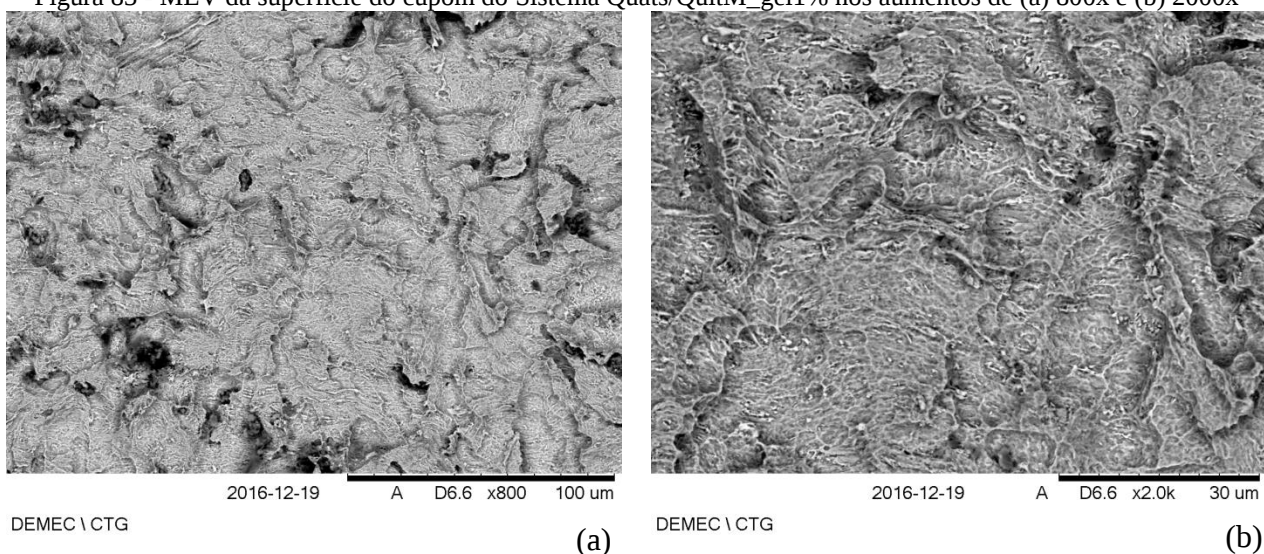
Fonte: a autora (2019).

A superfície metálica do Sistema Quats/QuitM_gel1% (Figura 83) não apresentou desgastes intensos quando comparada às superfícies dos sistemas Controle e Quats. As micrografias corroboram os valores das taxas de corrosão por perda de massa no período de 14 dias do Sistema Quats/QuitM_gel1% (0,058 mm/ano), Quats (0,061 mm/ano) e Controle (0,058 mm/ano). E, ao final de 35 dias, a taxa de corrosão do Sistema Quats/QuitM_gel1% (Figura 47) teve o menor valor em comparação aos demais sistemas. Isso sugere uma melhor proteção da superfície metálica ao se utilizar os agentes químicos combinados: o quats e a quitosana de massa molecular média.

Ressaltando que, o valor da taxa de corrosão por perda de massa determina uma taxa de permeação média da superfície, mas a permeação máxima pode ser maior quando a fase corroída não é uniformemente distribuída através da superfície. Em tais casos, geralmente é considerada boa prática obter uma seção transversal através da superfície corroída para exame microscópico (ASTM G1-03, 2011).

Se a corrosão estiver na forma de corrosão por pite ou fresta, ela pode ser avaliada com o uso de uma agulha pontiaguda acoplada a um micrômetro ou calibrador de profundidade para adentrar na cavidade do pite. Métodos microscópicos determinarão a profundidade da cava, concentrando-se de cima para baixo da cava, quando ela é vista de cima ou examinando uma seção fixa e polida metalograficamente. O fator pite é a relação entre a permeação mais profunda do metal e a permeação média do metal (medida pela perda de massa) (ASTM G1-03, 2011; ASTM G46-94, 2018).

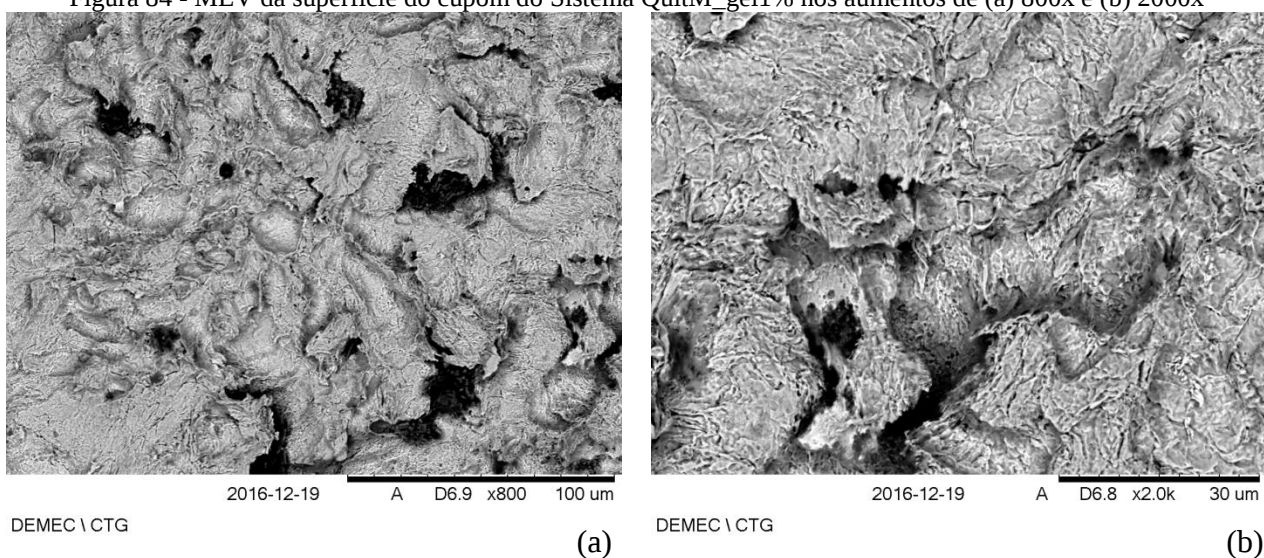
Figura 83 - MEV da superfície do cupom do Sistema Quats/QuitM_gel1% nos aumentos de (a) 800x e (b) 2000x



Fonte: a autora (2019).

Neste período de 14 dias, a taxa de corrosão do Sistema QuitM_gel1% foi a menor em relação aos outros sistemas (Figura 46). Porém, a superfície (Figura 84) apresentou sulcos longitudinais e cavidades mais profundas do que a superfície do Sistema Quats/QuitM_gel1%.

Figura 84 - MEV da superfície do cupom do Sistema QuitM_gel1% nos aumentos de (a) 800x e (b) 2000x



Fonte: a autora (2019).

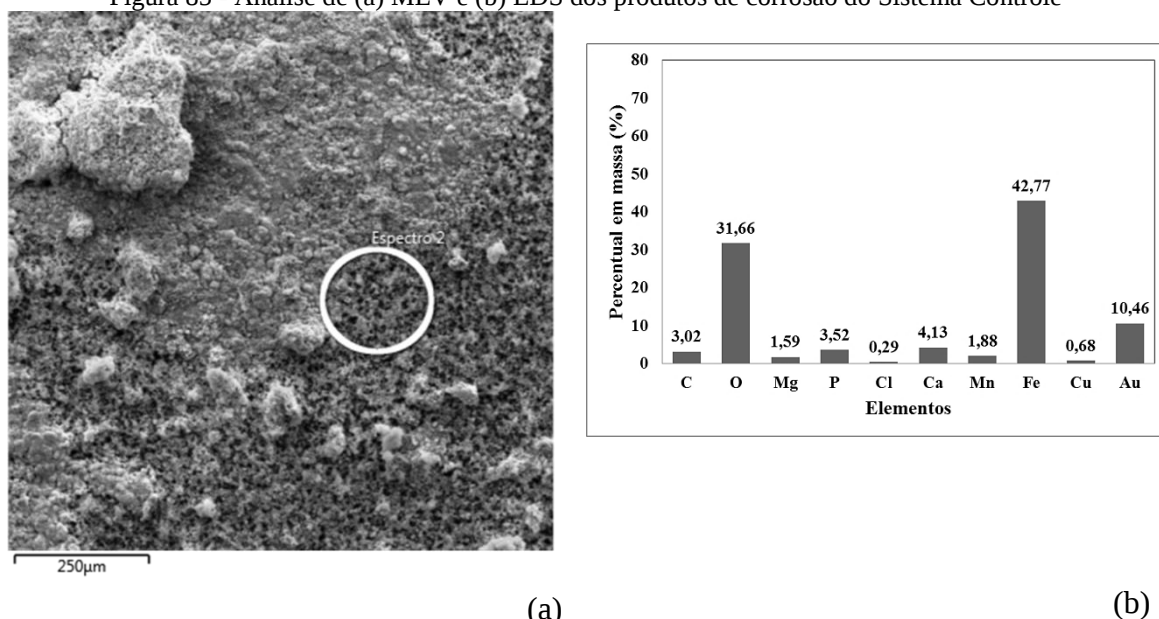
MEV/EDS dos produtos de corrosão sobre os cupons – Sistema Dinâmico

Os produtos de corrosão do aço carbono compreendem vários tipos de óxidos, óxidos hidratados, óxi-hidróxidos e diversas substâncias cristalinas e amorfas que se formam como resultado da reação entre o ferro e o meio ambiente. A proporção de cada componente

depende da composição do aço e do ambiente, ao qual está exposto, e do tempo de exposição (DE LA FUENTE et al., 2016).

As Figuras 85, 86, 87 e 88 mostram as análises de MEV/EDS correspondentes aos produtos de corrosão nos diferentes sistemas em regime de fluxo turbulento. As análises de EDS, da camada externa próxima da água do mar, mostram que os principais elementos são Fe e O. Outros elementos menores estão presentes, como: Na, Cl, Mg, Si e Ca. Eles provavelmente vêm da água do mar. O elemento ouro presente nas análises foi devido ao processo de metalização.

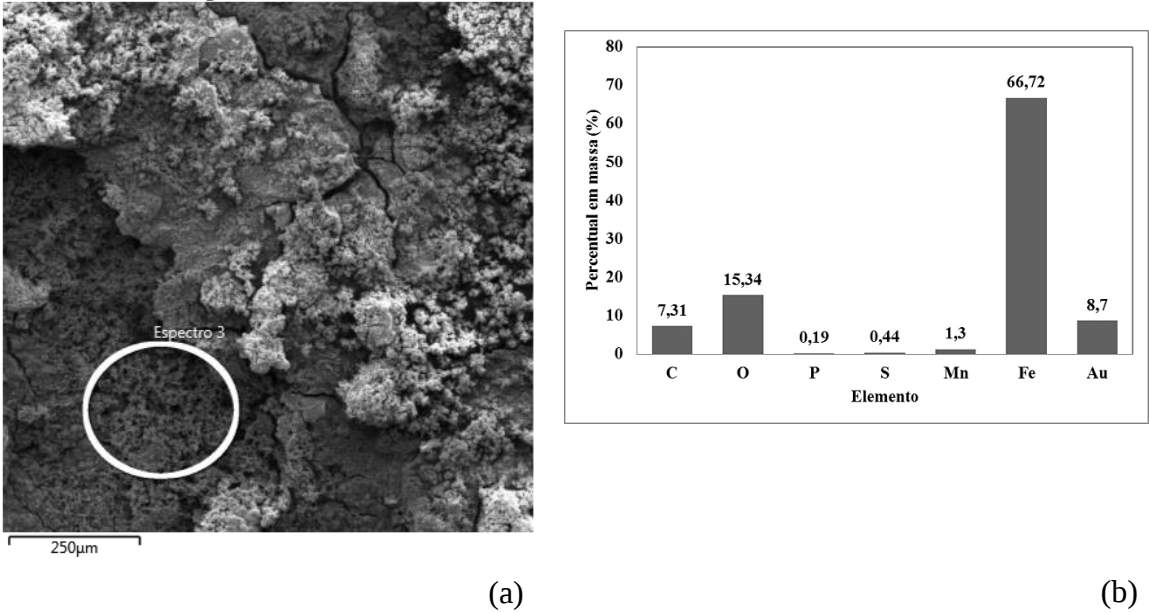
Figura 85 - Análise de (a) MEV e (b) EDS dos produtos de corrosão do Sistema Controle



Fonte: a autora (2019).

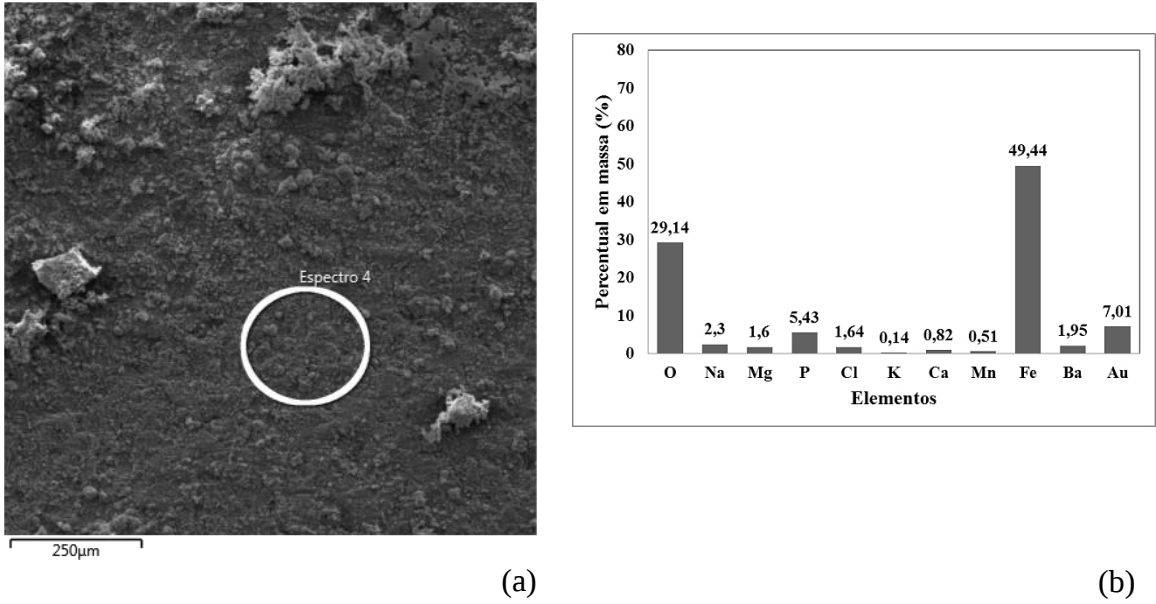
Nos sistemas onde foram adicionados os agentes químicos (Figuras 86, 87 e 88), houve redução da concentração do elemento oxigênio em relação ao Sistema Controle (Figura 85). E no Sistema Quats (Figura 86), a redução da concentração do elemento oxigênio foi de aproximadamente 50%.

Figura 86 - Análise de (a) MEV e (b) EDS dos produtos de corrosão do Sistema Quats



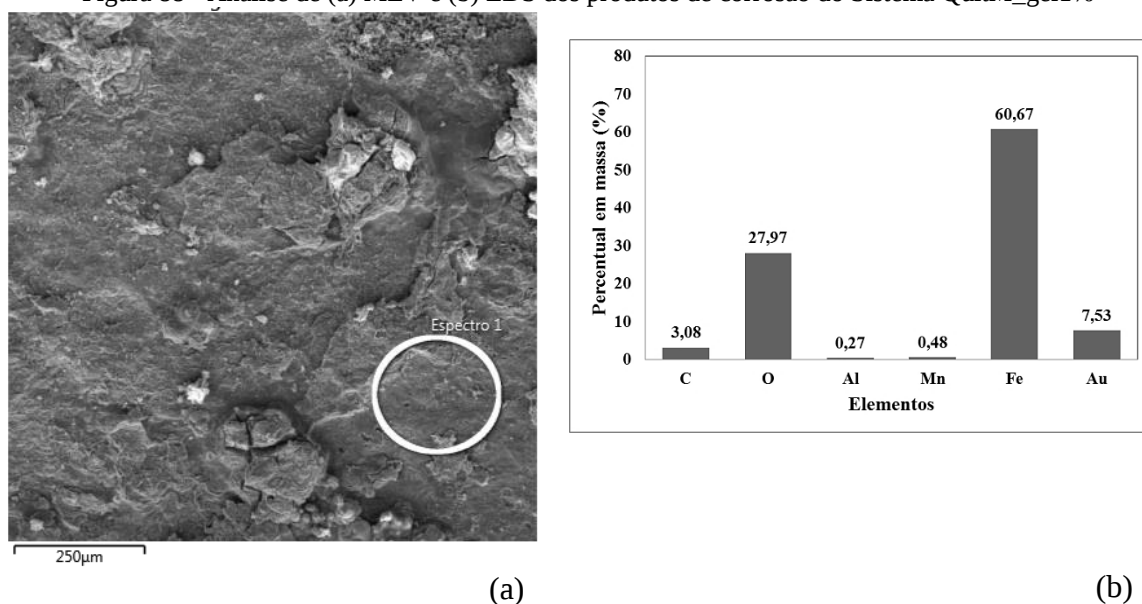
Fonte: a autora (2019).

Figura 87 - Análise de (a) MEV e (b) EDS dos produtos de corrosão do Sistema Quats/QuitM_gel1%



Fonte: a autora (2019).

Figura 88 - Análise de (a) MEV e (b) EDS dos produtos de corrosão do Sistema QuitM_gel1%



Fonte: a autora (2019).

DRX dos produtos de corrosão sobre os cupons – Sistema Dinâmico

A Figura 89 apresenta os resultados de DRX dos produtos de corrosão em ensaio dinâmico dos diferentes sistemas estudados. A Figura 89(a), do Sistema Controle, aponta as fases cristalográficas com suas respectivas distâncias interplanares (nm): lepidocrocita (γ -FeOOH – picos: 0,624; 0,328; 0,246; 0,237; 0,209; 0,193; 0,185; 0,173; 0,153; 0,144; 0,142; 0,139; 0,137; 0,126; 0,120; 0,119) e akaganeíta (β -FeOOH – picos: 0,328; 0,237; 0,209; 0,193; 0,185; 0,173; 0,153; 0,144; 0,137).

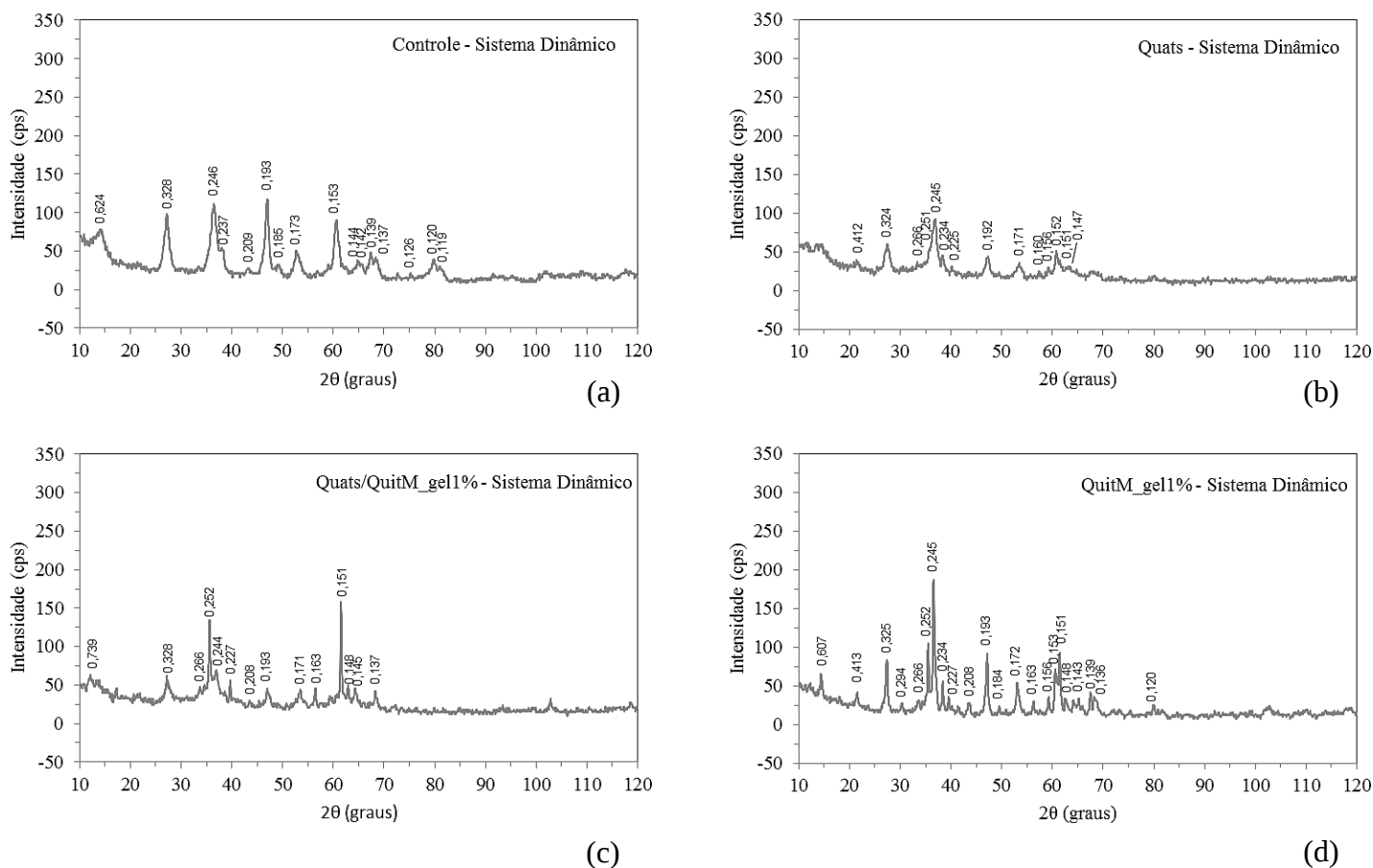
A Figura 89(b), Sistema Quats, aponta as fases cristalográficas e suas respectivas distâncias interplanares (nm): goethita (α -FeOOH – picos: 0,412; 0,266; 0,245; 0,225; 0,192; 0,171; 0,156; 0,151; 0,147), akaganeíta (β -FeOOH – picos: 0,324; 0,266; 0,251; 0,234; 0,225; 0,192; 0,171; 0,152; 0,151; 0,147), hematita (α -Fe₂O₃ – picos: 0,266; 0,251; 0,171; 0,160; 0,147) e magnetita (Fe₃O₄ – picos: 0,251; 0,171; 0,160; 0,147).

A Figura 89(c), Sistema Quats/QuitM_gel1%, aponta as fases cristalográficas e suas respectivas distâncias interplanares (nm): akaganeíta (β -FeOOH – picos: 0,739; 0,328; 0,252; 0,227; 0,208; 0,193; 0,171; 0,151; 0,148; 0,145; 0,137), hematita (α -Fe₂O₃ – picos: 0,266; 0,252; 0,171; 0,163; 0,148; 0,145) e magnetita (Fe₃O₄ – picos: 0,252; 0,208; 0,171; 0,163; 0,148; 0,145).

A Figura 89(d), Sistema QuitM_gel1%, aponta as fases cristalográficas e suas respectivas distâncias interplanares (nm): lepidocrocita (γ -FeOOH – picos: 0,607; 0,325; 0,245; 0,234; 0,208; 0,193; 0,184; 0,172; 0,143; 0,139; 0,136; 0,120), goethita (α -FeOOH –

picos: 0,413; 0,266; 0,245; 0,193; 0,172; 0,156; 0,151; 0,143; 0,139; 0,136), akaganeíta (β -FeOOH – picos: 0,252; 0,227; 0,208; 0,193; 0,184; 0,172; 0,163; 0,151; 0,148; 0,143), hematita (α -Fe₂O₃ – picos: 0,266; 0,252; 0,184; 0,172; 0,163; 0,148; 0,143; 0,136; 0,120), maghemita (γ -Fe₂O₃ – picos: 0,294; 0,252; 0,234; 0,208; 0,148) e pyrrhotita (Fe_{1-x}S (x = 0 – 0,2) – picos: 0,266; 0,208; 0,172; 0,163; 0,143; 0,136).

Figura 89 - Difração de Raios X dos produtos de corrosão sobre os cupons em ensaio dinâmico dos sistemas: (a) Controle, (b) Quats, (c) Quats/QuitM_gel1%, (d) QuitM_gel1%



Fonte: a autora (2019).

As fases de ferro, frequentemente, encontradas nos produtos de corrosão do aço carbono, exposto à atmosfera marinha, são os óxido-hidróxidos de lepidocrocita, goethita, akaganeíta e óxido férrico-ferroso de magnetita (DE LA FUENTE et al., 2016).

Parece haver concordância unânime de que a lepidocrocita cristalina é a primeira fase a se formar na superfície do aço. À medida que o tempo de exposição aumenta e as camadas de ferrugem se tornam mais espessas, a lepidocrocita ativa é parcialmente transformada em goethita inativa. E uma estrutura estratificada de dupla camada de ferrugem formada por uma

camada de lepidocrocita externa porosa e outra de goethita interna mais compacta se torna consolidada (DIAZ et al., 2013).

A difusão do oxigênio através da camada de ferrugem depende do grau de porosidade e da estruturação dos constituintes dos produtos de corrosão. A difusão de oxigênio, através da camada de corrosão, forma um gradiente com o menor valor perto do aço base, onde a concentração de oxigênio é reduzida. Então o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} formando os elementos necessários para a precipitação da magnetita, a qual pode ser detectada na parte interna da camada de produtos de corrosão (ISHIKAWA et al., 1998; GARCÍA et al., 2006; TANAKA et al., 2014).

Na água do mar, onde contêm cloretos, a akaganeíta também pode se formar. Sua formação requer íons halogenetos, como Cl^- ou F^- , para estabilizar sua estrutura cristalina. Os cristais são muito pequenos, e a estrutura cristalográfica é caracterizada pela presença de túneis no seu interior (HILLER, 1966).

Kim, J.-H.; Kim, Y.-S. e Kim, J.-G. (2016) detectaram picos de akaganeíta em todas as condições de fluxo de água do mar. Em regime de fluxo estacionário, foram encontrados picos de $\text{Fe}\alpha$ e akaganeíta ($\beta\text{-FeOOH}$). Os picos de difração de magnetita (Fe_3O_4) apareceram, primeiramente, na velocidade de fluxo de 2m/s. Na velocidade de fluxo de 5m/s, o número de picos de difração de Fe_3O_4 aumentaram, e picos de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) foram detectados.

Pela primeira lei de Fick, a concentração de oxigênio é aumentada na superfície do aço carbono com velocidade de fluxo crescente. Então, a taxa de reação catódica na solução de água do mar aerada (Equação 78) aumenta; aumentando, assim, a concentração de OH^- na superfície do aço. Essa equação é a reação de redução do oxigênio dissolvido. Em altas taxas, a reação catódica é limitada devido à taxa de difusão limitada de O_2 em solução.



E a reação anódica é a dissolução do ferro já descrita anteriormente (Equação 34). A taxa total de reações anódicas deve ser igual à taxa total de reações catódicas, portanto, a taxa de reação anódica aumenta com o aumento da taxa de reação catódica. Em resumo, pelo aumento das reações anódicas e catódicas, as concentrações de Fe^{2+} e OH^- na superfície metálica aumentam. E o aumento de Fe^{2+} e OH^- tem um efeito sobre a formação da magnetita (Fe_3O_4) através da oxidação do ferro e redução do FeOOH . Inicialmente, a oxidação do ferro ocorre nas seguintes reações:



Portanto, o aumento da concentração de OH^- na superfície do aço torna as reações (Equações 79, 80, 81 e 82) mais ativas, de modo que mais FeOOH possa ser produzido.



Assim sendo, o aumento da concentração de Fe^{2+} ativa a reação de formação da magnetita (Fe_3O_4). Logo as concentrações de Fe^{2+} e OH^- , na superfície do aço, aumentam com o aumento da velocidade de fluxo, a qual ativa a formação de uma camada fina de Fe_3O_4 , que protege o substrato (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006). Essa camada fina faz com que a taxa de reação anódica do aço carbono diminua.

Considera-se que não só a taxa de reação anódica, mas também a taxa de reação catódica afeta a taxa de corrosão. Para Kim, J.-H., Kim, Y.-S. e Kim, J.-G. (2016), embora a reação anódica diminua e o declive de Tafel anódico (b_a) aumente com a velocidade do fluxo, a taxa de corrosão do aço carbono aumenta, porque a condição de fluxo tem um efeito importante na taxa de corrosão.

MEV dos biofilmes – Sistema Dinâmico

A complexidade do ambiente local na interface aço/água do mar é aumentada pela presença de micro-organismos e suas substâncias poliméricas extracelulares. Como consequência da heterogeneidade do biofilme, áreas com diferentes concentrações de íons são formadas e ocorre o desenvolvimento de camadas de produtos de corrosão com diferentes características de proteção (PINEAU et al., 2008).

A camada de ferrugem sobre o aço carbono é constituída de duas partes principais: uma camada laranja externa composta principalmente de óxi-hidróxidos de ferro e uma camada interna negra geralmente composta por sulfetos de ferro. De fato, a maioria dos sulfetos produzidos pelas BRS é extraída por íons metálicos reativos, promovendo a formação de sulfetos de ferro, como pirita (FeS_2), greigita (Fe_3S_4), smythita (Fe_9S_{11}), mackinawita (FeS) e pirrotita ($\text{Fe}_{0,875-1}\text{S}$) (MCNEIL; LITTLE, 1990; VIDELA, 2003; JAVAHERDASHTI, 2008).

Quando o aço é exposto aos ânions de enxofre, forma-se inicialmente um filme de mackinawita, um sulfeto rico em ferro, mas pouco protetor para a superfície. Esse filme se transforma rapidamente, por meio de reações biológicas e eletroquímicas, para produzir filmes de sulfetos de ferro mais estáveis, tais como: greigita, smythita ou pirrotita; e o tipo de sulfeto de ferro mais estável termodinamicamente é a pirita (VIDELA, 2003).

A Figura 90(a) mostra diferentes morfologias de óxi-hidróxidos de ferro muito próximas umas das outras. Existem formações globulares, lâminas finas na forma de pétalas de flores, ninhos de pássaros ou favos de mel e lâminas grossas na forma de ninhos de vermes. Esses termos usados para descrever morfologias de óxi-hidróxidos de ferro foram originalmente criados por Raman, Nasrazadani e Sharma (1989). E todas essas são formações lepidocrocíticas (ANTUNES; COSTA; DE FARIA, 2003; DE LA FUENTE et al., 2016). A Figura 90(b) apresenta uma morfologia predominantemente de formações globulares semelhantes às apresentadas na Figura 90(a) com lâminas grossas na forma de vermes.

A Figura 90(c) exibe uma estrutura filmogênica, porém craquelada com formações globulares e algumas lâminas finas distribuídas sobre o filme. Nota-se uma camada mais compacta quando comparada às outras camadas formadas, favorecendo a proteção do substrato metálico, a qual é corroborada pela redução das taxas de corrosão (Figura 73).

Com a presença apenas da quitosana (Figura 90d), percebe-se uma estrutura diversificada com algumas áreas homogêneas e outras com diferentes morfologias: lâminas finas, formações globulares. Portanto, esta camada de estrutura irregular, possivelmente, permitiu o fácil acesso de espécies corrosivas ao substrato metálico, corroborado pela elevada taxa de corrosão (Figura 73).

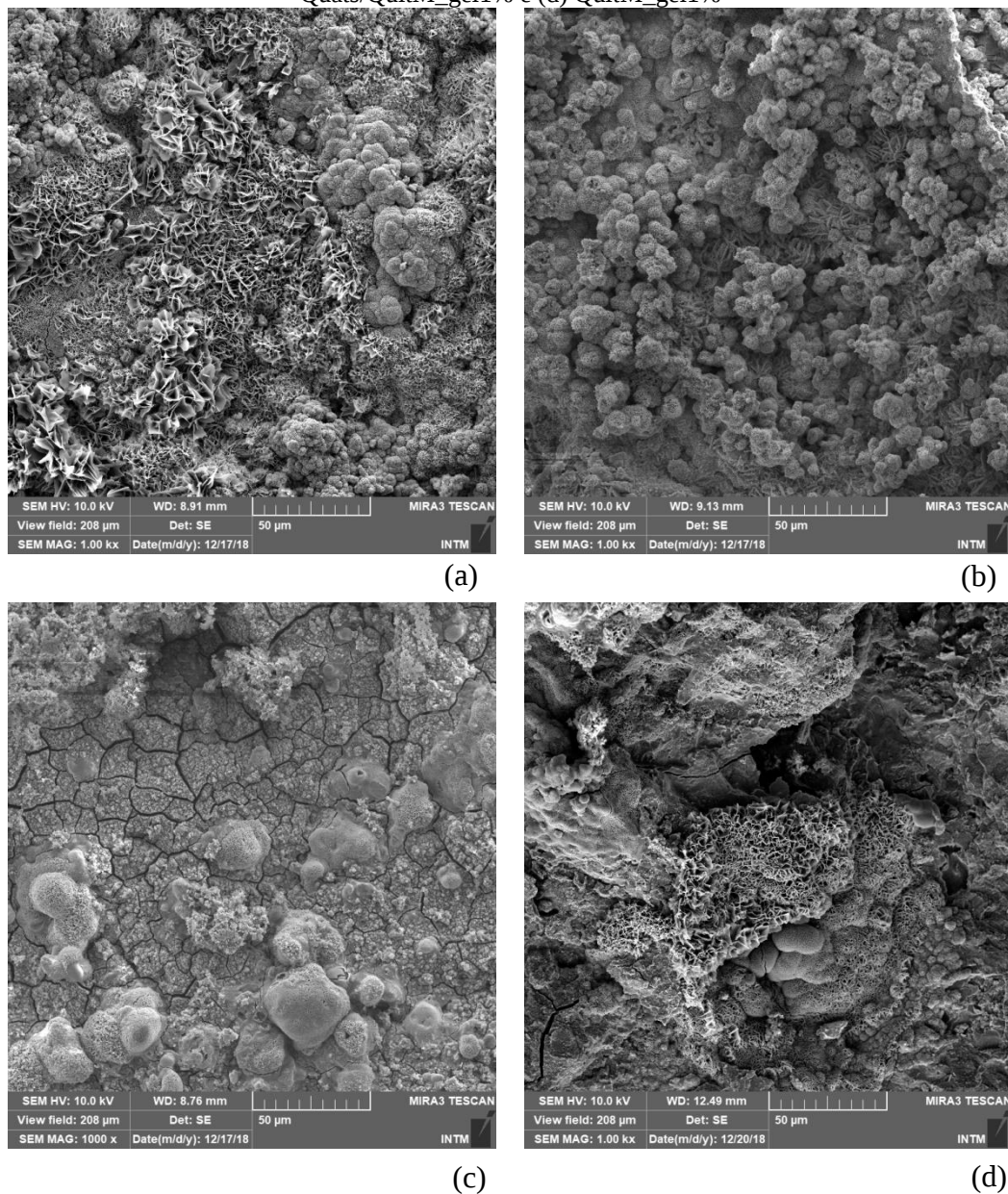
Após 6 a 12 meses de imersão, Pineau et al. (2008) encontraram hidróxi-sulfato de Fe(II-III) sistematicamente associado a sulfeto de ferro (FeS) e bactérias redutoras de sulfato. Isso indicou que as condições anóxicas foram estabelecidas na interface da camada de aço/ferrugem e na parte interna da camada de ferrugem. A presença de FeS no aço imerso na água do mar é consequência da atividade metabólica de BRS, uma vez que na água do mar o enxofre está presente apenas como sulfato. As condições anóxicas são devido ao fato de que o oxigênio dissolvido é consumido na parte externa das camadas de ferrugem por micro-organismos aeróbios e sua reação com hidróxi-sulfato leva principalmente a óxi-hidróxido de Fe(II-III).

Então, depois de algum tempo, a cinética da corrosão não é mais controlada pelo transporte de oxigênio. Nos estudos de Pineau et al. (2008), como o processo estava ligado à

atividade dos micro-organismos, foi proposto, por exemplo, que a disponibilidade e o transporte dos nutrientes necessários para os micro-organismos poderiam ser a etapa limitante, segundo Melchers e Wells (2006).

De fato, as BRS podem reduzir os íons sulfato provenientes do hidróxi-sulfato. Esse fenômeno induz a transformação de hidróxi-sulfato em vários compostos e, em particular, sulfetos de ferro, como, por exemplo, a mackinawita. Portanto, espera-se que o hidróxi-sulfato seja totalmente consumido e que, após algum tempo, esteja ausente das camadas de ferrugem (LANGUMIER et al., 2009).

Figura 90 - MEV do biofilme sobre os cupons dos sistemas: (a) Controle, (b) Quats, (c) Quats/QuitM_gel1% e (d) QuitM_gel1%

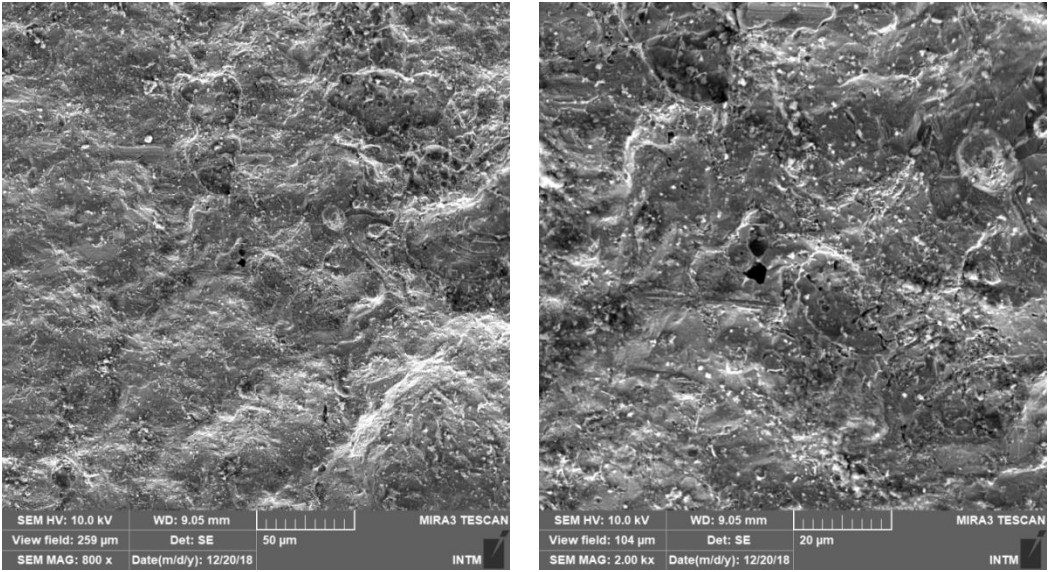


Fonte: a autora (2019).

MEV das superfícies metálicas – Sistema Dinâmico

As Figuras 91, 92, 93 e 94 apresentam as imagens de MEV das superfícies de aço carbono após a remoção do biofilme e produtos de corrosão. A superfície do aço, o qual foi submetido ao Sistema Quats/QuitM_gel1% (Figura 93), mostrou que havia grandes áreas que permaneciam relativamente livres de ataque localizado. Porém, as outras superfícies referentes aos sistemas Controle, Quats e QuitM_gel1% (Figura 91, Figura 92 e Figura 94 respectivamente), apresentaram regiões com maiores desgastes e prováveis pites.

Figura 91 - MEV da superfície do cupom do Sistema Controle nos aumentos de (a) 800x e (b) 2000x

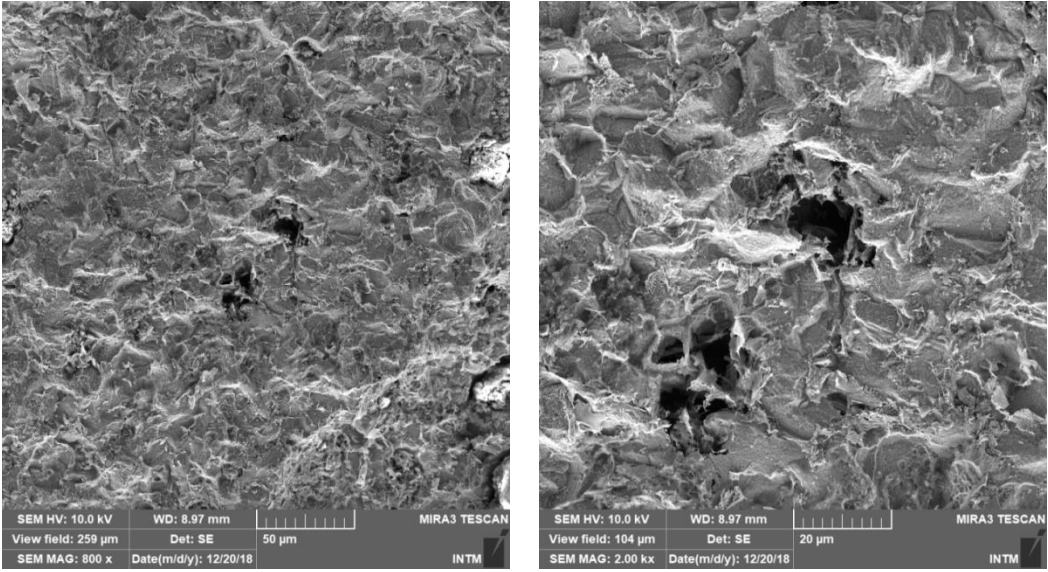


(a)

(b)

Fonte: a autora (2019).

Figura 92 - MEV da superfície do cupom do Sistema Quats nos aumentos de (a) 800x e (b) 2000x

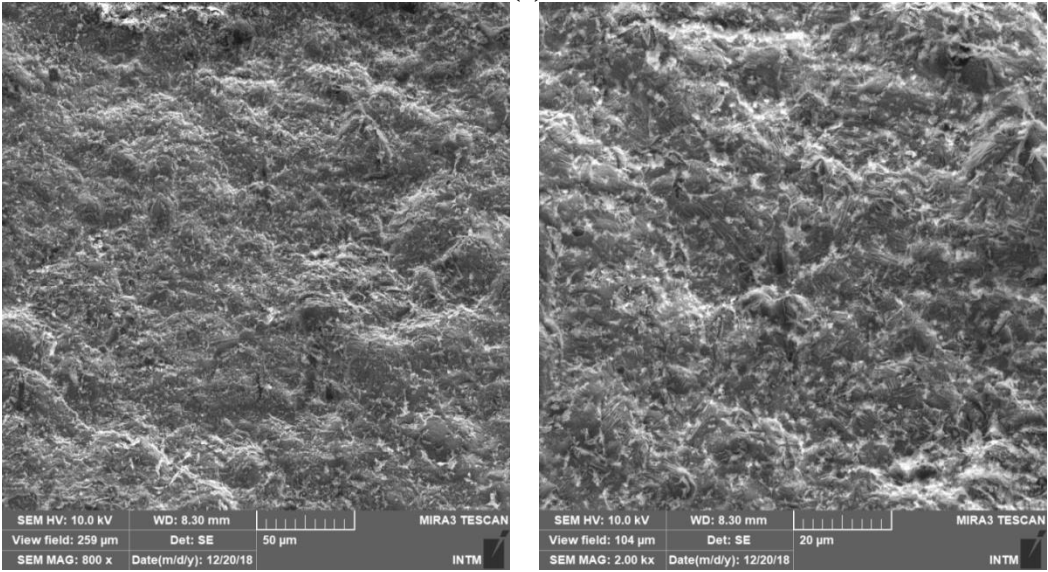


(a)

(b)

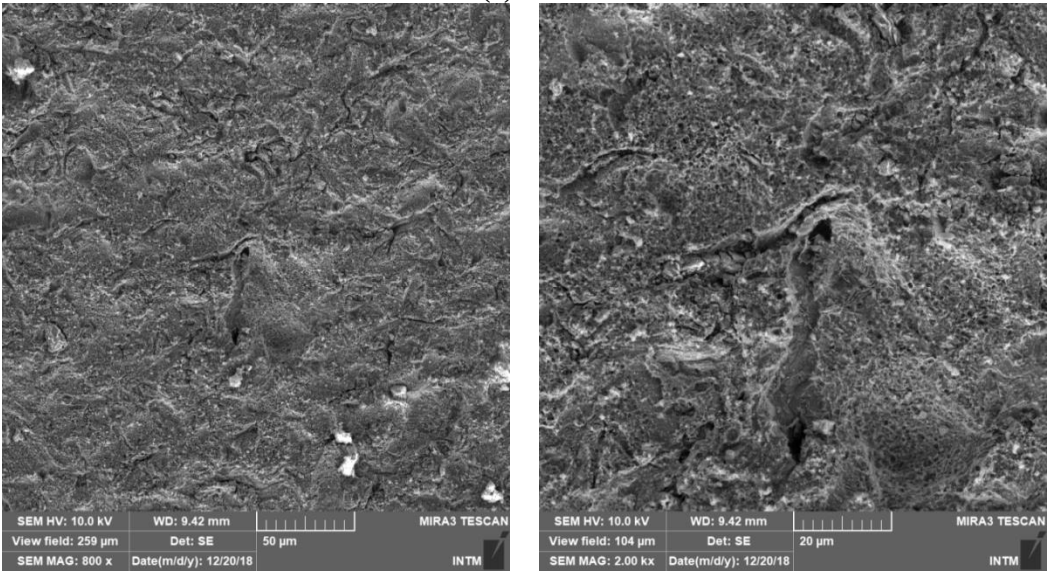
Fonte: a autora (2019).

Figura 93 - MEV da superfície do cupom do Sistema Quats/QuitM_gel1% nos aumentos de (a) 800x e (b) 2000x



(a) (b)
Fonte: a autora (2019).

Figura 94 - MEV da superfície do cupom do Sistema QuitM_gel1% nos aumentos de (a) 800x e (b) 2000x



(a) (b)
Fonte: a autora (2019).

5 CONCLUSÕES

A avaliação dos biocidas foi fundamental para determinar a concentração mínima inibitória dos quats e das quitosanas de baixa e média massa molecular, analisar o desempenho do BUSAN 100 na corrosão induzida microbiologicamente e através da matéria ativa catiônica definir a concentração e frequência de dosagem do quats.

Em sistema com acidez elevada, ao se adicionar quitosana de massa molecular média (QuitM/Ác. acético) ou adicioná-la juntamente com o quats (QuitM/Ác. acético/Quats), observou-se reduções de 73,0% e 83,4%, respectivamente, nas taxas de corrosão do aço carbono A283 em relação ao Sistema Ác. acético.

O quats combinado com a quitosana de massa molecular média em solução ácido acético 1% v/v (Quats/QuitM_gel1%) teve resultado satisfatório na redução da microbiota aeróbia e anaeróbia, nos primeiros catorze dias de experimento, e na taxa de corrosão do aço ao final de 35 dias.

A combinação do quats com a quitosana de massa molecular média em solução ácido acético 2% v/v (Quats/QuitM_gel2%) teve excelentes resultados na redução da microbiota aeróbia e anaeróbia em todos os períodos estudados, mas não reduziu as taxas de corrosão do aço ao final de 35 dias.

O biocida quats combinado com a quitosana de massa molecular baixa em solução ácido acético 1% v/v (Quats/QuitB_gel1%) teve resultado satisfatório na redução da microbiota aeróbia e anaeróbia nos primeiros catorze dias de experimento, mas apresentou maior taxa de corrosão do aço ao final de 35 dias. Quando essa quitosana foi utilizada isoladamente (QuitB_gel1%), o sistema apresentou a menor taxa de corrosão ao final de 35 dias, porém, não houve redução dos micro-organismos em nenhum período estudado.

Os sistemas Quats/QuitB_gel1% e Quats/QuitM_gel1%, apresentaram um aumento na nobreza da superfície do aço, sendo o Sistema Quats/QuitM_gel1% exibindo maior potencial de corrosão num período de 24 horas de análise.

Nas curvas de polarização, todos os sistemas avaliados apresentaram-se de forma semelhante no ramo catódico, não havendo influência ao adicionar os agentes químicos. No ramo anódico, os sistemas: Quats/QuitM_gel1%, Quats/QuitB_gel1% e QuitB_gel1% apresentaram valores menores de densidade de corrosão.

A técnica de Espectroscopia de impedância eletroquímica foi importante para correlacionar os fenômenos que ocorreram na interface eletrodo/solução com os espectros

obtidos nas medidas. Essas medidas sugeriram efeito positivo, na resistência à corrosão, provocado pela quitosana tanto de baixa quanto de média massa molecular, pois os sistemas QuitM_gel1% e QuitB_gel1% apresentaram maiores diâmetros de arcos capacitivos. E o Sistema QuitM_gel1% apresentou maior resistência à corrosão no período de 14 dias.

O fluxo de fluido, no Ensaio Dinâmico, não reduziu a adesão do biofilme ao substrato de aço carbono, pois as concentrações bacterianas foram elevadas. Os agentes químicos adicionados aos sistemas, de forma geral, não reduziram a concentração celular das bactérias aeróbias e anaeróbias. O Sistema Quats/QuitM_gel1% apresentou as menores taxas de corrosão durante os 35 dias de experimento em relação aos sistemas: Controle, Quats e QuitM_gel1%.

No Ensaio Estático, a morfologia do filme sobre o aço carbono oriundo do Sistema Quats/QuitM_gel1% apresentou-se mais homogêneo em relação aos sistemas: Controle, Quats e QuitM_gel1%. E os resultados das análises de DRX apontam a presença lepidocrocita, goethita, akaganeíta, greigita, magnetita, maghemita, hematita, siderita e pirita.

No Ensaio Dinâmico, a morfologia do filme sobre o aço carbono oriundo do Sistema Quats/QuitM_gel1% apresentou uma estrutura filmogênica e mais compacta quando comparada às outras camadas formadas nos demais sistemas. Nesse sistema, as análises de DRX identificaram a presença de lepidocrocita, akaganeíta, goethita, magnetita, hematita, maghemita e pyrrhotita.

Finalmente, nas análises de MEV da superfície do aço oriundo do Sistema Quats/QuitM_gel1%, tanto do Ensaio Estático quanto do Dinâmico, não apresentaram desgastes intensos quando comparadas aos sistemas: Controle, Quats e QuitM_gel1%.

REFERÊNCIAS

- AHMED, R. A.; FARGHALI, R. A.; FEKRY, A. M. Study for the Stability and Corrosion Inhibition of Electrophoretic Deposited Chitosan on Mild Steel Alloy in Acidic Medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 7270-7282, 2012.
- AIBA, S.-I. Studies on chitosan: 4. Lysozymic hydrolysis of partially N-acetylated chitosans. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 14, p. 225-228, 1992.
- ALISHAHI, A.; AİDER, M. Applications of chitosan in the seafood industry and aquaculture: A review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, p. 817-830, 2012.
- AMRI, J.; GULBRANDSEN, E.; NOGUEIRA, R. P. Role of acetic acid in CO₂ top of the line corrosion on carbon steel. **NACE - International Corrosion Conference Series**, p. 1-22, 2011.
- ANITHA, et al. Chitin and chitosan in selected biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 1644-1667, 2014.
- ANTUNES, R. A.; COSTA, I.; DE FARIA, D. L. A. Characterization of corrosion products formed on steels in the first months of atmospheric exposure. **Materials Research**, v. 6, p. 403-408, 2003.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. 1546 p. Washington, DC, 2017.
- ARANAZ, I. et al. Functional Characterization of Chitin and Chitosan. **Current Chemical Biology**, v. 3, p. 203-230, 2009.
- ARAÚJO, L. et al. Efeito de biocidas na corrosão induzida microbiologicamente do aço duplex em água de produção de petróleo. **Corrosão e Proteção de Materiais**, v. 32, n. 4, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A283/A283M**: Standard Specification for Low and Intermediate Tensile Strength Carbon Steel Plates. West Conshohocken: ASTM, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3049-89**: Standard Test Method for Synthetic Anionic Ingredient by Cationic Titration. West Conshohocken: ASTM, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G1-03**: Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens. West Conshohocken: ASTM, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G46-94**: Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion. West Conshohocken: ASTM, 2018.

AVCI, R. et al. Mechanism of MnS-mediated pit initiation and propagation in carbon steel in an anaerobic sulfidogenic media. **Corrosion Science**, v. 76, p. 267-274, 2013.

BABOIAN, R. **Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation** ASTM International. West Conshohocken: ASTM International, 2005.

BAO, Q. et al. Effects of two main metabolites of sulphate-reducing bacteria on the corrosion of Q235 steels in 3.5 wt.% NaCl media. **Corrosion Science**, v. 65, p. 405-413, 2012.

BEECH, I. B.; GAYLARDE, C. C. **Rev. Microbiol.**, v. 30, p. 177, 1999.

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

BEHPOUR, M. et al. Evaluating two new synthesized S–N Schiff bases on the corrosion of copper in 15% hydrochloric acid. **Materials Chemistry and Physics**, v. 107, p. 153-157, 2008.

BERNDT, M. L. Evaluation of coatings, mortars and mix design for protection of concrete against sulphur oxidising bacteria. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 3893-3902, 2011.

BHADANI, A. et al. Structural features and surfactant properties of core–shell type micellar aggregates formed by gemini piperidinium surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 494, p. 147-155, 2016.

BHANDARI, J. et al. Modelling of pitting corrosion in marine and offshore steel structures - A technical review. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 37, p. 39-62, 2015.

BLAZHEYEVSKIY, M.; KOVALSKA, O. A Novel Colorimetric Biosensor for Determination of Cationic Surfactants. **GISAP: Physics, Mathematics and Chemistry, Ukraine**, v. 8, p. 3-7, 2017.

BOF, M. J. et al. Chitosan molecular weight effect on starch-composite film properties. **Food Hydrocolloids**, v. 51, p. 281-294, 2015.

BOTT, T. R. **Industrial Biofouling**. [S.l.]: ELSEVIER, 2011.

BOUTOUDJ, M. S.; OUIBRAHIM, A.; DESLOUIS, C. Mass transfer in elongational laminar and turbulent flows of drag reducing solutions of quaternary ammonium surfactants. Influence of the counter-ion to surfactant concentrations ratio. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 93, p. 34-43, 2015.

BRASIL. **Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, Brasília, DF, 12 de dezembro 2011.

BREYERS, J. D.; RATNER, J. P. Bioinspired implant materials befuddle bacteria. **ASM News**, v. 70, p. 232-237, 2004.

BUFFET-BATAILLON, S. et al. Emergence of resistance to antibacterial agents: the role of quaternary ammonium compounds — a critical review. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 39, p. 381-389, 2012.

BUMGARDNER, J. D. et al. Characterization of chitosan matters. **Chitosan Based Biomaterials**, v. 1, p. 81-114, 2017.

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

CANER, C. The effect of edible eggshell coatings on egg quality and consumer perception. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 85, p. 1897-1902, 2005.

CARNEIRO, J. et al. Functionalized chitosan-based coatings for active corrosion protection. **Surface & Coatings Technology**, v. 226, p. 51-59, 2013.

CASTANEDA, H.; BENETTON, X. D. SRB-biofilm influence in active corrosion sites formed at the steel-electrolyte interface when exposed to artificial seawater conditions. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1169-1183, 2008.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). **Norma L5.207**: Contagens de colônias de bactérias que precipitam o ferro. p. 1-11, 1992.

CHEN, J. L.; ZHAO, Y. Effect of Molecular Weight, Acid, and Plasticizer on the Physicochemical and Antibacterial Properties of β -Chitosan Based Films. **Journal of Food Science**, v. 77, p. E127-E136, 2012.

CHEN, Y. et al. Residual bending capacity for pipelines with corrosion defects. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 32, p. 70-77, 2014.

CHI, W. et al. Microbiocidal Activity of Chitosan-N-2-hydroxypropyl Trimethyl Ammonium Chloride. **Wiley InterScience**, v. 103, p. 3851-3856, 2006.

CHUNG, Y.-C. et al. Effect of abiotic factors on the antibacterial activity of chitosan against waterborne pathogens. **Bioresource Technology**, v. 88, p. 179-184, 2003.

COMANESCU, I.; MELCHERS, R. E.; TAXÉN, C. Corrosion and durability of offshore steel water injection pipelines. **Ships and Offshore Structures**, p. 1-14, 2015.

COMANESCU, I.; TAXÉN, C.; MELCHERS, R. E. Assessment of MIC in Carbon Steel Water Injection Pipelines. **Society of Petroleum Engineers**, p. 1-8, 2012.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides**: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. John Wiley & Sons, 2006. 703 p.

CORRÊA, O. L. **Petróleo**: noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

DAI, X. et al. Corrosion of aluminum alloy 2024 caused by *Aspergillus niger*. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 115, p. 1-10, 2016.

DALTIN, D. **Tensoativos - Química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na Investigação de Superfícies e Interfaces para o Desenvolvimento de (Bio)Sensores. **Química Nova**, Campinas, v. 27, p. 970-979, 2004.

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

DE LA FUENTE, D. et al. Characterisation of rust surfaces formed on mild steel exposed to marine atmospheres using XRD and SEM/Micro-Raman techniques. **Corrosion Science**, v. 110, p. 253-264, 2016.

DEVLEIGHIERE, F.; VERMEULEN, A.; DEBEVERE, J. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. **Food Microbiology**, v. 21, p. 703-714, 2004.

DHAR, H. P.; BOCKRIS, O.; LEWIS, H. Electrochemical Inactivation of Marine Bacteria. **Journal of Electrochemical Society**, v. 128, p. 229-231, 1981.

DIAZ, I. et al. Atmospheric corrosion of Ni-advanced weathering steels in marine atmospheres of moderate salinity. **Corrosion Science**, v. 76, p. 348-360, 2013.

DIMZON, K. D.; EBERT, J.; KNEPPER, P. The interaction of chitosan and olive oil: Effects of degree of deacetylation and degree of polymerization. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 564-570, 2013.

DIMZON, K. D.; KNEPPER, T. P. Degree of deacetylation of chitosan by infrared spectroscopy and partial least squares. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 939-945, 2015.

DONAHUE, F. M.; AKIYAMA, A.; NOBE, K. Theory of Organic Corrosion Inhibitors II. Electrochemical Characteristics of Iron in Acidic Solutions Containing Ring-Substituted Anilines. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 114, p. 1006-1011, 1967.

DÖNER, A. et al. Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution. **Corrosion Science**, v. 53, p. 2902-2913, 2011.

DONG, Z. H.; LIU, T.; LIU, F. Influence of EPS isolated from thermophilic sulphate-reducing bacteria on carbon steel corrosion. **Biofouling**, v. 27, p. 487-495, 2011.

ECKERT, R. B. Emphasis on biofilms can improve mitigation of microbiologically influenced corrosion in oil and gas industry. **Corrosion Engineering Science and Technology**, v. 50, p. 163-168, 2015.

ELAYYACHY, M.; EL IDRISSE, A.; HAMMOUTI, B. New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl. **Corrosion Science**, v. 48, p. 2470-2479, 2006.

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

EMERSON, D.; MOYER, C. Isolation and characterization of novel iron-oxidizing bacteria that grow at circum neutral pH. **American Society for Microbiology**, v. 63, p. 4784-4792, 1997.

ENNING, D. et al. Marine sulfate-reducing bacteria cause serious corrosion of iron under electroconductive biogenic mineral crust. **Environ. Microbiol.**, v. 14, p. 1772-1787, 2012.

ENZIEN, M. V. et al. Nonbiocidal control of microbiologically in Huenced corrosion using organic film-forming inhibitors. **CORROSION**=96, Houston, TX, v. 290, 1996.

FAN, L. et al. Preparation and characterization of quaternary ammonium chitosan hydrogel with significant antibacterial activity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 79, p. 830-836, 2015.

FINK, J. K. **Guide to the Practical Use of Chemicals in Refineries and Pipelines**. [S.l.]: ELSEVIER SCIENCE & TECHNOLOGY, 2016. 266 p.

FREDELL, D. L. Biological properties and applications of cationic surfactants. **Cationic surfactants**, New York, NY, p. 31-60, 1994.

GARCÍA, E. et al. New contributions to the understanding of rust layer formation in steels exposed to a total immersion test. **Corrosion Science**, v. 48, p. 2813-2830, 2006.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. 2ª Reimpr. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014. 183 p.

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

GEORGE, K. S.; NESIC, S. Investigation of Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Acetic Acid—Part 1: Basic Mechanisms. **CORROSION**, v. 63, p. 178-186, 2007.

GERBA, C. P. Quaternary Ammonium Biocides: Efficacy in Application. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 81, p. 464-469, 2015.

GERESH, S.; DAWADI, R. P.; ARAD, S. M. Chemical modifications of biopolymers: quaternization of the extracellular polysaccharide of the red microalga *Porphyridium* sp. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, p. 75-80, 2000.

GILBERT, P.; MOORE, L. E. Cationic antiseptics: diversity of action under a common epithet. **Journal of Applied Microbiology**, v. 99, p. 703-715, 2005.

GONZÁLES-RODRÍGUEZ, C. A.; RODRÍGUEZ-GÓMEZ, F. J.; GENESCÁ-LLONGUERAS, J. The influence of *Desulfovibrio vulgaris* on the efficiency of imidazoline as a corrosion inhibitor on low carbon steel in seawater. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 86-90, 2008.

GUO, L.; ZHU, S.; ZHANG, S. Experimental and theoretical studies of benzalkonium chloride as an inhibitor for carbon steel corrosion in sulfuric acid. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 24, p. 174-180, 2015.

- HAMZAH, E. et al. Influence of *Pseudomonas aeruginosa* bacteria on corrosion resistance of 304 stainless steel. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 48, p. 116-120, 2013.
- HARRISON, J. et al. Biofilms. **American Scientist**, v. 93(6), 2005.
- HEGAZY, M. A. et al. Three novel di-quaternary ammonium salts as corrosion inhibitors for API X65 steel pipeline in acidic solution. Part I: Experimental results, v. 81, p. 54-64, 2014.
- HERRERA, L. K.; VIDELA, H. A. Role of iron-reducing bacteria in corrosion and protection of carbon steel. **Int. Biodeterior. Biodegrad.**, v. 63, p. 891-895, 2009.
- HEYER, A. et al. Ship ballast tanks a review from microbial corrosion and electrochemical point of view. **Ocean Engineering**, v. 70, p. 188-200, 2013.
- HILLER, J. E. Phasenumwandlungen im rost. **Materials and Corrosion**, v. 17, p. 943-951, 1966.
- HUO, M.; ZHENG, G.; ZHOU, L. Enhancement of the dewaterability of sludge during bioleaching mainly controlled by microbial quantity change and the decrease of slime extracellular polymeric substances content. **Bioresource Technology**, v. 168, p. 190-197, 2014.
- HUTTUNEN-SAARIVIRTA, E. et al. Microbiologically influenced corrosion (MIC) in stainless steel heat exchanger. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 6512– 6526, 2012.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 2871-2**: Surface active agents — Detergents — Determination of cationic-active matter content. n. 2, Switzerland: ISO, 2010.
- IOANNOU, C. J.; HANLO, G. W.; DENYER, S. P. Action of disinfectant quaternary ammonium compounds against *Staphylococcus aureus*. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 51, p. 296-306, 2007.
- ISHIKAWA, T. et al. Formation of magnetite in the presence of ferric oxyhydroxides. **Corrosion Science**, v. 40, p. 1239-1251, 1998.
- IVERSON, W. P. Microbial corrosion of metals. **Advances in applied microbiology**, v. 32, p. 1-36, 1987.
- JAMBO, H. C.; FÓFANO, S. **Fundamentos, Monitoração e Controle**. Rio de Janeiro: Ciência Moderna Ltda, 2008.
- JAVAHERDASHTI, R. **Microbiologically Influenced Corrosion**. London: Springer-Verlag, 2008.
- JAVED, M. A. et al. Inhibition or acceleration Bacterial test media can determine the course of microbiologically influenced corrosion. **Corrosion Science**, v. 86, p. 149-158, 2014.
- JAYARAMAN, A. et al. Axenic aerobic biofilms inhibit corrosion of SAE 1018 steel through oxygen depletion. **Appl Microbiol Biotechnol**, v. 48, p. 11-17, 1997.

JEFFREY, R.; MELCHERS, R. E. Bacteriological influence in the development of iron sulphide species in marine immersion environments. **Corrosion Science**, v. 45, p. 693-714, 2003.

JEGDIC, B.; DRAZIC, D. M.; POPIC, J. P. Open circuit potentials of metallic chromium and austenitic 304 stainless steel in aqueous sulphuric acid solution and the influence of chloride ions on them. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1235-1244, 2008.

JIA, R. et al. Electrochemical Testing of Biocide Enhancement by a Mixture of D-Amino Acids for the Prevention of a Corrosive Biofilm Consortium on Carbon Steel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, p. 7640-7649, 2017a.

JIA, R. et al. Electron transfer mediators accelerated the microbiologically influence corrosion against carbon steel by nitrate reducing *Pseudomonas aeruginosa* biofilm. **Bioelectrochemistry**, v. 118, p. 38-46, 2017b.

JIA, R. et al. Laboratory testing of enhanced biocide mitigation of an oilfield biofilm and its microbiologically influenced corrosion of carbon steel in the presence of oilfield chemicals. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 125, p. 116-124, 2017c.

JIA, R. et al. Microbiologically influenced corrosion and current mitigation strategies: A state of the art review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 137, p. 42-58, 2019.

JIA, Z. et al. Effect of acetic acid on CO₂ corrosion of 3Cr low-alloy steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, p. 258-263, 2012.

JIA, Z.; SHEN, D.; XU, W. Synthesis and antibacterial activities of quaternary ammonium salt of chitosan. **Carbohydrate Research**, v. 333, p. 1-6, 2001.

JIN, J. et al. Effect of extracellular polymeric substances on corrosion of cast iron in the reclaimed wastewater. **Bioresource Technology**, v. 165, p. 162-165, 2014.

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

JOHNSTON, D.; SIMONS, E. A.; LAMBERT, R. J. One explanation for the variability of the bacterial suspension test. **Journal of Applied Microbiology**, v. 88, p. 237-42, 2000.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS (JCPDS). **SELECTED POWDER DIFFRACTION DATA for MINERALS**. 1^a. ed. 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081, 1974.

JOYNSON, J. A.; FORBES, B.; LAMBERT, R. J. Adaptive resistance to benzalkonium chloride, amikacin and tobramycin: the effect on susceptibility to other antimicrobials. **Journal of Applied Microbiology**, v. 93, p. 96-107, 2002.

KAHYARIAN, A. et al. Acidic corrosion of mild steel in the presence of acetic acid: Mechanism and prediction. **Electrochimica Acta**, v. 258, p. 639-652, 2017.

KARDAS, I. et al. Chitin and chitosan as functional biopolymers for industrial applications. In P. Narvard (Ed.). **The European Polysaccharide Net-work of Excellence (EPNOE)**. Wien: Springer-Verlag, p. 329-374, 2012.

KASAAI, M. R. Various methods for determination of the degree of N-acetylation of chitin and chitosan: A review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57(5), p. 1667-1676, 2009.

KELLY, R. G. et al. **Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering**. New York: Marcel Dekker, 2002.

KERTIT, S.; HAMMOUTI, B. Corrosion inhibition of iron in 1M HCl by 1-phenyl-2-mercapto-1,2,3,4-tetrazole. **Applied Surface Science**, v. 93, p. 59-66, 1996.

KHAN, A. H. et al. Biodegradation of benzalkonium chlorides singly and in mixtures by a *Pseudomonas* sp. isolated from returned activated sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 595-602, 2015.

KIM, H. W.; KIM, B. R.; RHEE, Y. H. Imparting durable antimicrobial properties to cotton fabrics using alginate-quaternary ammonium complex nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 1057-1062, 2010.

KIM, J.-H.; KIM, Y.-S.; KIM, J.-G. Cathodic protection criteria of ship hull steel under flow condition in seawater. **Ocean Engineering**, v. 115, p. 149-158, 2016.

KIM, W. K. et al. Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels. **Corrosion Science**, v. 50, p. 3336-3342, 2008.

KONHAUSER, K. O. Diversity of bacterial iron mineralization. **Earth Science Reviews**, v. 43, p. 91-121, 1998.

KULAKOV, L. et al. Analysis of bacteria contaminating ultrapure water in industrial systems. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 68(4), p. 1548-1555, 2002.

KUMIRSKA, J. et al. Biomedical Activity of Chitin/Chitosan Based Materials—Influence of Physicochemical Properties Apart from Molecular Weight and Degree of N-Acetylation. **Polymers**, v. 3, p. 1875-1901, 2011.

LAGRENÉE, M. et al. Investigation of the inhibitive effect of substituted oxadiazoles on the corrosion of mild steel in HCl medium. **Corrosion Science**, v. 43, p. 951-962, 2001.

LAMBERT, R. J.; PEARSON, J. Susceptibility testing: accurate and reproducible minimum inhibitory concentration (MIC) and non-inhibitory concentration (NIC). **Journal of Applied Microbiology**, v. 88, p. 784-90, 2000.

LANDOULSI, J. et al. Enzymatic approach in microbial-influenced corrosion: a review based on stainless steels in natural waters. **Environmental Science Technology**, v. 42, p. 2233-2242, 2008.

LANE, R. A. Under the microscope: understanding, detecting and preventing microbiologically influenced corrosion. **Journal of Failure Analysis and Prevention**, v. 5 (10-12), p. 33-38, 2005.

LANGFORD, P.; BROOMFIELD, J. Monitoring the corrosion of reinforcing steel. **Construction Repair**, v. 2, p. 32-36, 1987.

LANGUMIER, M. et al. Formation of Fe(III)-containing mackinawite from hydroxysulphate green rust by sulphate reducing bacteria. **Corrosion Science**, v. 51, p. 2694-2702, 2009.

LEE, W. et al. Role of sulfate-reducing bacteria in corrosion of mild steel: A Review. **Biofouling**, v. 8, p. 165, 1995.

LI, H. et al. The influence of additives (Ca^{2+} , Al^{3+} and Fe^{3+}) on the interaction energy and loosely bound extracellular polymeric substances EPS of activated sludge and their flocculation mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 188-194, 2012.

LI, S. et al. Corrosion behavior of steel A3 influenced by Thiobacillus Ferrooxidans. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 24, p. 1553-1557, 2008.

LI, X. et al. Characteristics of biofilms and iron corrosion scales with ground and surface waters in drinking water distribution systems. **Corrosion Science**, v. 90, p. 331-339, 2015.

LI, Y. et al. Anaerobic microbiologically influenced corrosion mechanisms interpreted using bioenergetics and bioelectrochemistry: A review. **Journal of Materials Science & Technology**, 2018.

LIM, G. H. et al. Effects of hydrophobic modification of xanthan gum on its turbulent drag reduction characteristics. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 54, p. 146-150, 2017.

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

LITTLE, B. J.; WAGNER, P. A. Application of electrochemical techniques to the study of MIC. **In: Modern Aspects of Electrochemistry**, New York, 2001.

LITTLE, B.; WAGNER, P.; MANSFELD, F. Microbiologically influenced corrosion of metals and alloys. **International Materials Reviews**, v. 36, p. 253-272, 1991.

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

LIU, H. et al. Corrosion inhibition of carbon steel in CO₂-containing oilfield produced water in the presence of iron-oxidizing bacteria and inhibitors, v. 105, p. 149-160, 2016a.

LIU, H. et al. The effect of magnetic field on biomineralization and corrosion behavior of carbon steel induced by iron-oxidizing bacteria. **Corrosion Science**, v. 102, p. 93-102, 2016b.

LIU, H. et al. Corrosion inhibition and anti-bacterial efficacy of benzalkonium chloride in artificial CO₂-saturated oilfield produced water. **Corrosion Science**, v. 117, p. 24-34, 2017a.

- LIU, H. et al. The corrosion behavior and mechanism of carbon steel induced by extracellular polymeric substances of iron-oxidizing bacteria. **Corrosion Science**, v. 114, p. 102-111, 2017b.
- LIU, T. et al. Effect of fluid flow on biofilm formation and microbiologically influence corrosion of pipelines in oilfield produced water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 156, p. 451-459, 2017.
- LUCKACHAN, G. E.; MITTAL, V. Anti-corrosion behavior of layer by layer coatings of cross-linked chitosan and poly(vinyl butyral) on carbon steel. **Cellulose**, v. 22, p. 3275-3290, 2015.
- MALCHER, T.; GZYL-MALCHER, B. Influence of polymer–surfactant aggregates on fluid flow. **Bioelectrochemistry**, v. 87, p. 42-49, 2012.
- MARCONNET, C. et al. Stainless steel ennoblement in freshwater: From exposure tests to mechanisms. **Corrosion Science**, v. 50, p. 2342-2352, 2008.
- MARSILI, E. et al. Microbial biofilm voltammetry: direct electrochemical characterization of catalytic electrode-attached biofilms. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 74, p. 7329-7337, 2008.
- MARTÍNEZ-CAMACHO, A. P. et al. Chitosan composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 305-315, 2010.
- MARUTHAMUTHU, S. et al. Role of ureolytic bacteria on corrosion behavior of fretted grade 880 mild steel rail. **Engineering Failure Analysis**, v. 33, p. 315-326, 2013.
- MCBAIN, A. J. et al. Effects of Quaternary-Ammonium-Based Formulations on Bacterial Community Dynamics and Antimicrobial Susceptibility. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 70, p. 3449-3456, 2004.
- MCDONNELL, G.; RUSSELL, A. D. Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action and Resistance. **Clinical Microbiology Reviews**, v. 12, p. 147-179, 1999.
- MCNEIL, M. B.; LITTLE, B. J. Mackinawite formation during microbial corrosion. **Corrosion**, v. 46, p. 599-600, 1990.
- MEHANA, M. **Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers: Application à *Geobacter sulfurreducens* et à l'hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum***. Thèse. Université de Toulouse, 2009.
- MELCHERS, R. E.; WELLS, T. Models for the anaerobic phases of marine immersion corrosion. **Corrosion Science**, v. 48, p. 1791-1811, 2006.
- MELLEGÅRD, H. et al. Antibacterial activity of chemically defined chitosans: Influence of molecular weight, degree of acetylation and test organism. **International Journal of Food Microbiology**, v. 148, p. 48-54, 2011.
- MIOT, J. et al. Iron biomineralization by anaerobic neutrophilic iron-oxidizing bacteria. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, p. 696-711, 2009.

MOEN, B. et al. Subminimal Inhibitory Concentrations of the Disinfectant Benzalkonium Chloride Select for a Tolerant Subpopulation of *Escherichia coli* with Inheritable Characteristics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, p. 4101-4123, 2012.

MOLLER, H. et al. Antimicrobial and physicochemical chemical properties of chitosan-HPMC-based films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 6585-6591, 2004.

MORADI, M. et al. De-alloying of 316 stainless steel in the presence of a mixture of metal-oxidizing bacteria. **Corrosion Science**, v. 53, p. 4282-4290, 2011.

MOTA, K. D. **Microscopia de biofilmes em substrato metálico formado em sistemas estático e dinâmico na presença de fluido oleoso**. Rio de Janeiro, 2009.

NMSU New Mexico State University. **New Mexico State University**, 2016. Disponível em: <https://web.nmsu.edu/~snsn/classes/chem435/Lab14/double_layer.html>. Acesso em: 19 Setembro 2018.

NO, H. K. et al. Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights. **International Journal of Food Microbiology**, v. 74, p. 65-72, 2002.

NO, H. K. et al. Applications of Chitosan for Improvement of Quality and Shelf Life of Foods: A Review. **Journal of Food Science**, v. 72, p. 87-100, 2007.

NOVOA-CARBALLAL, R.; RIGUERA, R.; FERNANDEZ-MEGIA, E. Chitosan hydrophobic domains are favoured at low degree of acetylation and molecular weight. **Polymer**, v. 54, p. 2081-2087, 2013.

NUNES, L. D. P.; KREISCHER, A. T. **Introdução à Metalurgia e aos Materiais Metálicos**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.

OLIVEIRA, S. H. et al. Control of microbiological corrosion on carbon steel with sodium hypochlorite and biopolymer. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 88, p. 27-35, 2016.

PALMER, A.; KING, R. **Subsea Pipeline Engineering**. 2ª. ed. Tulsa, Oklahoma: PennWell Corporation, p. 477-505, 2008.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1ª. ed. São Paulo: IPT-Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v. I, 1993.

PANOSSIAN, Z. et al. Interpretação de curvas de polarização. **INTERCORR2014/ABRACO**, v. 309, p. 1-28, 2014.

PATRAUCHAN, M. A.; ORIEL, P. J. Degradation of benzyl dimethyl alkyl ammonium chloride by *Aeromonas hydrophila* sp. K. **Journal of Applied Microbiology**, v. 94, p. 266-272, 2003.

PENNA, M. **Avaliação de Bases Ativas Biocidas para Controle de Micro-organismos em Sistemas de Recuperação Secundária de Petróleo**. Pontifícia Universidade Católica, 2004.

PENNA, T. C.; MAZZOLA, P. G.; SILVA MARTINS, A. M. The efficacy of chemical agents in cleaning and disinfection programs. **BMC Infectious Diseases**, v. 1, p. 16, 2001.

PEREIRA, M. O. **Comparação da eficácia de dois biocidas (carbamato e glutaraldeído) em sistemas de biofilme**. Universidade do Minho. Braga. 2001.

PILLAI, C. K. S.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 641-678, 2009.

PINEAU, S. et al. Formation of the Fe(II–III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1099-1111, 2008.

POOLE, K. Mechanisms of bacterial biocide and antibiotic resistance. **Journal of Applied Microbiology**, v. 92 (Suppl.), p. 55S-64S, 2002.

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

PRABHU, R. A.; SHANBHAG, A. V.; VENKATESHA, T. V. Influence of tramadol [2-[(dimethylamino)methyl]-1-(3-methoxyphenyl) cyclohexanol hydrate] on corrosion inhibition of mild steel in acidic media. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 491-497, 2007.

PRAKASH, B.; VEEREGOWDA, B. M.; KRISHNAPPA, G. Biofilms, a survival strategy of bacteria. **Corrosion Science**, v. 85, p. 1299-1307, 2003.

PUIG, M. et al. Anticorrosive properties enhancement in powder coating duplex systems by means of ZMP anticorrosive pigment. Assessment by electrochemical techniques. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 1993-1999, 2014.

RAAFAT, D.; SAHL, H.-G. Chitosan and its antimicrobial potential – a critical literature survey. **Microbial Biotechnology**, v. 2, p. 186-201, 2009.

RABEA, E. I. et al. Chitosan as Antimicrobial Agent: Applications and Mode of Action. **Biomacromolecules**, v. 4, p. 1457-1465, 2003.

RAJASEKAR, A. et al. Bacterial degradation of naphtha and its influence on corrosion. **Corrosion Sci.**, v. 47, p. 257-271, 2005.

RAJASEKAR, A. et al. Biodegradation of corrosion inhibitors and their influence on petroleum product pipeline. **Microbiological Research**, v. 162, p. 355-368, 2007.

RAMAN, A.; NASRAZADANI, S.; SHARMA, L. Morphology of rust phases formed on weathering steels in various laboratory corrosion tests. **Metallography**, v. 22, p. 79-96, 1989.

RAY, R.; LITTLE, B. Environmental electron microscopy applied to biofilms. **Biofilms in Medicine, Industry and Environmental Biotechnology**, p. 331-351, 2003.

REFAIT, P. et al. Electrochemical formation of green rusts in deaerated seawater-like solutions. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 6481-6488, 2011.

- REGUERA, G. et al. Extracellular electron transfer via microbial nanowires. **Nature**, v. 435, p. 1098-1101, 2005.
- RIBEIRO, D. V.; ABRANTES, J. C. C. Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: A new approach. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 98-104, 2016.
- RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 603-632, 2006.
- RINAUDO, M.; PAVLOV, G.; DESBRIÈRES, J. Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. **Polymer**, v. 40, p. 7029-7032, 1999.
- ROZENBLIT, R. et al. Flow patterns and heat transfer in vertical upward air – water flow with surfactant. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 32, p. 889-901, 2006.
- SALTON, R. J. Lytic Agents, Cell Permeability, and Monolayer Penetrability. **The Journal of General Physiology**, v. 52, p. 227-252, 1968.
- SAND, W.; GEHRKE, T. Extracellular polymeric substances mediate bioleaching/biocorrosion via interfacial processes involving iron (III) ions and acidophilic bacteria. **Research in Microbiology**, v. 157, p. 49-56, 2006.
- SANDERS, P. F.; HAMILTON, W. A. Biologically Induced Corrosion. **NACE International**, Houston, v. 47, 1986.
- SANGEETHA, Y.; MEENAKSHI, S.; SUNDARAM, C. S. Corrosion mitigation of N - (2-hydroxy-3-trimethyl ammonium) propyl chitosan chloride as inhibitor on mild steel. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 1244-249, 2015.
- SANNAN, T.; KURITA, K.; IWAKURA, Y. Effect of Deacetylation on Solubility. **Makromolekulare Chemie**, Tokyo, v. 177, p. 3589-3600, 1976.
- SANTILLAN, E.-F. U. et al. The effects of biocide use on the microbiology and geochemistry of produced water in the Eagle Ford formation, Texas, U.S.A. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 135, p. 1-9, 2015.
- SAVARD, et al. Antimicrobial action of hydrolyzed chitosan against spoilage yeasts and lactic acid bacteria of fermented vegetables. **Journal of Food Protection**, v. 65, p. 828-833, 2002.
- SCHATZ, C. et al. Typical Physicochemical Behaviors of Chitosan in Aqueous Solution. **Biomacromolecules**, p. 641-648, 2003.
- SCOTTO, V. Microbial and biochemical factors affecting the corrosion behaviour of stainless steels in seawater. **working party report on marine corrosion of stainless steels: chlorination and microbial effects**, v. 10, p. 21-33, 1993.
- SHABAN, S. M. et al. Corrosion inhibition and Biocidal effect of some cationic surfactants based on Schiff base. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 2004-2009, 2013.

SHAHRIAR, A.; SADIQ, R.; TEFAMARIAM, S. Risk analysis for oil & gas pipelines: a sustainability assessment approach using fuzzy based bow-tie analysis. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 25, p. 505-523, 2012.

SHAMS EL DIN, A. M.; SABER, T. M. H.; HAMMOUD, A. A. Biofilm formation on stainless steels in Arabian Gulf water. **Desalination**, v. 107, p. 251-264, 1996.

SHENG, X.; TING, Y.-P.; PEHKONEN, S. O. The influence of sulphate-reducing bacteria biofilm on the corrosion of stainless steel AISI 316. **Corrosion Science**, v. 49, p. 2159-2176, 2007.

SHERAR, B. W. A. et al. Characterizing the effect of carbon steel exposure in sulfide containing solutions to microbially induced corrosion. **Corrosion Science**, v. 53, p. 955-960, 2011.

SILVA, N. et al. **Manual de métodos de análise microbiológica da água**. São Paulo: Varela, 164 p. 2005.

SIMÕES, M.; SIMÕES, L. C.; VIEIRA, M. J. A review of current and emergent biofilm control strategies. **Food Science and Technology**, v. 43, p. 573-583, 2010.

SMITH, K.; GEMMELL, C. G.; HUNTER, I. S. The association between biocide tolerance and the presence or absence of qac genes among hospital-acquired and community-acquired MRSA isolates. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 61, p. 78-84, 2008.

SONG, R.; ZHONG, Z.; LIN, L. Evaluation of chitosan quaternary ammonium salt-modified resindenture base material. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 85, p. 102-110, 2016.

SOWARDS, J. W.; MANSFIELD, E. Corrosion of copper and steel alloys in a simulated underground storage-tank sump environment containing acid-producing bacteria. **Corrosion Science**, v. 87, p. 460-471, 2014.

STADLER, R. et al. First evaluation of the applicability of microbial extracellular polymeric substances for corrosion protection of metal substrates. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 91-99, 2008.

STADLER, R. et al. Influence of bacterial exopolymers on cell adhesion of *Desulfovibrio vulgaris* on high alloyed steel: Corrosion inhibition by extracellular polymeric substances (EPS). **Materials and Corrosion**, v. 61, p. 1008-1016, 2010.

STIPANICEV, M. et al. Corrosion behavior of carbon steel in presence of sulfate-reducing bacteria in seawater environment. **Electrochimica Acta**, v. 113, p. 390- 406, 2013.

STOICA, P. et al. Overview of biofilm-related problems in medical devices. **Biofilms and Implantable Medical Devices**, p. 3-23, 2017.

TACHABOONYAKIAT, W. Antimicrobial applications of chitosan. **Chitosan Based Biomaterials**, Bangkok, Thailand, v. 2, p. 245-274, 2017.

- TAMBORINI, L. H. et al. Successful application of a commercial cationic surfactant mixture (benzalkonium chloride) as porosity stabilizer in porous carbons fabrication. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 509, p. 449-456, 2016.
- TANAKA, H. et al. Formation of magnetite rust particles by reacting iron powder with artificial α -, β - and γ -FeOOH in aqueous media. **Corrosion Science**, v. 78, p. 384-387, 2014.
- TEHRANI-BAGHA, A. R. et al. Dynamic adsorption of gemini and conventional cationic surfactants onto polyacrylonitrile. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 307, p. 121-127, 2007.
- TELANG, A. J. et al. Effects of two diamine biocides on the microbial community from an oil field. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 44, p. 1060-1065, 1998.
- TENG, F.; GUAN, Y. T.; ZHU, W. P. Effect of biofilm on cast iron pipe corrosion in drinking water distribution system: Corrosion scales characterization and microbial community structure investigation. **Corrosion Science**, v. 50, p. 2816-2823, 2008.
- TERRY, L. A.; EDYVEAN, R. G. J. Influences of microalgae on corrosion of structural steel. **Corrosion and Marine Growth on Offshore Structures**, p. 38-44, 1984.
- TEZEL, U.; PAVLOSTATHIS, S. G. Quaternary ammonium disinfectants: microbial adaptation, degradation and ecology. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 33, p. 296-304, 2015.
- TILLER, A. K. Electrochemical aspects of microbial corrosion. **Microbial Corrosion**, London, p. 54-65, 1983.
- TRAN, T. et al. Investigation of the Electrochemical Mechanisms for Acetic Acid Corrosion of Mild Steel. **CORROSION**, v. 70, p. 223-229, 2014.
- TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G. K.; DUTTA, P. K. Preparation and physicochemical evaluation of chitosan/poly (vinyl alcohol)/pectin ternary film for food-packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 711-716, 2010.
- TROSTMANN, E.; FROLUND, B.; OLESEN, B. H. **Tap Water as a Hydraulic - Pressure Medium**. New York: Marcel Dekker, Inc, 2001.
- TSAI, G.-J.; SU, W.-H. Antibacterial Activity of Shrimp Chitosan against Escherichia coli. **Journal of Food Protection**, v. 62, p. 239-243, 1999.
- UMOREN, S. A. et al. Inhibition of mild steel corrosion in HCl solution using chitosan. **Cellulose**, v. 20, p. 2529-2545, 2013.
- URQUIDI-MACDONALD, M.; TEWARI, A.; AYALA, L. F. A Neuro-Fuzzy Knowledge-Based Model for the Risk Assessment of Microbiologically Influenced Corrosion in Crude Oil Pipelines. **Corrosion**, v. 70, p. 1157-1166, 2014.
- USHER, K. M. et al. Critical review: Microbially influenced corrosion of buried carbon steel pipes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 93, p. 84-106, 2014.

VAN DEN BROEK, A. M. et al. Chitosan films and blends for packaging material. **Carbohydrate Polymers**, v. 116, p. 237-242, 2015.

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

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

VIDELA, H. A. et al. Microbial degradation of film-forming inhibitors and its possible effects on corrosion inhibition performance. **CORROSION/2000**, Houston, TX, v. 00386, 2000.

VIDELA, H. A.; HERRERA, L. K.; EDYVEAN, R. G. An updated overview of SRB influenced corrosion and protection of carbon steel. **CORROSION 2005**, Houston, USA, 2005.

VON WOLZOGEN KUHR, C. A. H.; VAN DER VLUGT, L. Water. **The Hague**, v. 18, p. 147, 1934.

WALKER, E. B. Quaternary ammonium compounds. **Handbook of topical antimicrobials: industrial applications in consumer products and pharmaceuticals**, New York, p. 99-116, 2003.

WALSH, S. E. et al. Development of bacterial resistance to several biocides and effects on antibiotic susceptibility. **Journal of Hospital Infection**, p. 98-107, 2003.

WANG, H. et al. Effects of disinfectant and biofilm on the corrosion of cast iron pipes in a reclaimed water distribution system. **Water Research**, v. 46, p. 1070-1078, 2012.

WANG, H. et al. Corrosion of carbon steel C1010 in the presence of iron oxidizing bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Corrosion Science**, v. 89, p. 250-257, 2014.

WANG, X.; MELCHERS, R. E. Corrosion of carbon steel in presence of mixed deposits under stagnant seawater conditions. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 45, p. 29-42, 2017.

WEINER, S.; DOVE, P. M. An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect. **Biomineralization**, v. 54, p. 1-29, 2003.

WENNERSTRÖM, H.; LINDMAN, B. Micelles. Physical chemistry of surfactant association. **Physics Reports**, v. 52, p. 1-86, 1979.

WERNER, S. E. et al. Pitting of Type 304 stainless steel in the presence of a biofilm containing sulphate reducing bacteria. **Corrosion Science**, v. 40, p. 465-480, 1998.

WESSELS, S.; INGMES, H. Modes of action of three disinfectant active substances: A review. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 67, p. 456-467, 2013.

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

WRANGLÉN, G. Pitting and sulphide inclusions in steel. **Corrosion Science**, v. 4, p. 331-349, 1974.

WYATT, N. B.; GUNTHER, C. M.; LIBERATORE, M. W. Drag reduction effectiveness of dilute and entangled xanthan in turbulent pipe flow. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 166, p. 25-31, 2011.

XU, D. et al. Laboratory investigation of microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by nitrate reducing bacterium *Bacillus licheniformis*. **Corrosion Science**, v. 77, p. 385-390, 2013.

XU, T. et al. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of N,O-quaternary ammonium chitosan. **Carbohydrate Research**, v. 346, p. 2445-2450, 2011.

YANG, S.-Q.; DING, D. Drag reduction induced by polymer in turbulent pipe flows. **Chemical Engineering Science**, v. 102, p. 200-208, 2013.

YEUL, V. S.; RAYALU, S. S. Unprecedented chitin and chitosan: A chemical overview. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21(2), p. 606-614, 2013.

YOUNES, I. et al. Influence of acetylation degree and molecular weight of homogeneous chitosans on antibacterial and antifungal activities. **International Journal of Food Microbiology**, v. 185, p. 57-63, 2014.

ZAKIN, J. L.; MYSKA, J.; CHARA, Z. New Limiting Drag Reduction and Velocity Profile Asymptotes for Nonpolymeric Additives Systems. **AIChE Journal**, v. 42, p. 3544-3546, 1996.

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

ZHANG, C. et al. Evaluation and modeling of benzalkonium chloride inhibition and biodegradation in activated sludge. **Water Research**, v. 45, p. 1238-1246, 2011.

ZHANG, C. et al. Quaternary ammonium compounds (QACs): A review on occurrence, fate and toxicity in the environment. **Science of the Total Environment**, v. 518-519, p. 352-362, 2015.

ZHANG, G. A.; CHENG, Y. F. Corrosion of X65 steel in CO₂-saturated oilfield formation water in the absence and presence of acetic acid. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1589-1595, 2009.

ZHANG, H. et al. Study of biofilm influenced corrosion on cast iron pipes in reclaimed water. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 236-247, 2015.

ZHANG, J. et al. Microstructures, tensile properties and corrosion behavior of die-cast Mg-4Al-based alloys containing La and/or Ce. **Materials Science and Engineering A**, v. 489, p. 113-119, 2008.

ZHANG, P. et al. Electron mediators accelerate the microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel by the *Desulfovibrio vulgaris* biofilm. **Bioelectrochemistry**, v. 101, p. 14-21, 2015.

ZHELUDKEVICH, M. L. et al. Self-healing protective coatings with “green” chitosan based pre-layer reservoir of corrosion inhibitor. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 4805-4812, 2011.

ZHENG, L.-Y.; ZHU, J.-F. Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 527-530, 2003.

ZHOU, E. et al. Accelerated corrosion of 2304 duplex stainless steel by marine *Pseudomonas aeruginosa* biofilm. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 127, p. 1-9, 2018.

ZHOU, J. et al. Degradation of inhibitory substances in sludge by *Galactomyces* sp. Z3 and the role of its extracellular polymeric substances in improving bioleaching. **Bioresource Technology**, v. 132, p. 217-223, 2013.

ZHU, S. D. et al. Corrosion of N80 carbon steel in oil field formation water containing CO₂ in the absence and presence of acetic acid. **Corrosion Science**, v. 53, p. 3156-3165, 2011.

ZHU, Y. et al. A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling. **Progress in Materials Science**, v. 90, p. 159-223, 2017.

ZHU, Y.; FREE, M. L.; YI, G. Electrochemical measurement, modeling, and prediction of corrosion inhibition efficiency of ternary mixtures of homologous surfactants in salt solution. **Corrosion Science**, v. 98, p. 417-429, 2015.

ZHU, Y.; FREE, M. L.; YI, G. The effects of surfactant concentration, adsorption, aggregation, and solution conditions on steel corrosion inhibition and associated modeling in aqueous media. **Corrosion Science**, v. 102, p. 233-250, 2016.

ZINCHENKO, A. A. et al. DNA Compaction by Divalent Cations: Structural Specificity Revealed by the Potentiality of Designed Quaternary Diammonium Salts. **Chembiochem**, v. 5, p. 360-386, 2004.