

LEANDRO JORGE DA SILVA

**CORROSÃO MICROBIOLOGICAMENTE
INFLUENCIADA EM SUPERFÍCIES METÁLICAS
EXPOSTAS À ÁGUA DE PROCESSO INDUSTRIAL
DE USINAS HIDRELÉTRICAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Microbiologia do Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

São Paulo
2015

LEANDRO JORGE DA SILVA

**Corrosão microbiologicamente influenciada em superfícies
metálicas expostas à água de processo industrial de usinas
hidrelétricas**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Microbiologia do Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Microbiologia

Orientador: Prof. Dr. René Peter Schneider

Versão corrigida. A versão original eletrônica encontra-se disponível tanto na Biblioteca do ICB quanto na Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP (BDTD)

São Paulo
2015

DADOS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
Serviço de Biblioteca e Informação Biomédica do
Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo

reprodução não autorizada pelo autor

Silva, Leandro Jorge da.

Corrosão microbiologicamente influenciada em superfícies metálicas expostas à água de processo industrial de usinas hidrelétricas / Leandro Jorge da Silva. -- São Paulo, 2015.

Orientador: Prof. Dr. René Peter Schneider.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Ciências Biomédicas. Departamento de Microbiologia. Área de concentração: Microbiologia. Linha de pesquisa: Biocorrosão.

Versão do título para o inglês: Microbially influenced corrosion on metal formation surfaces exposed to industrial water processes in hydroelectric power plants.

1. Corrosão microbiana 2. Biofouling 3. Biofilmes 4. Corpos de prova 5. Taxas de corrosão 6. Usinas hidrelétricas I. Schneider, Prof. Dr. René Peter II. Universidade de São Paulo. Instituto de Ciências Biomédicas. Programa de Pós-Graduação em Microbiologia III. Título.

ICB/SBIB0115/2015

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOMÉDICAS

Candidato(a): Leandro Jorge da Silva.

Título da Tese: Corrosão microbiologicamente influenciada em superfícies metálicas expostas à água de processo industrial de usinas hidrelétricas.

Orientador(a): Prof. Dr. René Peter Schneider.

A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa da Tese de Doutorado, em sessão pública realizada a/...../....., considerou

Aprovado(a)

Reprovado(a)

Examinador(a): Assinatura:
Nome:
Instituição:

Examinador(a): Assinatura:
Nome:
Instituição:

Examinador(a): Assinatura:
Nome:
Instituição:

Examinador(a): Assinatura:
Nome:
Instituição:

Presidente: Assinatura:
Nome:
Instituição:



**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOMÉDICAS**

Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
Av. Prof. Lineu Prestes, 2415 – CEP. 05508-000 São Paulo, SP – Brasil
Telefone : (55) (11) 3091-7733 - telefax : (55) (11) 3091-8405
e-mail: cep@icb.usp.br


Comissão de Ética em Pesquisa

CERTIFICADO DE ISENÇÃO

Certificamos que o Protocolo CEP-ICB N° 412/10 referente ao projeto intitulado: *“Estudo da corrosão nas instalações da usina hidrelétrica de Pedra do Cavalo, Bahia”* sob a responsabilidade de **Leandro Jorge da Silva**, foi analisado na presente data pela CEUA - COMISSÃO DE ÉTICA NO USO DE ANIMAIS e pela CEPSh- COMISSÃO DE ÉTICA EM PESQUISA COM SERES HUMANOS, tendo sido deliberado que o referido projeto não envolve manipulação animal ou humana que justifique uma aprovação quanto aos princípios éticos exigidos por ambas as Comissões.

São Paulo, 10 de agosto de 2010.


PROF. DR. WOTHAN TAVARES DE LIMA
Coordenador da CEUA - ICB/USP


PROF. DR. PAOLO M.A. ZANOTTO
Coordenador da CEPsh - ICB/USP

A minha família,

Ao meu pai Jamil, minha mãe Maria e meus irmãos Jorge e Alex que pavimentaram e nortearam a estrada que percorri; acompanharam a minha história e, por isso, compreendem melhor que os outros o significado disso.

DEDICO

Aos meus avós paternos Bernardino da Silva Quilerga e Firmiana Martins da Silva, avós maternos Antônio da Natividade de São Justo e Lourdes Missias Morais de São Justo, todos *in memoriam*.

Aos meus sobrinhos Gabriel, Gustavo e Isabella por constantemente iluminar meu “espírito”.

OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

A sociedade pelo investimento despendido.

Ao Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo (ICB/USP) e ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica (PQI/USP) pela estrutura fornecida.

Ao Prof. Dr. René Peter Schneider pela orientação e oportunidade de trabalhar com um tema tão interessante.

Aos funcionários do ICB e PQI/USP pela amizade e apoio técnico.

À Fernando Freitas de Oliveira, Thiago Schneider de Vilhena, Cícero João da Costa Filho, Silas Luiz da Silva, Georges Mikhael Nammoura Neto, Bianca de Miranda Peres, Marcos César Triches, Claudiane de Faria, Rodolfo Borges de Faria, Rafael de Faria, Diogo Hernandez, Ewerton Soares, Kelly de Paula Cunha, Marcel Valentino Bozzo, Robson Gomes, Milton Virgulino, Júlia Ortiz, Otacílio Pedro dos Santos, Renato Santos, Rodrigo Santos, Marie Joanna e Eliezer Pereira por, de alguma forma, contribuírem para o desenvolvimento do trabalho.

Aos funcionários da USP.

Aos docentes do programa de pós-graduação em Microbiologia do ICB/USP.

Aos discentes do programa de pós-graduação em Microbiologia do ICB/USP.

A CAPES, CNPq, Votorantim Energia, VOITH Hydro e ao grupo Alstom pelos apoios financeiros concedidos.

Enfim, a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

“E foi a partir da realização de algo complexo que se teve noção (superficial) da grandiosidade das coisas, previamente, consideradas simples”

RESUMO

SILVA, L. J. **Corrosão microbiologicamente influenciada em superfícies metálicas expostas à água de processo industrial de usinas hidrelétricas.** 2015. 285 f. Tese (Doutorado em Microbiologia) – Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

A Usina Hidrelétrica de Pedra do Cavalo sofre com um acelerado processo corrosivo nas estruturas em contato com a água de processo industrial. O presente trabalho avaliou *in situ* o *biofouling* formado sobre os equipamentos em contato com a água do conduto forçado da usina, bem como a qualidade da água propriamente dita. Em seguida, foram avaliadas as taxas de corrosão e formação de *biofouling* em corpos de prova de aço carbono (SAC 350) e inoxidável (F6NM-X3CrNiMo 13-4) (materiais de referência) expostos à água do conduto forçado da usina, ao reservatório e em pontos remotos situados nos dois principais rios que abastecem o reservatório (Paraguaçu e Jacuípe). Foi também avaliada a resistência à corrosão e formação de *biofouling* em diferentes ligas metálicas, susceptibilidade de revestimentos e soldas expostas à água de processo industrial da usina. Finalmente, foi avaliada a eficiência de filtros lentos de areia no controle da corrosão e formação de *biofouling* em corpos de provas dos materiais de referência expostos à água da Raia Olímpica da USP, com dosagem de diferentes concentrações de cloreto e sulfato. No estudo *in situ*, atividade das bactérias redutora de sulfato, diatomáceas e depósitos de manganês acumulados sobre os equipamentos, principalmente por atividade biótica, podem estar contribuindo para a corrosão de componentes das turbinas e do conduto forçado. Com relação à qualidade da água do conduto forçado, cloreto, carbono orgânico assimilável e sulfato podem ser parâmetros críticos para o processo biocorrosivo. A partir do estudo do reservatório da usina e dos seus principais rios tributários, foi possível prever as taxas de corrosão e as principais características do *biofouling* formado sobre os materiais de referência. Na avaliação dos materiais mais resistentes às características físico-químicas e biológicas da água do conduto forçado da usina, os materiais ASTM A240 304 e 316L (estrutura austenita) apresentaram menores taxas de corrosão, comparados às demais ligas estudadas. Materiais do tipo *Hardcoating* apresentaram susceptibilidade ao desenvolvimento de corrosão e acúmulo de *biofouling* principalmente devido à presença de poros em suas estruturas, que podem propiciar sítios para a adesão microbiana e regiões de aeração diferencial. Dentre os materiais com solda, a 309L mostrou-se mais adequada para suportar as características corrosivas da água do conduto forçado de Pedra do Cavalo. Os filtros contribuíram para redução da quantidade de depósitos acumulados sobre os materiais de referência, em ensaios de dosagem de diferentes concentrações de cloreto e sulfato. Os filtros contribuíram também para redução e aumento das taxas de corrosão do aço inoxidável e carbono, respectivamente. No aço carbono SAC 350 a formação de depósitos menos espessos na água tratada pelos filtros de areia podem ter oferecido uma barreira menos eficiente para a difusão de espécies químicas até a superfície do metal, como o cloreto e o sulfeto de hidrogênio, que aceleram a corrosão desse material.

Palavras-chave: Taxas de Corrosão. Corpos de Prova. Corrosão Microbiológica. *Biofouling*. Biofilmes. Usinas Hidrelétricas.

ABSTRACT

SILVA, L. J. **Biocorrosion on metal surfaces in hydroelectric power plant.** 2015. 285 p. Ph.D. Thesis (Microbiology) – Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

The Pedra do Cavalo hydroelectric plant suffers accelerated corrosion process in the structures in contact with the process water. This study evaluated in situ biofouling formation on the equipment in contact with water from the penstock of the plant as well as the quality of the water itself. Then the corrosion rates and biofouling formation were evaluated in carbon steel (SAC 350) and stainless steel specimens (F6NM-X3CrNiMo 13-4) (reference materials) exposed to water from the penstock of the plant, the reservoir and two mains rivers that feed the reservoir (Paraguaçu and Jacuípe). Also was evaluated the corrosion resistance and biofouling formation in different alloys, coatings and susceptibility of welds exposed to process water plant. Finally, was evaluated the slow sand filter efficiency in corrosion control and the formation of biofouling on reference materials exposed to Raia Olímpica da USP, with dosing of different concentrations of chloride and sulfate. In in-situ study, sulfate reducing bacteria activity, diatoms and manganese deposits accumulated on the equipment may be contributing to the corrosion of the turbine and penstock components. Regarding the water quality of the penstock, chloride, assimilable organic carbon and sulfate can be critical parameters to biocorrosion process. From the study of the plant reservoir and its main tributaries rivers, it was possible to predict corrosion rates and the main biofouling features on the reference materials. In the evaluation of more resistant material to physical-chemical and biological characteristics of water from the penstock plant, ASTM A240 304 and 316L (austenite structure) specimens had lower corrosion rates, compared to the other studied alloys. Hardcoating type materials showed susceptibility to the development of corrosion and biofouling buildup mainly due to the presence of pores in its structure that can provide sites for microbial adhesion and regions of differential aeration. Among the materials with welding, 309L was more suitable to withstand the corrosiveness of the water from the penstock of Pedra do Cavalo. The filters helped to reduce the amount of accumulated deposits on reference materials, into dosage different concentrations of chloride and sulfate test. The filters also contributed to reduction and increase of the stainless and carbon steel corrosion rates, respectively. In SAC 350 materials exposed to water treated by slow sand filters was formed a thinner deposits layer which may have provided a less efficient barrier to the diffusion of chemical species to the metal surface, such as the chloride and hydrogen sulfide, accelerating corrosion of the material.

Keywords: Corrosion Rates. Coupons. Microbial Corrosion. Biofouling. Biofilms. Hydroelectric Power Plants.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** – Equipamentos deteriorados na usina hidrelétrica de Pedra do Cavalo, BA. A) Porção superior da caixa espiral; B) Palheta fixa do distribuidor; C) Corrosão localizada na hélice da turbina hidráulica, D) Entrada do trocador de calor; E) Pite de corrosão formado sobre as placas dos trocadores de calor; F) Tubulação de alimentação da estação de tratamento de água (ETA) entupida com depósitos de corrosão.....30
- Figura 2** – Vista superior da região da usina hidrelétrica de Pedra do Cavalo, BA.....32
- Figura 3** – Esquema de uma casa de máquinas típica para a turbina tipo Francis. A e B) Peças que compõem a turbina; C) Esquema de uma unidade geradora de energia hidrelétrica.....33
- Figura 4** – Vista superior da Bacia do Rio Paraguaçu.....35
- Figura 5** – Barragem e reservatório de Pedra do Cavalo.....36
- Figura 6** – Corrosão eletroquímica em uma tubulação de aço inoxidável. A) Tubulação da casa de máquinas da UHE de Pedra do Cavalo, BA; B) Esquema de corte da tubulação em secção longitudinal e a transferência de elétrons das regiões anódicas para as catódicas e as reações químicas básicas de corrosão em meio anóxico.....39
- Figura 7** – *Biofouling* depositado sobre placa de trocador de água-óleo de um sistema de resfriamento da UHE de Pedra do Cavalo, BA. A) Vista Geral; B) Detalhe do material depositado sobre a placa.....41
- Figura 8** – Esquema dos processos de transferência de massa em um biofilme.....43
- Figura 9** – Desenvolvimento de biofilmes de *Pseudomonas aeruginosa* em um processo com cinco estágios: (1) Formação de um filme condicionante de moléculas orgânicas; (2) adesão reversível de células pioneiras; (3) adesão irreversível com formação de EPS, pili e adesinas; (4) maturação do biofilme com formação de aglomerados microbianos (*clusters*); (5) desprendimento e dispersão de pedaços do biofilme. Abaixo do esquema são apresentadas cinco micrografias de um biofilme de *Pseudomonas aeruginosa* em seus respectivos estágios de maturação.....45
- Figura 10** – Dinâmica da formação de biofilmes procarióticos em substratos em contato com água com fluxo turbulento.....46
- Figura 11** – Biocorrosão em tubulação da entrada de um radiador da UHE de Pedra do Cavalo, BA. Detalhe da formação de tubérculos de corrosão.....50
- Figura 12** – Esquema de uma célula de aeração diferencial microbiologicamente induzida.....52
- Figura 13** – Esquema de processos pertinentes à corrosão microbiologicamente influenciada em meio aeróbio/anaeróbio.....56
- Figura 14** – Tubérculo de corrosão induzidos microbiologicamente por bactérias do gênero *Gallionella*. A) Esquema apresentando as diferentes espécies químicas relacionadas com o processo corrosivo durante a formação de uma massa tubercular; B) Detalhe de um tubérculo

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| de corrosão; C) micrografia de bactérias do gênero <i>Gallionella</i> isoladas do interior de um tubérculo de corrosão..... | 60 |
| Figura 15 – Esquema do mecanismo de formação de pites de corrosão em aço inoxidável influenciado pelas bactérias oxidantes de manganês..... | 62 |
| Figura 16 – Nanowires/pili da bactéria <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1 cultivada sobre condições de limitação de aceptores finais de elétrons..... | 65 |
| Figura 17 – Corrosão A) localizada sobre a aba externa do pré-distribuidor da turbina e; B) generalizada sobre uma placa de trocador de calor água óleo da UHE de Pedra do Cavalo, BA. | 71 |
| Figura 18 – Corrosão Inter granula Microbiologicamente influenciada. A) micrografia do metal corroído; B) colonização bacteriana sobre as regiões não corroídas do metal..... | 72 |
| Figura 19 – Fluxograma das análises realizadas para a caracterização do <i>biofouling</i> depositado sobre os equipamentos em contato com a água proveniente do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 94 |
| Figura 20 – Fluxograma das análises de qualidade de água com enfoque em parâmetros corrosivos..... | 95 |
| Figura 21 – Fluxograma das análises realizadas para a verificação da influência bacteriana na corrosão dos equipamentos em contato com a água proveniente do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 95 |
| Figura 22 – Ensaio de corrosão dos corpos de prova em meios de cultivo simulando a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA. A) Frascos de cultivo com os corpos de prova e bactérias inoculadas; B) Detalhe do frasco Erlenmeyer com o corpo de prova de aço carbono SAC 350; C) Detalhe de um corpo de prova de polipropileno com fio de nylon amarrado..... | 97 |
| Figura 23 – Material em suspensão retido no filtro Arkal® após filtração da água da raia Olímpica da USP. A) módulo filtrante; B) filtros de disco..... | 99 |
| Figura 24 – Meio de cultivo para isolamento de grupos bacterianos a partir do <i>biofouling</i> formado sobre os equipamentos da UHE de Pedra do Cavalo. A) bactérias redutoras de sulfato (APHA, 1999); B) bactérias redutoras de ferro (GOULD et al., 2003); C) bactérias oxidantes de ferro (ZAKHAROVA; PARFENOVA, 2007); D) bactérias oxidantes de manganês (ZAKHAROVA; PARFENOVA, 2007)..... | 100 |
| Figura 25 – Corpos de prova utilizados nos ensaios de corrosão. A) aço carbono SAC350, B) aço inoxidável martensítico F6NM - X3CrNiMo13-4; e C) Polipropileno..... | 101 |
| Figura 26 – Fluxograma das determinações realizadas para a caracterização dos depósitos de corrosão, biofilmes e <i>biofouling</i> amostrados nas diferentes etapas do presente estudo..... | 105 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 27 – Percentual de compostos orgânicos e inorgânicos nos depósitos amostrados em superfícies metálicas de equipamentos na UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 118 |
| Figura 28 – Bactérias totais quantificadas nas amostras de <i>biofouling</i> acumulados sobre superfícies metálicas de equipamentos na UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 119 |
| Figura 29 – Regiões corroídas das bordas das palhetas fixas do pré-distribuidor após parada da turbina na UHE de Pedra do Cavalo, BA... .. | 128 |
| Figura 30 – Carbono Orgânico Assimilável (AOC) nas amostras de água coletadas no conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, nas estações de chuvas e estiagem..... | 129 |
| Figura 31 – Carbono Orgânico Dissolvido (COD) de amostras de água coletadas no conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, nas estações de chuvas e estiagem..... | 133 |
| Figura 32 – Taxas de corrosão dos corpos de prova de aço carbono SAC 350, após cultivo de 30 dias com bactérias da corrosão em meio de cultivo sintético, reproduzindo a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 137 |
| Figura 33 – Taxas de corrosão dos corpos de prova de aço inoxidável X3CrNiMo 13-4, após cultivo de 30 dias com bactérias da corrosão em meio de cultivo sintético, reproduzindo a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA. | 138 |
| Figura 34 – Depósitos de corrosão acumulados sobre os corpos de prova de aço carbono SAC 350, após cultivo de 30 dias com bactérias da corrosão em meio de cultivo sintético, reproduzindo a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 139 |
| Figura 35 – Depósitos de corrosão acumulados sobre os corpos de prova de aço inoxidável X3CrNiMo 13-4, após cultivo de 30 dias com bactérias da corrosão em meio de cultivo sintético, reproduzindo a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 140 |
| Figura 36 – Biofilmes formados sobre os corpos de prova de polipropileno, após cultivo de 30 dias com bactérias da corrosão em meio de cultivo sintético, reproduzindo a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 141 |
| Figura 37 – Fluxograma das análises realizadas para estimar a velocidade do processo corrosivo dos corpos de prova expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, reservatório da barragem da usina e nos rios Paraguaçu e Jacuípe..... | 164 |
| Figura 38 – Fluxograma das análises de qualidade de água com enfoque em parâmetros físico-químicos corrosivos presentes nos ambientes aquáticos nos quais foram realizados ensaios de corrosão..... | 165 |
| Figura 39 – Fluxograma das análises realizadas para a caracterização do <i>biofouling</i> depositado sobre corpos de prova expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, reservatório da barragem da usina e nos rios Paraguaçu e Jacuípe..... | 165 |
| Figura 40 – Tubulação em PVC Dn 20 com união: conjunto utilizado como unidade experimental de monitoramento da corrosão e formação de <i>biofouling</i> na UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 166 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 41 – Esquema de uma linha de monitoramento da corrosão..... | 166 |
| Figura 42 – Linha de monitoramento das taxas de corrosão e da formação <i>biofouling</i> sobre corpos de prova de diferentes materiais em sistema <i>side-stream</i> recebendo água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 167 |
| Figura 43 – Perda de massa dos corpos de prova corroídos após ciclos de lavagem..... | 172 |
| Figura 45 – Corpos de prova de aço carbono SAC350 removidos após 292 dias de exposição à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA. A) Corpos de prova logo após remoção; B) Corpo de prova após deca-pagem ácida..... | 173 |
| Figura 44 – Estimacão do Carbono Orgânico Assimilável (AOC) nas amostras de água coletadas na UHE de Pedra do Cavalo, BA, no reservatório da Barragem e nos seus principais rios tributários..... | 178 |
| Figura 46 – Médias aritméticas dos parâmetros de caracterização do <i>biofouling</i> formado sobre os corpos de prova de aço carbono (SAC350) após 292 dias de exposição..... | 180 |
| Figura 47 – Micrografia dos depósitos de corrosão formados sobre os corpos de prova de aço carbono (SAC350). A) Presença de diatomáceas associadas ao <i>biofouling</i> ; B) detalhe da presença de depósitos de óxidos de ferro no <i>biofouling</i> | 181 |
| Figura 48 – Taxas de corrosão dos corpos de prova de aço carbono (SAC350) removidos das unidades de monitoramento na UHE de Pedra do Cavalo, BA e pontos remotos após 292 dias de exposição..... | 182 |
| Figura 49 – Micrografia dos depósitos de corrosão formados sobre os corpos de prova de aço inox (F6NM-X3CrNiMo 13-4). A) Presença óxidos de ferro integrando o <i>biofouling</i> ; B) detalhe da presença de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) no <i>biofouling</i> | 183 |
| Figura 50 – Médias aritméticas dos parâmetros de caracterização do <i>biofouling</i> formado sobre os corpos de prova de aço inox F6NM-X3CrNiMo 13-4 após 292 dias de exposição..... | 185 |
| Figura 51 – Corpos de prova de aço inoxidável F6NM-X3CrNiMo 13-4 removido após 292 dias de exposição à água do rio Jacuípe, Feira de Santana, BA..... | 186 |
| Figura 52 – Taxas de corrosão de corpos de prova de aço inox F6NM - X3CrNiMo 13-4 removidos das unidades de monitoramento na UHE de Pedra do Cavalo, BA e nos rios tributários após 292 dias de exposição..... | 187 |
| Figura 53 – Médias aritméticas dos parâmetros de caracterização do <i>biofouling</i> formado sobre os corpos de prova de aço inox F6NM-X3CrNiMo 13-4 após 292 dias de exposição..... | 188 |
| Figura 54 – Depósitos acumulados sobre corpos de prova de polipropileno removidos no terceiro lote..... | 189 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 55 – Fluxograma das análises realizadas para a caracterização do <i>biofouling</i> depositado sobre os equipamentos em contato com a água proveniente do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 211 |
| Figura 56 – Fluxograma das análises realizadas para estimar a velocidade do processo corrosivo dos equipamentos em contato com a água proveniente do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 212 |
| Figura 57 – Linhas de monitoramento das taxas de corrosão e da formação <i>biofouling</i> sobre corpos de prova de diferentes materiais em sistema <i>side-stream</i> recebendo água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 215 |
| Figura 58 – Médias aritméticas dos parâmetros de caracterização do <i>biofouling</i> formado sobre os corpos de prova expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 217 |
| Figura 59 – Taxas de corrosão dos corpos prova de estrutura austenita com revestimento <i>Hard Coating</i> , soldas e demais materiais de estrutura martensita expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, durante 292 dias..... | 220 |
| Figura 60 – Fluxograma dos ensaios de variação dos parâmetros corrosivos de qualidade de água na Raia Olímpica da USP..... | 243 |
| Figura 61 – Unidade de monitoramento da corrosão com dosagem de substâncias..... | 244 |
| Figura 62 – Corpos de prova utilizados nos ensaios de corrosão..... | 245 |
| Figura 63 – Filtros lentos de areia montados no “Container” da Raia Olímpica da USP, SP.... | 247 |
| Figura 64 – Parâmetros quantificados na interface metal-biofilme de corpos de prova de aço carbono (SAC 350) expostos à água da raia Olímpica da USP, SP, e após tratamento dessa por filtros lentos de areia, com dosagem de diferentes concentrações de íons cloreto..... | 257 |
| Figura 65 – Parâmetros quantificados na interface metal-biofilme de corpos de prova de aço carbono (SAC 350) expostos à água bruta da raia Olímpica da USP, SP, e após tratamento dessa por filtros lentos de areia, com dosagem de diferentes concentrações de íons sulfato..... | 259 |
| Figura 66 – Taxas de corrosão de corpos de prova de aço inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 expostos à água da raia Olímpica da USP, SP, após tratamento com filtro lento de areia e dosagem de diferentes concentrações de cloreto..... | 261 |
| Figura 67 – Taxas de corrosão de corpos de prova de aço carbono SAC350 expostos à água da raia Olímpica da USP, SP, após tratamento com filtro lento de areia e dosagem de diferentes concentrações de cloreto..... | 262 |
| Figura 68 – Taxas de corrosão de corpos de prova de aço inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 expostos à água da raia Olímpica da USP, SP, após tratamento com filtro lento de areia e dosagem de diferentes concentrações de sulfato..... | 264 |

Figura 69 – Taxas de corrosão de corpos de prova de aço carbono SAC350 expostos à água da raia Olímpica da USP, SP, após tratamento com filtro lento de areia e dosagem de diferentes concentrações de sulfato.....265

LISTA DE TABELAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1 – Grupos bacterianos relacionados diretamente com a biocorrosão..... | 57 |
| Tabela 2 – Afiliação filogenética das bactérias redutoras de ferro | 67 |
| Tabela 3 – Principais compostos presentes no metabolismo energético das bactérias redutoras de sulfato..... | 68 |
| Tabela 4 – Depósitos de corrosão, biofilmes e <i>biofouling</i> coletado sobre os equipamentos em contato com a água de processo industrial nos ensaios de corrosão na UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 96 |
| Tabela 5 – Parâmetros reportados na literatura como agravantes do processo corrosivo e quantificados na água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 98 |
| Tabela 6 – Composição do meio de cultivo para produção da água sintética do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 98 |
| Tabela 7 – Meios de cultivo utilizados para cada grupo bacteriano isolado da UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 101 |
| Tabela 8 – Tratamentos avaliados nos ensaios de corrosão..... | 102 |
| Tabela 9 – Quantidade de orgânicos, inorgânicos, percentual de proteínas e carboidratos totais nos depósitos coletados sobre superfícies de equipamentos na UHE de Pedra do Cavalo, BA. | 107 |
| Tabela 10 – Análise química semiquantitativa por fluorescência de raios X das amostras de depósitos acumulados sobre superfícies metálicas de equipamentos de aço carbono na UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 121 |
| Tabela 11 – Análise química semiquantitativa por fluorescência de raios X das amostras de depósitos acumulados sobre rochas de uma galeria subterrânea na barragem da UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 124 |
| Tabela 12 – Análise química semiquantitativa por fluorescência de raios X das amostras de depósitos acumulados sobre superfícies metálicas de equipamentos de aço inoxidável na UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 125 |
| Tabela 13 – Caracterização mineralógica por difração de raios X dos depósitos formados sobre diversas superfícies na UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 127 |
| Tabela 14 – Parâmetros de qualidade da água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, nas estações de chuvas e estiagem..... | 133 |
| Tabela 15 – Concentração de alguns íons nas amostras de água coletadas no conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, nas estações de chuvas e estiagem..... | 135 |
| Tabela 16 – Tratamentos avaliados nos ensaios de corrosão..... | 136 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 17 – Classificação da corrosividade..... | 172 |
| Tabela 18 – Parâmetros físico-químicos de qualidade das águas na UHE de Pedra do Cavalo, BA, do reservatório da Barragem e nos seus principais rios tributários..... | 174 |
| Tabela 19 – Parâmetros físico-químicos de qualidade das águas na UHE de Pedra do Cavalo, BA, do reservatório da Barragem e nos seus principais rios tributários..... | 176 |
| Tabela 20 – Concentração de cátions e ânions nas amostras de água coletadas na UHE de Pedra do Cavalo, BA, no reservatório da Barragem e nos seus principais rios tributários..... | 178 |
| Tabela 21 – Corpos de prova de diferentes ligas metálicas utilizados nos ensaios de corrosão e formação de <i>biofouling</i> na UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 213 |
| Tabela 22 – Substâncias dosadas nos ensaios de corrosão na raia Olímpica da USP, SP..... | 247 |
| Tabela 23 – Médias aritméticas* dos parâmetros de qualidade da água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, nas estações de chuvas e estiagem..... | 251 |
| Tabela 24 – Enquadramento dos valores das taxas de corrosão dos corpos de prova expostos à água da Raia Olímpica da USP, SP, após tratamento por filtros lentos de areia, segundo NACE (2005)..... | 263 |
| Tabela 25 – Enquadramento dos valores das taxas de corrosão dos corpos de prova expostos à água da Raia Olímpica da USP, SP, após tratamento por filtros lentos de areia, segundo NACE (2005)..... | 266 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

ANOVA – Análise de Variância

AISI – *American Iron and Steel Institute*

AOC – *Assimilable Organic Carbon*

APHA – *American Public Health Association*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

BOF – Bactérias Oxidantes de Ferro

BOM – Bactérias Oxidantes de Manganês

BF – Bactérias fermentadoras

BRF – Bactérias Redutoras de Ferro

BRS – Bactérias Redutoras de Sulfato

BSA – *Bovine Serum Albumin*

CMI – Corrosão Microbiologicamente Influenciada

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

DAPI – 4',6-diamidino-2-phenylindole

D_n – Diâmetro Nominal

DNA – *Deoxyribonucleic Acid*

E_{corr} – Potencial de corrosão

EDS – *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*

EDTA – *Ethylenediamine tetraacetic acid*

EPS – *Extracellular Polymeric Substance*

ETA – Estação de Tratamento de Água

Hads – Hidrogênio atômico adsorvido

IC – *Ionic Chromatograph*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

ORP – *Oxidation Reduction Potential*

PCA – *Plate Count Agar*

PVC – *Polyvinyl Chloride*

RNA – *Ribonucleic Acid*

SCE – *Saturated Calomel Electrode*

STD – Sólidos Totais Dissolvidos

SVET – *Scanning Vibrating Electrode Technique*

TOC – *Total Organic Carbon*

TSA - Trypticase soy agar/Tryptone Soya Agar

UFC – Unidade Formadora de Colônia

UHE – Usina Hidrelétrica

UNT – Unidade Nefelométrica de Turbidez

U. S. EPA – *Environmental Protection Agency*

XPS – *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*

μgC – Microgramas de Acetato

SUMÁRIO

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| CAPÍTULO 1 – SISTEMATIZAÇÃO DA TESE E CARACTERIZAÇÃO DO AMBIENTE DE ESTUDO | 29 |
| 1.1 Caracterização do problema e abordagem de estudo | 29 |
| 1.2 Descrição do ambiente de estudo | 31 |
| <i>1.2.1 Usina Hidrelétrica de Pedra do Cavalo, BA</i> | 31 |
| <i>1.2.2 Bacia do Rio Paraguaçu, Rio Paraguaçu e Jacuípe</i> | 33 |
| <i>1.2.3 Reservatório de Pedra do Cavalo</i> | 35 |
| CAPÍTULO 2 – EMBASAMENTO TEÓRICO | 39 |
| 2.1 Revisão de Literatura | 39 |
| <i>2.1.1 Mecanismos básicos da corrosão de aço e outras ligas metálicas em meios aerados e anóxicos</i> | 39 |
| <i>2.1.2 Biodeterioração</i> | 41 |
| <i>2.1.2.1 Biofouling</i> | 42 |
| <i>2.1.2.1.1 Biofilmes procarióticos</i> | 43 |
| <i>2.1.2.2 Biocorrosão</i> | 48 |
| <i>2.1.2.2.1 Mecanismos de Biocorrosão</i> | 50 |
| <i>2.1.2.2.1.1 <u>Formação de células de aeração diferencial e de concentração de íons</u></i> | 51 |
| <i>2.1.2.2.1.2 <u>Alteração da cinética do processo corrosivo devido distribuição da matriz do biofilme</u></i> | 52 |
| <i>2.1.2.2.1.3 <u>Geração de substâncias corrosivas pelas reações metabólicas nos biofilmes</u></i> | 53 |
| <i>2.1.2.2.1.4 <u>Produção de reagentes catódicos pelo metabolismo dos biofilmes e enobrecimento</u></i> | 53 |
| <i>2.1.2.2.1.5 <u>Consumo de hidrogênio (H₂) por via enzimática e Teoria da Despolarização Catódica: mecanismo proposto para a corrosão anaeróbia das bactérias redutoras de sulfato</u></i> | 54 |
| <i>2.1.2.2.1.6 <u>Outros mecanismos de Biocorrosão</u></i> | 56 |
| <i>2.1.2.2.2 Mecanismos de corrosão sob o ponto de vista eletroquímico</i> | 57 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1.2.2.3 Bactérias relacionadas com a biocorrosão..... | 58 |
| 2.1.2.2.3.1 <u>Bactérias oxidantes de ferro</u> | 58 |
| 2.1.2.2.3.2 <u>Bactérias oxidantes de manganês</u> | 61 |
| 2.1.2.2.3.3 <u>Bactérias redutoras de ferro</u> | 63 |
| 2.1.2.2.3.4 <u>Bactérias redutoras de sulfato</u> | 67 |
| 2.1.2.2.4 Tipos de Biocorrosão..... | 68 |
| 2.1.3 Biocorrosão em equipamentos de usinas hidrelétricas | 73 |
| <i>2.1.3.1 Substratos metálicos para o desenvolvimento de corrosão microbiologicamente influenciada em usinas hidrelétricas e outros sistemas que utilizam água industrial</i> | 75 |
| 2.1.3.1.1 Aço carbono..... | 75 |
| 2.1.3.1.2 Aço inoxidável..... | 77 |
| 2.1.3.1.2.1 <u>Aços inoxidáveis austeníticos</u> | 78 |
| 2.1.3.1.2.2 <u>Aços inoxidáveis martensíticos</u> | 80 |
| REFERÊNCIAS | 81 |
| CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA E DO BIOFOULING ACUMULADO SOBRE OS EQUIPAMENTOS EM CONTATO COM A ÁGUA DO CONDUTO FORÇADO DA UHE DE PEDRA DO CAVALO | 89 |
| 3.1 Introdução | 89 |
| 3.2 Objetivos | 92 |
| 3.3 Hipótese | 93 |
| 3.4 Material e Métodos | 94 |
| 3.4.1 Fluxograma dos experimentos | 94 |
| 3.4.2 Descrição dos Experimentos | 96 |
| <i>3.4.2.1 Caracterização do biofouling depositado sobre os equipamentos em contato com água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA</i> | 96 |
| <i>3.4.2.2 Estimativa da contribuição de grupos bacterianos isolados da UHE de Pedra do Cavalo, BA, na corrosão global dos equipamentos</i> | 97 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.4.2.2.1 Unidades experimentais dos testes de corrosão..... | 97 |
| 3.4.2.2.2 Preparo do meio de cultivo simulando a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA..... | 97 |
| 3.4.2.2.3 Isolamento, manutenção e inóculo para os ensaios de corrosão..... | 99 |
| 3.4.2.2.4 Corpos de prova..... | 101 |
| 3.4.2.2.5 Ensaio de corrosão..... | 102 |
| 3.4.2.2.6 Tratamento dos resultados..... | 103 |
| 3.4.2.3 <i>Qualidade da água na UHE de Pedra do Cavalo, BA</i> | 103 |
| 3.4.3 Métodos analíticos | 104 |
| 3.4.3.1 <i>Amostragem de depósitos de corrosão, biofilmes ou biofouling depositados sobre equipamentos industriais</i> | 104 |
| 3.4.3.2 <i>Caracterização dos depósitos de corrosão, biofilmes ou biofouling</i> | 104 |
| 3.4.3.2.1 Desagregação das células dos biofilmes para a quantificação das bactérias totais.... | 105 |
| 3.4.3.2.2 Limpeza das lâminas com teflon para contagem de bactérias totais..... | 106 |
| 3.4.3.2.3 Preparo do corante DAPI..... | 106 |
| 3.4.3.2.4 Quantificação de bactérias totais..... | 106 |
| 3.4.3.2.5 Preparo dos tubos de ensaio para análises de açúcares e proteínas totais..... | 107 |
| 3.4.3.2.6 Lise celular para a determinação das proteínas totais..... | 107 |
| 3.4.3.2.7 Determinação das proteínas totais..... | 107 |
| 3.4.3.2.8 Determinação dos açúcares totais..... | 108 |
| 3.4.3.2.9 Determinação do percentual orgânico/inorgânico nas amostras..... | 108 |
| 3.4.3.2.10 Ensaio com meios de cultura seletivos..... | 109 |
| <u>3.4.3.2.10.1 Determinação da presença de bactérias sulfato redutoras</u> | 109 |
| <u>3.4.3.2.10.2 Determinação da presença de bactérias redutoras de ferro</u> | 109 |
| <u>3.4.3.2.10.3 Determinação da presença de bactérias oxidantes de ferro e manganês</u> | 110 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.4.3.2.11 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)..... | 110 |
| 3.4.3.2.12 Microscopia de Epifluorescência..... | 111 |
| 3.4.3.2.14 Fluorescência de raios X..... | 111 |
| 3.4.3.2.15 Difração de raios X..... | 111 |
| 3.4.3.3 <i>Qualidade da água de processos industriais</i> | 112 |
| 3.4.3.3.1 Carbono Orgânico Assimilável..... | 112 |
| 3.4.3.3.1.1 <u>Preparo da vidraria</u> | 112 |
| 3.4.3.3.1.2 <u>Cultura de Estoque</u> | 112 |
| 3.4.3.3.1.3 <u>Ensaio de AOC</u> | 112 |
| 3.4.3.3.2 Quantificação de ferro total e solúvel, manganês solúvel e gás sulfídrico por meio de kits colorimétricos..... | 113 |
| 3.4.3.3.3 Determinação do percentual de oxigênio dissolvido, percentual de saturação, temperatura, potencial de oxi-redução, condutância específica, sólidos totais dissolvidos e pH..... | 113 |
| 3.4.3.3.4 Cromatografia iônica..... | 114 |
| 3.4.3.3.5 Carbono orgânico dissolvido (COD)..... | 114 |
| 3.5 Resultados e discussão | 116 |
| 3.5.1 Caracterização do biofouling amostrado in-situ sobre equipamentos em contato com a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA | 116 |
| 3.5.1.1 <i>Depósitos orgânicos</i> | 116 |
| 3.5.1.2 <i>Análise química e mineralógica do biofouling</i> | 120 |
| 3.5.1.2.1 Superfícies de aço carbono..... | 120 |
| 3.5.1.2.2 Superfícies de aço inoxidável..... | 124 |
| 3.5.1.3 <i>Influência da velocidade de escoamento da água na corrosão das palhetas fixas do pré-distribuidor</i> | 127 |
| 3.5.2 Qualidade da água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA | 128 |
| 3.5.3 Estimativa da contribuição de grupos bacterianos isolados da UHE de Pedra do Cavalo, BA, na corrosão global dos equipamentos | 135 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.5.3.1 Taxas de corrosão | 135 |
| 3.5.3.2 Depósitos e biofilmes de corrosão..... | 138 |
| 3.5.3.3 Parâmetros físico-químicos dos meios de cultivo | 141 |
| 3.6 Conclusões..... | 143 |
| REFERÊNCIAS..... | 145 |
| APÊNDICES..... | 150 |
| CAPÍTULO 4 – PREDIÇÃO DOS TIPOS DE CORROSÃO E FORMAÇÃO DE BIOFOULING NOS EQUIPAMENTOS DA UHE DE PEDRA DO CAVALO, BA, A PARTIR DO ESTUDO DA QUALIDADE DA ÁGUA DO RESERVATÓRIO E DOS PRINCIPAIS RIOS TRIBUTÁRIOS..... | 160 |
| 4.1 Introdução..... | 160 |
| 4.2 Objetivos..... | 162 |
| 4.3 Hipótese..... | 163 |
| 4.4 Material e Métodos..... | 164 |
| <i>4.4.1 Descrição da área de estudo.....</i> | <i>164</i> |
| <i>4.4.2 Fluxograma dos experimentos.....</i> | <i>164</i> |
| <i>4.4.3 Descrição dos Experimentos.....</i> | <i>166</i> |
| <i>4.4.3.1 Unidades experimentais para o monitoramento da corrosão e formação de biofouling nos equipamentos da UHE de Pedra do Cavalo, BA, no reservatório da barragem e nos seus principais rios tributários (Paraguaçu e Jacuípe).....</i> | <i>166</i> |
| <i>4.4.3.2 Corpos de prova.....</i> | <i>167</i> |
| <i>4.4.3.3 Locais de instalação das linhas de monitoramento da corrosão</i> | <i>167</i> |
| <i>4.4.3.4 Instalação das unidades de monitoramento da corrosão na Barragem da usina e nos Rios Jacuípe e Paraguaçu</i> | <i>168</i> |
| <i>4.4.3.5 Procedimentos de limpeza dos corpos de prova antes da exposição ao ambiente corrosivo.....</i> | <i>168</i> |
| <i>4.4.3.6 Determinação da massa e dimensões dos corpos de prova</i> | <i>169</i> |
| <i>4.4.3.7 Determinação da rugosidade superficial dos corpos de prova</i> | <i>169</i> |

| | | |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.4.3.8 | <i>Procedimentos de remoção dos corpos de prova do ambiente corrosivo</i> | 169 |
| 4.4.3.8.1 | Raspagem do material depositado nos corpos de prova e transporte | 169 |
| 4.4.3.8.2 | Limpeza dos corpos de prova após os testes de corrosão | 170 |
| 4.4.3.8.3 | Determinação da perda de massa e das taxas de corrosão | 170 |
| 4.4.3.9 | <i>Qualidade da água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, do reservatório da barragem e nos seus principais rios tributários (Paraguaçu e Jacuípe)</i> | 172 |
| 4.4.4 | Tratamento dos resultados | 172 |
| 4.5 | Resultados e Discussões | 173 |
| 4.5.1 | <i>Comparação da qualidade de água do conduto forçado, dos rios Paraguaçu e Jacuípe e do reservatório da UHE de Pedra do Cavalo, BA</i> | 173 |
| 4.5.2 | <i>Taxas de corrosão e formação de biofouling sobre corpos de prova</i> | 178 |
| 4.5.2.1 | <i>Corpos de prova de aço carbono SAC350</i> | 178 |
| 4.5.2.2 | <i>Corpos de prova de aço inoxidável F6NM - X3CrNiMo 13-4</i> | 182 |
| 4.5.2.3 | <i>Corpos de prova e polipropileno</i> | 187 |
| 4.6 | Conclusões | 190 |
| | REFERÊNCIAS | 192 |
| | APÊNDICES | 194 |
| | CAPÍTULO 5 – ESTUDO DA FORMAÇÃO DE <i>BIOFOULING</i> E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE DIFERENTES MATERIAIS EXPOSTOS À ÁGUA DO CONDUTO FORÇADO DA UHE DE PEDRA DO CAVALO, BA | 207 |
| 5.1 | Introdução | 207 |
| 5.2 | Objetivos | 209 |
| 5.3 | Hipóteses | 210 |
| 5.4 | Material e Métodos | 211 |
| 5.4.1 | <i>Descrição da área de estudo</i> | 211 |
| 5.4.2 | <i>Fluxograma dos experimentos</i> | 211 |
| 5.4.3 | <i>Descrição dos experimentos</i> | 212 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.4.3.1. <i>Unidades experimentais para o monitoramento da corrosão e formação de biofouling em corpos de prova inseridos em sistema side-stream recebendo água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA</i> | 212 |
| 5.4.3.2 <i>Corpos de prova</i> | 213 |
| 5.4.3.3 <i>Local de instalação das linhas de monitoramento da corrosão</i> | 214 |
| 5.4.3.4 <i>Procedimentos de preparo, remoção dos corpos de prova do ambiente corrosivo e demais determinações analíticas</i> | 215 |
| 5.4.4 <i>Tratamento dos resultados</i> | 216 |
| 5.5 Resultados e Discussão | 216 |
| 5.5.1 <i>Comparação das taxas de corrosão e da quantidade de biofouling acumulado sobre os corpos de prova expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA</i> | 216 |
| 5.6 Conclusões | 221 |
| REFERÊNCIAS | 222 |
| APÊNDICES | 224 |
| CAPÍTULO 6 – CONTROLE DA BIOCORROSÃO E <i>BIOFOULING</i> POR MEIO DA UTILIZAÇÃO DE FILTROS LENTOS DE AREIA | 239 |
| 6.1 Introdução | 239 |
| 6.2 Objetivos | 241 |
| 6.3 Hipótese | 242 |
| 6.4 Material e Métodos | 243 |
| 6.4.1 <i>Fluxograma dos experimentos</i> | 243 |
| 6.4.2 <i>Descrição dos Experimentos</i> | 243 |
| 6.4.2.1 <i>Descrição do sistema</i> | 243 |
| 6.4.2.1.1 <i>Unidades de monitoramento da corrosão</i> | 243 |
| 6.4.2.1.2 <i>Corpos de prova</i> | 245 |
| 6.4.2.1.3 <i>Filtros lentos de areia</i> | 245 |
| 6.4.2.1.4 <i>Dosagem de substâncias</i> | 247 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.4.2.2 <i>Procedimentos de preparo, remoção dos corpos de prova do ambiente corrosivo e demais determinações analíticas</i> | 248 |
| 6.4.2.3 <i>Biofouling</i> | 248 |
| 6.4.2.4 <i>Microeletrodos</i> | 248 |
| 6.5 Resultados e Discussões | 250 |
| 6.5.1 Qualidade da água da Raia Olímpica da USP após tratamento por filtro lento de areia | 250 |
| 6.5.2 Biofouling | 251 |
| 6.5.2.1 <i>Experimento de dosagem de íons cloreto</i> | 251 |
| 6.5.2.2 <i>Experimento de dosagem de íons sulfato</i> | 254 |
| 6.5.3 Microeletrodos | 256 |
| 6.5.3.1 <i>Experimento de dosagem de íons cloreto</i> | 256 |
| 6.5.3.2 <i>Experimento de dosagem de íons sulfato</i> | 258 |
| 6.5.4 Taxas de corrosão | 260 |
| 6.5.4.1 <i>Experimento de dosagem de íons cloreto</i> | 260 |
| 6.5.4.2 <i>Experimento de dosagem de íons sulfato</i> | 263 |
| 6.6 Conclusões | 267 |
| REFERÊNCIAS | 268 |
| APÊNDICES | 270 |

CAPÍTULO 1 – SISTEMATIZAÇÃO DA TESE E CARACTERIZAÇÃO DO AMBIENTE DE ESTUDO

1.1 Caracterização do problema e abordagem de estudo

A Usina Hidrelétrica (UHE) de Pedra do Cavalo, BA, é uma unidade geradora de energia, com tempo de operação relativamente curto e que sofre com uma acelerada corrosão e formação de *biofouling* nas diversas estruturas metálicas em contato com a água de processo industrial, principalmente no conduto forçado, trocadores de calor e nas turbinas (Figura 1).

A água de processo industrial da usina é proveniente do reservatório de Pedra do Cavalo, BA, que apresenta como principais afluentes os rios Paraguaçu e Jacuípe, que apresentam características físico-químicas e biológicas que podem estar contribuindo com o problema apresentado.

Para a elucidação do problema foram desenvolvidos experimentos e executadas algumas análises, cujos resultados e conclusões encontram-se segmentados na presente Tese em seis Capítulos.

O Capítulo 2 consiste em uma Revisão de Literatura sobre o tema Corrosão Microbiologicamente Influenciada.

No Capítulo 3 foram realizados experimentos visando a caracterização da qualidade da água de processo industrial (do conduto forçado) e dos depósitos de corrosão aderidos sobre as regiões deterioradas dos equipamentos, bem como nas áreas adjacentes aos pontos de corrosão. Em seguida, foi avaliada a contribuição de alguns grupos bacterianos, como as redutoras de sulfato e ferro e oxidantes de ferro e manganês, na corrosão global dos equipamentos.

Na sequência da tese, (no Capítulo 4), surgiu a indagação se era possível, ainda na etapa de projeto de usinas hidrelétricas, predizer a magnitude do processo corrosivo e formação de *biofouling* a partir do estudo das taxas de corrosão de corpos de prova expostos às águas dos rios tributários e do reservatório, como alternativa ao modelo tradicional de predição baseado apenas na caracterização da qualidade de água. Esse modelo tradicional de predição, em alguns casos, como na UHE de Pedra do Cavalo, se mostra pouco eficiente, pois negligencia aspectos sinérgicos entre os parâmetros corrosivos de qualidade de água (físico-químicos e biológicos), a superfície do metal, os biofilmes e depósitos de corrosão aderidos nas superfícies metálicas.

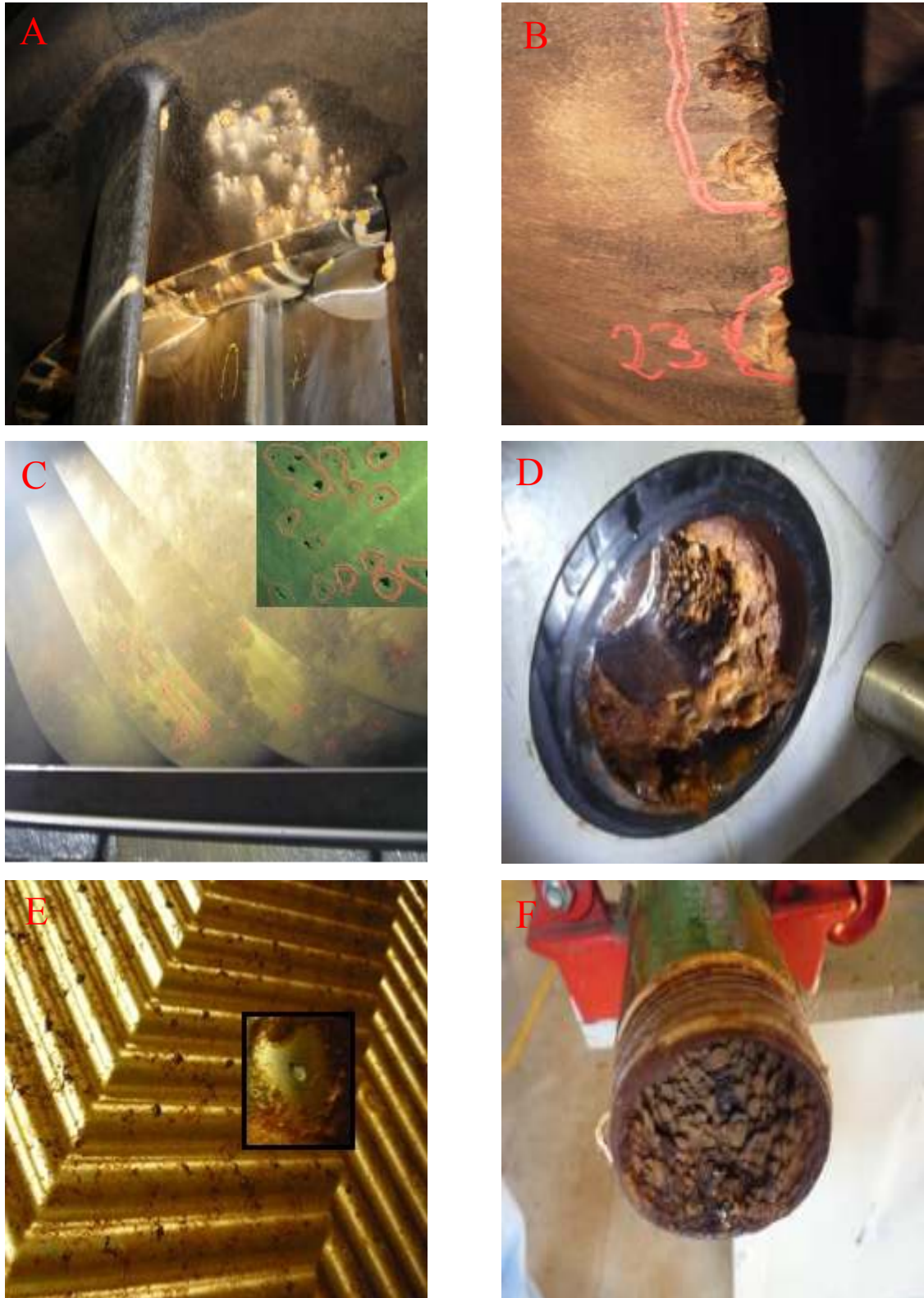


Figura 1 – Equipamentos deteriorados na usina hidrelétrica de Pedra do Cavallo, BA. A) Porção superior da caixa espiral; B) Palheta fixa do distribuidor; C) Corrosão localizada na hélice da turbina hidráulica, D) Entrada do trocador de calor; E) Pite de corrosão formado sobre as placas dos trocadores de calor; F) Tubulação de alimentação da estação de tratamento de água (ETA) entupida com depósitos de corrosão.

A partir do conhecimento dos principais parâmetros corrosivos de qualidade de água de processo industrial (cujos dados foram levantados no Capítulo 3), foi estudada a resistência à corrosão e formação de *biofouling* de diferentes ligas metálicas, tipos de solda e revestimentos de superfícies, na busca de materiais que oferecessem maior resistência às propriedades corrosivas da água de processo industrial da UHE de Pedra do Cavalo. Esse estudo foi apresentado no Capítulo 5.

No Capítulo 6 foi avaliado o uso de filtros lentos de areia – um sistema tradicional e de baixo custo de tratamento de água – como alternativa para redução da formação de *biofouling* e da corrosão propriamente dita, em sistemas de resfriamento que utilizam água de processo industrial (trocadores de calor). Nesse estudo, presumiu-se que a remoção do carbono orgânico assimilável por meio desse tratamento, poderia reduzir a formação *biofouling*, por meio de redução da densidade de biofilmes heterotróficos, bem como as taxas de corrosão.

1.3 Descrição do ambiente de estudo

1.3.1 Usina Hidrelétrica de Pedra do Cavalo, BA

A usina hidrelétrica de Pedra do Cavalo está situada no rio Paraguaçu, entre os municípios de São Félix e Cachoeira, no estado da Bahia (Figura 2). Inaugurada em 9 de abril de 2005, essa usina contém duas turbinas do tipo Francis (Figura 3) de eixo vertical com 82,65 MW de potência e vazão máxima de 80 m³/s em cada unidade (ANEEL, 2002; GENZ; LESSA; CIRANO, 2008).

No período de estiagem, são gerados pulsos de vazão constante liberada por uma turbina durante algumas horas do dia para chegar à vazão média diária de 10 m³/s, adotada como vazão sanitária. A produção de energia equivale a 700.000 MWh/ano, sendo suficiente para abastecer uma cidade de 250 mil habitantes. O nível do reservatório geralmente oscila entre as cotas 108 m e 120 m, sendo 114,5 m a cota de referência ao longo do ano para a operação normal da geração de energia (MARTINS, 2010; SUDIC, 2009).

Do vertedouro, a água é conduzida através de um sistema adutor com quatro vãos de 6,9 x 5,6 m de diâmetro para dois condutos forçados (Figura 3) de seção circular com dimensões de 138 m de comprimento por 4,5 m de diâmetro, desembocando, em seguida, em duas casas de força (Figura 3). Da barragem até as duas casas de força (em cada casa de força está abrigada uma turbina) há uma queda de água de 105 m. Ao chegar às turbinas, a água é transferida através de um duto fechado (conduto forçado) até a caixa espiral (Figura 3), que

contém internamente um conjunto de palhetas diretrizes que transferem a energia hidráulica (de pressão e cinética da água) para um rotor. Cada rotor está acoplado a um gerador síncrono com eixo vertical com potência e tensão nominal de 90 MVA e 13,8 kV, respectivamente. A subestação da UHE de Pedra do Cavalo é do tipo convencional com dois *bay* de entrada, um *bay* de saída e transferência e tensão de 230 kV. As linhas de transmissão possuem 4 km com um circuito e tensão de 230 kV (ANEEL, 2002; GENZ, 2006).

A estrutura física de cada casa de força da hidrelétrica é composta pelos seguintes níveis:

- Nível 0: neste nível estão situadas as duas portas de acesso às instalações industriais da usina, uma oficina eletromecânica e uma plataforma de carga-descarga de materiais,
- Nível 1S: estão situados um almoxarifado, a tampa dos geradores, uma pequena estação de tratamento de água (ETA), a área de montagem e a galeria elétrica superior;
- Nível 2S: galeria elétrica inferior, poços dos geradores, as tampas dos poços de esvaziamento e drenagem e acesso aos poços das turbinas.
- Nível 3S: galeria mecânica e acesso à caixa espiral das unidades geradoras;
- Nível 4S: tubos de sucção das unidades geradoras, poços e válvulas, poços de drenagem, bombas da ETA e um depósito.



Figura 2 – Vista superior da região da usina hidrelétrica de Pedra do Cavalo, BA.
Fonte: Google Earth (2015), modificada.

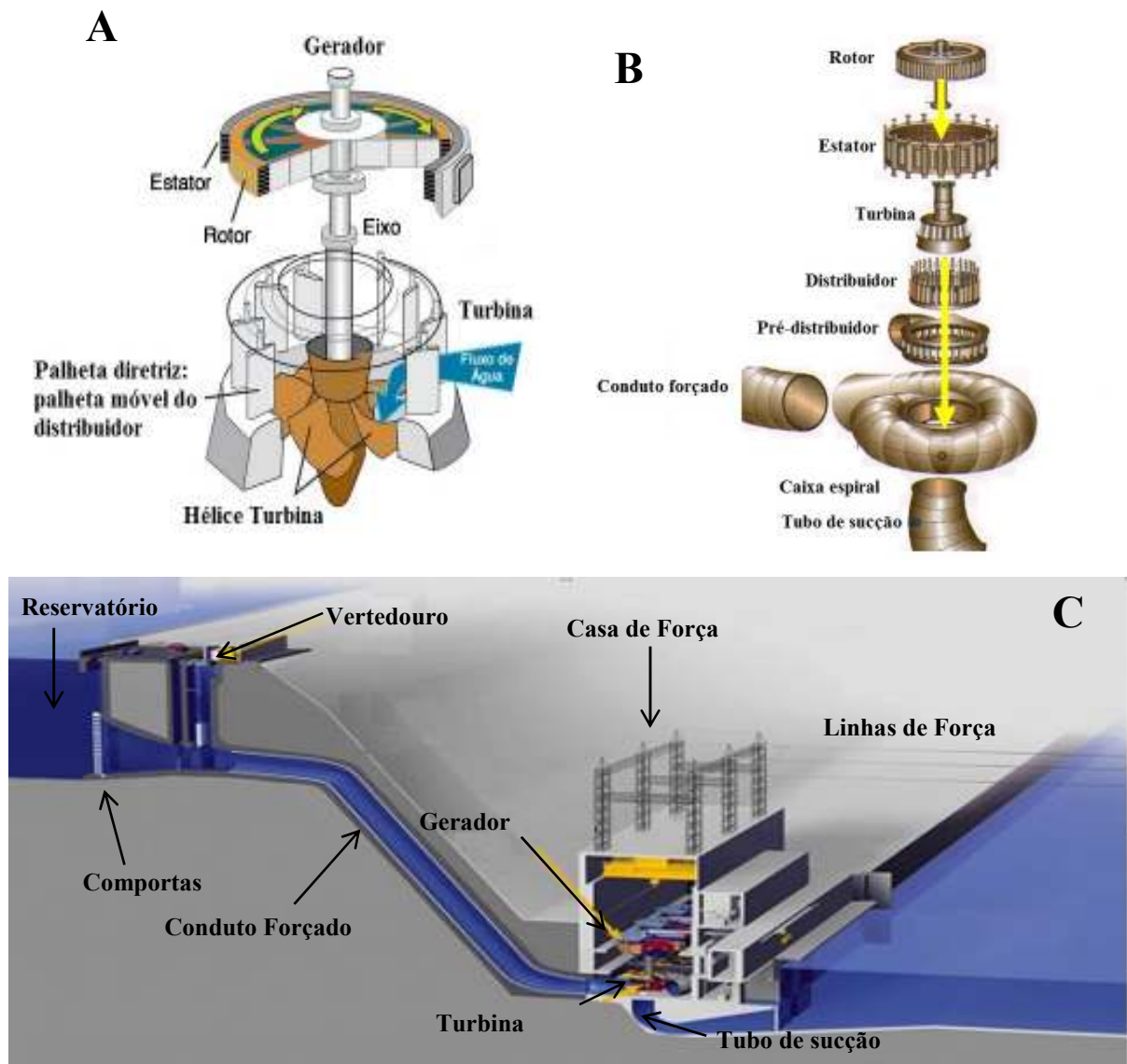


Figura 3 – Esquema de uma casa de máquinas típica para a turbina tipo Francis. A e B) Peças que compõem a turbina; C) Esquema de uma unidade geradora de energia hidrelétrica. Fonte: US Army Corps of Engineers (2015), Cidade de Tucuruí (2015), modificadas.

1.3.2 Bacia do Rio Paraguaçu, Rio Paraguaçu e Jacuípe

A Bacia do Rio Paraguaçu (Figura 4) é o mais importante conjunto hidrográfico localizado no estado da Bahia. Localizada na região centro leste do estado, nas coordenadas de 11° 17' e 13° 36' de latitude sul, e 38° 50' e 42° 01' de longitude oeste, apresenta uma bacia de drenagem de 54.877 Km², que corresponde a aproximadamente 10% do território baiano (SRH, 1996; CBH PARAGUAÇU, 2015).

A nascente do rio Paraguaçu está localizada na serra do Sincorá, na Chapada Diamantina, nas proximidades das fazendas Farinha Molhada, Paraguaçu e Brejões, no município de Barra da Estiva. Sua nascente está situada a aproximadamente 1.200 metros de

altitude e o rio percorre cerca de 500 Km até a sua desembocadura na porção oeste da Baía de Todos os Santos, formando antes a Baía de Iguape (PEREIRA, 2008; SRH, 1996).

O rio Paraguaçu (Figura 4) é o principal afluente da Baía de Todos os Santos e atravessa zonas climáticas diferenciadas. Enquanto as nascentes estão localizadas na Chapada Diamantina, em um clima de montanha, a parte média é dominada pelo clima semi-árido e no baixo curso, apresenta clima litorâneo. Os principais afluentes do Rio Paraguaçu são os rios Capivari, Santo Antônio, Jacaré, Espalhado, Utinga, Riachão, Serrano, Preto, Una, Peixe e Jacuípe (principal tributário) (CBH PARAGUAÇU, 2015; GENZ, 2006).

O rio Jacuípe (Figura 4), que desagua diretamente no lago da Barragem Pedra do Cavalo, apresenta um regime hidrológico com grande variação sazonal, onde as maiores vazões são registradas entre os meses de dezembro a abril, com as enchentes ocorrendo principalmente de dezembro a fevereiro. No restante do ano hidrológico, isto é, de maio a outubro, predominam as vazões baixas, sendo que rio Jacuípe apresenta maior intermitência do que o rio Paraguaçu (GENZ, 2006).

A vazão média anual no rio Paraguaçu é de 83 m³/s (1947 a 2003), enquanto que no rio Jacuípe chega a 9,5 m³/s (1930 a 2003). As médias térmicas anuais variam de 20 e 25 °C, decrescendo em direção ao trecho superior da bacia e propiciando relativa amenidade das temperaturas médias, resultante da influência moderadora dos ventos alísios, que predominam durante todo o ano (CBH PARAGUAÇU, 2015; GENZ, 2006).

Quanto à cobertura vegetal, no Pediplano da Chapada Diamantina ocorrem remanescentes de florestas estacionais e campos rupestres. Na parte central da bacia, correspondente a Depressão Sertaneja, predominam as pastagens entremeadas por áreas com vegetação de Caatinga. No trecho final da bacia, sobre o Planalto Pré-litorâneo, se sucedem áreas agrícolas com espécies florestais secundárias da Mata Atlântica (GENZ, 2006; PEREIRA; SAITO, 2010).

Ao longo do trajeto dos principais rios da bacia do Paraguaçu, no seu entorno são desenvolvidas atividades de pecuária intensiva e semi-extensiva, desmatamento da mata ciliar, mineração, garimpagem, agricultura e pedreiras. Além disso, em muitos trechos são lançados esgoto doméstico (CBH PARAGUAÇU, 2015).



Figura 4 – Vista superior da Bacia do Rio Paraguaçu.

Fonte: Google Earth (2015), modificada.

1.3.3 Reservatório de Pedra do Cavalo

A construção da Barragem de Pedra do Cavalo, BA, foi iniciada na década de 70, no entanto, foi inaugurada somente em 1985. Essa barragem abrange território dos municípios de Feira de Santana, Santo Estevão, Muritiba, São Gonçalo dos Campos, Conceição da Feira, Antônio Cardoso, Governador Mangabeira, Cachoeira, Cabaceiras do Paraguaçu, Castro Alves, Raphael Jambeiro e São Félix. Os principais rios tributários são o Paraguaçu e Jacuípe, ambos pertencentes à bacia do Paraguaçu (CBDB, 2011; SUDIC, 2009).

A construção da Barragem de Pedra do Cavalo (Figura 5) apresentou múltiplas finalidades, como a criação de um reservatório de água para o abastecimento das regiões de Salvador e Feira de Santana, controle das cheias nos municípios de São Félix e Cachoeira – localizados à jusante do reservatório – irrigação agrícola na região, pesca, piscicultura e navegação (CBDB, 2011). A partir do ano de 2005, o reservatório passou a ser utilizado para geração de energia. A Barragem de Pedra do Cavalo tem um volume de armazenamento de 4,63 km³ (na cota 120 m), com vazão regularizada de projeto de 79 m³/s, para 95% de garantia de atendimento à demanda. A vazão de cheia com tempo de retorno de 10 mil anos é igual a 12.430 m³/s, sendo a descarga máxima do vertedor igual a 12 mil m³/s (GENZ, 2006; SUDIC, 2009).

A Barragem é do tipo Enrocamento com Núcleo, com comprimento e cota de 460 e 120 m, respectivamente. O reservatório, na cota normal de 120 m, apresenta área, volume e

comprimento de 163 km², 4,63 km³ e 48 km, respectivamente. O vertedor é do tipo Superfície, com cinco comportas com 15 x 18 m com capacidade de 12 mil m³/s (BAHIA, 1987; GENZ, 2006; GENZ; LESSA; CIRANO, 2008).



Figura 5 – Barragem e reservatório de Pedra do Cavalo.
Fonte: CBDB, 2011.

REFERÊNCIAS*

- ANEEL, AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Contrato de Concessão Nº 19/2002 – ANEEL AHE Pedra do Cavalo**. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/Contrato/Documentos_Aplicacao/CG0219PedraCavalo.pdf>. Acesso em: 01 mar. 2015.
- BAHIA. **Aproveitamento Pedra do Cavalo. Projeto Básico - Memorial Descritivo. Companhia de Desenvolvimento do Vale do Paraguaçu – DESENVALE**. Governo do Estado da Bahia. 1987.123 p.
- CBDB. **A história das barragens no Brasil. Séculos IX, XX, XI**. Disponível em: <http://www.cbdb.org.br/documentos/a_historia_das_barragens_no_brasil.pdf>. Acesso em: 07 abr. 2015.
- CBH PARAGUAÇU. **Caracterização da Bacia do Rio Paraguaçu**. Disponível em: <<http://www.inema.ba.gov.br/gestao-2/comites-de-bacias/comites/cbh-paraguacu/>>. Acesso em: 05 mai. 2015.
- CIDADE DE TUCURUÍ. **Usina Hidrelétrica de Tucuruí**. Disponível em: <http://cidadedetucurui.com/inicio/usina_hidreletrica_tucurui/USINA_HIDRELETRICA_TUCURUI.htm>. Acesso em: 07 jun. 2015.
- GENZ, F. **Avaliação dos efeitos da Barragem de Pedra do Cavalo sobre a circulação estuarina do Rio Paraguaçu e Baía de Iguape**. 2006, 245 f. Tese (Doutorado em Ciências: Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2006.
- GENZ, F.; LESSA, G. C.; CIRANO, M. Vazão mínima para estuários: um estudo de caso no rio Paraguaçu (BA). **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 13, n. 3, p. 73-82, 2008.
- GOOGLE. Google Earth (versão 6). 2015. Disponível em: <<http://www.google.com.br/intl/pt-BR/earth/>>. Acesso em: 01 fev. 2015.
- MARTINS, V. **Documento de Avaliação do EIA/RIMA Estaleiro do Paraguaçu**. Salvados, 2010. 75 p. Disponível em: <http://www.ceama.mpba.mp.br/component/docman/doc_view/2209-consultoria-para-elaboracao-do-relatorio-final-sobre-o-eia-rima-estaleiro-praguacu.html?Itemid=131>. Acesso em: 11 jul. 2015.
- PEREIRA, M. C. N. **Composição do Comitê da bacia hidrográfica do rio Paraguaçu: análise da origem geográfica e do setor econômico representado por seus membros como fatores intervenientes na gestão participativa de recursos hídricos**. 2008, 203 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Sustentável) - Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
- *De acordo com:
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2002

PEREIRA, M. C. N.; SAITO, C. H. A geopolítica e as ilusões sobre a democracia e participação social na gestão de recursos hídricos: o Comitê de Bacia Hidrográfica do rio Paraguai (BA) como estudo de caso. **Encontro da ANPPAS**, v. 5, p. 1-13, 2010.

SRH. **Plano Diretor de Recursos Hídricos da Bacia do Médio e Baixo Paraguai**. v. - VI, documento síntese. 1996. 163p. Disponível em: <http://www.alago.org.br/imagens/image/PDRH%20GD3%20-%20Resumo%20Executivo.pdf>>. Acesso em: 11 mai. 2015.

SUDIC. **Estudo de Impacto Ambiental e Relatório de Impacto Ambiental (EIA/RIMA) do Estaleiro do Paraguai**. 2009. Disponível em: <http://www.ceama.mpba.mp.br/component/docman/doc_view/2209-consultoria-para-elaboracao-do-relatorio-final-sobre-o-eia-rima-estaleiro-praguacu.html?Itemid=131>. Acesso em: 27 jan. 2015.

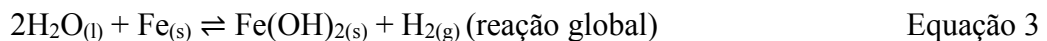
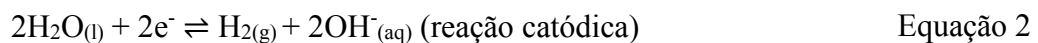
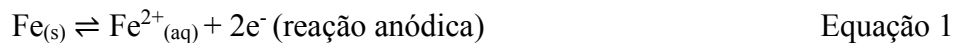
US ARMY CORPS OF ENGINEERS. **Francis Turbine**. Disponível em: <http://www.nwp.usace.army.mil/HDC/edu_genexcit.asp>. Acesso em: 01 jun. 2015.

CAPÍTULO 2 – EMBASAMENTO TEÓRICO

2.1 Revisão de Literatura

2.1.1 Mecanismos básicos da corrosão de aço e outras ligas metálicas em meios aerados e anódicos

A corrosão dos metais em meio aquoso é um processo espontâneo que denota a existência de uma área anódica (que sofre deterioração), uma catódica e uma solução eletrolítica (Figura 6) (PERALTA et al., 2011). Em soluções aeradas e pH próximo à neutralidade, a reação catódica predominante é a redução do oxigênio dissolvido. Em meios anódicos e com pH ácidos, a redução de prótons é a reação catódica predominante, segundo as reações abaixo:



Onde: $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons 2\text{H}^{+}_{(aq)} + 2\text{OH}^{-}_{(aq)}$

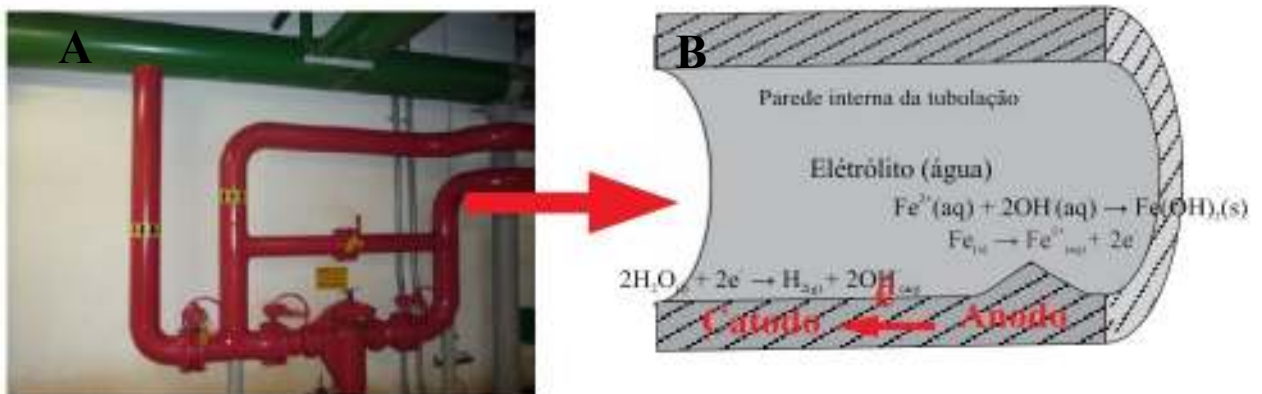
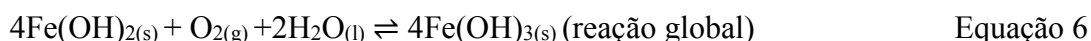
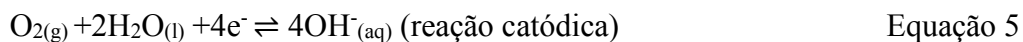
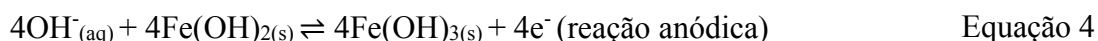
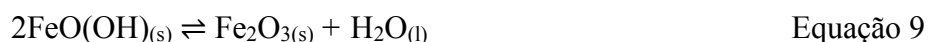


Figura 6 – Corrosão eletroquímica em uma tubulação de aço inoxidável. A) Tubulação da casa de máquinas da UHE de Pedra do Cavalo, BA; B) Esquema de corte da tubulação em secção longitudinal e a transferência de elétrons das regiões anódicas para as catódicas e as reações químicas básicas de corrosão em meio anódico.

Os hidróxidos de Fe^{2+} são insolúveis e apresentam coloração esverdeada, apesar de dificilmente serem observados devido à sua rápida oxidação pelo oxigênio e geração de ferro no estado de oxidação 3+ (Fe^{3+}), conforme apresentado a seguir:



O produto da equação global ($\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$) apresenta aspecto escamoso e coloração castanho avermelhada, que é associada à ferrugem (COETSER; CLOETE, 2005; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009). Os depósitos de hidróxidos ferro formados nas reações acima apresentadas podem sofrer modificações químicas, como as de desidratação, aumentando a diversidade de fases de ferro depositadas nas superfícies dos metais (ESNAULT et al., 2011; TAMAURA; ITO; KATSURA, 1983):



Tanto os hidróxidos quanto os óxidos depositados podem contribuir para o processo corrosivo de formas antagônicas: aumentando o potencial eletroquímico e, conseqüentemente, acelerando a corrosão; ou formando uma camada de proteção (filme passivante) que reduz a velocidade da corrosão. Abaixo estão apresentadas as reações eletroquímicas referentes à quebra da camada passiva (DICKINSON; LEWANDOWSKI, 1998; HERRERA; VIDELA, 2009):



As reações acima apresentadas não encerram todas as possíveis reações básicas de corrosão. Espécies químicas presentes na solução eletrolítica podem interagir tanto com os depósitos de corrosão quanto com o substrato metálico, alterando a cinética do processo corrosivo. Na corrosão biológica, as características eletroquímicas da corrosão inorgânica são mantidas. No entanto, os micro-organismos podem induzir, inibir ou acelerar a corrosão por meio do seu metabolismo (VIDELA, 1996), conforme discutido nas seções a seguir.

2.1.2 Biodeterioração

A biodeterioração pode ser definida como uma mudança indesejável nas propriedades de um material por atividade de micro-organismos (VIDELA, 1996).

O conceito de biodeterioração é de uso mais amplo que a corrosão microbiológica, pois a biodeterioração abrange também materiais não metálicos como rochas, madeiras, materiais processados e refinados, edifícios, sistemas de transportes, veículos, etc (COETSER; CLOETE, 2005; VIDELA, 2003).

Na biodeterioração dois processos podem ocorrer simultaneamente: biocorrosão e *biofouling* (Figura 7). A diferença marcante entre os dois processos é que a biocorrosão ocorre a partir da transferência de massa do metal em direção à solução eletrolítica (dissolução metálica) e o *biofouling*, de modo contrário, ocorre transferência de massa do meio do fluido até o metal (acumulação) (VIDELA, 2003) (Figura 8).

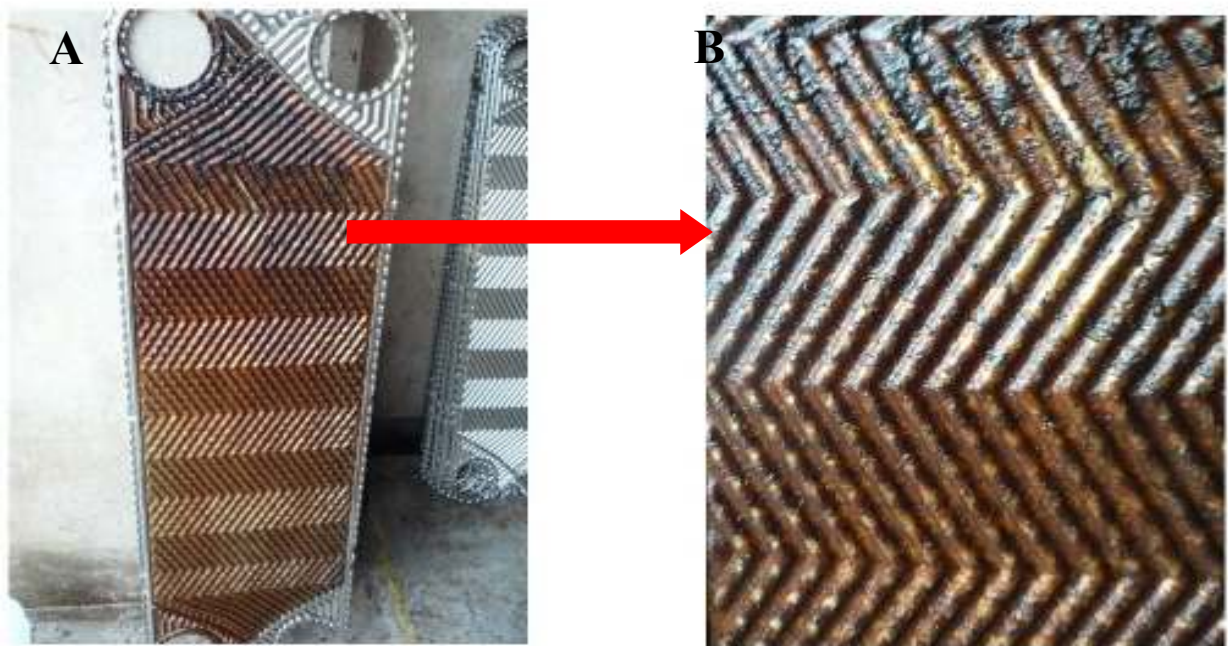


Figura 7 – *Biofouling* depositado sobre placa de trocador de água-óleo de um sistema de resfriamento da UHE de Pedra do Cavalo, BA. A) Vista Geral; B) Detalhe do material depositado sobre a placa.

2.1.2.1 Biofouling

Fouling ou acumulação é a formação de depósitos sobre superfícies de equipamentos de uso industrial (Figura 7). Esses depósitos podem apresentar como efeitos negativos a diminuição da eficiência e da vida útil do equipamento. *Biofouling* pode ser definido como o acúmulo indesejável de depósitos biológicos sobre superfícies de equipamentos de uso industrial. Portanto, o conceito de *biofouling* está diretamente relacionado com formação e acúmulo de biofilmes (DÜRR; THOMASON, 2009; VIDELA, 2003).

O *biofouling* formado em ambientes industriais é complexo e geralmente consiste na associação de biofilmes com partículas inorgânicas, precipitados cristalinos (*scale*) ou produtos de corrosão. Esses complexos depósitos geralmente aderem mais fortemente às superfícies que os biofilmes isolados. A presença do *biofouling* pode ocorrer tanto em meios com escoamentos turbulentos, quanto em águas paradas, sobre superfícies metálicas ou não, lisas ou em fissuras (VIDELA, 2003).

Materiais submersos em sistemas de água industrial experimentam uma série de eventos químicos e biológicos que resultam na formação de complexas camadas de organismos, que é o *biofouling*. O *biofouling* pode ser dividido em *microfouling* e *macrofouling*. No *microfouling* estão inclusos os eventos iniciais de formação do *biofouling*, que resultam na formação do biofilme. O *macrofouling* consiste no estabelecimento/desenvolvimento de espécies macroscópicas no *fouling* (NAGABHUSHANAM, 1997).

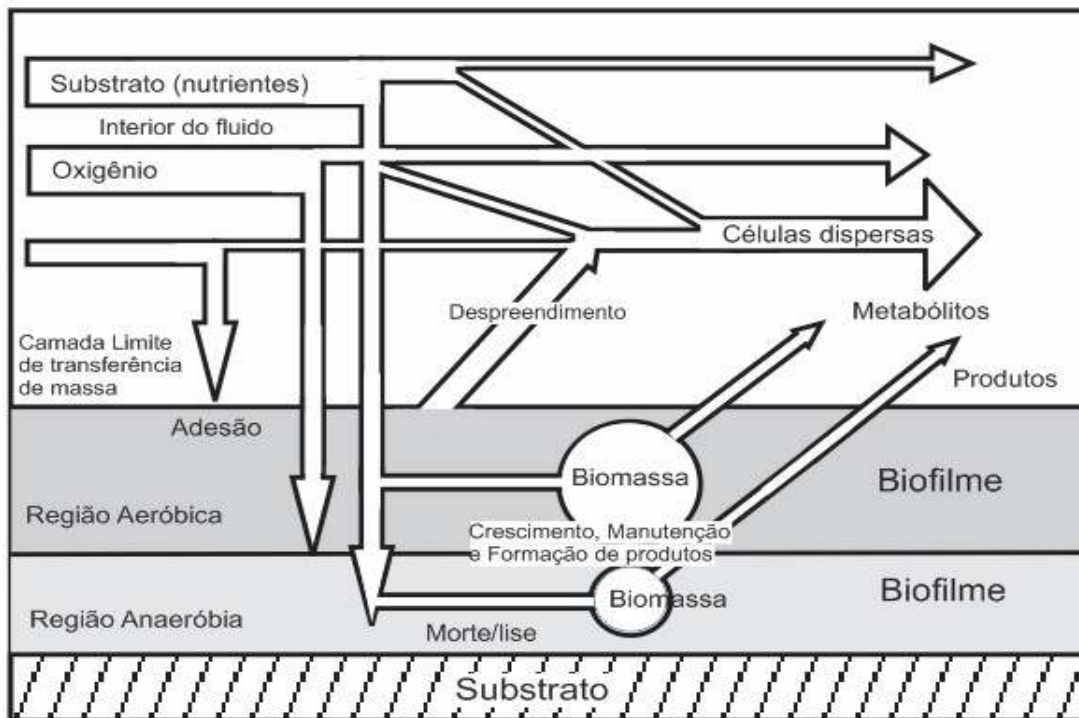


Figura 8 – Esquema dos processos de transferência de massa em um biofilme.

Fonte: VIDELA (2003), modificada.

2.1.2.1.1 Biofilmes procarióticos

Os biofilmes procarióticos são comunidades bacterianas imobilizadas em uma matriz predominantemente orgânica de polímeros extracelulares, que na maioria dos casos, se desenvolvem sobre substratos. Essas comunidades apresentam elevado grau de organização e estruturação, coordenação e funcionabilidade. Apesar dos biofilmes serem uma significativa forma de crescimento de micro-organismos, pouco se sabe sobre os mecanismos atuantes nos processos de adesão, multiplicação, estruturação, na comunicação entre as células, dispersão, etc (DAVEY; O'TOOLE, 2000; HALL-STOODLEY et al., 2004).

O fenômeno da formação de biofilmes pode ser dividido em diferentes etapas: 1) formação de um filme de moléculas orgânicas (filme condicionante) sobre o substrato, que modifica o padrão de “molhabilidade” e a distribuição de cargas na superfície, facilitando a aderência dos micro-organismos presentes nos líquidos (micro-organismos pioneiros) (VIDELA, 2003) (Figura 9-1); 2) adesão (no substrato) de micro-organismos (células pioneiras) presentes no líquido, com auxílio do filme passivante. Essas células pioneiras apresentam receptores específicos em suas superfícies que se ligam quimicamente no filme condicionante, depositado na superfície do substrato. A principal função das células pioneiras é preparar as superfícies para a adesão de grupos mais diversificados de micro-organismos

(MONROE, 2007). A adesão inicial é um fenômeno físico-químico que apresenta reversibilidade, por se tratar de interações fracas (forças intermoleculares) (Figura 9-2); 3) as “interações químicas fracas” entre os micro-organismos e os substratos (típicas das adesões iniciais) são substituídas por “ligações químicas permanentes”, ou seja, mais fortes e estáveis. Esse fenômeno é geralmente mediado pela produção de substâncias poliméricas extracelulares (EPS). Além do EPS, estruturas como *pili*, flagelos e adesinas também podem contribuir para o desenvolvimento da adesão irreversível (STOODLEY et al., 2002) (Figura 9-3); 4) em seguida, ocorre a fase de maturação do biofilme, que consiste na formação de uma arquitetura complexa, com aparecimento de canais, poros, e uma redistribuição de bactérias ao longo do substrato. Nessa fase ocorre o aparecimento de aglomerados microbianos denominados *clusters* (COSTERTON et al., 1999; DAVIES et al., 1998) (Figura 9-4); 5) a fase final é a dispersão ou desprendimento das células. Nessa fase, ocorre a liberação de células (individualmente ou em grupos) a partir de um biofilme (Figura 9-5).

Em sistemas de distribuição de água, o desenvolvimento dos biofilmes pode ser influenciado por vários fatores como o pH, a temperatura do ambiente e do sistema (que podem ser relacionados com a estação climática, duração do dia, o tempo e a velocidade do vento); força iônica, velocidade de escoamento do fluido e a velocidade de escoamento na superfície do substrato, disponibilidade de macro e micronutrientes, aeração, diversidade microbiana autóctone do meio líquido, rugosidade superficial do substrato, tipo de substrato, presença de materiais particulados – que podem permanecer “aprisionados” no interior dos biofilmes e fornecer pontos adicionais de adesão – uso de agentes antimicrobianos e efetividade das medidas de controle do *biofouling* (COETSER; CLOETE, 2005; VIDELA, 1996).

Acredita-se que o desprendimento dos biofilmes seja um evento fisiologicamente regulado, no entanto, poucos estudos foram realizados para demonstrar os fundamentos biológicos deste processo (STOODLEY et al., 2002).

Em sistemas industriais ou com fluxo contínuo de água, o desprendimento pode ser um processo físico que depende do projeto e das condições operacionais dos sistemas de distribuição (ECKERT, 2015; VIDELA, 1996). A espessura da Camada Limite (camadas limite de fluxo laminar ou turbulento) pode influenciar o desenvolvimento e o desprendimento dos biofilmes. A espessura da Camada Limite depende da velocidade linear do fluxo do fluido. Enquanto maior a velocidade linear, menor será a espessura da camada de fluxo laminar e maior será a espessura a camada de fluxo turbulento. Quanto maior a camada de fluxo laminar, maior será a espessura do biofilme. Em contrapartida, o aumento do fluxo do fluido pode aumentar a

oferta de nutrientes e oxigênio transportado sobre a interface biofilme-solução (ECKERT, 2015; VIDELA, 2003).

Na interface metal-água de um sistema de distribuição o fluxo da água é laminar e, à medida que a espessura do biofilme aumenta e supera a camada limite do fluxo laminar, tem o início do desprendimento das camadas mais externas (Figura 10). Nesse caso, o desprendimento é um processo dinâmico que depende da espessura do biofilme, velocidade do fluxo do líquido e velocidade de crescimento dos micro-organismos (VIDELA, 1996).

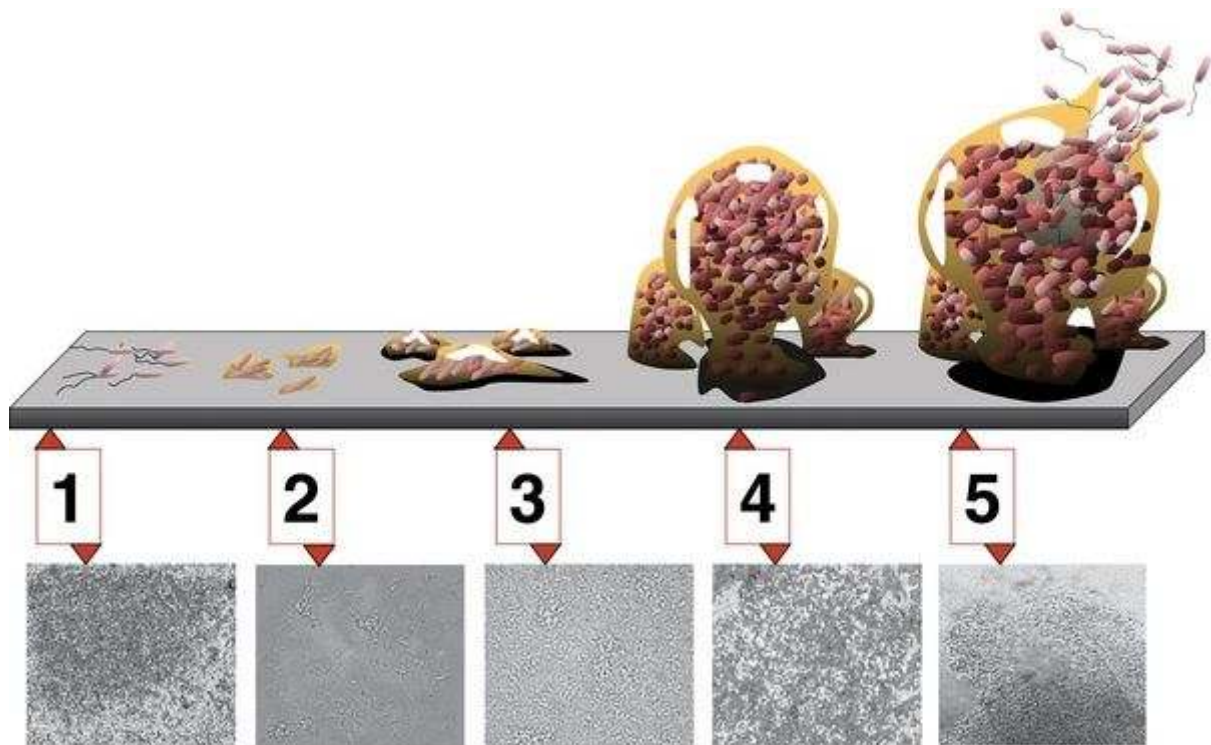


Figura 9 – Desenvolvimento de biofilmes de *Pseudomonas aeruginosa* em um processo com cinco estágios: (1) Formação de um filme condicionante de moléculas orgânicas; (2) adesão reversível de células pioneiras; (3) adesão irreversível com formação de EPS, pili e adesinas; (4) maturação do biofilme com formação de aglomerados microbianos (*clusters*); (5) desprendimento e dispersão de pedaços do biofilme. Abaixo do esquema são apresentadas cinco micrografias de um biofilme de *Pseudomonas aeruginosa* em seus respectivos estágios de maturação.

Fonte: Monroe (2007).

Muitos trabalhos evidenciaram a grande diversidade bacteriana em biofilmes coletados a partir de ambientes aquáticos naturais e industriais. Substratos presentes em ambientes com fluxo turbulento apresentam menores taxas de adesão bacteriana, quando comparados a substratos presentes em ambientes aquáticos onde o fluxo da água é laminar (ECKERT, 2015; VIDELA, 2003).

Na região de fluxo turbulento a movimentação das moléculas orgânicas e células bacterianas (fração em suspensão) se dá de modo não linear, ou seja, em “redemoinhos” e

“turbilhões” (ECKERT, 2015). Na região de fluxo laminar, a água e as partículas dissolvidas movem-se ordenadamente, sem muita variação da sua posição relativa, e as partículas suspensas são projetadas a partir da resultante de duas forças, uma no mesmo sentido do fluxo da água e outra no sentido da força gravitacional (Figura 10).

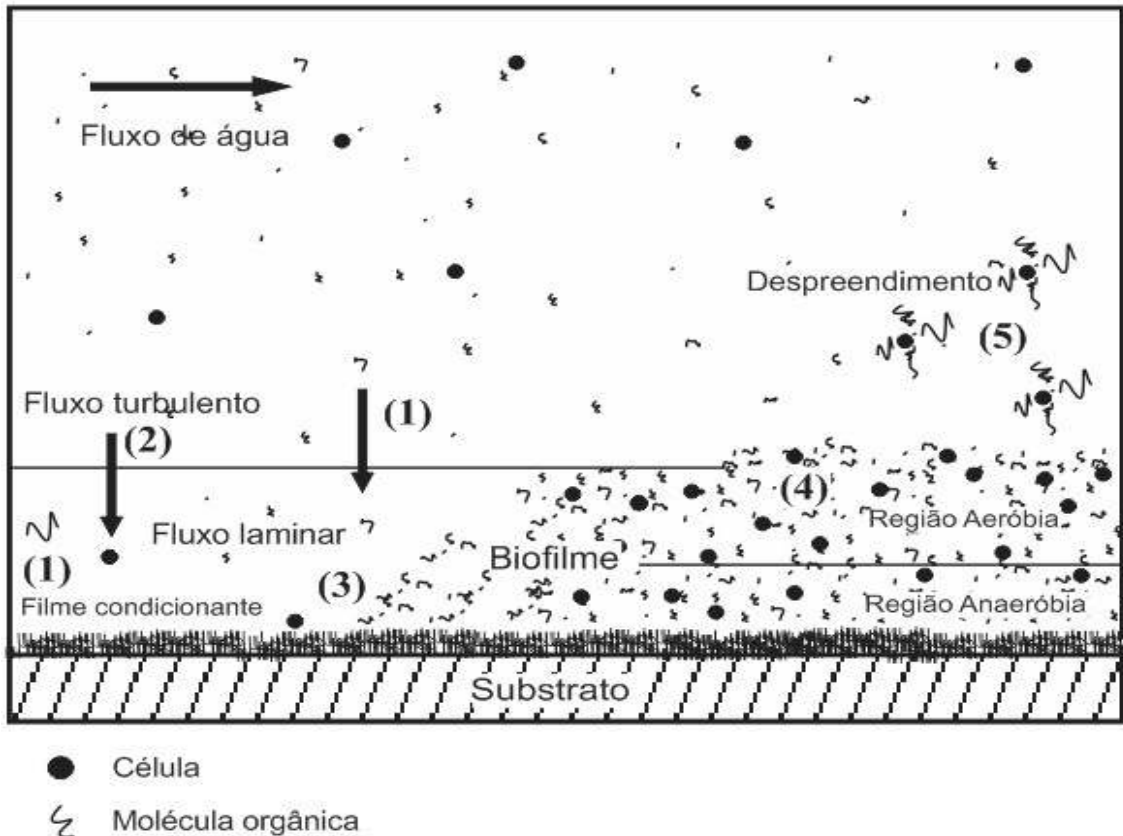


Figura 10 – Dinâmica da formação de biofilmes procarióticos em substratos em contato com água com fluxo turbulento.

Onde: (1) transporte e adsorção de moléculas orgânicas; (2) transporte de células microbianas; (3) adesão de células microbianas; (4) crescimento dentro do biofilme; (5) desprendimento e dispersão de pedaços do biofilme.

Fonte: Videla (1996), modificada.

Nos biofilmes maduros são observados ambientes diversificados e complexos. Quanto à presença de oxigênio dissolvido, os biofilmes podem se apresentar estratificados em regiões aeróbias e anaeróbias onde, geralmente, as regiões anaeróbias se encontram nas camadas mais profundas (Figura 8 e 10) (STOODLEY et al., 2001).

Em alguns casos, pode haver o desenvolvimento de camadas impermeáveis para a difusão de nutrientes e outros compostos, desenvolvendo microambientes oligotróficos. O desenvolvimento dessas camadas dependerá da composição química do ambiente aquático e da diversidade de bactérias que compõem os biofilmes (VIDELA, 2003).

A diversidade de microambientes formados dentro de um biofilme possibilita o desenvolvimento de uma diversidade de ecossistemas a qual permite que o biofilme apresente uma heterogeneidade morfológica e fisiológica na sua distribuição espacial sobre a superfície dos substratos. Além disso, os biofilmes são caracterizados por uma sucessão temporal. Evidências moleculares e microscópicas sugerem a existência de uma sucessão fenotípica dos micro-organismos integrantes dos biofilmes em função do tempo (COSTERTON et al., 1999; STOODLEY et al., 2002).

Dentro dos biofilmes procarióticos há uma variedade de ecossistemas, que são compostos por uma diversidade de comunidades, onde as atividades metabólicas são geralmente coordenadas (STOODLEY et al., 2002). A interação metabólica entre os micro-organismos presentes nos biofilmes determina a sua arquitetura. Acredita-se que os biofilmes sejam formados por aglomerados microbianos (*clusters*) circundados por canais, que permitem uma verdadeira circulação interna, cujo princípio físico dessa circulação é o da convecção (Figura 9) (VIDELA, 2003).

As inter-relações entre as diferentes espécies de micro-organismos dos biofilmes são possibilitadas devido à expressão de um conjunto de genes, que resultam em fenótipos que podem diferir das mesmas células se fossem cultivadas “planctonicamente”. As complexas interações célula-célula dentro das comunidades procarióticas podem ser uma característica antiga (relativa ao processo evolutivo). O desenvolvimento de determinadas vias metabólicas pode ter sido facilitado devido à baixa mobilidade das células dentro do biofilme, onde, em muitos casos, havia restrição de nutrientes e onde produtos do metabolismo de algumas espécies poderiam servir de substrato para outras (STOODLEY et al., 2002).

Além disso, superfícies poderiam ter fornecido um nicho de proteção, em que as células imobilizadas poderiam criar um ambiente homeostático. Biofilmes representam um modo de crescimento protegido, que permite que as células sobrevivam em ambientes hostis e também dispersem para colonizarem novos nichos (HALL-STOODLEY et al., 2004).

A grande resistência conferida às formas de vida organizadas em biofilmes é consequência dos bilhões de anos de evolução desses micro-organismos colonizando ambientes com condições adversas e desenvolvendo mecanismos de defesa contra outros micro-organismos/organismos em casos de associações simbióticas. O baixo metabolismo das células dos biofilmes também pode contribuir para a sua resistência. Nos biofilmes, as bactérias são quiescentes, apresentando baixas taxas de divisão celular e metabolismo (MONROE, 2007).

2.1.2.2 Biocorrosão

A biocorrosão ou Corrosão Microbiologicamente Influenciada (CMI) é um processo eletroquímico de dissolução metálica iniciado ou acelerado por micro-organismos, geralmente organizados em biofilmes (Figura 11) (VIDELA, 1996). Os biofilmes de corrosão são comunidades microbianas sésseis ou planctônicas metabolicamente ativas (ou não), que crescem aderidas às superfícies imersas ou nas proximidades da interface substrato-solução e que influenciam direta ou indiretamente na corrosão desse substrato. Essas estruturas são conhecidas por iniciar corrosão em metais por meio de vários mecanismos, como despolarização catódica e anódica, produção de hidrogenases e gás hidrogênio, formação de células de aeração diferencial, produção de metabólitos corrosivos como ácidos orgânicos (ACUÑA; ORTEGA-MORALES; VALDEZ-GONZALEZ, 2006; GUEZENECET al., 1998; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009).

A biocorrosão é o resultado de interações – que geralmente são sinérgicas – entre a superfície do metal, produtos abióticos de corrosão, células bacterianas e seus produtos metabólicos. Estes produtos metabólicos são geralmente compostos ácidos (orgânicos ou inorgânicos) e/ou voláteis (amônio, gás hidrogênio, etc) (BEECH; SUNNER, 2004).

A importância desse sinergismo bacteriano pode ser confirmada a partir de resultados obtidos em diversos trabalhos (PITONZO et al., 2004; VALENCIA-CANTERO; PENA-CABRIALES; MARTINEZ-ROMERO, 2003). As taxas de corrosão de metais obtidas com diferentes combinações de cultivos bacterianos misturados foram significativamente maiores que quando medidos em culturas puras (BEECH; SUNNER, 2004).

Todos os ambientes apresentam potencial de formação de biofilmes de corrosão, considerando a distribuição cosmopolita das bactérias (organismos ubíquos) e pelas dificuldades/inviabilidade de esterilização dos sistemas de grande escala que recebem água industrial (ECKERT, 2015; VIDELA, 2003).

Em sistemas de água industrial, a elucidação do mecanismo de biocorrosão atuante deve considerar a investigação de quatro aspectos: 1) presença de gases (oxigênio, hidrogênio, sulfeto de hidrogênio); 2) características físico-químicas e biológicas da solução; 3) depósitos de *fouling*; e 4) substrato (COETSER; CLOETE, 2005).

As principais atividades industriais que sofrem prejuízos com o fenômeno da biocorrosão são os sistemas de distribuição de água de abastecimento público (COETSER; CLOETE, 2005); de resfriamento industrial e doméstico (RAO et al., 2000); de osmose reversa

(LIANG et al., 2013); indústrias de gás e biogás (distribuição, transporte e armazenamento), de óleos e lubrificantes (ECKERT, 2015); de extração, processamento, transporte, distribuição e armazenamento de petróleo (*off shore*) (KAKOOEI; ISMAIL; BAMBANG, 2012); naval e portuária (HEYER, 2013); de celulose e papel (PEREIRA et al., 1998); de açúcar e álcool; aeronáutica (LI et al., 2013); metalúrgica e química de processos (VIDELA, 1996); nas usinas geradoras de hidroeletricidade (Figura 11) (SCHNEIDER et al., 2006), termoeletricidade e distribuição de energia elétrica (VIDELA, 1996).

Segundo estudo financiado pela NACE International em 2002 foi estimado que os custos provenientes da corrosão nos Estados Unidos foram de \$ 276 bilhões, ou seja, 3,1 % do Produto Doméstico Bruto (GPD - *Gross Product Domestic*) daquele ano. É difícil determinar qual porcentagem dos custos brutos da corrosão são decorrentes da biocorrosão e do *biofouling* em sistemas industriais. No entanto, uma estimativa britânica revela que a contribuição da biocorrosão e *biofouling* pode estar em torno de 20% (VIDELA, 2003).

A principal dificuldade no estudo da biocorrosão é a sua inserção dentro de áreas do conhecimento muito distintas, como microbiologia, estudos de superfície, eletroquímica, ciências dos materiais. Além disso, o envolvimento de micro-organismos neste processo tem sido de difícil avaliação devido à diversidade microbiana presente nos biofilmes de corrosão (diversidade metabólica), que determina uma diversidade de reações de corrosão. Há uma variedade de fatores físico-químicos ambientais que podem aumentar a complexidade das reações de biocorrosão (COETSER; CLOETE, 2005; VIDELA, 2003).



Figura 11 – Biocorrosão em tubulação da entrada de um radiador da UHE de Pedra do Cavalo, BA. Detalhe da formação de tubérculos de corrosão.

2.1.2.2.1 Mecanismos de Biocorrosão

Devido à sua importância econômica e ambiental, a biocorrosão tem sido objeto de estudo nas últimas seis décadas e vários modelos têm sido propostos para explicar os mecanismos que atuam nesse fenômeno (BEECH; SUNNER, 2005). Diversos trabalhos objetivaram apresentar os diferentes mecanismos de biocorrosão descritos na literatura até o presente momento (COETSER; CLOETE, 2005; ENNING; GARRELFIS, 2014; KAKOOEI; ISMAIL; BAMBANG, 2012; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009; LITTLE; LEE, 2014; SAND, 1997; VIDELA, 2003; VIDELA; CHARACKLIS, 1992). Conforme já citado, os micro-organismos influenciam no processo corrosivo por meio da sua indução, aceleração ou inibição, conforme suas características de crescimento e metabolismo (VIDELA, 2003). A seguir é apresentada uma compilação dos principais mecanismos de corrosão descritos nesses trabalhos:

- Biofilmes criam heterogeneidades na distribuição de oxigênio dissolvido na superfície do metal/formação de células de aeração diferencial (COETSER; CLOETE, 2005; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009; LITTLE; LEE; RAY, 2012; VIDELA; HERRERA, 2005);

- A matriz dos biofilmes aumenta a resistência ao transporte de massas próximas às superfícies dos metais, alterando a cinética do processo corrosivo (KAKOOEI; ISMAIL; BAMBANG, 2012; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009; LITTLE; LEE; RAY, 2012; VIDELA; HERRERA, 2005);
- Reações metabólicas nos biofilmes geram substâncias corrosivas (COETSER; CLOETE, 2005; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009; SAND, 1997);
- Reações metabólicas nos biofilmes geram substâncias que atuam como reagentes catódicos (COETSER; CLOETE, 2005; KAKOOEI; ISMAIL; BAMBANG, 2012; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009; SAND, 1997);
- Consumo enzimático do hidrogênio (H₂) por micro-organismos sulfato redutores (COETSER; CLOETE, 2005; KAKOOEI; ISMAIL; BAMBANG, 2012; VIDELA, 2003);
- Biodeterioração de revestimentos de proteção de superfícies de metais (COETSER; CLOETE, 2005; VIDELA; HERRERA, 2005);
- Degradação microbiana de inibidores químicos de corrosão adicionados nos sistemas de distribuição de água para proteger as superfícies metálicas (COETSER; CLOETE, 2005; LITTLE; LEE; RAY, 2012);
- Formação de células de concentração de íons (COETSER; CLOETE, 2005; LITTLE; LEE, 2014);
- Consumo de oxiníons (LITTLE; LEE; RAY, 2012);
- Enobrecimento (LITTLE; LEE, 2014; LITTLE; LEE; RAY, 2012).

2.1.2.2.1.1 Formação de células de aeração diferencial e de concentração de íons

O metabolismo aeróbio dos biofilmes consome o oxigênio dissolvido, o tornando indisponível para as reações de corrosão (LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009). Conforme mencionado na seção 2.1.2.1.1, os biofilmes se distribuem sobre as superfícies geralmente de forma heterogênea. Além disso, foi também mencionada a grande diversidade metabólica no interior dos biofilmes formados em ambientes industriais. Como a distribuição dos biofilmes sobre as superfícies de sistemas industriais geralmente ocorre de forma irregular, pode ocorrer o consumo irregular do oxigênio via metabolismo aeróbio, que leva a formação de células de aeração diferencial, que podem facilitar a formação de regiões catódicas e anódicas na superfície metálica, acelerando o processo corrosivo (Figura 12) (ACUÑA; ORTEGA-

MORALES; VALDEZ-GONZALEZ, 2006; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009; VIDELA; HERRERA, 2005).

Muitos micro-organismos secretam substâncias poliméricas extracelulares (EPS), que são compostos que, dentre outras funções, desempenham um papel importante na adesão de micro-organismos no biofilme. Alguns grupos funcionais como carboxila ou amina do EPS podem formar complexos com íons metálicos liberados do metal corroído, como Fe^{2+} . Dessa forma, os íons metálicos permanecem aprisionados no interior do biofilme, gerando células de concentração de íons (COETSER; CLOETE, 2005; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009).

Apesar das camadas de EPS apresentarem pequena espessura, estas podem aumentar a resistência à difusão de substâncias, principalmente de oxigênio, promovendo a elevação do potencial de corrosão do metal graças à formação dessas células (ROE; LEWANDOWSKI; FUNK, 1996). Os íons de Fe^{2+} liberados das regiões anódicas de corrosão (regiões de deterioração) e aprisionados no biofilme podem ser oxidados a Fe^{3+} – pelo oxigênio dissolvido na água ou pelo metabolismo das bactérias oxidantes de ferro – e posteriormente reduzidos nas regiões catódicas a Fe^{2+} , acelerando a corrosão do metal (BEECH; SUNNER, 2004).

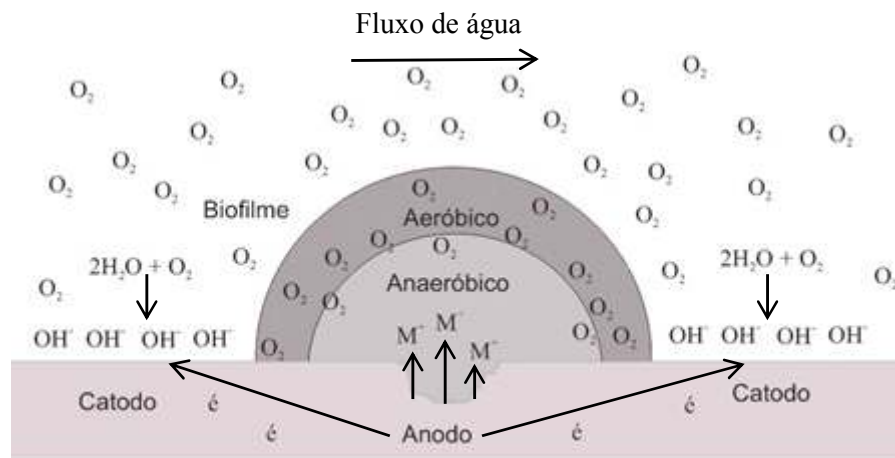


Figura 12 – Esquema de uma célula de aeração diferencial microbiologicamente induzida.

2.1.2.2.1.2 Alteração da cinética do processo corrosivo devido distribuição da matriz do biofilme

As matrizes dos biofilmes podem promover alterações na cinética do processo corrosivo pelo aumento da resistência ao transporte de massas, do metal para o líquido e do líquido para o metal (KAKOOEI; ISMAIL; BAMBANG, 2012). O mecanismo de formação das células de aeração diferencial nos biofilmes pode ser induzido pelo consumo de oxigênio pelo metabolismo microbiano aeróbio. No entanto, esse consumo via metabolismo não é indispensável para que ocorra a formação dessas regiões com baixas concentrações de oxigênio

(LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009). Roe, Lewandowski e Funk (1996) desenvolveram um experimento para testar a hipótese que apenas a deposição de EPS na superfície do metal seria o suficiente para criar regiões de aeração diferencial. Como unidade experimental foram utilizadas placas de aço inoxidável e, como modelo de EPS, o polímero alginato (na forma de alginato de cálcio). Os parâmetros avaliados foram o pH, concentração de oxigênio dissolvido - medidos com auxílio de microeletrodos - e a distribuição do campo elétrico formado na superfície do metal - monitorado por meio da Técnica de Varredura com Eletrodo Vibratório (SVET). Como conclusão foi reportada que a deposição de uma fina camada de alginato seria suficiente para iniciar o processo corrosivo, pois todas as características de células de aeração diferencial foram observadas no sistema estudado: o pH nas regiões próximas às cobertas pelo polímero foi superior ao pH nas regiões não cobertas; a concentração de oxigênio dissolvido foi inferior próximo às regiões não cobertas pelo polímero; as imagens obtidas por SVET apresentam regiões catódicas e anódicas bem definidas sobre a superfície do metal (ROE; LEWANDOWSKI; FUNK, 1996). A partir desse estudo pode-se concluir que a noção de remoção integral do biofilme é mais importante para a redução das taxas de corrosão que propriamente a inativação dos micro-organismos (LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009).

2.1.2.2.1.3 Geração de substâncias corrosivas pelas reações metabólicas nos biofilmes

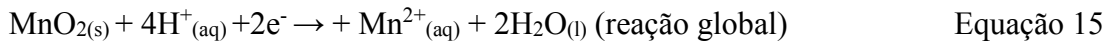
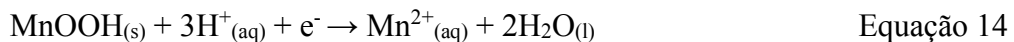
Produtos do metabolismo microbiano podem precipitar íons metálicos e formar substâncias corrosivas. Como exemplo, a redução do sulfato a sulfeto de hidrogênio, pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS). O sulfeto de hidrogênio formado pode ser reduzido e formar o bissulfeto. Esse composto pode reagir com íons de Fe^{2+} e formar o sulfeto de ferro, que se deposita sobre a superfície do metal, contribuindo para o processo corrosivo. Outro exemplo é a formação de ácidos pelo metabolismo microbiano (HERRERA; VIDELA, 2009; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009; VIDELA, 2003). As equações químicas dos exemplos citados nessa seção serão apresentadas a seguir, na seção 2.1.2.2.3.4. (Mecanismos de corrosão das bactérias sulfato redutoras).

2.1.2.2.1.4 Produção de reagentes catódicos pelo metabolismo dos biofilmes e enobrecimento

Um importante aspecto da Corrosão Microbiologicamente Influenciada (CMI) é a mudança nas propriedades eletroquímicas do metal quando sua superfície está colonizada. O principal efeito é o aumento no potencial de corrosão para valores próximos a +350 mV contra

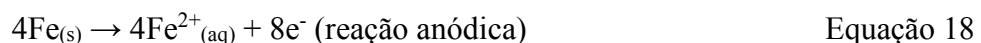
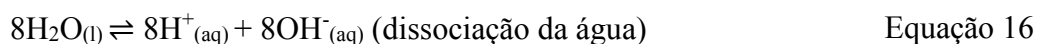
um Eletrodo Saturado Calomelano (SCE) e aumento de 2 a 3 ordens de magnitude da densidade da corrente catódica de potenciais entre -300 e $+300$ mV_{sce}. Esse efeito é chamado de enobrecimento e pode influenciar na integridade dos materiais formando corrosão localizada do aço inoxidável (alveolar ou puntiforme) em águas naturais (BRAUGHTON; LAFOND; LEWANDOWSKI, 2001; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009). O enobrecimento tem sido atribuído à produção de EPS por micro-organismos e a acidificação da interface metal-biofilme causada por prótons de reações metabólicas, que podem aumentar o potencial elétrico (BRAUGHTON; LAFOND; LEWANDOWSKI, 2001).

É sugerido que um importante mecanismo envolvido na corrosão de aço inoxidável é causado pelas bactérias oxidantes de manganês. Esse mecanismo inicia-se com a oxidação microbiana de íons divalentes de manganês solúveis (Mn^{2+}) a dióxido de manganês (MnO_2). O MnO_2 é um forte agente oxidante que elevará o potencial de redução e acelerará o processo corrosivo (DICKINSON; CACCAVO; LEWANDOWSKI, 1996; DICKINSON; LEWANDOWSKI, 1998; LINHARDT, 1997; LITTLE; LEE, 2014).



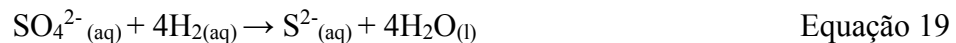
2.1.2.2.1.5 Consumo de hidrogênio (H_2) por via enzimática e Teoria da Despolarização Catódica: mecanismo proposto para a corrosão anaeróbia das bactérias redutoras de sulfato

A teoria da despolarização catódica foi um mecanismo de corrosão anaeróbia do aço inoxidável por bactérias redutoras de sulfato, proposto Von Wolzogen Kuehr and Van der Vlugt em 1934 (VON WOLZOGEN KUEHR; VAN DER VLUGT, 1934). Segundo essa teoria, prótons provenientes da dissociação da água são adsorvidos na superfície dos metais, polarizando-os catodicamente, segundo a equação a seguir:



Onde: 8Hads são átomos de hidrogênio adsorvidos à superfície dos metais

Os elétrons consumidos nas reações catódicas são provenientes da dissolução do metal nas regiões anódicas. Conforme o local de atividade enzimática, a hidrogenase pode ser classificada como intra ou extracelular. A hidrogenase extracelular catalisa a formação do gás hidrogênio (H₂) a partir do hidrogênio atômico adsorvido na superfície do metal, despolarizando catodicamente essa superfície e aumentando o potencial de corrosão (8Hads → 4H₂) (KAKOOEI; ISMAIL; BAMBANG, 2012). A ausência de células das BRS no meio ou a não detecção de H₂S não necessariamente indica a ausência de atividade enzimática (KJELLERUP et al., 2008). A atividade da hidrogenase não é dependente de células metabolicamente ativas e, dentro da matriz do biofilme, essa enzima pode conservar a sua capacidade despolarizante por meses. Além disso, pode ocorrer a transferência de direta de elétrons entre a enzima hidrogenase e a superfície do metal. As hidrogenases periplasmáticas e intracelulares catalisam a degradação da molécula de H₂, fornecendo elétrons para a produção de ATP. O aceptor final nessa via metabólica é o sulfato e o principal produto metabólico gerado é o sulfeto (GU; FORD; MITCHEL, 2011; MICHALSKA, 2012).



O sulfeto gerado pode se ligar a prótons presentes no meio formando o sulfeto de hidrogênio ou se ligar a íons de Fe²⁺ provenientes da deterioração do metal, formando o sulfeto de Fe²⁺, que se deposita na superfície do metal acelerando o processo corrosivo.



Foi proposto que a corrosão prossegue devido à despolarização das zonas catódicas, por adsorção do H₂ polarizado na rede cristalina das espécies FeS e/ou pelo estabelecimento de uma célula galvânica, FeS/Fe, em que o Fe torna-se a região anódica e FeS catódica. A atividade do FeS diminui com o tempo, possivelmente como resultado do aprisionamento do hidrogênio atômico dentro do retículo cristalino de FeS. A remoção de hidrogênio pela hidrogenase bacteriana restaura a atividade FeS. BRS continuamente regeneram ou despolarizam FeS pela remoção de prótons, mantendo elevadas as taxas de corrosão. Na sequência do processo corrosivo ocorre maior liberação de íons de Fe²⁺ no meio (DINH et al., 2004; GU; FORD; MITCHEL, 2011; KAKOOEI; ISMAIL; BAMBANG, 2012; MICHALSKA, 2012). Esses íons se ligam ao sulfeto (previamente citado) ou às hidroxilas provenientes da dissociação das moléculas de água, formando os hidróxidos de Fe²⁺:



O hidróxido de Fe^{2+} em meio aerado forma hidróxido de Fe^{3+} . Tanto os hidróxidos de Fe^{3+} quanto de Fe^{2+} se depositam na superfície do metal podendo contribuir para aumento da cinética da corrosão, dependendo das características do metal e da distribuição desses depósitos na superfície (COETSER; CLOETE, 2005; GU, FORD; MITCHEL, 2011; KAKOOEI; ISMAIL; BAMBANG, 2012; MICHALSKA, 2012).

2.1.2.2.1.6 Outros mecanismos de Biocorrosão

Conforme mencionado na seção 2.1.1 todos os micro-organismos podem de alguma forma, direta ou indiretamente, estar relacionados com processo corrosivo (VIDELA, 2003). Na Tabela 1 e na Figura 13 são apresentados outros importantes mecanismos de biocorrosão envolvendo a participação de micro-organismos.

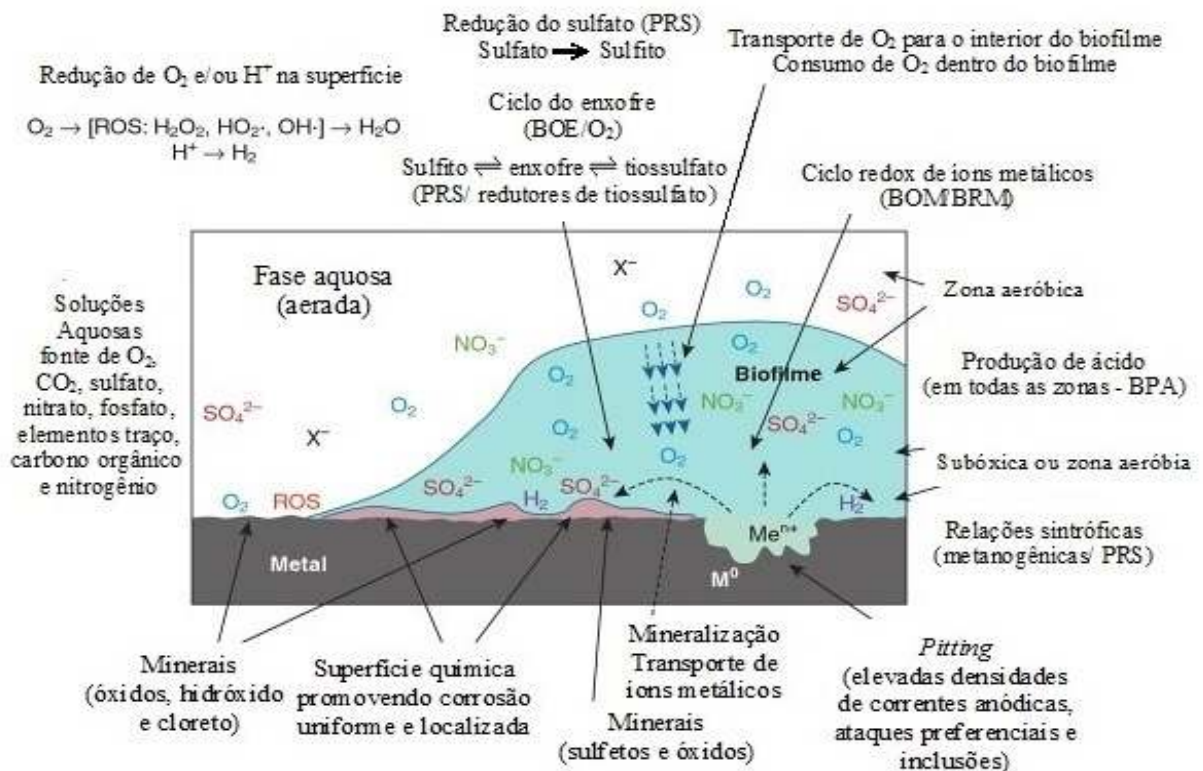


Figura 13 – Esquema de processos pertinentes à corrosão microbiologicamente influenciada em meio aeróbio/anaeróbio.

Onde: ROS, espécies reativas de oxigênio; PRS, procaríotos redutores de sulfato; BOE, bactérias oxidantes de enxofre; BOM, bactéria oxidante de metal; BRM, bactéria redutora de metal; BPA, bactéria produtora de ácido.
 Fonte: Liengen et al. (2014).

Tabela 1 – Micro-organismos relacionados diretamente com a biocorrosão

| Grupo | Micro-organismos | Mecanismo de corrosão |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Oxidantes de enxofre | <i>Thiobacillus thiooxidans</i> <i>Thiobacillus concretivorus</i> | Produção de ácido sulfúrico. |
| Bactérias do ferro | <i>Gallionella</i> <i>Sphaerotilus</i> <i>Crenothrix</i> <i>Leptothrix</i> <i>Clonothrix</i> <i>Lieskeella</i> | Oxidação de íons de Fe ²⁺ a Fe ³⁺ resultando na deposição de hidróxido de Fe ³⁺ (formação de tubérculos). |
| Redutoras de sulfato | Diversos | Despolarização catódica pela hidrogenase; Despolarização anódica; Sulfeto; Sulfeto de ferro; Compostos voláteis de fosforo; Ligação do ferro com EPS; Corrosão sob fadiga induzida por sulfeto; Fragilização por hidrogênio |
| Produtoras de hidrogênio | Redutoras de sulfato <i>Clostridium</i> | Fragilização por hidrogênio. |
| Termofílicos | <i>Desulfovibrio thermophilus</i> <i>Thermodesulfobacterium</i> <i>Pyrodictium</i> <i>Sulfolobus</i> | Despolarização catódica; Produção de H ₂ S; Despolarização catódica; Produção de ácidos. |
| Diversos | <i>Pseudomonas</i> <i>Lactobacillus delbrueckii</i> Bactérias degradadoras de celulose, <i>Clostridium</i> | Redução de íons de Fe ³⁺ para Fe ²⁺ solúveis, limo e produção de ácidos, formação de células de aeração diferencial; Produção de ácidos orgânicos; Produção de ácido butírico e acético. |

Fonte: (BEECH; GAYLARDE, 1999; BRAUGHTON; LAFOND; LEWANDOWSKI, 2001; COETSER; CLOETE, 2005; De BRUYN, 1992; KAKOOEI; ISMAIL; BAMBANG, 2012; XU, 2013).

2.1.2.2.2 Mecanismos de corrosão sob o ponto de vista eletroquímico

Utilizando critérios eletroquímicos, a influência dos micro-organismos sobre as reações de corrosão pode ser dividida em efeitos anódicos e catódicos (VIDELA, 2003). Nesse critério, os efeitos anódicos se referem à influência direta ou indireta de micro-organismos sobre as reações anódicas. Por outro lado, efeitos catódicos se referem à influência direta ou indireta de micro-organismos sobre as reações catódicas. Nas reações anódicas ocorre a perda de íons para a solução – dissolução metálica – (ocorrem no anodo) e nas reações catódicas ocorre a perda de elétrons para a solução eletrolítica (ocorrem no catodo) (THULUKKANAM, 2013).

Efeitos anódicos: 1) Produção de metabólitos corrosivos (exemplo: produção de ácidos orgânicos por bactérias fermentadoras) (VIDELA, 1996); 2) Produção de metabólitos que incrementam a corrosividade de outros íons presentes no meio (por exemplo, sulfetos produzidos por bactérias sulfato redutoras potencializam a indução por pites devido a cloretos presentes na água do mar) (VIDELA, 2003); 3) Consumo de inibidores de corrosão pelo metabolismo microbiano (por exemplo, o consumo fúngico de nitratos – que são inibidores de corrosão do alumínio – como fonte de nitrogênio) (VIDELA, 2003); 4) Presença de EPS (por exemplo, a matriz dos biofilmes podem alterar a cinética das reações anódicas) (LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009).

Efeitos catódicos: 1) Produção de reagentes catódicos (por exemplo, hidrogênio sulfetado pela redução de sulfato pelas bactérias sulfato redutoras, ou prótons, resultantes da produção de metabólitos ácidos); 2) Indução da formação de células de aeração diferencial (por exemplo, pelo consumo de oxigênio na respiração das bactérias aeróbias); 3) Despolarização da reação catódica (por exemplo, efeito atribuído à enzima hidrogenase das bactérias redutoras de sulfato pela teoria da despolarização catódica) (VIDELA, 2003); 4) Presença de EPS (por exemplo, matriz dos biofilmes podem alterar a cinética das reações catódicas) (LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009); 5) Deposição de óxido de manganês (por exemplo, as bactérias oxidantes de manganês durante a oxidação de formas solúveis de manganês para formas insolúveis) (DICKINSON et al., 1997).

2.1.2.2.3 Bactérias relacionadas com a biocorrosão

2.1.2.2.3.1 Bactérias oxidantes de ferro

É um grupo heterogêneo de bactérias, sendo mais comumente isoladas de metais corroídos as representantes dos gêneros *Gallionella* (Figura 14C), *Sphaerotillus*, *Crenotrix*, *Clonothrix*, e *Lieskeella* e *Leptotrix*. Essas bactérias apresentam a capacidade de oxidar íons ferrosos a férricos, como forma de obtenção de energia, conforme equação abaixo:



Os produtos dessa reação são geralmente diferentes fases de Fe^{3+} precipitadas (óxidos e/ou hidróxidos) e associadas a outras espécies químicas (EMERSON; FLEMMING;

McBETH, 2010; VIDELA, 2003). Os minerais magnetita (Fe_3O_4), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) foram encontrados em tubérculos de corrosão induzidos microbiologicamente e formados em aço inox (LITTLE et al., 2011). Rao et al. (1993) reportaram a presença de $\gamma\text{-FeOOH}$, FeO , Fe_2O_3 , FeS e enxofre por análise de Difração em Raios X (DRX) em depósitos de biocorrosão formados sobre aço carbono em águas de sistemas de resfriamento industrial. Em estudo semelhante, esses mesmos autores encontraram os minerais $\gamma\text{-FeOOH}$, Fe_2PO_5 , FePS_3 , $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ e BaFeO_3 na composição de depósitos de biocorrosão em superfícies de aço carbono imersos em água de um sistema de resfriamento (RAO et al., 2000). No entanto, esses minerais não são exclusivos de casos de corrosão microbiologicamente influenciada (RAY; LEE; LITTLE, 2010).

A formação de tubérculos pode ser relacionada com a morfologia e fisiologia das bactérias oxidantes de ferro, como as representantes do gênero *Leptothrix*, que acumulam depósitos de Fe^{3+} em suas bainhas (Figura 14) (COETSER; CLOETE, 2005; VIDELA, 2003). A colonização de sistemas de distribuição de água por essas bactérias pode levar à obstrução das tubulações (MCBETH et al., 2011; WANG et al., 2014).

Geralmente o ataque dessas bactérias é do tipo grave, com a formação de tubérculos de corrosão. Abaixo da massa tubercular são formadas áreas com baixas concentrações de oxigênio (anódicas de dissolução do metal), que pode levar o metal a perfuração por corrosão localizada. Nas regiões fora da massa tubercular poderá haver a formação das áreas catódicas, onde os reagentes catódicos mais comuns são o oxigênio dissolvido (soluções aeradas) ou prótons (meios não aerados com pH ácido) (STAROSVETSKY et al., 2001; VIDELA, 2003; WANG et al., 2014).

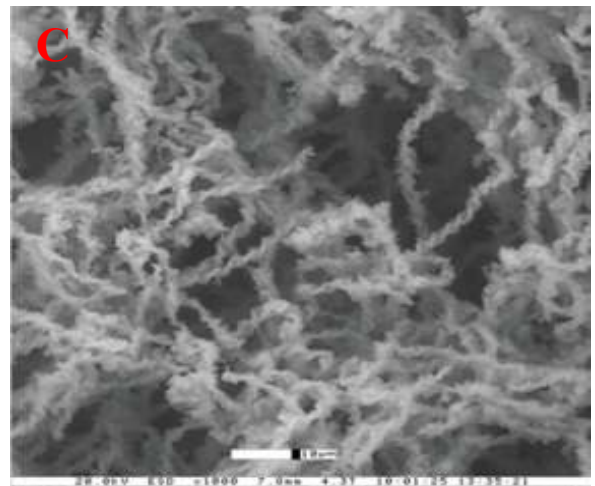
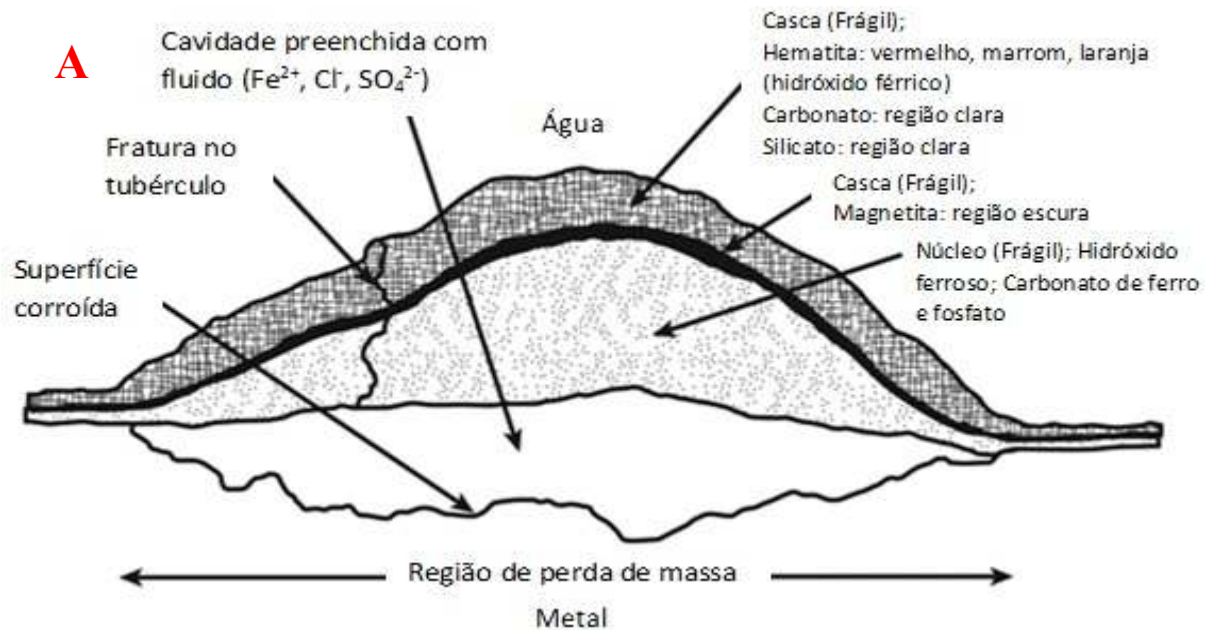


Figura 14 – Tubérculo de corrosão induzidos microbiologicamente por bactérias do gênero *Gallionella*. A) Esquema apresentando as diferentes espécies químicas relacionadas com o processo corrosivo durante a formação de uma massa tubercular; B) Detalhe de um tubérculo de corrosão; C) micrografia de bactérias do gênero *Gallionella* isoladas do interior de um tubérculo de corrosão.

Fonte: Ray, Lee e Little (2010).

Mesmo após a inativação dos micro-organismos formadores da estrutura tubercular, a corrosão por aeração diferencial continua dentro do tubérculo, desde que se mantenha a barreira à difusão do oxigênio, constituída pela massa tubercular (VIDELA, 2003).

Nos tubérculos de corrosão, as bactérias oxidantes de ferro geralmente apresentam-se associadas às bactérias redutoras de sulfato e os principais mecanismos corrosivos atuantes são a formação de células de aeração diferencial, células de concentração de íons cloreto e o efeito corrosivo dos próprios depósitos de corrosão formados (COETSER; CLOETE, 2005; EMERSON; FLEMING; MCBETH, 2010; VIDELA, 2003).

Os depósitos de corrosão formados a partir dos elementos de baixa solubilidade provenientes do metabolismo de bactérias oxidantes de ferro, manganês e sulfato redutoras (ex.: sulfeto de ferro) podem aumentar a cinética do processo corrosivo (DICKINSON; LEWANDOWSKI, 1998; HERRERA; VIDELA, 2009).

As células de aeração diferencial podem ser formadas pelo consumo biótico de oxigênio em regiões específicas – regiões colonizadas por bactérias aeróbias – formando células de aeração diferencial (COETSER; CLOETE, 2005; EMERSON; FLEMING; McBETH, 2010). A formação de um ambiente com baixas concentrações de oxigênio pode possibilitar o crescimento das bactérias redutoras de sulfato, que podem atuar ativamente na corrosão de superfícies metálicas (os mecanismos estão discutidos a seguir) (EMERSON; FLEMING; McBETH, 2010).

Os íons Fe^{3+} podem atuar como agentes na concentração de íons cloreto, formando o cloreto de Fe^{3+} e agravando o processo corrosivo, principalmente em fendas presentes nas superfícies de aço inox austenítico. Concentrações de cloreto podem ser encontradas nos depósitos oxidados de ferro e manganês, como os produzidos pelas bactérias do gênero *Gallionella*, que são capazes de liberar no meio diferentes fases de ferro e manganês de baixa solubilidade, que se depositam sobre a superfície metálica (COETSER; CLOETE, 2005).

2.1.2.2.3.2 Bactérias oxidantes de manganês

Em ambientes aquáticos naturais e industriais, o MnO_2 pode ser formado por via metabólica e não metabólica. Por via não metabólica, a sua formação é lenta e se dá por meio da sua oxidação direta pelo oxigênio dissolvido. Via metabolismo, os micro-organismos oxidantes de manganês oxidam o Mn^{2+} (solúvel) à Mn^{3+} ou Mn^{4+} (menos solúveis). Essa oxidação microbiana é relativamente rápida e pode ser observada grande diversidade de micro-organismos capazes de realizar essa conversão, principalmente representantes dos gêneros *Leptotrix* e *Siderocarpa* (DICKINSON et al., 1997; OLESEN; NIELSEN; LEWANDOWSKI, 2000).

A oxidação microbiana do manganês pode ser dividida em enzimática e não enzimática. Na transformação não enzimática, o Mn^{2+} é oxidado por modificações no ambiente provocadas por micro-organismos (ex.: por produtos metabólicos). Os processos enzimáticos podem ser divididos em três grupos: (1) aqueles que oxidam o Mn^{2+} que se encontra dissolvido no meio; (2) os capazes de oxidar o Mn^{2+} que se encontra interagindo quimicamente com substratos sólidos. Em ambos os casos ((1) e (2)) o oxigênio dissolvido é utilizado como aceptor final de

elétrons. Outro grupo (3) de micro-organismos oxida o Mn^{2+} dissolvido por meio do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), via enzima catalase. Esses micro-organismos podem ser aeróbios, aeróbios facultativos ou anaeróbios e alguns representantes desse grupo também podem reduzir óxidos de manganês (LINHARDT, 1997, 2010).

O mecanismo de corrosão inicia-se após a deposição dos óxidos de manganês na superfície dos metais, principalmente via metabolismo microbiano. O primeiro material depositado é o oxihidróxido de manganês ($MnOOH$). Esse composto é posteriormente oxidado a dióxido de manganês (MnO_2) via metabolismo. Tanto o $MnOOH$ quanto MnO_2 estão em contato elétrico com a superfície do metal e contribuem para o aumento no potencial do circuito aberto, e a consequente deterioração do metal. A dissolução dos depósitos é determinada pela solubilidade desses compostos e equilíbrio dos minerais depositados com o manganês divalente dissolvido (DICKINSON; LEWANDOWSKI, 1998; LINHARDT, 1997). Após a dissolução do metal, o Mn^{2+} pode ser reutilizado no metabolismo dessas bactérias, dando origem ao ciclo onde podem ser observadas duas fases: uma de solubilização eletroquímica e outra de precipitação metabólica de formas de manganês (Figura 15).

A deposição de óxidos de manganês sobre a superfície do aço inoxidável pode forçar a mudança do potencial de corrosão (E_{corr}) em direção a valores positivos, tornando o material mais vulnerável à corrosão por pites e frestas (KIELEMOES et al., 2001).

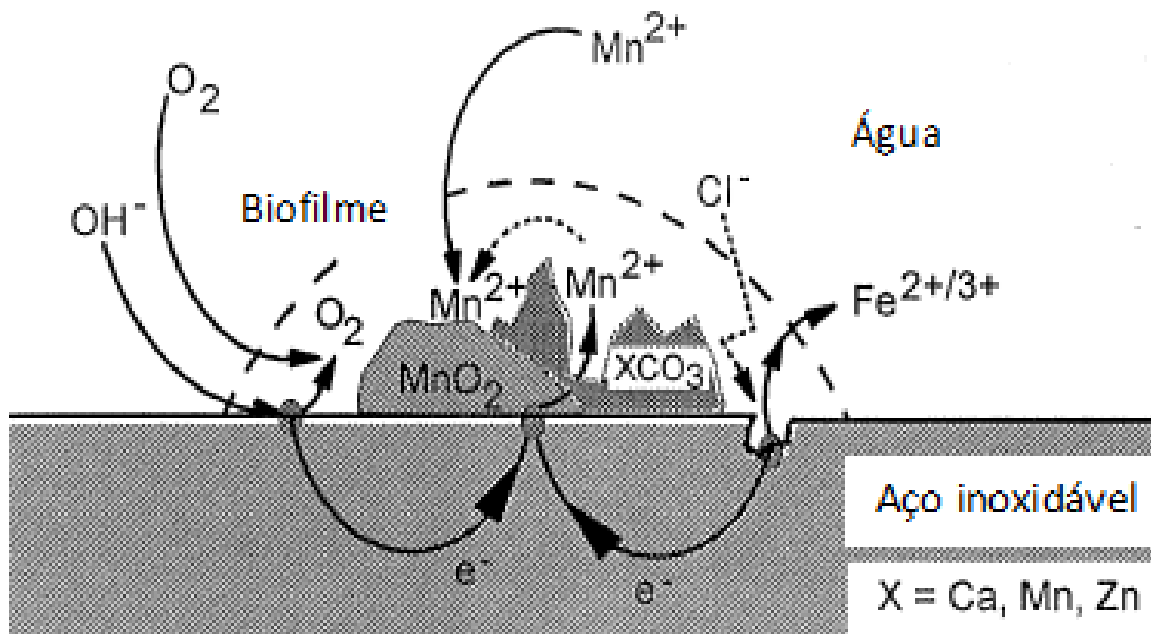
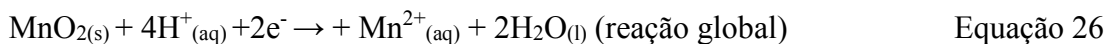
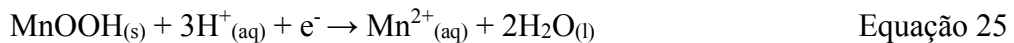


Figura 15 – Esquema do mecanismo de formação de pites de corrosão em aço inoxidável influenciado pelas bactérias oxidantes de manganês.

Fonte: Braughton, Lafond e Lewandowski (2001).

Na etapa de solubilização eletroquímica, são removidos elétrons da superfície metálica (região catódica), promovendo deterioração em regiões próximas (anódicas). As reações acima descritas encontram-se apresentadas nas equações abaixo (LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009; LINHARDT, 1997):



2.1.2.2.3.3 Bactérias redutoras de ferro

Bactérias redutoras de ferro (BRF) são micro-organismos que obtêm energia a partir da oxidação de compostos orgânicos ou inorgânicos associada à redução de íons Fe^{3+} a Fe^{2+} . *Geobacter metallireducens*, *Desulfuromonas acetoxidans* e *Shewanella putrefaciens* são exemplos de bactérias que realizam esse metabolismo. A bactéria *Alteromonas putrefaciens* pode oxidar hidrogênio ou formiato associada à redução dissimilatória do Fe^{3+} e do Mn^{4+} . Porém, essa bactéria não apresenta crescimento em meio sem os aminoácidos L-arginina, L-glutamina e DL-serina (WEBER; ACHENBACH; COATES, 2006).

Shewanella putrefaciens é uma bactéria aeróbia estrita capaz de utilizar uma variedade de compostos oxidados, como nitrato, nitrito, fumarato, Mn^{4+} e Fe^{3+} como aceptores finais de elétrons na ausência de oxigênio. Essas bactérias foram amplamente reportadas como integrantes de consórcios microbianos relacionados à indução do processo corrosivo em metais (ACHENBACH; COATES, 2006; PARK; KIM, 2001; WEBER; ACHENBACH; COATES, 2006).

Myers e Nealson (1990) observaram que *S. putrefaciens* MR-1 cresceu em meios anaeróbios utilizando o fumarato ou nitrato com acceptor final de elétrons na respiração anaeróbia. Thorpe et al. (2012) também reportaram a capacidade da bactéria *Serratia sp.* utilizar uma grande variedade de compostos orgânicos, como o acetato, lactato, formato, etanol, glicose, glicerol e extrato de levedura como doadores de elétrons. Contudo, os compostos orgânicos não são os únicos utilizados pelas BRF como doadores de elétrons. Essas bactérias também podem utilizar compostos inorgânicos como hidrogênio (H_2). Amônio pode apresentar um papel como doador de elétrons na redução do Fe^{3+} , porém em culturas puras esse metabolismo ainda não foi observado (WEBER; ACHENBACH; COATES, 2006).

A equação básica do metabolismo relacionado com o processo corrosivo das BRF está apresentada abaixo:



Onde A é um doador de elétrons, que pode ser uma molécula orgânica, H₂ ou o amônio. O Fe³⁺ (acceptor final de elétrons) pode ser proveniente de um depósito de óxido de ferro (FeO, Fe₂O₃ ou Fe₃O₄), de hidróxido de ferro (Fe(OH)₂ ou Fe(OH)₃), oxidróxidos de ferro, outras fases de ferro ou de Fe³⁺ complexado com o EPS (HERRERA; VIDELA, 2009; PARK; KIM, 2001; WEBER; ACHENBACH; COATES, 2006).

O envolvimento das BRF com a corrosão em metais é um assunto controverso. Foi descrito tanto sobre a capacidade corrosiva desses micro-organismos quanto de inibir a corrosão. No primeiro caso, tem sido assumido que o processo corrosivo é favorecido pela redução do íon de Fe³⁺ (presente nas diversas fases de Fe³⁺) presente nas camadas de proteção formadas sobre o metal (camada passiva), para a sua forma mais solúvel, ou seja, os íons de Fe²⁺. As BRF podem também estar presentes em biofilmes de corrosão, contribuindo para o desenvolvimento de células de aeração diferencial. De modo contrário, a introdução dessas bactérias em águas industriais contendo bactérias redutoras de sulfato ou outras bactérias relacionadas com a CMI podem causar a esfoliação dos produtos de corrosão e proteger a superfície do metal contra a CMI. Nesse último caso, acredita-se que essa esfoliação promova a destruição do nicho das bactérias e biofilmes de corrosão e a remoção de depósitos de corrosão que poderiam atuar como reagentes catódicos (HERRERA; VIDELA, 2009).

Para que haja a corrosão pelas BRF é necessário que ocorra contato entre bactérias e íons ou compostos que contenham Fe³⁺. Havendo contato, as BRF podem realizar redução do Fe³⁺ por meio de duas vias: (1) como acceptor final de elétrons na respiração anaeróbia; (2) ou com a chamada “*electron sink*” durante a fermentação (PARK; KIM, 2001).

A respiração anaeróbia resulta em uma maior produção de energia que a fermentação e tanto o Fe³⁺ quanto o nitrato (NO₃⁻) podem ser utilizados como aceptores finais de elétrons. Esses micro-organismos são geralmente anaeróbios facultativos, utilizando o oxigênio quando este está presente no meio. Muitas BRF podem crescer empregando moléculas orgânicas como acceptoras finais de elétrons, na fermentação. Para aumentar a quantidade limitada de ATP produzida na fermentação, Fe³⁺ pode ser usado em condições anaeróbias por muitas bactérias fermentadoras como aceptores finais de elétrons auxiliares, sendo chamado esse processo de

“*electron sink*”. No metabolismo desses micro-organismos, o crescimento celular é aumentado na presença de Fe^{3+} no meio (LOVLEY, 1997; WEBER; ACHENBACH; COATES, 2006).

Bactérias do gênero *Shewanella* são facultativas e foram amplamente reportadas como responsáveis pela indução do processo corrosivo em metais. Muitas BRF do gênero *Geobacter* apresentam metabolismo anaeróbio estrito. Nos sistemas com água de processo industrial, as bactérias do gênero *Shewanella* apresentam vantagem, considerando que as concentrações de oxigênio dissolvido podem variar mais que em ambientes naturais (HERRERA; VIDELA, 2009; GAYLARDE; VIDELA, 1987). Algumas bactérias como *Shewanella oneidensis* e *Geobacter sulfurreducens* podem utilizar estruturas apendiculares como pili (*nanowires*) para realizar a redução de aceptores finais de elétrons sólidos (MALVANKAR; LOVLEY, 2014) (Figura 16).

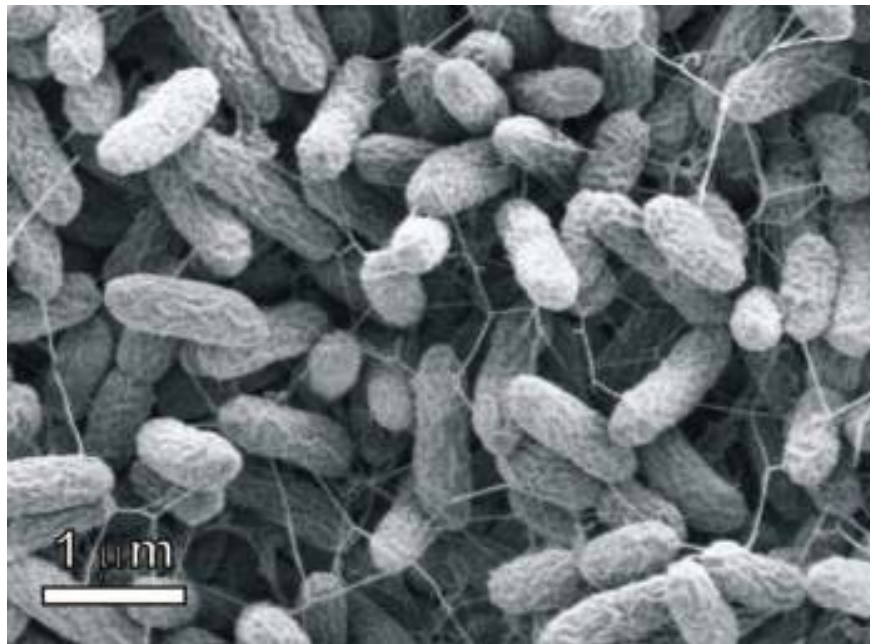


Figura 16 – Nanowires/pili da bactéria *Shewanella oneidensis* MR-1 cultivada sobre condições de limitação de aceptores finais de elétrons.

Fonte: Leung et al. (2013).

Embora a redução do Fe^{3+} por BRF resulte na formação de Fe^{2+} , que é uma forma mais solúvel, nem sempre esses íons são liberados da matéria orgânica para a solução. Em muitos casos, o Fe^{2+} permanece aprisionado nos compartimentos dos biofilmes ou interagindo com os sítios de carga negativa do EPS. Esse acúmulo de Fe^{2+} pode influenciar na relação entre a bactéria e a corrosão de diferentes maneiras (COETSER; CLOETE, 2005).

De um modo geral, as BRF envolvidas com o processo corrosivo sobrevivem em habitat com pH neutro, apesar de ter como exceções principalmente alguns representantes do grupo

das halotolerantes, que sobrevivem em diferentes faixas de pH. Em ambientes ácidos, onde a corrosão é mais comum, não foram reportadas representantes das BRF. As BRF apresentam representantes em condições psicrófilas, mesófilas e termófilas (LOVLEY; 1997; WEBER; ACHENBACH; COATES, 2006).

Gaylarde e Videla (1987) reproduziram o crescimento da BRF *Vibrio alginolyticus* sobre corpos de prova de aço carbono, seguido de inoculação de bactérias redutoras de sulfato (BRS), em cultura de fermentação em batelada com pH controlado entre os valores de 6,0 e 7,0. Foram observados que (1) o *Vibrio alginolyticus* é capaz de induzir isoladamente a corrosão de aço carbono; (2) a adição de BRS na fase de crescimento logarítmico favorece o desenvolvimento de corrosão localizada nesses corpos de prova. Esses autores descreveram a sequência de eventos desse processo corrosivo: após poucas horas de imersão, a superfície do metal foi coberta por um filme de diferentes fases de ferro, ou seja, uma complexa camada amorfa de produtos de corrosão. As camadas de produtos de corrosão estavam colonizadas por células bacterianas isoladas. Entre 48-76 horas de imersão, muitas áreas da superfície metal se tornaram densamente cobertas por muitas camadas de produtos de corrosão, que impediram a observação direta dos micro-organismos. Esses produtos de corrosão correspondiam, em muitos casos, a esferas densas de goethita (óxidos de ferro hidratado) e alguns cristais de hematita acumulados (Fe_2O_3). Após inoculação das BRS, o ataque localizado sobre a superfície do metal apareceu preferencialmente sobre as regiões cobertas por colônias microbianas. Esse ataque, por sua vez, foi explicado pela sequência de eventos: (1) efeitos de aerações diferenciais entre regiões da superfície do metal cobertas e não cobertas por colônias microbianas; (2) quebra da passividade da superfície do metal pela redução dos depósitos de Fe^{3+} para a sua forma mais solúvel, Fe^{2+} . Esse efeito pode ser favorecido pelos biofilmes compostos por consórcios microbianos com BRS cuja espessura e permeabilidade possa ter permitido o acúmulo de produtos metabólicos corrosivos (GAYLARDE; VIDELA, 1987).

Na Tabela 2 é apresentada a diversidade filogenética das bactérias redutoras de ferro. As BRF apresentam representantes tanto no domínio *Bacteria* quanto *Archaea*.

Tabela 2 – Afiliação filogenética das bactérias redutoras de ferro

| Afiliação filogenética | Micro-organismo |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Bacteria | |
| Thermus | <i>Thermus str. SA-01</i> |
| Firmicutes | <i>Thermoterrabacterium ferrireducens</i> <i>Bacillus infernus</i> <i>Desulfotomaculum reducens</i> <i>Clostridium beijerinckii</i> |
| Acidobacteria | <i>Geothrix fermentans</i> |
| δ-proteobacteria | <i>Desulfovibrio profundus</i> <i>Geobacter metallireducens</i> |
| γ-proteobacteria | <i>Shewanella oneidensis</i> <i>Ferrimonas balearica</i> <i>Vibrio alginolyticus</i> |
| β-proteobacteria | <i>Ferribacterium limneticum</i> |
| α-proteobacteria | <i>Acidiphilium acidophilum</i> |
| ε-proteobacteria | <i>Sulfurospirillum barnesii</i> |
| Deferribacteraceae | <i>Deferribacter thermophilus</i> |
| Thermodesulfobacteriaceae | <i>Thermodesulfobacterium commune</i> |
| Thermotoga | <i>Thermotoga maritima</i> |
| Archaea | |
| Crenarchaeota | <i>Sulfolobus acidocaldarius</i> |
| Euryarchaeota | <i>Pyrococcus furiosus</i> <i>Archaeoglobus fulgidus</i> <i>Methanococcus thermolithotrophicus</i> |

Fonte: (De WINDT et al., 2003).

2.1.2.2.3.4 Bactérias redutoras de sulfato

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) são o grupo de bactérias taxonomicamente mais diversificado formado por micro-organismos anaeróbios estritos. Esse grupo pertence aos domínios *Bacteria* e *Archaea* e é caracterizado pela capacidade de realizar redução dissimilatória do sulfato a partir da oxidação de compostos orgânicos ou H₂ (Tabela 3) (BEECH, 2003; ZHOU et al., 2011).

As BRS pertencem a outro grupo mais amplo de bactérias, que são as redutoras de enxofre e, como o próprio nome diz, são capazes de reduzir formas de enxofre como o sulfato (SO₄²⁻), o sulfito (SO₃²⁻), tiosulfato (S₂O₃²⁻) e o enxofre elementar (S⁰). Algumas espécies do gênero *Desulfovibrio* podem crescer também com nitrato ou fumarato como aceptores finais de elétrons alternativos (VIDELA, 2003).

Os compostos orgânicos que são frequentemente utilizados como fontes de carbono e energia pelas bactérias redutoras de enxofre são o lactato, piruvato, malato, ácidos graxos de grande peso molecular e compostos aromáticos como o benzeno ou o fenol. Algumas

representantes das bactérias redutoras de enxofre também podem degradar hidrocarbonetos saturados. Esses compostos são oxidados a acetato e dióxidos de carbono (BEECH, 2003; VIDELA, 2003; ZHOU et al., 2011).

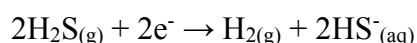
Tabela 3 – Principais compostos presentes no metabolismo energético das bactérias redutoras de sulfato

| Micro-organismo | Composto oxidado | Aceptor final de elétrons |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------|
| <i>Desulfovibrio sapovorans</i> | Ácidos graxos, etanol e lactato | Sulfato |
| <i>Desulfobulbus propionicus</i> | Ácidos graxos, etanol, lactato, propionato e H ₂ | Sulfato, nitrato |
| <i>Desulfotomaculum acetoxidans</i> | Acetato | Sulfato, Enxofre elementar |
| <i>Desulfotomaculum orientis</i> | Lactato, Metanol e H ₂ | Sulfato |
| <i>Desulfotomaculum ruminis</i> | Lactato e H ₂ | Sulfato |
| <i>Desulfotomaculum nignificans</i> | Lactato e H ₂ | Sulfato |
| <i>Desulfobacter postgatei</i> | Acetato | Sulfato |
| <i>Desulfosarcina viribilis</i> | Compostos orgânicos e CO ₂ | Sulfato |
| <i>Desulfonema magnum</i> | Compostos orgânicos | Sulfato |
| <i>Desulfovibrio thermophilus</i> | Lactato e H ₂ | Sulfato |
| <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> | Etanol, lactato e H ₂ | Sulfato |
| <i>Desulfovibrio vulgaris</i> | Etanol, lactato e H ₂ | Sulfato |
| <i>Desulfovibrio gigas</i> | Etanol, lactato e H ₂ | Sulfato |
| <i>Desulfovibrio salexignes</i> | Etanol, lactato e H ₂ | Sulfato |
| <i>Desulfovibrio baarsii</i> | Acetato e ácidos graxos | Sulfato |

Fonte: (HAMILTON, 1985; MADIGAN et al., 2010)

As BRS são comumente isoladas a partir de biofilmes formados em ambientes tanto com presença quanto ausência de oxigênio. Na matriz dos biofilmes pode haver o desenvolvimento de nichos anaeróbios. Durante o crescimento das BRS há grande produção de sulfeto de hidrogênio, que assegura a manutenção da anaerobiose, atuando como agente redutor. Alguns gêneros são tolerantes à presença de oxigênio, indicando a existência de mecanismos de defesa contra radicais de oxigênio. Catalase e superóxido dismutase podem ser expressas durante o crescimento anaeróbio da bactéria *Desulfovibrio gigas* (BEECH, 2003; COETSER; CLOETE, 2005; ZHOU et al., 2011).

Alguns mecanismos de corrosão pelas BRS foram descritos na literatura e estão apresentados em forma de equações químicas, a seguir. As BRS podem reduzir íons sulfato a sulfeto de hidrogênio, que pode favorecer as reações catódicas, recebendo elétrons das regiões anódicas. Nessa reação são formados o bissulfeto e o gás hidrogênio (VIDELA; HERRERA, 2005):



Equação 28

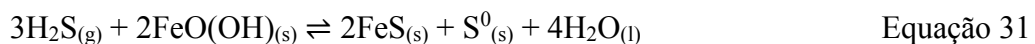
Íons de Fe^{2+} gerados a partir de pontos anódicos de corrosão reagem com o bissulfeto gerando sulfeto de ferro (FeS) que pode precipitar sobre a superfície do metal, gerando uma junção galvânica. Esse precipitado pode aumentar o potencial de corrosão atuando como uma “ponte” para o fornecimento de elétrons, nas regiões catódicas, para agentes oxidantes presentes na fase líquida do sistema, como exemplo prótons, que também são fornecidos nessa reação (VIDELA; HERRERA, 2005). O metal se comporta como um ânodo e os elétrons são conduzidos a partir do metal, através do sulfeto de ferro até interface entre os depósitos de sulfeto e a água, onde serão usados em reações catódicas (LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009):



Apesar das BRS serem anaeróbias, a maioria dos casos de corrosão ocorre em meio com presença de oxigênio. Alguns autores atribuem esse fato a oxidação do sulfeto de ferro pelo oxigênio a enxofre elementar, que é um forte agente corrosivo:



O enxofre elementar pode também ser formado a partir do sulfeto de hidrogênio, que pode reagir com ferro oxidado, formando também o sulfeto de Fe^{2+} :



O enxofre elementar pode reagir com água (reação de dismutação do enxofre) formando ácido sulfúrico e sulfeto de hidrogênio. Nesse caso, a corrosão de aço pelas BRS na presença de oxigênio é uma corrosão ácida (COETSER; CLOETE, 2005):



Onde: $2\text{H}^{+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{l})}$

Acima se encontram descritos alguns mecanismos de CMI, reportados na literatura. Esses mecanismos não encerram as possibilidades, pois no biofilme há a presença de outros grupos microbianos metabolicamente ativos consumindo e liberando na interface metal-solução

compostos que podem influir diretamente nessas reações. Em biofilmes de corrosão formados nas superfícies de equipamentos industriais, os principais fatores ambientais relacionados com a presença das BRS são (1) os elevados níveis de sulfato disponível; (2) condições anaeróbias – apesar de que em ambientes aeróbios é possível a existência desse grupo de micro-organismos nos biofilmes; (3) áreas de baixo ou nenhum fluxo de água; (4) presença de lodo biológico ou de outros depósitos (COETSER; CLOETE, 2005; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009).

É possível identificar os mecanismos da corrosão induzida pelas BRS considerando os seguintes aspectos: (1) é um evento eletroquímico; (2) produção de sulfeto - a natureza química e física desse sulfeto é influenciada por parâmetros ambientais; (3) relativa concentração de ânions sulfato livre e ferro solúvel – esses íons determinarão a natureza química e a forma física dos produtos de corrosão sulfatados; (4) a exposição ao oxigênio leva à aceleração da corrosão e conduz à conversão dos produtos de corrosão primários com sulfato à pirita e enxofre elementar; (5) a ocorrência de corrosão induzida por BRS é caracterizada pela ocorrência da dissolução localizada do metal e formação de pites de corrosão (LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009; VIDELA, 1996).

De acordo com Lee et al. (1995) a taxa de corrosão do aço inox não é controlada diretamente pela atividade metabólica das BRS, mas indiretamente por meio da natureza dos sulfetos de ferro reduzidos, formados como produtos da corrosão. No entanto, as BRS podem estimular as reações catódicas pela remoção direta do hidrogênio (depolarização catódica) da superfície do metal ou do depósito (como exemplo, sulfeto de ferro) (Esse mecanismo foi discutido na seção 2.1.2.2.1.5).

2.1.2.2.4 Tipos de Biocorrosão

Como já apresentado na seção 2.1.2.2, as características eletroquímicas da corrosão abiótica são mantidas na biocorrosão. Portanto, tal como a corrosão inorgânica, a biocorrosão pode ser classificada em corrosão uniforme e localizada (Figura 17) (XUE; FATT, 2001).

A corrosão uniforme não constitui um problema tecnicamente grave para nas indústrias, pois a sua velocidade pode ser controlada com razoável exatidão e é possível prever o tempo de vida útil de uma estrutura (MCCAFFERTY, 2010).

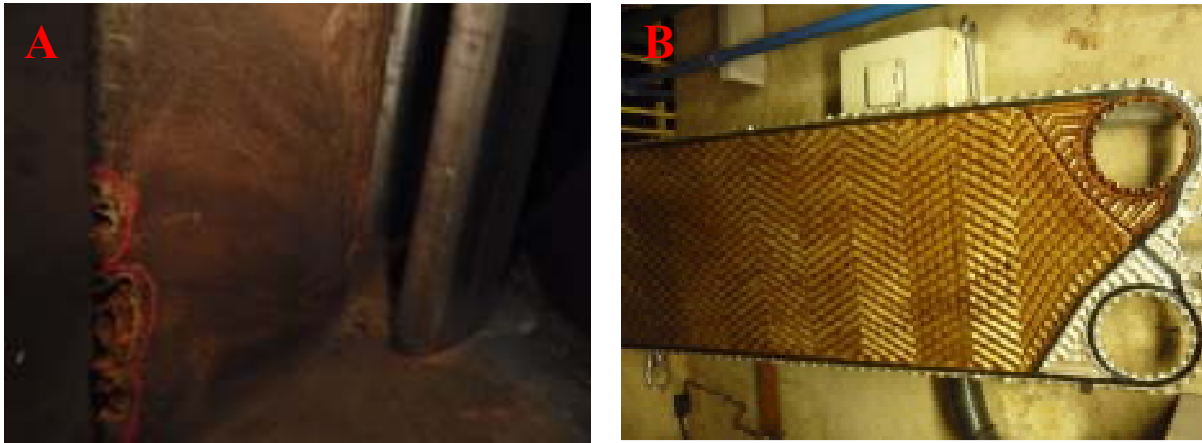


Figura 17 – Corrosão A) localizada sobre a aba externa do pré-distribuidor da turbina e; B) generalizada sobre uma placa de trocador de calor água óleo da UHE de Pedra do Cavalo, BA.

A corrosão localizada ocorre quando há formação de cavidades de profundidades significativas em comparação à espessura do material, podendo levar à sua perfuração. É o tipo de corrosão mais comum em metais formadores de películas protetoras passiváveis, como o aço inoxidável, sobre o qual forma um filme passivo de composto principalmente de óxidos de cromo (Cr_2O_3). O rompimento desse filme passivante em regiões pontuais pode levar a “pites de corrosão” no metal (BURLEIGH et al., 2014; MCCAFFERTY, 2010; PACQUETIN et al., 2014).

Na corrosão uniforme, os sítios anódicos e catódicos estão dispostos aleatoriamente em toda a superfície do metal, levando a uma dissolução relativamente homogênea da superfície do material. Na corrosão localizada, as atividades anódicas e catódicas permanecem concentradas em regiões específicas, que pode representar um grave problema, pois conduz à perfuração da estrutura em um intervalo de tempo relativamente curto, resultando na necessidade de reparação ou substituição do metal deteriorado (CHEN et al., 2015; VIDELA, 1996).

A relação entre as áreas anódicas e catódicas também é de grande importância: uma área catódica grande associada a uma área anódica pequena levará a uma dissolução tão grande quanto possível fisicamente (VIDELA, 2003).

A corrosão localizada pode ser induzida sobre uma superfície metálica por meio do acúmulo de depósitos (bióticos e abióticos) que podem originar células de aeração diferencial (concentração de oxigênio), conforme já discutido na seção 2.1.2.2.1.1. Nesses casos, as áreas situadas abaixo desses depósitos atuarão como anodo e as áreas descobertas adjacentes como catodo (LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009; STIPANICEV et al., 2014). Dessa forma, o tipo

de reação de corrosão dependerá da continuidade do eletrólito entre o anodo e catodo. Se não houver essa continuidade, terá origem um efeito de corrosão por frestas (*crevice*), que produzirá uma região anelar de corrosão ao redor da borda do depósito (corrosão tão grave quanto à formação de pites) (VIDELA, 1996). As dimensões reduzidas e a natureza ubíqua dos microorganismos permitem que eles colonizem áreas restritas e de difícil acesso em estruturas ou equipamentos metálicos, como frestas (ECKERT, 2015; VIDELA, 1996).

Foram reportados na literatura casos de biocorrosão por dissolução seletiva, intergranular (Figura 18), sob tensão (*stress corrosion cracking*), sob fadiga e por efeitos do hidrogênio (DE DAMBORENEA et al., 2007; STIPANICEV et al., 2014; VIDELA, 1996, 2003; WU et al., 2015).

Em casos de dissolução seletiva, o componente menos nobre do metal sofre dissolução, deixando apenas o componente mais nobre como resíduo poroso. Como exemplos de biocorrosão por dissolução seletiva foram reportados casos de remoção da fase austenita da microestrutura duplex (DE DAMBORENEA et al., 2007), desinzificação do bronze (IBARS et al., 2004) e grafitação do aço fundido (VIDELA, 1996).

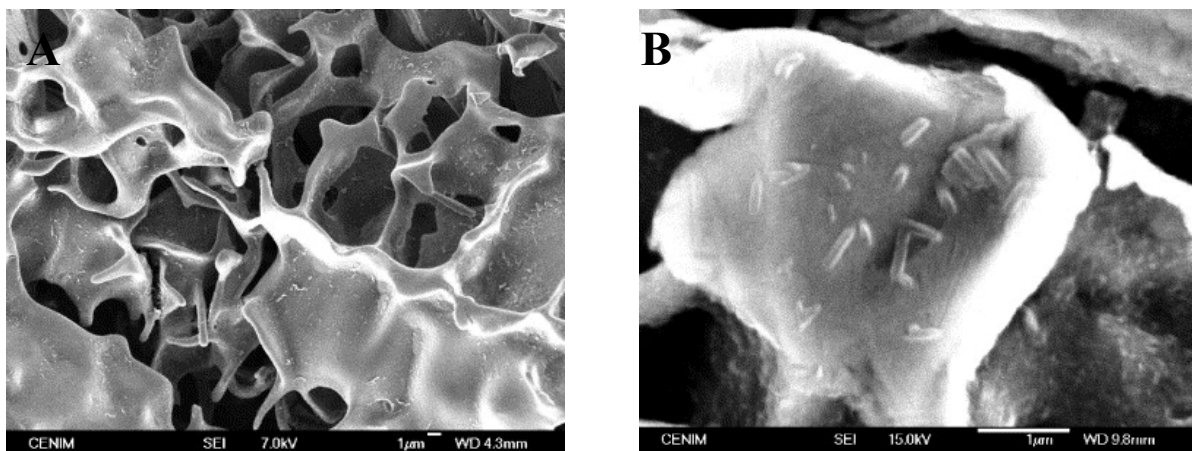


Figura 18 – Corrosão intergranular microbiologicamente influenciada. A) micrografia do metal corroído; B) colonização bacteriana sobre as regiões não corroídas do metal.

Fonte: De Damborenea et al. (2007).

Na corrosão do tipo intergranular ocorre a dissolução preferencialmente nos contornos de grãos e quando o metal foi exposto a determinados ambientes. Esse tipo de corrosão é caracterizada pela formação de uma região anódica no contorno de grão (IVEBSON, 2014). Foram reportados casos de corrosão microbiologicamente influenciada em aço inoxidável austenítico e ligas de cobre-níquel expostas a ambientes marinhos (VIDELA, 1994).

Na corrosão sob tensão são combinadas as ações de um ambiente corrosivo com tensões mecânicas ou residuais sobre o metal (PARKINS, 2011). A corrosão sob tensão e a microbiologicamente influenciada podem estar relacionadas pela importância do hidrogênio (H₂) em ambos os tipos de corrosão. Em ambos os casos, o hidrogênio coloca em risco as propriedades mecânicas e integridade do metal (STIPANICEV et al., 2014).

A corrosão por fadiga combina efeitos simultâneos de tensões cíclicas (variáveis com o tempo) na presença de um meio corrosivo. Tanto nos casos de corrosão sob tensão quanto sob fadiga, os micro-organismos participam por meio da produção de metabólitos corrosivos como ácidos (ex.: ácido sulfídrico e orgânicos, por bactérias sulfato redutoras e fermentadoras, respectivamente) (WU et al., 2015).

Os micro-organismos podem induzir a corrosão por meio dos chamados “efeitos do hidrogênio”. Os casos mais relevantes são os de empoamento por hidrogênio (*hydrogen blistering*) e fragilização por hidrogênio (*hydrogen embrittlement*) (VIDELA, 1996). A atividade microbiana pode consumir átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície dos metais causando fragilização de certos metais, principalmente por ação enzimática ou produção de metabólitos corrosivos, como o sulfeto e hidrogênio sulfetado (bactérias sulfato redutoras), como já citado na teoria da despolarização catódica (seção 2.1.2.2.1.5).

2.1.3 Biocorrosão em equipamentos de usinas hidrelétricas

Corrosão microbiologicamente influenciada em usinas hidrelétricas é um assunto de extrema importância devido à contribuição dessa modalidade de energia na matriz energética brasileira (61,75%) (ANEEL, 2015) e das condições climáticas adequadas para o desenvolvimento de biofilmes em substratos em contato com águas naturais e águas utilizadas em processos industriais (MARANGONI et al., 2013).

Equipamentos de usinas hidrelétricas podem estar sujeitos a problemas de corrosão, considerando a existência de grandes estruturas metálicas permanentemente expostas às águas naturais. Em tecnologias de usinas hidrelétricas, a corrosão, geralmente, não é um assunto crítico. No entanto, foram observados alguns casos de corrosão em equipamentos de usinas hidrelétricas que não se enquadraram nos mecanismos típicos em sistemas de água industriais (LINHARDT, 2015).

No início década de 90, os mecanismos de corrosão microbiologicamente influenciada em equipamentos metálicos de usinas hidrelétricas eram atribuídos à presença de bactérias redutoras de sulfato (ação corrosiva do sulfeto) e íons cloreto. No entanto, esses mecanismos

se apresentavam pouco consistentes para explicar o fenômeno mais comum em equipamentos de usinas hidrelétricas: o enobrecimento do aço inoxidável (LINHARDT, 2010).

Conforme já previamente citado, o enobrecimento do aço inox (seção 2.1.2.2.1.4) consiste no aumento no potencial de corrosão para valores próximos a +350mV contra um Eletrodo Saturado Calomelano (SCE) e aumento de 2 a 3 ordens de magnitude da densidade da corrente catódica de potenciais entre - 300 e + 300 mVsce (BRAUGHTON; LAFOND; LEWANDOWSKI, 2001; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009).

O fenômeno do enobrecimento tem sido atribuído à produção de EPS por micro-organismos, acidificação metabólica da interface metal-biofilme, produção de agentes oxidantes como peróxidos e formação de depósitos de manganês ação das bactérias oxidantes de manganês (mecanismo corrosivo das bactérias oxidantes de manganês discutido na seção 2.1.2.2.3.2) (BRAUGHTON; LAFOND; LEWANDOWSKI, 2001; LANDOULSI; COOKSEY; DUPRES, 2011; LINHARDT, 1997; MARCONNET et al., 2008).

Diatomáceas também têm sido descritas como agentes causadoras do enobrecimento em superfícies de aço inoxidável de usinas hidrelétricas devido à produção metabólica de espécies químicas de peróxidos, que é um forte agente oxidante (LANDOULSI; COOKSEY; DUPRES, 2011; MARCONNET et al., 2008).

Nas usinas hidrelétricas, a matéria prima utilizada é a água de rios acumulada em reservatórios. Por não apresentar prévio tratamento, essa água abriga micro-organismos, matéria em suspensão e matéria orgânica, que em contato com superfícies metálicas de equipamentos industriais, podem levar à formação de *biofouling* e biofilmes de corrosão, favorecer a corrosão de equipamentos, causar entupimentos e prejudicar trocas térmicas (COETSER; CLOETE, 2004; OLIVEIRA, 2013).

Linhardt (2015) reportou caso de acelerada corrosão em turbinas do tipo Kaplan poucos meses após a sua instalação, em uma hidrelétrica na Albânia. Nesse estudo, o enobrecimento de regiões da turbina de aço inoxidável austenítico 1.430 – X5CrNi 18 10 foi atribuído à produção de peróxido pelo metabolismo de diatomáceas presentes no *biofouling* acumulado sobre essa estrutura. Após o enobrecimento foi formado um par galvânico com outra região turbina composta pela liga CuAl10Fe5Ni5-C (níquel-alumínio e bronze).

Linhardt e Nichtawitz (2003) reportaram quatro casos de corrosão em superfícies de aço inoxidável de equipamentos de usinas hidrelétricas na Holanda, Tailândia, Estados Unidos e Áustria. Em todos os casos, corrosão por pites e frestas desenvolveu-se sobre óxidos de manganês depositados via metabolismo das bactérias oxidantes de manganês.

Os sistemas de resfriamento de usinas hidrelétricas são ambientes favoráveis ao desenvolvimento de corrosão microbiologicamente influenciada. Nesses ambientes o crescimento de micro-organismos é facilitado pela oxigenação, luminosidade, pH próximo à neutralidade, temperatura variando entre 27 e 80 °C e grande oferta de nutrientes. Em hidrelétricas, o sistema de resfriamento é formado geralmente por radiadores e trocadores de calor que são produzidos por materiais de aço carbono, inoxidável, latão, cobre, ferro fundido, entre outros (OLIVEIRA, 2013).

Moreno et al. (2014) estudando corrosão em trocadores de calor de aço inoxidável austenítico AISI 304L de uma usina hidrelétrica na Espanha, atribuíram a indução do processo corrosivo ao metabolismo das bactérias oxidantes de manganês (enobrecimento) e redutoras de sulfato (indução de tubérculos de corrosão) (MORENO et al., 2014). Por outro lado, Sharma (2014) atribuiu o entupimento e a corrosão de trocadores de calor de uma indústria de fertilizantes a bactérias redutoras de ferro.

Apesar de muitos mecanismos de corrosão microbiologicamente influenciada em equipamentos de usos industriais estarem detalhadamente caracterizados, há uma carência de estudos de mecanismos biocorrosão em equipamentos de usinas hidrelétricas (LINHARDT; NICHTAWITZ, 2003; MARTY et al., 2012).

2.1.3.1 Substratos metálicos para o desenvolvimento de corrosão microbiologicamente influenciada em usinas hidrelétricas e outros sistemas que utilizam água industrial

2.1.3.1.1 Aço carbono

O aço carbono é uma liga constituída, basicamente, de ferro e carbono, sem a adição de outros elementos de liga. Entretanto, uma análise da composição de aços carbonos comerciais pode indicar a presença de níquel, molibdênio, nióbio, vanádio, cromo, fósforo, enxofre, silício e manganês na forma de impurezas. Concentrações desses elementos, dentro de certos limites, pouco afeta o desempenho do material (CHIAVERINI, 1977; SHIBAEVA et al., 2014). Segundo a *American Iron and Steel Institute* (AISI) o aço é considerado carbono quando não é especificado ou requerido o conteúdo mínimo para cromo, cobalto, nióbio, molibdênio, níquel, titânio, tungstênio, vanádio ou zircônio ou qualquer outro elemento ser adicionado para obter o efeito de liga desejado; e/ou quando o mínimo especificado de cobre não exceder 0,4%; e/ou quando o conteúdo mínimo especificado para qualquer dos seguintes elementos não excederem

o os respectivos valores: 1,65% para manganês, 0,60% para silício e 0,60% para cobre (DAVIS, 1994).

Aço carbono constitui o mais importante grupo de materiais utilizados nas indústrias. As propriedades mecânicas próprias deste tipo de aço obtidas sem adição proposital de qualquer elemento de liga, e na maioria dos casos, sem qualquer tratamento térmico, são suficientes para atender à maioria das aplicações práticas, além de apresentarem no mercado um custo relativamente reduzido (CHIAVERINI, 1977; KINA, 2011).

Variações nas concentrações de carbono possibilitam significativos efeitos nas propriedades mecânicas da liga. Como exemplo, aumento na concentração de carbono pode levar ao aumento da dureza e resistência da liga. Geralmente aço carbono contém até 2% de carbono na sua composição química. Com base nisso, essas ligas podem ser subdivididas em três categorias: 1) aço de Baixo Carbono, que contém até 0,30% de carbono; 2) aço de Médio Carbono, que contém de 0,30 a 0,60 % de carbono; 3) aço de Alto Carbono, que contém de 0,60% a 1,00% de carbono. O aço carbono difere do ferro comercial (ferro forjado ou batido) também pela concentração de carbono. O ferro possui concentrações de carbono inferiores a 0,15% (DAVIS, 1994).

Micro-organismos podem induzir a corrosão localizada ou generalizada em de aço carbono (MIRANDA et al., 2006; STAROVETSKI et al., 2001).

Peng e Park (1994) estudaram os principais fatores que influem na Corrosão Microbiologicamente Influenciada (CMI) do aço carbono. Segundo esses autores, o carbonato de cálcio, carbono orgânico dissolvido e presença de íons sulfato contribuíram para o aumento significativo da CMI nesse material. Esses três compostos apresentam em concentrações não limitantes em ambientes marinhos. Por esse motivo, diversos trabalhos estudaram os mecanismos de corrosão induzida por bactérias redutoras de sulfato em aço carbono em ambiente marinho e em condições anaeróbias (MIRANDA et al., 2006).

Javaherdashti et al. (2006) avaliaram a influência de bactérias redutoras de sulfato na CMI de aço carbono (corrosão sob tensão por meio de teste de taxa de deformação lenta) em meio com concentração de cloreto de sódio de 3,5% (semelhante ao ambiente marinho). Nesse trabalho foi observado que, no meio biótico, houve fragilização do aço carbono e essa fragilização foi reforçada pela redução da cinética de recombinação de átomos de hidrogênio, previamente formados por atividade das bactérias redutoras de sulfato (JAVAHERDASHTI, 2006).

Duan et al. (2008) isolaram bactérias redutores de sulfato (*Desulfovibrio sp.*) e redutoras de ferro (*Clostridium sp.*) das camadas mais interna e intermediárias/externa dos tubérculos de

corrosão, respectivamente, desenvolvidos sobre corpos de prova de aço carbono expostos à água do mar (DUAN et al., 2008). Rao et al. (2000) avaliaram a formação de depósitos de corrosão sobre corpos de prova de aço carbono expostos à um sistema de resfriamento de um reator nuclear de teste. Nesse trabalho foram isolados micro-organismos redutores de sulfato (*Desulfovibrio sp.*) e oxidantes de ferro (*Leptotrix sp.*) de tubérculos de corrosão (RAO et al., 2000).

Não foram reportadas na literatura casos de influência direta das bactérias oxidantes de manganês na corrosão do aço carbono. Segundo Olesen, Nielsen e Lewandowski (2000) os produtos de corrosão do aço carbono podem atuar como uma camada de proteção contra a ação corrosiva dos óxidos de manganês. Foi reportada ação indireta de bactérias oxidantes de manganês na corrosão de aço carbono em par galvânico com aço inoxidável colonizado por esses micro-organismos. Esse par galvânico pode ocorrer entre as estruturas de aço inoxidável das turbinas e a tubulação do conduto forçado e tubo de sucção (LINHARDT, 2010).

2.1.3.1.2 Aço inoxidável

Aços inoxidáveis são ligas à base de ferro que contém o mínimo de 11% de cromo, que é a quantidade necessária para prevenir significativamente a produção de ferrugem em atmosferas não poluídas. Poucos materiais de aços inoxidáveis apresentam concentrações superiores a 30% de cromo ou inferiores a 50% de ferro (DAVIS, 1994).

Elementos como níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio podem estar presentes na composição do aço inoxidável. Carbono é geralmente encontrado em concentrações variando de 0,03 a 1,00% na microestrutura martensítica (GARDNER, 2005).

Aços inoxidáveis apresentam maior resistência à corrosão, formação de ferrugem e de manchas sobre a superfície do metal, quando comparadas a outros tipos de aços convencionais, como o carbono. Essa maior resistência é devida à formação principalmente de uma fina e aderente camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) de 1 a 3 nm de espessura que se forma sobre a superfície do metal, que é denominada filme passivante (OLSSON; LANDOLT, 2003). Heterogeneidades na formação de biofilmes, bem como remoção biótica dessas camadas de proteção (camada passiva), pode induzir a formação de corrosão localizada principalmente pela formação e células de aeração diferencial, conforme já discutido previamente (LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009).

Ligas resistentes à corrosão como o aço inoxidável fornecem – de modo semelhante aos substratos não metálicos inertes à corrosão – um substrato ideal para a colonização microbiana devido à pequena deposição de produtos de corrosão. A colonização bacteriana geralmente ocorre dentro de um período de 24 a 72 h em amostras de aço inoxidável expostas ao ambiente marítimo (VIDELA, 1994).

Geesey et al. (1996) estudando a colonização bacteriana de aço inoxidável 316L demonstraram que a colonização bacteriana alterou a composição química do filme formado sobre a superfície do metal. Estas modificações químicas podem ser críticas para o enfraquecimento da camada passiva em locais específicos, permitindo que halogenetos (principalmente os íons cloreto) tenham maior acesso à interface metal/solução, facilitando o ataque localizado e formação de pites de corrosão (GEESEY et al., 1996).

Diversos trabalhos têm reportado indução bacteriana da corrosão do aço inoxidável. Moléculas de H_2S produzidas por bactérias redutoras de sulfato contribuíram significativamente na oxidação do aço inoxidável 304 SS (YUAN et al., 2013). Ataque localizado microbiano em um trocador de calor de aço inoxidável AISI 304 (EN 1.4301) levou à perfuração de 6,2 mm de espessura da parede em um período de 36 meses de operação (HUTTUNEN-SAARIVIRTA, 2012). A variabilidade espacial e temporal do biofilme influenciaram nos valores de E_{corr} de corpos de prova de aço inoxidável duplex UNS S32760 expostos ao ambiente marinho (DE MESSANO et al., 2014).

Os aços inoxidáveis podem ser classificados em cinco famílias. A classificação de quatro famílias se baseia nas características das estruturas/microestruturas cristalográficas: ferrítico, martensítico, austenítico e duplex (austenítico e ferrítico). A quinta família – que são os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação – pode ser distinguida pelo tratamento térmico recebido durante a sua fabricação (CHEN et al., 2012; DAVIS, 1994; LAI; SHEK; LO, 2012; OLSSON; LANDOLT, 2003). Foram reportados casos de corrosão microbiologicamente influenciada em equipamentos fabricados a partir de aço inoxidável martensítico e austenítico (LINHARDT, 2010).

2.1.3.1.2.1 Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são a maior família em termos de uso e variedade de ligas (DAVIS, 1994). Essas ligas apresentam o mínimo de 16% de cromo, o máximo de 0,15% de carbono e níquel e/ou manganês suficientes para manter a estrutura austenita numa faixa que

varia desde a temperatura criogênica ao ponto de fusão da liga (GARDNER, 2005; LAI; SHEK; LO, 2012).

Essas ligas apresentam estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), não apresentam propriedades magnéticas e apresentam elevada resistência à corrosão (CHEN et al., 2012; DAVIS, 1994). Devido a essa elevada resistência à corrosão, os aços inoxidáveis austeníticos, juntamente com os duplex são as mais utilizadas em aplicações para fins estruturais (GARDNER, 2005).

Apesar do níquel ser o principal elemento estabilizador da austenita, carbono e nitrogênio também são usados, pois eles são prontamente solubilizados na estrutura CFC (DAVIS, 1994). Ligas contendo níquel, molibdênio (~6%), nitrogênio (~0,20%) são as vezes referidos como Superausteníticos (SILVA et al., 2011).

Aços inoxidáveis austeníticos podem ser subdivididos em dois grupos: ligas de níquel-cromo e manganês-nitrogênio. As ligas manganês-nitrogênio contêm pequena concentração de níquel. As elevadas concentrações de nitrogênio nessas ligas são as responsáveis pela manutenção da estrutura austenítica. Nessas ligas com baixas concentrações de níquel, a adição de manganês (5 a 20%) é necessária para aumentar a solubilidade do nitrogênio em austenita e prevenir a formação da estrutura martensítica (DAVIS, 1994)

O molibdênio pode ser adicionado para aumentar a resistência à corrosão por pites e frestas em ambientes com cloreto (CHEN et al., 2012; LAI; SHEK; LO, 2012). Esse aço também é susceptível à sensibilização provocada pela soldagem ou exposição prolongada às elevadas temperaturas, que levam a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grãos e redução da concentração desse composto na vizinhança em relação à área interna do grão e expondo à corrosão intergranular (CHEN et al., 2012; LAI; SHEK; LO, 2012). Para prevenir corrosão intergranular, titânio ou nióbio é adicionado para estabilizar o carbono. Além disso, baixas concentrações de carbono podem aumentar a resistência dessa classe de ligas à corrosão intergranular.

Aço inoxidável padrão 1.4301 (X5CrNi18-10) e 1.4404 (X2CrNiMo17-12-2) ou 1.4571 (X6CrNiMoTi17-12-2) são amplamente utilizadas em tanques de armazenamento e tubulações em usinas hidrelétricas. A maioria dos casos de corrosão se dá por meio da formação de fendas no metal (difícilmente formam pites), mas em uma taxa muito reduzida que dificilmente geram falhas no equipamento. Pites em muitos casos podem ser observados sobre pontos de solda (LINHARDT, 2010).

2.1.3.1.2.2 Aços inoxidáveis martensíticos

Aços inoxidáveis martensíticos são ligas de ferro que apresentam concentrações de 11 a 18% de cromo e superior a 0,1% de carbono (SILVA et al., 2011). Essas ligas não apresentam propriedades magnéticas e possuem estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado, obtida pela transformação sem difusão da austenita, sendo formadas pelo aquecimento da ferrita em temperaturas próximas de 925 °C seguido de resfriamento rápido (CHEN et al., 2012; DAVIS, 1994).

Essas ligas apresentam baixas e elevadas concentrações de cromo e carbono, respectivamente, que lhes conferem elevada resistência mecânica e dureza e pouca ductilidade e tenacidade. Os aços martensíticos com elevada dureza são mais suscetíveis à corrosão sob tensão, em meios úmidos com presença de íons sulfeto, ou fragilização pelo hidrogênio, quando comparados aos aços austeníticos e ferríticos. São frequentemente utilizados na construção de “regiões internas” de equipamentos e válvulas ou acessórios de tubulações de plantas de refino de petróleo (CHEN et al., 2012; DAVIS, 1994).

Molibdênio e níquel podem ser adicionados aos aços inoxidáveis martensíticos para melhorar as propriedades de dureza e resistência à corrosão. No entanto, a adição desses elementos é limitada, pois pode haver a formação de estruturas cristalinas não martensíticas (DAVIS, 1994).

Aços inoxidáveis 1.4313 (X3CrNiMo13-4) ou 1.4317 (GX4CrNi13-4) são materiais padrão para componentes como hélices de turbinas, anéis dos rotores ou palhetas diretrizes do distribuidor de usinas hidrelétricas operando em água doce. Três casos foram reportados de corrosão localizada (na América do Norte, Ásia e Europa) sobre equipamentos de usinas hidrelétricas, induzida pela elevação do potencial químico via metabolismo de microorganismos oxidantes de manganês. A ação microbiana permitiu a elevação do potencial além de um limiar crítico de indução de pites pelo cloreto. Nesse estudo, foram quantificadas concentrações variáveis de cloreto (de 20 e 150 mg/L) (LINHARDT, 2010; LINHARDT, NICHTAWITZ, 2003).

REFERÊNCIAS*

ACUÑA, N.; ORTEGA-MORALES, B. O.; VALDEZ-GONZALEZ, A. Biofilm colonization dynamics and its influence on the corrosion resistance of austenitic UNS31603 stainless steel expose to Gulf of the Mexico seawater. **Marine Biotechnology**, v. 8, n. 1, p. 62-70, 2006.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. ANEEL. **Banco de informações de geração ANEEL (BIG)**. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm>>. Acesso em 01 jul. 2015.

BEECH, I. B. Sulfate-reducing bacteria in biofilms on metallic materials and corrosion. **Microbiology Today**, v. 30, n. 3, p. 115-117, 2003.

BEECH, I. B.; GAYLARDE, C. C. Recent advances in the study of biocorrosion: an overview. **Revista de Microbiologia**, v. 30, n. 3, p. 117-190, 1999.

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

BRAUGHTON, K. R.; LAFOND, R. L.; LEWANDOWSKI, Z. The influence of environmental factors on the rate and extent of stainless steel ennoblement mediated by manganese-oxidizing biofilms. **Biofouling**, v. 17, n. 3, p. 241-251, 2001.

BURLEIGH, T. D. et al. Copper Tube Pitting in Santa Fe Municipal Water Caused by Microbial Induced Corrosion. **Materials**, v. 7, n. 6, p. 4321-4334, 2014.

CHEN, L. et al. Mechanical properties and nanostructures in a duplex stainless steel subjected to equal channel angular pressing. **Materials Science and Engineering: A**, v. 551, p. 154-159, 2012.

CHEN, Y. et al. Long-term survival of *Desulfovibrio vulgaris* on carbon steel and associated pitting corrosion. **Corrosion Science**, v. 90, p. 89-100, 2015.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 4. Ed. São Paulo: ABM–Associação Brasileira de Metais, 1977. 504 p.

COETSER, S. E.; CLOETE, T. E. Biofouling and biocorrosion in industrial water systems. **Critical Reviews in Microbiology**, v. 31, n. 2, p. 213-232, 2005.

COSTERTON, J. W. et al. Bacterial biofilms: a common cause of persistent infections. **Science**, v. 284, n. 5418, p. 1318-1322, 1999.

DAVEY, M. E.; O'TOOLE, G. A. Microbial Biofilms: from Ecology to Molecular Genetics. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 64, n. 4, p. 847-867, 2000.

*De acordo com:

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2002

DAVIES, D.G. et al. The involvement of cell-to-cell signals in the development of a bacterial biofilm. **Science**, v. 280, n. 5361, p. 295-298, 1998.

DAVIS, J. R. et al. **Stainless steels**. ASM international, 1994. 584 p.

DE BRUYN, E. **Microbial ecology of sulphide-producing bacteria in water cooling systems**. 1992. 181 p. [Ph. D. Thesis] - University of Pretoria, South Africa, 1992.

DE DAMBORENEA, J. J. et al. Selective dissolution of austenite in AISI 304 stainless steel by bacterial activity. **Materials Letters**, v. 61, n. 3, p. 821-823, 2007.

DE MESSANO, L. V. R. et al. In situ colonization of marine biofilms on UNS S32760 duplex stainless steel coupons in areas with different water qualities: Implications for corrosion potential behavior. **Journal of Marine Science and Application**, v. 13, n. 3, p. 346-353, 2014.

DE WINDT, W.; BOON, N.; SICILIANO, S. D.; VERSTRAETE, W. Cell density related H₂ consumption in relation to anoxic Fe (0) corrosion and precipitation of corrosion products by *Shewanella oneidensis* MR-1. **Environmental Microbiology**, v. 5, p. 1192–1202. 2003.

DICKINSON, W. H.; CACCAVO Jr, F.; LEWANDOWSKI, Z. The ennoblement of stainless steel by manganic oxide biofouling. **Biodegradation**, v. 38, n. 8, p. 1407–1422, 1996.

DICKINSON, W. H.; LEWANDOWSKI, Z. Electrochemical concepts and techniques in the study of stainless steel ennoblement. **Biodegradation**, v. 9, n. 1, p. 11-21, 1998.

DICKINSON, W. H. et al. Ennoblement of Stainless Steel by the Manganese-Depositing Bacterium *Leptothrix discophora*. **Applied and environmental microbiology**, v. 63, n. 7, p. 2502-2506, 1997.

DINH, H. T. et al. Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms, **Nature**, v. 427, p. 829-832, 2004.

DUAN, J. et al. Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 1, p. 22-28, 2008.

DÜRR, S.; THOMASON, J. **Biofouling**. New York: John Wiley, 2009. 456 p.

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, n. 3, p. 163-168, 2015.

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

ENNING, D.; GARRELFIS, J. Corrosion of iron by sulfate-reducing bacteria: new views of an old problem. **Applied and environmental microbiology**, v. 80, n. 4, p. 1226-1236, 2014.

- ESNAULT, L. et al. Metallic corrosion processes reactivation sustained by iron-reducing bacteria: Implication on long-term stability of protective layers. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 36, n. 17/18, p. 1624–1629, 2011.
- GARDNER, L. The use of stainless steel in structures. **Progress in Structural Engineering and Materials**, v. 7, n. 2, p. 45-55, 2005.
- GAYLARDE, C. C.; VIDELA, H. A. Localized corrosion induced by a marine Vibrio. **International Biodeterioration**, v. 23, n. 2, p. 91-104, 1987.
- GEESEY, G. G. et al. The influence of surface features on bacterial colonization and subsequent substratum chemical changes of 316L stainless steel. **Corrosion Science**, v. 38, n. 1, p. 73-95, 1996.
- GU, J. D.; FORD, T. E.; MITCHELL, R. **Microbiological Corrosion of Metallic Materials, in Uhlig's Corrosion Handbook**, 3 ed. Hoboken: John Wiley, 2011. 1296 p.
- GUEZENNEC, J. et al. Bacterial colonization of artificial substrate in the vicinity of deep-sea hydrothermal vents. **Microbiology Ecology**, v. 26, n. 2, p. 89-99, 1998.
- HALL-STOODLEY, L.; COSTERTON, J. W.; STOODLEY, P. Bacterial biofilms: from the natural environment to infectious diseases. **Nature Reviews Microbiology**, v. 2, n. 2, p. 95-108, 2004.
- HAMILTON, W. A. Sulphate-reducing bacteria and anaerobic corrosion. **Annual Reviews in Microbiology**, v. 39, n. 1, p. 195-217, 1985.
- HERRERA, L. K.; VIDELA, H. A. Role of iron-reducing bacteria in corrosion and protection of carbon steel. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, n. 7, p. 891-895, 2009.
- HEYER, A. **Microbiologically influenced corrosion in ship ballast tanks**. 2013. 194 p. [Ph. D. Thesis] – Delft University of Technology. TU Delft, Delft University of Technology, Netherlands, 2013.
- HUTTUNEN-SAARIVIRTA, E. et al. Microbiologically influenced corrosion (MIC) in stainless steel heat exchanger. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 17, p. 6512-6526, 2012.
- IBARS, J. R. et al. An impedance study on admiralty brass dezincification originated by microbiologically influenced corrosion. **Biotechnology and bioengineering**, v. 87, n. 7, p. 855-862, 2004.
- IVEBSON, W. P. **Microbial corrosion of iron. Microbial Iron Metabolism: A Comprehensive Treatise**. San Diego: Academic Press, 2014. 616 p.
- JAVAHERDASHTI, R. et al. Microbiologically assisted stress corrosion cracking of carbon steel in mixed and pure cultures of sulfate reducing bacteria. **International biodeterioration & biodegradation**, v. 58, n. 1, p. 27-35, 2006.

KAKOOEI, S.; ISMAIL, M. C.; BAMBANG, A. Mechanisms of microbiologically influenced corrosion: a review. **World Applied Sciences Journal**, v. 17, n. 4, p. 524-531, 2012.

KIELEMOES, J. et al. Occurrence of manganese-oxidizing microorganisms and manganese deposition during biofilm formation on stainless steel in a brackish surface water. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 39, n. 1, p. 41-55, 2002.

KINA, A. Y. **Inibidores de corrosão para sistemas de aço carbono submetidos a meios de alta salinidade e presença de CO₂**. 2011. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Instituto Alberto Luiz Coimbra, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

KJELLERUP, B. V. et al. In situ detection of bacteria involved in cathodic depolarization and stainless steel surface corrosion using microautoradiography. **Journal of Applied Microbiology**, v. 105, n. 6, p. 2231-3328, 2008.

LAI, J. K. L.; SHEK, C. H.; LO, K. H. **Stainless Steels: An Introduction and Their Recent Developments**. United Arab Emirates: Bentham Science Publishers, 2012. 173 p.

LANDOULSI, J.; COOKSEY, K. E.; DUPRES, V. Review–interactions between diatoms and stainless steel: focus on biofouling and biocorrosion. **Biofouling**, v. 27, n. 10, p. 1105-1124, 2011.

LEE et al. Role of sulfate-reducing bacteria in corrosion of mild steel: A review. **Biofouling**, v. 8, p. 165-194, 1995.

LEWANDOWSKI, Z.; BEYENAL, H. Mechanisms of Microbially Influenced Corrosion. *In* Marine and Industrial Biofouling. Edited by FLEMING, H. C.; VENKATESAN, R.; COOKSEY, K. E. **Springer Series on Biofilms**, v. 4, n. 1, p. 35-64, 2009.

LI, Y. et al. Microbiologically Influenced Corrosion in Aviation Fuel and its Protection Measures. **Guangzhou Chemical Industry**, v. 7, p. 013, 2013.

LIANG, J. et al. Impact of seawater reverse osmosis (SWRO) product remineralization on the corrosion rate of water distribution pipeline materials. **Desalination**, v. 311, p. 54-61, 2013.

LIENGEN, T. et al. **Understanding biocorrosion: Fundamentals and applications**. Amsterdã: Elsevier, 2014. 446 p.

LINHARDT, P. Corrosion of metals in natural waters influenced by manganese oxidizing microorganisms. **Biodegradation**, v. 8, p. 201-210, 1997.

LINHARDT, P. Twenty years of experience with corrosion failures caused by manganese oxidizing microorganisms, **Materials and Corrosion**, v. 61, n. 12, p. 1034-1039, 2010.

LINHARDT, P. Unusual corrosion of nickel-aluminium bronze in a hydroelectric power plant. **Materials and Corrosion**, v. 11, n. 4, p. 1132-1137, 2015.

LINHARDT, P.; NICHTAWITZ, A. **MIC in Hydroelectric Power Plants**. Corrosion 2003, paper n. 03564, Houston, Texas, NACE International, 2003, 8 p.

LITTLE, B. J.; LEE, J. S. Microbiologically influenced corrosion: an update. **International Materials Reviews**, v. 59, n. 7, p. 384-393, 2014.

LITTLE, B. J.; LEE, J. S.; RAY, R. I. **Microbiologically Influenced Corrosion: Causative Organisms and Mechanisms**. NAVAL RESEARCH LAB STENNIS DETACHMENT STENNIS SPACE CENTER MS OCEANOGRAPHY DIV, Symposium of Microbiologically Influenced Corrosion, 2012. 9 p.

LITTLE, B. J.; RAY, R. I.; LEE, J. S.; GERKE, T. L. **Tubercles and Localized Corrosion on Carbon Steel**. NAVAL RESEARCH LAB STENNIS SPACE CENTER MS OCEANOGRAPHY DIV, Symposium of Microbiologically Influenced Corrosion, 2011, 11 p.

LOVLEY, D. R. Microbial Fe (III)-reduction in subsurface environments. **FEMS Microbiological Reviews**, v. 20, p. 305-313, 1997.

MADIGAN, M. T. et al. **Brock Biology of Microorganisms**. 13 ed. Upper Saddle River: Prentice – Hall, 2010. 1152 p.

MALVANKAR, N. S.; LOVLEY, D. R. Microbial nanowires for bioenergy applications. **Current opinion in biotechnology**, v. 27, p. 88-95, 2014.

MARANGONI, P. R. D. et al. Occurrence of sulphate reducing bacteria (SRB) associated with biocorrosion on metallic surfaces in a hydroelectric power station in Ibirama (SC) - Brazil. **Brazilian archives of biology and technology**, v. 56, n. 5, p. 801-809, 2013.

MARCONNET, C. et al. Stainless steel ennoblement in freshwater: from exposure tests to mechanisms. **Corrosion science**, v. 50, n. 8, p. 2342-2352, 2008.

MARTY, F. et al. Evaluation and optimization of nucleic acid extraction methods for the molecular analysis of bacterial communities associated with corroded carbon steel. **Biofouling**, v. 28, n. 4, p. 363-380, 2012.

MCBETH, J. M. et al. Neutrophilic iron-oxidizing “Zetaproteobacteria” and mild steel corrosion in nearshore marine environments. **Applied and environmental microbiology**, v. 77, n. 4, p. 1405-1412, 2011.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to corrosion science**. Berlin: Springer Science & Business Media, 2010. 302 p.

MICHALSKA, J. Microbial Aspects in Corrosion Studies of Stainless Steels. **Solid State Phenomena**. v. 183, p. 117-124, 2012.

MIRANDA, E. et al. Biocorrosion of carbon steel alloys by an hydrogenotrophic sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio capillatus* isolated from a Mexican oil field separator. **Corrosion Science**, v. 48, n. 9, p. 2417-2431, 2006.

MONROE, D. Looking for chinks in the armor of bacterial biofilms. **PLoS biology**, v. 5, n. 11, p. 2458-2461, 2007.

MORENO, D. A. et al. EIS monitoring study of the early microbiologically influenced corrosion of AISI 304L stainless steel condenser tubes in freshwater. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 2, p. 377-388, 2014.

MYERS, C. M.; NEALSON, K. H. Respiration-linked proton translocation coupled to anaerobic reduction of manganese (IV) and iron (III) in *Shewanella putrefaciens* MR-1. **Journal of Bacteriology**, v. 172, p. 6232-6238, 1990.

NAGABHUSHANAM, R. **Fouling Organisms of the Indian Ocean**. 1 ed. Boca Raton: CRC Press, 1997. 548 p.

OLESEN, B. H.; NIELSEN, P. H.; LEWANDOWSKI, Z. Effect of Biomineralized Manganese on the Corrosion Behavior of C1008 Mild Steel. **Corrosion**, v. 56, n. 1, p. 80-89, 2000.

OLIVEIRA, E. S. D. **Biocorrosão em cupons de aço carbono expostos à água doce**. 2013. 71 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) - Centro de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

OLSSON, C. O. A.; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth. **Electrochimica acta**, v. 48, n. 9, p. 1093-1104, 2003.

PACQUENTIN, W.; CARON, N.; OLTRA, R. Nanosecond laser surface modification of AISI 304L stainless steel: Influence the beam overlap on pitting corrosion resistance. **Applied Surface Science**, v. 288, p. 34-39, 2014.

PARK, D. H.; KIM, B. H. Growth Properties of the Iron-reducing Bacteria, *Shewanella putrefaciens* IR-1 and MR-1 Coupling to Reduction of Fe(III) to Fe(II). **The Journal of Microbiology**, v. 39, n. 4, p. 273-278, 2001.

PARKINS, R. N. **Stress corrosion cracking**. Hoboken: Wiley, Uhlig's Corrosion Handbook, 2011. 191 p.

PENG, C. G.; PARK, J. K. Principal factors affecting microbiologically influenced corrosion of carbon steel. **Corrosion**, v. 50, n. 9, p. 669-675, 1994.

PERALTA, A. et al. Study of the Corrosion Rate of Three Contactors Materials Using the Electrochemical Technique of Tafel. **Advanced Materials Research**, v. 356-360, p. 1195-1201, 2011.

PEREIRA, M. O. et al. Retention of bacteria by cellulose fibres as a means of reducing biofouling in paper pulp production processes. **Biofouling**, v. 13, n. 1, p. 1-18, 1998.

PITONZO, B. J. et al. Microbiologically influenced corrosion capability of bacteria isolated from Yucca Mountain. **Corrosion**, v. 60, n. 1, p. 64-74, 2004.

- RAO, T. S. et al. Fouling and corrosion in an open recirculating cooling system. **Biofouling**, v. 6, n. 3, p. 245-259, 1993.
- RAO, T. S. et al. Carbon steel corrosion by iron oxidising and sulphate reducing bacteria in a freshwater cooling system. **Corrosion Science**, v. 42, n. 8, p. 1417-1431, 2000.
- RAY, R. I.; LEE, J. S.; LITTLE, B. J. The anatomy of tubercles on steel: A corrosion study in a fresh water estuary. **Materials and Corrosion**, v. 61, n. 12, p. 993-999, 2011.
- ROE, F. L.; LEWANDOWSKI, Z.; FUNK, T. Simulating microbiologically influenced corrosion by depositing extracellular biopolymers on mild steel surfaces. **Corrosion**, v. 52, n. 10, p. 744-52, 1996.
- SAND, W. Microbial mechanisms of deterioration of inorganic substrates—a general mechanistic overview. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 40, n. 2, p. 183-190, 1997.
- SCHNEIDER, R. P. et al. Iron-oxidizing biofilms as possible causes of increased friction coefficient in intermediate and lower guide vane bearing bushings at a hydroelectric powerplant in Brazil. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 58, p. 48-58, 2006.
- SHARMA, P. Microbiological-Influenced Corrosion Failure of a Heat Exchanger Tube of a Fertilizer Plant. **Journal of Failure Analysis and Prevention**, v. 14, n. 3, p. 314-317, 2014.
- SHIBAEVA, T. V. et al. The effect of microstructure and non-metallic inclusions on corrosion behavior of low carbon steel in chloride containing solutions. **Corrosion Science**, v. 80, p. 299-308, 2014.
- SILVA, G. F. et al. Influence of Heat Treatments on Toughness and Sensitization of a Ti-alloyed Supermartensitic Tainless Steel. **Journal of Material Science**, v. 46, p. 7737-7744, 2011.
- STAROSVETSKY, D. et al. Pitting corrosion of carbon steel caused by iron bacteria. **International biodeterioration & biodegradation**, v. 47, n. 2, p. 79-87, 2001.
- STIPANIČEV, M. et al. Electrochemical and fractographic analysis of Microbiologically Assisted Stress Corrosion Cracking of carbon steel. **Corrosion Science**, v. 80, p. 60-70, 2014.
- STOODLEY, P. et al. Growth and detachment of cell clusters from mature mixed species biofilms. **Applied Environmental Microbiology**. v. 67, n.12, p. 5608-5613, 2001.
- STOODLEY, P. et al. Biofilms as complex differentiated communities. **Annual Reviews in Microbiology**, v. 56, n. 1, p. 187-209, 2002.
- TAMAURA, Y.; ITO, K.; KATSURA, T. Transformation of γ -FeO(OH) to Fe₃O₄ by adsorption of iron(II) ion on γ -FeO(OH). **Journal of Chemical Society**. v. 2, n. 2, p. 189-194, 1983.

THORPE, C. L. et al. Alkaline Fe(III) reduction by a novel alkali-tolerant *Serratia* sp. isolated from surface sediments close to Sellafield nuclear facility, UK, **FEMS Microbiology Letters**, v. 327, p. 87-92, 2012.

THULUKKANAM, K. **Heat exchanger design handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2013. 1260 p.

VALENCIA-CANTERO, E.; PENA-CABRIALES, J. J.; MARTINEZ-ROMERO, E. THE CORROSION EFFECTS of sulfate and ferric reducing bacterial consortia on steel. **Geomicrobiology Journal**, v. 20, n. 2, p. 157-169, 2003.

VIDELA, H. A. Biofilms and corrosion interactions on stainless steel in seawater. **International biodeterioration & biodegradation**, v. 34, n. 3, p. 245-257, 1994.

VIDELA, H. A. **Fundamentals of Electrochemistry em Manual of Biocorrosion**, Florida: CRC Lewis Publishers, Boca Raton, 1996. 304 p.

VIDELA, H. A. **MIC, Biofouling e Biodeterioração de Materiais**, São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 2003. 160 p.

VIDELA, H. A.; CHARACKLIS, W. G. Biofouling and microbially influenced corrosion. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 29, n. 3, p. 195-212, 1992.

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

VON WOLZOGEN KUEHR, C. A. H.; VAN DER VLUGT, L. S. Graphitization of cast iron as an electrobiochemical process in anaerobic soil. *Water*, v. 18, p. 147-165, 1934.

XUE, J.; FATT, M. S. H. Buckle propagation in pipelines with non-uniform thickness. **Ocean engineering**, v. 28, n. 10, p. 1383-1392, 2001.

XU, D. **Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) Mechanisms and Mitigation**. 2013. 141 p. [Ph. D. Thesis] - Ohio University, Ohio, 2013.

ZHOU, J. et al. How sulphate-reducing microorganisms cope with stress: lessons from systems biology. **Nature Reviews Microbiology**. v. 9, p. 452-466, 2011.

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.

WEBER, K. A.; ACHENBACH, L. A.; COATES, J. D. Microorganism's pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. **Nature Review Microbiology**. v. 4, n. 10, p. 752-764, 2006.

WU, T. et al. Hydrogen permeation of X80 steel with superficial stress in the presence of sulfate-reducing bacteria. **Corrosion Science**, v. 91, p. 86-94, 2015.

YUAN, S. et al. Surface chemistry and corrosion behaviour of 304 stainless steel in simulated seawater containing inorganic sulphide and sulphate-reducing bacteria. **Corrosion Science**, v. 74, p. 353-366, 2013.

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA E DO *BIOFOULING* ACUMULADO SOBRE OS EQUIPAMENTOS EM CONTATO COM A ÁGUA DO CONDUTO FORÇADO DA UHE DE PEDRA DO CAVALO, BA

3.1 Introdução

A corrosão microbiologicamente influenciada em sistemas industriais ocorre principalmente quando a superfície do metal está imersa em água. A elucidação dos mecanismos de biocorrosão atuantes devem considerar a investigação de quatro aspectos básicos: 1) presença de gases (oxigênio, hidrogênio, sulfeto de hidrogênio); 2) características físico-químicas e biológicas do líquido; 3) depósitos de *biofouling* (biofilmes + produtos de corrosão); e 4) substrato metálico (equipamento) (COETSER; CLOETE, 2005).

A maioria dos estudos de corrosão microbiologicamente influenciada é realizada em sistemas *side-stream* e/ou *ex-situ*. Em estudos *side-stream* são realizadas derivações que se unem lateralmente ao sistema monitorado, recebendo a partir deste, uma porção d'água industrial. Nesses estudos, as amostragens são realizadas em locais de fácil acesso e também há a utilização da própria água de processo industrial, com algumas modificações na hidrodinâmica do fluido. Os estudos *ex-situ* são realizados com condições controladas (laboratório) onde geralmente os micro-organismos são inoculados em soluções artificiais e apresentam como principal vantagem, a facilidade de acesso ao local de amostragem (VIDELA, 2003).

No entanto, tanto em estudos de corrosão em sistemas *side-stream* quanto *ex-situ* são realizadas tentativas de reprodução dos parâmetros de operação do sistema, que em muitos casos, podem apresentar distorções significativas com relação ao sistema real e produzir resultados não diretamente relacionados com o fenômeno estudado. Portanto, estudos *in-situ* apresentam como principal vantagem o fato de trabalharem com as condições reais de operação do sistema, não sendo inseridas variáveis adicionais na tentativa de simulação das condições em que o fenômeno estudado tenha ocorrido. A comparação dos resultados obtidos em análises *in-situ* com análises em sistemas *ex-situ* e *side-stream* podem fornecer a confirmação da eficiência desses últimos dois sistemas, na reprodução do ambiente corrosivo (MACUL, 2013; VIDELA, 1996, 2003).

Poucos estudos levantaram dados pertinentes à corrosão microbiologicamente influenciada em sistemas de água de processo industrial diretamente *in-situ* devido às dificuldades na elaboração de cronogramas de coleta de amostras. Nesses casos, a frequência de amostragem depende das condições de operação. Por trabalhar com condições reais de

operação, os dados levantados nesse tipo de investigação podem ser importantes para os programas de controle de *biofouling* e da biocorrosão, complementando estudos de outras naturezas, como *ex-situ* ou *side-stream* (DELLEUR, 2006).

A formação de *biofouling* e a corrosão microbiologicamente influenciada são fenômenos complexos onde estão envolvidos processos bióticos e abióticos. O meio abiótico se refere principalmente aspectos metalúrgicos dos equipamentos, natureza do *biofouling* e as propriedades físico-químicas e biológicas do líquido (CLOETE; COETSER, 2005; LITTLE; RAY; LEE, 2011).

O entendimento da natureza do processo biocorrosivo depende, em muitos casos, da caracterização da água de processo industrial, pois a sua composição pode induzir e/ou acelerar a corrosão nos equipamentos metálicos. Os processos de corrosão podem ser influenciados pelas interações das propriedades químicas (pH, presença de íons corrosivos como o cloreto e o sulfato, alcalinidade, oxigênio dissolvido e outros gases, dureza total, condutância específica, potencial de oxirredução, presença de biocidas e outros inibidores naturais de corrosão, etc.) e características físicas (temperatura, sólidos em suspensão, turbidez, vazão, velocidade, etc) de água distribuída (HEALTH CANADA, 2009).

É importante conhecer a natureza do *biofouling* monitorado (depósitos de sedimentação, precipitação ou biofilmes de corrosão). A caracterização química do *biofouling* formado sobre os equipamentos (*in-situ*), nas regiões corroídas e nas áreas adjacentes pode fornecer informações importantes sobre as causas da corrosão. A composição elementar e mineralógica dos produtos de corrosão pode fornecer um *insight* sobre as condições nas quais o processo corrosivo ocorreu. Além disso, o entendimento das vias de conversão mineralógica pode ser uma importante evidência de atividade biótica (VIDELA, 2003).

Dickinson et al. (1997) reportaram a significativa contribuição microbiana na precipitação de óxidos de manganês sobre superfícies metálicas de usinas hidrelétricas, quando comparada à precipitação abiótica. Segundo esses autores, em ambientes naturais, a precipitação biótica do manganês ocorre em uma taxa muito maior que a abiótica (DICKINSON et al., 1997). Óxidos de manganês são responsáveis por inúmeros casos de corrosão microbiologicamente influenciada em superfícies de aço inoxidável de usinas hidrelétricas (LINHARDT, 2015).

O que diferencia a corrosão biótica da abiótica é a presença de micro-organismos. Portanto, identificar a natureza da corrosão e a contribuição bacteriana no processo corrosivo global é a primeira ação na elucidação dos mecanismos de corrosão nos equipamentos industriais (LITTLE; RAY; LEE, 2011).

Estudos do meio biótico relacionados com a formação de *biofouling* e desenvolvimento da biocorrosão incluem a caracterização dos micro-organismos presentes nos substratos. A presença de micro-organismos nos depósitos de corrosão não é suficientemente conclusiva para a elucidação dos mecanismos de corrosão. No entanto, a confirmação da presença de grupos bacterianos específicos como micro-organismos oxidantes de ferro e manganês, redutores de sulfato e ferro, diatomáceas, etc., pode ser uma informação de grande importância no direcionamento da investigação (LITTLE; LEE; RAY, 2011; VIDELA, 1996).

3.2 Objetivos

- Caracterizar o *biofouling* formado sobre os trocadores de calor, conduto forçado e turbinas da UHE de Pedra do Cavalo, BA;
- Descrever os principais tipos de biocorrosão possivelmente atuantes nos equipamentos da UHE de Pedra do Cavalo, BA;
- Determinar os principais parâmetros de qualidade de água do conduto forçado que estão relacionados com a corrosão nos equipamentos da UHE de Pedra do Cavalo, BA;
- Propor mecanismos de controle para os tipos específicos de corrosão e *biofouling* formado sobre os equipamentos da UHE de Pedra do Cavalo, BA;
- Avaliar a contribuição biótica na corrosão dos equipamentos em contato com a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA.

3.3 Hipótese

A corrosão em alguns equipamentos em contato com a água proveniente do conduto forçado da usina hidrelétrica de Pedra do Cavalo, BA, é microbiologicamente agravada devido à presença principalmente de grupos bacterianos específicos (como sulfato redutoras e oxidantes do ferro e manganês) e presença de íons como cloreto e sulfato.

Essa hipótese foi levantada a partir das seguintes evidências/premissas:

- 1) Presença de densa camada de *biofouling* depositado sobre os equipamentos corroídos;
- 2) Presença de corrosão localizada por pites nas placas dos trocadores de calor, hélices das turbinas, distribuidores e pré-distribuidores das turbinas;
- 3) Formação de tubérculos de corrosão nas palhetas do pré-distribuidor e na entrada do radiador;
- 4) Cheiro de sulfeto de hidrogênio dentro das turbinas durante as interrupções para a manutenção dos equipamentos;
- 5) Concentrações de cloreto e sulfato relativamente elevadas.

3.4 Material e Métodos

3.4.1 Fluxograma dos experimentos

Para a elucidação dos tipos de corrosão atuantes foram levantadas as seguintes questões:

- 1) Qual é a natureza química e biológica do *biofouling* depositado sobre os equipamentos em contato com água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA?
- 2) Quais são os principais parâmetros físico-químicos presentes na água do conduto forçado que foram reportados na literatura como agravantes do processo corrosivo em equipamentos metálicos?
- 3) Qual é a participação microbiana no processo corrosivo?

Para a resolução das questões 1), 2) e 3) foram elaborados experimentos cujas abordagens estão apresentadas nos fluxogramas das Figuras 19, 20 e 21, respectivamente, a seguir:

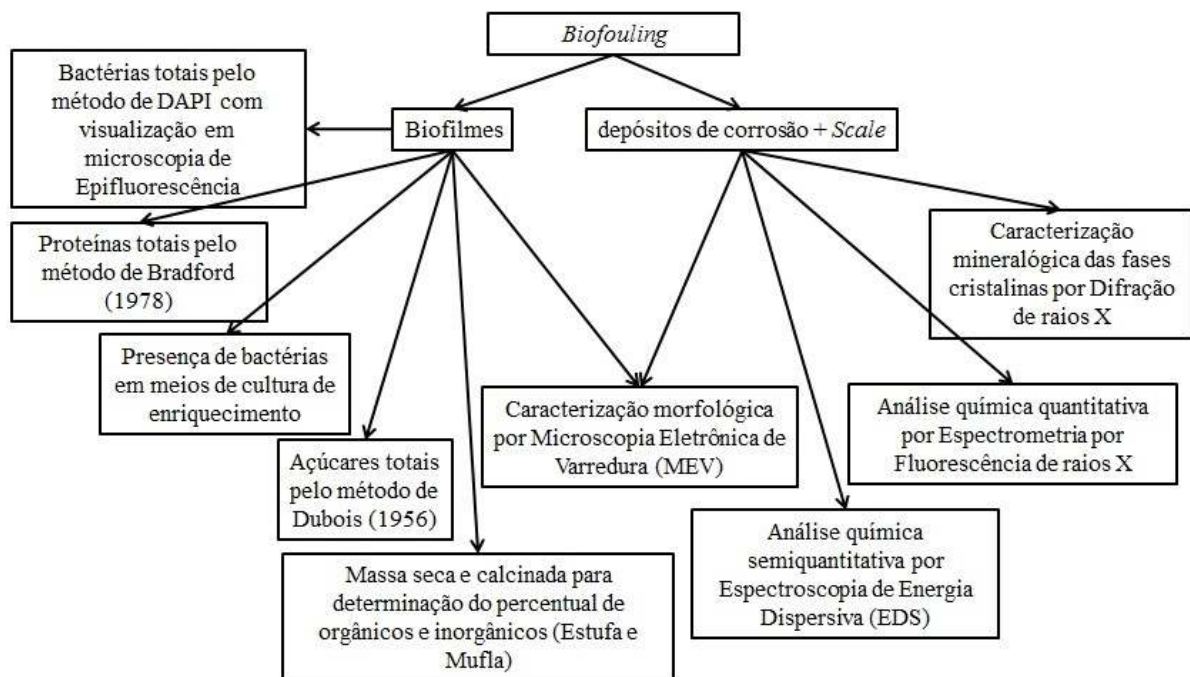


Figura 19 – Fluxograma das análises realizadas para a caracterização do *biofouling* depositado sobre os equipamentos em contato com a água proveniente do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA.

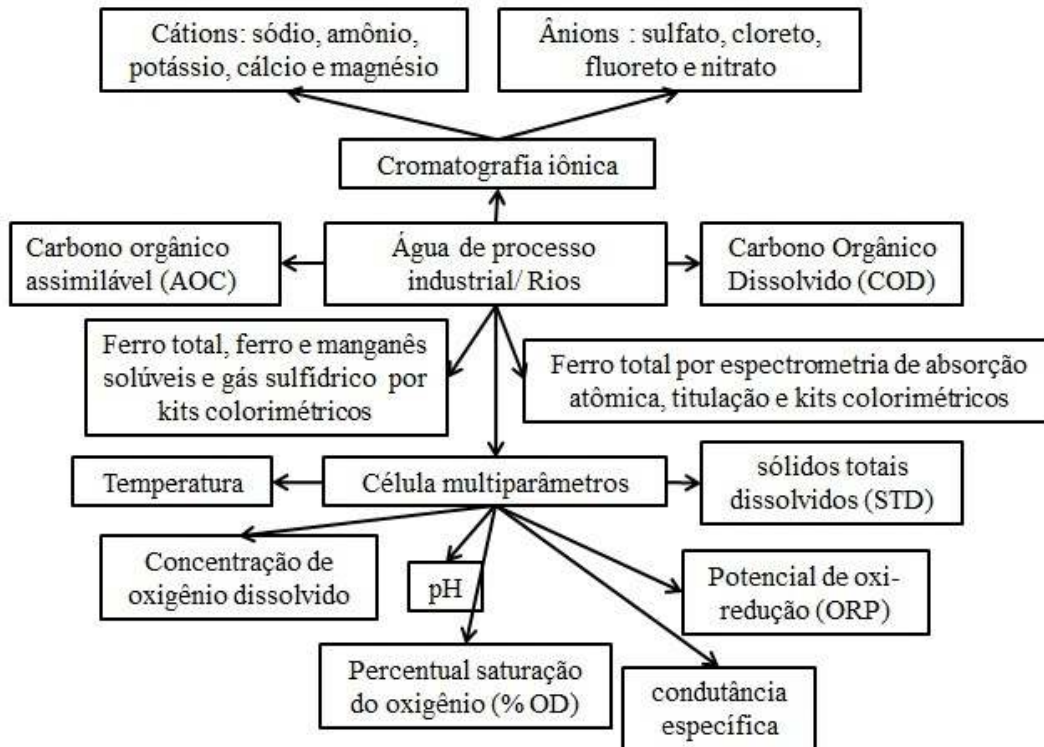


Figura 20 – Fluxograma das análises de qualidade de água com enfoque em parâmetros corrosivos.

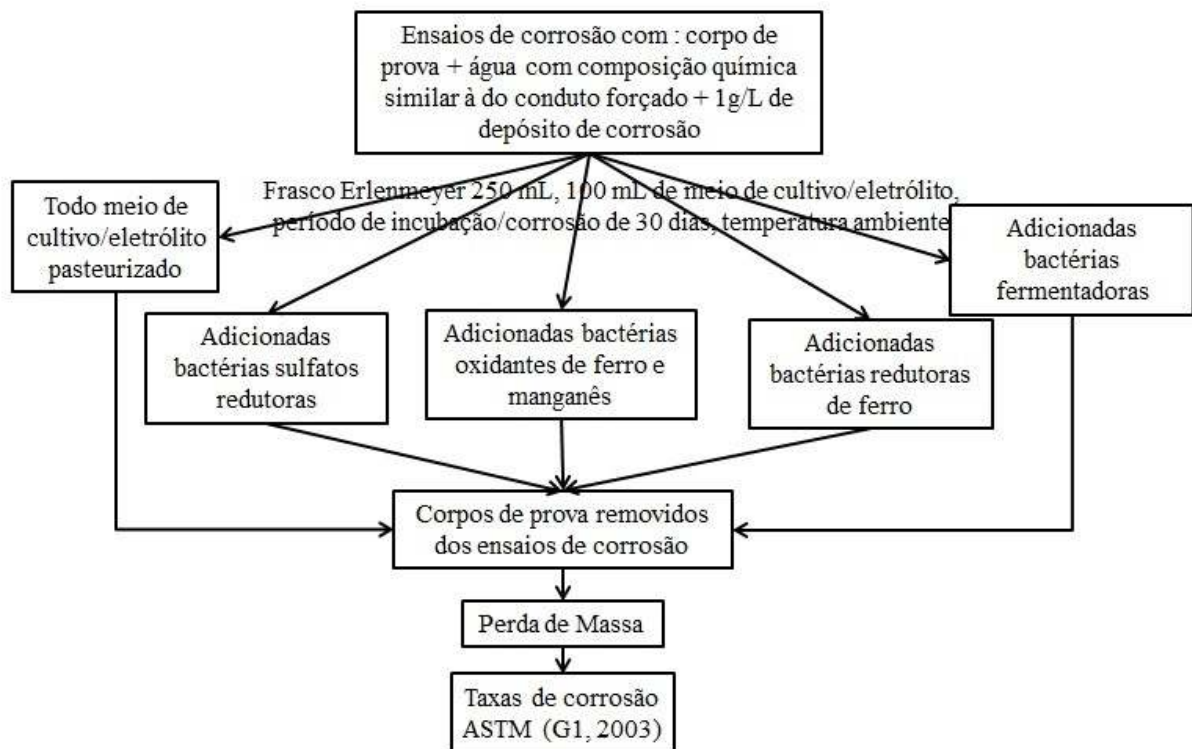


Figura 21 – Fluxograma das análises realizadas para a verificação da influência bacteriana na corrosão dos equipamentos em contato com a água proveniente do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA.

3.4.2 Descrição dos Experimentos

3.4.2.1 Caracterização do biofouling depositado sobre os equipamentos em contato com água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA

Nessa etapa foram raspados depósitos de corrosão (método de amostragem apresentado na seção 3.4.3.1), biofilmes e/ou *biofouling* diretamente dos equipamentos durante a parada de uma das turbinas da UHE de Pedra do Cavalo, BA. As amostragens foram realizadas entre os dias 13 e 16 de abril de 2010. As amostras coletadas foram nomeadas conforme codificação apresentada na Tabela 4. Nessa etapa foram realizadas as análises apresentadas no fluxograma da Figura 18.

Tabela 4 – Depósitos de corrosão, biofilmes e *biofouling* coletado sobre os equipamentos em contato com a água de processo industrial nos ensaios de corrosão na UHE de Pedra do Cavalo, BA

| Código | Coloração | Local de coleta | Aspectos Morfológicos |
|---------------|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| #1 | Preto | Galeria subterrânea na barragem | Consistência gelatinosa |
| #2 | Marrom | Galeria subterrânea na barragem | Consistência gelatinosa |
| #3 | Branco | Galeria subterrânea na barragem | Consistência densa |
| #4 | Marrom-castanho | Porção inferior da caixa espiral (chão) | Consistência densa/brilhante |
| #5 | Marrom-castanho | Porção superior da caixa espiral (teto) | Tubérculo de corrosão |
| #6 | Marrom-castanho | Porção superior da caixa espiral (teto) | Consistência densa/brilhante |
| #7 | Cinza escuro | Aba externa da palheta diretriz do distribuidor | Consistência densa |
| #8 | Cinza escuro | Aba interna da palheta diretriz do distribuidor | Consistência densa |
| #9 | Cinza escuro | Hélice da turbina | Consistência densa |
| #10 | Marrom-castanho | Região anódica na aba interna do pré-distribuidor | Consistência densa |
| #11 | Marrom-castanho | Região anódica aba externa do pré-distribuidor | Consistência densa |
| #12 | Marrom-castanho | Aba interna do pré-distribuidor | Tubérculo de corrosão |
| #13 | Marrom-castanho | Aba externa do pré-distribuidor | Tubérculo de corrosão |
| #14 | Marrom escuro | Tubulação alimentação do trocador de calor (radiador) água-óleo | Consistência densa |
| #15 | Marrom escuro | Tubulação saída do trocador de calor (radiador) água-óleo | Consistência densa |
| #16 | Marrom escuro | Na placa do trocador de calor água-óleo, em região próxima à tubulação de alimentação. | Consistência densa |
| #17 | Marrom escuro | Na placa do trocador de calor água-óleo, no meio da placa. | Consistência densa |
| #18 | Marrom escuro | Na placa do trocador de calor água-óleo, em região próxima à tubulação de saída. | Consistência densa |

3.4.2.2 Estimativa da contribuição de grupos bacterianos isolados da UHE de Pedra do Cavalo, BA, na corrosão global dos equipamentos

3.4.2.2.1 Unidades experimentais dos testes de corrosão

Como unidades experimentais dos ensaios de corrosão foram utilizados frascos Erlenmeyer com capacidade de 250 mL, dentro dos quais foram adicionados 150 mL de meio de cultivo definido (descrito na seção 3.4.2.2.2), cuja composição química buscava simular as concentrações dos principais parâmetros corrosivos presentes na água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA. Os corpos de prova foram fixados totalmente submersos no meio de cultivo (dentro dos frascos Erlenmeyer) por meio de fios de nylon (Figura 22). Os cultivos foram realizados em ambiente protegido de luminosidade à temperatura ambiente, durante 30 dias.

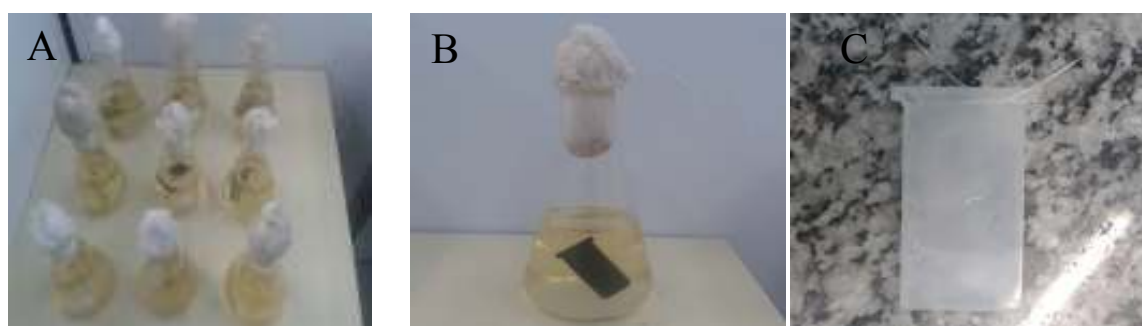


Figura 22 – Ensaios de corrosão dos corpos de prova em meios de cultivo simulando a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA. A) Frascos de cultivo com os corpos de prova e bactérias inoculadas; B) Detalhe do frasco Erlenmeyer com o corpo de prova de aço carbono SAC 350; C) Detalhe de um corpo de prova de polipropileno com fio de nylon amarrado.

3.4.2.2.2 Preparo do meio de cultivo simulando a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA

Os ensaios de corrosão foram realizados mantendo submerso os corpos de prova em meios de cultivo que simulavam a composição da água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA (Tabela 5). Para o preparo do meio de cultivo sintético (similar à água do conduto forçado) foram utilizados os reagentes apresentados na Tabela 6.

Tabela 5 – Parâmetros potencialmente agravantes do processo corrosivo e quantificados na água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA

| Parâmetro | Valores quantificados |
|---------------------------|-------------------------------|
| Cloreto | 2,99 x10 ⁻⁰³ mol/L |
| Sulfato | 8,28 x10 ⁻⁰⁵ mol/L |
| Sódio | 1,32 x10 ⁻⁰³ mol/L |
| Cálcio | 2,83 x10 ⁻⁰⁴ mol/L |
| Magnésio | 4,12 x10 ⁻⁰⁴ mol/L |
| Potássio | 4,42 x10 ⁻⁰⁵ mol/L |
| Ferro solúvel | 5,35 x10 ⁻⁰³ mol/L |
| Ferro total | 1,78 x10 ⁻⁰⁵ mol/L |
| Manganês | 1,82 x10 ⁻⁰⁴ mol/L |
| AOC | 10 ⁶ UFC/mL |
| O ₂ dissolvido | 1,78 x10 ⁻⁰⁴ mol/L |
| pH | 6,30 UNT |
| Temperatura | 25,39 °C |
| ORP | 191,00 mV |
| SPC | 0,32 mS/cm |
| Turbidez | 0,64 UNT |

Valores apresentados nessa tabela correspondem às medias aritméticas de três amostragens de água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, e determinações realizadas entre os períodos de outubro de 2011 e maio de 2012.

Onde: AOC, carbono orgânico assimilável; UFC, Unidades Formadoras de Colônias; pH, potencial hidrogeniônico; ORP, potencial de oxirredução; SPC, condutância específica; UNT, Unidade Nefelométrica de Turbidez

Tabela 6 – Composição do meio de cultivo para produção da água sintética do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA

| Reagente/Parâmetro | Concentração/Valores |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Sulfato de sódio (NaSO ₄) | 0,08 mol/L |
| Cloreto de Sódio (NaCl) | 1,16 mol/L |
| Cloreto de Cálcio Anidro (CaCl ₂) | 0,28 mol/L |
| Cloreto de Magnésio Hexahidratado (MgCl ₂ 6H ₂ O) | 0,41 mol/L |
| Cloreto de Potássio (KCl) | 0,04 mol/L |
| Cloreto Ferroso (FeCl ₂) | 0,005 mol/L |
| Cloreto Férrico (FeCl ₃) | 0,03 mol/L |
| Cloreto de Manganês Anidro (MnCl ₂) | 0,0002 mol/L |
| AOC | 10 ⁶ UFC/mL* |
| HCl | 6,3** |
| Turbidez | 0,64 UNT*** |

* Foi adicionado AOC concentrado obtido a partir de filtração da água da Raia Olímpica da USP/SP com filtro de discos Arkal® de 70 micras, seguido de autoclavagem, centrifugação a 7500 rpm durante 15 minutos a 4°C e descarte do sobrenadante – foi elevado o AOC das amostras até o valor de 10⁵ UFC/mL; **O pH foi ajustado a 6,3 com HCl; ***Foram elevados os valores de turbidez das amostras por meio da adição de sílica previamente tratada *overnight* com peróxido de hidrogênio 3%.

Onde: AOC, carbono orgânico assimilável; UFC, Unidades Formadoras de Colônias; UNT, Unidade Nefelométrica de Turbidez

Foi adicionado AOC concentrado obtido a partir de filtração da água da Raia Olímpica da USP/SP com filtro de discos Arkal® (Arkal Filtration Systems, Kibbutz Bet Zera, Jordan Valley, Israel) de 70 micras (Figura 23). O material retido no filtro foi autoclavado durante 15 minutos a 121 °C e 1 atm para fragmentação das partículas.

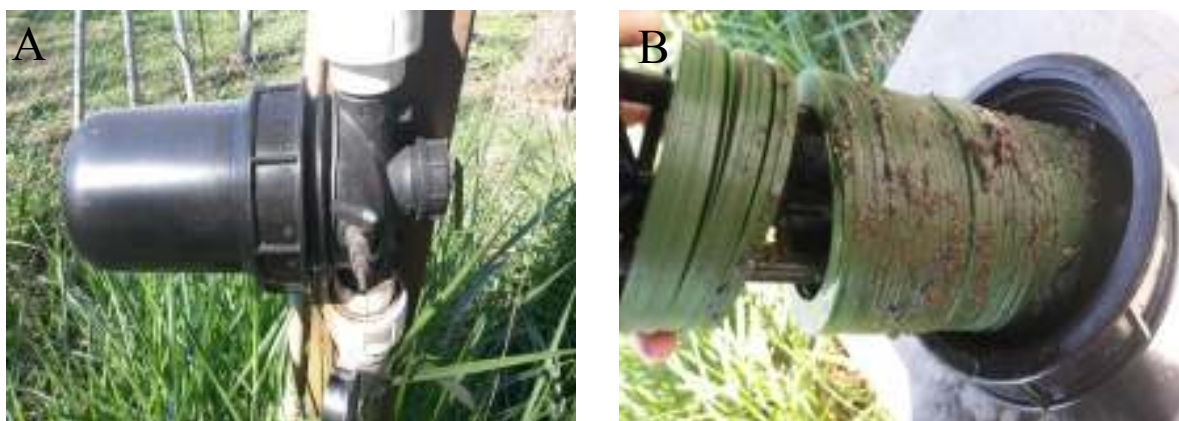


Figura 23 – Material em suspensão retido no filtro Arkal® após filtração da água da raia Olímpica da USP. A) módulo filtrante; B) filtros de disco.

Para verificar se a concentração do meio de cultivo sintético ficou efetivamente similar à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, foram quantificados os parâmetros de interesse antes da inserção (após preparo e autoclavagem do meio) e após o período de exposição dos corpos de prova ao meio (30 dias).

3.4.2.2.3 Isolamento, manutenção e inóculo para os ensaios de corrosão

Foram isolados quatro grupos bacterianos amplamente reportados na literatura como relacionados com o processo corrosivo em ligas metálicas (bactérias redutoras de sulfato e ferro e oxidantes de ferro e manganês) a partir de depósitos de corrosão presentes nas superfícies internas de tubulações, nas turbinas, trocadores de calor, distribuidor, pré-distribuidor, conduto forçado e hélices das turbinas da UHE de Pedra do Cavalo, BA.

Os meios de cultura para o isolamento dos respectivos grupos bacterianos estão apresentados na Tabela 7. A cultura estoque foi obtida a partir da introdução dos depósitos de corrosão no interior dos frascos de penicilina de 50 mL, devidamente lacrados com os respectivos meios de cultivo, por meio de uma agulha com seringa estéril. A cultura estoque foi mantida à temperatura ambiente e foram realizados repiques trimestrais.

O pré-inóculo foi obtido a partir da introdução de 500 μ L da cultura de estoque em frascos de penicilina de 50 mL (com 45 mL dos respectivos meios de cultivo de interesse – Figura 24) durante 30 dias.

Após esse período, os inóculos foram transferidos para frascos Erlenmeyer de 250 mL para posterior imersão dos corpos de prova, conforme descrito na seção 3.4.2.2.5.



Figura 24 – Meio de cultivo para isolamento de grupos bacterianos a partir do *biofouling* formado sobre os equipamentos da UHE de Pedra do Cavalo. A) bactérias redutoras de sulfato (APHA, 1999); B) bactérias redutoras de ferro (GOULD et al., 2003); C) bactérias oxidantes de ferro (ZAKHAROVA; PARFENOVA, 2007); D) bactérias oxidantes de manganês (ZAKHAROVA; PARFENOVA, 2007).

Tabela 7 – Meios de cultivo utilizados para cada grupo bacteriano isolado da UHE de Pedra do Cavalo, BA

| Grupo bacteriano | Composição do meio |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Redutoras de sulfato (APHA, 1999) | Extrato de carne, 1gL ⁻¹ ; peptona, 2gL ⁻¹ ; sulfato de magnésio, 2gL ⁻¹ ; sulfato de sódio, 1,5gL ⁻¹ ; fosfato de potássio dibásico anidro, 0,5gL ⁻¹ ; sulfato ferroso amoniacal, 0,4gL ⁻¹ ; cloreto de cálcio bihidratado 0,13gL ⁻¹ ; EDTA, 0,1gL ⁻¹ . |
| Oxidantes de manganês (ZAKHAROVA; PARFENOVA, 2007) | Sulfato de amônio, 0,5gL ⁻¹ ; nitrato de sódio, 0,5gL ⁻¹ ; fosfato de potássio dibásico, 0,5gL ⁻¹ ; sulfato de magnésio, 0,5gL ⁻¹ ; ácido cítrico, 10gL ⁻¹ ; sacarose, 2gL ⁻¹ ; triptona, 1gL ⁻¹ ; sulfato de manganês, 4,7gL ⁻¹ . |
| Oxidantes de ferro (ZAKHAROVA; PARFENOVA, 2007) | Sulfato de amônio, 0,5gL ⁻¹ ; nitrato de sódio, 0,5gL ⁻¹ ; fosfato de potássio dibásico, 0,5gL ⁻¹ ; sulfato de magnésio, 0,5gL ⁻¹ ; ácido cítrico, 10gL ⁻¹ ; sacarose, 2gL ⁻¹ ; triptona, 1gL ⁻¹ ; sulfato de ferro, 5,9gL ⁻¹ . |
| Redutoras de ferro (GOULD et al., 2003) | Bicarbonato de sódio, 2,5gL ⁻¹ ; cloreto de amônio, 1,5gL ⁻¹ ; fosfato de sódio, 0,6gL ⁻¹ ; cloreto de cálcio, 0,1gL ⁻¹ ; cloreto de potássio, 0,1gL ⁻¹ ; cloreto de magnésio, 0,1gL ⁻¹ ; cloreto de manganês, 0,005gL ⁻¹ ; molibdato de sódio, 0,001gL ⁻¹ ; EDTA fêrrico, 1,84gL ⁻¹ ; peptona, 1,5gL ⁻¹ . |

3.4.2.2.4 Corpos de prova

Nos ensaios de corrosão foram utilizados corpos de provas de três materiais distintos: aço carbono SAC350, aço inoxidável martensítico F6NM - X3CrNiMo13-4 e Polipropileno (material inerte à corrosão) (Figura 25).



Figura 25 – Corpos de prova utilizados nos ensaios de corrosão. A) aço carbono SAC350, B) aço inoxidável martensítico F6NM - X3CrNiMo13-4; e C) Polipropileno.

Segundo o fabricante, o corpo de prova SAC 350 é composto de carbono máximo, 0,12%; manganês máximo, 1,40%; silício, entre 0,50 e 1,50%; fósforo, entre 0,010 e 0,060%; enxofre máximo, 0,030%; cobre, entre 0,05 e 0,40%; cromo máximo, 0,60%; níquel, ≤ 0,40%; titânio, ≤ 0,150%; nióbio, ≤ 0,050%.

Segundo o fabricante, o corpo de prova F6NM - X3CrNiMo13-4 é composto de carbono máximo, 0,05%; manganês máximo, 1,00%; silício máximo, 0,60%; fósforo máximo, 0,035%; enxofre máximo, 0,015%; cromo máximo, entre 12,00 e 14,00%; níquel, de 3,50 a 4,50%; molibdênio, de 0,4 a 0,7%; nitrogênio, $\geq 0,02\%$.

3.4.2.2.5 Ensaio de corrosão

Os corpos de prova foram imersos em meios de cultivo com as bactérias da corrosão (bactérias redutoras de sulfato, oxidantes de ferro e manganês e redutoras de ferro) (descrito na seção 3.4.2.2.3) durante 10 minutos.

Após o período de imersão, os corpos de prova foram removidos dos meios de cultivo com auxílio de pinça previamente esterilizada e cuidadosamente enxaguados em água Milli-Q também previamente esterilizada para remoção da matéria orgânica residual. Em seguida, os corpos de prova foram amarrados em fios de nylon e fixados submersos nos meios de cultivo (Figura 22 B e C), no interior de frascos Erlenmeyer, conforme descrito na seção 3.4.2.2.1. Os cultivos foram mantidos em ambiente com ausência de luminosidade à temperatura ambiente durante 30 dias. Os meios de cultivo com as bactérias da corrosão apresentaram-se combinados em diferentes tratamentos, conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 – Tratamentos avaliados nos ensaios de corrosão

| Tratamentos | Bactérias da Corrosão | Codificação |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------|
| Apenas bactérias sulfato redutoras | BRS | 1 |
| Apenas bactérias oxidantes de ferro | BOF | 2 |
| Apenas bactérias oxidantes de manganês | BOM | 3 |
| Apenas bactérias redutoras de ferro | BRF | 4 |
| Bactérias sulfato redutoras com oxidantes de ferro | BRS x BOF | 5 |
| Bactérias sulfato redutoras com oxidantes de manganês | BRS x BOM | 6 |
| Bactérias sulfato redutoras com redutoras de ferro | BOF x BOM | 7 |
| Bactérias oxidantes de ferro com oxidantes de manganês | BRS x BRF | 8 |
| Bactérias oxidantes de ferro com redutoras de ferro | BOF x BRF | 9 |
| Bactérias oxidantes de manganês com redutoras de ferro | BOM x BRF | 10 |
| Bactérias sulfato redutoras, oxidantes de ferro e manganês | BRS x BOF x BOM | 11 |
| Bactérias redutoras de sulfato e ferro e oxidantes de ferro | BRS x BOF x BRF | 12 |
| Bactérias redutoras de sulfato e ferro e oxidantes de manganês | BOF x BOM x BRF | 13 |
| Bact. redutoras de sulfato e ferro e oxidantes de manganês e ferro | BRS x BOF x BOM x BRF | 14 |
| Bact. redutoras de sulfato e ferro, oxidantes de manganês e ferro e fermentadoras | BRS x BOF x BOM x BRF x BF | 15 |

Onde: BRS – bactérias redutoras de sulfato; BOF – bactérias oxidantes de ferro; BOM – bactérias oxidantes de manganês; BRF – bactérias redutoras de ferro; e BF – bactérias fermentadoras.

Obs.: as bactérias fermentadoras foram isoladas casualmente em meio para micro-organismos oxidantes de ferro.

Foram estudadas a influência de cada tratamento na formação de biofilmes de corrosão e na corrosão propriamente dita de corpos de prova de aço carbono SAC 350, aço inoxidável X3CrNiMo 13-4 e polipropileno (material inerte à corrosão) (Seção 3.4.2.2.4).

Os ensaios e corrosão foram realizados em triplicatas com controle, ou seja, por meio da imersão dos corpos de prova em meio com as bactérias da corrosão metabolicamente inativas por meio de pasteurização (60 °C durante 30 minutos). Foi verificada a eficiência da pasteurização na inativação das bactérias por meio da inoculação dos cultivos em meio sólido (ágar) com a composição descrita na Tabela 7.

Após o período dos ensaios de corrosão (30 dias), os corpos de prova foram removidos e seguiram para a quantificação de perda de massa e taxas de corrosão, conforme método descrito na norma ASTM (ASTM G1, 2003).

3.4.2.2.6 Tratamento dos resultados

As taxas de corrosão bem como a quantidade de depósitos acumulados sobre os corpos de prova nos diferentes tratamentos foram comparadas por meio de ANOVA e teste t de Student, com auxílio do programa BIOESTAT 5.0 e Excel 2010 para Windows.

3.4.2.3 *Qualidade da água na UHE de Pedra do Cavalo, BA*

Foi analisada a qualidade da água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, nas estações chuvosa e de seca. Os ensaios foram realizados em triplicata e os parâmetros avaliados foram: composição iônica, carbono orgânico assimilável (AOC), carbono orgânico dissolvido (COD), ferro total e dissolvido, manganês dissolvido, sulfeto de hidrogênio, temperatura, oxigênio dissolvido, percentual de saturação, pH, condutância específica, potencial de oxirredução e sólidos totais dissolvidos (STD). Os métodos utilizados nessas análises estão apresentados na seção 3.4.2.3. As determinações de qualidade de água realizadas estão apresentadas no fluxograma da Figura 19.

3.4.3 Métodos analíticos

3.4.3.1 Amostragem de depósitos de corrosão, biofilmes ou biofouling depositados sobre equipamentos industriais

Os depósitos de corrosão, biofilmes ou *biofouling* formados sobre as superfícies de equipamentos foram raspados com auxílio de espátula – previamente lavada e enxaguada em etanol 70% (v/v) – e armazenados em tubos para centrifugação de 2, 15 ou 50 mL (dependendo da quantidade de depósitos acumulados), com massas previamente determinadas. Foram raspadas áreas superficiais de 5 x 5, 10 x 10 ou 30 x 30 cm (dependendo da quantidade de depósitos acumulados).

3.4.3.2 Caracterização dos depósitos de corrosão, biofilmes ou biofouling

Os frascos para centrifugação com amostras de depósitos de corrosão, biofilmes ou *biofouling* tiveram suas massas determinadas em balança analítica modelo AL104 (Aphox Technica, Brasil) - para determinação da massa total das amostras úmidas dentro dos tubos para centrifugação.

Em seguida, as amostras foram homogeneizadas em agitador de tubos e alíquotas foram transferidas para outro tubo para centrifugação de 15 mL (estéreis e com massa previamente aferida). A massa do conjunto foi determinada e a amostra foi ressuspensa com água ultra pura até atingir o volume final de 2 mL de amostra. Essas alíquotas foram utilizadas para a determinação de proteínas (~0,5 mL), açúcares (~0,5 mL) e bactérias totais (~1 mL), conforme apresentado da seção 3.4.2.2.1 a 3.4.2.2.8.

As amostras remanescentes após a retirada das alíquotas foram utilizadas para a determinação da massa seca e percentual orgânico/inorgânico, conforme seção 3.4.2.2.9. Um esquema das atividades executadas nessa etapa está apresentado na Figura 26.

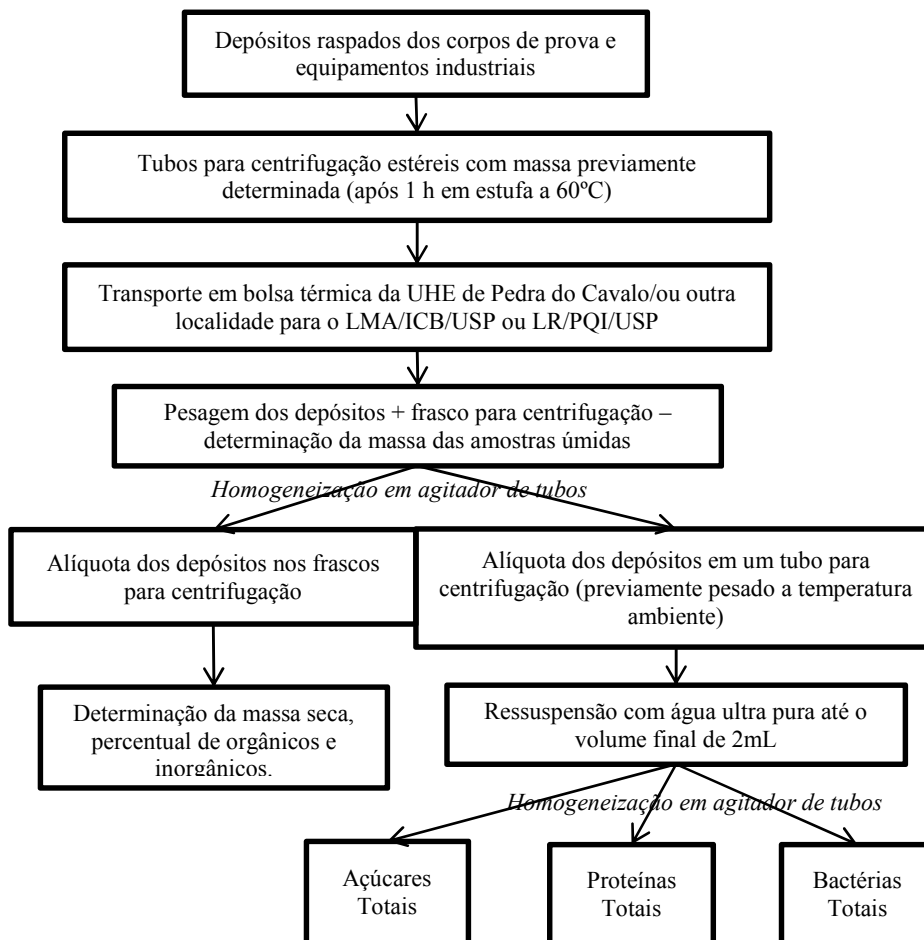


Figura 26 – Fluxograma das determinações realizadas para a caracterização dos depósitos de corrosão, biofilmes e *biofouling* amostrados nas diferentes etapas do presente estudo. Onde: LMA, Laboratório de Microbiologia Ambiental; LR, Laboratório de Rotinas; PQI, Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica.

3.4.3.2.1 Desagregação das células dos biofilmes para a quantificação das bactérias totais

Aliquotas de 1 mL das amostras foram transferidas dos tubos para centrifugação (após prévia homogeneização em agitador de tubos) para um liquidificador (Black & Decker IB900 - São Paulo, Brasil) contendo 29 mL de água destilada.

Foram realizados três ciclos de desagregação com duração de 30 segundos cada, na potência mínima. Após desagregação, 2 mL das amostras foram transferidos para tubos para centrifugação de 2 mL estéreis e armazenadas (o período máximo de armazenamento foi de 2 dias) para posterior determinação de bactérias totais.

3.4.3.2.2 Limpeza das lâminas com teflon para contagem de bactérias totais

As lâminas de contagem de bactérias totais foram imersas em uma solução de etanol/KOH (10:1 (v/m)) durante quarenta minutos, seguido de secagem à temperatura ambiente no interior de um frasco béquer tampado com filme de plástico.

Após a secagem, as lâminas foram imersas em uma solução morna de gelatina/KCr(SO₄)₂, preparada por meio da dissolução de 50 mg de gelatina e 5 mg de KCr(SO₄)₂ em 50mL de água fervente. Após essa imersão, as lâminas foram dispostas inclinadas no interior de um béquer tampado para secagem à temperatura ambiente seguido de armazenamento em geladeira a 4 °C.

3.4.3.2.3 Preparo do corante DAPI

A solução estoque do corante de DAPI foi obtida pela dissolução de 2 mg de 4',6'-diamidino-2-phenylindole em 2 mL de água ultra pura. Para as análises, foi diluída 0,2 mL da solução estoque em 2 mL de água ultra pura (concentração de 0,1 mg/mL).

3.4.3.2.4 Quantificação de bactérias totais

Para a contagem de células totais, 10 µL de cada amostra, ou suas respectivas *diluições foram* pipetadas nas regiões sem teflon da lâmina e incubadas durante 35 minutos em estufa a 47 °C para a fixação. Em seguida, 8 µL de água destilada e 2 µL da solução DAPI (0,1 mg/mL) foram adicionadas sobre as amostras fixadas (em ambiente com pouca luminosidade), seguido de repouso durante 8 minutos em ambiente escuro, imersão em água destilada e novamente repouso em ambiente escuro até a secagem da lâmina.

Após a secagem, foi realizada a contagem em microscópio de fluorescência modelo Zeiss Axiovert S-100 (Carl Zeiss Microscopy, New York, USA) com contagem de 15 regiões distintas para cada amostra. Os resultados obtidos foram multiplicados pelo fator de diluição e foram expressos em número de bactérias/cm² de corpo de prova.

3.4.3.2.5 Preparo dos tubos de ensaio para análises de açúcares e proteínas totais

Para as análises de açúcares e proteínas totais nos depósitos foram utilizados tubos de ensaio de borossilicato com rosca de 20 mL, previamente autoclavados a 121 °C e 1 atm durante 15 minutos. Em seguida, os frascos foram calcinados em forno mufla microprocessado Q318M (Quimis, Rio de Janeiro, Brasil) a 550 °C durante 6 horas para oxidação dos resíduos de matéria orgânica. As tampas dos tubos de ensaio foram tratadas *overnight* com solução de peróxido de hidrogênio 3% para oxidação de eventuais resíduos de matéria orgânica. Em seguida, as tampas foram enxaguadas com água ultra pura, secadas em estufa à 47 °C e devolvidas aos respectivos tubos (FREITAS, 2012).

3.4.3.2.6 Lise celular para a determinação das proteínas totais

Em tubos para centrifugação de 2 mL (Sarstedt, Alemanha) contendo 0,5 mL de solução salina fisiológica (NaCl 0,9% m/v) e 0,5 mL das amostras (obtidas conforme descrito na seção 3.5.2.) foram colocadas 0,2 g de microesferas de vidro tipo A1+ (Potters, Rio de Janeiro, Brasil), onde foi realizado rompimento celular com auxílio de homogeneizador do tipo BeadBeater marca SavantBio 101 Fastprep FP120 (Savant Instruments, Telangana, Índia).

Os tubos foram agitados a potência 4 (mínima) durante 30 segundos, 1 minuto, 1 minuto e 30 segundos, e 2 minutos. Após o processo de agitação, a fase líquida resultante foi transferida para outro tubo para centrifugação em microcentrifuga MiniSpin (EppendorfAG, Hamburg, Alemanha), durante 30 segundos a 1.100 rpm. O sobrenadante foi posteriormente transferido para um novo tubo para centrifugação e seguiu para a determinação de proteínas totais (KALYUZHNYAYA et al., 2006).

3.4.3.2.7 Determinação das proteínas totais

As proteínas totais foram determinadas pelo método colorimétrico descrito por Bradford (1976). Para isso, 100 µL das amostras diluídas foram transferidas para tubos de ensaio de 20 mL onde foram adicionados 5 mL de reagente de Bradford [10 mg de Coomassie Brilliant Blue – G250, 5 mL de etanol 95% (v/v), 10 mL de ácido ortofosfórico (H₃PO₄) 85% (v/v)] o volume total completado para 100 mL com água destilada. As amostras foram fortificadas com quantidades conhecidas de Albumina do Soro Bovino (BSA) (10, 20, 40, 60, 80 e 100 µL) para verificação da linearidade da curva de calibração na matriz das amostras (COSTA, 2012).

Alíquotas de 10, 20, 40, 60, 80, e 100 μL de solução padrão de BSA 1 mg/ml foram completadas até 100 μl com água ultra pura e essas soluções foram utilizadas como padrão para a elaboração da curva de calibração. Todas as leituras foram realizadas em espectrofotômetro POP BIO Optizen (Mecasys Co. Ltd., Daejeon, Korea), em triplicata.

As leituras foram realizadas em espectrofotômetro no $\lambda = 595 \text{ nm}$. Os resultados obtidos foram multiplicados pelo fator de diluição e foram expressos em mg/cm^2 de corpo de prova.

3.4.3.2.8 Determinação dos açúcares totais

Os açúcares totais foram determinados pelo método do fenol sulfúrico, descrito por Dubois, Gilles e Hamilton (1956). Para isso, 2 mL das amostras diluídas foram transferidas para tubos de ensaio de 20 mL onde foram adicionadas as fortificações de glicose, 1mL de solução 4% de fenol (v/v) ultrapuro e 5 ml de ácido sulfúrico (95% de pureza).

As amostras foram fortificadas com quantidades conhecidas de glicose (3,4; 6,8; 13,6; 20,4 e 24 μl) para verificação da linearidade da curva de calibração na matriz das amostras. Em seguida, as amostras foram mantidas em repouso durante 10 minutos em temperatura ambiente, seguido de homogeneização e banho-maria a 25 °C por 20 minutos.

Alíquotas de 3,4; 6,8; 13,6; 20,4 e 24 μl de solução padrão de glicose 2,94 mg/ml foram completadas até 100 μl com água ultra pura e essas soluções foram utilizadas como padrão para a elaboração da curva de calibração. Todas as leituras foram realizadas em espectrofotômetro POP BIO Optizen no $\lambda = 490 \text{ nm}$, em triplicata. Os resultados obtidos foram multiplicados pelo fator de diluição e foram expressos em mg/cm^2 de corpo de prova.

3.4.3.2.9 Determinação do percentual orgânico/inorgânico nas amostras

As amostras de depósitos remanescentes nos tubos para centrifugação – após a remoção das alíquotas (conforme descrito na seção 3.4.3.2.) – foram mantidas em estufa de secagem e esterilização MA033/1 (Marconi, Piracicaba, Brasil) a 103 °C seguida de pesagem em balança analítica modelo AL104 (Aphox Technica, Brasil) até atingir peso constante, para a determinação da massa seca.

Em seguida, as amostras foram transferidas para pedaços de papel alumínio – cuja massa foi previamente determinada após 1 hora na mufla – e foi determinado percentual de inorgânicos após calcinação em mufla a 550 °C, seguido de pesagem em balança analítica até

atingir peso constante (APHA, 1999). Os resultados obtidos foram corrigidos segundo a massa das alíquotas que foram retiradas para a determinação de bactérias, proteínas e açúcares totais.

3.4.3.2.10 Ensaios com meios de cultura seletivos

3.4.3.2.10.1 Determinação da presença de bactérias sulfato redutoras

A presença de bactérias redutoras de sulfato nas amostras de depósitos foi verificada conforme metodologia descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1999).

O meio utilizado continha 1,0 g/L de extrato de carne, 2,0 g/L de peptona, 2 g/L de sulfato de magnésio, 1,5 g/L de sulfato de sódio, 0,5 g/L de fosfato de potássio dibásico anidro, 0,4 g/L de sulfato ferroso amoniacal, 0,13 g/L de cloreto de cálcio bihidratado, 0,1 g/L de EDTA e 7 mL de lactato de sódio 50%. A solução foi autoclavada, com exceção do EDTA e do sulfato ferroso amoniacal, que foram adicionados posteriormente após passagem por membrana filtrante 0,2 µm. A atmosfera do inóculo foi trocada por nitrogênio. O escurecimento do meio confirmou a presença de organismos sulfato-redutores. Todos os ensaios foram realizados com duplicada e com controle.

3.4.3.2.10.2 Determinação da presença de bactérias redutoras de ferro

Para verificar a presença de bactérias redutoras de ferro foi utilizado o meio de cultura proposto por de Gould et al. (2003), para detecção de bactérias redutoras de ferro.

Esse meio utilizado continha 2,5 g/L de bicarbonato de sódio, 1,5 g/L de cloreto de amônio, 0,6 g/L de fosfato de sódio, 0,1 g/L de cloreto de cálcio, 0,1 g/L de cloreto de potássio, 0,1 g/L de cloreto de magnésio, 0,005 g/L de cloreto de manganês, 0,001 g/L de molibdato de sódio, 1,84 g/L de EDTA férrico, 1,5 g/L de peptona. Para tornar o meio anaeróbio, esta solução foi aquecida a 100 °C por 20 minutos (foi adicionada água ultra pura para compensar a perda por evaporação) sob purgamento contínuo de gás nitrogênio durante todo o processo para a redução da concentração do oxigênio dissolvido na solução.

O oxigênio residual foi removido por meio da adição do agente redutor sulfito de sódio 0,1% (m/v). Após adição do agente redutor e ainda aquecido, o meio foi transferido para frascos de penicilina de 50 mL.

Os frascos foram lacrados com septo de butila e lacres de alumínio. Foi inoculado com auxílio de seringa e agulha cerca de 1 mL de amostra em cada frasco e verificada a mudança de coloração de amarelado para esverdeado cerca de 15 dias após a inoculação, típica de amostras com resultado positivo para a presença das bactérias redutoras de ferro. Todos os ensaios foram realizados com duplicada e com controle.

3.4.3.2.10.3 Determinação da presença de bactérias oxidantes de ferro e manganês

Para determinação da presença de organismos oxidantes de ferro e manganês foi utilizado o meio de cultivo desenvolvido por Zakharova e Parfenova (2007). O meio utilizado continha 0,5 g/L de sulfato de amônio, 0,5 g/L de nitrato de sódio, 0,5 g/L de fosfato de potássio bibásico, 0,5 g/L de sulfato de magnésio, 10 g/L de ácido cítrico, 2 g/L de sacarose e 1 g/L de triptona, com pH 6,8.

Para a determinação da presença de bactérias oxidantes de ferro foi adicionado 5,9 g/L de sulfato de ferro. Para a determinação da presença de bactérias oxidantes de manganês foi adicionado 4,7 g/L de sulfato de manganês pentahidratado. O meio apresenta mudança do tom esverdeado para ferrugem na presença de organismos oxidantes de ferro e de bege para marrom na presença de organismos oxidantes de manganês. Todos os ensaios foram realizados com duplicada e com controle.

3.4.3.2.11 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)

Essas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT, da Escola Politécnica da USP/SP. Os depósitos de corrosão foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) por meio do equipamento Quanta 600 FEG (FEI, Califórnia, USA) no Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT – da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. As amostras foram desidratadas em temperatura ambiente, fixadas em um *holder* sobre uma fita colante de dupla face e, em seguida, cobertas com ouro em pó para a melhor condução eletrônica.

Em algumas amostras com difícil distinção de depósitos biológicos e inorgânicos foi empregado o método de detecção de elétrons *Backscattering*, para obtenção de maior contraste entre áreas de diferentes composições químicas (peso molecular).

Foi realizada análise química elementar semi-quantitativa com o sistema de microanálise EDS Quantax (Bruker, Massachussets, EUA) acoplado ao MEV, em algumas regiões da amostra.

3.4.3.2.12 Microscopia de Epifluorescência

Essas análises foram realizadas no Laboratório de Microbiologia Ambiental (LMA/ICB/USP) com auxílio do Microscópio Invertido de Epifluorescência Zeiss Axiovert S-100 equipado com uma objetiva 40 x/1.20 W Corr M27.

3.4.3.2.13 Fluorescência de raios X

Essa análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT, da Escola Politécnica da USP/SP. Os ensaios de fluorescência de raios X foram realizados em espectrômetro de fluorescência Axios Advanced (PANalytical, Almelo, Netherlands), equipado com tubo de 4 Kw. Foi realizada análise química semi-quantitativa nos padrões *Standardless Method* e o espectro gerado a partir da amostra foi avaliado pelo software *Pro trace*. Para as análises as amostras foram prensadas com prensa automática HTP-40 (HERZOG Maschinenfabrik GmbH & Co. KG, Osnabrück, Germany).

3.4.3.2.14 Difração de raios X

Essa análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT, da Escola Politécnica da USP/SP. A difração de raios X foi realizada por meio do difratômetro X'pert (Philips, Netherlands). As amostras foram preparadas com moinho planetário Pulverizette 5 (Fritsch, Idar-Oberstein, Germany) com recipientes de moagem de Fe-Cr e ágata (capacidade de 80 e 300 ml) e prensa manual PANalytical (PANalytical, Almelo, Netherlands) e hidráulica semi-automática HT-40 (HERZOG Maschinenfabrik GmbH & Co. KG, Osnabrück, Germany).

3.4.3.3 *Qualidade da água de processos industriais*

3.4.3.3.1 Carbono Orgânico Assimilável

O carbono orgânico assimilável foi quantificado por meio de bioensaio, segundo metodologia de Van der Kooij, Visser e Hijnen (1982) modificada, que consistiu em avaliar a capacidade da amostra de água de suportar o crescimento de um organismos-teste (*Pseudomonas aeruginosa*).

3.4.3.3.1.1 Preparo da vidraria

Toda a vidraria (frascos de borossilicato da cultura estoque – *Schott* de 250 mL, frascos de infusão de 20 mL e pipetas) foi previamente autoclavada a 121 °C e 1 atm durante 15 minutos. Em seguida, foi calcinada em mufla a 550 °C durante 6 horas para oxidação dos resíduos de matéria orgânica. As tampas dos frascos foram tratadas *overnight* com solução de peróxido de hidrogênio 3% para oxidação de eventuais resíduos de matéria orgânica. Em seguida, as tampas foram enxaguadas com água ultra pura, secadas em estufa à 47 °C e devolvidas aos respectivos tubos (FREITAS, 2012).

3.4.3.3.1.2 Cultura de Estoque

A cultura de estoque de *Pseudomonas aeruginosa* foi mantida em frasco Schott de 250 mL, contendo 100 mL de água de torneira, previamente autoclavada a 121 °C por 15 minutos em 1 atm. Foram realizados repiques semestrais das culturas de estoque. Antes das realizações dos bioensaios foram quantificadas as concentrações de células na cultura de estoque por meio de plaqueamento em meio de cultura Ágar Triptona de Soja (TSA).

3.4.3.3.1.3 Ensaio de AOC

No instante da coleta, volumes de 20 mL as amostras foram filtradas (em filtros de 0,2 µm) diretamente nos frascos de infusão. Em seguida, essas amostras foram pasteurizadas durante 30 minutos a 60 °C (CROZES; CUSHING, 2000). Após resfriamento, foram adicionados às amostras volumes de cultura de estoque suficientes para que a densidade populacional de *Pseudomonas aeruginosa* fosse aproximadamente 10² UFC/mL.

Logo após inocular a *Pseudomas aeruginosa* nas amostras (tempo zero) e em intervalos regulares de 24 h foram realizados plaqueamentos em meio TSA de 100 µL de amostras de cultivo. O cultivo e os plaqueamentos foram interrompidos depois de constatado que o crescimento populacional da *Pseudomas aeruginosa* havia atingido o máximo na amostra. Esse crescimento máximo foi constatado depois de verificada estabilização na concentração de células, após plaqueamentos sucessivos.

As amostras plaqueadas foram incubadas em estufa a 37 °C durante 24 - 48h. Após crescimento, o número de UFC quantificado nas placas de Petri foi multiplicado pelo seu respectivo fator de diluição e os valores foram plotados em gráfico para obtenção das curvas de crescimento em cada amostra.

3.4.3.3.2 Quantificação de ferro total e solúvel, manganês solúvel e gás sulfídrico por meio de kits colorimétricos

O ferro total e solúvel, manganês solúvel e gás sulfídrico foram medidos em campo, imediatamente após a coleta das amostras com auxílio dos seguintes *kits* colorimétricos: ferro solúvel e ferro total (K-6010 kit, CHEMetrics, Caverton, USA), manganês (K-6502 kit, CHEMetrics, Caverton, USA) e sulfeto (K-9510 kit, CHEMetrics, Calverton, USA), seguindo as instruções do fabricante

3.4.3.3.3 Determinação do percentual de oxigênio dissolvido, percentual de saturação, temperatura, potencial de oxi-redução, condutância específica, sólidos totais dissolvidos e pH

Os parâmetros percentuais de oxigênio dissolvido, percentual de saturação, temperatura, potencial de oxi-redução, condutância específica, sólidos totais dissolvidos e pH foram determinados por meio da célula de fluxo MP20 *MicroPurge*[®] 20D (QED Environmental Systems, Ann Arbor, EUA). Antes das leituras das amostras as sondas foram devidamente calibradas por meio das suas respectivas soluções de calibração, conforme (SCHNEIDER et al., 2010).

3.4.3.3.4 Cromatografia iônica

A quantificação de íons nas amostras de água foi realizada por meio de cromatografia iônica, utilizando o equipamento Cromatógrafo Iônico 761 Compact IC® (Metrohm Ltda, Herisau, Suíça).

Para a quantificação de ânions (sulfato, cloreto, fluoreto e nitrato) o cromatógrafo foi equipado com pré-coluna Metrosep RP Guard (6.1011.020) e com coluna Metrosep Anion Dual 2 (6.1006.100), com temperatura a 25 °C, 19,23 mL de amostra, fluxo do eluente a 0,8 mL/min, com tempo de corrida de 24 minutos e pressão da coluna de aproximadamente 4,5 MPa. A solução eluente foi preparada com a mistura de bicarbonato de sódio e hidrogenocarbonato de sódio nas concentrações 3,2 e 1,0 mM, respectivamente

Para a quantificação de cátions (sódio, amônio, potássio, cálcio e magnésio) o cromatógrafo foi equipado com pré-coluna Metrosep C2 Guard (6.1011.020) (Metrohm Ltda., Herisau, Suíça) e com coluna Metrosep C1 (6.1010.100) (Metrohm Ltd, Herisau, Suíça), com temperatura a 25 °C, 19,23 mL de amostra, fluxo do eluente a 1,0 mL/min, com tempo de corrida de 18 minutos e pressão da coluna de aproximadamente 6,5 MPa. A solução eluente foi preparada com a mistura dos ácidos dipicolínico e tartárico, nas concentrações 4 e 0,75 mM, respectivamente. As amostras foram armazenadas em frascos de polietileno de alta densidade, previamente lavados com água ultra pura e secados a temperatura ambiente.

As amostras foram injetadas no cromatógrafo utilizando o amostrador automático 813Compact Autosampler (Metrohm Ltda., Herisau, Suíça), todas as amostras foram filtradas por filtros descartáveis de 0,22 µm (Millipore, São Paulo, Brasil). Ambos eluentes foram filtrados em Kitassato com auxílio de membrana de porosidade 0,22 µm e desgaseificados por 1 hora com agitador magnético e bomba a vácuo.

A curva de calibração do cromatógrafo foi preparada com seis pontos usando solução multi-íons cátions e ânions: padrão multiânions (AccuStandard, Inc., New Haven, CT, USA) e padrão IsoSol de cátions (Pensalab, São Paulo, Brasil).

3.4.3.3.5 Carbono orgânico dissolvido (COD)

O carbono orgânico dissolvido das amostras foi analisado após filtração das mesmas em membrana com abertura máxima de poro de 0,2 µm. As determinações de COD foram feitas em um analisador de carbono TOC 5000A (Shimadzu Corp., Kyoto, Japão). O equipamento determina a quantidade de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) presente em uma

amostra aquosa. O COD é obtido pela diferença entre o CT e CI. Durante as determinações, alíquotas das amostras foram injetadas para um tubo de combustão a 680 °C, onde o carbono orgânico sofreu oxidação catalítica, formando moléculas de CO₂. O CI foi determinado por meio da produção de CO₂ após acidificação da amostra com o ácido fosfórico a 25%. O CO₂ gerado nas reações foi quantificado por absorção em detector de infravermelho não dispersivo.

3.5 Resultados e discussão

3.5.1 Caracterização do *biofouling* amostrado *in-situ*, sobre equipamentos em contato com a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA.

3.5.1.1 Depósitos orgânicos

Foi realizada amostragem do *biofouling* acumulado sobre os equipamentos (*in-situ*) na parada das turbinas, durante os trabalhos de manutenção da UHE de Pedra do Cavalo, BA. Tanto nas superfícies de aço carbono (palhetas fixas do pré-distribuidor, caixa espiral, tubulação de alimentação do radiador) quanto de aço inoxidável (hélices das turbinas, palhetas diretrizes do distribuidor e placas dos trocadores de calor) foi observado o desenvolvimento de corrosão localizada e formação de densa camada de *biofouling* (Apêndices 1 e 2).

O *biofouling* formado sobre os equipamentos (Apêndice 2) da usina em contato com a água de processo industrial apresentou composição predominantemente inorgânica (cerca de 80%) (Figura 27). Na fração orgânica, o percentual de proteínas (de 9,88 a 20,83%) foi, em todas as amostras de *biofouling* analisadas, superior ao de açúcares totais (de 6,29 a 11,29%) (Tabela 9). Essa matéria orgânica pode ser proveniente tanto da deposição de compostos oriundos da água do conduto forçado quanto da produção de biomassa, como consequência da atividade microbiana sobre a superfície do substrato (VAN DER KOOIJ; VAN DER WIELEN, 2014). Há uma carência de trabalhos caracterizando quimicamente o *fouling* biológico em sistemas de água industrial (natureza química das macromoléculas orgânicas), principalmente formado sobre equipamentos de usinas hidrelétricas. No entanto Flemming, Szewzyk e Griebe (2000) reportaram percentual de 50% de matéria orgânica na composição do *biofouling* formado sobre tubulação de um sistema de tratamento de água de abastecimento público. Nesse *biofouling* foram quantificados também percentuais de 10 e 7% de proteínas e polissacarídeos, respectivamente.

As proteínas quantificadas no *biofouling* possivelmente não são provenientes da água do conduto forçado devido à rápida biodegradação proteica em águas naturais e formação de compostos de amônio (YUAN; XU; ZHU, 2014). Tal como apresentado a seguir (na seção 3.5.2, Tabela 15), a concentração de amônio presente em todas as amostras analisadas da água do conduto forçado, tanto no período de chuvas quanto no de estiagem, foram abaixo do limite de detecção do método adotado nesse estudo.

Tabela 9 – Quantidade de orgânicos, inorgânicos, percentual de proteínas e carboidratos totais nos depósitos coletados sobre superfícies de equipamentos na UHE de Pedra do Cavalo, BA

| Pontos de amostragem | Depósitos | | | |
|----------------------|-----------------|---------------|----------------------------------|---------------------------------|
| | Inorgânicos (g) | Orgânicos (g) | Proteínas (%) da fração orgânica | Açúcares (%) da fração orgânica |
| #1 | 1,76 | 0,24 | 16,99 | 9,31 |
| #2 | 1,78 | 0,22 | 18,32 | 6,29 |
| #3 | 1,61 | 0,11 | 11,15 | 7,17 |
| #4 | 1,56 | 0,14 | 10,66 | 6,91 |
| #5 | 1,84 | 0,16 | 16,81 | 8,67 |
| #6 | 1,80 | 0,20 | 18,29 | 8,22 |
| #7 | 1,84 | 0,16 | 19,21 | 7,43 |
| #8 | 1,86 | 0,14 | 20,83 | 9,31 |
| #9 | 1,66 | 0,14 | 16,91 | 7,71 |
| #10 | 1,66 | 0,14 | 16,54 | 8,13 |
| #11 | 1,44 | 0,16 | 18,67 | 7,57 |
| #12 | 1,82 | 0,18 | 17,77 | 6,92 |
| #13 | 1,90 | 0,20 | 17,02 | 8,34 |
| #14 | 1,64 | 0,36 | 10,27 | 11,29 |
| #15 | 1,58 | 0,42 | 19,11 | 10,84 |
| #16 | 1,22 | 0,21 | 14,39 | 8,94 |
| #17 | 1,56 | 0,16 | 9,88 | 11,12 |
| #18 | 1,81 | 0,32 | 14,93 | 7,49 |

Obs.: foram utilizados 2 g de amostras nas análises;

Onde: #1, 2 e 3, depósitos preto, marrom e branco na parede da galeria subterrânea localizada abaixo do reservatório da barragem da usina, respectivamente; #4, 5 e 6, depósitos situados no “chão” (tubérculo de corrosão), “teto” (tubérculo de corrosão) e “teto” da caixa espiral, respectivamente; #7 e 8, depósitos amostrados nas abas externa e interna da palheta diretriz do distribuidor, respectivamente; #9, depósito amostrado na hélices das turbinas; 10 e 11#, regiões anódicas (corroídas) nas abas interna e externa da palhetas fixas do pré-distribuidor, respectivamente; #12 e 13, tubérculos de corrosão nas abas interna e externa em palhetas fixas do pré-distribuidor, respectivamente; #14 e 15, depósitos amostrados nas tubulações de alimentação e saída do radiador; #16, 17 e 18, nas placas de um trocador de calor, em região próxima à alimentação, no meio e em região próxima à saída, respectivamente.

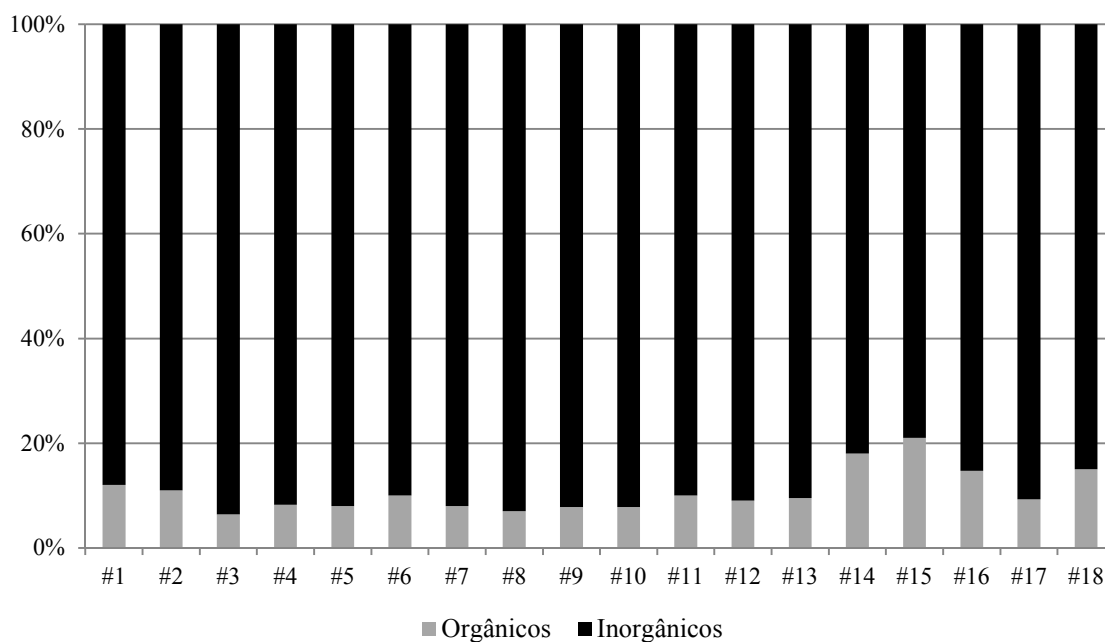


Figura 27 – Percentual de compostos orgânicos e inorgânicos nos depósitos amostrados em superfícies metálicas de equipamentos na UHE de Pedra do Cavalo, BA.

Onde: #1, 2 e 3, depósitos preto, marrom e branco na parede da galeria subterrânea localizada abaixo do reservatório da barragem da usina, respectivamente; #4, 5 e 6, depósitos situados no “chão” (tubérculo de corrosão), “teto” (tubérculo de corrosão) e “teto” da caixa espiral, respectivamente; #7 e 8, depósitos amostrados nas abas externa e interna da palheta diretriz do distribuidor, respectivamente; #9, depósito amostrado na hélices das turbinas; 10 e 11#, regiões anódicas (corroídas) nas abas interna e externa da palhetas fixas do pré-distribuidor, respectivamente; #12 e 13, tubérculos de corrosão nas abas interna e externa em palhetas fixas do pré-distribuidor, respectivamente; #14 e 15, depósitos amostrados nas tubulações de alimentação e saída do radiador; #16, 17 e 18, nas placas de um trocador de calor, em região próxima à alimentação, no meio e em região próxima à saída, respectivamente.

As proteínas e açúcares totais presentes no *biofouling* formado sobre os equipamentos da UHE de Pedra do Cavalo podem ser provenientes das substâncias poliméricas extracelulares (EPS) produzido por bactérias e algas presentes nesses depósitos amostrados (STOODLEY et al., 2002) (Apêndice 1). As proteínas totais presentes no *biofouling* e/ou biofilmes podem ser indiretamente relacionadas com a presença de bactérias devido à significativa composição proteica nas estruturas celulares microbianas (BENNDORF, 2007).

Foram quantificadas populações de bactérias totais sobre os equipamentos da usina entre a ordem de 10^4 e 10^5 UFC/cm² (Figura 28). Há uma carência de dados sobre quantificação de bactérias totais no *biofouling* formado sobre superfícies de equipamentos de usinas hidrelétricas. No entanto, as densidades populacionais obtidas nesse estudo foram inferiores aos valores reportados por Kalmbach, Manz e Szewzyk (1997). Foram quantificadas populações de bactérias totais na ordem de 10^5 e 10^6 UFC/cm² em um estudo com sistema *side-stream* (*Robbins devices*), associado a tubulação recebendo água potável de um sistema de abastecimento público de água da cidade de Berlim, Alemanha

(KALMBACH; MANZ; SZEWZYK, 1997). Wingender e Flemming (2004) reportaram que populações de bactérias totais em superfícies de sistemas de distribuição de água variam entre 4×10^6 e 3×10^7 UFC/cm². Segundo esses autores, a colonização bacteriana de materiais como ferro enferrujado, aço, cimento e PVC varia entre 4×10^5 e 2×10^8 UFC/cm².

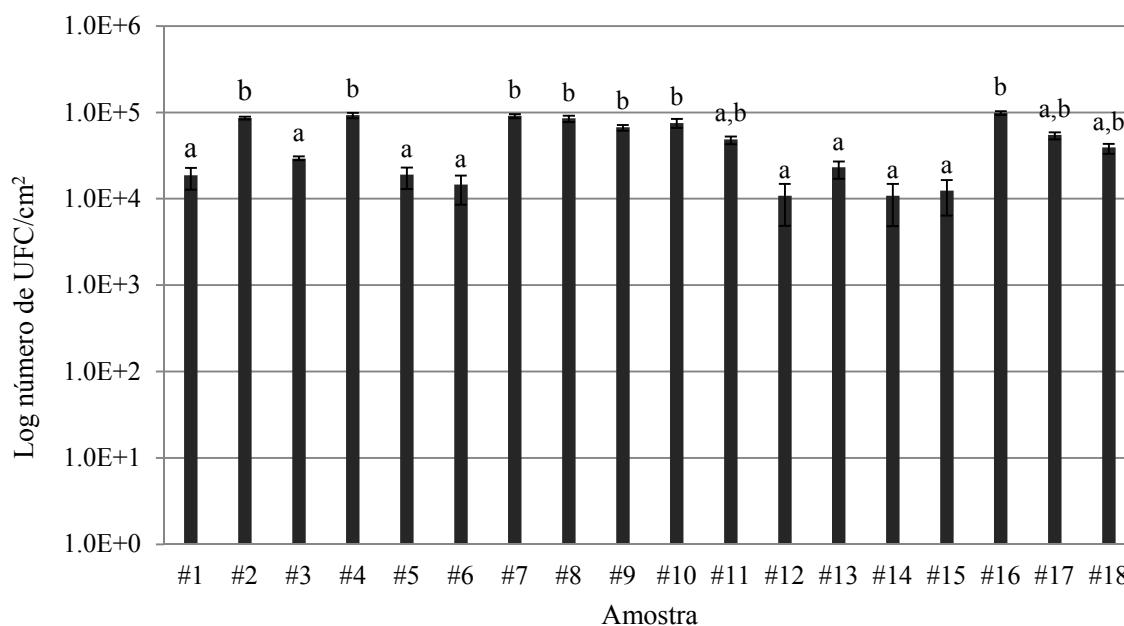


Figura 28 – Bactérias totais quantificadas nas amostras de *biofouling* acumulados sobre superfícies metálicas de equipamentos na UHE de Pedra do Cavalo, BA.

a e b apresentam diferenças significativas para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Onde: #1, 2 e 3, depósitos preto, marrom e branco na parede da galeria subterrânea localizada abaixo do reservatório da barragem da usina, respectivamente; #4, 5 e 6, depósitos situados no “chão” (tubérculo de corrosão), “teto” (tubérculo de corrosão) e “teto” da caixa espiral, respectivamente; #7 e 8, depósitos amostrados nas abas externa e interna da palheta diretriz do distribuidor, respectivamente; #9, depósito amostrado na hélices das turbinas; 10 e 11#, regiões anódicas (corroídas) nas abas interna e externa da palhetas fixas do pré-distribuidor, respectivamente; #12 e 13, tubérculos de corrosão nas abas interna e externa em palhetas fixas do pré-distribuidor, respectivamente; #14 e 15, depósitos amostrados nas tubulações de alimentação e saída do radiador; #16, 17 e 18, nas placas de um trocador de calor, em região próxima à alimentação, no meio e em região próxima à saída, respectivamente.

Por análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram visualizadas populações de diatomáceas no *biofouling* formado sobre todos os equipamentos (Apêndice 1). Diatomáceas foram relacionadas com a corrosão de equipamentos metálicos de usinas hidrelétricas (LINHARDT, 2015). Nesse estudo, o enobrecimento de regiões da turbina de aço inoxidável austenítico 1.430 – X5CrNi 18 10 foi atribuído à produção de peróxido pelo metabolismo de diatomáceas presentes no *biofouling*. Após o enobrecimento foi formado um par galvânico com outra região turbina composta pela liga CuAl10Fe5Ni5-C (níquel-alumínio e bronze) (LINHARDT, 2015). Esses micro-organismos podem produzir espécies químicas de

peróxidos como produtos dos seus metabolismos. Peróxidos são fortes agentes oxidantes que podem contribuir para aceleração da corrosão nas superfícies de todos os equipamentos da UHE de Pedra do Cavalo.

A presença microbiana no *biofouling* formado sobre os equipamentos da UHE de Pedra do Cavalo, ou seja, de diatomáceas (Apêndice 2) e bactérias totais (Figura 28) pode ser indicadora de produção de matéria orgânica diretamente na superfície do substrato.

3.5.1.2 Análise química e mineralógica do *biofouling*

Segundo Videla (2003) a composição química e mineralógica dos depósitos de corrosão/*biofouling* pode revelar informações importantes sobre a natureza da corrosão. As análises químicas e mineralógicas do *biofouling* formado sobre os diferentes equipamentos em contato com a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo apresentaram distintas composições de alguns parâmetros quantificados (Apêndice 3, Tabelas 10; 11; 12; 13).

Quanto à natureza das ligas metálicas, os equipamentos da UHE de Pedra do Cavalo podem ser divididos em dois grupos: aço carbono e inoxidável. As palhetas fixas do pré-distribuidor, conduto forçado e caixa espiral e tubulação de alimentação do radiador são fabricados a partir de aço carbono. As hélices das turbinas, palhetas diretrizes do distribuidor e placas dos trocadores de calor são fabricadas a partir de aço inoxidável (Apêndice 2).

3.5.1.2.1 Superfícies de aço carbono

Os depósitos de corrosão amostrados a partir de superfícies de aço carbono em regiões adjacentes aos pontos de corrosão (regiões anódicas) apresentaram percentuais de manganês superiores a 10%, sendo que os tubérculos de corrosão coletados nas palhetas fixas do pré-distribuidor apresentaram percentuais de aproximadamente 35% desse elemento (Tabela 10). No entanto, o manganês somente pode estar presente no aço carbono em concentrações inferiores a 1,6% e na forma de impurezas (DAVIS, 1994)

O manganês depositado sobre esses equipamentos pode ser proveniente da água do conduto forçado, onde estaria presente em sua forma dissolvida (Mn^{2+}) ou associado a partículas suspensas (DAVISON, 1993).

Duas hipóteses foram levantadas para explicar esse fenômeno: a água que entra através do conduto forçado pode estar recebendo manganês solúvel a partir lixiviação das rochas que compõem a barragem da usina, onde foram quantificados percentuais de manganês nos

“depósitos preto” (74,90%), “marrom” (12,50%) e “branco” (16,11%) (Tabela 11). O intemperismo de rochas e minerais como anfíbios, micas ferromagnesianos, sulfetos de ferro, magnetita, óxidos, carbonatos e argila ferro minerais são as mais comuns fontes de ferro e manganês em águas naturais (DAVISON, 1993; HANDA, 1970; WETZEL, 2001).

A segunda hipótese é que esse manganês pode também ser proveniente da dissolução da tubulação de aço carbono do conduto forçado, caixa espiral e pré-distribuidor, nas regiões anódicas de corrosão, onde tal como acima citado, podem estar presentes na forma de impurezas (DAVIS, 1994). Nesses dois casos, espécies químicas de manganês solúvel podem ser precipitadas sobre a superfície dos equipamentos por meio de oxidação natural ou microbiológica. Essa precipitação possivelmente está relacionada com o metabolismo das bactérias oxidantes de manganês, devido à significância das vias metabólicas microbianas na insolubilização desse elemento (DICKINSON et al., 1997). Bactérias oxidantes de manganês foram isoladas em todas as amostras de *biofouling* coletadas na UHE de Pedra do Cavalo, BA (Apêndice 4).

Tabela 10 – Análise química semiquantitativa por fluorescência de raios X das amostras de depósitos acumulados sobre superfícies metálicas de equipamentos de aço carbono na UHE de Pedra do Cavalo, BA

| | Ponto de amostragem (% do elemento químico na amostra) | | | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | #4 | #5 | #6 | #10 | #11 | #12 | #13 | #14 | #15 |
| Na ₂ O | 0,38 | 0,18 | nd | 0,04 | 0,06 | 0,22 | 0,24 | 0,017 | nd |
| Al ₂ O ₃ | 7,37 | 1,04 | 0,25 | 0,35 | 0,19 | 3,28 | 2,90 | 3,76 | 0,54 |
| SiO ₂ | 5,6 | 3,82 | 1,39 | 2,67 | 1,31 | 6,48 | 6,33 | 13,9 | 1,83 |
| P ₂ O ₅ | 5,25 | 7,74 | 1,54 | 2,07 | 1,39 | 5,68 | 4,65 | 3,09 | 3,94 |
| SO ₃ | 2,26 | 3,98 | 1,05 | 1,67 | 0,71 | 1,86 | 2,27 | 0,78 | 0,94 |
| Cl | 2,22 | 2,12 | 0,34 | 2,35 | 2,97 | 2,15 | 2,25 | 2,10 | 2,22 |
| CaO | 2,80 | 2,93 | 0,06 | 0,21 | 0,11 | 3,81 | 3,30 | 1,56 | 0,22 |
| MnO | 10,40 | 11,90 | 0,14 | 0,11 | 0,14 | 36,80 | 29,70 | 4,99 | 0,49 |
| Fe ₂ O ₃ | 60,50 | 63,80 | 94,90 | 90,11 | 92,80 | 35,70 | 44,70 | 67,4 | 89,5 |

Onde: #4, 5 e 6, depósitos situados na porção inferior (“chão”) (tubérculo de corrosão), superior (“teto”) (tubérculo de corrosão) e superior (“teto”) da caixa espiral, respectivamente; 10 e 11#, regiões anódicas (corroídas) nas abas interna e externa da palhetas fixas do pré-distribuidor, respectivamente; #12 e 13, tubérculos de corrosão nas abas interna e externa em palhetas fixas do pré-distribuidor, respectivamente; #14 e 15, depósitos amostrados nas tubulações de alimentação e saída do radiador, respectivamente; nd – elemento não detectado.

A oxidação abiótica do manganês se dá principalmente pela ação do oxigênio e é um processo relativamente lento (comparado com a oxidação microbiana). A oxidação microbiana do manganês é relativamente rápida e existe grande diversidade de micro-organismos capazes de realizar essa conversão, principalmente representantes dos gêneros *Leptotrix* e *Siderocarpa* (OLESEN; NIELSEN; LEWANDOWSKI, 2000).

O manganês depositado (óxidos de manganês) sobre superfícies de aço carbono pode estar atuando como reagentes catódicos e induzindo/acelerando a corrosão localizada sobre esses equipamentos (Apêndice 2) (LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009). Em contrapartida, regiões de corrosão do conduto forçado (interior de tubérculos de corrosão), as bordas das palhetas fixas do pré-distribuidor e a tubulação de entrada do radiador podem estar atuando como regiões anódicas (de dissolução metálica). Nas regiões anódicas foram quantificadas fases de manganês com percentual inferior a 0,2%.

Todos os depósitos de corrosão coletados sobre as regiões anódicas de corrosão e nas regiões adjacentes às áreas anódicas apresentaram concentrações de cloreto superiores a 2,1%. A menor concentração de cloreto foi quantificada em região distante de regiões de deterioração (áreas anódicas de corrosão), ou seja, no “teto” da caixa espiral (Tabela 10). Sarin et al. (2001) analisando a composição química dos depósitos de corrosão acumulados sobre oito tubulações de aço e ferro provenientes de sistemas de distribuição de água de Boston, Estados Unidos, quantificaram percentuais de cloreto em apenas uma amostra (~5% de cloreto nesses depósitos). A concentração média de cloreto na água que escoava através dessa tubulação variou de 12,4 a 14 mg/L.

Os íons de Fe^{2+} (liberados nas reações anódicas) podem atuar como agentes na concentração de íons cloreto, formando o cloreto de Fe^{3+} (oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} na presença do oxigênio) e agravando o processo corrosivo. Concentrações de cloreto podem ser encontradas nos depósitos oxidados de ferro e manganês produzidos pelas bactérias do gênero *Gallionella*, que são capazes de liberar no meio diferentes fases de ferro e manganês de baixa solubilidade, que se depositam sobre a superfície metálica (COETSER; CLOETE, 2005).

A insolubilização de íons ferrosos (Fe^{2+}) permite a diminuição da presença de cargas carregadas positivamente nas regiões próximas aos sítios anódicos, favorecendo a transferência de elétrons dessas regiões para as catódicas, favorecendo o processo corrosivo (VIDELA, 2003).

Foram detectados depósitos de mackinavita (FeS_{1-x}) e cristais de sulfeto de hidrogênio (ou sulfeto de hidrogênio sólido - sulfeto de hidrogênio é cristalizado a - 85 °C e em determinadas condições de pressão) em tubérculo de corrosão amostrado na caixa espiral e em depósitos de corrosão coletados nas regiões anódicas (corroídas) das palhetas fixas do pré-distribuidor e em tubulação de aço carbono na entrada e saída do radiador. O sulfeto de hidrogênio é um produto do metabolismo das bactérias sulfato redutoras, que pode atuar como um reagente catódico, favorecendo o processo corrosivo. Os íons ferrosos provenientes das regiões anódicas de dissolução metálica podem reagir com o sulfeto (proveniente a redução do

sulfato pelas bactérias sulfato redutoras) formando um filme de mackinavita, que é pouco estável, sendo posteriormente substituído por fases de ferro mais estáveis, como a greigita, esmetita ou pirrotita. Portanto, a presença de mackinavita pode ser um importante indício de contribuição microbiana na corrosão desses equipamentos (VIDELA, 2003). Bactérias redutoras de sulfato foram detectadas em todas as amostras de *biofouling* analisadas (Apêndice 4).

Os tubérculos de corrosão coletados na porção inferior “chão” e superior “teto” da caixa espiral apresentaram, além de mackinavita e sulfeto de hidrogênio, cristais de quartzo, lepidocrocita, goethita, manganês biotita e oxi-hidroxi de ferro (Tabela 13).

Ray, Lee e Little (2011) analisando a mineralogia e morfologia de tubérculos de corrosão formados sobre corpos de prova de aço carbono expostos às águas naturais descreveram um núcleo de tubérculo composto por goethita, lepidocrocita e oxi-hidroxi de ferro.

O depósito de corrosão amostrado em região da caixa espiral distante de ponto de corrosão (amostra #6) apresentou em sua composição cristais de quartzo, lepidocrocita, goethita e ferro (Tabela 13). Goethita foi também detectada em depósitos de corrosão formados sobre corpos de prova de aço expostos ao sistema de distribuição de água de Beijing, China. Nesse estudo, no controle abiótico, não foi detectado esse mineral (TENG; GUAN; ZHU, 2008).

Os depósitos de corrosão coletados nas regiões anódicas (corroídas) das abas interna e externa das palhetas fixas do pré-distribuidor apresentaram quartzo e lepidocrocita, além de mackinavita e cristais de sulfeto de hidrogênio, na sua composição mineralógica (Tabela 13).

Os tubérculos de corrosão coletados nas palhetas fixas do pré-distribuidor apresentaram quartzo, lepidocrocita, hematita, manganês biotita e cristais de sulfeto de hidrogênio na sua composição mineralógica (Tabela 13).

Muitos micro-organismos estão relacionados com a solubilização de elementos químicos presentes nos diversos minerais de biotita, dentre eles, micro-organismos oxidantes de manganês, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shewanella* sp., vários gêneros de fungos, entre outros (UROZ et al., 2009).

Os depósitos de corrosão coletados na entrada e saída do radiador apresentaram quartzo, lepidocrocita, magnetita e magnemita, além de mackinavita e cristais de sulfeto de hidrogênio, na sua composição mineralógica (Tabela 13).

Peng et al. (2010) detectaram goethita, magnetita e quartzo em depósitos de corrosão em tubulações de aço em sistemas de abastecimento público nos Estados Unidos (PENG et al., 2010).

Tabela 11 – Análise química semiquantitativa por fluorescência de raios X das amostras de depósitos acumulados sobre rochas de uma galeria subterrânea na barragem da UHE de Pedra do Cavalo, BA

| | Ponto de amostragem (% do elemento químico na amostra) | | |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------|-------|-------|
| | #1 | #2 | #3 |
| Na ₂ O | 0,30 | 0,34 | 0,60 |
| Al ₂ O ₃ | 0,76 | 0,55 | 1,01 |
| SiO ₂ | 2,79 | 5,07 | 20,13 |
| P ₂ O ₅ | 0,92 | 13,50 | 6,15 |
| SO ₃ | 0,16 | 2,04 | 1,17 |
| Cl | 0,06 | 0,39 | 0,61 |
| CaO | 5,02 | 6,57 | 42,4 |
| MnO | 74,9 | 12,50 | 16,11 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,91 | 55,10 | 6,21 |

Onde: #1, 2 e 3, depósitos preto, marrom e branco na parede da galeria subterrânea localizada abaixo do reservatório da barragem da usina, respectivamente.

3.5.1.2.2 Superfícies de aço inoxidável

A corrosão característica de alguns equipamentos da UHE de Pedra do Cavalo, construídos a partir de aço inoxidável e em contato com a água do conduto forçado é do tipo localizada por pites (Apêndice 2).

Semelhante aos depósitos coletados sobre as superfícies dos equipamentos de aço carbono, o *biofouling* amostrado sobre as palhetas diretrizes (palhetas fixas do distribuidor) apresentaram concentrações de óxidos de manganês maiores que valores típicos da composição química desse tipo de liga metálica. Nessas estruturas foram quantificadas concentrações de 30,90 e 34,87% de manganês nas abas externa e interna da palheta diretriz do distribuidor, respectivamente (Tabela 12). O aço inoxidável austenítico apresenta o maior percentual de manganês, dentre os diferentes tipos aços inoxidáveis, variando de 5 a 20% (DAVIS, 1994). Shi, Avci e Lewandowski (2002) reportaram acelerada corrosão em tubulação de aço inoxidável 304L incrustado com um *biofouling* composto por 37% de manganês. Nesse trabalho, a aceleração do processo corrosivo natural do metal foi atribuída à atividade das bactérias oxidantes de manganês e à presença de íons cloreto (3 mg/L).

Linhardt e Nichtawitz (2003) reportaram quatro casos de corrosão em superfícies de aço inoxidável de equipamentos de usinas hidrelétricas na Holanda, Tailândia, Estados Unidos e Áustria. Em todos os casos, corrosão por pites e frestas se desenvolveu sob óxidos de manganês depositados via metabolismo das bactérias oxidantes de manganês.

Em conformidade com os resultados de Fluorescência de Raios X, nos ensaios de Difração de Raios-X foram detectados manganês biotita nos depósitos coletados sobre as

superfícies das palhetas diretrizes (Tabela 13). Além de manganês biotita, foram detectados minerais de quartzo, goethita, magnetita, hematita e magnemita nesses depósitos.

Concentrações superiores a 3% de cloreto foram quantificadas nos depósitos das palhetas diretrizes (Tabela 12). O aço inoxidável é susceptível à corrosão localizada em condições de deposição de manganês, principalmente na presença de íons cloreto (OLESEN; NIELSEN; LEWANDOWSKI, 2000; VIDELA, 2003).

A deposição de óxidos de manganês sobre a superfície do aço inoxidável pode forçar a mudança do potencial de corrosão (E_{corr}) em direção a valores positivos, tornando o material mais vulnerável à corrosão localizada por pites e frestas (KIELEMOES et al., 2001).

Tabela 12 – Análise química semiquantitativa por fluorescência de raios X das amostras de depósitos acumulados sobre superfícies metálicas de equipamentos de aço inoxidável na UHE de Pedra do Cavalo, BA

| | Ponto de amostragem (% do elemento químico na amostra) | | | | | |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------|-------|-------|------|------|------|
| | #7 | #8 | #9 | #16 | #17 | #18 |
| Na ₂ O | 0,23 | 0,33 | nd | nd | nd | nd |
| Al ₂ O ₃ | 3,03 | 3,24 | 0,26 | 0,19 | 0,25 | 0,29 |
| SiO ₂ | 5,51 | 5,80 | 1,25 | 2,60 | 2,21 | 1,68 |
| P ₂ O ₅ | 5,37 | 3,88 | 2,29 | 2,21 | 0,48 | 0,68 |
| SO ₃ | 2,08 | 2,77 | 1,01 | 0,99 | 1,23 | 0,39 |
| Cl | 3,17 | 3,11 | 1,93 | 1,08 | 1,15 | 1,09 |
| CaO | 2,54 | 1,43 | 0,04 | 0,28 | 0,31 | 0,28 |
| MnO | 30,90 | 34,87 | 0,16 | 0,20 | 0,20 | 0,17 |
| Fe ₂ O ₃ | 43,50 | 41,31 | 92,50 | 92,1 | 93,9 | 94,9 |

Onde: #7 e 8, depósitos amostrados nas abas externa e interna da palheta diretriz do distribuidor, respectivamente; #9, depósito amostrado nas hélices das turbinas; #16, 17 e 18, nas placas de um trocador de calor, em região próxima à alimentação, no meio e em região próxima à saída, respectivamente; nd – elemento não detectado.

Foram quantificadas concentrações relativamente baixas de manganês (inferiores a 0,20%) no *biofouling* amostrado nas placas do radiador (trocadores de calor) e nas hélices das turbinas (Tabela 12). Mecanismo de corrosão localizada não relacionado com o manganês possivelmente esteja atuando na corrosão desses equipamentos.

O mecanismo de corrosão atuante nas placas dos trocadores de calor e nas hélices das turbinas pode estar diretamente relacionado com a ação das bactérias redutoras de sulfato. Essas bactérias são amplamente relacionadas na literatura com a indução/aceleração de corrosão localizada por pites, principalmente sobre aço inoxidável (CLOETE; COETSER, 2005). Nesses equipamentos foram detectados depósitos de mackinavita (FeS_{1-x}) e cristais de sulfeto de hidrogênio. Conforme previamente citado (seção 3.5.1.2.1), o sulfeto de hidrogênio e a

mackinavita são compostos que podem estar relacionados com o metabolismo das bactérias redutoras de sulfato (VIDELA, 2003).

Há uma carência de trabalhos publicados na literatura sobre a mineralogia dos depósitos de biocorrosão acumulados sobre superfícies de aço inoxidável de sistemas de água industrial, principalmente de usinas hidrelétricas. Os trabalhos de caracterização mineralógica dos depósitos acumulados sobre essas superfícies têm focado na detecção de mackinavita e depósitos de manganês na elucidação do tipo de biocorrosão, geralmente relacionada com as bactérias redutoras de sulfato e manganês, respectivamente (DICKINSON et al., 1997; DUAN; HOU; YU, 2006; OLESEN; NIELSEN; LEWANDOWSKI, 2000). Há carência na caracterização de depósitos de minerais de ferro sobre essas superfícies.

A maior diversidade mineralógica dentre todas as amostras caracterizadas por Difração de raios-X foi obtida no *biofouling* formado sobre as hélices das turbinas e nas placas dos trocadores de calor. Nas hélices das turbinas foram detectados os minerais quartzo, goethita, magnetita, hematita e magnemita, além de sulfeto de hidrogênio e mackinavita. Duan, Hou e Yu (2006) também detectaram por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) a presença do mineral mackinavita sobre corpos de prova de aço inoxidável na presença de bactérias redutoras de sulfato em águas naturais e em meio sintético.

Nas placas dos trocadores de calor foram detectados os minerais quartzo, lepidocrocita, goethita, magnetita, hematita, magnemita, oxi-hidroxi de ferro, além de sulfeto de hidrogênio e mackinavita (Tabela 13). A detecção de oxi-hidróxidos de ferro, em muitos casos, pode ser relacionada com a presença de bactérias oxidantes de ferro (EMERSON; FLEMING; MCBETH, 2010).

Tabela 13 – Caracterização mineralógica por difração de raios X dos depósitos formados sobre diversas superfícies na UHE de Pedra do Cavalo, BA

| | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | #6 | #7 | #8 | #9 | #10 | #11 | #12 | #13 | #14 | #15 | #16 | #17 | #18 |
|---------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Quartzo | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x |
| Lepidocrocita | x | x | | | x | | | | | x | x | x | x | x | x | | | x |
| Goethita | | x | x | x | x | | x | x | x | | | | | | | x | x | |
| Calcita | | | x | | | | | | | | | | | | | | | |
| Magnetita | | | | | | | x | x | x | | | | | x | x | x | x | x |
| Hematita | | | | | | | x | | x | | | x | | | | x | | |
| Magnemita | | | | | | | x | x | x | | | | | | x | x | x | x |
| Mang. Biotita | x | x | | x | | | x | x | | | | x | x | | | | | |
| Sulf. de Hid. | | | x | | x | | | | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x |
| Mackinavita | | | | | x | | | | x | x | x | | | x | x | x | x | x |
| OH. de ferro | | | | x | x | | | | | | | | | | | | | x |
| Ferro | | | | | | x | | | | | | | | | | | | |

Onde: #1, 2 e 3, depósitos preto, marrom e branco na parede da galeria subterrânea localizada abaixo do reservatório da barragem da usina, respectivamente; #4, 5 e 6, depósitos situados no “chão” (tubérculo de corrosão), “teto” (tubérculo de corrosão) e “teto” da caixa espiral, respectivamente; #7 e 8, depósitos amostrados nas abas externa e interna da palheta diretriz do distribuidor, respectivamente; #9, depósito amostrado na hélices das turbinas; 10 e 11#, regiões anódicas (corroídas) nas abas interna e externa da palhetas fixas do pré-distribuidor, respectivamente; #12 e 13, tubérculos de corrosão nas abas interna e externa em palhetas fixas do pré-distribuidor, respectivamente; #14 e 15, depósitos amostrados nas tubulações de alimentação e saída do radiador; #16, 17 e 18, nas placas de um trocador de calor, em região próxima à alimentação, no meio e em região próxima à saída, respectivamente; Mang., manganês; Sulf. de Hid., sulfeto de hidrogênio; OH, oxi-hidroxi.

3.5.1.3 Influência da velocidade de escoamento da água na corrosão das palhetas fixas do pré-distribuidor

Nas regiões das bordas das palhetas fixas do pré-distribuidor houve mais acentuada evolução do processo corrosivo – quando comparada com as diferentes superfícies metálicas (aço carbono ou inoxidável) que sofrem com o problema de corrosão na UHE de Pedra do Cavalo (Figura 29). Essas áreas corroídas estão atuando como regiões anódicas, caracterizada pela dissolução do metal (liberação de Fe^{2+} para o meio líquido) e pela perda de elétrons para áreas catódicas (PERALTA et al., 2011).

No *biofouling* formado próximo às regiões anódicas, foram quantificadas concentrações de depósitos de manganês que podem estar contribuindo para a indução do processo corrosivo, conforme previamente citado na seção 3.5.1.2.1.

Foi também citada que a acumulação desses depósitos pode ser consequência da oxidação natural ou biológica do manganês dissolvido da água, proveniente da lixiviação das rochas em pontos de maior profundidade da barragem, situadas em regiões adjacentes à alimentação do conduto forçado ou da dissolução do aço carbono do conduto forçado, caixa espiral e/ou pré-distribuidor, onde estão presentes na forma de impurezas.

Todo esse processo pode ser acelerado pelo fluxo da água, que aplica uma força relativamente maior sobre as bordas das palhetas fixas do pré-distribuidor, quando comparado ao trabalho recebido pelas demais regiões do pré-distribuidor e caixa espiral.

A distância entre as palhetas fixas do pré-distribuidor e altura de cada palheta é de 193 e 850 mm, respectivamente. Para um total de 24 palhetas, há a área da seção transversal de 3,9372 ($193 \times 850 \times 24 = 3,9372 \text{ m}^2$). Como a vazão no ponto de projeto é 85,198 m^3/s , dividindo um pelo outro se obtém uma velocidade média no centro da palheta de 21,64 m/s. Essa velocidade aproximada de fluxo de água, associada à presença de silicatos (apesar de pequenas concentrações – dados não mostrados), pode estar contribuindo para aceleração da corrosão nessas regiões dos equipamentos.

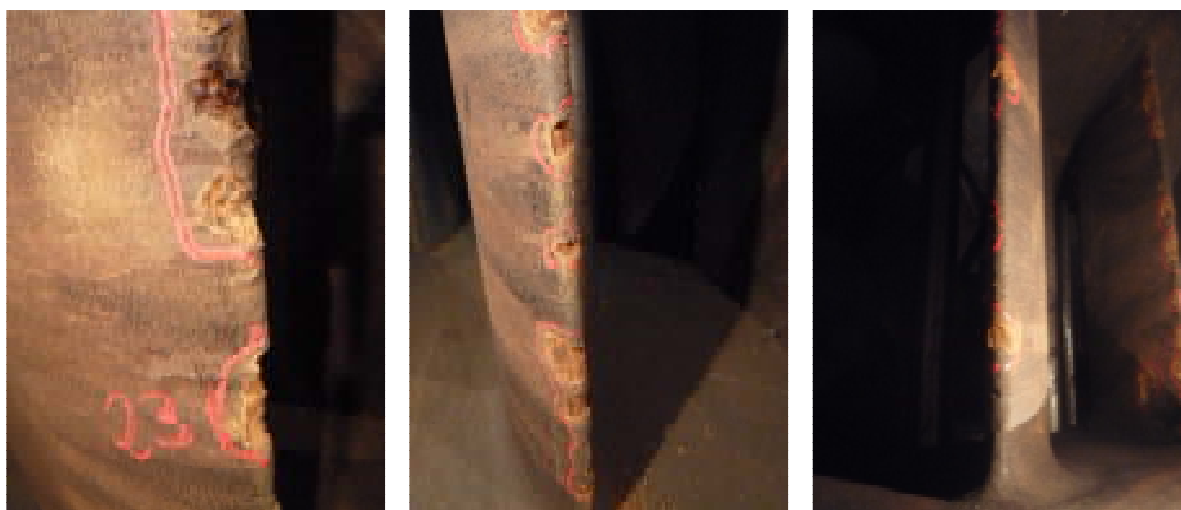


Figura 29 – Regiões corroídas das bordas das palhetas fixas do pré-distribuidor após parada da turbina na UHE de Pedra do Cavalo, BA.

3.5.2 *Qualidade da água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA*

A maioria dos parâmetros de qualidade de água quantificados no presente estudo (AOC, temperatura, oxigênio dissolvido, percentual de saturação, condutância específica, potencial de oxirredução, sólidos totais dissolvidos e turbidez) apresentaram valores absolutos superiores no período de estiagem, comparados ao período de precipitações pluviométricas (Figuras 30; 31; Tabelas 14; 15). Esses resultados podem ser consequência da diluição da água do reservatório da UHE de Pedra do Cavalo durante o período de chuvas (DAS; ACHARYA, 2003).

Todas as amostras de água coletadas nessa etapa do estudo apresentaram carbono orgânico assimilável (AOC) suficientemente elevado para suportar um crescimento da bactéria

Pseudomonas aeruginosa entre 10^5 e 10^6 UFC/mL (triplicatas nos períodos de seca e estiagem) (Figura 30).

A *Pseudomonas aeruginosa* foi utilizada como organismo teste, pois a mesma pode representar o metabolismo de micro-organismos pioneiros formadores de biofilmes em superfícies em contato com águas naturais. Dessa forma, os micro-organismos pioneiros podem contribuir para o estabelecimento/crescimento de biofilmes de corrosão, favorecendo a fixação de outras espécies relacionadas com a indução/aceleração do processo corrosivo nas superfícies de metais, como as bactérias sulfato redutoras, oxidantes de ferro e manganês, redutoras de ferro, fermentadoras, etc. (COETSER; CLOETE, 2005; VIDELA, 1996).

Convertendo os valores de AOC para equivalentes de acetato (VAN DER KOOIJ, 1982), foram determinadas concentrações de 28,4; 13,8 e 0,02 $\mu\text{gC/L}$ (microgramas de acetato por litro de amostra), para as amostras de águas coletadas na UHE de Pedra do Cavalo nos períodos de estiagem, chuvas e controle positivo com água ultrapura, respectivamente. Holden et al. (1995) estudando a formação de biofilmes em sistemas de distribuição de água reportaram o crescimento bacteriano nos biofilmes na ordem 8,0; 7,9 e 7,0 $\times 10^6$ UFC/mL de para valores de AOC na água de 37, 35 e 28 $\mu\text{gC/L}$, respectivamente.

Em estudo avaliando diferentes concentrações de AOC em água de abastecimento público de Xangai, China, no crescimento de biofilmes de *Pseudomonas fluorescens* (P17) foi reportado um aumento significativo do crescimento bacteriano nas concentrações de AOC variando de 27,85 a 111,4 $\mu\text{g/L}$ (WANG; TAO; XIN, 2014).

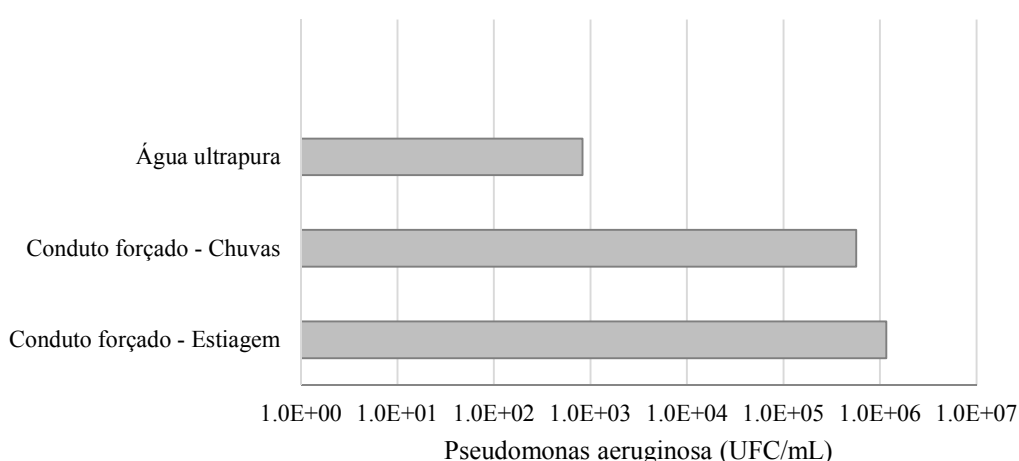


Figura 30 – Carbono Orgânico Assimilável (AOC) nas amostras de água coletadas no conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, nas estações de chuvas e estiagem.

Onde: UFC – Unidades Formadoras de Colônias; Obs.: os crescimentos máximos da *Pseudomonas aeruginosa* nas amostras foram alcançados de 4 a 6 dias; ensaios realizados em triplicatas com variação máxima entre as triplicatas nos ensaios de AOC na ordem de 10^1 .

Em sistemas industriais que utilizam águas naturais, a concentração de íons de ferro (total e dissolvido) geralmente é superior na interface metal/água, quando comparada com a concentração de ferro no meio do líquido, considerando a ocorrência de processos corrosivos nessa interface. No entanto, os valores quantificados de ferro total e dissolvido na água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo foram de 0,2 e 0,1 mg/L, em ambas as estações estudadas (chuvas e estiagem), respectivamente (Tabela 14).

Esses valores podem suportar o metabolismo de biofilmes formados por bactérias redutoras e oxidantes de ferro. MacDonald et al. (2014) isolaram bactérias oxidantes e redutoras de ferro em corpos d'água naturais em ambientes com concentrações de ferro dissolvido de 0,3 mg/L. Essas bactérias podem favorecer o processo corrosivo na superfície de metais por meio da deposição de compostos corrosivos e/ou formação de células de concentração de íons, modificando a distribuição de cargas na interface metal solução (HERRERA; VIDELA, 2009).

Tanto no período de chuvas quanto de estiagem foram quantificadas concentrações de 0,1 mg/L de manganês nas amostras do conduto forçado (Tabela 14). Conforme previamente mencionado no item 2.5.1.2.1 esse manganês pode ser proveniente da lixiviação das rochas que compõem a barragem da usina ou da dissolução do aço carbono do conduto forçado, caixa espiral e/ou pré-distribuidor.

Sly, Hodgkinson e Arunpairojana (1990) quantificaram concentrações inferiores a 0,017 e 0,0075 mg/L de manganês total e solúvel, respectivamente, nos sistemas de distribuição de água de Malendinar, Chevron Island, Anglers Paradise e Coombabah, em Queensland, Australia. Essas concentrações de manganês foram suficientes para formar depósitos de manganês sobre sistemas *side-stream* do tipo *Robbins devices*, com concentrações desse elemento variando de 1,7 a 8,0%.

As concentrações de sulfeto de hidrogênio foram abaixo do limite de detecção e de 0,1 mg/L, nas estações de estiagem e de chuvas, respectivamente (Tabela 14). O sulfeto de hidrogênio pode ser um indicador da atividade de micro-organismos redutores de sulfato. Esse composto pode atuar ativamente na corrosão de aço carbono e inoxidável (LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009). Há uma carência de trabalhos reportando os limites mínimos de concentração de sulfeto de hidrogênio para a manutenção de superfícies de aço carbono e inox seguras de um processo corrosivo acelerado. As concentrações mínimas apresentadas na literatura em experimentos com aço carbono foram de 20 mg/L de sulfeto de hidrogênio (NEWMAN; RUMASH; WEBSTER, 1992). Esses autores reportaram uma significativa corrosão do aço carbono com essas concentrações.

As amostras apresentaram temperaturas entre 26,11 e 29,71 °C em todo o período de estudo, que indica que os micro-organismos planctônicos prevalentes nesse ambiente são mesófilos (dados não mostrados) (MADIGAN et al., 2010).

A água do conduto forçado é proveniente do reservatório da barragem da usina, cuja cota na tomada d'água está em uma profundidade superior a 70 m. Nessa profundidade a difusão de oxigênio dissolvido é baixa e possivelmente é um ambiente anóxico. Esse fato pode explicar os valores de 67,37 e 63,37% do percentual de saturação na saída do conduto forçado (Tabela 14).

A água do conduto forçado apresentou concentrações de oxigênio dissolvido de 5,75 e 5,69 mg/L nas estações de estiagem e chuvas, respectivamente (Tabela 14).

Uhlig, Triadis e Stern (1954) reportaram que a concentração de 4,8 mg/L de oxigênio dissolvido é crítica para a corrosão de ligas de ferro. Em muitos casos o aumento da concentração do oxigênio dissolvido pode levar ao aumento da corrosão de metais de equipamentos em contato com água industrial. No entanto, efeito de redução da corrosão foi observado em sistemas industriais com concentração elevada do oxigênio dissolvido. Nesses casos, o oxigênio pode atuar oxidando o Fe^{2+} a Fe^{3+} . O Fe^{3+} menos solúvel pode precipitar sobre a superfície do metal corroído, reduzindo a difusividade do Fe^{2+} a partir das regiões anódicas de deterioração e reduzir a cinética corrosão (SARIN et al., 2004).

O oxigênio dissolvido pode ser utilizado no metabolismo das bactérias aeróbias relacionadas com a corrosão nos equipamentos da usina, como as oxidantes de ferro e manganês – apesar de que muitos representantes desses micro-organismos possam utilizar outros compostos além do oxigênio como acceptor final de elétrons (STRAUB et al., 1996).

Essas concentrações de oxigênio dissolvido não inativam o metabolismo das bactérias anaeróbias estritas relacionadas com a indução/aceleração do processo corrosivo, pois essas podem se organizar em biofilmes e se estabelecerem em zonas anaeróbias (VIDELA, 2003).

As águas do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo apresentaram valores de pH levemente ácidos nas duas estações (Tabela 14). Foram determinados valores de potencial de oxirredução (ORP) de 178,33 e 154,33 mV nos períodos de seca e estiagem, respectivamente (Tabela 14). Valores positivos de ORP indica que essas águas apresentam natureza oxidante. O caráter oxidante e a moderada acidez dessas águas podem favorecer a presença de formas iônicas de Fe^{3+} , em detrimento com as formas de Fe^{2+} , permitindo o crescimento de micro-organismos redutores de ferro, que são relacionados na literatura com processos de biocorrosão (CLOETE; COETSER, 2005; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009).

A água pura pode apresentar valores de referência de ORP entre 200 a 300 mV em temperatura ambiente (DOOLEY; CHEXAL, 2000; FILER; JANICK, 1998), sendo que todas as amostras analisadas apresentaram valores inferiores a esses valores de referência. Os valores de ORP inferiores dessas amostras (com relação aos valores de referência da água pura) podem ser consequência da presença de agentes antioxidantes ou de agentes redutores presentes nesses corpos d'água. As águas da bacia do rio Paraguaçu são caracterizadas pela forte coloração marrom-castanha, possivelmente devido à presença de ácidos húmicos e partículas de solo, provenientes da degradação de matéria orgânica de origem vegetal das matas ciliares presentes no seu entorno e da erosão e assoreamento das margens (MILLS et al., 1996). Esses fenômenos justificam os valores de turbidez (Tabela 14). Os ácidos húmicos podem contribuir tanto para o aumento quanto para a redução do ORP, pois estes compostos podem atuar como agentes oxidantes e redutores, dependendo da sua estrutura molecular (BALDOTTO et al., 2007). Além da influência nos valores de ORP, os ácidos húmicos possivelmente são os maiores contribuintes para os valores de AOC quantificados (Figura 17).

As amostras de água coletadas no conduto forçado apresentaram condutância específica relativamente baixas nas duas estações, ou seja, 0,36 e 0,38 uS/cm nas estações de estiagem e chuvas, respectivamente (considerando que águas salobras apresentam entre 1,6 e 4,8 uS/cm e que alguns rios podem chegar a 0,80 uS/cm), principalmente devido à baixa concentração de íons e sólidos totais dissolvidos (Tabela 14) nessas águas. Essa baixa condutância específica confere uma capacidade relativamente baixa de passagem de corrente elétrica nesses eletrólitos, contribuindo minimamente para o processo corrosivo (ATEKWANA et al., 2004).

Tabela 14 – Parâmetros de qualidade da água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, nas estações de chuvas e estiagem

| Análise | Água do conduto forçado | |
|--------------------------------|-------------------------|--------------|
| | Estiagem | Chuvas |
| Ferro total (mg/L) | 0,2 | 0,2 |
| Ferro dissolvido (mg/L) | 0,1 | 0,1 |
| Manganês dissolvido (mg/L) | 0,1 | 0,1 |
| Sulfeto de hidrogênio (mg/L) | ALD | 0,1 |
| Temperatura (°C) | 25,50±0,19 | 25,28±0,11 |
| Oxigênio dissolvido (mg/L) | 5,75±0,24 | 5,69±0,40 |
| Percentual de saturação (%) | 67,37±0,59 | 63,37±0,91 |
| pH | 6,39±0,15 | 6,39±0,05 |
| Condutância específica (mS/cm) | 0,36±0,01 | 0,28±0,02 |
| Potencial de oxirredução (mV) | 178,33±10,25 | 154,33±14,75 |
| STD (mg/L) | 0,20±0,00 | 0,10±0,01 |
| Turbidez (UNT) | 0,84±0,32 | 0,44±0,10 |

Onde: pH, potencial hidrogeniônico; STD, sólidos totais dissolvidos; mS, millisiemens; mV, milivolts; STD, sólidos totais dissolvidos; pH, potencial hidrogeniônico; ± D.p., desvio padrão; ALD, abaixo do limite de detecção – limite de detecção, 0,01 mg/L.

A água do conduto forçado apresentou valores de carbono orgânico dissolvido de 3,4 e 3,6 mg/L nos períodos de estiagem e precipitações pluviométricas, respectivamente (Figura 31). Fisher et al. (2002) reportaram um crescimento bacteriano na ordem de 10^9 UFC/cm² em biofilmes em sedimentos de rios com oferta de carbono orgânico dissolvido de 0,7 a 12 mg/L.

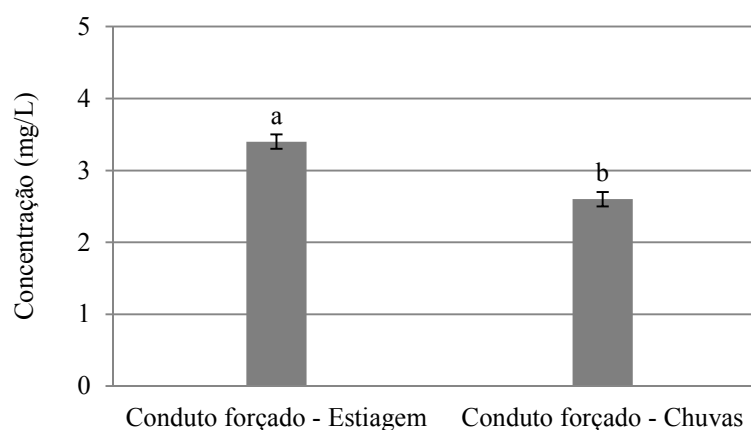


Figura 31 – Carbono Orgânico Dissolvido (COD) de amostras de água coletadas no conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, nas estações de chuvas e estiagem.

Obs.: Determinações realizadas em triplicatas; “a” e “b” apresentam diferenças significativas para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

A água do conduto forçado apresentou concentrações relativamente elevadas de íons cloreto (> 96 mg/L), em ambas as estações (Tabela 15). Concentrações de cloreto superiores a

86 mg/L são suficientemente elevadas para iniciar a corrosão por pites do aço inoxidável (LINHARDT, 2015). Esses íons podem contribuir ativamente para a corrosão de metais, principalmente do aço inoxidável, devido à sua capacidade de manutenção do potencial de corrosão elevado pela neutralização das cargas positivas acumuladas nas proximidades das áreas anódicas – cargas positivas são derivadas da dissolução eletroquímica do metal – e pelo rompimento da camada passiva formada sobre a superfície metálica e a consequente indução de corrosão localizada (COETSER; CLOETE, 2005; KISH, 2009; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009).

Foram quantificadas concentrações de sulfato de 8,91 e 7,51 mg/L, nas estações de estiagem e chuvosa, respectivamente (Tabela 15). Foi reportada corrosão em aço em diversos ambientes (mar, rio, efluentes, solo) em concentrações de sulfato inferiores a 5,7 mg/L (SARICIMEN et al., 2011). Esses íons são de grande importância na indução/aceleração da corrosão microbiologicamente influenciada (CMI), pois atuam como aceptores finais de elétrons para o metabolismo anaeróbio das bactérias sulfato redutoras. A redução do sulfato pode gerar íons sulfeto, que se ligam a prótons presentes na água, formando o sulfeto de hidrogênio. O sulfeto de hidrogênio pode contribuir para o processo corrosivo de diversas maneiras: 1) manutenção de um potencial de corrosão elevado a partir da reação de simples troca com o Fe^{2+} liberado nas regiões de deterioração (anódicas), formando o FeS ; 2) acidificação da interface metal solução; 3) formação de fortes agentes oxidantes, como o enxofre elementar (COETSER; CLOETE, 2005; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009; VIDELA, 2003).

Todas as amostras coletadas apresentaram concentrações de metais alcalinos (cálcio, magnésio, potássio e sódio). Íons cálcio e magnésio podem apresentar um efeito de inibidor catódico, reagindo com hidroxilas presentes no meio e formando um filme protetor insolúvel sobre a superfície de metais, reduzindo assim as taxas de corrosão (SALASI et al., 2007).

Tabela 15 – Concentração de alguns íons nas amostras de água coletadas no conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, nas estações de chuvas e estiagem

| Parâmetro | Conduto Forçado | |
|-----------|-----------------|-------------|
| | Estiagem | Chuvas |
| Ânions | | |
| Fluoreto | 0,40 | 0,11 |
| Cloreto | 115,80±47,33 | 96,40±81,15 |
| Brometo | ALD | 0,15 |
| Nitrato | ALD | 0,10 |
| Sulfato | 8,91±1,04 | 7,51±0,91 |
| Cátions | | |
| Sódio | 36,35±1,11 | 24,35±0,66 |
| Amônio | ALD | ALD |
| Potássio | 1,85±0,14 | 1,61±0,56 |
| Cálcio | 11,35±2,41 | 11,35±2,41 |
| Magnésio | 11,15±1,07 | 9,87±0,61 |

Onde: ALD, abaixo do limite de detecção (limite mínimo de detecção 0,05mg/L).

3.5.3 Estimativa da contribuição de grupos bacterianos isolados da UHE de Pedra do Cavalo, BA, na corrosão global dos equipamentos

3.5.3.1 Taxas de corrosão

Nessa etapa foi avaliado o potencial de grupos bacterianos específicos, isolados a partir do *biofouling* acumulado sobre equipamentos da UHE de Pedra do Cavalo, BA, no desenvolvimento de corrosão microbiologicamente influenciada em corpos de prova de aço carbono (SAC 350) e inoxidável (X3CrNiMo 13-4). Os diferentes tratamentos avaliados estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Tratamentos avaliados nos ensaios de corrosão

| Tratamentos | Codificação |
|----------------------------|--------------------|
| BRS | 1 |
| BOF | 2 |
| BOM | 3 |
| BRF | 4 |
| BRS x BOF | 5 |
| BRS x BOM | 6 |
| BOF x BOM | 7 |
| BRS x BRF | 8 |
| BOF x BRF | 9 |
| BOM x BRF | 10 |
| BRS x BOF x BOM | 11 |
| BRS x BOF x BRF | 12 |
| BOF x BOM x BRF | 13 |
| BRS x BOF x BOM x BRF | 14 |
| BRS x BOF x BOM x BRF x BF | 15 |

Onde: BRS – bactérias redutoras de sulfato; BOF – bactérias oxidantes de ferro; BOM – bactérias oxidantes de manganês; BRF – bactérias redutoras de ferro; e BF – bactérias fermentadoras.

Com exceção dos cultivos com somente bactérias oxidantes de ferro (BOF) e das combinações de BOF x bactérias oxidantes de manganês (BOM), das bactérias redutoras de sulfato (BRS) x BOM e das BOF x bactérias redutoras de ferro (BRF), em todos os demais cultivos, as taxas de corrosão de aço carbono apresentaram valores estatisticamente superiores ($p < 0,05$) aos seus respectivos controles (Figura 32).

Há carência na literatura de estudos comparando o efeito do sinérgico (sintrófico) entre associação de grupos bacterianos específicos (reportados na literatura como agravantes da corrosão de metais) na corrosão propriamente dita de aço carbono e inoxidável.

As maiores taxas de corrosão de corpos de prova de aço carbono foram obtidas com os cultivos onde foram combinados os grupos bacterianos BRS x BOF x BOM, BRS x BOF x BRF e BRS x BOF x BOM x BRF (Figura 32). Nesses três cultivos, as taxas de corrosão de aço carbono foram estatisticamente iguais ($p < 0,05$).

Canfield, Thamdrup e Hansen (1993) descreveram a associação metabólica entre bactérias redutoras de sulfato, oxidantes de ferro e manganês presentes em sedimentos de fundo de corpos d'água da Jutlândia, Dinamarca. Nessa associação, óxidos de ferro e manganês produzidos via metabolismo das bactérias oxidantes de ferro e manganês, respectivamente, podem ser novamente solubilizados por ação de ácidos voláteis de sulfeto, como o H_2S (CANFIELD; THAMDRUP; HANSEN, 1993).

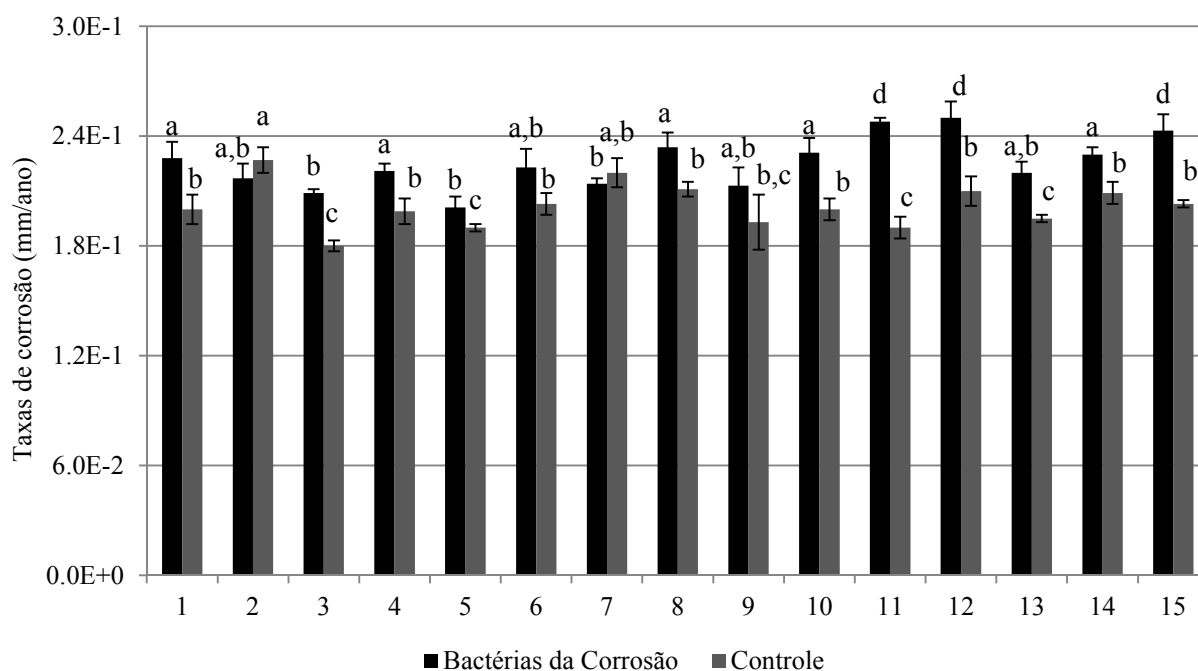


Figura 32 – Taxas de corrosão dos corpos de prova de aço carbono SAC 350, após cultivo de 30 dias com bactérias da corrosão em meio de cultivo sintético, reproduzindo a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA.

Ensaio realizado em triplicata; a, b, c, d apresentam diferenças significativas para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$); Obs.: a codificação de 1 a 15 encontra-se discriminada na Tabela 16.

As taxas de corrosão de corpos de prova de aço inoxidável, em todos os cultivos, apresentaram valores absolutos maiores que os seus respectivos controles (cultivos sem bactérias da corrosão) (Figura 33).

Com exceção dos cultivos de BOF e com as combinações de BOF x BOM, e BOF x BOM x BRF, em todos os demais cultivos, as taxas de corrosão de aço inoxidável apresentaram valores estatisticamente superiores ($p < 0,05$) aos seus controles (Figura 33).

As maiores taxas de corrosão de corpos de prova de aço inoxidável foram obtidas com o cultivo no qual foram combinadas as BRS x BOF x BOM x BRF (Figura 33). Xu et al. (2007) estudaram a indução de corrosão microbiologicamente influenciada de corpos de prova de aço inoxidável 316L expostos a um meio de cultivo rico em nutrientes que simulavam a água de um sistema de resfriamento de água planta da indústria petroquímica. Esses autores reportaram que a combinação de bactérias redutoras de sulfato e oxidantes de ferro induziram maiores taxas de corrosão, quando comparadas à corrosão desenvolvida quando as bactérias foram inoculadas isoladamente e com relação ao controle abiótico (XU et al., 2007).

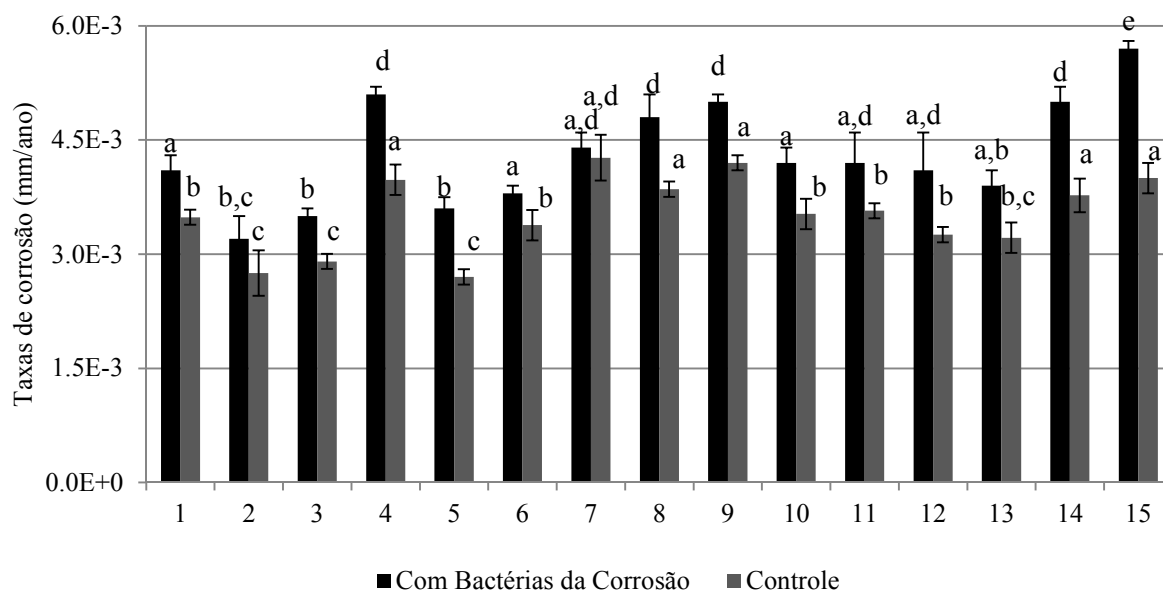


Figura 33 – Taxas de corrosão dos corpos de prova de aço inoxidável X3CrNiMo 13-4, após cultivo de 30 dias com bactérias da corrosão em meio de cultivo sintético, reproduzindo a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA.

Ensaio realizado em triplicata; a, b, c, d, e apresentam diferenças significativas para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$); Obs.: a codificação de 1 a 15 encontra-se discriminada na Tabela 16.

3.5.3.2 Depósitos e biofilmes de corrosão

O acúmulo de depósitos de corrosão sobre os corpos de prova de aço carbono (Apêndice 5) e inoxidável (Apêndice 6), em todos os cultivos, apresentaram valores absolutos maiores que os seus respectivos controles (sem bactérias da corrosão) (Figuras 34; 35). Esses valores podem ser consequência da maior formação de biofilmes de corrosão e/ou contribuição bacteriana para a corrosão do material e a deposição dos produtos das reações anódicas (LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009).

A contribuição dos biofilmes na formação dos depósitos pode ser observada nos biofilmes acumulados sobre os corpos de prova de polipropileno, pois nesses materiais o processo de biodeterioração é mais lento (Apêndice 7). No polipropileno, ao exemplo dos corpos de prova metálicos, o acúmulo de depósitos nos cultivos com as bactérias da corrosão também foi superior, em valores absolutos, quando comparados aos seus respectivos controles (sem bactérias da corrosão) (Figura 36).

Com exceção dos cultivos com somente BRS e com as combinações de BRS x BOM, BOF x BOM x BRF, em todos os demais cultivos, a quantidade em massa de depósitos de corrosão acumulados sobre os corpos de prova de aço carbono foram estatisticamente superiores ($p < 0,05$) aos seus controles (Figura 34).

O maior acúmulo de depósitos de corrosão em corpos de prova de aço carbono foi obtido no cultivo com BRS x BOF x BOM (Figura 34). Nesse caso o metabolismo aeróbio das bactérias oxidantes de ferro e manganês pode ter contribuído para o acúmulo de biomassa sobre os corpos de prova (MADIGAN et al., 2010). A biomassa desse biofilme pode ter contribuído para criação de regiões anaeróbias, que permitiu o estabelecimento das bactérias redutoras de sulfato (LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009).

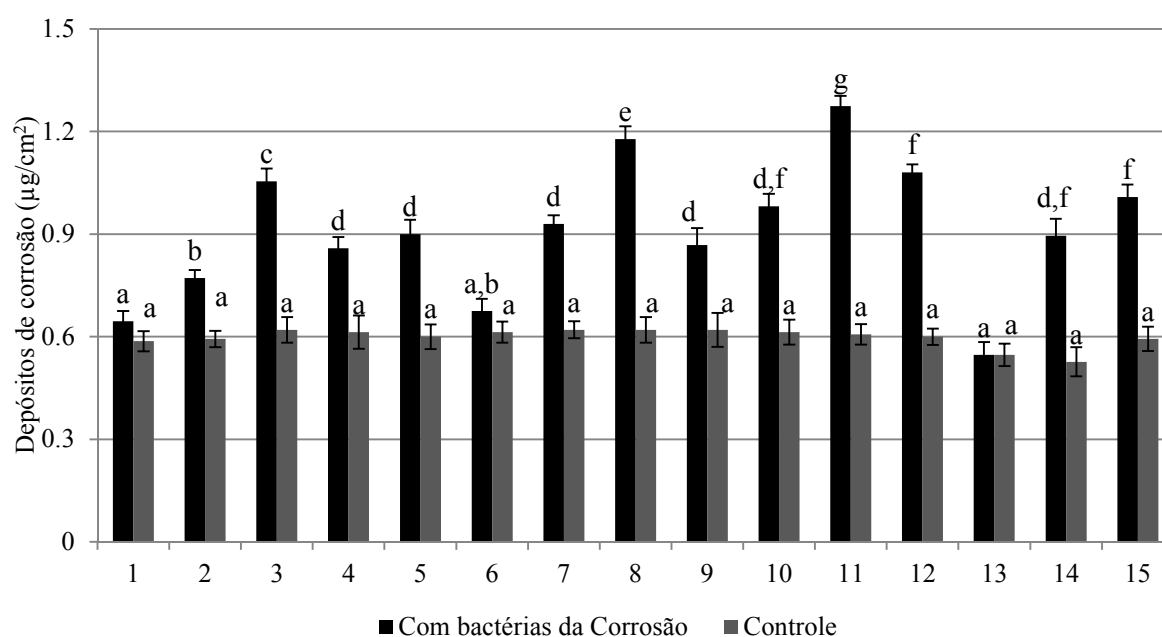


Figura 34 – Depósitos de corrosão acumulados sobre os corpos de prova de aço carbono SAC 350, após cultivo de 30 dias com bactérias da corrosão em meio de cultivo sintético, reproduzindo a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA.

Ensaio realizado em triplicata; a, b, c, d, e, f, g apresentam diferenças significativas para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$); Obs.: a codificação de 1 a 15 se encontra discriminada na Tabela 16.

Nos corpos de prova de aço inoxidável, com exceção dos cultivos de BOM e com as combinações de BRS x BOF, BRS x BOM, BRS x BRF e BRS x BOF x BRF, em todos os demais cultivos, a quantidade de depósitos de corrosão acumulados sobre os corpos de prova foram também estatisticamente superiores ($p < 0,05$) aos seus controles (Figura 35).

Os maiores acúmulos de depósitos de corrosão em corpos de prova de aço inoxidável foram obtidos nos ensaios com as BOF x BOM x BRF e as BRS x BOF x BOM x BRF (Figura 35).

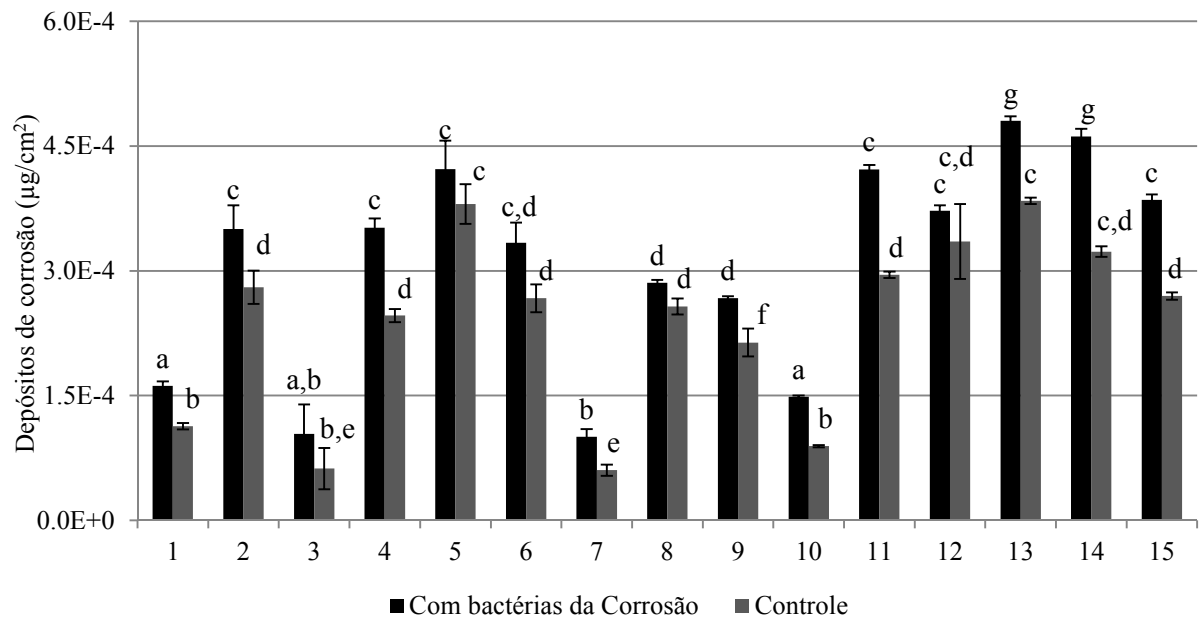


Figura 35 – Depósitos de corrosão acumulados sobre os corpos de prova de aço inoxidável X3CrNiMo 13-4, após cultivo de 30 dias com bactérias da corrosão em meio de cultivo sintético, reproduzindo a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA.

Ensaios realizados em triplicata; a, b, c, d, e, f, g apresentam diferenças significativas para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$); Obs.: a codificação de 1 a 15 encontra-se discriminada na Tabela 16.

As taxas de corrosão sobre todos os corpos de prova de aço carbono foram superiores aos de aço inoxidável. Como consequência, houve maior formação de depósitos de corrosão sobre os corpos de prova de aço carbono, comparado ao aço inoxidável. Os aços inoxidáveis apresentam maior resistência à corrosão nos diferentes meios (ASTM, 2004).

Nos corpos de prova de polipropileno, com exceção dos cultivos de BRS, BOF, BRS x BOF x BOM, BRS x BOF x BRF e BRS x BOF x BOM x BRF x BF, em todos os demais cultivos, a quantidade de depósitos acumulados sobre os corpos de prova foram também estatisticamente superiores ($p < 0,05$) aos seus controles (Figura 36).

Os maiores acúmulos de depósitos em corpos de prova de polipropileno foram obtidos nos ensaios com as BOM x BRF, BRS x BRF e BRS x BOF x BOM x BRF. (Figura 36).

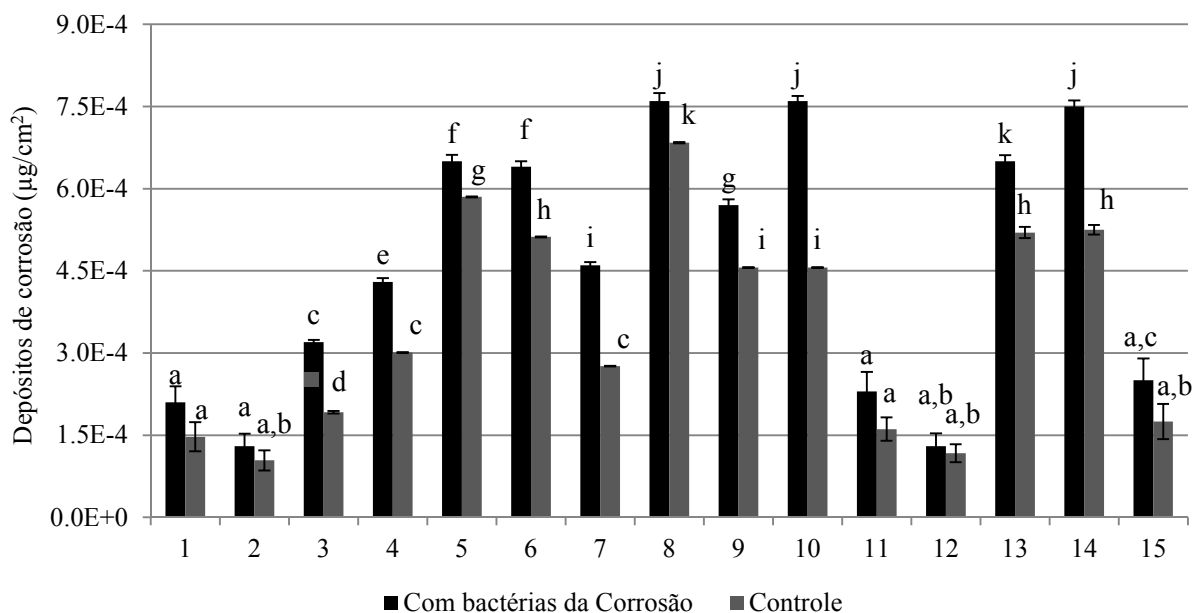


Figura 36 – Biofilmes formados sobre os corpos de prova de polipropileno, após cultivo de 30 dias com bactérias da corrosão em meio de cultivo sintético, reproduzindo a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA.

Ensaio realizado em triplicata; a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k apresentam diferenças significativas para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$); Obs.: a codificação de 1 a 15 encontra-se discriminada na Tabela 16.

3.5.3.3 Parâmetros físico-químicos dos meios de cultivo

Em todos os cultivos, houve pequena redução das concentrações iniciais de sulfato, cloreto, sódio, magnésio, cálcio, potássio, AOC, SPC, temperatura, oxigênio dissolvido e ORP (dados não mostrados) em comparação aos valores determinados desses parâmetros após 30 dias de cultivo (Apêndices 8, 9 e 10).

As manutenções das concentrações dos íons cloreto e sulfato, em todo o período de realização dos cultivos, foram de fundamental importância, pois esses íons podem contribuir ativamente para a corrosão de metais, principalmente do aço inoxidável, devido à sua capacidade de manutenção de elevadas taxas de corrosão pela neutralização das cargas positivas acumuladas nas proximidades das áreas anódicas – cargas positivas são derivadas principalmente da dissolução eletroquímica do metal – e pelo rompimento da camada passiva formada sobre a superfície metálica e a consequente indução de corrosão localizada (por pites) (CLOETE; COETSER, 2005; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009).

A concentração de ferro e manganês solúveis, em todos os cultivos, foi abaixo do limite de detecção do ensaio de titulação, ou seja, abaixo de 0,001 mg/L. Os valores iniciais de Fe^{3+} e Mn^{2+} nos cultivos eram de 0,3 e 0,01 mg/L, respectivamente. Essa redução pode ser consequência da precipitação desses compostos, devido às condições aeróbias dos meios de

cultivo (ESNAULT, 2011; PIVELI; KATO, 2005). Em função disso, durante o cultivo, em intervalos de 5 em 5 dias, foram adicionadas novas concentrações desses íons, 0,1 e 0,033 de Fe^{3+} e Mn^{2+} , respectivamente. A concentração de ferro total reduziu em todas as amostras (concentração inicial era de 1 mg/L). Esse fato também pode ser explicado pela precipitação desses íons (ESNAULT, 2011; PIVELI; KATO, 2005).

Nos cultivos de determinação do AOC foi observada pequena variação no crescimento bacteriano, em comparação aos controles e aos cultivos realizados antes do período de incubação (no tempo zero de cultivo, que o AOC determinado nas amostras foi de 10^5) (dados não mostrados). O AOC presente nas amostras pode ter sido suficiente para suportar o crescimento das bactérias da corrosão sem alterar significativamente a sua concentração na amostra (redução da quantidade de AOC). Nos controles negativos (sem bactérias) não foi observada contaminação.

Nos controles positivos (crescimento da *Pseudomonas aeruginosa* em água ultrapura) foi observado em todos os cultivos um crescimento de 10^2 UFC/mL. Conforme já citado, a *Pseudomonas aeruginosa* é um micro-organismo formador de biofilmes e pode contribuir para o estabelecimento/crescimento de biofilmes de corrosão, favorecendo a fixação de outras espécies relacionadas com a indução/aceleração do processo corrosivo nas superfícies de metais, como as bactérias sulfato redutoras, oxidantes de ferro e manganês, redutoras de ferro, fermentadoras, etc (LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009; COETSER; CLOETE, 2005).

3.6 Conclusões

O tipo de corrosão nas palhetas fixas do distribuidor, caixa espiral e palhetas diretrizes da UHE de Pedra do Cavalo, BA, é possivelmente agravada pela presença de depósitos de manganês provenientes da dissolução da caixa espiral (onde esse elemento pode estar presente na forma de impurezas) ou das águas do reservatório da usina. Nesse último caso, o manganês divalente pode ser proveniente da lixiviação das rochas que compõem a barragem (tipo Enrocamento). Bactérias oxidantes de manganês podem estar contribuindo para a deposição de manganês nesses equipamentos devido à maior significância das vias bióticas na oxidação e precipitação do manganês em águas naturais, comparada às vias abióticas. Foi quantificada concentração de manganês suficientemente elevada na água de processo industrial para suportar o metabolismo das bactérias oxidantes de manganês. Devido ao grande volume d'água que atravessa o conduto forçado, processos de filtração e/ou precipitação química visando a remoção desse elemento são inviáveis devido, principalmente, aos custos gerados na operacionalização desses processos e à formação de grande quantidade de resíduos. Portanto, como alternativas podem ser adotados tratamentos de superfícies como revestimentos que atuem como barreiras eletrônicas ou visando a redução da adesão de depósitos sobre os equipamentos. Deve também ser verificada a eficiência desses revestimentos no controle do *biofouling* e resistência aos efeitos corrosivos do cloreto. O tipo de corrosão acelerada nas placas dos trocadores de calor e nas hélices das turbinas pode estar relacionada com a ação das bactérias redutoras de sulfato, pois foram detectadas concentrações relativamente elevadas de sulfato na água de processo industrial, além do mineral mackinavita nos depósitos de corrosão acumulados sobre esses equipamentos. Nos trocadores de calor, processos de filtração avançados, como osmose reversa, poderiam ser utilizados devido à menor vazão de água demandada por esses equipamentos. Em todos os equipamentos estudados no presente trabalho, íons cloreto dissolvidos na água industrial e diatomáceas presentes no *biofouling* podem estar contribuindo para aceleração da cinética da corrosão. Os íons cloreto provenientes principalmente das águas do rio Paraguaçu podem estar atuando nas regiões anódicas de corrosão, neutralizando as cargas positivas (dos cátions liberados pela dissolução do metal), favorecendo o processo corrosivo. Diatomáceas podem estar produzindo espécies químicas corrosivas, como peróxidos. Além de cloreto, sulfato e manganês, outros parâmetros de qualidade de água que podem ser críticos dos equipamentos da UHE de Pedra do Cavalo são o carbono orgânico assimilável (importante para formação de biofilmes heterotróficos), ferro total e dissolvido. O *biofouling* formado sobre os equipamentos da UHE de Pedra do Cavalo

em contato com a água de processo industrial apresentou composição predominantemente inorgânica, sendo que na fração orgânica, o percentual de proteínas foi, na maioria dos casos, superior ao de açúcares totais. Nesse *biofouling* foram isolados micro-organismos redutores de sulfato e ferro e oxidantes de ferro e manganês. Para controle do *biofouling* e, possivelmente, da corrosão – principalmente quando motivada pela formação de células de aeração diferencial devido à distribuição dos biofilmes na superfície dos equipamentos – nos trocadores de calor (que demanda quantidades relativamente baixas de água) a adoção de tecnologia tratamento de água convencional como filtros lentos de areia poderia fornecer eficiência no controle desses problemas associada à um baixo custo de instalação e operação. Além disso, avaliação *in situ* da resistência à corrosão e formação de *biofouling* de diferentes ligas metálicas poderia ser uma alternativa para a escolha de materiais que irão compor a estrutura dos equipamentos da usina, bem como reposição das peças danificadas. Em estudo com meio de cultivo sintético (simulando a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA), grande parte dos cultivos bióticos apresentaram taxas de corrosão superiores aos controles abióticos indicando que esses grupos microbianos específicos podem estar atuando na corrosão dos equipamentos da usina. Nesses cultivos foi verificado também, na maioria dos casos, maior acúmulo de depósitos de corrosão sobre os corpos de prova de aço carbono e inoxidável nos cultivos das bactérias da corrosão, comparados aos seus respectivos controles (sem bactérias da corrosão).

REFERÊNCIAS*

APHA, AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington, DC, 1999. 1193 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAIS (ASTM). **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens ASTM G1**. West Conshohocken, 2003. 9 p.

ATEKWANA, E. A. et al. The relationship of total dissolved solids measurements to bulk electrical conductivity in an aquifer contaminated with hydrocarbon. **Journal of Applied Geophysics**, v. 56, n. 4, p. 281-294, 2004.

BALDOTTO, M. A. et al. Propriedades redox e grupos funcionais de ácidos húmicos isolados de adubos orgânicos. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 31, p. 465-475, 2007.

BENNDORF, D. et al. Functional metaproteome analysis of protein extracts from contaminated soil and groundwater. **The ISME Journal**, v. 1, n. 3, p. 224-234, 2007.

BIOESTAT Rel. Version 5.0. Instituto Mamirauá: Amazônia. Software.

BRADFORD, M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. **Analytical Biochemistry**. v. 72, p. 248-254, 1976.

CANFIELD, D. E.; THAMDRUP, B.; HANSEN, J. W. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, n. 16, p. 3867-3883, 1993.

COSTA, T. R. **Técnicas analíticas para autópsia de membranas de osmose reversa 2012**, 122 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia) – Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

CROZES, G. F.; CUSHING, R. S. **Evaluating biological regrowth in distribution systems**. American Water Works Association, 2000. 180 p.

DAVISON, W. Iron and manganese in lakes. **Earth-Science Reviews**, v. 34, n. 2, p. 119-163, 1993.

DELLEUR, J. W. **The handbook of groundwater engineering**. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. 1320 p.

DAS, J.; ACHARYA, B. C. Hydrology and assessment of lotic water quality in Cuttack city, India. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 150, n. 1-4, p. 163-175, 2003.

DOOLEY, R. B.; CHEXAL, V. K. Flow-accelerated corrosion of pressure vessels in fossil plants. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 77, n. 2, p. 85-90, 2000.

*De acordo com:

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2002

DUAN, J.; HOU, B.; YU, Z. Characteristics of sulfide corrosion products on 316L stainless steel surfaces in the presence of sulfate-reducing bacteria. **Materials Science and Engineering: C**, v. 26, n. 4, p. 624-629, 2006.

DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J. K. Colorimetric method for determination sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 1, p. 350-356, 1956.

ESNAULT, L. et al. Metallic corrosion processes reactivation sustained by iron-reducing bacteria: Implication on long-term stability of protective layers. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 36, p. 1624-1629, 2011.

FLEMMING, H. C.; SZEWZYK, U.; GRIEBE, T. **Biofilms: investigative methods and applications**. CRC Press, 2000.

FILER, S.; JANICK, M. ORP provides versatile water treatment power engineering. **Power Engineering Magazine**. v. 102, n.11, p. 50-6, 1998.

FISCHER, H. et al. Differential retention and utilization of dissolved organic carbon by bacteria in river sediments. **Limnology and Oceanography**, v. 47, n. 6, p. 1702-1711, 2002.

GOULD, W. D. et al. An MPN method for the enumeration of iron-reducing bacteria. In: **Mining and the Environment Conference**. 2003. Disponível em: <<http://pdf.library.laurentian.ca/medb/conf/Sudbury03/Bacteria/57.pdf>>. Acesso em: 11 fev. 2014.

HANDA, B. K. Chemistry of manganese in natural waters. **Chemical Geology**, v. 5, n. 3, p. 161-165, 1970.

HEALTH CANADA. **Guidance on controlling corrosion in drinking water distribution systems**. 2009. Disponível em: <<http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/corrosion/index-eng.php>>. Acesso em: 21 nov. 2014.

HOLDEN, B. et al. The effect of changing inter process and final disinfection reagents on corrosion and biofilm growth in distribution pipes. **Water Science and Technology**, v. 32, n. 8, p. 213-220, 1995.

KALMBACH, S.; MANZ, W.; SZEWZYK, U. Dynamics of biofilm formation in drinking water: phylogenetic affiliation and metabolic potential of single cells assessed by formazan reduction and in situ hybridization. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 22, n. 4, p. 265-279, 1997.

KALYUZHNYAYA, M. G. et al. Fluorescence in situ hybridization-flow cytometry-cell sorting-based method for separation and enrichment of type I and type II methanotroph populations. **Applied and environmental microbiology**, v. 72, n. 6, p. 4293-4301, 2006.

KIELEMOES, J.; VERSTRAETE, W. Influence of copper-alloying of austenitic stainless steel on multi-species biofilm development. **Letters in applied microbiology**, v. 33, n. 2, p. 148-152, 2001.

KISH, J. R. **Active-passive corrosion of iron-chromium-nickel alloys in hot concentrated sulphuric acid solution**. 2009. [PhD Thesis] - McMaster University, Califórnia, EUA, 1999.

LITTLE, B. J.; LEE, J. S.; RAY, R. I. **Diagnosing, Measuring and Monitoring Microbiologically Influenced Corrosion (MIC)**. NAVAL RESEARCH LAB STENNIS DETACHMENT STENNIS SPACE CENTER MS OCEANOGRAPHY DIV, 2011. Disponível em: <<http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a555614.pdf>>. Acesso em: 11 jul. 2015.

MACDONALD, D. J. et al. Using in situ voltammetry as a tool to identify and characterize habitats of iron-oxidizing bacteria: from fresh water wetlands to hydrothermal vent sites. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 16, n. 9, p. 2117-2126, 2014.

MACUL, V. J. **Biocorrosão de Materiais**. 2013, 40 f. Monografia (Graduação em Engenharia Bioquímica) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

MILLS M. S. et al. Organic geochemistry and sources of natural aquatic forms. In: **ACS Symposium Series**. Washington, DC: American Chemical Society, [1974]-, p. 151-193, 1996.

NEWMAN, R. C.; RUMASH, K.; WEBSTER, B. J. The effect of pre-corrosion on the corrosion rate of steel in neutral solutions containing sulphide: relevance to microbially influenced corrosion. **Corrosion science**, v. 33, n. 12, p. 1877-1884, 1992.

OLIVEIRA, F. F. **Avaliação de filtros lentos de areia como pré-tratamento para o controle de biofouling em plantas de osmose reversa aplicadas na dessalinização da água de mar**. 2012, 122 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

PENG, C.Y. et al. Characterization of elemental and structural composition of corrosion scales and deposits formed in drinking water distribution systems. **Water Research**, v. 44, n. 15, p. 4570-4580, 2010.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade das Águas e Poluição: Aspectos Físico-Químicos**. São Paulo: ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005. 285 p.

RAY, R.I.; LEE, J.S.; LITTLE, B.J. The anatomy of tubercles on steel, **Nace International Conference & Expo**, Paper n° 11217, 11 p., 2011. Disponível em: <<http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA547604>>. Acesso em: 12 mai. 2013.

SALASI, M. et al. The electrochemical behaviour of environment-friendly inhibitors of silicate and phosphonate in corrosion control of carbon steel in soft water media. **Materials chemistry and physics**, v. 104, n. 1, p. 183-190, 2007.

SARICIMEN, H. et al. Corrosion behaviour of cast iron exposed to Arabian Gulf environment. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 58, n. 6, p. 303-311, 2011.

SARIN, P. et al. Physico-chemical characteristics of corrosion scales in old iron pipes. **Water Research**, v. 35, n. 12, p. 2961-2969, 2001.

SARIN, P. et al. Iron corrosion scales: model for scale growth, iron release, and colored water formation. **Journal of environmental engineering**, v. 130, n. 4, p. 364-373, 2004.

SCHNEIDER, R. P.; SILVA, L. R.; FERREIRA, L. M.; BRANDAO, H. Iron-oxidizing biofilms as possible causes of increased friction coefficient in intermediate and lower guide vane bearing bushings at a hydroelectric powerplant in Brazil. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 58, p. 48-58, 2006.

SHI, X.; AVCI, R.; LEWANDOWSKI, Z. Microbially deposited manganese and iron oxides on passive metals-Their chemistry and consequences for material performance. **Corrosion**, v. 58, n. 9, p. 728-738, 2002.

SLY, L. I.; HODGKINSON, M. C.; ARUNPAIROJANA, V. Deposition of manganese in a drinking water distribution system. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 56, n. 3, p. 628-639, 1990.

STRAUB, K. L. et al. Anaerobic, nitrate-dependent microbial oxidation of ferrous iron. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 62, n. 4, p. 1458-1460, 1996.

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, n. 10, p. 2816-2823, 2008.

UHLIG, H. H.; TRIADIS, D. N.; STERN, M. Effect of oxygen, chlorides, and calcium ion on corrosion inhibition of iron by polyphosphates. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 102, n. 2, p. 59-66, 1955.

UROZ, S. et al. Mineral weathering by bacteria: ecology, actors and mechanisms. **Trends in microbiology**, v. 17, n. 8, p. 378-387, 2009.

VAN DER KOOIJ, D.; VAN DER WIELEN, P. W. J. J. **Microbial Growth in Drinking-Water Supplies**. 2014. Disponível em: < http://www.aqua-tools.com/uk/textes/Microbial_Growth_Drinking_water.pdf>. Acesso em: 06 mar. 2014.

VAN DER KOOIJ, D.; VISSER A.; HIJNEN, W. A. M. Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water. **Journal of American Water Works Association**. v. 74, p. 540-545, 1982.

XU, CONGMIN et al. Localized corrosion behavior of 316L stainless steel in the presence of sulfate-reducing and iron-oxidizing bacteria. **Materials Science and Engineering: A**, v. 443, n. 1, p. 235-241, 2007.

WANG, Q.; TAO, T.; XIN, K. The Relationship between Water Biostability and Initial Bacterial Growth Variations to Different Organic Carbon Concentrations. **Procedia Engineering**, v. 89, p. 160-167, 2014.

WETZEL, R. G. **Limnology: lake and river ecosystems**. Gulf Professional Publishing, 2001.

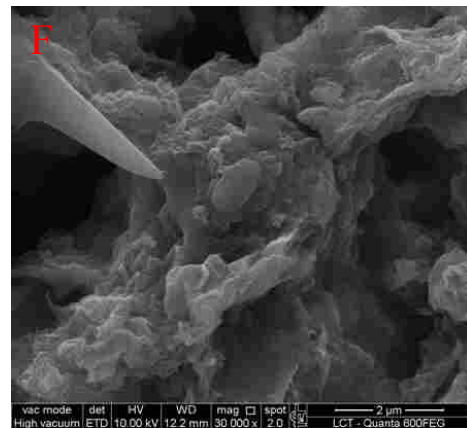
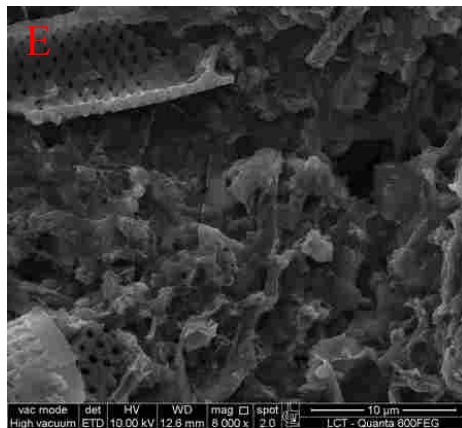
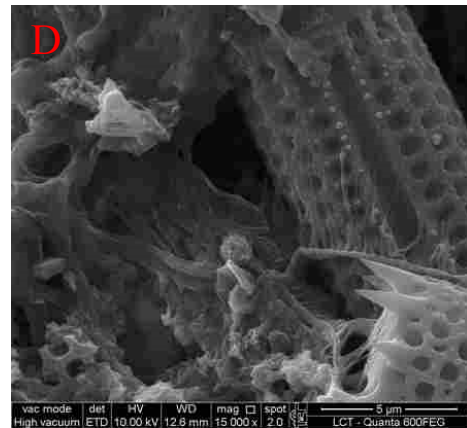
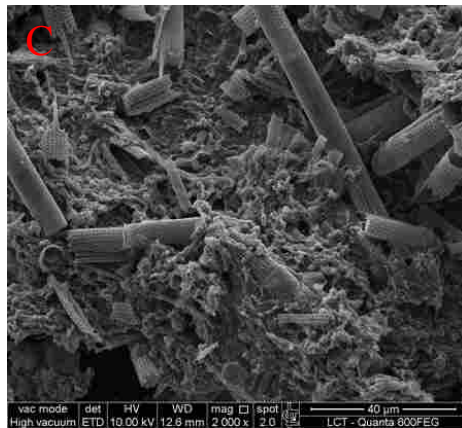
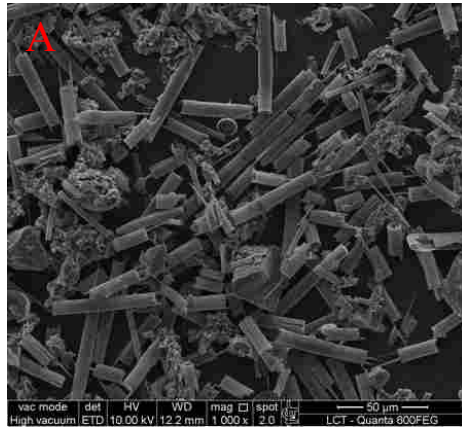
WINGENDER, J.; FLEMMING, H. C. Contamination potential of drinking water distribution network biofilms. **Water Science & Technology**, v. 49, n. 11, p. 277-286, 2004.

YUAN, H.; XU, C.; ZHU, N. Disinhibition of the ammonium nitrogen in autothermal thermophilic aerobic digestion for sewage sludge by chemical precipitation. **Bioresource technology**, v. 169, p. 686-691, 2014.

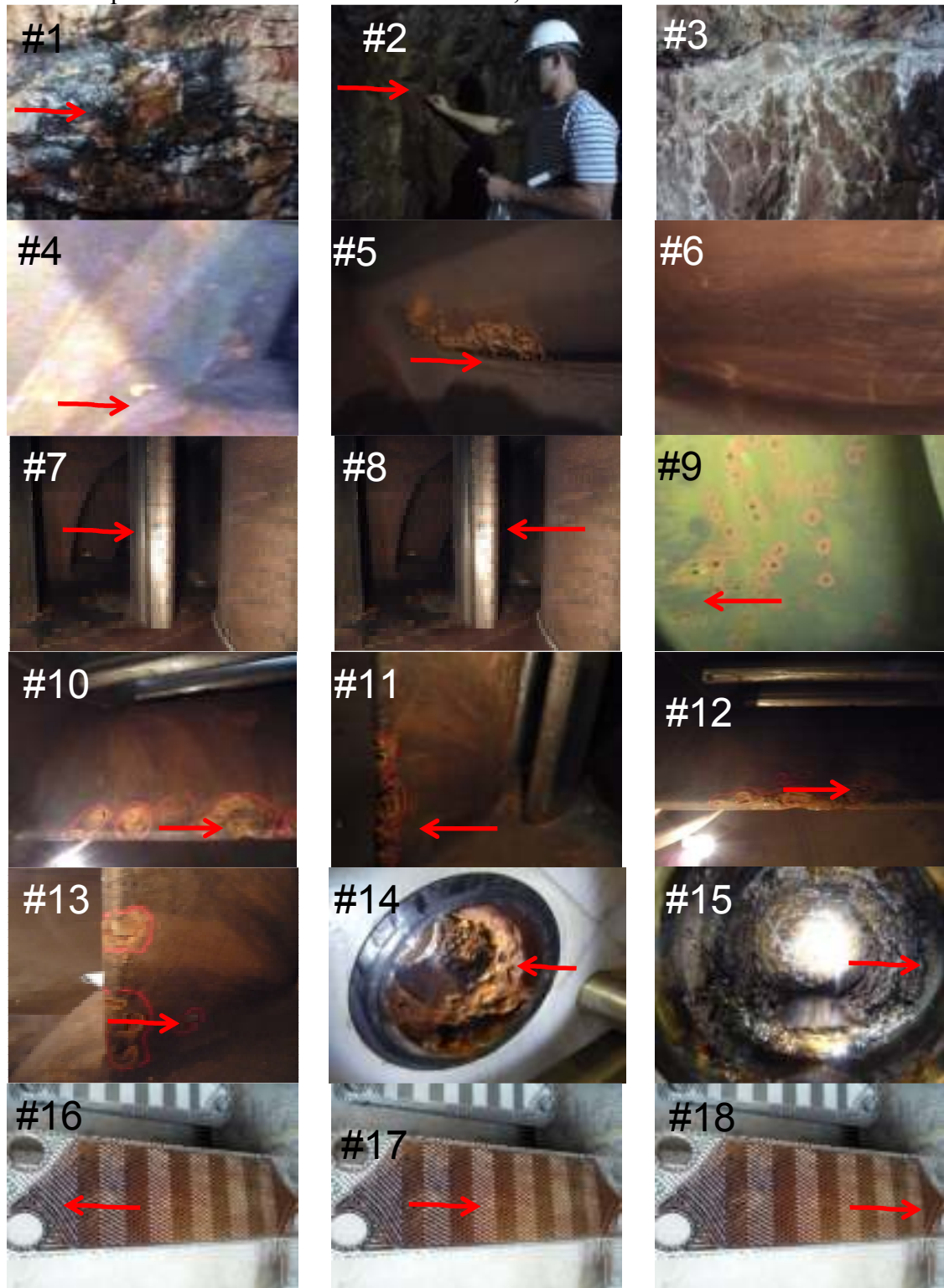
ZAKHAROVA T. R.; PARFENOVA V. V. A method for cultivation of microorganisms oxidizing iron and manganese in bottom sediments of Lake Baikal. **Biology Bulletin**, v. 3, p. 290–295, 2007.

APÊNDICES

Apêndice 1 – *Biofouling* composto basicamente por diatomáceas e substâncias poliméricas extracelulares (EPS) formado sobre equipamentos da usina hidrelétrica de Pedra do Cavalo, BA. *Biofouling* acumulado sobre: A) parede da caixa espiral; B) Pré-distribuidor; C) Palhetas diretrizes; D) Hélices das turbinas; E) Placas dos trocadores de calor; F) Tubulação na entrada do trocador de calor.



Apêndice 2 – Pontos de amostragem de depósitos, tubérculos de corrosão e *biofouling* em diversas superfícies na UHE de Pedra do Cavallo, BA.



As setas vermelhas indicam os locais de amostragem. Onde: #1, 2 e 3, depósitos preto, marrom e branco na galeria localizada abaixo do reservatório da barragem da usina, respectivamente; #4, 5 e 6, depósitos situados no “chão” e “teto” (tubérculos de corrosão) e “teto” da caixa espiral, respectivamente; #7 e 8, depósitos das abas externa e interna da palheta diretriz respectivamente; #9, depósito amostrado na hélice do tubo de sucção; 10 e 11#, regiões corroídas nas abas interna e externa da palhetas fixas do pré-distribuidor, respectivamente; #12 e 13, tubérculos de corrosão nas abas interna e externa do pré-distribuidor, respectivamente; #14 e 15, depósitos nas tubulações de alimentação e saída do radiador; #16, 17 e 18, nas placas de um trocador de calor, em região próxima à alimentação, no meio e em região próxima à saída, respectivamente.

Apêndice 3 – Análise química semiquantitativa por fluorescência de raios X das amostras de depósitos acumulados sobre superfícies metálicas de equipamentos na UHE de Pedra do Cavalo, BA

| | Ponto de amostragem (% de óxido) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | #6 | #7 | #8 | #9 | #10 | #11 | #12 | #13 | #14 | #15 | #16 | #17 | #18 |
| Na ₂ O | 0,30 | 0,34 | 0,60 | 0,38 | 0,18 | nd | 0,23 | 0,33 | nd | 0,04 | 0,06 | 0,22 | 0,24 | 0,17 | nd | nd | nd | nd |
| MgO | 2,06 | 1,24 | 2,71 | 1,58 | 1,24 | nd | 1,51 | 1,21 | nd | 0,05 | 0,04 | 1,62 | 1,52 | 0,84 | 0,07 | 0,10 | 0,12 | 0,15 |
| Al ₂ O ₃ | 0,76 | 0,55 | 1,01 | 7,37 | 1,04 | 0,25 | 3,03 | 3,24 | 0,26 | 0,35 | 0,19 | 3,28 | 2,90 | 3,76 | 0,54 | 0,19 | 0,25 | 0,29 |
| SiO ₂ | 2,79 | 5,07 | 20,13 | 5,6 | 3,82 | 1,39 | 5,51 | 5,80 | 1,25 | 2,67 | 1,31 | 6,48 | 6,33 | 13,9 | 1,83 | 2,60 | 2,21 | 1,68 |
| P ₂ O ₅ | 0,92 | 13,50 | 6,15 | 5,25 | 7,74 | 1,54 | 5,37 | 3,88 | 2,29 | 2,07 | 1,39 | 5,68 | 4,65 | 3,09 | 3,94 | 2,21 | 0,48 | 0,68 |
| SO ₃ | 0,16 | 2,04 | 1,17 | 2,26 | 3,98 | 1,05 | 2,08 | 2,77 | 1,01 | 1,67 | 0,71 | 1,86 | 2,27 | 0,78 | 0,94 | 0,99 | 1,23 | 0,39 |
| Cl | 0,06 | 0,39 | 0,61 | 2,22 | 2,12 | 0,34 | 2,17 | 2,11 | 1,93 | 2,35 | 2,97 | 2,15 | 2,25 | 2,10 | 2,22 | 1,08 | 1,15 | 1,09 |
| K ₂ O | 0,40 | 0,15 | 0,34 | 0,53 | 0,29 | nd | 0,23 | 0,11 | nd | 0,03 | nd | 0,29 | 0,28 | 0,22 | nd | nd | nd | 0,02 |
| CaO | 5,02 | 6,57 | 42,4 | 2,80 | 2,93 | 0,06 | 2,54 | 1,43 | 0,04 | 0,21 | 0,11 | 3,81 | 3,30 | 1,56 | 0,22 | 0,28 | 0,31 | 0,28 |
| TiO ₂ | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,27 | 0,04 | 0,02 | 0,09 | 0,05 | 0,02 | nd | nd | 0,11 | 0,09 | 0,13 | 0,02 | nd | nd | nd |
| V ₂ O ₅ | nd | nd | nd | 0,02 | 0,06 | 0,02 | 0,08 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,04 | 0,03 | 0,05 | 0,03 | 0,03 | nd | nd |
| Cr ₂ O ₃ | nd | Nd | nd | nd | 0,05 | 0,03 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 0,41 | 0,01 | nd | nd | 0,01 |
| MnO | 74,9 | 12,50 | 16,11 | 10,40 | 11,90 | 0,14 | 30,90 | 34,87 | 0,16 | 0,11 | 0,14 | 36,80 | 29,70 | 4,99 | 0,49 | 0,20 | 0,20 | 0,17 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,91 | 55,10 | 6,21 | 60,50 | 63,80 | 94,90 | 44,50 | 42,31 | 92,50 | 90,11 | 92,80 | 35,70 | 44,70 | 67,4 | 89,5 | 92,1 | 93,9 | 94,9 |
| Co ₃ O ₄ | nd | Nd | nd | 0,06 | nd | 0,09 | 0,09 | 0,04 | 0,13 | 0,09 | 0,12 | 0,09 | 0,10 | nd | nd | 0,14 | 0,10 | nd |
| NiO | 0,04 | Nd | nd | 0,05 | 0,07 | 0,07 | 0,05 | 0,26 | 0,04 | nd | nd | 0,06 | 0,08 | 0,10 | 0,06 | 0,06 | 0,04 | nd |
| CuO | nd | 0,06 | 0,07 | 0,03 | 0,07 | 0,04 | 0,05 | nd | nd | nd | nd | 0,02 | 0,06 | 0,03 | 0,06 | nd | nd | nd |
| ZnO | nd | Nd | nd | 0,04 | nd | nd | nd | 0,41 | 0,36 | 0,21 | 0,11 | 0,02 | nd | nd | 0,04 | nd | nd | nd |
| Br | nd | Nd | nd | 0,01 | 0,02 | nd | 0,03 | nd | nd | nd | nd | 0,02 | 0,03 | nd | nd | nd | nd | nd |
| SrO | 0,14 | 0,07 | 0,21 | 0,02 | 0,03 | nd | 0,03 | 0,01 | nd | nd | nd | 0,03 | 0,04 | nd | nd | nd | nd | nd |
| ZrO ₂ | nd | Nd | nd | nd | nd | 0,03 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| IrO ₂ | nd | 0,43 | 0,22 | 0,14 | nd | nd | 0,15 | 0,13 | nd | nd | nd | 0,17 | 0,20 | nd | nd | nd | nd | nd |
| BaO | 6,52 | 1,94 | 1,01 | 0,51 | 0,58 | nd | 1,35 | 0,91 | nd | nd | nd | 1,60 | 1,22 | 0,41 | 0,05 | nd | nd | nd |

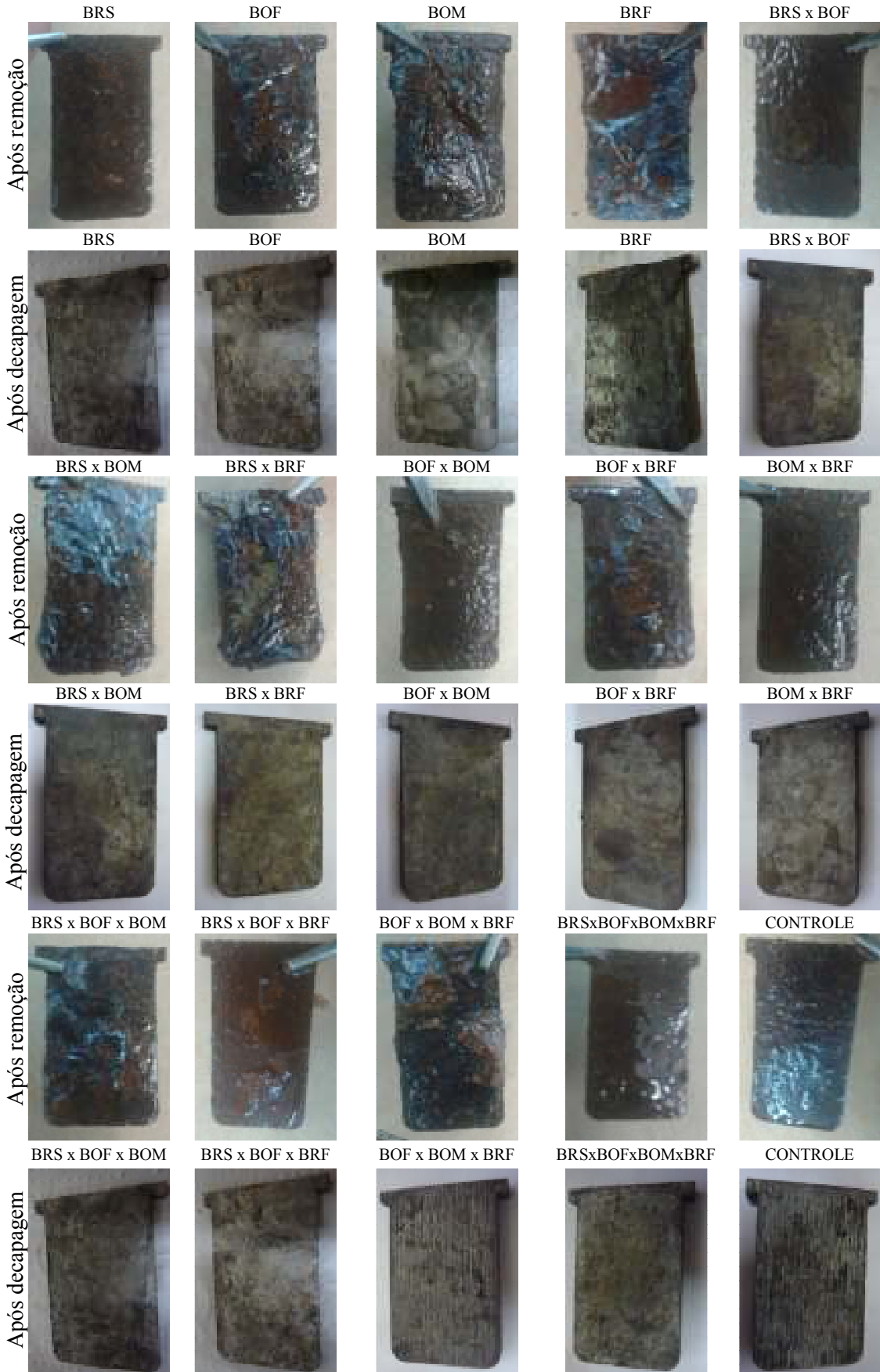
Onde: #1, 2 e 3, depósitos preto, marrom e branco na parede da galeria subterrânea localizada abaixo do reservatório da barragem da usina, respectivamente; #4, 5 e 6, depósitos situados no “chão” (tubérculo de corrosão), “teto” (tubérculo de corrosão) e “teto” da caixa espiral, respectivamente; #7 e 8, depósitos amostrados nas abas externa e interna da palheta diretriz do distribuidor, respectivamente; #9, depósito amostrado na hélices das turbinas; 10 e 11#, regiões anódicas (corroidas) nas abas interna e externa da palhetas fixas do pré-distribuidor, respectivamente; #12 e 13, tubérculos de corrosão nas abas interna e externa em palhetas fixas do pré-distribuidor, respectivamente; #14 e 15, depósitos amostrados nas tubulações de alimentação e saída do radiador; #16, 17 e 18, nas placas de um trocador de calor, em região próxima à alimentação, no meio e em região próxima à saída, respectivamente; nd – elemento não detectado.

Apêndice 4 – Detecção de grupos microbianos possivelmente relacionados com o processo corrosivo presentes nas amostras de depósitos coletados sobre os equipamentos na UHE de Pedra do Cavalo, BA.

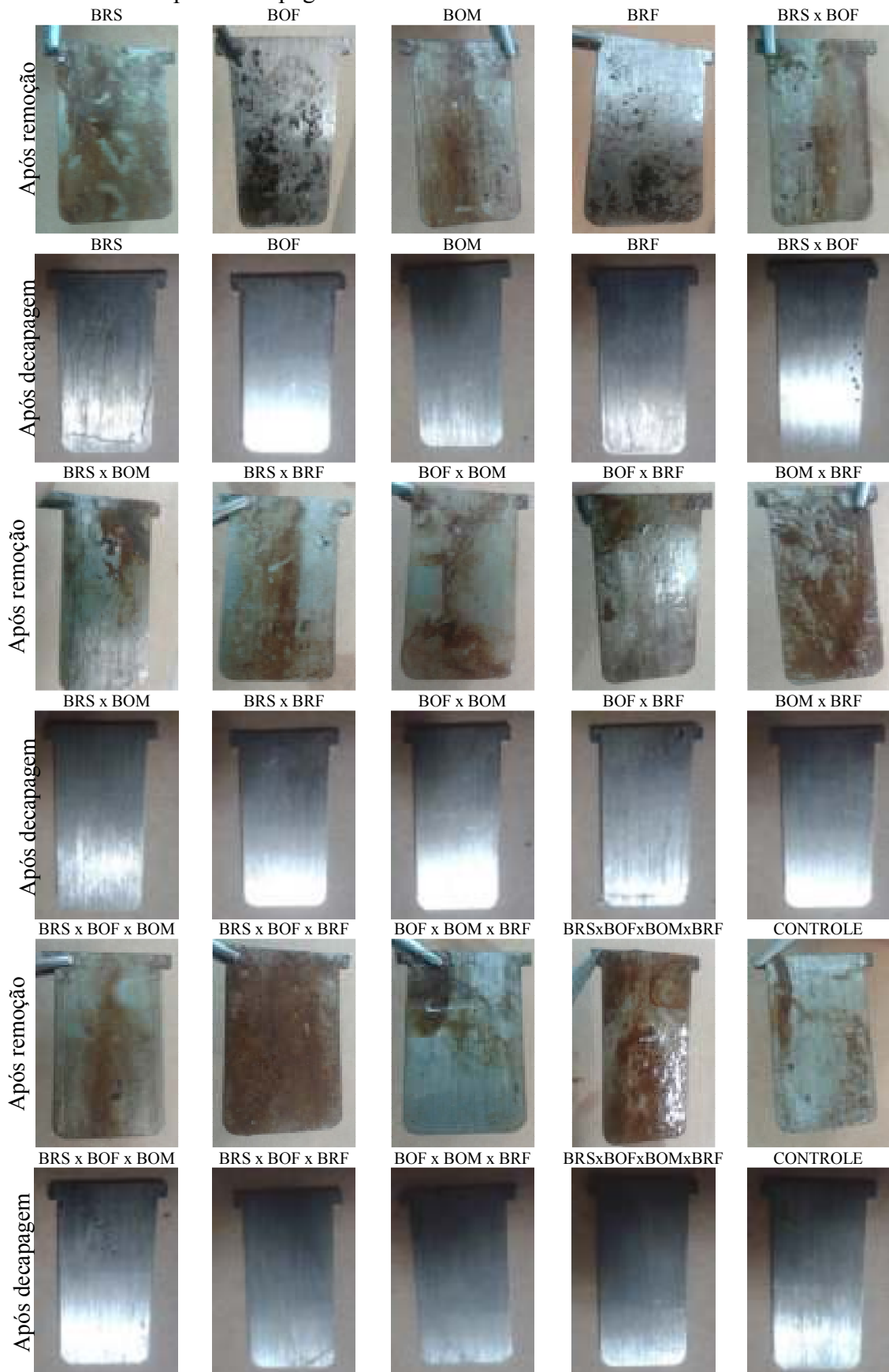
| Amostra | BRS | OF/OM | RF |
|---------|----------|----------|----------|
| #1 | presente | presente | presente |
| #2 | presente | presente | presente |
| #3 | presente | presente | presente |
| #4 | presente | presente | presente |
| #5 | presente | presente | presente |
| #6 | presente | presente | presente |
| #7 | presente | presente | presente |
| #8 | presente | presente | presente |
| #9 | presente | presente | presente |
| #10 | presente | presente | presente |
| #11 | presente | presente | presente |
| #12 | presente | presente | presente |
| #13 | presente | presente | presente |
| #14 | presente | presente | presente |
| #15 | presente | presente | presente |
| #16 | presente | presente | presente |
| #17 | presente | presente | presente |
| #18 | presente | presente | presente |

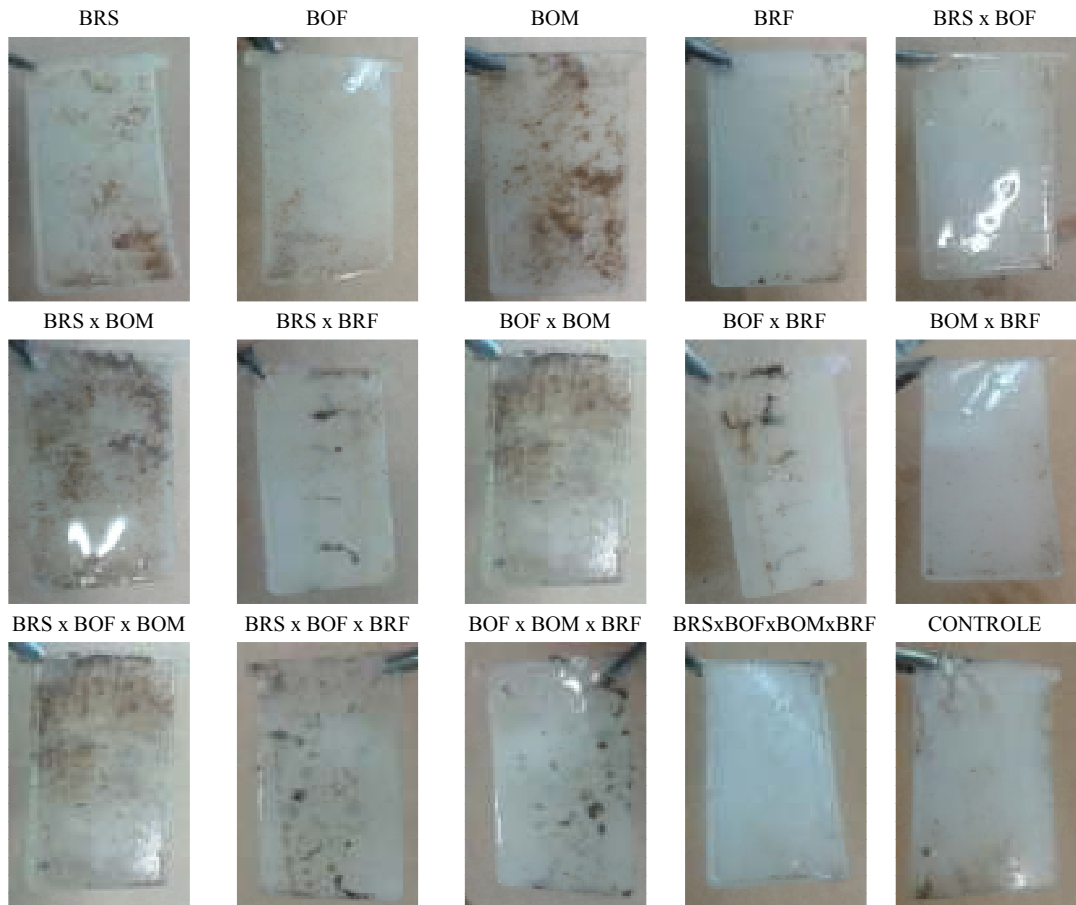
Onde: #1, 2 e 3, depósitos preto, marrom e branco na parede da galeria subterrânea localizada abaixo do reservatório da barragem da usina, respectivamente; #4, 5 e 6, depósitos situados no “chão” (tubérculo de corrosão), “teto” (tubérculo de corrosão) e “teto” da caixa espiral, respectivamente; #7 e 8, depósitos amostrados nas abas externa e interna da palheta diretriz do distribuidor, respectivamente; #9, depósito amostrado na hélices das turinas; 10 e 11#, regiões anódicas (corroídas) nas abas interna e externa da palhetas fixas do pré-distribuidor, respectivamente; #12 e 13, tubérculos de corrosão nas abas interna e externa em palhetas fixas do pré-distribuidor, respectivamente; #14 e 15, depósitos amostrados nas tubulações de alimentação e saída do radiador; #16, 17 e 18, nas placas de um trocador de calor, em região próxima à alimentação, no meio e em região próxima à saída, respectivamente; BRS, bactérias redutoras de sulfato; OF, bactérias oxidantes de ferro; OM, bactérias oxidantes de manganês; RF, bactérias redutoras de ferro.

Apêndice 5 – Corpos de prova de Aço Carbono SAC 350 logo após a remoção dos meios de cultivo e decapagem ácida

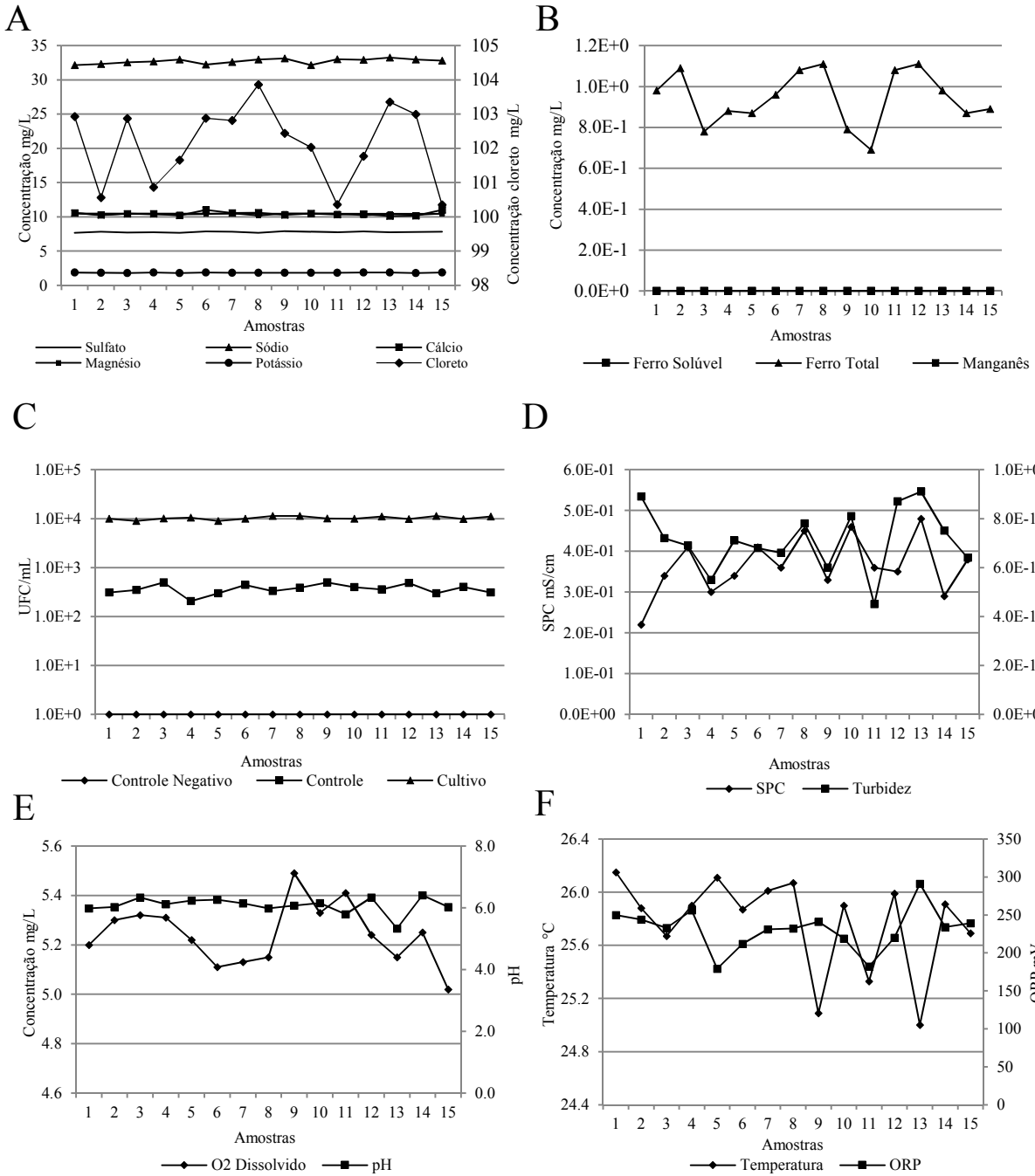


Apêndice 6 – Corpos de prova de Aço Inoxidável X3CrNiMo 13-4 logo após a remoção dos meios de cultivo e após a decapagem ácida



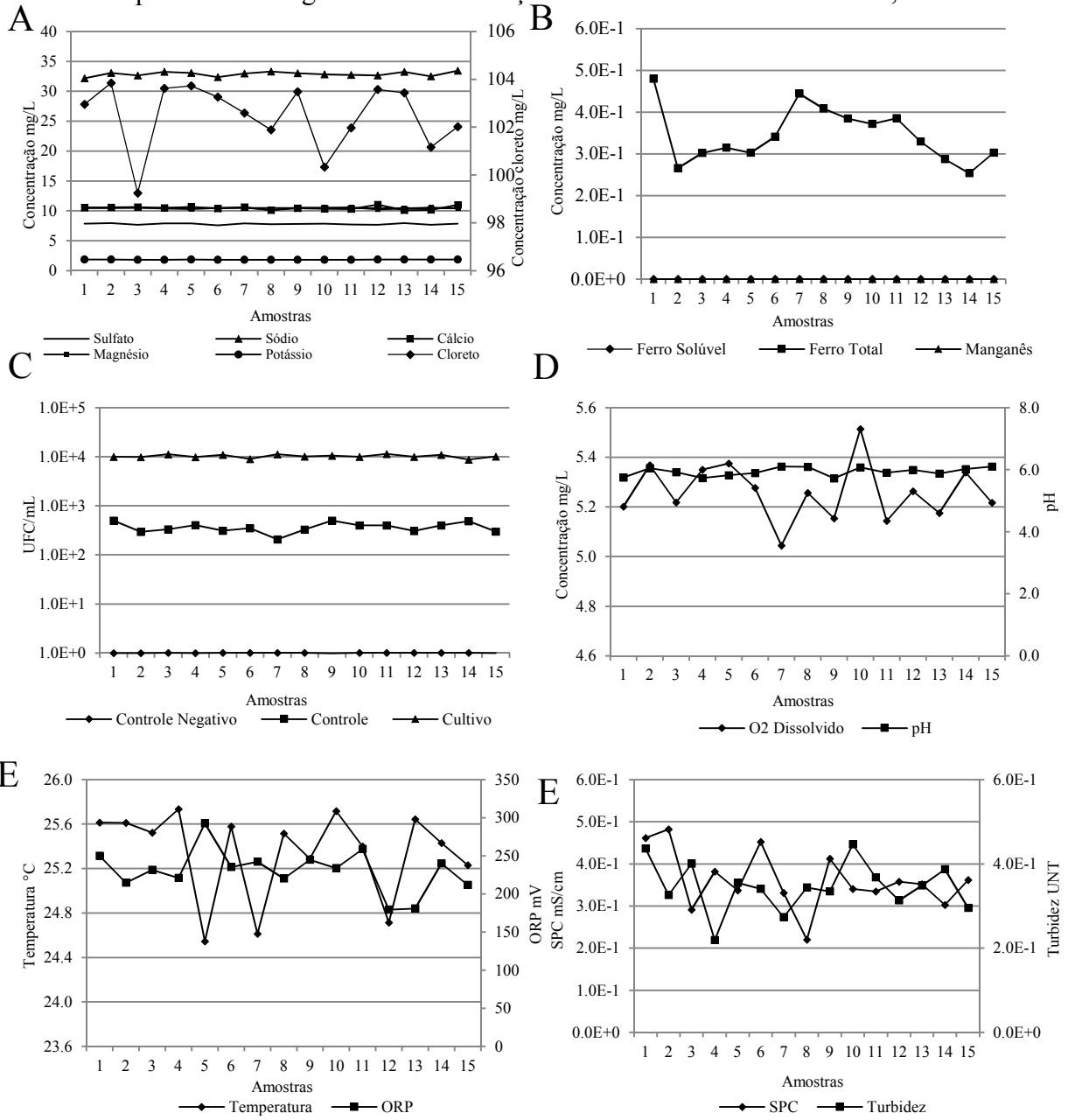
Apêndice 7 – Corpos de prova de polipropileno logo após a remoção dos meios de cultivo

Apêndice 8 – Parâmetros físico-químicos do meio de após interrupção dos cultivos das bactérias da corrosão sobre corpos de provas de aço carbono SAC 350, submersos em meio sintético reproduzindo a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA.



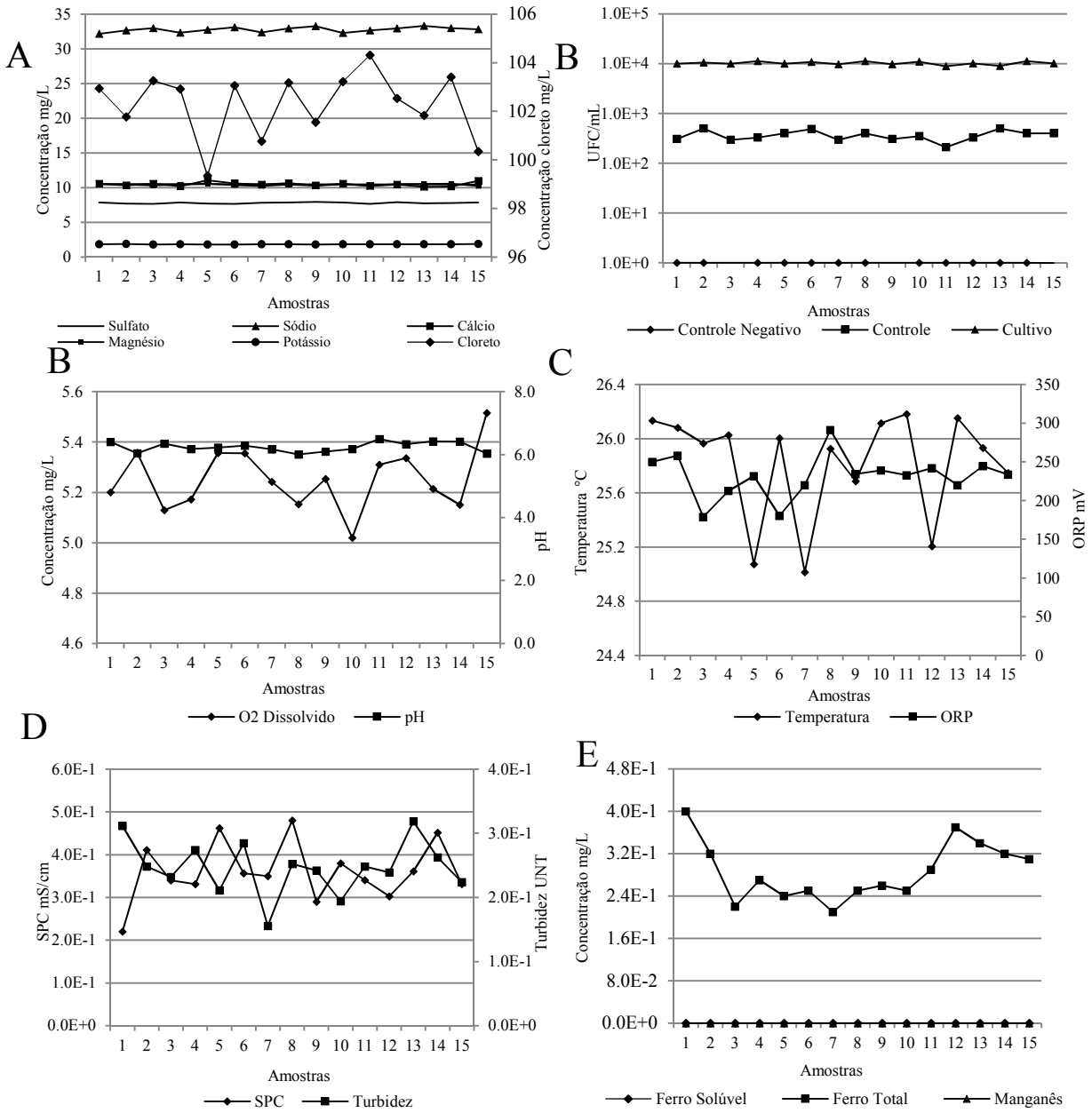
Obs.: cultivo de 30 dias; a codificação de 1 a 15 encontra-se discriminada na Tabela 16.

Apêndice 9 – Parâmetros físico-químicos do meio após interrupção dos cultivos das bactérias da corrosão sobre corpos de provas de Aço Inoxidável X3CrNiMo 13-4, submersos em meio sintético reproduzindo a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA.



Obs.: cultivo de 30 dias; a codificação de 1 a 15 encontra-se discriminada na Tabela 16.

Apêndice 10 – Parâmetros físico-químicos do meio após interrupção dos cultivos das bactérias da corrosão sobre corpos de provas de polipropileno, submersos em meio sintético reproduzindo a água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA.



Obs.: cultivo de 30 dias; a codificação de 1 a 15 encontra-se discriminada na Tabela 16.

CAPÍTULO 4 – PREDIÇÃO DOS TIPOS DE CORROSÃO E FORMAÇÃO DE BIOFOULING NOS EQUIPAMENTOS DA UHE DE PEDRA DO CAVALO, BA, A PARTIR DO ESTUDO DA QUALIDADE DA ÁGUA DO RESERVATÓRIO E DOS PRINCIPAIS RIOS TRIBUTÁRIOS

4.1 Introdução

As águas provenientes de fontes naturais e utilizadas em processos industriais não são estéreis e geralmente apresentam concentrações de nutrientes e outros parâmetros físico-químicos adequadas para o desenvolvimento de biofilmes de corrosão. Nesses casos, o *biofouling* formado (biofilmes + depósitos de corrosão) pode levar a problemas como entupimentos de tubulações, corrosão de superfícies metálicas, aumento do coeficiente de fricção e danos em equipamentos industriais (LIENGEN et al, 2014; SCHNEIDER et al., 2010; VIDELA; CHARACKLIS, 1992).

Em usinas hidrelétricas, esses problemas podem resultar no aumento dos custos dos processos produtivos devido a um maior consumo de energia e interrupção do funcionamento dos equipamentos, durante os trabalhos de manutenção (LINHARDT, 2015; VIDELA, 2003).

Apesar de, na maioria dos casos, ser significativo o metabolismo microbiano na corrosão e formação de *biofouling* sobre os equipamentos de sistemas industriais que utilizam águas naturais, segundo pesquisa realizada pela *National Association of Corrosion Engineers of United States*, a maioria dos engenheiros que trabalham com corrosão negligenciam ou não compreendem a influência bacteriana nesses processos, que em muitos casos, é crítica nas usinas hidrelétricas (CLOETE; COETSER, 2005; LINHARDT, 2015).

Medidas de controle da corrosão e formação de *biofouling* tem se baseado nos resultados obtidos a partir do levantamento das propriedades físico-químicas do corpo d'água ainda na etapa de projeto. Essas análises são insuficientes para prever os possíveis tipos de corrosão, pois a caracterização da qualidade da água não fornece informações sobre os efeitos sinérgicos entre micro-organismos relacionados com o processo corrosivo, parâmetros físico-químicos de qualidade de água e propriedades dos substratos metálicos (EDWARDS; HARDING, 2004).

Frente a isso, os problemas de corrosão e formação de *biofouling* em sistemas de água industrial são identificados somente após o início das operações desses sistemas (GEESEY; LEWANDOWSKI; FLEMMING, 1994; GERWICK, 2007).

Nesses casos de interações sinérgicas, o efeito da interação de dois parâmetros é diferente da soma de seus efeitos individuais. Portanto, a presença grupos bacterianos específicos relacionados com a corrosão de metais associados a parâmetros de qualidade de água podem gerar efeitos corrosivos e de potencial de formação de *biofouling* distintos aos efeitos se esses mesmos parâmetros estivessem sendo considerados isoladamente (WINGENDER; NEU; FLEMMING, 2012).

Como alternativa, a utilização de sistemas de monitoramento da corrosão e formação de *biofouling* com corpos de provas de materiais metálicos pode ajudar a simular um ambiente mais fiel ao industrial devido à possibilidade de reprodução do microambiente presente na interface metal/*biofouling*, cujos fenômenos relacionados com o processo corrosivo podem ser semelhantes aos encontrados dentro do sistema industrial.

Há carência de trabalhos na literatura científica visando prever, ainda na etapa de projeto, a natureza da biocorrosão e do *biofouling* que se formará sobre equipamentos de sistemas industriais a partir do estudo dos depósitos biológicos formados sobre superfícies de ligas metálicas expostas aos corpos d'água utilizados na alimentação desses sistemas (ASANO, 1998; CRITTENDEN et al. 2012; EDWARDS; HARDING, 2004).

4.2 Objetivos

- Classificar segundo o grau de corrosividade a deterioração de corpos de prova de aço carbono SAC350 e inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 inseridos em sistema *side-stream* recebendo água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA;
- Avaliar as correlações entre as taxas de corrosão de corpos de prova de aço carbono SAC350 e inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, com os expostos às águas dos rios Paraguaçu e Jacuípe e reservatório da barragem da usina;
- Avaliar as correlações entre a composição do *biofouling* formado sobre corpos de prova de aço carbono SAC350 e inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, com os expostos às águas dos rios Paraguaçu e Jacuípe e reservatório da barragem da usina.

4.3 Hipótese

- É possível prever os tipos de corrosão microbiologicamente influenciada ou acelerada por parâmetros físico-químicos de qualidade de água a partir do estudo da biodeterioração de corpos de prova expostos aos rios tributários e reservatório da usina;
- Há correlação entre formação de *biofouling* e a evolução do processo corrosivo nos corpos de prova de aço carbono SAC350 e inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4.

Essa hipótese foi levantada a partir das seguintes evidências/premissas:

- 1) À água do conduto forçado recebe a maioria dos parâmetros físico-químicos e biológicos de qualidade de água relacionados com o processo corrosivo em superfícies metálicas a partir do reservatório da usina;
- 2) As águas do reservatório recebem a maioria dos parâmetros físico-químicos e biológicos de qualidade de água relacionados com o processo corrosivo em superfícies metálicas a partir dos rios tributários;
- 3) As bactérias relacionadas com o processo corrosivo apresentam distribuição cosmopolita;
- 4) Foi amplamente reportado na literatura a correlação entre *biofouling* (biofilmes) e corrosão do aço carbono e inoxidável (BRAUGHTON; LAFOND; LEWANDOWSKI, 2001; LANDOULSI; COOKSEY; DUPRES, 2011; LINHARDT, 2015; MARCONNET et al., 2008; ZHOU et al., 2011).

4.4 Material e Métodos

4.4.1 Descrição da área de estudo

Os ambientes de estudo, ou seja, a UHE de Pedra do Cavalo, BA; a bacia do Rio Paraguaçu (rios Paraguaçu e Jacuípe); e o reservatório de Pedra do Cavalo, BA estão caracterizados na seção 1.3, no capítulo 1.

4.4.2 Fluxograma dos experimentos

Para avaliar a hipótese levantada foi determinada a velocidade da corrosão de corpos de prova de aço carbono SAC350 e inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 em sistema *side-stream* recebendo água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA. Em seguida, esses resultados foram relacionados com a corrosão de corpos de prova dos mesmos materiais expostos à água do reservatório da barragem da usina e os principais rios tributários (rios Paraguaçu e Jacuípe) (fluxograma Figura 37). Simultaneamente foi realizada a caracterização da qualidade da água em todos os pontos onde foram instaladas as unidades de monitoramento (fluxograma Figura 38) e caracterização do *biofouling* formado sobre esses materiais (fluxograma Figura 39).

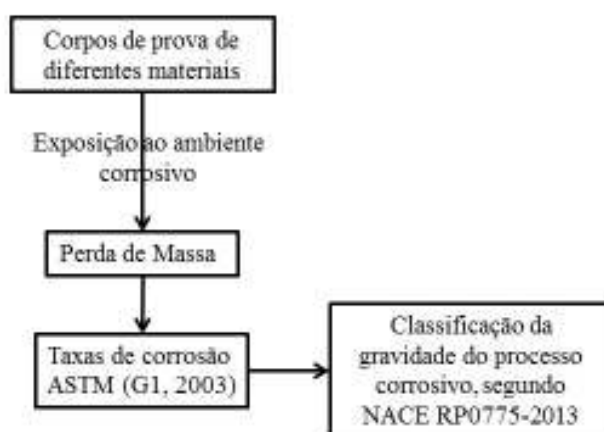


Figura 37 – Fluxograma das análises realizadas para estimar a velocidade do processo corrosivo dos corpos de prova expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, reservatório da barragem da usina e nos rios Paraguaçu e Jacuípe.

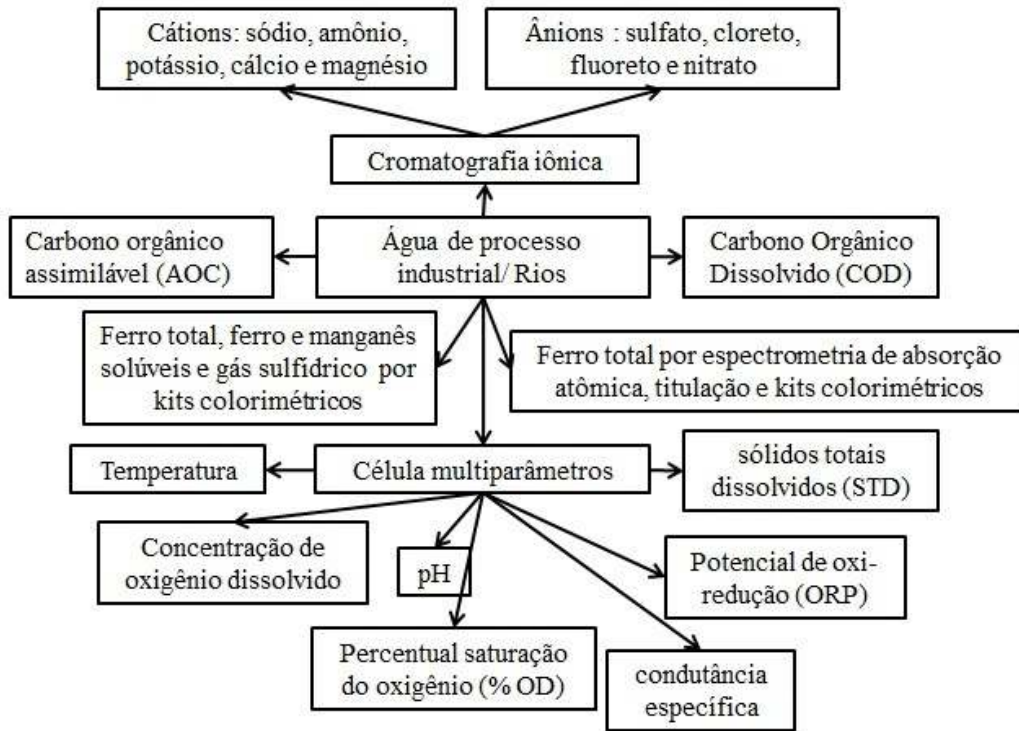


Figura 38 – Fluxograma das análises de qualidade de água com enfoque em parâmetros físico-químicos corrosivos presentes nos ambientes aquáticos nos quais foram realizados ensaios de corrosão.

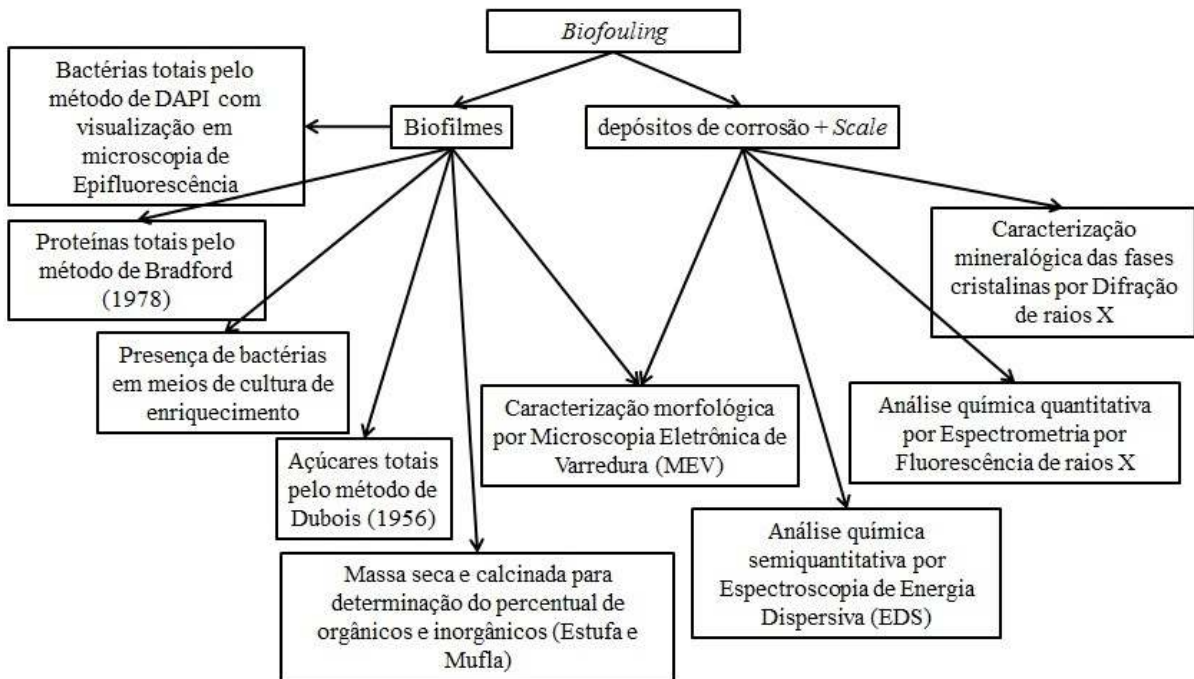


Figura 39 – Fluxograma das análises realizadas para a caracterização do *biofouling* depositado sobre corpos de prova expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, reservatório da barragem da usina e nos rios Paraguaçu e Jacuipe.

4.4.3 Descrição dos Experimentos

4.4.3.1 Unidades experimentais para o monitoramento da corrosão e formação de *biofouling* nos equipamentos da UHE de Pedra do Cavalo, BA, no reservatório da barragem e nos seus principais rios tributários (Paraguaçu e Jacuípe)

Como unidades experimentais de avaliação das taxas de corrosão e formação de *biofouling* foram utilizados suportes de corpos de prova, que consistiram em segmentos de tubulações de PVC de diâmetro nominal 20 (Dn 20) com 10 cm de comprimento, acoplados a uniões de PVC Dn 20. Dentro dessas unidades, foram inseridos longitudinalmente os corpos de prova de diferentes materiais, conforme Figura 40.

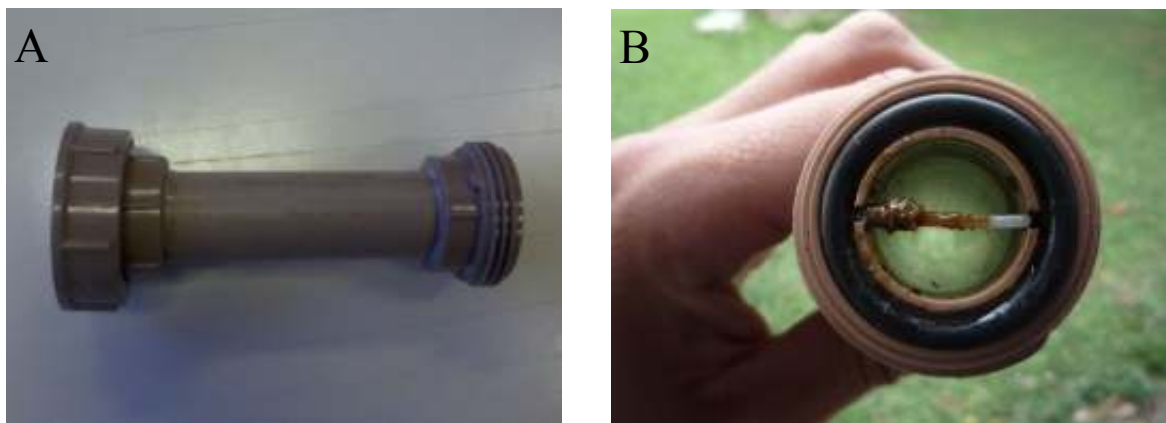


Figura 40 – Tubulação em PVC Dn 20 com união: conjunto utilizado como unidade experimental de monitoramento da corrosão e formação de *biofouling* na UHE de Pedra do Cavalo, BA. A) Visão lateral do suporte de corpo de prova; B) corpo de prova inserido na união do suporte de corpo de prova.

Os suportes de corpos de prova foram encaixados em série formando linhas de monitoramento da corrosão, conforme Figura 41. Na entrada das linhas de corrosão foi instalado um rotâmetro para controle da vazão a 60 L/h. Tanto na entrada quanto na saída foram instaladas válvulas esfera em PVC para controle *on/off* e regulação da vazão, respectivamente.

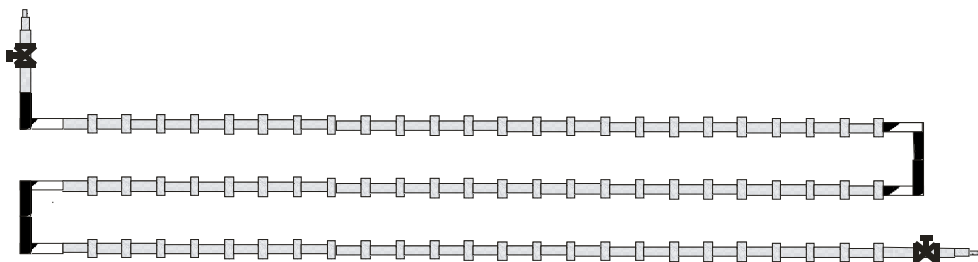


Figura 41 – Esquema de uma linha de monitoramento da corrosão.

4.4.3.2 Corpos de prova

Como substratos para as determinações das taxas de corrosão e da formação de *biofouling* foram utilizados corpos de prova de aço carbono SAC350, inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 e polipropileno.

Os corpos de prova foram fabricados nas dimensões 1x10x40 mm (área 4 cm²), sendo que os de polipropileno foram produzidos pela empresa HBS Hidrotecnologia e os de aço carbono SAC350 (densidade 7,86 gcm⁻³) e inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 (densidade 7,7 gcm⁻³) foram produzidos pelo grupo Voith Energia.

A composição química dos corpos de prova de aço carbono SAC350 e inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 foram apresentadas na seção 3.4.3.2.4, no capítulo 3.

4.4.3.3 Locais de instalação das linhas de monitoramento da corrosão

Foram instaladas unidades de monitoramento em quatro diferentes pontos: 1) em tubulação derivada do conduto forçado, na casa de máquinas da usina, no nível 1S (Figura 42); 2) no reservatório da barragem da UHE de Pedra do Cavalo; 3) em trecho do Rio Paraguaçu; 4) em trecho do Rio Jacuípe. Os corpos de prova foram removidos das unidades de monitoramento em três lotes (campanhas de amostragem) e em triplicatas, entre os dias 12 a 14 de outubro de 2011, 14 a 17 de dezembro de 2011 e 6 a 10 de maio de 2012. A vazão da água na saída de todas as linhas de monitoramento da corrosão foi ajustada a valores aproximados a 60 L/h.

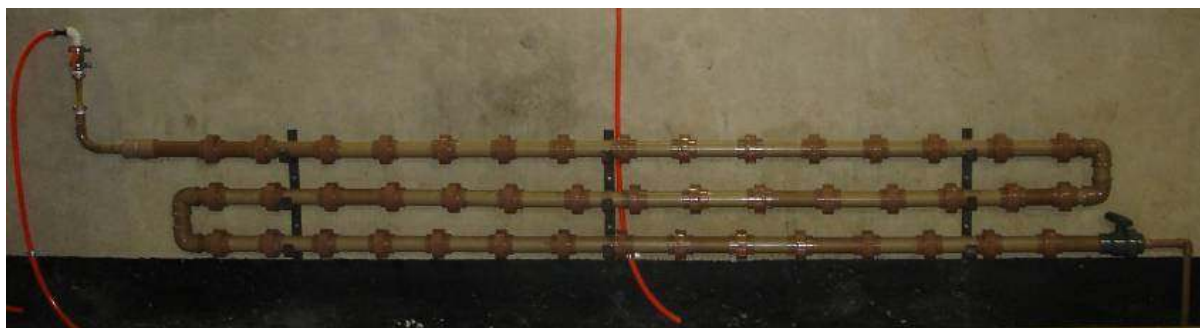


Figura 42 – Linha de monitoramento das taxas de corrosão e da formação *biofouling* sobre corpos de prova de diferentes materiais em sistema *side-stream* recebendo água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA.

4.4.3.4 Instalação das unidades de monitoramento da corrosão na Barragem da usina e nos Rios Jacuípe e Paraguaçu

Os três sistemas de monitoramento apresentaram configuração padrão, sendo compostos, por uma tubulação de sucção captando água do corpo d'água, uma bomba hidráulica centrífuga ou submersa, uma tubulação de recalque, um reservatório de água de 500L, um regulador de vazão dentro do reservatório (bóia) e uma linha de monitoramento da corrosão após o reservatório com tubulação com Dn 20 e com corpos de prova de 1 mm de espessura (Apêndice 1). Nas linhas de monitoramento desses sistemas foram inseridos três diferentes tipos de corpos de prova: SAC350, F6NM-X3CrNiMo13-4 e polipropileno.

Na barragem da UHE de Pedra do Cavalo, BA, a unidade de monitoramento permaneceu captando água em uma profundidade de 3 a 5 metros a partir da superfície do corpo d'água (Apêndice 2).

A unidade de monitoramento do rio Jacuípe (Apêndice 3) foi instalada em uma propriedade privada situada na zona rural do município de Feira de Santana, BA, a aproximadamente 10 m do corpo d'água, nas coordenadas 12° 27' 37 93'' de latitude sul e 39° 03' 56 14'' de longitude oeste, com altitude de 121 m com relação ao nível do mar.

A unidade de monitoramento do rio Paraguaçu (Apêndice 4) foi instalada na pousada Recanto Verde (na Br 116, Km 505), no município de Raphael Jambeiro, BA, situada a 30 m do corpo d'água, nas coordenadas 12° 30' 08 94'' de latitude sul e 39° 08' 35 06'' de longitude oeste, com altitude de 114 m com relação ao nível do mar.

4.4.3.5 Procedimentos de limpeza dos corpos de prova antes da exposição ao ambiente corrosivo

Partículas grosseiras presentes na superfície dos corpos de prova (com e sem revestimento) foram removidas com esfregação branda com escova com cerdas de nylon e solução contendo detergente alcalino neutro (Extran 2% v/v, Merck, Brasil, em água ultra pura), seguido de enxágue em água ultra pura. Em seguida, gorduras eventualmente aderidas foram removidas por meio de imersão em acetona (P.a. ACS, ISO da Merck, Brasil), seguido de enxágue em água ultra pura. Após procedimentos de limpeza, os corpos de prova foram secos em estufa de secagem a 47 °C e seguiram para armazenamento em dessecador até o instante da determinação da massa e das dimensões desses materiais. Após a limpeza, todo o manuseio dos corpos de prova foi realizado utilizando luvas para procedimentos não cirúrgicos.

4.4.3.6 Determinação da massa e dimensões dos corpos de prova

Foi determinada a massa e as dimensões dos corpos de prova por meio de balança analítica modelo AL104 (Aphox Technica, Brasil) e paquímetro, respectivamente. Os valores obtidos nas medições (centímetros) e determinações das massas (gramas) foram expressos com três e quatro algarismos significativos, respectivamente (ASTM, G1-03). Após determinação das dimensões e massas, os corpos de prova foram armazenados individualmente em sacos plásticos devidamente identificados até o instante de exposição ao ambiente corrosivo.

4.4.3.7 Determinação da rugosidade superficial dos corpos de prova

Após procedimentos de preparo dos corpos de prova para a exposição aos ambientes corrosivos, foi determinada a rugosidade superficial dos diferentes materiais utilizando rugosímetro portátil digital modelo TR 2000 (Cosa, Brasil). Os valores de rugosidade utilizados nesse trabalho correspondem à média aritmética da rugosidade em cinco pontos aleatórios em cada corpo de prova.

4.4.3.8 Procedimentos de remoção dos corpos de prova do ambiente corrosivo

4.4.3.8.1 Raspagem do material depositado nos corpos de prova e transporte

Os corpos de prova foram removidos do ambiente corrosivo por meio de pinça (previamente sanificada com etanol 70%) e os depósitos formados nas duas faces foram raspados com espátula (previamente sanificada com etanol 70%) e armazenados em bolsa térmica no interior de tubos para centrifugação com rosca de 1,5 mL MCT-150C (Axygen®, Brasil) ou tubos tipo Falcon de 15 ou 50 mL (Corning Incorporated, NY, EUA) (estéreis e previamente pesados em temperatura ambiente e após período de 30 minutos em estufa a 103 °C).

As amostras foram transportadas até o laboratório de Microbiologia Ambiental/ICB/USP/SP ou de Rotinas PQI/USP/SP, onde foram conservadas em freezer a aproximadamente - 10 °C até o instante de realização das determinações descritas na seção 3.4.3.2, no Capítulo 3. Os corpos de prova, após raspagem, foram inseridos individualmente em sacos plásticos previamente identificados, acondicionados em bolsa térmica e transportados

para o laboratório para as determinações descritas na seção 3.4.2.2.5. Todos os procedimentos de manuseio dos corpos de prova após a remoção do ambiente corrosivo foram realizados com uso de luvas descartáveis para procedimento não cirúrgico.

4.4.3.8.2 Limpeza dos corpos de prova após os testes de corrosão

Após raspagem dos depósitos formados e transporte para o laboratório, todos os corpos de prova foram lavados em água de abastecimento público (de torneira) com esfregação com escova de cerdas de nylon para remoção de partículas grosseiras presentes na superfície.

Os depósitos de corrosão ainda aderidos aos corpos de prova de aço carbono foram removidos por meio de imersão desses materiais em solução de Clarke (ASTM G1-03) à temperatura de 20 – 25 °C durante 5 minutos. A solução de Clarke foi preparada por meio da dissolução de 20 g de trióxido de antimônio (Sb_2O_3) e 50 g de cloreto estano ($SnCl_2$) em 1 L de ácido clorídrico (HCl) e armazenada em frasco protegido de luminosidade.

Os depósitos de corrosão ainda aderidos aos corpos de prova de aço inoxidável foram removidos por meio de imersão durante 3 minutos em solução de ácido clorídrico (HCl) 15% (v/v) a 20 – 25 °C (ASTM G1-03).

Durante as imersões, os corpos de prova foram constantemente removidos das soluções decapantes em intervalos de tempo definidos de 3 e 5 minutos (para aço carbono e inoxidável, respectivamente), lavados com água destilada, secados com jato de ar quente (secador de cabelos Eterny 127 v, Yin's, China) e posteriormente pesados.

4.4.3.8.3 Determinação da perda de massa e das taxas de corrosão

A massa dos corpos de prova após decapagem foi determinada por meio de balança analítica modelo AL104 (Aphox Technica, Brasil) (unidade em grama) com quatro algarismos significativos. Os valores de perda de massa foram obtidos por meio da diferença entre a massa inicial e a massa após a decapagem ácida e as taxas de corrosão, por meio da equação 33:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{kxw}{axtd} \quad \text{Equação 33}$$

Onde: k é a unidade de conversão constante (conversão do tempo de horas para anos e centímetros para milímetros), t é o tempo de exposição em horas, a é a área do corpo de prova

em cm^2 , w é a perda de massa em gramas e d é a densidade do metal em gcm^{-3} . Sendo os resultados expressos em mm/y (milímetros por ano), assume-se $k = 87600$ (Equação 34).

$$\text{Neste caso, taxa de corrosão} = \frac{87600 \, xw}{axtd}. \quad \text{Equação 34}$$

Os resultados da perda de massa foram plotados em um gráfico de perda de massa dos corpos de prova (ordenadas) em função do número de ciclos de decapagem (abscissas). Todos os gráficos gerados com esses resultados apresentaram similaridade ao evidenciado na Figura 43, onde foi observada uma grande perda de massa nos primeiros ciclos de lavagem (reta formada entre os pontos A e B) e uma pequena perda de massa nos últimos ciclos de lavagem (reta formada entre os pontos B e C). A menor inclinação da reta BC (comparada à reta AB) em relação ao eixo horizontal referiu-se à menor perda de massa nos respectivos ciclos de lavagem (ASTM, G1-03).

A grande perda de massa entre os pontos A e B referiu-se à remoção dos depósitos de corrosão pela solução decapante associada à ação corrosiva da própria substância decapante sobre o corpo de prova. A menor perda de massa entre os pontos B e C referiu-se exclusivamente à ação corrosiva da substância decapante sobre o corpo de prova, pois os depósitos de corrosão já haviam sido significativamente removidos nos primeiros ciclos de lavagem. O ciclo de lavagem no qual a reta começou apresentar a menor inclinação (ponto B, Figura 43) foi a perda de massa adotada para o respectivo corpo de prova – no caso da Figura 43, o quarto ciclo de lavagem (eixo horizontal) foi o valor de perda de massa para o referido corpo de prova. Os corpos de prova de polipropileno receberam o tratamento de limpeza descrito na seção 4.4.3.8.2, no entanto, sem uso solução decapante. Não foram corrigidos os valores de perda de massa própria da solução decapante, pois os mesmos corresponderam a valores inferiores a 1% da perda de massa total obtida durante a decapagem.

As taxas de corrosão obtidas a partir dos ensaios de perda de massa dos corpos de prova foram classificadas segundo NACE (2005) (Tabela 17).

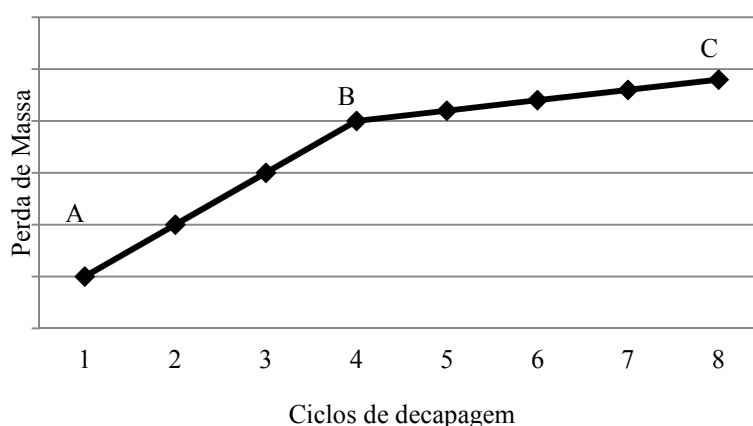


Figura 43 – Perda de massa dos corpos de prova corroídos após ciclos de lavagem.

Tabela 17 – Classificação da corrosividade

| Corrosividade | Taxas de corrosão uniforme (mm/ano) | Taxas de corrosão por pites (mm/ano) |
|---------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Baixa | <0,025 | <0,13 |
| Moderada | 0,025 a 0,12 | 0,13 a 0,20 |
| Alta | 0,13 a 0,25 | 0,21 a 0,38 |
| Severa | >0,25 | >0,38 |

Fonte: NACE (2005).

4.4.3.9 *Qualidade da água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, do reservatório da barragem e nos seus principais rios tributários (Paraguaçu e Jacuípe)*

No instante de inserção dos corpos de prova nas linhas de corrosão e em cada campanha de amostragem foi realizada análise de qualidade da água. Os parâmetros analisados foram composição iônica, carbono orgânico assimilável (AOC), carbono orgânico dissolvido (COD), ferro total e dissolvido, manganês dissolvido, sulfeto de hidrogênio, temperatura, oxigênio dissolvido, percentual de saturação, pH, condutância específica, potencial de oxirredução e sólidos totais dissolvidos (STD). Os métodos utilizados foram os mesmos descritos na seção 3.4.2.3 do Capítulo 3.

4.4.4 *Tratamento dos resultados*

Foi verificada a correlação entre as taxas de corrosão dos corpos de prova de aço carbono SAC350 e inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 e os parâmetros de caracterização do *biofouling* com o teste de correlação de Pearson com auxílio do programa EXCEL 2010.

4.5 Resultados e Discussões

4.5.1 Comparação da qualidade de água do conduto forçado, dos rios Paraguaçu e Jacuípe e do reservatório da UHE de Pedra do Cavallo, BA

Todas as amostras apresentaram crescimentos máximos da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* sem diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) em ensaios de AOC, com exceção das amostras coletadas no rio Paraguaçu e conduto forçado, na segunda e primeira campanha de amostragem, respectivamente (Figura 44). Essas bactérias apresentaram crescimento na ordem de 10^5 UFC/mL na maioria das amostras. Esses valores foram inferiores aos reportados por Holden et al. (1995). Esses autores quantificaram crescimentos na ordem de 10^6 UFC/mL de *Pseudomonas aeruginosa* em biofilmes associados à água de tubulação de água de abastecimento público de Londres, Inglaterra (HOLDEN et al., 1995).

Charnock e Kjonno (2000) também reportaram crescimentos de *Pseudomonas aeruginosa* na ordem de 10^5 UFC/mL em estudo de formação de biofilmes em sistema de distribuição de água na Noruega. Esses autores observaram significativo crescimento de biofilmes aderidos às paredes desse sistema de distribuição. Portanto, todas as amostras de água coletadas forneceram concentrações de AOC suficientemente elevadas para suportar um significativo crescimento biofilmes microbianos.

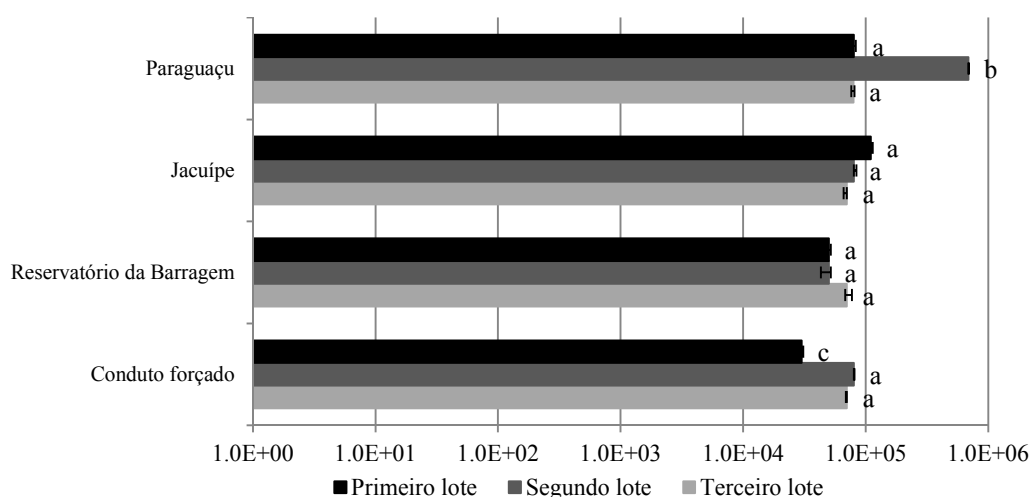


Figura 44 – Estimação do Carbono Orgânico Assimilável (AOC) nas amostras de água coletadas na UHE de Pedra do Cavallo, BA, no reservatório da Barragem e nos seus principais rios tributários.

Onde: Dn é o diâmetro nominal da tubulação nas unidades de monitoramento; os crescimentos máximos da *Pseudomonas aeruginosa* nas amostras foram alcançados de 5 a 7 dias. a, b, c apresentam diferenças significativas para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$)

Em todas as amostras de água analisadas foi quantificado ferro total (Tabela 18). No entanto, ferro solúvel foi identificado apenas nas águas do conduto forçado e do rio Paraguaçu. O ferro total quantificado no reservatório da barragem pode ser proveniente do rio Paraguaçu ou da lixiviação das rochas que represam o reservatório da barragem, conforme discutido no Capítulo 3.

A concentração de ferro total na água do conduto forçado foi superior à quantificada no reservatório da barragem. Esses valores superiores podem ser consequência da dissolução da tubulação do conduto forçado devido à corrosão ou lixiviação das rochas que represam o reservatório da barragem e que circundam a tubulação que alimenta o conduto forçado na tomada d'água (discutido no Capítulo 3).

Tabela 18 – Parâmetros físico-químicos de qualidade das águas na UHE de Pedra do Cavalo, BA, do reservatório da Barragem e nos seus principais rios tributários

| Parâmetro (mg/L) | Jacuípe | Paraguaçu | Reservatório da Barragem | Conduto Forçado |
|-----------------------|---------|-----------|--------------------------|-----------------|
| Ferro total | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 |
| Ferro dissolvido | ALD | 0,1 | ALD | 0,1 |
| Manganês dissolvido | 0,1 | ALD | 0,1 | 0,1 |
| Sulfeto de hidrogênio | ALD | ALD | ALD | 0,1 |

ALD, abaixo do limite de quantificação – limite de detecção, 0,01 mg/L.

Todas as amostras apresentaram valores de pH próximos à neutralidade (~ 7), sendo que as amostras coletadas no Rio Jacuípe se apresentaram alcalinas e nos demais pontos de amostragem, levemente ácidas (Tabela 19).

As águas do reservatório e conduto forçado apresentaram valores semelhantes de concentração de oxigênio dissolvido e percentual de saturação. Esses valores foram inferiores aos determinados nos rios Paraguaçu e Jacuípe (Tabela 19). Águas de rios são geralmente mais aeradas que águas de reservatórios e lagos devido à sua maior movimentação (WETZEL et al., 2001).

A água do conduto forçado é proveniente do reservatório da barragem da usina, cuja cota na tomada d'água está em uma profundidade superior a 70 m. Nessa profundidade, as baixas concentrações de oxigênio dissolvido do reservatório pode ter contribuído para o baixo percentual de saturação de oxigênio quantificado na água do conduto forçado.

O potencial de oxirredução (ORP) de todas as amostras de água apresentaram valores positivos e semelhantes (de 184 a 197 mV) (Tabela 19). Todas as amostras apresentaram valores inferiores ao de referência da água pura. A água pura pode apresentar valores de referência de ORP entre 200 a 300 mV (DOOLEY; CHEXAL, 2000).

Os valores de ORP inferiores dessas amostras podem ser consequência da presença de agentes antioxidantes ou de agentes redutores presentes nesses corpos d'água. As águas do Rio Paraguaçu são marcadas por forte coloração marrom-castanha, possivelmente devido à presença de ácidos húmicos provenientes da degradação de matéria orgânica de origem vegetal das matas ciliares presentes no seu entorno. Os ácidos húmicos podem contribuir tanto para o aumento quanto para a redução do ORP, pois estes compostos podem atuar como agentes oxidantes e redutores, dependendo da sua estrutura molecular (DOOLEY; CHEXAL, 2000). Como exemplo, os ácidos húmicos compostos por grupos funcionais fenólicos, quinonas e semiquinonas apresentam geralmente capacidade oxidante (BALDOTTO et al., 2000).

As amostras coletadas nas unidades de monitoramento da barragem da usina e do Rio Paraguaçu apresentaram condutância específica relativamente baixa, em contraste com as amostras coletadas na unidade de monitoramento do Rio Jacuípe (Tabela 19). Os valores de condutância geralmente são diretamente proporcionais aos valores de sólidos totais dissolvidos (STD). Esses valores de condutância específica relativamente elevados do Rio Jacuípe podem indicar um potencial corrosivo dessa água, devido à sua elevada capacidade de conduzir corrente elétrica (ATEKWANA et al., 2004).

O Rio Jacuípe apresentou-se mais turvo – comparado ao Rio Paraguaçu e o reservatório da Barragem, nas três campanhas de amostragem. Essa maior turbidez pode ser consequência das características físicas desse manancial, que apresenta um fluxo d'água mais turbulento e menor altura da lâmina d'água, que permite uma ressuspensão mais intensa dos sedimentos (ATEKWANA et al., 2004).

No rio Paraguaçu pode ser observado um desvio padrão maior ($\pm 1,78$) nos valores médios de turbidez. Esse desvio padrão está relacionado com a variação dos valores de turbidez nas três campanhas de amostragem. Essa variação pode estar relacionada com a concentração de partículas suspensas, como consequência do aporte de nutrientes das margens para o corpo d'água, devido às chuvas intensas que ocorreram na véspera das amostragens (ATEKWANA et al., 2004).

Tabela 19 – Parâmetros físico-químicos de qualidade das águas na UHE de Pedra do Cavallo, BA, do reservatório da Barragem e nos seus principais rios tributários

| | Jacuípe | Paraguaçu | Reservatório da Barragem | Conduto Forçado |
|------------------|-----------|-----------|--------------------------|-----------------|
| O.D. (mg/L) | 9±1 | 7,0±0,8 | 5,8±0,4 | 5,72±0,32 |
| O.D.% | 109±14 | 94±13 | 66,0±0,4 | 65,37±0,75 |
| Temperatura (°C) | 29,2±0,6 | 27,5±0,8 | 26,3±0,3 | 25,39±0,15 |
| ORP (mV) | 184±34 | 188±19 | 197±14 | 191±8 |
| SpC (mS/cm) | 1,82±0,22 | 0,17±0,04 | 0,32±0,02 | 0,32±0,01 |
| STD (mg/L) | 1,25±0,17 | 0,17±0,06 | 0,20±0,00 | 0,20±0,00 |
| pH | 7,84±0,31 | 6,49±0,09 | 6,36±0,04 | 6,30±0,10 |
| Turbidez | 6,10±0,05 | 4±1 | 0,58±0,04 | 0,64±0,21 |

Onde: O.D., oxigênio dissolvido; OD%, percentual de saturação de oxigênio dissolvido; ORP, potencial de oxidação-redução; SpC, condutância específica; STD, sólidos totais dissolvidos; pH, potencial hidrogeniônico; ± D.p., desvio padrão.

As elevadas concentrações de alguns íons, principalmente cloreto, sulfato, amônio, cálcio, magnésio, sódio e potássio podem ser as principais responsáveis pelos elevados valores de sólidos totais dissolvidos no Rio Jacuípe (Tabelas 18 e 19).

As amostras de água coletadas no sistema de monitoramento do Rio Jacuípe apresentaram elevadas concentrações de íons halogênios, principalmente cloreto e, em menores concentrações, fluoreto (Tabela 20). Esses íons podem contribuir ativamente para a corrosão de metais, principalmente do aço inoxidável, devido à sua capacidade de manutenção de elevadas taxas de corrosão pela neutralização das cargas positivas acumuladas nas proximidades das áreas anódicas – cargas positivas são derivadas principalmente da dissolução eletroquímica do metal – e pelo rompimento da camada passiva formada sobre a superfície metálica e a consequente indução de corrosão localizada (por pites) (CLOETE; COETSER, 2005; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009).

Além de íons cloreto, o Rio Jacuípe apresentou elevadas concentrações de sulfato (Tabela 20). Esses íons são de grande importância na indução/aceleração da corrosão microbiologicamente influenciada (CMI), pois atuam como aceptores finais de elétrons para o metabolismo anaeróbico das bactérias sulfato redutoras. A redução do sulfato pode gerar íons sulfeto, que se ligam a prótons presentes na água, formando o sulfeto de hidrogênio. O sulfeto de hidrogênio pode contribuir para o processo corrosivo de diversas maneiras: 1) manutenção de um potencial de corrosão elevado a partir da reação de simples troca com o Fe^{2+} liberado nas regiões de deterioração (anódicas), formando o FeS ; 2) acidificação da interface metal solução; 3) formação de fortes agentes oxidantes, como o enxofre elementar (CLOETE; COETSER, 2005; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009; ROE; LEWANDOWSKI; FUNK, 1996).

O Rio Jacuípe é o principal contribuinte para a introdução de íons cloreto no reservatório da barragem da UHE de Pedra do Cavallo, pois as concentrações médias desse íon no Rio Paraguaçu foram relativamente baixas ($<12,26$ mg/L) (Tabela 20).

Na água do conduto forçado foram quantificadas 8 e 5 mg/L de íons cálcio e magnésio, respectivamente. Os metais alcalinos podem apresentar um pequeno efeito de inibidor catódico, reagindo com hidroxilas presentes no meio e formando um filme protetor insolúvel sobre a superfície de metais, reduzindo assim as taxas de corrosão. As maiores concentrações de íons cálcio e magnésio foram quantificadas no Rio Jacuípe, nas amostragens realizadas em época precedida de chuvas intensas (segunda e terceira campanhas de amostragem – dados não mostrados).

De modo contrário, foi quantificado o íon amônio apenas nas amostras coletadas no período de estiagem, em concentrações de aproximadamente 250 mg/L (dados não mostrados) e esses valores contribuíram para os elevados valores médios desse íon observados na Tabela 20. Amônio é comumente proveniente de fontes de poluição relativamente próximas dos pontos de amostragens e compostas de matéria orgânica rica em proteínas. O amônio pode ser oxidado via metabolismo microbiano em ambiente aeróbio a nitrito e nitrato. O nitrito e nitrato podem reagir com moléculas de hidrônio e formar ácidos nitroso e nítrico (PIVELI; KATO, 2004). Os ácidos formados podem contribuir para a corrosão em superfícies metálicas. Apesar dessa grande concentração de amônio no Rio Jacuípe na primeira campanha de amostragem, as amostras coletadas no reservatório da barragem apresentaram concentrações de amônio abaixo do limite de detecção ($<0,05\text{mg/L}$) (dados não mostrados).

As concentrações médias dos íons quantificados na água do conduto forçado foram semelhantes às concentrações encontradas no reservatório da barragem, com exceção do cloreto. As concentrações de cloreto, sulfato, potássio, cálcio e magnésio nas amostras de água coletadas a partir do conduto forçado foram inferiores às amostras do Rio Jacuípe e superiores às amostras do Rio Paraguaçu. Apesar do Rio Paraguaçu ser o principal contribuinte em volume d'água para o reservatório de Pedra do Cavalo é possível que o Rio Jacuípe seja o principal contribuinte para a introdução desses íons ou também que existam fontes de poluição nas proximidades do reservatório, como efluentes ricos nesses íons. Caso esses íons sejam inseridos por fontes de poluição, é pouco provável que essas sejam de natureza orgânica, como esgotos domésticos, devido à ausência de amônio e nitrato, que são produtos da biodegradação das proteínas (PIVELI; KATO, 2004).

Tabela 20 – Concentração de cátions e ânions nas amostras de água coletadas na UHE de Pedra do Cavalo, BA, no reservatório da Barragem e nos seus principais rios tributários

| Parâmetro | Unidade de monitoramento | | | |
|-----------|--------------------------|-----------|--------------|-----------|
| | Paraguaçu | Jacuípe | Reservatório | Conduto |
| Ânions | | | | |
| Fluoreto | ALD | 0,20±0,34 | ALD | ALD |
| Cloreto | 12±2 | 661±54 | 76±13 | 106±64 |
| Brometo | ALD | 0,64±1,10 | ALD | ALD |
| Nitrato | 0,29±0,27 | 0,24±0,41 | ALD | ALD |
| Sulfato | 2,09±0,55 | 32±4 | 5±2 | 7±1 |
| Cátions | | | | |
| Sódio | 6±2 | 122±106 | 30±1 | 30±1 |
| Amônio | ALD | 85±147 | ALD | ALD |
| Potássio | 0,96±0,23 | 12±3 | 1,77±0,69 | 1,73±0,76 |
| Cálcio | 8±3 | 32±28 | 13±2 | 11±2 |
| Magnésio | 5±1 | 44±38 | 11±2 | 10±2 |

Onde: ALD, abaixo do limite de detecção (limite mínimo de detecção 0,05mg/L).

4.5.2 Taxas de corrosão e formação de biofouling sobre os corpos de prova

4.5.2.1 Corpos de prova de aço carbono SAC350

O *biofouling* formado sobre os corpos de prova de aço carbono SAC350 (Figura 45, Apêndice 10) pode ser caracterizado pela formação de densa camada de depósitos de corrosão compostos por diferentes fases de ferro, depósitos de matéria orgânica de coloração escura e aspecto gelatinoso a rígido (Figura 45A) (CLOETE; COETSER, 2005; VIDELA, 2003).

Na Figura 45B pode ser observado o aspecto uniforme da corrosão sobre o corpo de prova de aço carbono, após a decapagem ácida.

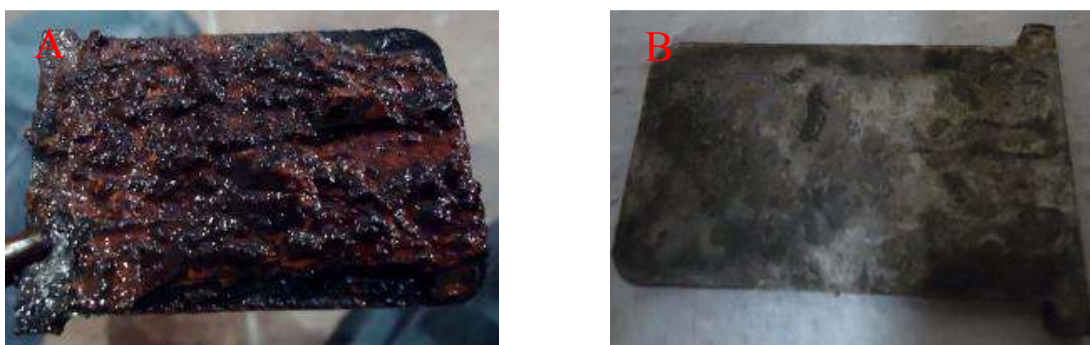


Figura 45 – Corpos de prova de aço carbono SAC350 removidos após 292 dias de exposição à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA. A) Corpos de prova logo após remoção; B) Corpo de prova após decapagem ácida.

O *biofouling* formado sobre os corpos de prova expostos à água do conduto forçado, reservatório da barragem da usina e nos rios Paraguaçu e Jacuípe apresentaram composição

química similar (Figura 46). A composição mineralógica dos materiais expostos nas quatro localidades foi de goethita, magnetita, quartzo e lepidocrocita (Apêndice 13). O *biofouling* raspado dos corpos de prova de aço carbono apresentaram quantidades de massa (orgânicos + inorgânicos) variando de 1,02 a 1,51 mg/cm². Esses valores foram semelhantes ao reportado por Rim-Rukeh e Irehievwie (2012). Esses autores quantificaram 1,46 mg/cm² de *biofouling* sobre corpos de prova de aço carbono expostos às águas do rio Orashi, na Nigéria, durante 280 dias.

A quantidade de matéria orgânica no *biofouling* formado nos corpos de prova em todas as unidades de monitoramento foi inferior à quantidade de matéria inorgânica (Figura 46). A matéria inorgânica foi composta principalmente por depósitos de corrosão. A fração orgânica dos depósitos foi composta principalmente por diatomáceas, bactérias e EPS (Figura 47).

O percentual de proteínas e açúcares presentes na fração orgânica de todas as amostras de *biofouling* analisadas variou de 13,0 a 16,5% e 6,4 a 10,3%, respectivamente (dados não mostrados).

As populações de bactérias totais no *biofouling* foram quantificadas na ordem de 10⁵ UFC/cm² (Figura 46). Segundo Wingender e Flemming (2004) a colonização bacteriana do aço imersos em sistemas de distribuição de água pode variar entre 4 x 10⁵ e 2 x 10⁸ UFC/cm².

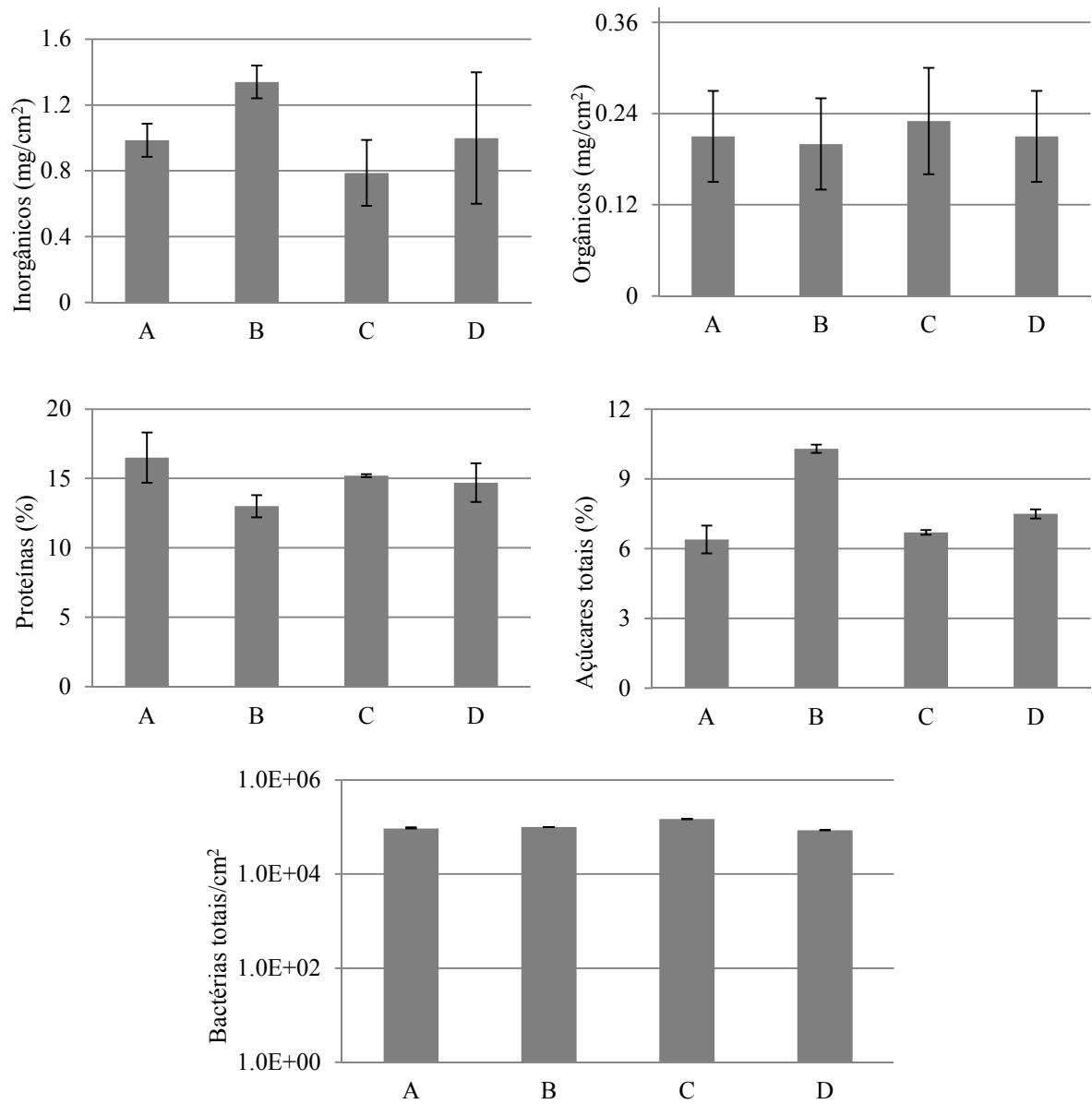


Figura 46 – Médias aritméticas dos parâmetros de caracterização do *biofouling* formado sobre os corpos de prova de aço carbono (SAC350) após 292 dias de exposição.

Ensaio realizado em triplicatas.

Onde: A, Paraguaçu; B, Jacuípe; C, Barragem; D, Dn20 e 2mm (conduto forçado).

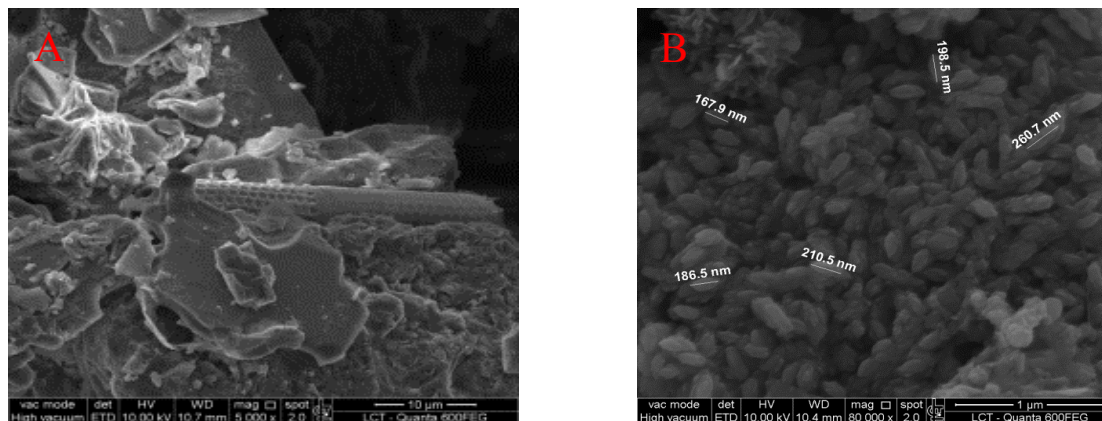


Figura 47 – Micrografia dos depósitos de corrosão formados sobre os corpos de prova de aço carbono (SAC350). A) Presença de diatomáceas associadas ao *biofouling*; B) detalhe da presença de depósitos de óxidos de ferro no *biofouling*.

Os corpos de prova de aço carbono SAC350 expostos à água dos rios Paraguaçu e Jacuípe, reservatório da barragem e conduto forçado apresentaram taxas de corrosão sem diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) (Figura 48). No Apêndice 5 são apresentadas as taxas de corrosão dos corpos de prova removidos nas três campanhas de amostragem.

Em valores absolutos, as taxas de corrosão determinadas nesse estudo variaram de 0,063 a 0,08 mm/ano (após 292 dias de exposição) (Figura 48, Apêndice 5). Segundo NACE (2005) esses valores se enquadram em uma corrosão do tipo “moderada”. Resultados similares foram reportados por Melchers (2007) expondo corpos de prova de aço carbono às águas do rio Tâmissa, na região de Putney, na Inglaterra. Esse autor determinou as taxas de corrosão de 0,025 mm/ano.

Rim-Rukeh e Ierhievwie (2012) determinaram as taxas de corrosão de 0,02 mm/ano de corpos de prova de aço X60 expostos às águas do rio Orashi, na Nigéria, durante 280 dias de exposição.

At-Tai (2011) reportaram valores de referência de para corrosão de aço carbono em água destilada 0,04 mm/ano. No entanto, esses valores foram determinados em apenas 24 h de estudo, necessitando de um período mais longo para obtenção de valores de referência mais precisos.

Portanto, a determinação das taxas de corrosão de corpos de prova de aço carbono nos rios Paraguaçu, Jacuípe e no reservatório forneceram resultados semelhantes às taxas de corrosão quantificadas na água de processo industrial (conduto forçado). No caso de UHE de Pedra do Cavalo, o estudo preliminar nos principais rios tributários do reservatório e no próprio reservatório poderia fornecer informações com relativa precisão sobre as taxas de corrosão sobre superfícies de aço carbono, isto é, quando a corrosão fosse acelerada principalmente por

fatores físico-químicos e biológicos de qualidade de água. Em caso de corrosão influenciada por outros fatores, como por exemplo, a galvânica, os resultados obtidos a partir dos rios e reservatório seriam imprecisos.

As taxas de corrosão dos corpos de prova de aço carbono SAC350 expostos às águas do reservatório da barragem e conduto forçado apresentaram correlação forte e positiva com todos os parâmetros de caracterização do *biofouling* (Apêndice 7). As taxas de corrosão dos corpos de prova expostos às águas dos rios Paraguaçu apresentaram correlação positiva com todos os parâmetros de caracterização do *biofouling*, com exceção do percentual de açúcares nas amostras. As taxas de corrosão dos corpos de prova expostos às águas dos rios Jacuípe apresentaram correlação forte e positiva com a presença de bactérias e proteínas totais (Apêndice 7).

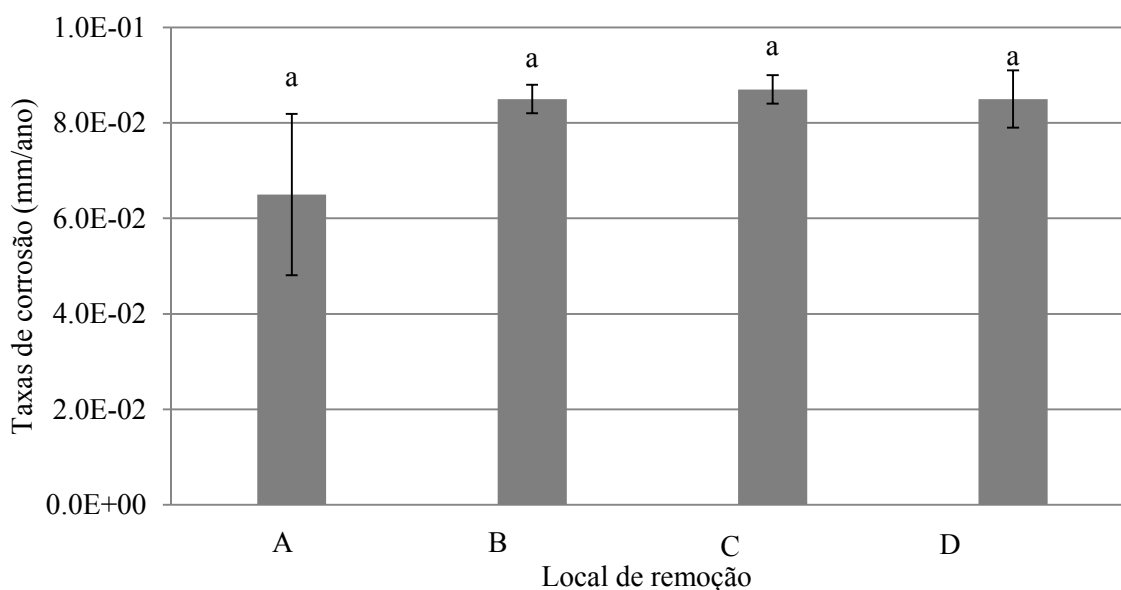


Figura 48 – Taxas de corrosão dos corpos de prova de aço carbono (SAC350) removidos das unidades de monitoramento na UHE de Pedra do Cavalo, BA e pontos remotos após 292 dias de exposição.

Ensaio realizado em triplicata;

“a” não apresenta diferença significativa para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$); A, Paraguaçu; B, Jacuípe; C, Barragem; D, Dn20 e 2mm (conduto forçado).

4.5.2.2 Corpos de prova de aço inoxidável F6NM - X3CrNiMo 13-4

Aço inoxidável é amplamente utilizado devido à sua importante propriedade de resistência à corrosão em diversos meios. Essas ligas formam um filme passivo de óxido de cromo (Cr_2O_3) que retarda o processo corrosivo, quando em contato com o oxigênio do ar (MCCAFFERTY, 2010; BURLEIGH et al., 2014; PACQUETIN et al., 2014). Esse filme

passivante confere a esse tipo de material propriedade de resistência à corrosão, em águas naturais, e reduzida formação de depósitos de corrosão (VIDELA, 2003) (Apêndice 1).

Por apresentar formação de camadas de *biofouling* menos espessas que os aços carbono e ligas de ferro, os depósitos biológicos sobre superfícies de aço inoxidável se apresentam mais evidentes (Figura 49 B). No entanto, assim como o aço carbono, no *biofouling* formado sobre superfícies de aço inoxidável podem ser acumulados depósitos de corrosão compostos por diferentes fases de ferro e outros metais (Figura 49 A) (CLOETE; COETSER, 2005; VIDELA, 2003).

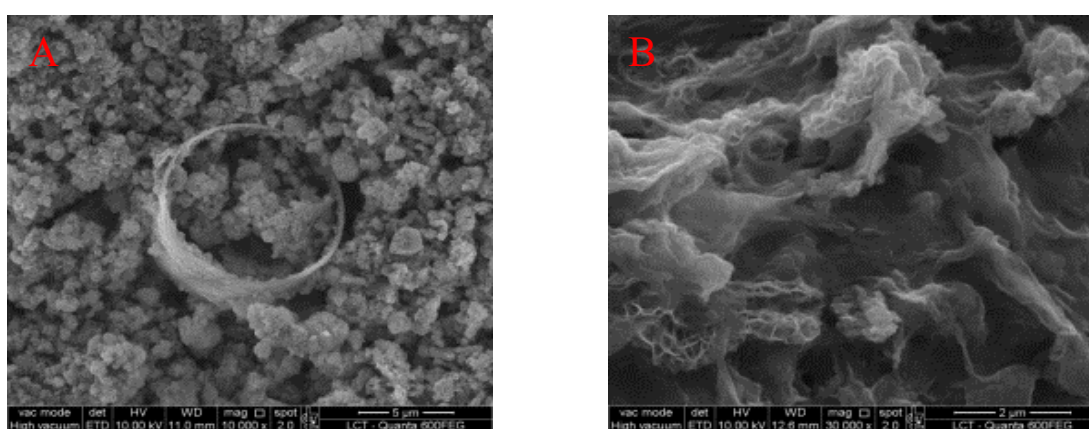


Figura 49 – Micrografia dos depósitos de corrosão formados sobre os corpos de prova de aço inox (F6NM-X3CrNiMo 13-4). A) Presença óxidos de ferro integrando o *biofouling*; B) detalhe da presença de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) no *biofouling*.

Os corpos de prova de aço inoxidável (Apêndice 11) apresentaram quantidades de material depositado cerca de 100 a 1000 vezes inferiores aos acumulados sobre os materiais de aço carbono (dados não mostrados). Pela matriz do *biofouling* acumulado sobre os materiais de aço inox apresentar menor abundância em depósitos de corrosão, foi possível observar a presença de EPS (Figura 49 B) sobre os corpos de prova, o que dificilmente pode ser observado no *biofouling* formado sobre os corpos de prova de aço carbono, devido à grande massa de depósitos de corrosão presentes.

O *biofouling* raspado sobre os corpos de prova de aço inoxidável apresentaram quantidades de massa (orgânicos + inorgânicos) variando de 1,4 a 1,9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (dados não mostrados). Esses valores foram inferiores ao reportado por Percival et al. (1997). Esses autores quantificaram 77,4 e 63,49 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de *biofouling* sobre corpos de prova de aço inoxidável 304 e 316, respectivamente, expostos ao sistema de distribuição de água de Manchester, Inglaterra, durante 240 dias.

A quantidade de matéria orgânica no *biofouling* formado nos corpos de prova em todas as unidades de monitoramento foi inferior à quantidade de matéria inorgânica (Figura 50). A matéria inorgânica foi composta principalmente por depósitos de corrosão e carapaças de diatomáceas. A fração orgânica dos depósitos foi composta principalmente por diatomáceas, bactérias e os EPS produzidos por ambas. O percentual de proteínas e açúcares presentes na fração orgânica de todas as amostras de *biofouling* analisadas variou de 12,97 a 16,05% e 4,82 a 10,17%, respectivamente (dados não mostrados).

As populações de bactérias totais no *biofouling* foram quantificadas na ordem de 10^5 UFC/mL. Percival et al. (1997) quantificaram populações inferiores de bactérias totais em sistema de distribuição de água, na ordem de 10^3 e 10^2 UFC/cm² para o aço inoxidável 304 e 316, respectivamente, expostos ao sistema de distribuição de água de Manchester, Inglaterra, durante 360 dias. Palanichamy et al. (2002) estudando rios da Índia quantificaram a população de $3,4 \times 10^5$ UFC/cm² sobre corpos de prova de aço inoxidável (e essas bactérias foram correlacionadas com a corrosão desses materiais).

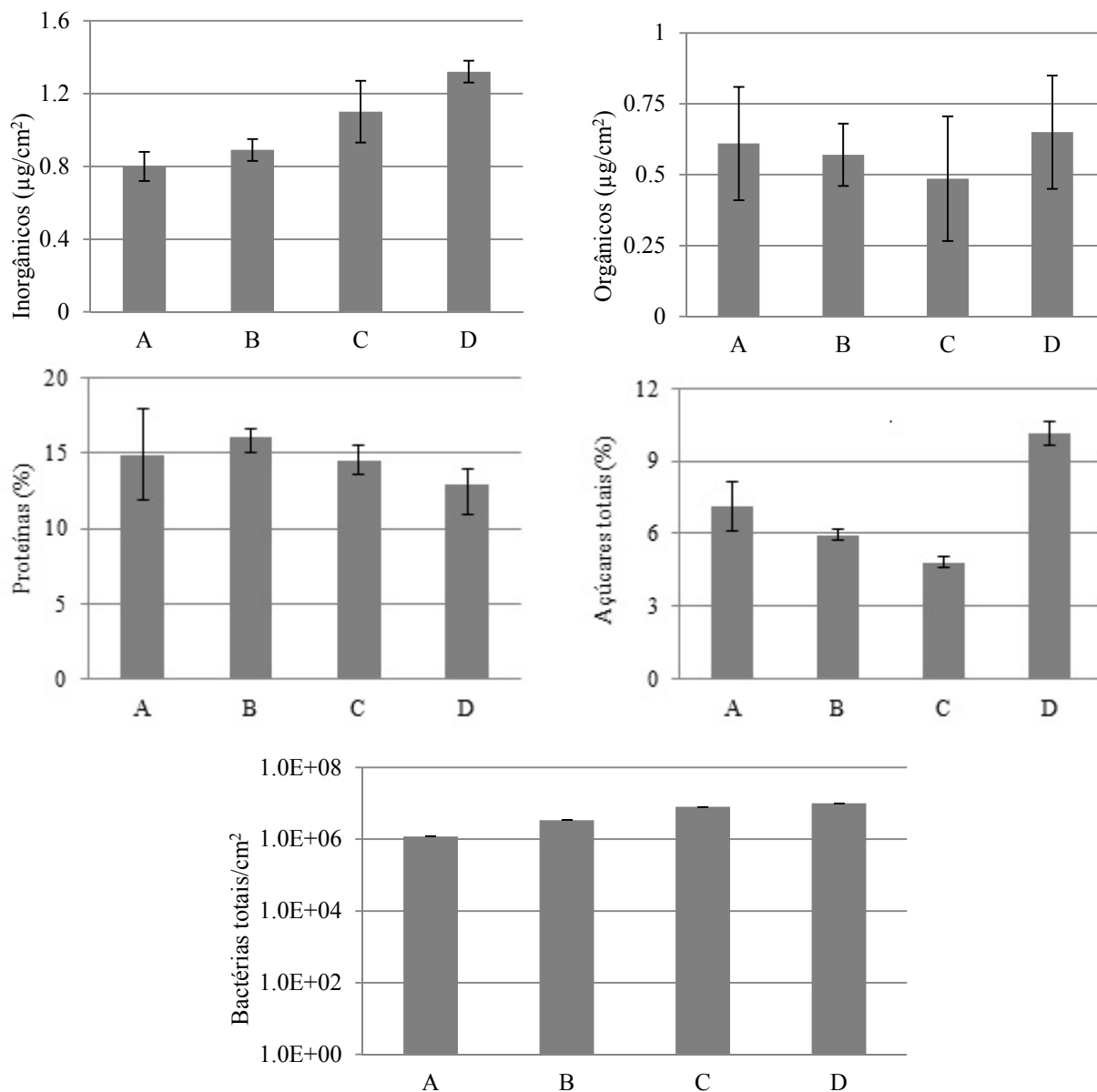


Figura 50 – Médias aritméticas dos parâmetros de caracterização do *biofouling* formado sobre os corpos de prova de aço inox F6NM-X3CrNiMo 13-4 após 292 dias de exposição.

Ensaio realizado em triplicata.

Onde: A, Paraguaçu; B, Jacuípe; C, Barragem; D, Dn20 e 2mm (conduto forçado).

Em alguns corpos de prova de aço inox foi observada corrosão de natureza localizada, sendo que em muitos casos, principalmente nos de exposição às águas do Rio Jacuípe, houve grande formação de pites de corrosão (Figura 51).

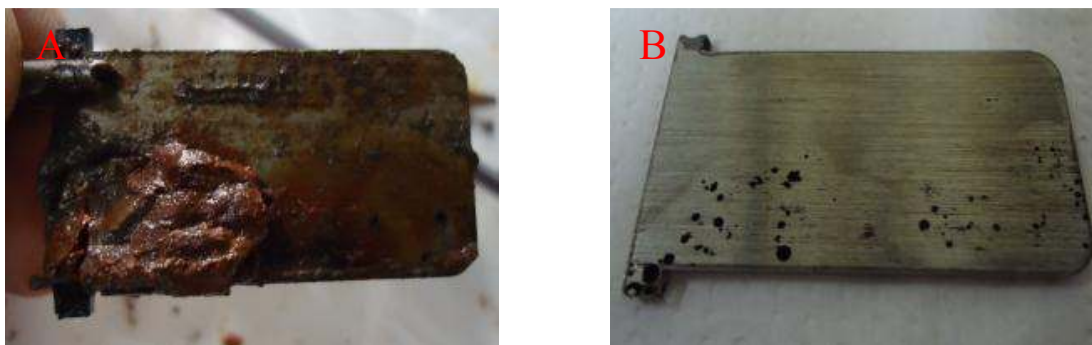


Figura 51 – Corpos de prova de aço inoxidável F6NM-X3CrNiMo 13-4 removido após 292 dias de exposição à água do rio Jacuípe, Feira de Santana, BA. A) Corpos de prova logo após remoção com detalhe da formação de um tubérculo de corrosão; B) Corpo de prova após decapagem ácida com pite de corrosão.

Os corpos de prova de aço inoxidável F6NM - X3CrNiMo 13-4 expostos à água do rio Paraguaçu, reservatório da barragem e conduto forçado apresentaram taxas de corrosão sem diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) (Figura 52 A). Os corpos de prova expostos às águas do rio Jacuípe apresentaram valores de taxas de corrosão superiores aos corpos de provas removidos a partir das demais unidades de monitoramento da corrosão (Figura 51 B). Nesse corpo d'água foram determinadas taxas de corrosão 58 vezes maiores que as taxas de corrosão determinadas nos demais pontos estudados. No Apêndice 6 são apresentadas as taxas de corrosão dos corpos de prova removidos nas três campanhas de amostragem.

As taxas de corrosão dos corpos de prova de aço inoxidável F6NM - X3CrNiMo 13-4 expostos à água do rio Paraguaçu, reservatório da barragem e conduto forçado variaram de 9×10^{-3} a $1,2 \times 10^{-2}$ mm/ano (9 a 12 $\mu\text{m}/\text{ano}$). Segundo NACE (2005) esses valores se enquadram em uma corrosão do tipo “baixa”. No entanto, as taxas de corrosão dos corpos de prova de aço inoxidável expostos às águas do rio Jacuípe foram de 0,718 mm/ano. Esses valores enquadram a corrosão no rio Jacuípe como do tipo “severa” (NACE, 2005). Casper e Pinchback (1979) determinaram valores de taxas de corrosão de 1,9; 0,76 e 0,91 $\mu\text{m}/\text{ano}$ em corpos de prova de aço inoxidável 304L, 316 e 347, respectivamente, expostos às águas do rio Raft River em Idaho, Estados Unidos (CASPER; PINCHBACK, 1979).

Li et al. (2010) em estudo de corrosão microbiologicamente influenciada por bactérias redutoras de sulfato com culturas puras reproduzindo água dos trocadores de calor de uma usina geradora de energia determinaram as taxas de corrosão de $1,4 \times 10^{-2}$ e 1×10^{-3} mm/ano para aços inoxidáveis 304 e 316L, respectivamente.

As taxas de corrosão dos corpos de prova de aço inoxidável expostos às águas do reservatório da barragem, conduto forçado e rios tributários apresentaram correlação positiva

com bactérias totais, rugosidade superficial dos corpos de prova e quantidade de orgânicos, sendo que essa correlação na barragem e conduto forçado foram fortes (Apêndice 8).

Semelhante ao aço carbono, as taxas de corrosão dos corpos de prova de aço inoxidável F6NM - X3CrNiMo 13-4 no rio Paraguaçu e no reservatório forneceram resultados semelhantes às taxas de corrosão quantificadas na água de processo industrial (conduto forçado). Portanto, tanto o rio Paraguaçu quanto o reservatório de Pedra do Cavalo poderiam ser utilizados na predição das taxas de corrosão ainda na etapa de projeto.

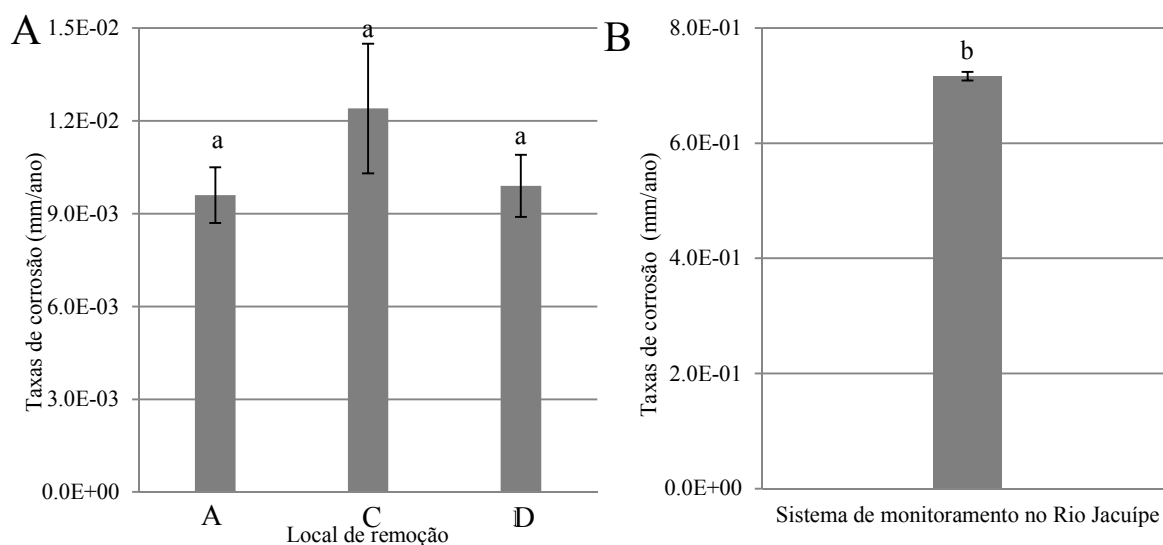


Figura 52 – Taxas de corrosão de corpos de prova de aço inox F6NM - X3CrNiMo 13-4 removidos das unidades de monitoramento na UHE de Pedra do Cavalo, BA e nos rios tributários após 292 dias de exposição.

Ensaio realizado em triplicata;

“a” e “b” apresentam diferenças significativas para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$); A, Paraguaçu; C, Barragem; D, Dn20 e 2mm (conduto forçado).

4.5.2.3 Corpos de prova de polipropileno

No *biofouling* formado sobre os corpos de prova de polipropileno houve acumulação de quantidades superiores de depósitos que os materiais de aço inox e inferior aos de aço carbono (Apêndice 2).

De modo semelhante aos corpos de prova de aço carbono e inox, no *biofouling* formado sobre esses materiais há o predomínio de compostos inorgânicos, em comparação aos orgânicos. Dentre os orgânicos, foi verificado um percentual de proteínas superior ao dobro do percentual de açúcares (Figura 53). Nesse *biofouling* foram encontrados EPS, bactérias e grande densidade populacional de diatomáceas (Figura 54).

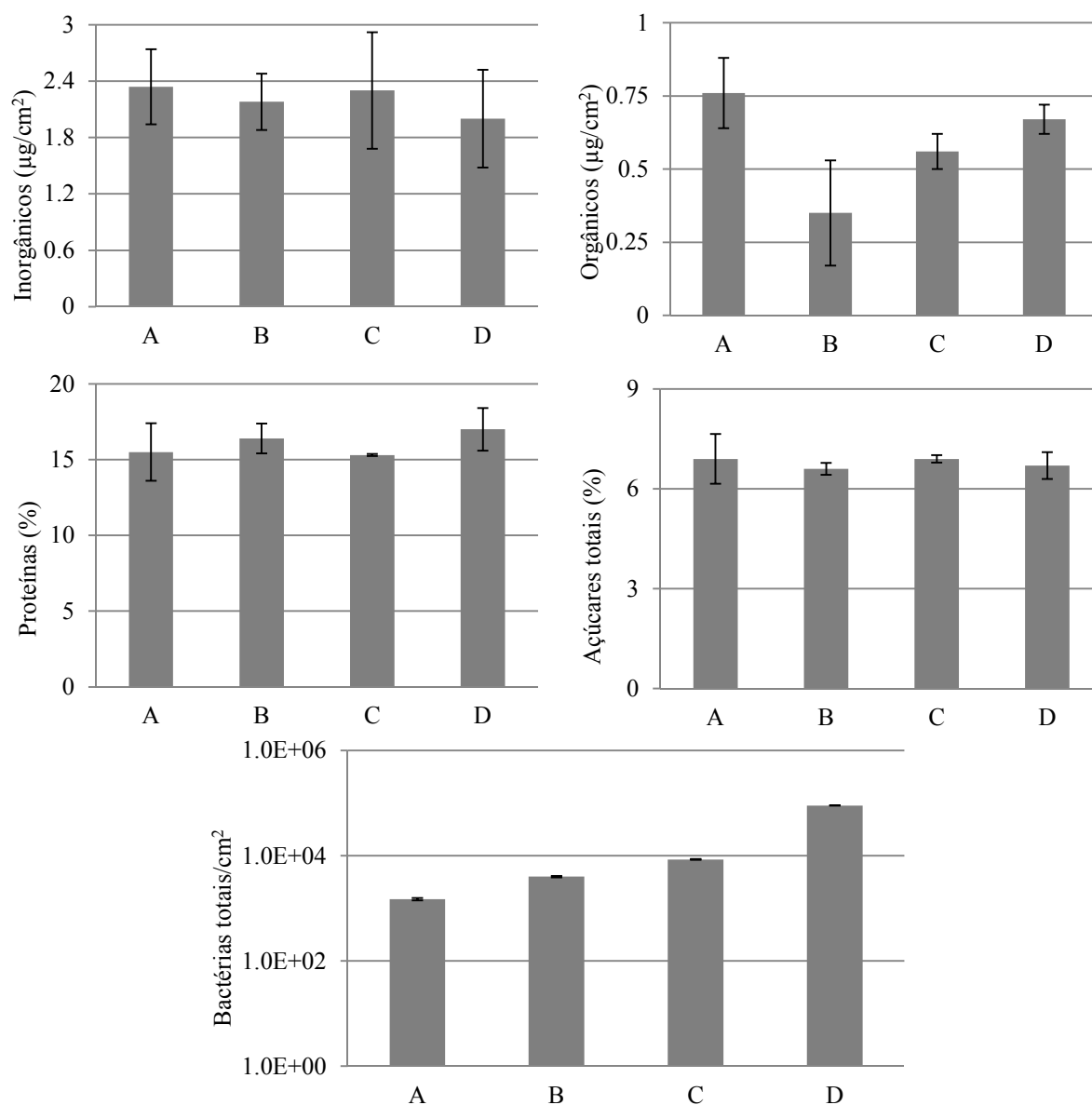


Figura 53 – Médias aritméticas dos parâmetros de caracterização do *biofouling* formado sobre os corpos de prova de aço inox F6NM-X3CrNiMo 13-4 após 292 dias de exposição.

Ensaios realizados em triplicata.

Onde: A, Paraguaçu; B, Jacuipe; C, Barragem; D, Dn20 e 2mm (conduto forçado).

A formação de *biofouling* sobre os corpos de prova de polipropileno apresentou de um modo geral, pouca correlação com a sua rugosidade superficial (Apêndice 9). Foi observada correlação moderada positiva entre a rugosidade e densidade populacional de bactérias totais, percentual de açúcares e proteínas totais nos corpos de prova removidos da linha de corrosão na entrada do tanque aerado. O *biofouling* formado sobre o polipropileno apresentaram população de diatomáceas, além de EPS, bactérias e outros compostos de natureza inorgânica (Apêndice 9 e Figura 54).

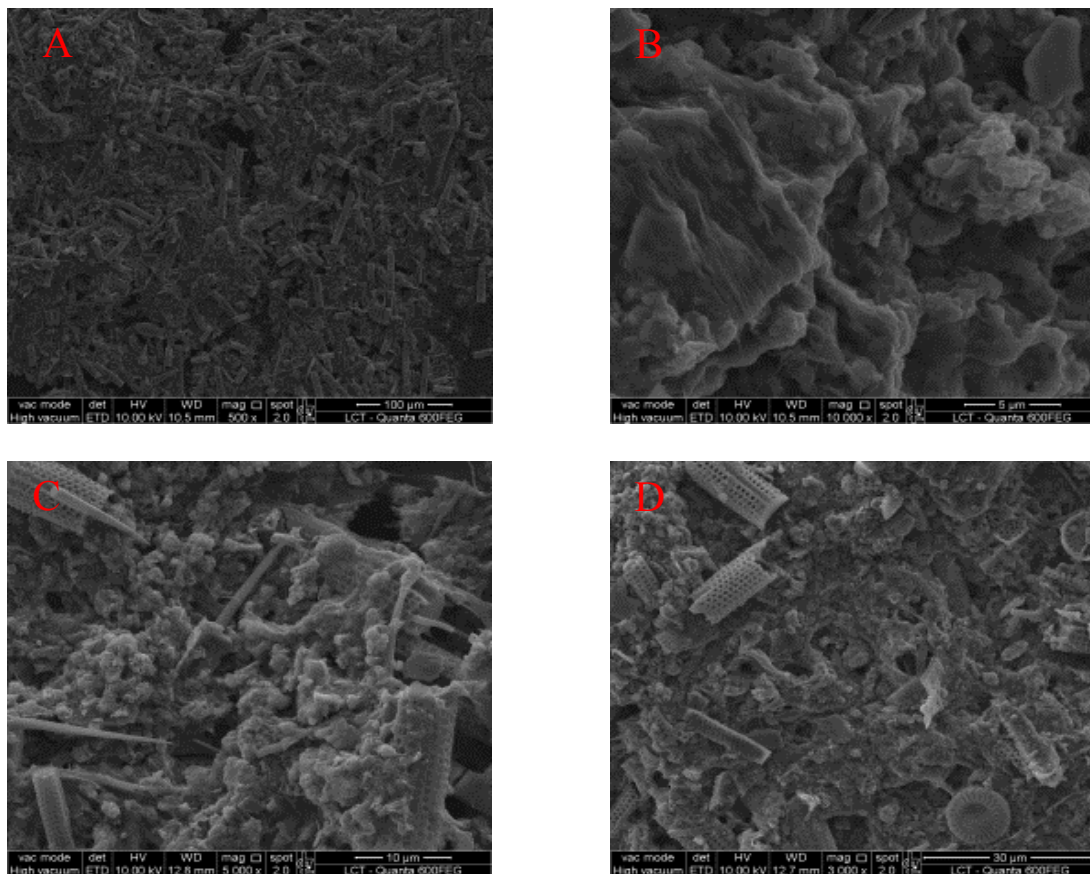


Figura 54 – Depósitos acumulados sobre corpos de prova de polipropileno removidos no terceiro lote.

Onde: A e B, diatômáceas aderidas aos corpos de prova na linha de corrosão de DN20/5mm (conduto forçado); C e D, *biofouling* formado sobre a superfície dos corpos de prova na entrada e saída do tanque aerado, respectivamente.

4.6 Conclusões

As águas do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, do reservatório da barragem e dos rios Paraguaçu e Jacuípe apresentaram quantidades de carbono orgânico assimilável suficientemente elevadas para suportar um crescimento bacteriano na ordem de 10^5 UFC/mL. Apesar do rio Paraguaçu ser o maior contribuinte em volume d'água para o reservatório de Pedra do Cavalo, o Rio Jacuípe é o principal contribuinte para a introdução de cloreto, sulfato, potássio, cálcio e magnésio na água do conduto forçado. As taxas de corrosão dos corpos de prova de aço carbono (SAC 350) expostos às águas do conduto forçado, reservatório da barragem e Rios Paraguaçu e Jacuípe variaram de 0,063 a 0,08 mm/ano, sendo esses valores enquadrados em uma corrosão do tipo “moderada”. As taxas de corrosão dos corpos de prova de aço inoxidável (F6NM - X3CrNiMo 13-4) expostos à água do Rio Paraguaçu, reservatório da barragem e conduto forçado variaram de 0,009 a 0,012 mm/ano, sendo esses valores enquadrados em uma corrosão do tipo “baixa”. As taxas de corrosão dos corpos de prova de aço inoxidável (F6NM - X3CrNiMo 13-4) expostos às águas do rio Jacuípe foram de 0,718 mm/ano, sendo esses valores enquadrados em corrosão do tipo “severa”. Os corpos de prova de aço carbono (SAC350) expostos à água do conduto forçado apresentaram taxas de corrosão sem diferença estatisticamente significativa aos corpos de prova expostos à água da barragem, nos Rios Paraguaçu e Jacuípe. Os corpos de prova de aço inox (F6NM-X3CrNiMo 13-4) expostos à água do conduto forçado apresentaram taxas de corrosão sem diferença estatisticamente significativa aos corpos de prova expostos à água da barragem e no Rio Paraguaçu. Portanto, as taxas de corrosão de aço carbono (SAC 350) e inox (F6NM - X3CrNiMo 13-4) expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, poderiam ser preditas, ainda na etapa de projeto da usina, se os mesmos fossem expostos à água da barragem, rios Paraguaçu e Jacuípe, com exceção do material F6NM - X3CrNiMo 13-4 exposto no rio Jacuípe. Os corpos de prova de aço inox (F6NM-X3CrNiMo 13-4) removidos das linhas de corrosão do rio Jacuípe apresentaram corrosão localizada por pites e as elevadas concentrações de cloreto e sulfato nas águas desse rio podem ter contribuído para esse fenômeno. De modo semelhante às taxas de corrosão, foi possível também prever a quantidade de *biofouling* acumulado sobre os corpos de prova de aço carbono e inox por meio do estudo desses mesmos materiais expostos à barragem, rios Paraguaçu e Jacuípe. A deposição O *biofouling* formado sobre os corpos de prova de aço carbono, inox e polipropileno expostos à água do conduto forçado, reservatório da barragem e nos rios Paraguaçu e Jacuípe apresentaram composição similar (bactérias, proteínas e açúcares totais, percentual de

compostos orgânicos e inorgânicos). Nos materiais SAC 350 foi observada a mesma composição dos principais mineralógica (goethita, magnetita, quartzo e lepidocrocita) nos corpos de prova expostos nas quatro localidades. Em muitos casos, as taxas de corrosão nos corpos de prova removidos das linhas de corrosão foram correlacionadas estatisticamente com *biofouling* formado. Nesse estudo foi verificada a possibilidade de predizer, ainda na etapa de projeto, a natureza e a intensidade da biocorrosão e do *biofouling* formado sobre equipamentos de em contato com a água do conduto foçado da usina, a partir do estudo dos depósitos biológicos formados sobre superfícies de ligas metálicas expostas aos corpos d'água (reservatório e/ou rios tributários do reservatório) utilizados na alimentação desses sistemas. Esse modelo pode ser utilizado como alternativa ao modelo convencional baseado no estudo exclusivo da qualidade da água dos corpos d'água, que não oferece informações sobre possíveis interações os parâmetros físico-químicos e biológicos de qualidade de água e o substrato metálico o qual irá compor a estrutura dos equipamentos industriais.

REFERÊNCIAS*

- AL-TAI, Z. T. K. Study the Microbiologically Influenced Corrosion of Carbon Steel. **Engineering & Technology Journal**, v. 29, n. 15, 2011.
- ASANO, T. **Wastewater Reclamation and Reuse: Water Quality Management Library**. v. 10, Boca Raton: CRC Press, 1998. 1529 p.
- CASPER, L. A.; PINCHBACK, T. R. **Geothermal Scaling and Corrosion: Symposia Presented at New Orleans, La., 19-20 Feb. 1979, and Honolulu, Hawaii, 4-5 April 1979**. ASTM International, 1980. 263 p.
- CHARNOCK, C.; KJØNNØ, O. Assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon in Norwegian raw and drinking waters. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2629-2642, 2000.
- CRITTENDEN et al. **Water treatment principles and design**. 3 ed. Chichester: Wiley, 2012. 1901 p.
- EDWARDS, R.; HARDING, K. G. Bacteria and wound healing. **Current opinion in infectious diseases**, v. 17, n. 2, p. 91-96, 2004.
- EXCEL. Versão 2010. Microsoft Office. Software.
- GEESEY, G. G.; LEWANDOWSKI, Z.; FLEMMING, H-C. **Biofouling and biocorrosion in industrial water systems**. Boca Raton: CRC Press, 1994. 299 p.
- GERWICK, B. C. **Construction of offshore structures**. 3. ed. Chichester: Wiley, 2007. 813 p.
- HOLDEN, B. et al. The effect of changing inter process and final disinfection reagents on corrosion and biofilm growth in distribution pipes. **Water Science and Technology**, v. 32, n. 8, p. 213-220, 1995.
- LI, J. et al. Comparative Study of Microbiologically Influenced Corrosion of Stainless Steels in Reclaimed Water in Power Plant [J]. **Proceedings of the CSEE**, v. 32, p. 013, 2010.
- MELCHERS, R. E. The effects of water pollution on the immersion corrosion of mild and low alloy steels. **Corrosion science**, v. 49, n. 8, p. 3149-3167, 2007.

*De acordo com:

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2002

NACE. **Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations** RP0775. Houston, 16p. 2005. Disponível em: <<https://lopei.files.wordpress.com/2011/07/nace-rp077505-evaluacion-de-cupones-de-corrosion-en-la-industria-petrolera.pdf>>. Acesso em: 21 abr. 2015.

PALANICHAMY, S. et al. Microfouling of manganese-oxidizing bacteria in Tuticorin harbour waters. **Current Science**, v. 82, n. 7, p. 865-869, 2002.

PERCIVAL, S. L. et al. Biofilm development on stainless steel in mains water. **Water Research**, v. 32, n. 1, p. 243-253, 1998.

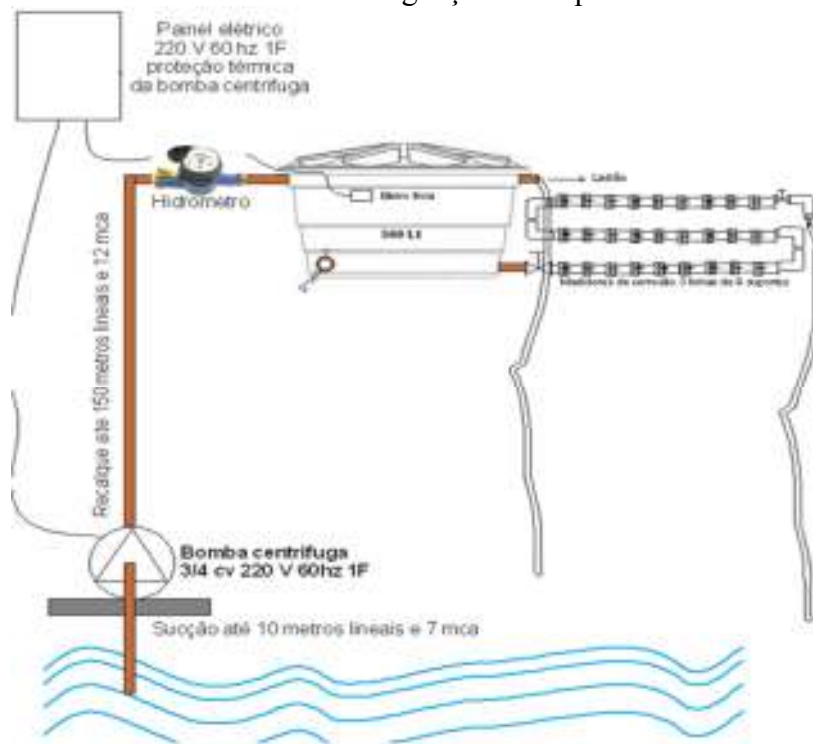
RIM-RUKEH, A.; IRERHIEVWIE, G. Estimation of microbiologically influenced corrosion of X60 steel exposed to a natural freshwater environment. **Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Science**. v. 3, n. 6, p. 953-958, 2012.

WETZEL, A. et al. Understanding Oil Aging in Extended Drain Axle & Transmission Applications. **SAE Technical Paper**, 2001.

WINGENDER, J.; NEU, T. R.; FLEMMING, H-C. **Microbial extracellular polymeric substances: characterization, structure and function**. Berlim: Springer Science & Business Media, 2012. 258 p.

APÊNDICES

Apêndice 1 – Esquema da unidade de monitoramento da corrosão instalada na barragem da UHE de Pedra do Cavalo e nos Rios Paraguaçu e Jacuípe.



Apêndice 2 – Unidade de monitoramento da corrosão na barragem da UHE de Pedra do Cavalo captando água do reservatório da usina. A) Visão geral do sistema de monitoramento; B) barragem da UHE de Pedra do Cavalo; C) linha de monitoramento da corrosão; D) saída de água após passagem pela linha de monitoramento.



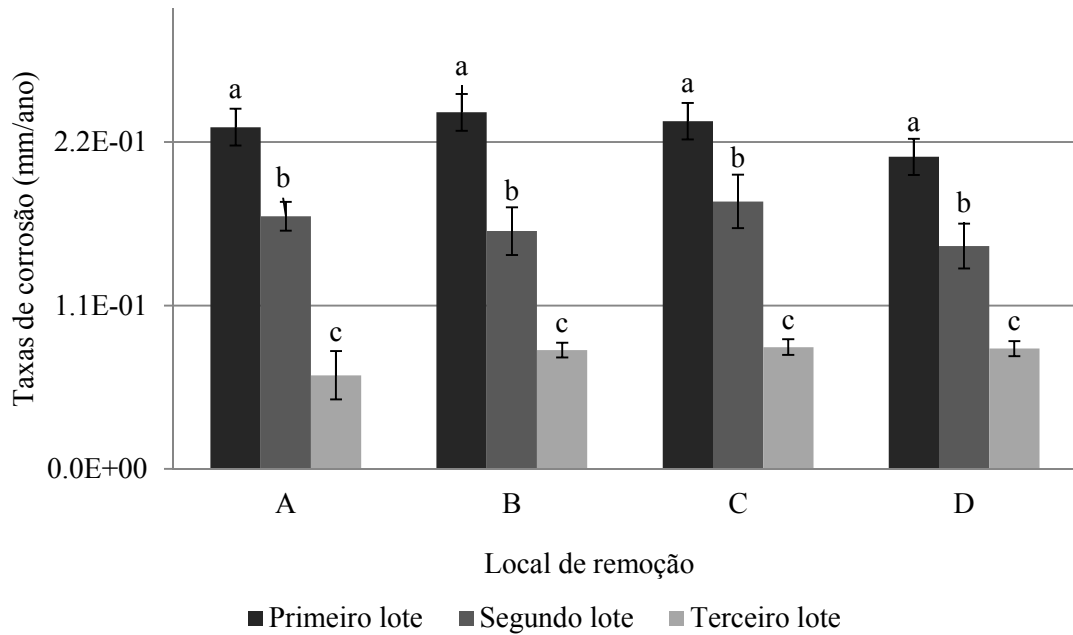
Apêndice 3 – Unidade de monitoramento da corrosão instalada no Rio Jacuípe. A) reservatório da unidade de monitoramento; B) linha de monitoramento da corrosão conectada ao reservatório; C) bomba centrífuga; D) válvula de retenção na tubulação de sucção conectada à bomba imersa no Rio Jacuípe.



Apêndice 4 – Unidade de monitoramento da corrosão no Rio Paraguaçu. A) Visão geral; B) visão interna do reservatório; C) bomba centrífuga; D) ponto de captação de água no rio Paraguaçu.



Apêndice 5 – Taxas de corrosão dos corpos de prova de aço carbono (SAC350) removidos das unidades de monitoramento na UHE de Pedra do Cavalo, BA e pontos remotos.

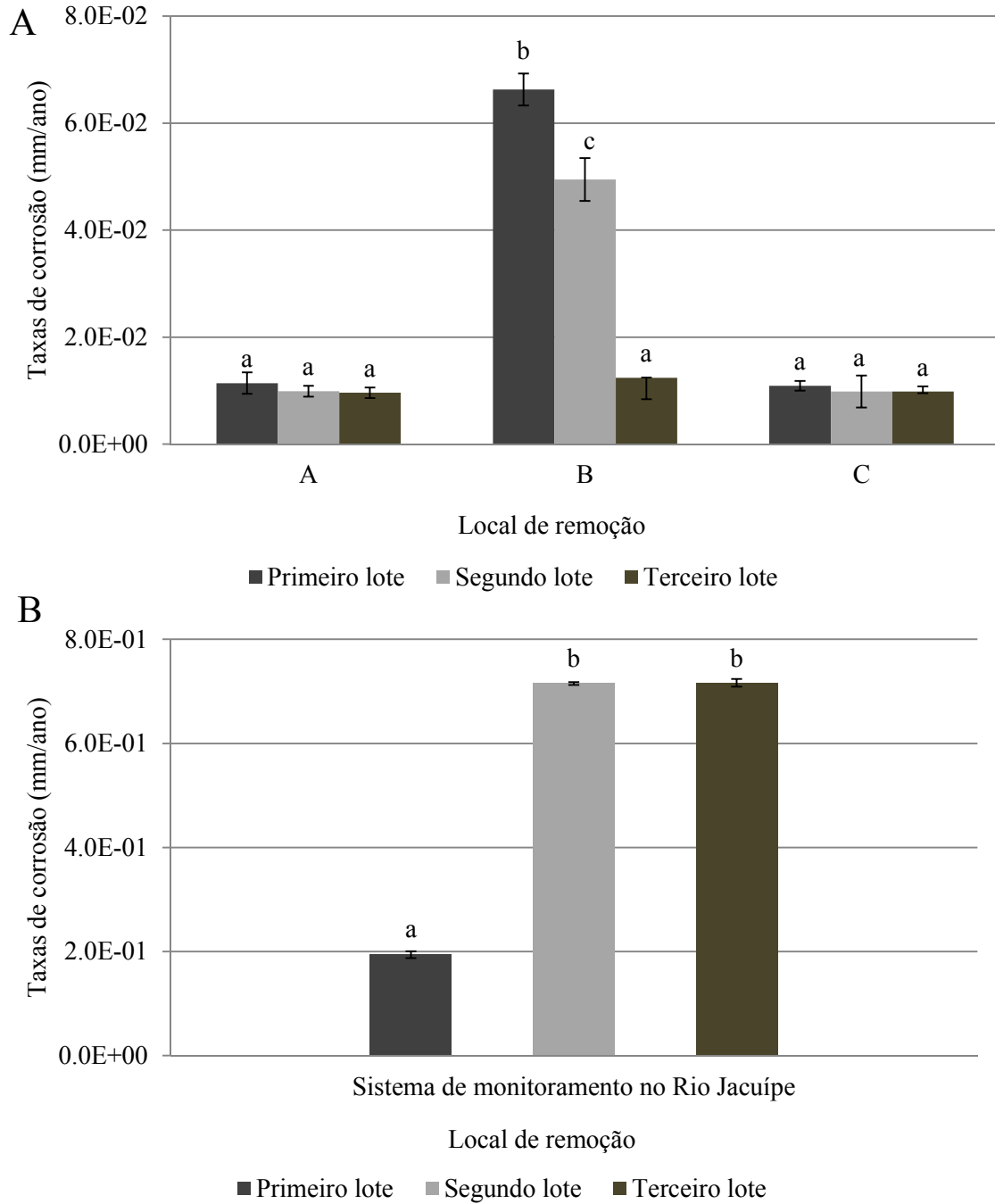


Ensaio realizado em triplicata;

a, b, c, d, e, f apresentam diferenças significativas para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$); A, Paraguaçu; B, Jacuípe; C, Barragem; D, Dn20 e 2mm.

Os períodos de exposição dos corpos de prova nas unidades de monitoramento foram de 85, 148 e 292 dias para o primeiro, segundo e terceiro lotes, respectivamente.

Apêndice 6 – Taxas de corrosão dos corpos de prova dos três lotes de materiais de referência de aço inox (F6NM-X3CrNiMo 13-4) removidos dos sistemas de monitoramento na UHE de Pedra do Cavalo, BA e nos pontos remotos.



Ensaio realizado em triplicata;

a, b, c apresentam diferenças significativas para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$); A, Paraguaçu; Onde: B, Barragem; C, DN40 e 5mm; D, DN20 e 5mm; E, DN20 e 2mm;

Os períodos de exposição dos corpos de prova nos sistemas de monitoramento foram de 85, 148 e 292 dias para o primeiro, segundo e terceiro lotes, respectivamente.

Apêndice 7 – Coeficiente de correlação de Pearson entre os parâmetros que compõem o *biofouling*, as taxas de corrosão e a rugosidade superficial do primeiro e segundo lotes de corpos de prova de prova dos materiais de referência de aço carbono (SAC350) nos sistemas de monitoramento da corrosão na UHE de Pedra do Cavalo, BA e nos pontos remotos

| | Inorgânicos | Orgânicos | % Proteínas | % Açúcares | Bactérias Totais | Rugosidade | Taxas de corrosão |
|-------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------|---------------------|--------------------------|
| Orgânicos | C _{Fr} (-) | | | | | | |
| Inorgânicos | CM (+) | CF (+) | | | | | |
| % Proteínas | CM (-) | CM (+) | CP (+) | | | | |
| % Açúcares | CF (+) | CP (+) | CF (-) | CP (+) | | | conduto forçado DN20/2mm |
| Bactérias | CM (-) | C _{Fr} (-) | CM (-) | CM (-) | CF (+) | | |
| Rugosidade | CF (+) | CF (+) | CF (+) | CF (+) | CF (+) | CP (+) | |
| T.Corrosão | CF (+) | CF (+) | CF (+) | CF (+) | CF (+) | CF (-) | CP (+) |
| | Inorgânicos | Orgânicos | % Proteínas | % Açúcares | Bactérias Totais | Rugosidade | Taxas de corrosão |
| Orgânicos | CP (+) | | | | | | |
| Inorgânicos | CM (-) | CP (+) | | | | | |
| % Proteínas | CF (+) | CM (-) | CP (+) | | | | |
| % Açúcares | CM (-) | CF (+) | CM (+) | CF (-) | | | Barragem DN20/2mm |
| Bactérias | CF (-) | C _{Fr} (+) | CF (+) | CF (+) | CP (+) | | |
| Rugosidade | CF (+) | CF (-) | CM (-) | CM (-) | CM (-) | CP (+) | |
| T.Corrosão | CF (+) | CF (+) | CF (+) | CF (+) | CF (+) | CF (-) | CP (+) |
| | Inorgânicos | Orgânicos | % Proteínas | % Açúcares | Bactérias Totais | Rugosidade | Taxas de corrosão |
| Orgânicos | CP (+) | | | | | | |
| Inorgânicos | CM (+) | CF (-) | | | | | |
| % Proteínas | C _{Fr} (+) | CF (+) | CP (+) | | | | |
| % Açúcares | CM (-) | CM (-) | CM (-) | CP (+) | | | Paraguaçu DN20/2mm |
| Bactérias | CF (+) | CF (+) | C _{Fr} (+) | CF (-) | CP (+) | | |
| Rugosidade | CM (-) | CF (-) | C _{Fr} (+) | CF (+) | CM (-) | CP (+) | |
| T.Corrosão | C _{Fr} (+) | C _{Fr} (+) | CF (+) | CF (-) | CF (+) | CF (+) | CP (+) |
| | Inorgânicos | Orgânicos | % Proteínas | % Açúcares | Bactérias Totais | Rugosidade | Taxas de corrosão |
| Orgânicos | CP (+) | | | | | | |
| Inorgânicos | CM (-) | CP (+) | | | | | |
| % Proteínas | C _{Fr} (+) | CF (+) | CP (+) | | | | |
| % Açúcares | C _{Fr} (+) | CM (+) | CM (-) | CP (+) | | | (Jacuípe DN20/2mm) |
| Bactérias | CM (-) | CM (-) | CF (+) | CM (+) | CP (+) | | |
| Rugosidade | CF (+) | CF (+) | CM (-) | CM (-) | CM (+) | CF (-) | |
| T.Corrosão | CM (-) | C _{Fr} (-) | CF (+) | C _{Fr} (+) | CF (+) | C _{Fr} (+) | CP (+) |

Onde: CP (+) e CP (-), significam uma correlação perfeita positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; C_{Fr} (+) e C_{Fr} (-), significam uma correlação fraca positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; CM (+) e CM (-), significam uma correlação moderada positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; CF (+) e CF (-), significam uma correlação forte positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente.

Apêndice 8 – Coeficiente de correlação de Pearson entre os parâmetros que compõem o *biofouling*, as taxas de corrosão e a rugosidade superficial dos dois primeiros lotes de corpos de prova de materiais de referência de aço inoxidável (F6NM-X3CrNiMo 13-4) removidos dos a partir dos sistemas de monitoramento da corrosão na UHE de Pedra do Cavalo, BA e nos pontos remotos

| | Inorgânicos | Orgânicos | %Proteínas | % Açúcares | Bactérias Totais | Rugosidade | Taxas de corrosão |
|-------------|-------------|-----------|------------|------------|------------------|--------------------------|-------------------|
| Orgânicos | CP (+) | | | | | | |
| Inorgânicos | CFr (+) | CP (+) | | | | | |
| % Proteínas | CM (+) | CM (-) | CP (+) | | | | |
| % Açúcares | CF (+) | CF (-) | CF (-) | CP (+) | | Conduto forçado DN20/2mm | |
| Bactérias | CFr (-) | CF (-) | CM (-) | CFr (-) | CP (+) | | |
| Rugosidade | CM (-) | CFr (-) | CF (+) | CFr (+) | CM (+) | CP (+) | |
| T.Corrosão | CFr (-) | CF (+) | CFr (+) | CM (+) | CF+ (+) | CF (+) | CP (+) |
| | Inorgânicos | Orgânico | %Proteínas | % Açúcares | Bactérias Totais | Rugosidade | Taxas de corrosão |
| Orgânicos | CP (+) | | | | | | |
| Inorgânicos | CF (+) | CP (+) | | | | | |
| % Proteínas | CF (-) | CFr (+) | CP (+) | | | | |
| % Açúcares | CFr (-) | CM (+) | CF (-) | CP (+) | | Barragem DN20/2mm | |
| Bactérias | CM (-) | CFr (-) | CF (+) | CF (-) | CP (+) | | |
| Rugosidade | CF (-) | CF (+) | CFr (+) | CM (+) | CFr (+) | CP (+) | |
| T.Corrosão | CF (+) | CM (-) | CM (+) | CM (+) | CF (+) | CF (+) | CP (+) |
| | Inorgânicos | Orgânico | %Proteínas | % Açúcares | Bactérias Totais | Rugosidade | Taxas de corrosão |
| Orgânicos | CP (+) | | | | | | |
| Inorgânicos | CFr (+) | CP (+) | | | | | |
| % Proteínas | CF (-) | CFr (+) | CP (+) | | | | |
| % Açúcares | CFr (-) | CM (+) | CF (-) | CF (-) | | Paraguaçu DN20/2mm | |
| Bactérias | CM (-) | CFr (-) | CF (+) | CM (-) | CP (+) | | |
| Rugosidade | CF (-) | CF (+) | CFr (+) | CFr (+) | CM (+) | CP (+) | |
| T.Corrosão | CF (+) | CF (+) | CF (-) | CM (+) | CF (+) | CF (+) | CP (+) |
| | Inorgânicos | Orgânico | %Proteínas | % Açúcares | Bactérias Totais | Rugosidade | Taxas de corrosão |
| Orgânicos | CP (+) | | | | | | |
| Inorgânicos | CM (-) | CP (+) | | | | | |
| % Proteínas | CF (-) | CM (+) | CP (+) | | | | |
| % Açúcares | CFr (+) | CFr (+) | CF (-) | CP (+) | | Jacuípe DN20/2mm | |
| Bactérias | CF (-) | CFr (+) | CFr (-) | CF (+) | CP (+) | | |
| Rugosidade | CFr (-) | CFr (-) | CF (+) | CFr (+) | CM (+) | CP (+) | |
| T.Corrosão | CF (+) | CFr (-) | CM (-) | CM (+) | CF (+) | CF (+) | CP (+) |

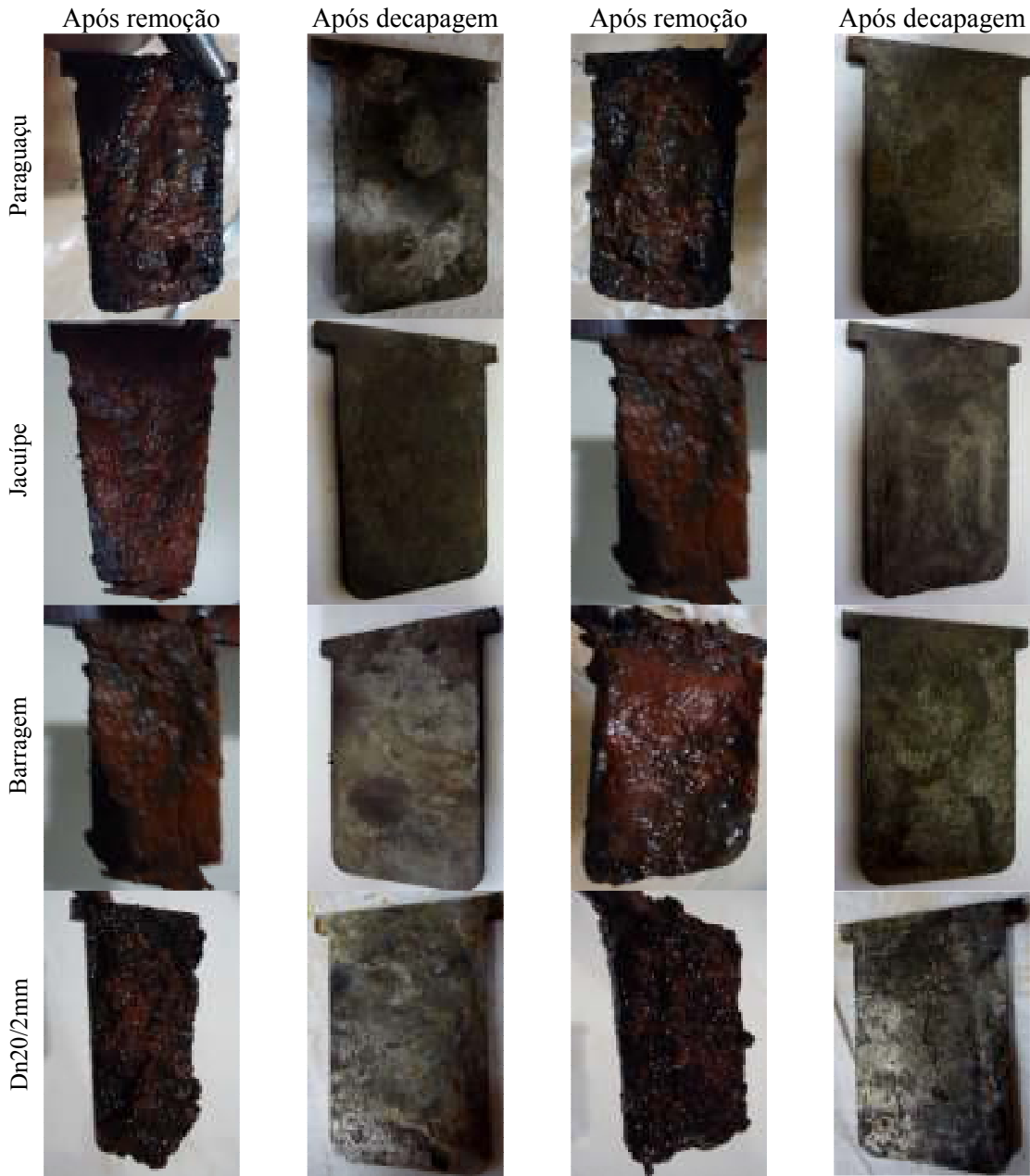
Onde: CP (+) e CP (-) significam uma correlação perfeita positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; CFr (+) e CFr (-), significam uma correlação fraca positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; CM (+) e CM (-) significam uma correlação moderada positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; CF (+) e CF (-), significam uma correlação forte positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente.

Apêndice 9 – Coeficiente de correlação de Pearson entre os parâmetros que compõem o *biofouling* e a rugosidade superficial dos dois primeiros lotes de corpos de prova de materiais de polipropileno removidos dos a partir dos sistemas de monitoramento da corrosão na UHE de Pedra do Cavalo, BA e nos pontos remotos

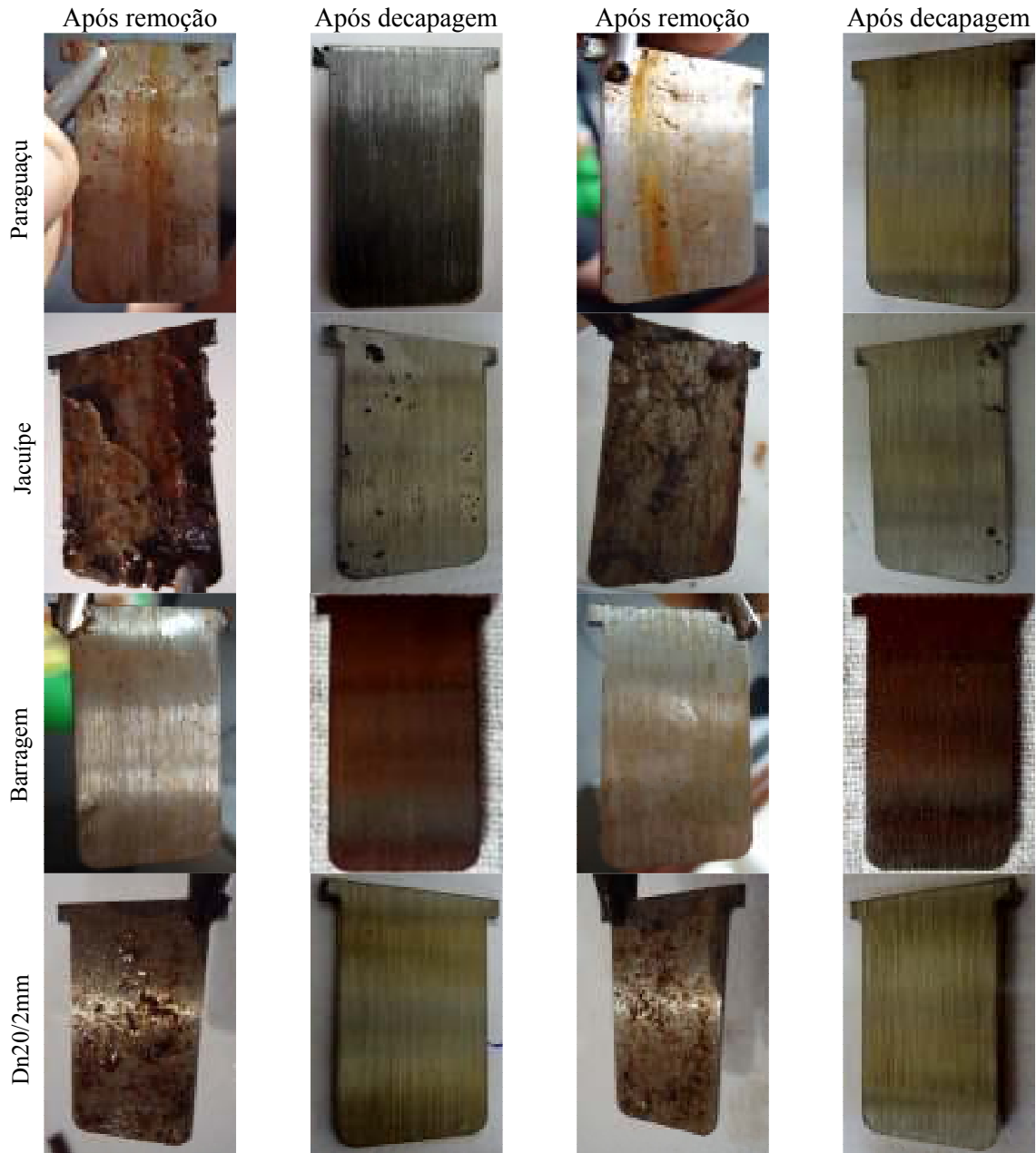
| | Inorgânicos | Orgânicos | % Proteínas | % Açúcares | Bactérias Totais | Rugosidade |
|------------------|-------------|-----------|-------------|------------|------------------|--------------------------|
| Inorgânicos | CP (+) | | | | | |
| Orgânicos | CF (-) | CP (+) | | | | |
| % Proteínas | CM (+) | CM (+) | CP (+) | | | Conduto forçado DN20/2mm |
| % Açúcares | CM (-) | CF (+) | CF (+) | CP (+) | | |
| Bactérias Totais | CFr (-) | CFr (+) | CP (+) | CF (+) | CP (+) | |
| Rugosidade | CFr (+) | CFr (+) | CFr (+) | CFr (+) | CP (+) | CP (+) |
| | Inorgânicos | Orgânicos | % Proteínas | % Açúcares | Bactérias Totais | Rugosidade |
| Inorgânicos | CP (+) | | | | | |
| Orgânicos | CFr (-) | CP (+) | | | | |
| % Proteínas | CM (-) | CF (+) | CP (+) | | | Barragem DN20/2mm |
| % Açúcares | CF (-) | CM (-) | CP (+) | CP (+) | | |
| Bactérias Totais | CFr (-) | CFr (-) | CF (+) | CF (-) | CP (+) | |
| Rugosidade | CM (+) | CM (+) | CP (+) | CF (-) | CM (-) | CP (+) |
| | Inorgânicos | Orgânicos | % Proteínas | % Açúcares | Bactérias Totais | Rugosidade |
| Inorgânicos | CP (+) | | | | | |
| Orgânicos | CFr (+) | CP (+) | | | | |
| % Proteínas | CFr (-) | CP (+) | CP (+) | | | Paraguaçu DN20/2mm |
| % Açúcares | CF (-) | CF (+) | CFr (+) | CP (+) | | |
| Bactérias Totais | CFr (-) | CF (-) | CF (+) | CFr (+) | CP (+) | |
| Rugosidade | CF (-) | CM (-) | CFr (-) | CFr (+) | CFr (+) | CP (+) |
| | Inorgânicos | Orgânicos | % Proteínas | % Açúcares | Bactérias Totais | Rugosidade |
| Inorgânicos | CM (+) | | | | | |
| Orgânicos | CF (+) | CP (+) | | | | |
| % Proteínas | CFr (-) | CFr (+) | CP (+) | | | Jacuípe DN20/2mm |
| % Açúcares | CF (-) | CM (+) | CF (+) | CP (+) | | |
| Bactérias Totais | CFr (-) | CFr (-) | CP (+) | CF (+) | CP (+) | |
| Rugosidade | CFr (-) | CF (-) | CFr (+) | CFr (+) | CFr (+) | CP (+) |

Onde: CP (+) e CP (-), significam uma correlação perfeita positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; CFr (+) e CFr (-), significam uma correlação fraca positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; CM (+) e CM (-), significam uma correlação moderada positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; CF (+) e CF (-), significam uma correlação forte positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente.

Apêndice 10 – Corpos de prova de material de referência de aço carbono (SAC 350) utilizados nos ensaios de determinação das taxas de corrosão na UHE de Pedra do Cavalo e removidos na terceira campanha de amostragem



Apêndice 11 – Corpos de prova de material de referência de aço inoxidável (F6NM-X3CrNiMo 13-4) utilizados nos ensaios de determinação das taxas de corrosão na UHE de Pedra do Cavalo e removidos na terceira campanha de amostragem



Apêndice 12 – Corpos de prova de polipropileno removidos na terceira campanha de amostragem no estudo da corrosão na UHE de Pedra do Cavalo

Paraguaçu



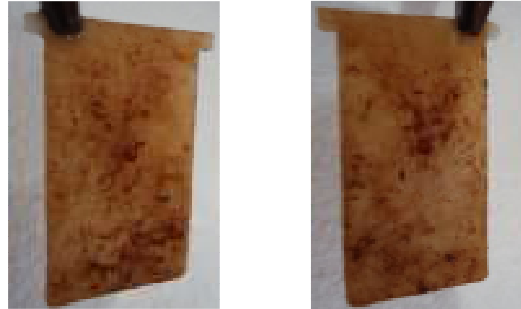
Jacuípe



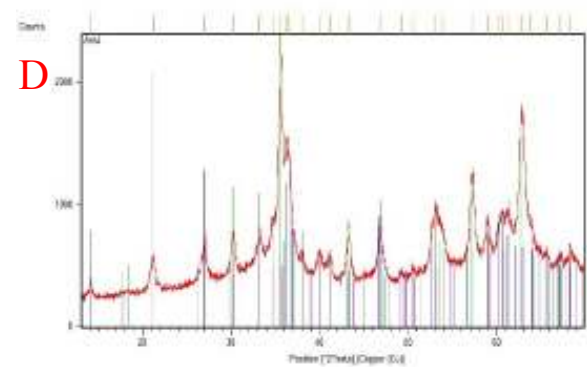
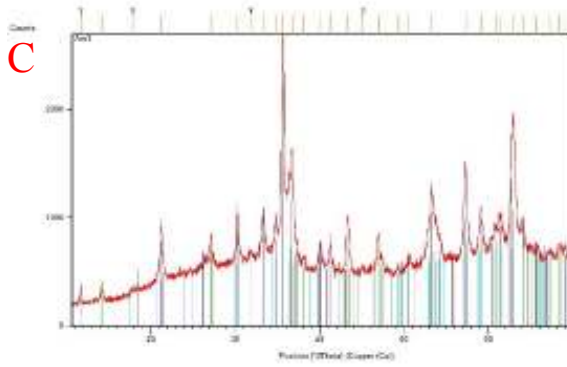
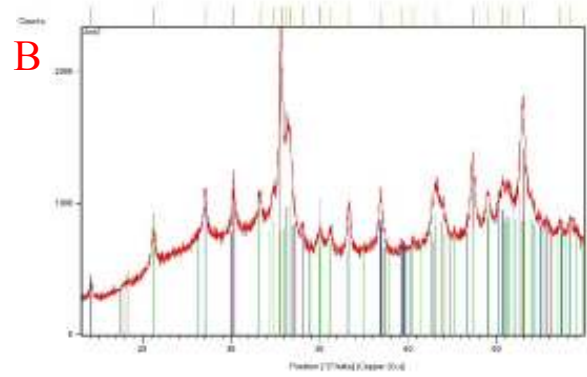
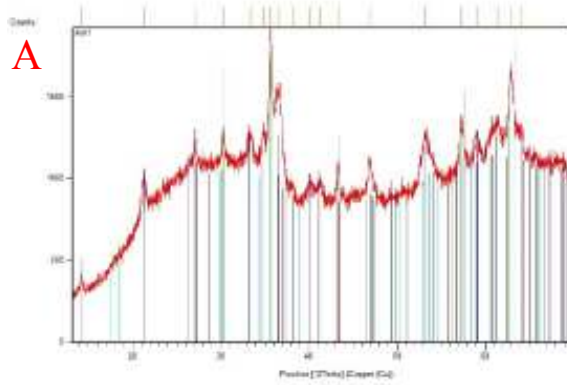
Barragem



Dn20/2mm



Apêndice 13 – Difractogramas das análises dos depósitos de corrosão formados sobre corpos de prova expostos à água do A) conduto forçado da UHE de Pedra do Cavallo, B) reservatório, rios C) Paraguaçu e D) Jacuípe.



CAPÍTULO 5 – ESTUDO DA FORMAÇÃO DE *BIOFOULING* E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE DIFERENTES MATERIAIS EXPOSTOS A ÁGUA DO CONDUTO FORÇADO DA UHE DE PEDRA DO CAVALO, BA

5.1 Introdução

A escolha de ligas metálicas mais resistentes às características corrosivas da água de processo industrial é de extrema importância no projeto de hidrelétricas (LIENGEN, 2014; LINHARDT, 2015).

Na UHE de Pedra do Cavalo, BA, foram observadas que as turbinas são pouco resistentes à corrosão acelerada pelas propriedades físico-química e biológicas da água proveniente do conduto forçado. Em sistemas industriais em funcionamento, as alternativas para esse problema são geralmente pautadas na busca de materiais menos susceptível às características agressivas do meio corrosivo (RAMMARAYAN, 2014).

Nesses casos, três abordagens são comuns: 1) busca de ligas metálicas mais resistentes ao meio corrosivo (DUNCAN, 1989; RAMMARAYAN, 2014); 2) avaliação do uso de coberturas resistentes à corrosão por cavitação e abrasão (KAUSHISH; NAIDU, 2002); 3) avaliação do uso de soldas menos susceptíveis ao meio corrosivo (GRANJON, 2013).

As ligas ASTM A240 316L, ASTM A240 304 e ASTM A743 CA6NM são utilizadas em praticamente todos os componentes das turbinas hidráulicas (DUNCAN, 1989). Apesar da importância dessas ligas metálicas na constituição de turbinas hidráulicas, há carência de trabalhos na literatura avaliando as suas susceptibilidades às condições físico-químicas e biológicas do meio em sistemas *side-stream*.

ASTM A240 304 é um aço inoxidável austenítico 18-8 facilmente soldável (característica fundamental nos trabalhos manutenção de turbinas), resistência à corrosão e grande resistência (DUNCAN, 1989).

ASTM A743 CA6NM é um aço inoxidável martensítico muito utilizado na fabricação de turbinas hidráulicas devido a sua elevada tenacidade, entretanto apresenta restrições com relação às regiões recuperadas por soldagem (PUKASIEWICZ et al., 2012).

Trabalhos de soldas são muitos comuns em sistemas de água industrial, principalmente em usinas hidrelétricas, pois aumentam a vida útil de um equipamento a partir do reparo apenas da região danificada (GRANJON, 2013). No entanto, pontos de solda fornecem um aumento de pontos para colonização microbiana, comparado às regiões sem solda (LITTLE; WAGNER; MANSFELD, 1991).

Em casos de corrosão por cavitação e/ou abrasão, a utilização de revestimentos pode ser uma alternativa. Nesses casos são utilizados revestimentos do tipo *Hard Coating* e *Soft Coating*. Revestimentos do tipo *Hard Coating* geralmente são utilizados para proteção de superfícies de equipamentos que podem atingir elevadas temperaturas. *Soft Coating* são classes de revestimentos fabricados a partir de polímeros orgânicos, que apresentam algumas vantagens com relação aos revestimentos *Hard Coating* como: baixos custos dos materiais, boa resistência à cavitação, fácil reparação de falhas (KAUSHISH; NAIDU, 2002).

5.2 Objetivos

- Avaliar a resistência à corrosão de corpos de prova de diferentes ligas metálicas, com ou sem revestimento e diferentes tipos de soldas, inseridos em sistema *side-stream* recebendo água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, como alternativa ao aço carbono SAC350 e inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4;
- Avaliar a formação de *biofouling* em corpos de prova de diferentes ligas metálicas, com ou sem revestimento e diferentes tipos de soldas, inseridos em sistema *side-stream* recebendo água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, como alternativa ao aço carbono SAC350 e inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4;
- Verificar a correlação entre os parâmetros de caracterização do *biofouling* e a corrosão propriamente dita sobre corpos de prova de aço carbono e inoxidável com auxílio do coeficiente de correlação de Pearson.

5.3 Hipóteses

- Materiais com revestimento com polímeros orgânicos do tipo *Soft Coating* podem fornecer para a superfície do metal mais resistência à corrosão e, conseqüentemente, menor formação de *biofouling*;
- Materiais com revestimento do tipo *Hard Coating* (carbeto de boro e tungstênio) podem fornecer uma superfície resistente à corrosão por abrasão;
- Materiais de estrutura austenita são mais resistentes à ação de biofilmes de corrosão e ao desenvolvimento da corrosão propriamente dita que os materiais de estrutura martensita;
- Há correlação entre formação de *biofouling* e a evolução do processo corrosivo nos corpos de prova de diferentes ligas metálicas avaliadas nesse estudo expostas à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA.

Essas hipóteses foram levantadas a partir das seguintes evidências/premissas:

- 1) Revestimentos do tipo *Hard Coating* são utilizados em sistemas industriais para proteção de superfícies susceptíveis à corrosão por abrasão (GOVINDSWAMY et al., 2014; PEREIRA et al., 2011; VYAVAHARE et al., 2014);
- 2) Materiais de estrutura austenita são tipicamente mais resistentes à corrosão eletroquímica do meio agressivo (em UHE de Pedra do Cavalo, a água do conduto forçado), quando comparada aos materiais de estrutura martensita (DAVIS, 1994). Como a corrosão microbiologicamente influenciada é de natureza eletroquímica, portanto, possivelmente as estruturas austenitas são mais resistentes ao ataque bacteriano;
- 3) Foi amplamente reportado na literatura casos de corrosão microbiana em equipamentos de sistemas de água industrial (LINHARDT, 1997, 2015; VIDELA, 2003).

5.4 Material e Métodos

5.4.1 Descrição da área de estudo

O ambiente utilizado no presente estudo, ou seja, a UHE de Pedra do Cavalo, BA está caracterizado na seção 1.2, no capítulo 1.

5.4.2 Fluxograma dos experimentos

Para avaliar as hipóteses levantadas, foi avaliada tanto a formação de *biofouling* (Figura 55) quanto às taxas de corrosão (Figura 56) de corpos de prova de diferentes ligas metálicas, com ou sem revestimentos e dois diferentes tipos de soldas, conforme apresentado na Tabela 21 e Apêndice 1.

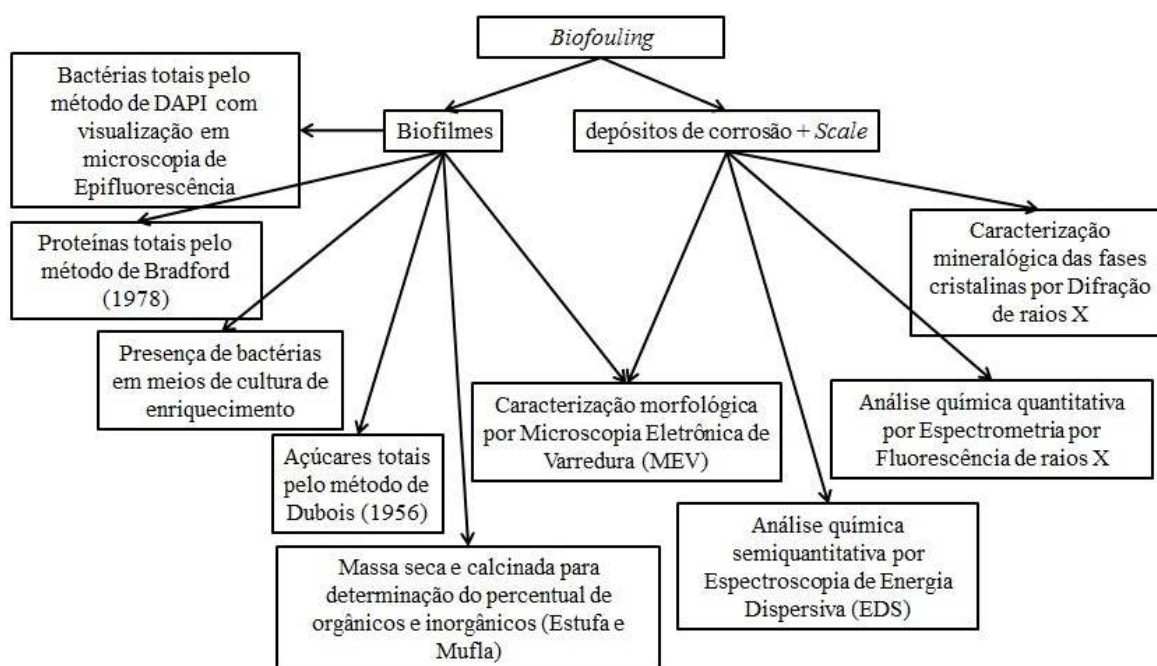


Figura 55 – Fluxograma das análises realizadas para a caracterização do *biofouling* depositado sobre os equipamentos em contato com a água proveniente do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA.

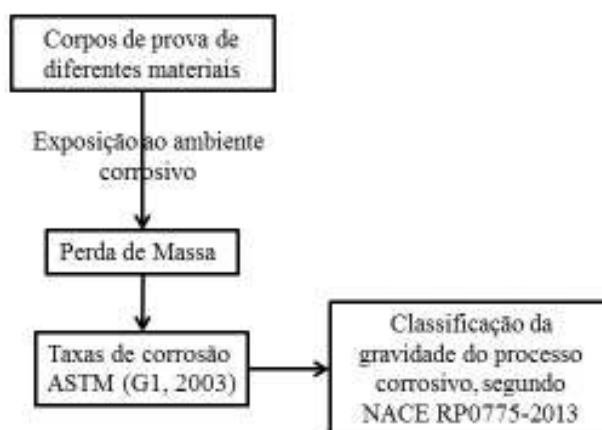


Figura 56 – Fluxograma das análises realizadas para estimar a velocidade do processo corrosivo dos equipamentos em contato com a água proveniente do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA.

Os corpos de prova foram inseridos em sistema *side-stream* recebendo água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, conforme descrito na seção 5.4.3.1. As taxas de corrosão e os parâmetros de caracterização do *biofouling* formado sobre os diferentes materiais estudados foram comparados às taxas de corrosão de materiais de referência aço inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 exposto ao mesmo sistema.

5.4.3 Descrição dos Experimentos

5.4.3.1 Unidades experimentais para o monitoramento da corrosão e formação de *biofouling* em corpos de prova inseridos em sistema *side-stream* recebendo água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA

Como unidades experimentais de avaliação das taxas de corrosão e formação de *biofouling* foram utilizados suportes de corpos de prova, que consistiram em segmentos de tubulações de PVC de diâmetro nominal 20 (Dn 20) e 40 (Dn 40) com 10 cm de comprimento, acoplados a uniões de PVC Dn 20 ou Dn 40. Dentro dessas unidades, foram inseridos longitudinalmente os corpos de prova de diferentes materiais, conforme previamente apresentado na Figura 40 do capítulo 4.

Os suportes de corpos de prova foram encaixados em série formando linhas de monitoramento da corrosão, conforme apresentado Figura 41 do capítulo 4. Na entrada das linhas de corrosão foi instalado um rotâmetro para controle de vazão a 60 L/h. Tanto na entrada

quanto na saída do sistema foram instaladas válvulas esfera em PVC para controle *on/off* e regulação da vazão, respectivamente.

5.4.3.2 Corpos de prova

Como substratos para as determinações das taxas de corrosão e da formação de *biofouling* foram utilizados corpos de prova de diferentes materiais, com diferentes tratamentos de soldagem e revestimentos, conforme apresentado na Tabela 21 e Apêndice 1.

Tabela 21 – Corpos de prova de diferentes ligas metálicas utilizados nos ensaios de corrosão e formação de *biofouling* na UHE de Pedra do Cavalo, BA

| Tipo de material | Liga | Microestrutura | Soldagem | Revestimento |
|------------------|-----------------|----------------|----------|-------------------------------------|
| Aço Inox | ASTM A743 CA6NM | Martensítica | Não | Não |
| Aço Inox | ASTM A743 CA6NM | Martensítica | Não | Carbeto de Boro (H.D.) |
| Aço Inox | ASTM A743 CA6NM | Martensítica | Não | Carbeto de Tungstênio (H.D.) |
| Aço Inox | ASTM A743 CA6NM | Martensítica | 410NiMo | Não |
| Aço Inox | ASTM A743 CA6NM | Martensítica | 309L | Não |
| Aço Inox | ASTM A743 CA6NM | Martensítica | Não | Standard W1 (<i>Soft Coating</i>) |
| Aço Inox | ASTM A240 304 | Austenítica | Não | Não |
| Aço Inox | ASTM A240 316L | Austenítica | Não | Não |
| Aço Carbono | SAC350 | | Não | Standard W1 (<i>Soft Coating</i>) |

Onde: H.D. – *Hard Coating*

Devido às dificuldades na produção de corpos de prova das dimensões 1 x 10 x 40 mm a partir de algumas ligas metálicas, foram fabricados corpos de prova em três dimensões distintas: 1 x 10 x 40 mm; 5 x 10 x 40 mm e 5 x 40 x 60 mm. Os corpos de prova foram produzidos pelo grupo Voith Energia.

Segundo o fabricante, o corpo de prova ASTM A743 CA6NM é composto de carbono máximo, 0,06%; manganês máximo, 1,00%; silício máximo, 1,00%; fósforo máximo, 0,04%; enxofre máximo, 0,03%; cobre máximo, 0,05%; cromo, entre 11,5 e 14,0%; níquel, entre 3,5 e 4,5%; molibdênio, entre 0,4 e 1,0%; vanádio máximo, 0,05%; tungstênio máximo, 0,05%.

Segundo o fabricante, o corpo de prova ASTM A240 316L é composto de carbono máximo, 0,03%; manganês máximo, 2,00%; silício máximo, 0,75%; fósforo máximo, 0,045%; enxofre máximo, 0,03%; nitrogênio máximo, 0,1%; cromo, entre 16,0 e 18,0%; níquel, entre 10,0 e 14,0%.

Segundo o fabricante, o corpo de prova ASTM A240 304 é composto de carbono máximo, 0,035%; manganês máximo, 2,00%; silício máximo, 0,75%; fósforo máximo, 0,04%; enxofre máximo, 0,03%; cromo, entre 18,0 e 20,0%; níquel, entre 8,0 e 13,0%.

5.4.3.3 Local de instalação das linhas de monitoramento da corrosão

Foram instaladas três linhas de monitoramento da corrosão na casa de máquina da usina (nível 1S) em tubulações de diferentes diâmetros nominais (Dn) recebendo água derivada do conduto forçado (sistema *side-stream*) (Figura 57): 1) tubulação Dn 20 com corpos de prova de 1 mm de espessura – Dn 20/1 mm; 2) tubulação com Dn 20 com corpos de prova de 5 mm de espessura – Dn 20/5 mm; 3) tubulação com Dn 40 com corpos de prova de 5 mm de espessura – Dn 40/5 mm.

Na linha de monitoramento Dn 20/1 mm foram inseridos corpos de prova de cinco diferentes tipos de ligas metálicas: ASTM A743 CA6NM, ASTM A240 304, ASTM A240 316L e SAC350 com revestimento Standard W1.

Na linha de monitoramento Dn 20/5 mm foram inseridos corpos de prova de cinco diferentes tipos de ligas metálicas: ASTM A743 CA6NM com revestimento de carbetto de tungstênio, ASTM A743 CA6NM com revestimento de carbetto de boro e ASTM A743 CA6NM com revestimento *Soft Coating*.

Na linha de monitoramento Dn 40/5 mm foram inseridos corpos de prova de dois diferentes tipos de ligas metálicas: ASTM A743 CA6NM com solda 410NiMo e ASTM A743 CA6NM com solda 309L.

Os corpos de prova foram removidos das unidades de monitoramento em três lotes (campanhas de amostragem) e em triplicatas, com períodos de exposição de 85, 148 e 292 dias. A vazão da água na saída de todas as linhas de monitoramento da corrosão foi ajustada a valores aproximados a 60 L/h.

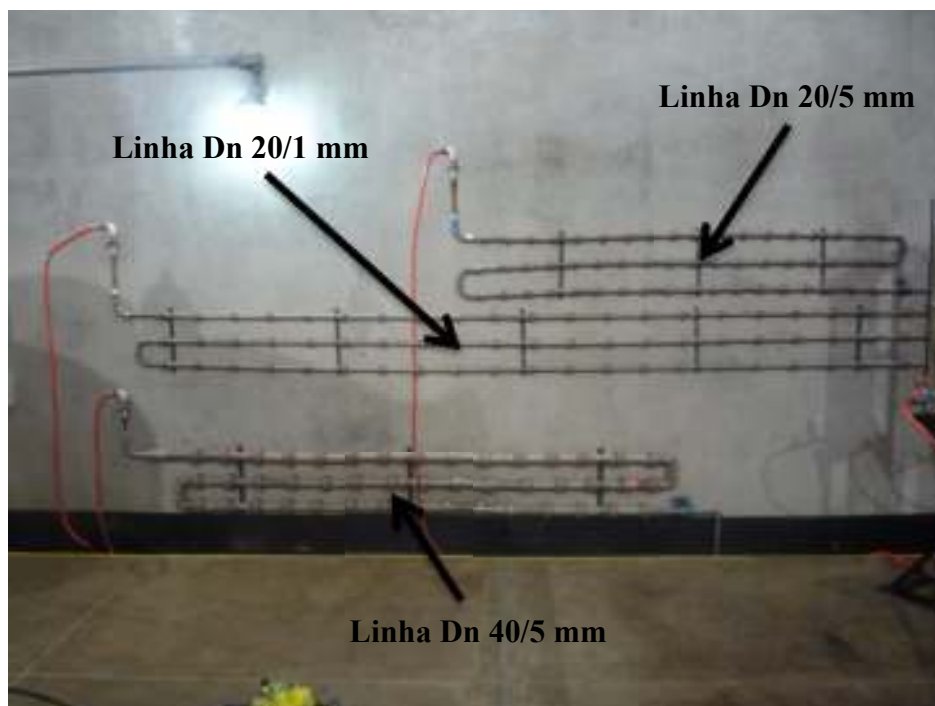


Figura 57 – Linhas de monitoramento das taxas de corrosão e da formação *biofouling* sobre corpos de prova de diferentes materiais em sistema *side-stream* recebendo água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA.

5.4.3.4 Procedimentos de preparo, remoção dos corpos de prova do ambiente corrosivo e demais determinações analíticas

Os procedimentos de preparo dos corpos de prova para exposição ao ambiente corrosivo são os mesmos apresentados na seção 4.4.3.5 e 4.4.3.6 do capítulo 4. Os procedimentos de remoção dos corpos de prova após exposição ao ambiente corrosivo e determinação das respectivas taxas de corrosão são os mesmos apresentados na seção 4.4.3.8 do capítulo 4.

Os corpos de prova com revestimento receberam o tratamento de limpeza descrito na seção 4.4.3.8.2 do capítulo 4, no entanto, somente após a remoção das coberturas. Foram subtraídos os valores das massas dos revestimentos, dos valores de perda de massa obtidos após os ensaios de decapagem. Nesse trabalho foi padronizada a utilização de perda de massa mesmo em casos de corrosão localizada, mesmo considerando a possibilidade de haver distorções nessa comparação (ASTM G1 – 03).

5.4.4 Tratamento dos resultados

Foi verificada a correlação entre as taxas de corrosão dos corpos de prova de diferentes ligas metálicas avaliadas no presente estudo e os parâmetros de caracterização do *biofouling* com o teste de correlação de Pearson com auxílio do programa Excel para Windows 7.

5.5 Resultados e Discussão

5.5.1 Comparação das taxas de corrosão e da quantidade de *biofouling* acumulado sobre os corpos de prova expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA

Maior massa de *biofouling* foi formada sobre os corpos de prova com solda e com revestimento do tipo *Hard Coating*. Nesses mesmos materiais foi observado o desenvolvimento de biofilmes com maiores populações bacterianas ($>10^5$ UFC/cm²) (Figura 58) e as maiores taxas de corrosão ($>1,5 \times 10^{-1}$ mm/ano) (Figura 59), quando comparados aos demais materiais estudados.

Diversos trabalhos reportaram a capacidade de micro-organismos colonizarem superfícies com elevada rugosidade, como regiões de solda e suas áreas adjacentes (SREEKUMARI; NANDAKUMAR; KIKUCHI, 2001) e revestimentos do tipo carbetto *Hard Coating* (principalmente em estudos de próteses dentárias) (GOVINDSWAMY et al., 2014; PEREIRA et al., 2011; VYAVAHARE et al., 2014)

O que determinou essa maior massa de *biofouling* formado sobre esses materiais foi a maior deposição de compostos inorgânicos ($>1,4$ µg/cm²) (Figura 58). A presença de depósitos inorgânicos, por sua vez, é determinada, principalmente, pelas taxas de dissolução (corrosão) desses materiais – tal como previamente citado, as maiores taxas de corrosão foram determinadas nos materiais com solda e revestimento *Hard Coating*. Foram observadas correlações fortes e positivas entre taxas de corrosão, bactérias totais e rugosidade superficial desses corpos de prova, por meio do coeficiente de correlação de Pearson (Apêndice 3).

A quantidade de matéria inorgânica no *biofouling* formado nos corpos de prova em todas as unidades de monitoramento foi superior à quantidade de matéria orgânica (Figura 58). O percentual de proteínas e açúcares presentes na fração orgânica das amostras de *biofouling* em todas as amostras analisadas variou de 14,22 a 16,04% e 4,82 a 10,24%, respectivamente. Nos corpos de prova com revestimento tipo *Soft Coating* houve maior deposição de compostos orgânicos ($>0,6$ µg/cm²).

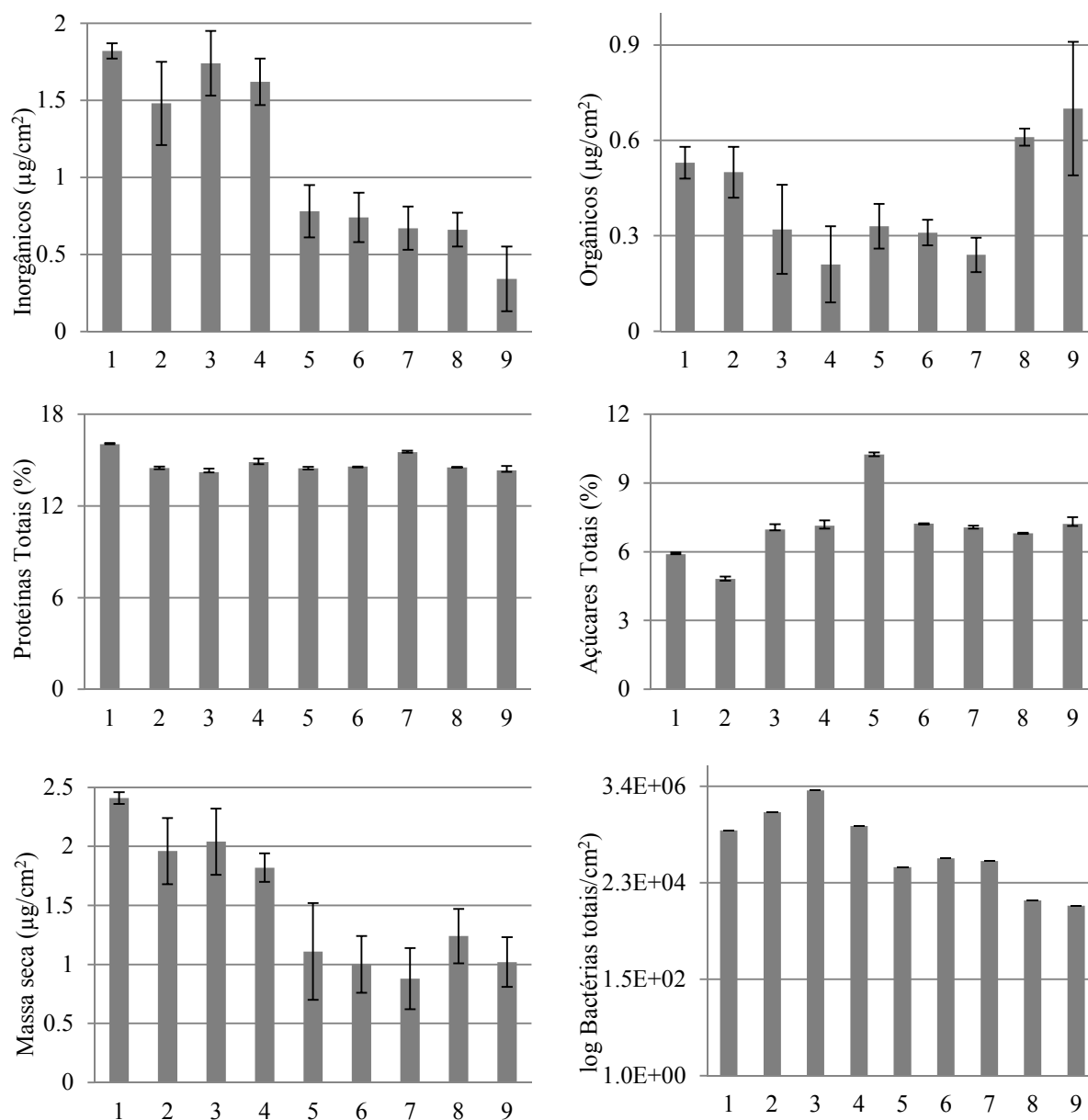


Figura 58 – Médias aritméticas dos parâmetros de caracterização do *biofouling* formado sobre os corpos de prova expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA. Onde: 1, ASTM A743 CA6NM com solda 410NiMo; 2, ASTM A743 CA6NM com solda 309L; 3, ASTM A743 CA6NM com revestimento de carbeto de tungstênio; 4, ASTM A743 CA6NM com revestimento de carbeto de boro; 5, ASTM A743 CA6NM; 6, ASTM A240 304; 7, ASTM A240 316L; 8, SAC350 com revestimento Standard W1, 9, ASTM A743 CA6NM com revestimento *Soft Coating*.

As taxas de corrosão dos corpos de prova de aço inoxidável ASTM A743 CA6NM com revestimento de carbeto de tungstênio (Apêndice 4) e boro (Apêndice 5) expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo foram de 0,69 e 0,72 mm/ano, respectivamente. Esses valores enquadram a corrosão desses materiais como “severa” (NACE, 2005).

Apesar do corpo de prova revestido com carbeto de boro ter apresentado as maiores taxas de corrosão obtidas nesse estudo (em valores absolutos), não houve diferença

estatisticamente significativa ($p < 0,05$) com as taxas de corrosão dos corpos de prova revestidos com carbeto de tungstênio (Figura 59). Os corpos de prova com revestimento com carbeto de boro e tungstênio bem como os materiais com soldas apresentaram taxas de corrosão superiores aos corpos de prova ASTM A743 CA6NM sem revestimento e solda (controle) (Figura 59).

Esse tipo de revestimento (carbeto) é caracterizado pela presença de pequenos poros na sua superfície, que pode ter permitido a formação e células de aeração diferencial, bem como o desenvolvimento de uma região propícia para a adesão microbiana e estabelecimento de biofilmes de corrosão (GOVINDSWAMY et al., 2014; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009).

Nos materiais com revestimento *Hard Coating* foram observadas correlações fortes e positivas entre taxas de corrosão, bactérias totais, percentuais de inorgânicos e rugosidade superficial (Apêndice 3).

As taxas de corrosão dos corpos de prova de aço inoxidável ASTM A743 CA6NM com solda 410NiMo (Apêndice 7) e com solda 309L (Apêndice 8) expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo foram de 0,27 e 0,15 mm/ano, respectivamente. Segundo NACE (2005) a corrosão do material ASTM A743 CA6NM com solda 410NiMo é do tipo “alta” e a corrosão do material ASTM A743 CA6NM com solda 309L é do tipo “moderada”, demonstrando ser o tipo de solda mais adequada para os trabalhos de manutenção na hidrelétrica.

Enos e Taylor (1996) reportaram o desenvolvimento de corrosão localizada por pites pela ação de bactérias redutoras de sulfato em corpos de prova de aço inoxidável austenítico com solda, expostos à água de um lago nos Estados Unidos.

Em todos os corpos de prova com solda houve formação de tubérculos de corrosão nas juntas soldadas (Apêndices 7 e 8). Nesses materiais foram observados pontos de deterioração nas regiões das soldas antes da inserção dos corpos de prova na linha de corrosão. As juntas de soldas são geralmente regiões de corrosão preferencial (KWOK et al., 2006). Nas regiões do cordão de solda, abaixo dos tubérculos de corrosão, foi observado o desenvolvimento de corrosão galvânica e por pites. Esses tipos de corrosão são comuns em juntas soldadas (KWOK et al., 2006).

Nos materiais com solda foram observadas correlações positivas entre taxas de corrosão, bactérias totais, percentuais de inorgânicos e rugosidade superficial (Apêndice 6).

As taxas de corrosão dos corpos de prova de aço inoxidável ASTM A743 CA6NM (Apêndice 10), ASTM A240 304 (Apêndice 11), ASTM A240 316L (Apêndice 12) expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo foram de 0,0011; 0,0223 e 0,0004 mm/ano, respectivamente. Esses valores enquadraram a corrosão desses materiais como tipo “baixa” (NACE, 2005).

Portanto, as ligas ASTM A743 CA6NM, ASTM A240 304 e ASTM A240 316L foram os materiais com maior resistência à corrosão, quando comparado às demais ligas metálicas avaliadas em contato com a água de processo da UHE de Pedra do Cavalo. O aço inox austenítico geralmente apresenta maior resistência à corrosão que as ligas ferríticas e martensíticas (WAS et al., 2007). Apesar de ambos os materiais apresentarem estrutura austenítica, os materiais de referência de aço inox F6NM-X3CrNiMo 13-4 (apresentado no Capítulo 4) apresentaram maiores taxas de corrosão (0,082 mm/ano) que o ASTM A743 CA6NM (0,011 mm/ano) (Figura 59).

Dentre essas ligas de maior resistência, as menores taxas de corrosão foram observadas nas austeníticas ASTM A743 CA6NM e ASTM A240 316L. Não houve diferença estatisticamente significativa entre as taxas de corrosão desses dois materiais ($p < 0,05$) (Figura 59).

As taxas de corrosão sobre os três materiais apresentaram correlação positiva para a presença de bactérias totais no biofilme. As taxas de corrosão sobre os corpos de prova ASTM A240 304 apresentaram correlação forte e positiva com a quantificação de bactérias totais presentes no *biofouling*. No *biofouling* formado sobre o material ASTM A240 316L removido após 292 dias de exposição à água do conduto forçado, houve correlação positiva entre as taxas de corrosão e bactérias totais, percentual e açúcares totais e inorgânicos. (Apêndice 9). O metabolismo microbiano pode ter contribuído para as taxas de corrosão observadas nesses materiais.

Nos corpos de prova do material SAC350 com revestimento *Soft Coating* (Apêndice 15) e *Soft Coating* Standard W1 (Apêndice 14) removidos das linhas de monitoramento da corrosão recebendo água do conduto forçado não foram observados defeitos na integridade do revestimento bem como indícios de corrosão. Não foram observados depósitos de corrosão aderidos à superfície do revestimento, comprovando a eficácia da cobertura no retardo do processo corrosivo. Todos os parâmetros de caracterização do *biofouling* formado sobre esses materiais apresentaram correlação positiva com a rugosidade superficial dos materiais e com a presença de bactérias totais (Apêndice 13).

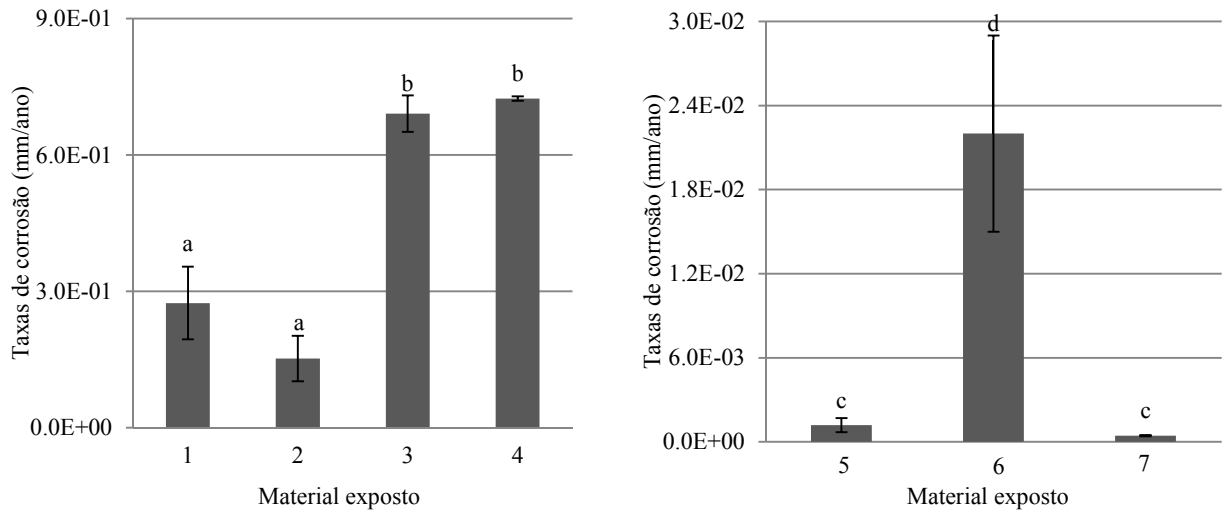


Figura 59 – Taxas de corrosão dos corpos prova de estrutura austenita com revestimento *Hard Coating*, soldas e demais materiais de estrutura martensita expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, durante 292 dias.

Onde: 1, ASTM A743 CA6NM com solda 410NiMo; 2, ASTM A743 CA6NM com solda 309L; 3, ASTM A743 CA6NM com revestimento de carbeto de tungstênio; 4, ASTM A743 CA6NM com revestimento de carbeto de boro; 5, ASTM A743 CA6NM; 6, ASTM A240 304; 7, ASTM A240 316L.

a, b, c, d apresentam diferenças significativas para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$)

5.6 Conclusões

Nesse trabalho foram quantificadas as maiores quantidades de *biofouling* e bactérias totais sobre os corpos de prova ASTM A743 CA6NM com soldas e com revestimentos do tipo *Hard Coating* (comparados aos controles ASTM A743 CA6NM sem solda e revestimento). Foram observadas, em alguns casos, correlações fortes e positivas entre taxas de corrosão, bactérias totais e rugosidade superficial dos corpos de prova ASTM A743 CA6NM com soldas e com revestimentos do tipo *Hard Coating* por meio do coeficiente de correlação de Pearson. As taxas de corrosão dos corpos de prova de aço inoxidável ASTM A743 CA6NM com revestimento de carbeto de tungstênio e boro foram enquadradas em corrosão do tipo “severa”. Na superfície dos corpos de prova dos carbetos estão contidos poros que podem ter criado regiões com aeração diferencial bem como sítios facilitadores de adesão microbiana. As taxas de corrosão dos corpos de prova de aço inoxidável ASTM A743 CA6NM com solda 410NiMo e com solda 309L expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo foram enquadradas no tipo “alta” e “moderada”, respectivamente, demonstrando a solda 309L ser o tipo mais adequada para os trabalhos de manutenção nas turbinas da hidrelétrica. Os corpos de prova ASTM A240 304 e 316L apresentaram as menores taxas de corrosão comparada aos materiais ASTM A743 CA6NM e F6NM - X3CrNiMo13-4. As taxas de corrosão desses materiais apresentaram correlação positiva com a população de bactérias totais presentes no *biofouling*. Os corpos de prova do material SAC350 com revestimento Standard W1 e o material com cobertura *Soft Coating* removidos da linha de corrosão do conduto forçado não apresentaram qualquer defeito na integridade do revestimento. Não foram observados depósitos de corrosão aderidos à superfície do revestimento comprovando, nas condições de estudo, a eficácia da cobertura retardando o processo corrosivo.

REFERÊNCIAS*

- DUNCAN, W. **Turbine repair**. 1989, 65p. Disponível em: <http://www.usbr.gov/power/data/fist/fist2_5/vol2-5.pdf>. Acesso em 01 jul. 2015.
- ENOS, D. G.; TAYLOR, S. R. Influence of sulfate-reducing bacteria on alloy 625 and austenitic stainless steel weldments. **Corrosion**, v. 52, n. 11, p. 831-842, 1996.
- GRANJON, H. **Underwater Welding Soudage sous l'Eau: Proceedings of the International Conference Held at Trondheim, Norway, 27-28 June 1983, under the Auspices of the International Institute of Welding**. Amsterdã: Elsevier, 2013, 418 p.
- GOVINDSWAMY, D. et al. The influence of surface roughness on the retention of candida albicans to denture base acrylic resins—an in vitro study. **Journal of Nepal Dentists Association-JNDA**. v. 14, n. 1, 2014.
- KAUSHISH, S. P.; NAIDU, B .S. K. **Silting Problems in Hydropower Plants**. Boca Raton: CRC Press, 2002, 256 p.
- KWOK, C. T.; FONG, S. L.; CHENG, F. T.; MAN, H. C. Pitting and galvanic corrosion behavior of laser-welded stainless steels. **Journal of materials processing technology**, v. 176, n. 1, p. 168-178, 2006.
- LITTLE, B.; WAGNER, P.; MANSFELD, F. Microbiologically influenced corrosion of metals and alloys. **International Materials Reviews**, v. 36, n. 1, p. 253-272, 1991.
- PEREIRA, C. A. et al. *Streptococcus mutans* biofilm adhesion on composite resin surfaces after different finishing and polishing techniques. **Operative dentistry**, v. 36, n. 3, p. 311-317, 2011.
- PUKASIEWICZ, A. G. M. et al . Influência da refusão por plasma na microestrutura de um revestimento Fe-Mn-Cr-Si depositado por aspersão térmica arco elétrico sobre aço inoxidável ASTM A743-CA6NM. **Soldagem & Inspeção**, São Paulo , v. 17, n. 1, p. 65-75, Mar. 2012.
- RAMMARAYAN, C. **Green Tribology, Green Surface Engineering, and Global Warming**, ASM International, 2014. 348 p.
- SREEKUMARI, K. R.; NANDAKUMAR, K.; KIKUCHI, Y. Bacterial attachment to stainless steel welds: significance of substratum microstructure. **Biofouling**, v. 17, n. 4, p. 303-316, 2001.
- VYAVAHARE, N. et al. Effect of finishing and polishing procedures on biofilm adhesion to composite surfaces: An ex vivo study. **Journal of Dental and Allied Sciences**, v. 3, n. 2, p. 70-73, 2014.

*De acordo com:

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2002

WAS, G. S.; AMPORNRAT, P.; GUPTA, G.; TEYSSEYRE, S.; WEST, E. A.; ALLEN, T. R.; PISTER, C. Corrosion and stress corrosion cracking in supercritical water. **Journal of Nuclear Materials**, v. 371, n. 1, p. 176-201, 2007.

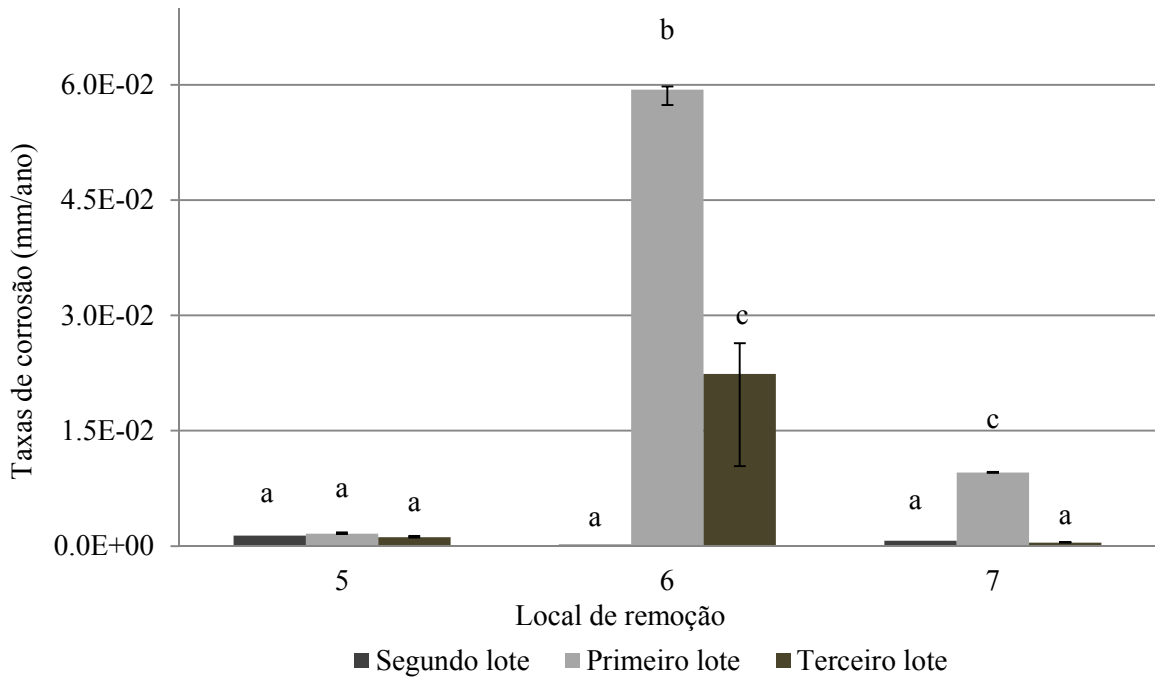
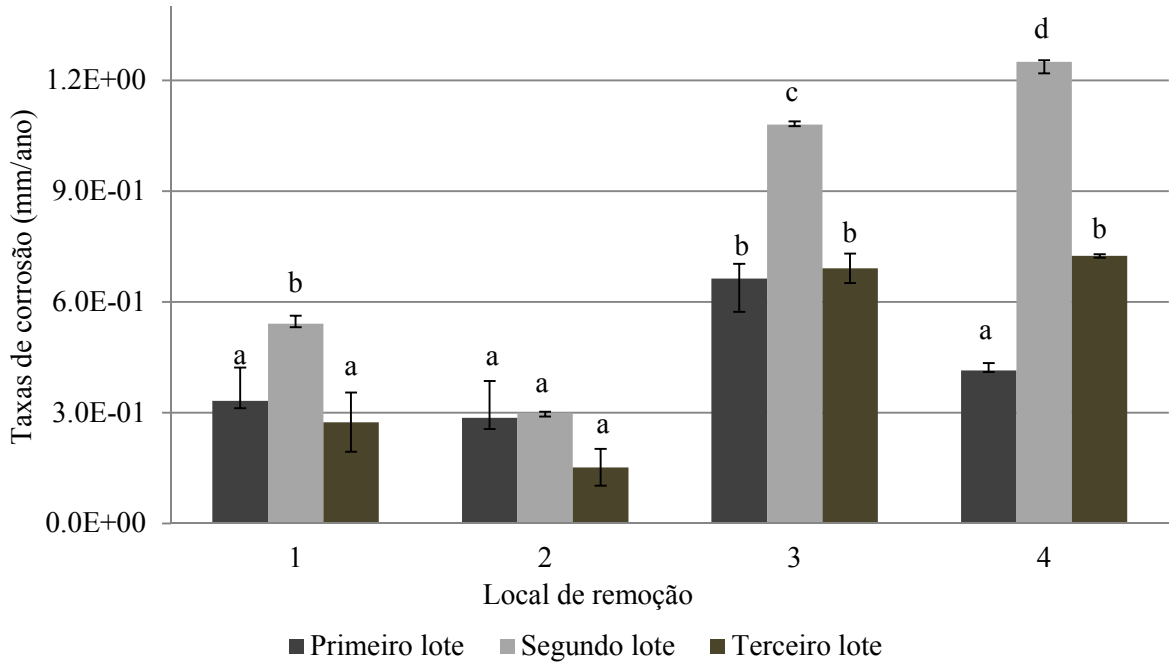
APÊNDICES

Apêndice 1 – Características dos corpos de prova utilizados nos ensaios de taxas de corrosão e formação de *biofouling* na UHE de Pedra do Cavalo, BA

| Material | Local de Instalação/ Código | Corpos de prova | | | |
|---------------------------------------------|-----------------------------|-----------------|----------------|-------------------------|---------------------------------------------|
| | | Quant. | Dimensões (cm) | Área (cm ²) | Densidade (<i>d</i>) (gcm ⁻³) |
| ASTM A240 304 | CM1 | 9 | 0,1x1x4 | 0,4 | 8,03 |
| ASTM A743 GrCA6NM | CM2 | 9 | 0,1x1x4 | 0,4 | 7.70 |
| SAC350 (<i>Soft Coating Standard W1</i>) | CM3 | 9 | 0,1x1x4 | 0,4 | 8,00 |
| ASTM A240 316L | CM4 | 9 | 0,1x1x4 | 0,4 | 7,99 |
| ASTM A743GrCA6NM (<i>Soft Coating W1</i>) | CM8 | 9 | 0,5x1x4 | 2 | 7.70 |
| ASTM A743GrCA6NM Carbetto de Tungstênio | CM9 | 9 | 0,5x1x4 | 2 | 7.70 |
| ASTM A743 GrCA6NM, Carbetto de Boro | CM10 | 9 | 0,5x1x4 | 2 | 7.70 |
| ASTM A743 GrCA6NM c/ solda 410 NiMo | CM11 | 9 | 0,5x4x6 | 12 | 7.70 |
| ASTM A743 GrCA6NM c/ solda 309L | CM12 | 9 | 0,5x4x6 | 12 | 7.70 |

Onde: Quant., quantidade; CM, casa de máquinas da UHE de Pedra do Cavalo, BA.

Apêndice 2 – Taxas de corrosão dos corpos prova de estrutura austenita com revestimento *Hard Coating*, soldas e demais materiais de estrutura martensita de aço inox expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, durante 292 dias.



Onde: 1, ASTM A743 CA6NM com solda 410NiMo; 2, ASTM A743 CA6NM com solda 309L; 3, ASTM A743 CA6NM com revestimento de carbeto de tungstênio; 4, ASTM A743 CA6NM com revestimento de carbeto de boro; 5, ASTM A743 CA6NM; 6, ASTM A240 304; 7, ASTM A240 316L; 8, SAC350 com revestimento Standard W1, 9, ASTM A743 CA6NM com revestimento *Soft Coating*;

Apêndice 3 – Coeficiente de correlação de Pearson entre os parâmetros que compõem o *biofouling*, rugosidade e as taxas de corrosão de corpos de prova ASTM A743 CA6NM com revestimento de carbeto de tungstênio e boro expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA

| ASTM A743 CA6NM com cobertura de carbeto de tungstênio | | | | | | | |
|---------------------------------------------------------------|-------------|-----------|-------------|------------|------------------|------------|-------------------|
| | Inorgânicos | Orgânicos | % Proteínas | % Açúcares | Bactérias Totais | Rugosidade | Taxas de corrosão |
| Orgânicos | CP (+) | | | | | | |
| Inorgânicos | Cfr (+) | CP (+) | | | | | |
| % Proteínas | Cfr (-) | CF (+) | CP (+) | | | | |
| % Açúcares | Cfr (-) | CF (+) | CF (+) | CP (+) | | | |
| Bactérias Totais | CF (+) | CF (+) | CM (+) | CF (+) | CP (+) | | |
| Rugosidade | CF (+) | CF (+) | CF (+) | CF (+) | CF (+) | CP (+) | |
| T.Corrosão | CF (+) | CF (-) | CF (-) | CF (+) | CF (+) | CF (+) | CP (+) |

| ASTM A743 CA6NM com cobertura de carbeto de boro | | | | | | | |
|---------------------------------------------------------|------------|----------|-------------|------------|------------------|------------|-------------------|
| | Inorgânico | Orgânico | % Proteínas | % Açúcares | Bactérias Totais | Rugosidade | Taxas de corrosão |
| Orgânicos | CP (+) | | | | | | |
| Inorgânicos | CM (-) | CP (+) | | | | | |
| % Proteínas | CM (+) | CM (+) | CP (+) | | | | |
| % Açúcares | Cfr (-) | CF (-) | CF (-) | CP (+) | | | |
| Bactérias Totais | CF (+) | CM (-) | CF (-) | CF (+) | CP (+) | | |
| Rugosidade | CF (+) | CF (+) | Cfr (-) | CM (-) | CF (+) | CP (+) | |
| T.Corrosão | CF (+) | CF (+) | Cfr (-) | CM (+) | CF (+) | CF (+) | CP (+) |

Onde: CP (+) e CP (-) significam uma correlação perfeita positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; Cfr (+) e Cfr (-), significam uma correlação fraca positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; CM (+) e CM (-) significam uma correlação moderada positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; CF (+) e CF (-), significam uma correlação forte positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente.

Apêndice 4 – Corpos de prova do material ASTM A743 CA6NM com cobertura de carbeto de tungstênio utilizados nos ensaios de perda de massa na UHE de Pedra do Cavallo (referente ao terceiro lote removido).

A



B



C



D



E



F



Onde: A e B, antes do período de exposição; C e D, após o período de exposição; E e F, após remoção dos depósitos de corrosão evidentes, antes da decapagem.

Apêndice 5 – Corpos de prova do material ASTM A743 CA6NM com cobertura de carbeto de boro utilizados nos ensaios de perda de massa na UHE de Pedra do Cavalo (referente ao terceiro lote removido).



Onde: A e B, antes do período de exposição; C e D, após o período de exposição; E e F, após remoção dos depósitos de corrosão mais evidentes, antes da decapagem.

Apêndice 6 – Coeficiente de correlação de Pearson entre os parâmetros que compõem o *biofouling*, rugosidade e as taxas de corrosão de corpos de prova ASTM A743 CA6NM com solda 410NiMo e solda 309L expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA

| ASTM A743 CA6NM com solda 410NiMo | | | | | | | |
|-----------------------------------|-------------|-----------|-------------|------------|------------------|------------|-------------------|
| | Inorgânicos | Orgânicos | % Proteínas | % Açúcares | Bactérias Totais | Rugosidade | Taxas de corrosão |
| Orgânicos | CP (+) | | | | | | |
| Inorgânicos | CF (-) | CP (+) | | | | | |
| % Proteínas | CF (+) | CF (-) | CP (+) | | | | |
| % Açúcares | CF (+) | CF (-) | CF (+) | CP (+) | | | |
| Bactérias Totais | CM (+) | CFr (+) | CM (-) | CM (-) | CP (+) | | |
| Rugosidade | CF (+) | CF (-) | CF (+) | CF (+) | CF (+) | CP (+) | |
| T.Corrosão | CM (+) | CF (-) | CF (+) | CF (+) | CF (+) | CF (+) | CP (+) |

| ASTM A743 CA6NM com solda 309L | | | | | | | |
|--------------------------------|------------|----------|---------|--------|------------------|------------|-------------------|
| | Inorgânico | Orgânico | % | % | Bactérias Totais | Rugosidade | Taxas de corrosão |
| Orgânicos | CP (+) | | | | | | |
| Inorgânicos | CM (-) | CP (+) | | | | | |
| % Proteínas | CF (-) | CM (+) | CP (+) | | | | |
| % Açúcares | CM (+) | CF (-) | CM (-) | CP (+) | | | |
| Bactérias Totais | CF (+) | CF (-) | CFr (-) | CF (+) | CP (+) | | |
| Rugosidade | CM (+) | CM (-) | CM (+) | CM (+) | CF (+) | CP (+) | |
| T.Corrosão | CF (+) | CM (+) | CF (+) | CF (+) | CFr (+) | CFr (+) | CP (+) |

Onde: CP (+) e CP (-) significam uma correlação perfeita positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; CFr (+) e CFr (-), significam uma correlação fraca positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; CM (+) e CM (-) significam uma correlação moderada positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; CF (+) e CF (-), significam uma correlação forte positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente.

Apêndice 7 – Corpos de prova do material ASTM A743 CA6NM com solda 410NiMo utilizados nos ensaios de perda de massa na UHE de Pedra do Cavalo (referente ao terceiro lote removido).

A



B



C



D



E



F



Onde: A e B, antes do período de exposição; C e D, após o período de exposição; E e F, após remoção dos depósitos de corrosão.

Apêndice 8 – Corpos de prova do material ASTM A743 CA6NM com solda 309L utilizados nos ensaios de perda de massa na UHE de Pedra do Cavalo (referente ao terceiro lote de corpos de prova removidos).

A



B



C



D



E



F



Onde: A e B, antes do período de exposição; C e D, após o período de exposição; E e F, após remoção dos depósitos de corrosão.

Apêndice 9 – Coeficiente de correlação de Pearson entre os parâmetros que compõem o *biofouling*, rugosidade e as taxas de corrosão de corpos de prova dos materiais ASTM A743 CA6NM, ASTM A240 304 e ASTM A240 316L

| ASTM A743 CA6NM | | | | | | | |
|------------------|-------------|-----------|-------------|------------|------------------|------------|-------------------|
| | Inorgânicos | Orgânicos | % Proteínas | % Açúcares | Bactérias Totais | Rugosidade | Taxas de corrosão |
| Orgânicos | CP (+) | | | | | | |
| Inorgânicos | Cfr (+) | CP (+) | | | | | |
| % Proteínas | CF (+) | CM (-) | CP (+) | | | | |
| % Açúcares | CF (-) | Cfr (-) | CF (-) | CP (+) | | | |
| Bactérias Totais | CM (-) | CF (-) | Cfr (-) | CF (+) | CP (+) | | |
| Rugosidade | Cfr (+) | CF (-) | CF (+) | Cfr (-) | CM (+) | CP (+) | |
| T.Corrosão | CF (-) | Cfr (+) | CF (+) | CF (+) | Cfr (+) | CM (-) | CP (+) |
| ASTM A240 304 | | | | | | | |
| | Inorgânico | Orgânico | % | % | Bactérias | Rugosidad | Taxas de corrosão |
| Orgânicos | CP (+) | | | | | | |
| Inorgânicos | CM (-) | CP (+) | | | | | |
| % Proteínas | CF (+) | CF (-) | CP (+) | | | | |
| % Açúcares | CM (-) | Cfr (-) | Cfr (+) | CP (+) | | | |
| Bactérias Totais | CF (-) | Cfr (-) | Cfr (-) | CF (+) | CP (+) | | |
| Rugosidade | Cfr (+) | CF (-) | CF (+) | CF (+) | CM (+) | CP (+) | |
| T.Corrosão | CF (-) | Cfr (+) | Cfr (-) | CF (+) | CF (+) | CM (+) | CP (+) |
| ASTM A240 316L | | | | | | | |
| | Inorgânico | Orgânico | % | % | Bactérias | Rugosidad | Taxas de |
| Orgânicos | CP (+) | | | | | | |
| Inorgânicos | CM (-) | CP (+) | | | | | |
| % Proteínas | Cfr (-) | CM (-) | CP (+) | | | | |
| % Açúcares | CF (+) | CF (-) | CM (+) | CP (+) | | | |
| Bactérias Totais | Cfr (+) | CM (+) | CF (-) | CM (-) | CP (+) | | |
| Rugosidade | CF (-) | CF (+) | Cfr (+) | CF (-) | Cfr (-) | CP (+) | |
| T.Corrosão | CF (+) | CM (-) | Cfr (-) | CM (+) | CM (+) | CF (-) | CP (+) |

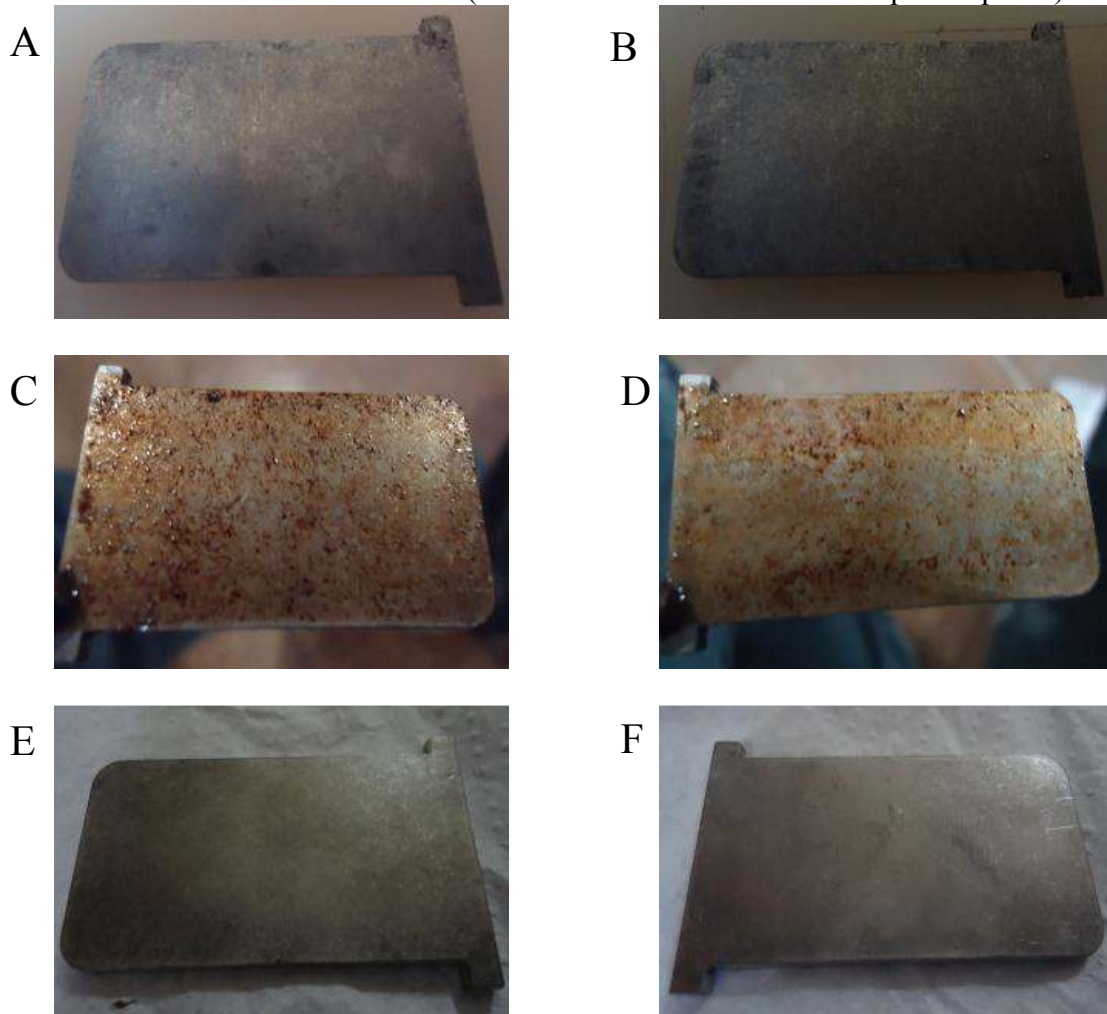
Onde: CP (+) e CP (-) significam uma correlação perfeita positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; Cfr (+) e Cfr (-), significam uma correlação fraca positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; CM (+) e CM (-) significam uma correlação moderada positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; CF (+) e CF (-), significam uma correlação forte positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente.

Apêndice 10 – Corpos de prova do material ASTM A743 CA6NM utilizados nos ensaios de perda de massa na UHE de Pedra do Cavalo (referente ao terceiro lote de corpos de prova).



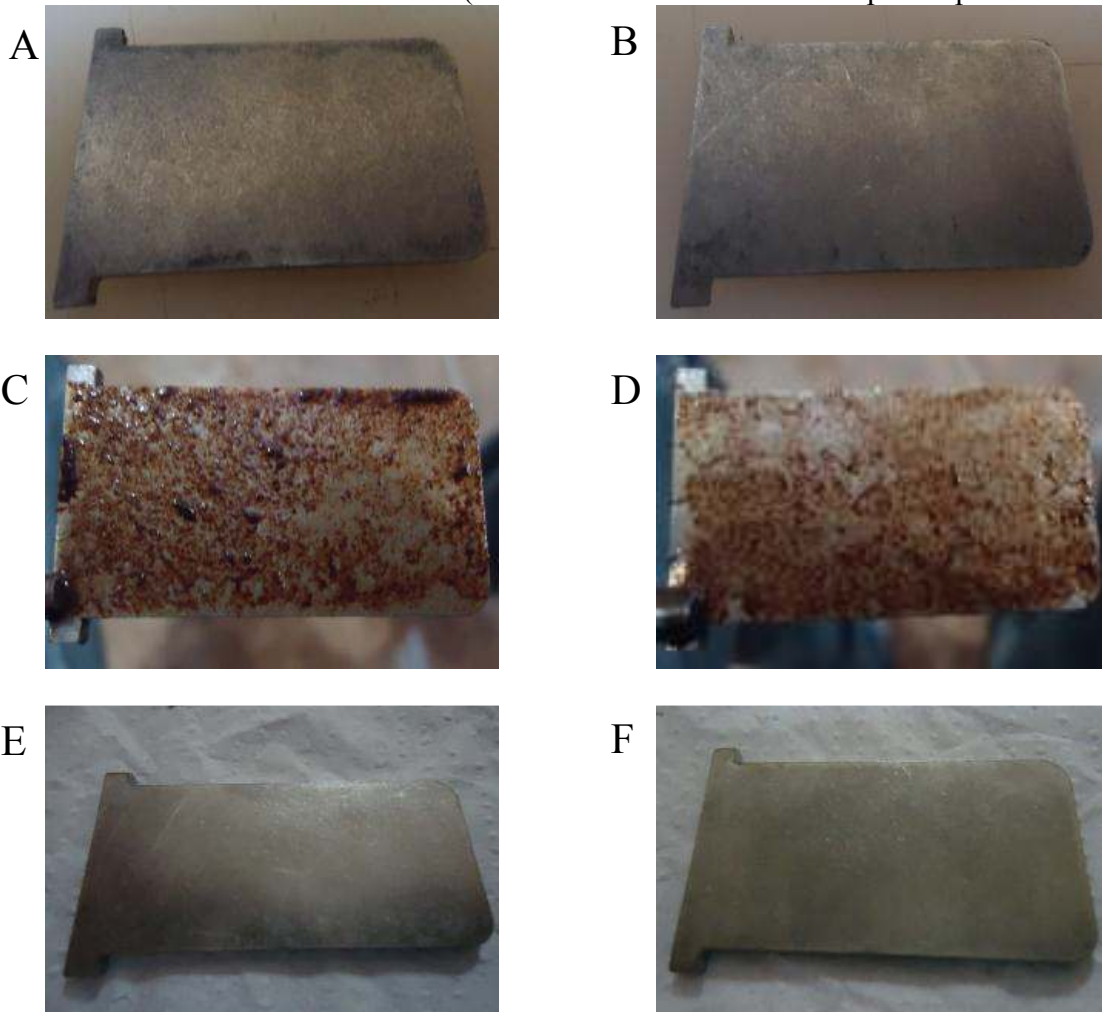
Onde: A e B, antes do período de exposição; C e D, após o período de exposição; E e F, após remoção dos depósitos de corrosão.

Apêndice 11 – Corpos de prova do material ASTM A240 304 utilizados nos ensaios de corrosão na UHE de Pedra do Cavalo (referentes ao terceiro lote de corpos de prova).



Onde: A e B, antes do período de exposição; C e D, após o período de exposição; E e F, após remoção dos depósitos de corrosão.

Apêndice 12 – Corpos de prova do material ASTM A240 316L utilizados nos ensaios de perda de massa na UHE de Pedra do Cavalo (referente ao terceiro lote de corpos de prova removidos).



Onde: A e B, antes do período de exposição; C e D, após o período de exposição; E e F, após remoção dos depósitos de corrosão.

Apêndice 13 – Coeficiente de correlação de Pearson entre os parâmetros que compõem o *biofouling*, rugosidade e as taxas de corrosão de corpos de prova ASTM A743 CA6NM com revestimento de carbeto de tungstênio e boro expostos à água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA

| SAC350 com revestimento <i>Soft Coating Standard W1</i> | | | | | | |
|---------------------------------------------------------|-------------|-----------|-------------|------------|------------------|------------|
| | Inorgânicos | Orgânicos | % Proteínas | % Açúcares | Bactérias Totais | Rugosidade |
| Orgânicos | CP (+) | | | | | |
| Inorgânicos | CFr (+) | CP (+) | | | | |
| % Proteínas | CFr (-) | CF (+) | CP (+) | | | |
| % Açúcares | CFr (-) | CF (+) | CF (+) | CP (+) | | |
| Bactérias Totais | CM (+) | CF (+) | CM (+) | CF (+) | CP (+) | |
| Rugosidade | CFr (+) | CF (+) | CF (+) | CF (+) | CF (+) | CP (+) |

| ASTM A743 CA6NM com revestimento <i>Soft Coating W1</i> | | | | | | |
|---------------------------------------------------------|-------------|-----------|-------------|------------|------------------|------------|
| | Inorgânicos | Orgânicos | % Proteínas | % Açúcares | Bactérias Totais | Rugosidade |
| Orgânicos | CP (+) | | | | | |
| Inorgânicos | CM (-) | CP (+) | | | | |
| % Proteínas | CM (+) | CM (+) | CP (+) | | | |
| % Açúcares | CFr (-) | CF (-) | CF (-) | CP (+) | | |
| Bactérias Totais | CM (+) | CM (+) | CF (+) | CF (+) | CP (+) | |
| Rugosidade | CF (+) | CF (+) | CFr (+) | CM (+) | CFr (+) | CP (+) |

Onde: CP (+) e CP (-) significam uma correlação perfeita positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; CFr (+) e CFr (-), significam uma correlação fraca positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; CM (+) e CM (-) significam uma correlação moderada positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente; CF (+) e CF (-), significam uma correlação forte positiva e negativa entre as duas variáveis, respectivamente.

Apêndice 14 – Corpos de prova do material SAC350 com revestimento *Soft Coating Standard W1* utilizados nos ensaios de corrosão na UHE de Pedra do Cavalo (referente ao terceiro lote de corpos de prova removidos).

A



B



C



D



Onde: A e B, após o período de exposição; C e D, após remoção dos depósitos.

Apêndice 15 – Corpos de prova do material ASTM A743 CA6NM com revestimento *Soft Coating* removidos no terceiro lote de amostragem na UHE de Pedra do Cavalo, BA.

A



B



C



D



Onde: A e B, após o período de exposição; C e D, após remoção dos depósitos.

CAPÍTULO 6 – CONTROLE DA BIOCORROSÃO E *BIOFOULING* POR MEIO DA UTILIZAÇÃO DE FILTROS LENTOS DE AREIA EM SISTEMA COM DOSAGEM DE CLORETO (Cl⁻) E SULFATO (SO₄²⁻)

6.1 Introdução

Nas indústrias, a corrosão microbiologicamente influenciada e a formação de *biofouling* são assuntos de grande relevância devido aos prejuízos gerados com as interrupções dos processos de produção associadas aos trabalhos de reparos, limpeza ou trocas de equipamentos (VIDELA, 2003).

As principais atividades industriais que sofrem prejuízos com o fenômeno da biocorrosão e acúmulo exagerado de *biofouling* são os sistemas de distribuição de água de abastecimento público; de resfriamento industrial e doméstico; de osmose reversa; de extração, processamento, transporte, distribuição e armazenamento de petróleo (*off shore*); naval e portuária; de celulose e papel; de açúcar e álcool; nas usinas geradoras de hidroeletricidade, termoeletricidade e distribuição de energia elétrica (COETSER; CLOETE, 2005; HEYER, 2013; KAKOOEI; ISMAIL; BAMBANG, 2012; LI et al., 2013; LIANG et al., 2013; PEREIRA et al., 1998; RAO et al., 2000; SCHNEIDER et al., 2006; VIDELA, 1996).

Nas usinas hidrelétricas, o *biofouling* pode provocar entupimento e perda de eficiência de turbinas e trocadores de calor, aumento do coeficiente de fricção entre as palhetas das turbinas e indução/aceleração do processo corrosivo. A corrosão em usinas hidrelétricas, por sua vez, pode também causar problemas como a obstrução ou vazamentos nas tubulações e trocadores de calor, defeitos nas turbinas e outros equipamentos, principalmente os que estejam em contato com a água industrial (COETSER; CLOETE, 2005; LIENGEN et al., 2014; SCHNEIDER et al., 2006).

Uma abordagem preventiva, no que se refere ao controle da biocorrosão e *biofouling*, na maioria dos casos, é menos dispendiosa que a abordagem corretiva. A abordagem preventiva tem direcionado para o desenvolvimento de tratamentos de superfície, escolha de ligas metálicas mais resistentes ao ambiente corrosivo, utilização de agentes antimicrobianos para o controle de biofilmes, protetores anódicos e catódicos, etc. No entanto, esses métodos, em muitos casos, apresentam baixa eficiência, alto custo, necessitam de mão de obra especializada e geram resíduos com potencial de promoção de impactos ambientais (GHALI; SASTRI, 2007; VIDELA, 2003).

Filtros lentos de areia podem ser uma ferramenta para o controle de formação de *biofouling* e biocorrosão, pois apresentam eficiência na remoção de micro-organismos, carbono

orgânico assimilável (AOC), carbono orgânico total e dissolvido, sólidos em suspensão e turbidez (CAWST, 2010; OLIVEIRA, 2012; ROOKLIDGE; KETCHUM, 2002). Essa tecnologia pode ser utilizada como alternativa para a o controle de *biofouling* e biocorrosão em diversos equipamentos de usinas hidrelétricas (em especial, nos trocadores de calor), pois não gera resíduos com toxicidade, apresenta baixo custo de montagem e manutenção e demanda pouco tempo com os trabalhos de operação e manutenção (LIENGEN et al., 2014; OLIVEIRA, 2012; VIDELA, 1996).

6.2 Objetivos

- Avaliar a eficiência dos filtros lentos de areia – por meio da redução do AOC – na redução das taxas de corrosão e formação de *biofouling* sobre corpos de prova de aço carbono SAC350 e inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4;
- Avaliar o efeito da variação das concentrações de íons cloreto (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2+}) na corrosão e formação de *biofouling* sobre corpos de prova de aço carbono SAC350 e inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4;

6.3 Hipótese

A redução da formação de *biofouling* pode contribuir para a redução da corrosão de aço carbono SAC350 e inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 por meio da diminuição dos gradientes de concentração, considerando a distribuição irregular dessas estruturas sobre as superfícies;

Existem limites críticos de concentrações de cloreto (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2+}) acima dos quais a corrosão sobre aço carbono SAC350 e inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 torna-se significativa.

6.4 Material e Métodos

6.4.1 Fluxograma dos experimentos

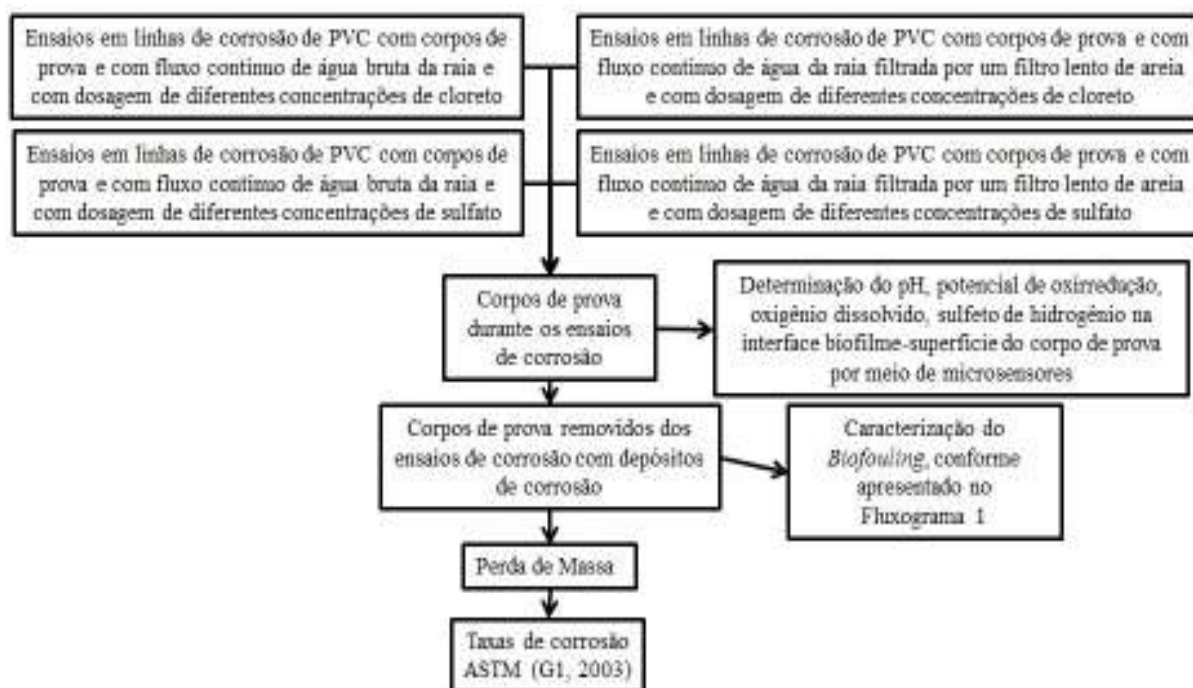


Figura 60 – Fluxograma dos ensaios de variação dos parâmetros corrosivos de qualidade de água na Raia Olímpica da USP.

6.4.2 Descrição dos Experimentos

6.4.2.1 Descrição do sistema

6.4.2.1.1 Unidades de monitoramento da corrosão

Como unidades experimentais para a avaliação da formação de depósitos e da corrosão propriamente dita de corpos de prova em função da dosagem de diferentes concentrações de cloreto e sulfato – substâncias possivelmente relacionadas com a corrosão na UHE de Pedra do Cavalo, BA – foram utilizados suportes de corpos de prova, que consistiram em segmentos de tubulações de PVC de diâmetro nominal 20 (Dn 20) de 20 cm de comprimento (Figura 61).

Foram montadas duas linhas de monitoramento da corrosão em paralelo, cada uma contendo 54 suportes de corpos de prova dispostos em série. Cada linha de corrosão recebeu um tipo de água de alimentação: uma recebeu água da Raia Olímpica da USP, SP, previamente

tratada com filtro lento de areia (para remoção de AOC) e a outra recebeu água bruta da raia (Figura 61A). Em cada linha de monitoramento foram instalados cinco pontos de dosagem com bombas dosadoras. Portanto, a cada nove suportes de corpo de prova foi instalado um ponto de dosagem (Figura 61B). Em cada nível de dosagem, foram instalados três corpos de prova de aço inox, três de aço carbono e três de polipropileno. Após cada ponto de dosagem, foi instalado também um misturador para homogeneização das substâncias dosadas (Figura 61D).

Dentro dessas unidades, foram inseridos longitudinalmente os corpos de prova de diferentes materiais (Figura 61C). Essas linhas de monitoramento da corrosão foram construídas no laboratório “Container”, situado na Raia Olímpica da USP, SP.



Figura 61 – Unidade de monitoramento da corrosão com dosagem de substâncias. A) Visão geral da unidade de monitoramento; B) Visão superior da unidade de dosagem: reservatório da substância dosada, bomba dosadora e linhas de monitoramento para 9 corpos de prova; C) Visão superior do local de inserção dos corpos de prova (seta vermelha) e introdução dos microeletrodos (seta verde) para determinação dos parâmetros metabólicos dos biofilmes de corrosão; D) Visão superior do misturador de substâncias dosadas.

As bombas dosadoras utilizadas foram do tipo pneumática de duplo diafragma FOB Mega Flux, com vazão e pressão máxima de 400 L/h (regulagem de 0-100%) e 8 Bar, respectivamente (Mega Flux Bombas Ind., São Paulo, Brasil). As vazões de saída das substâncias dosadas foram mantidas reguladas à frequência de 50% da capacidade das bombas, segundo especificações do fabricante. Tanto na entrada quanto na saída foram instaladas

válvulas esfera em PVC Dn20 para controle *on/off* e regulação da vazão a 60L/h, respectivamente.

6.4.2.1.2 Corpos de prova

Nos ensaios de corrosão foram utilizados corpos de provas de três materiais distintos: aço carbono SAC350, aço inoxidável martensítico F6NM - X3CrNiMo13-4 e polipropileno (material inerte à corrosão) (Figura 62).

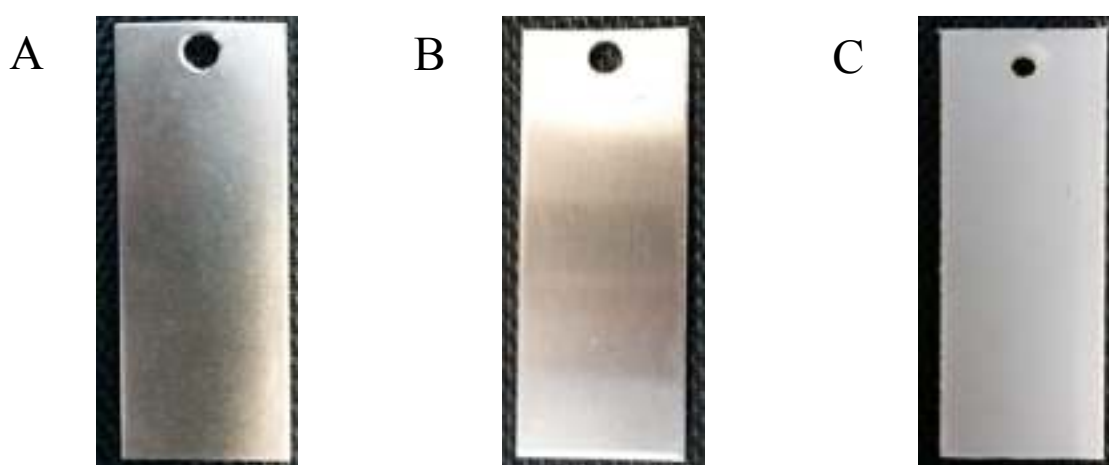


Figura 62 – Corpos de prova utilizados nos ensaios de corrosão. A) aço carbono SAC350, B) aço inoxidável martensítico F6NM - X3CrNiMo13-4; e C) Polipropileno.

Segundo o fabricante, o corpo de prova SAC 350 é composto de carbono máximo, 0,12%; manganês máximo, 1,40%; silício, entre 0,50 e 1,50%; fósforo, entre 0,010 e 0,060%; enxofre máximo, 0,030%; cobre, entre 0,05 e 0,40%; cromo máximo, 0,60%; níquel, $\leq 0,40\%$; titânio, $\leq 0,150\%$; nióbio, $\leq 0,050\%$. Segundo o fabricante, o corpo de prova F6NM - X3CrNiMo13-4 é composto de carbono máximo, 0,05%; manganês máximo, 1,00%; silício máximo, 0,60%; fósforo máximo, 0,035%; enxofre máximo, 0,015%; cromo máximo, entre 12,00 e 14,00%; níquel, de 3,50 a 4,50%; molibdênio, de 0,4 a 0,7%; nitrogênio, $\geq 0,02\%$.

6.4.2.1.3 Filtros lentos de areia

Para a produção de água com reduzidas concentrações de AOC foram utilizados três filtros lentos de areia situados no laboratório “Container” na Raia Olímpica da USP (Figura 63). Cada filtro foi produzido a partir de um reservatório de polietileno marca Fortlev de 10 mil litros, com fluxo descendente e com uma camada de leito filtrante (areia com diâmetro entre

0,35 a 3mm), de separação (areia com diâmetro entre 0,35 a 3mm) e de drenagem (brita de construção civil) de 60, 10 e 10 cm, respectivamente (CAWST, 2010, modificado).

A vazão de apenas um filtro foi necessária para alimentar as linhas de monitoramento da corrosão. No entanto, os três filtros foram utilizados sequencialmente, considerando que, após o *start up* (início das atividades do filtro), os filtros entram em regime de operação (considerou-se entrar em regime de operação a redução de aproximadamente 90% do carbono orgânico assimilável) por volta de 40 dias após o *start up*. Após entrar em regime de operação, os filtros perdem significativamente a taxa de filtração após 70 dias de operação (redução superior a 50% da taxa de filtração inicial). Portanto, cada filtro lento de areia forneceu água para alimentar uma linha de corrosão aproximadamente entre o quadragésimo e septuagésimo dia de operação. Os filtros operaram com taxas de filtração entre 80 e 50 L/m²/h.

A qualidade da água bruta da Raia Olímpica e após tratamento por filtro lento de areia foi monitorada durante os quatro meses de experimentos. Foram determinados os parâmetros AOC (método apresentado na seção 3.4.3.3.1 do Capítulo 3; ferro total e solúvel, manganês solúvel e gás sulfídrico por meio de *kits* colorimétricos (método apresentado na seção 3.4.3.3.2 do Capítulo 3); concentração de oxigênio dissolvido, temperatura, potencial de oxi-redução, condutância específica e pH foram determinados por meio da célula de fluxo MP20 (método apresentado na seção 3.4.3.3.3 do capítulo 3); concentração dos íons sódio, amônio, potássio, cálcio, magnésio, sulfato, cloreto, fluoreto e nitrato por cromatografia iônica (método apresentado na seção 3.4.3.3.4 do capítulo 3). Foram determinadas as concentrações de sólidos suspensos totais, fixos e voláteis por meio da US EPA (2001).

A população de microrganismos heterotróficos mesófilos aeróbios ou facultativos viáveis foi analisada por meio da inoculação de 100 µL das amostras água da raia (ou das diluições) em placas de Petri com meio de cultivo R2A e incubação a 35 °C por aproximadamente 48 h. Para as contagens foram utilizadas as placas que apresentaram entre 20 e 200 colônias, expressando a população de microrganismos mesófilos como unidades formadoras de colônias (UFC/mL) (APHA, 1999).

Durante os 120 dias de experimentos, foram realizadas análises quinzenais de todos os parâmetros estudados, com exceção do AOC, que foi monitorado semanalmente.



Figura 63– Filtros lentos de areia montados no “Container” da Raia Olímpica da USP, SP. a) Raia Olímpica da USP; b) Bomba de captação da água da Raia Olímpica da USP; c) Reservatório que alimenta os filtros lentos de areia; d) filtros lentos de areia.

6.4.2.1.4 Dosagem de substâncias

As substâncias dosadas e as respectivas concentrações estão apresentadas na Tabela 22. Foram monitorados os íons cloreto e sulfato por cromatografia iônica a cada 48h – método apresentado na seção 3.4.3.3.4 do capítulo 3.

Tabela 22 – Substâncias dosadas nos ensaios de corrosão na raia Olímpica da USP, SP

| Parâmetro Crítico | UHEPC - Conduto forçado (mg/L) | Na água bruta da raia (mg/L) | Níveis de concentração (mg/L) | | | | | |
|-------------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------|----|----|-----|-----|-----|
| | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Cloreto | 106,0 | 4,40 | 4,4 | 25 | 50 | 100 | 200 | 250 |
| Sulfato | 7,8 | 8 | 8 | 25 | 50 | 100 | 200 | 250 |

UHEPC – Usina Hidrelétrica de Pedra do Cavalo

6.4.2.2 *Procedimentos de preparo, remoção dos corpos de prova do ambiente corrosivo e demais determinações analíticas*

Os procedimentos de preparo dos corpos de prova para exposição ao ambiente corrosivo são os mesmos apresentados na seção 4.4.3.5 e 4.4.3.6 do Capítulo 4. Os procedimentos de remoção dos corpos de prova após exposição ao ambiente corrosivo e determinação das respectivas taxas de corrosão são os mesmos apresentados na seção 4.4.3.8 do capítulo 4.

Como critério para estabelecer a concentração de cloreto e sulfato crítica para a corrosão de aço carbono SAC350 e inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 após tratamento por filtros lento de areia foi o enquadramento das taxas de corrosão segundo NACE (2005), onde a corrosão moderada foi considerada como aceitável. Os valores de taxas de corrosão obtidos nos diferentes tratamentos foram comparados, dois a dois, por meio do teste t de Student, conforme apresentado na seção 3.4.2.2.6.

6.4.2.3 *Biofouling*

Os procedimentos de amostragem e caracterização dos depósitos acumulados sobre os corpos de prova estão apresentados na seção 3.4.3.2, no Capítulo 3. Os métodos de determinação da massa seca, concentração de compostos de orgânicos e inorgânicos estão apresentados na seção 3.4.3.2.9, do Capítulo 3. A população bacteriana no *biofouling* foi determinada por meio da ressuspensão dos depósitos em solução salina fisiológica 0,8% seguido da sua inoculação em meio sólido, conforme método apresentado na seção 6.4.2.1.3 (APHA, 1999).

6.4.2.4 *Microeletrodos*

Nas linhas de monitoramento da corrosão (descrito na seção 6.4.2.1.1) foram instaladas conexões de PVC que permitiram a visualização de uma face do corpo de prova inserido dentro do suporte de corpo de prova (Figura 44C – seta verde). Identificação de gradientes de pH, oxigênio dissolvido, H₂, H₂S e potencial redox diretamente nos biofilmes foram realizadas utilizando microeletrodos da marca Unisense (Unisense A/S, Aarhus, Dinamarca), com diâmetro da ponta dos sensores inferior a 20 µm. Os microeletrodos de pH e potencial redox foram utilizados acoplados a um milivoltímetro com canal de alta impedância Unisense pH/mV-Meter (Unisense A/S, Aarhus, Dinamarca). Os microeletrodos de oxigênio, H₂ e H₂S

foram utilizados acoplados a um canal amperométrico PA 2000 (Unisense A/S, Aarhus, Dinamarca). Os perfis de determinações dos microeletrodos foram registrados com auxílio do programa Sensor Trace PRO (Unisense A/S, Aarhus, Dinamarca). As determinações foram realizadas manualmente e todos os sensores foram devidamente calibrados antes do uso, conforme as especificações do fabricante.

O experimento consistiu em determinar, após 30 dias de exposição do corpo de prova ao ambiente corrosivo, na região interfacial entre os corpos de prova e os seus respectivos depósitos os parâmetros de interesse (pH, oxigênio dissolvido, H_2 , H_2S e potencial redox). Foram utilizados os valores médios de 10 determinações aleatórias nas regiões dos corpos de prova com depósitos com espessura superior a 2 mm. Foram comparados os gradientes formados pelos valores extremos desses parâmetros (maior e menor valor). Essas determinações foram realizadas nos corpos de prova de aço carbono SAC 350 expostos à água bruta da raia e após tratamento dessa água por filtro lento de areia. Não foram realizadas essas determinações sobre os corpos de prova de aço inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 e polipropileno devido à pequena espessura dos biofilmes.

6.5 Resultados e Discussões

6.5.1 Qualidade da água da Raia Olímpica da USP após tratamento por filtro lento de areia

Durante os quatro meses de operação dos três filtros lentos de areia utilizados para a redução das concentrações de AOC presente na água da Raia Olímpica da USP - para os ensaios de determinação das taxas de corrosão de aço carbono SAC350 e inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 em linhas de monitoramento com dosagem de cloreto e sulfato – foram realizadas oito amostragens (amostragens quinzenais), tanto da água de alimentação quanto do efluente do filtro lento de areia (Tabela 23).

Houve a redução média de 94,52% (de $4,2 \times 10^5$ a $2,3 \times 10^4$ UFC/mL), 89,06 % (de $7,5 \times 10^5$ a $8,2 \times 10^4$ UFC/mL) e 91,14 % (de 3,84 a 0,34 UNT) de bactérias totais viáveis, AOC e turbidez, respectivamente, na água do efluente do filtro (com relação à água de alimentação) durante o período de operação dos filtros (Tabela 23). Houve aumento da concentração de sulfeto de hidrogênio no efluente do filtro devido à atividade de micro-organismos redutores de sulfato (JAVED; STODDART; WADE, 2015). Atividade de grupos microbianos acidogênicos (como a sulfato redutoras), bem como a conversão do dióxido de carbono em ácido carbônico podem ter contribuído para a redução dos valores médios de pH no efluente (ROOKLIDGE; KETCHUM, 2002). Esse metabolismo microbiano pode ter contribuído também para a elevação da temperatura média do efluente (comparado à água de alimentação) de 23,12 para 25,28 °C (MADIGAN et al., 2010).

Não houve marcante alteração na concentração de íons presentes na alimentação e no efluente dos filtros. Os filtros apresentaram eficiência de remoção de 97% (de 10,12 a 0,23 mg/L) e 23% (de 1,28 a 0,98 mg/L) de sólidos suspensos fixos e voláteis, respectivamente.

Tabela 23 – Médias aritméticas* dos parâmetros de qualidade da água do conduto forçado da UHE de Pedra do Cavalo, BA, nas estações de chuvas e estiagem

| Parâmetro | Filtro lento de areia | |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------|
| | Afluente (água bruta da Raia Olímpica da USP) | Efluente |
| Bactérias totais (UFC/mL) | 4,2x10 ⁵ | 2,3x10 ⁴ |
| Ferro total (mg/L) | 0,1 | ALD |
| Ferro dissolvido (mg/L) | 0,1 | 0,1 |
| Manganês dissolvido (mg/L) | ALD | ALD |
| Sulfeto de hidrogênio (mg/L) | 0,1 | 0,3 |
| Temperatura (°C) | 23,12±0,21 | 25,28±0,15 |
| Oxigênio dissolvido (mg/L) | 5,75±0,24 | 5,22±0,40 |
| pH | 6,59±0,12 | 6,11±0,11 |
| Condutância específica (mS/cm) | 0,296±0,01 | 0,219±0,05 |
| Potencial redox (mV) | 152,123±0,72 | 147,33±0,65 |
| Turbidez (UNT) | 3,84±0,32 | 0,34±0,06 |
| AOC (UFC/mL) | 7,5x10 ⁵ | 8,2x10 ⁴ |
| Sólidos suspensos totais (mg/L) | 11,40 | 1,21 |
| Sólidos suspensos fixos (mg/L) | 10,12 | 0,23 |
| Sólidos suspensos voláteis (mg/L) | 1,28 | 0,98 |
| Potássio | 2,22±0,04 | 2,14±0,12 |
| Cálcio | 7,51±0,04 | 7,43±0,13 |
| Magnésio | 1,79±0,13 | 1,68±0,07 |
| Sódio | 3,84±0,17 | 3,79±0,06 |
| Fluoreto | 0,10±0,03 | 0,09±0,02 |
| Cloreto | 4,43±0,08 | 4,51±0,16 |
| Sulfato | 8,90±0,11 | 8,77±0,21 |

Onde: UFC, unidades formadoras de colônias; pH, potencial hidrogeniônico; AOC, carbono orgânico assimilável; UNT, unidade nefelométrica de turbidez; STD, sólidos totais dissolvidos; mS, millisiemens; mV, milivolts; STD, sólidos totais dissolvidos; pH, potencial hidrogeniônico; ± D.p., desvio padrão; ALD, abaixo do limite de detecção – limite de detecção, 0,01 mg/L.

*média aritmética de um total de oito análises (quinzenalmente durante quatro meses).

6.5.2 Biofouling

6.5.2.1 Experimento de dosagem de íons cloreto

O filtro lento de areia contribuiu para redução do acúmulo de depósitos sobre os corpos de prova de aço inoxidável (Apêndice 1; 4), aço carbono (Apêndice 2; 5) e polipropileno (Apêndice 3; 6) em ensaios de dosagem de diferentes concentrações de cloreto (Apêndices 7; 8; 9). Vários autores descreveram a utilização de filtros lentos de areia como pré-tratamento da água de alimentação de sistemas de filtração por membranas para o controle de *biofouling* (OLIVEIRA, 2012; ZENG; LIANG; JEKEL, 2007), no entanto, há carência de dados na

literatura sobre a sua eficiência direta no controle de *biofouling* sobre ligas metálicas e processos de biocorrosão.

As concentrações de depósitos acumulados sobre os corpos de prova de aço inox (massa seca) removidos das linhas de monitoramento da corrosão recebendo água bruta da raia e após tratamento dessa água por filtro lento de areia variaram de 59,13 a 109,26 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e 245,97 a 388,45 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, respectivamente (dados não mostrados). Há carência de dados na literatura sobre comparação entre a quantidade de massa de depósitos acumulados sobre superfícies (em especial, aço carbono, inox e polipropileno) expostas às águas de alimentação e efluentes de filtros lentos de areia alimentados por águas naturais. Os trabalhos avaliando tecnologias de tratamento de água no controle de *biofouling* tem direcionado os estudos na comparação da qualidade das águas de alimentação e do filtrado (BOGATI et al., 2015; DU et al., 2015; CUI; CHOO, 2015). Nesses estudos, há carência de informações sobre a capacidade do filtrado em desenvolver *biofouling* sobre materiais específicos.

Houve um aumento da concentração de depósitos inorgânicos em função do aumento da concentração de cloreto, tanto nas linhas alimentadas com água bruta da raia quanto após filtro lento de areia (Apêndice 7). Esses depósitos podem ser provenientes da insolubilização de espécies químicas compostas por cloreto e/ou sódio (substâncias dosadas), apesar desse acúmulo não ter sido observado sobre os corpos de prova de polipropileno (Apêndice 9). Além disso, íons cloreto apresentam a capacidade de romper a camada passiva e acelerar a corrosão do aço inoxidável (VIDELA, 2003). Produtos de corrosão (compostos inorgânicos) podem ter acumulado na superfície desses materiais, aderidos principalmente ao exopolissacarídeos provenientes de biofilmes microbianos presentes nessas superfícies (GIMBEL; GRAHAM; COLLINS, 2006).

Não houve aumento na concentração de depósitos orgânicos em função do aumento da concentração de cloreto. Houve aumento na proporção de compostos inorgânicos para orgânicos à medida que se aumentou a concentração de cloreto. Essa proporção foi de aproximadamente 2:1 e 5:1 nos pontos onde as concentrações de cloreto foram de 4,4 e 250 mg/L, respectivamente, em corpos de prova expostos à água da raia após tratamento pelo filtro lento de areia. Nos corpos de prova expostos à água bruta da raia, essas proporções foram de aproximadamente 2:1 e 3:1 nos pontos onde as concentrações de cloreto foram de 4,4 e 250 mg/L, respectivamente (Apêndice 7). Portanto, o aumento da concentração de cloreto (na água tratada pelo filtro lento de areia) contribuiu para o aumento da deposição de massa seca sobre os corpos de prova de aço inox por meio do aumento da deposição, predominantemente, de compostos inorgânicos provenientes da corrosão do próprio material ou da solução.

Os depósitos presentes nos corpos de prova de aço inox expostos às águas da raia após o tratamento por filtro lento de areia apresentaram populações de bactérias, em média, 83% inferiores aos expostos à água bruta da raia (dados não mostrados). Com a melhoria das condições de operação dos filtros, poderiam ser obtidas taxas de redução da densidade populacional bacteriana superiores nos biofilmes, considerando que já foram reportadas na literatura taxas de remoção da carga bacteriana na ordem de $4\log_{10}$ em efluentes de filtros lentos de areia (FOX et al., 1984) – no presente trabalho foi atingida a eficiência de remoção na ordem de $1\log_{10}$.

Contrário ao observado nos corpos de prova de aço inox, não houve relação evidente entre concentração de íons cloreto e quantidade de depósitos inorgânicos e orgânicos acumulados sobre corpos de prova de aço carbono, tanto nas linhas alimentadas com água bruta da raia quanto após tratamento pelo filtro lento de areia (Apêndice 8). No entanto, foi observado o efeito do tratamento da água da raia pelo filtro de areia sobre o acúmulo de depósitos. A concentração média de depósitos acumulados sobre os corpos de prova de aço carbono removidos a partir das unidades de monitoramento recebendo água da Raia Olímpica da USP e após tratamento pelo filtro lento de areia foi 15,15 a 7,89 mg/cm², respectivamente.

As médias aritméticas das concentrações de compostos inorgânicos e orgânicos depositados sobre as superfícies dos corpos de prova de aço carbono expostos à água bruta da Raia Olímpica da USP foram de 10,50 e 4,63 mg/cm², respectivamente (proporção de aproximadamente 2:1 [inorgânicos:orgânicos]). Após passagem pelo filtro lento de areia, esses valores decaíram para 5,20 e 2,69 mg/cm², respectivamente (proporção de aproximadamente 2:1 [inorgânicos:orgânicos]). Portanto, o tratamento da água da raia por meio de filtro lento de areia contribuiu para a remoção de depósitos, sem promover alteração nessa relação.

O filtro lento de areia contribuiu para o desenvolvimento de biofilmes com menores densidades populacionais bacterianas sobre os corpos de prova de aço carbono (redução média de 60% - dados não mostrados) em todos os tratamentos, com exceção do ponto da linha de monitoramento da corrosão que recebeu dosagem de 50 mg/L de cloreto (Apêndice 8).

A concentração média de depósitos acumulados sobre os corpos de prova de polipropileno removidos a partir das unidades de monitoramento recebendo água da Raia Olímpica da USP e após tratamento pelo filtro lento de areia foi 368,28 a 61,04 µg/cm² (remoção de 83%), respectivamente (Apêndice 9). Oliveira (2012) estudando a eficiência de filtros lentos de areia como pré-tratamento de água do mar para alimentação de plantas de osmose reversa reportou a remoção de 65,08% (11,11 e 3,88 µg/cm²) de sólidos depositados sobre as membranas de osmose reversa expostas à água de alimentação e filtrado.

O filtro lento de areia contribuiu para redução da densidade populacional bacteriana nos biofilmes formados sobre os corpos de prova de polipropileno. As médias aritméticas das concentrações de compostos inorgânicos e orgânicos depositados sobre as superfícies desses materiais expostos à água bruta da Raia Olímpica da USP foram de 253,05 e 143,06 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, respectivamente (proporção de aproximadamente 5:3 [inorgânicos:orgânicos]). Após passagem pelo filtro lento de areia, esses valores decaíram para 52,26 e 18,06 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, respectivamente (proporção de aproximadamente 3:1 [inorgânicos:orgânicos]) (Apêndice 9). O tratamento da água da raia por meio de filtro lento de areia contribuiu para a remoção de depósitos formados sobre os corpos de prova de polipropileno, promovendo também alteração na relação entre inorgânicos e orgânicos.

O filtro lento de areia contribuiu para redução de populações bacterianas nos biofilmes formados sobre os corpos de prova de polipropileno (redução média de 82% - dados não mostrados), em ensaios de dosagem de diferentes concentrações de cloreto, com exceção dos pontos onde a concentração desses íons foram de 4,4 e 100 mg/L (Apêndice 9).

6.5.2.2 *Experimento de dosagem de íons sulfato*

O filtro lento de areia também contribuiu para redução do acúmulo de depósitos sobre os corpos de prova de aço inoxidável, em ensaios de dosagem de diferentes concentrações de sulfato (Apêndice 10). Nesse experimento, as concentrações de massa seca acumulada sobre os corpos de prova removidos das linhas de monitoramento da corrosão após tratamento por filtro lento de areia e após água bruta da raia variaram de 50,48 a 63,75 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e 268,53 a 362,86 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, respectivamente.

As médias aritméticas das concentrações de compostos inorgânicos e orgânicos depositados sobre as superfícies dos corpos de prova de aço inox expostos à água bruta da Raia Olímpica da USP foram de 197,02 e 123,06 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, respectivamente. Após passagem pelo filtro lento de areia, esses valores decaíram para 40,06 e 18,57 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, respectivamente. Não foi observada relação entre concentração de íons sulfato e quantidade de depósitos inorgânicos e orgânicos e densidade populacional de bactérias viáveis aderidas sobre os corpos de prova de aço inox, tanto nas linhas alimentadas com água bruta da raia quanto após filtro lento de areia.

Houve contribuição do filtro lento de areia para redução das populações bacterianas nos biofilmes formados sobre os corpos de prova de aço inoxidável (redução média de 89% - dados não mostrados), em ensaios de dosagem de diferentes concentrações de sulfato (Apêndice 10).

Foi observada eficiência dos filtros lentos de areia na redução da concentração de depósitos acumulados sobre os corpos de prova de aço carbono nos experimentos de dosagem de sulfato (Apêndice 11). A concentração média de depósitos acumulados sobre os corpos de prova de aço carbono SAC 350 removidos a partir das unidades de monitoramento recebendo água da Raia Olímpica da USP e após tratamento pelo filtro lento de areia foi 16,08 a 9,45 mg/cm², respectivamente.

Semelhante ao observado nos experimentos de dosagem de cloreto, não foi verificada relação entre concentração de íons sulfato e quantidade de depósitos inorgânicos e orgânicos acumulados sobre corpos de prova de aço carbono, tanto nas linhas alimentadas com água bruta da raia quanto após filtro lento de areia. Não foi observada, também, relação entre concentração de íons sulfato e densidade populacional bacteriana presentes nos biofilmes formados sobre os corpos de prova desses materiais.

As médias aritméticas das concentrações de compostos inorgânicos e orgânicos depositados sobre as superfícies dos corpos de prova de aço carbono expostos à água bruta da Raia Olímpica da USP foram de 13,50 e 2,58 mg/cm², respectivamente (proporção de aproximadamente 5:1 [inorgânicos:orgânicos]). Após passagem pelo filtro lento de areia, esses valores decaíram para 8,22 e 1,22 mg/cm², respectivamente (proporção de aproximadamente 6:1 [inorgânicos:orgânicos]). Portanto, semelhante ao experimento de dosagem de cloreto, o tratamento da água da raia por meio de filtro lento de areia pode não ter influenciado nessa relação.

Foi observada contribuição do filtro lento de areia para redução das densidades populacionais bacterianas nos biofilmes formados sobre os corpos de prova de aço carbono (redução média de 19% - dados não mostrados), em ensaios de dosagem de diferentes concentrações de sulfato (Apêndice 11).

A concentração média de depósitos acumulados sobre os corpos de prova de polipropileno removidos a partir das unidades de monitoramento recebendo água da Raia Olímpica da USP e após tratamento pelo filtro lento de areia foi 327,84 a 61,04 µg/cm², respectivamente. Esses valores correspondem a uma redução de 81,38% dos depósitos acumulados sobre os corpos de prova após tratamento da água por filtros lentos de areia. Hallé (2009) reportou a eficiência de remoção de 86% de substâncias poliméricas extracelulares microbianas acumulados sobre membranas, após tratamento por ultrafiltração, que são resultados semelhantes aos obtidos no presente estudo, no entanto, empregando uma tecnologia mais dispendiosa.

O filtro lento de areia contribuiu para menor acúmulo de populações bacterianas nos biofilmes formados sobre os corpos de prova de polipropileno em ensaios de dosagem de diferentes concentrações de íons sulfato (Apêndice 12). As médias aritméticas das concentrações de compostos inorgânicos e orgânicos depositados sobre as superfícies desses materiais expostos à água bruta da Raia Olímpica da USP foram de 237,08 e 131,19 mg/cm², respectivamente (proporção de aproximadamente 2:1 [inorgânicos:orgânicos]). Após passagem pelo filtro lento de areia, esses valores decaíram para 41,97 e 19,06 mg/cm², respectivamente (proporção de aproximadamente 2:1 [inorgânicos:orgânicos]). Portanto, o tratamento da água da raia por meio de filtro lento de areia pode não ter influenciado nessa relação.

Houve redução média de 91% da densidade populacional bacteriana presente nos corpos de prova expostos à água da raia após prévio tratamento por filtro lento de areia (dados não mostrados).

6.5.3 Microeletrodos

6.5.3.1 Experimento de dosagem de íons cloreto

As regiões interfaciais entre os corpos de prova e depósitos apresentaram valores médios de pH e potencial redox sem diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$), nas diferentes concentrações de cloreto avaliadas, tanto no sistema alimentado com água bruta da raia quanto após tratamento por filtro lento de areia (Figura 64). Nos pontos de realizações das leituras com os microeletrodos, o pH apresentou-se levemente ácido (pH ~6) e o potencial redox revelou apenas regiões com características oxidantes (ORP ~150 mV).

Não houve relação entre variação da concentração de oxigênio dissolvido e H₂S com a variação da concentração de cloreto. No entanto, o sulfeto de hidrogênio apresentou-se mais concentrado na interface dos corpos de prova expostos à água da raia após tratamento pelos filtros lentos de areia. O filtro lento pode ter sido um contribuinte para esse aumento na concentração de sulfeto de hidrogênio devido ao crescimento de micro-organismos redutores de sulfato no leito filtrante. Foi quantificado um aumento médio da concentração de H₂S (de 0,1 a 0,3 mg/L) após a passagem da água da raia pelo filtro lento de areia. Além disso, houve a liberação de odor característico de H₂S no efluente dos filtros após determinado período de operação. Rooklidge e Ketchum (2002) reportaram a introdução de dolomita como medida de controle/prevenção da produção de ácidos biogênicos na areia do leito de filtros lentos de areia.

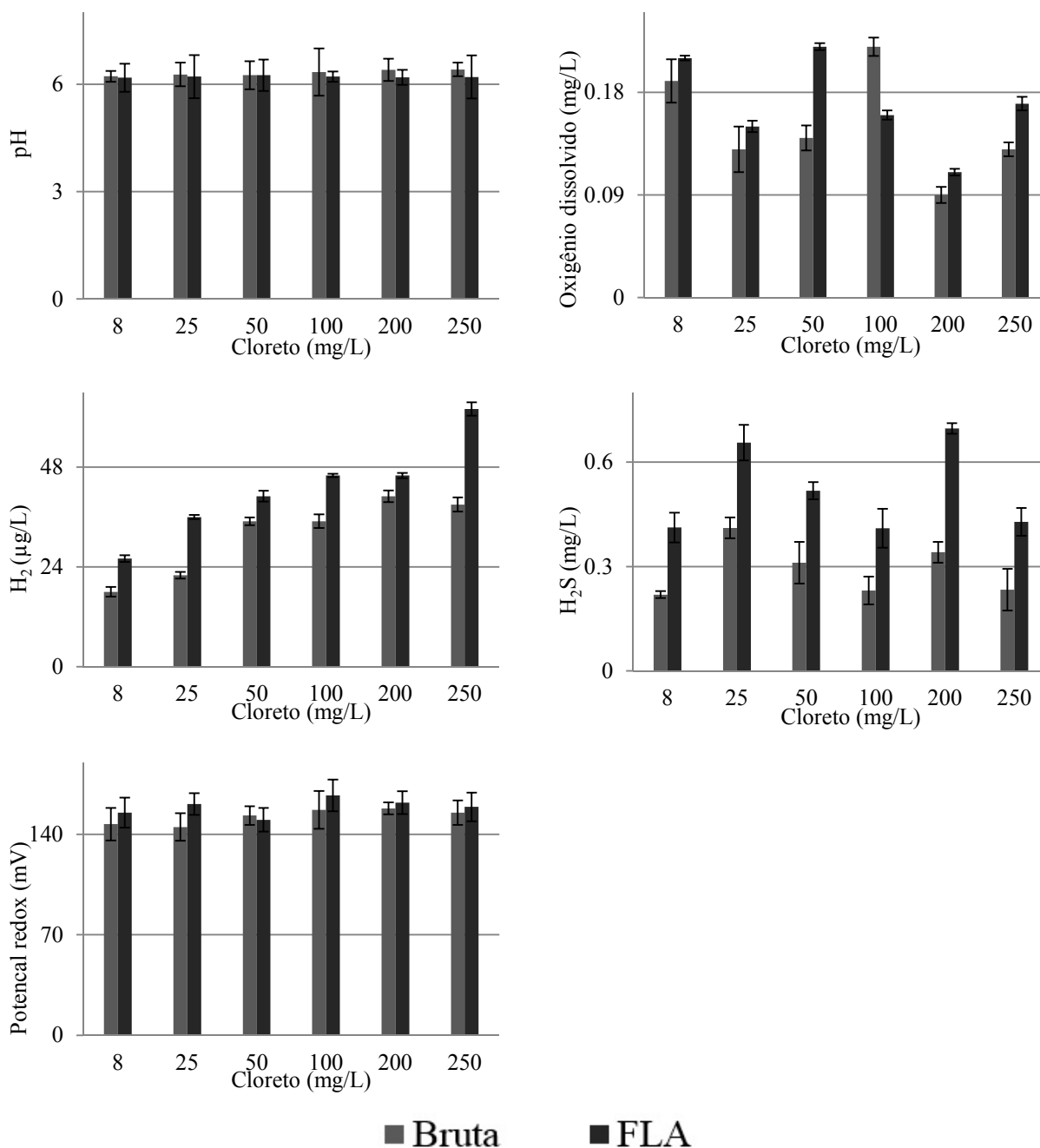


Figura 64 – Parâmetros quantificados na interface metal-biofilme de corpos de prova de aço carbono (SAC 350) expostos à água da raia Olímpica da USP, SP, e após tratamento dessa por filtros lentos de areia, com dosagem de diferentes concentrações de íons cloreto.

Onde: 8; 25; 50; 100; 200; 250 mg/L correspondem às concentrações de cloreto utilizadas nos ensaios de dosagem; FLA, Filtros lentos de areia

A concentração de gás hidrogênio interfacial apresentou um aumento em função do aumento da concentração de cloreto. Elevadas concentrações de cloreto podem aumentar as taxas de corrosão por meio da quebra da passividade, que por sua vez, pode contribuir para a produção de gás hidrogênio. O gás hidrogênio pode estar sendo originado a partir das reações

catódicas de corrosão, principalmente devido às baixas concentrações de oxigênio dissolvido (Figura 64).

No Apêndice 13 estão apresentados os valores extremos (maior e menor) de 10 leituras aleatórias das interfaces corpos de prova-depósitos (regiões ricas em depósitos com espessura > 2 mm) com os microelétrodos de pH, concentração de oxigênio dissolvido, H₂, H₂S e potencial redox. Foi observado o desenvolvimento de gradientes químicos de pH, concentração de oxigênio dissolvido, H₂, H₂S e potencial redox sobre os corpos de prova, nas regiões da interface metal-depósito (Apêndice 13). As regiões interfaciais dos corpos de prova com maiores densidades de depósitos apresentaram maiores concentrações de H₂S e menores concentrações de O₂, H₂ e pH.

Os gradientes de pH, concentração de oxigênio dissolvido, H₂ e potencial redox não apresentaram grande variação em função do tipo de água de alimentação da unidade de monitoramento (bruta da raia ou após tratamento pelo filtro), com exceção do parâmetro concentração de H₂S, cujo maior gradiente foi determinado em corpos de prova expostos à água tratada pelo filtro.

As regiões A e B não necessariamente trocam elétrons entre si, apesar de apresentarem diferenças dos valores dos parâmetros quantificados. Essas regiões podem formar pares eletroquímicos com outras regiões. No entanto, houve aumento dos gradientes de concentração de H₂S e H₂ e redução do gradiente de O₂, sobre os corpos de prova inseridos na unidade de monitoramento alimentada com efluente do filtro lento de areia. Os demais gradientes formados apresentaram-se com diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) (dados não mostrados). Nesse estudo, a região A e B possivelmente estão atuando como regiões anódicas e catódicas, respectivamente.

6.5.3.2 *Experimento de dosagem de íons sulfato*

Semelhante aos ensaios de dosagem de cloreto, as regiões das interfaces dos corpos de prova SAC 350 também apresentaram valores de pH e potencial redox sem diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) (dados não mostrados), nas diferentes concentrações de sulfato avaliadas, tanto no sistema alimentado com água bruta da raia quanto após tratamento por filtro lento de areia (Figura 65).

Não houve relação entre variação da concentração de oxigênio dissolvido e variação da concentração de íons sulfato. No entanto, houve aumento na concentração de sulfeto de

hidrogênio e gás hidrogênio em função do aumento da concentração de íons sulfato em ambos os tratamentos estudados (água bruta da raia e tratamento por filtro lento de areia) (Figura 65).

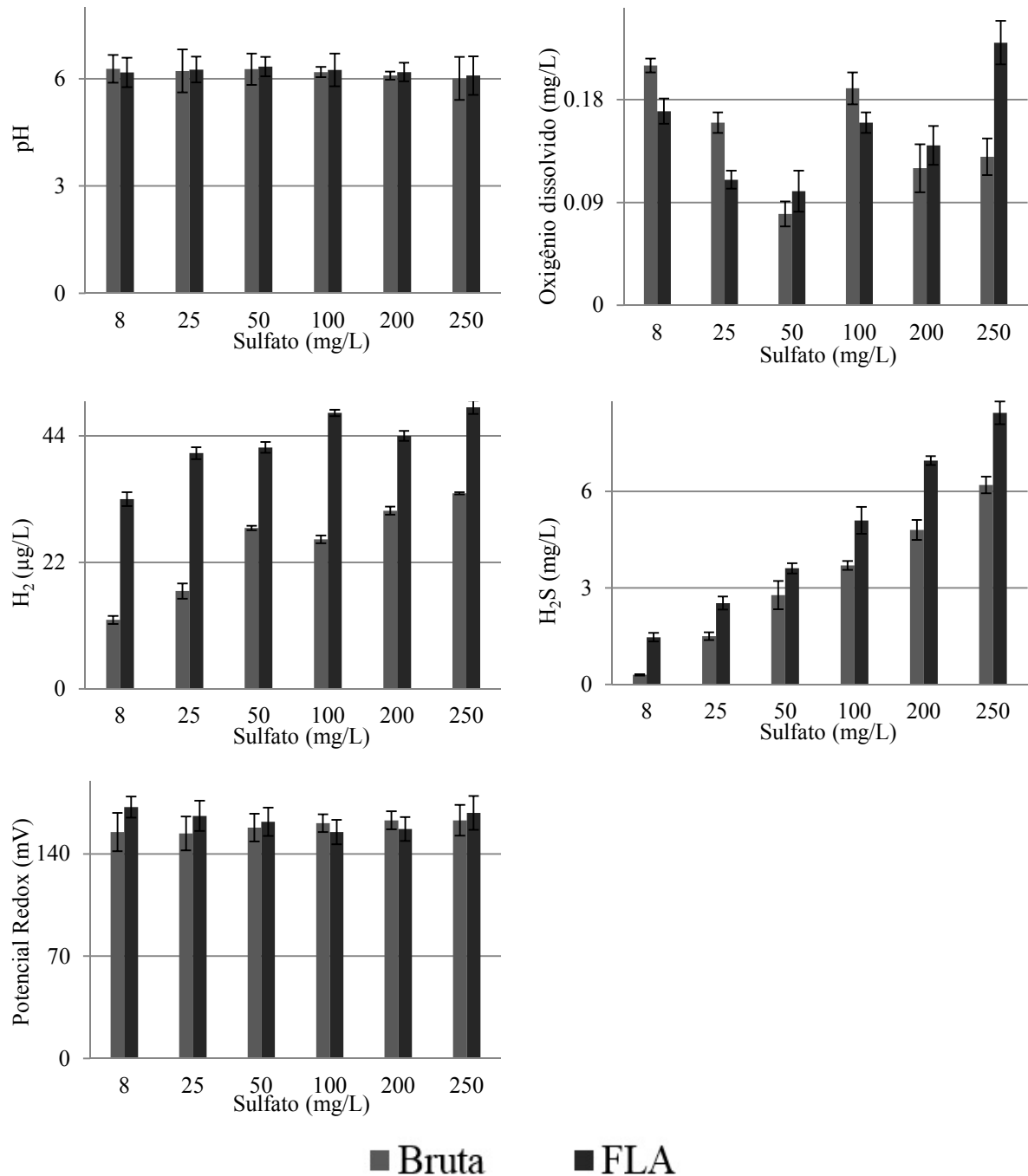


Figura 65 – Parâmetros quantificados na interface metal-biofilme de corpos de prova de aço carbono (SAC 350) expostos à água bruta da raia Olímpica da USP, SP, e após tratamento dessa por filtros lentos de areia, com dosagem de diferentes concentrações de íons sulfato. Onde: 8; 25; 50; 100; 200; 250 mg/L correspondem às concentrações de sulfato utilizadas nos ensaios de dosagem; FLA, Filtros lentos de areia.

O sulfeto de hidrogênio e o gás hidrogênio apresentaram-se mais concentrados na interface dos corpos de prova expostos à água da raia após tratamento pelos filtros lentos de areia (Figura 65).

Foi verificado o desenvolvimento de gradientes de concentração de O_2 , H_2 e H_2S sobre os corpos de prova SAC 350 expostos à água da raia após tratamento pelo filtro lento de areia superiores aos materiais expostos à água bruta da raia (Apêndice 14).

Maiores gradientes de H_2 e H_2S foram determinados sobre os corpos de prova SAC 350 expostos à água da raia tratada pelos filtros lentos de areia. Em contrapartida, maior gradiente de O_2 foram determinados sobre os corpos de prova expostos à água bruta da raia. Nesse estudo, a região A e B possivelmente estão atuando como regiões anódicas e catódicas, respectivamente.

6.5.4 Taxas de corrosão

6.5.4.1 Experimento de dosagem de ions cloreto

Houve um aumento das taxas de corrosão do aço inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 (Apêndice 1) em função do aumento da concentração de cloreto, tanto nas linhas alimentadas com água bruta da raia quanto após filtro lento de areia (Figura 66). O cloreto acelera a corrosão natural do aço inoxidável por meio do rompimento da camada passiva formada sobre a superfície do metal (LIENGEN et al, 2014).

Os corpos de prova de aço inoxidável expostos à água da Raia Olímpica da USP após tratamento por filtros lentos de areia, apresentaram valores de taxas de corrosão menores que os corpos de prova expostos à água bruta da raia. Conforme apresentado na seção 6.5.2.1, os filtros lentos de areia contribuíram para a formação de depósitos menos espessos sobre os corpos de prova. Possivelmente essas taxas de corrosão estejam relacionadas com a natureza dos depósitos acumulados sobre esses materiais, pois com exceção dos parâmetros relacionados com a fração de sólidos em água (Tabela 23), o filtrado da água da raia é igualmente ou potencialmente mais corrosivo que a água bruta propriamente dita, devido ao aumento da concentração de sulfeto de hidrogênio e redução do pH do efluente.

Os corpos de prova expostos à água bruta da raia e após prévio tratamento por filtro lento de areia apresentaram taxas de corrosão enquadradas como “altas” após concentração de 100 e 200 mg/L (NACE, 2005) (Tabela 24). Esses valores indicam que os filtros lentos de areia

contribuíram para a redução das taxas de corrosão aço inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 em meios com dosagem de diferentes concentrações de cloreto.

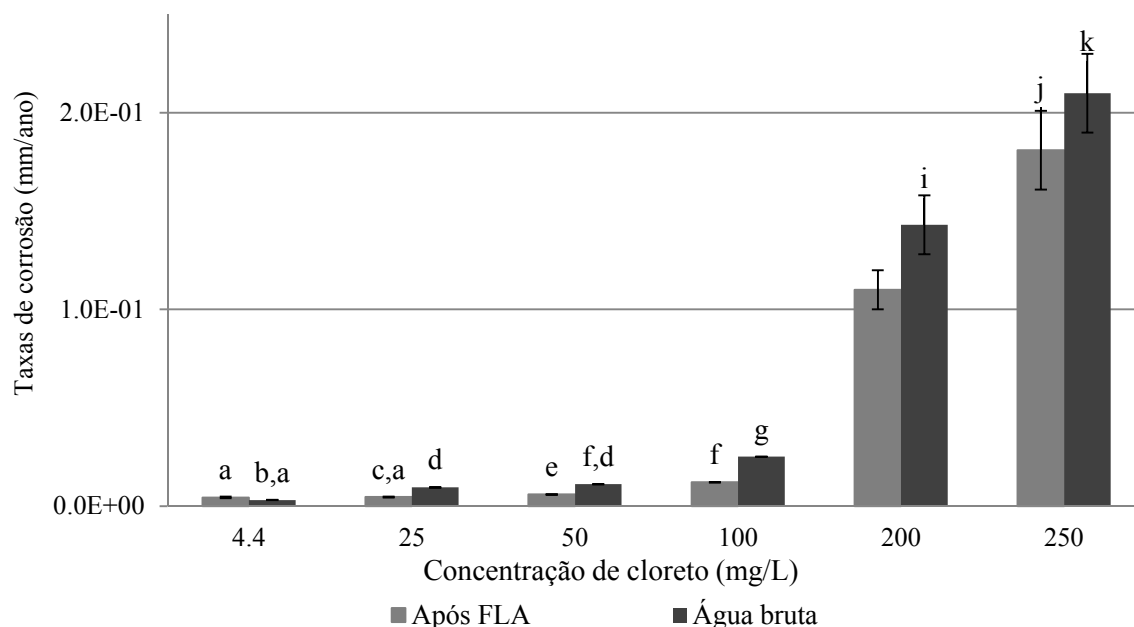


Figura 66 – Taxas de corrosão de corpos de prova de aço inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 expostos à água da raia Olímpica da USP, SP, após tratamento com filtro lento de areia e dosagem de diferentes concentrações de cloreto.

Onde: FLA, Filtros lentos de areia; a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k apresentam diferenças significativas para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Houve um aumento das taxas de corrosão do aço carbono SAC 350 (Apêndice 2), em função do aumento da concentração de cloreto, tanto nas linhas alimentadas com água bruta da raia quanto após tratamento pelo filtro lento de areia (Figura 67).

Os íons cloreto podem contribuir ativamente para a corrosão do aço carbono principalmente devido à sua capacidade de manutenção do potencial de corrosão elevado pela neutralização das cargas positivas acumuladas nas proximidades das áreas anódicas (cargas positivas são derivadas da dissolução eletroquímica do metal) (COETSER; CLOETE, 2005; KISH, 2009; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009).

Os corpos de prova de aço carbono expostos à água bruta da Raia Olímpica da USP apresentaram taxas de corrosão inferiores à dos corpos de prova expostos à água da raia após tratamento por filtros lentos de areia, com exceção, da trinca de corpos de prova situados no ponto de dosagem de 50 mg/L de cloreto. Os valores médios das quantidades de depósitos acumulados sobre os corpos de prova expostos à água da raia bruta ou após filtração 15,15 a 7,89 mg/cm², respectivamente.

Conforme apresentado na seção 6.5.2.1, os filtros lentos de areia contribuíram para a formação de um biofilme menos espesso sobre os corpos de prova de aço carbono, que pode ter oferecido uma barreira menos eficiente para a difusão de espécies que aceleram o processo corrosivo até a superfície do metal, como o cloreto e o sulfeto de hidrogênio (houve aumento da concentração de sulfeto de hidrogênio no efluente dos filtros – Tabela 23). Além disso, os filtros promoveram leve acidificação do meio, que pode ter contribuído para essas taxas de corrosão. Conforme previamente citado, bactérias produtoras de ácidos podem promover a acidificação do efluente de filtros lentos de areia (ROOKLIDGE; KETCHUM, 2002).

Os corpos de prova de aço carbono SAC 350 expostos à água bruta da raia apresentaram taxas de corrosão enquadradas como “altas” após a concentração de 25 mg/L, com exceção da concentração de 100 mg/L, cuja corrosão foi enquadrada como moderada (NACE, 2005) (Tabela 24). Após tratamento pelos filtros lentos de areia, as taxas de corrosão em todos os níveis de dosagem estudados foram enquadradas como “altas”, com exceção da concentração de 50 mg/L. Esses resultados indicam que os filtros lentos de areia podem ter contribuído para o aumento das taxas de corrosão aço carbono SAC 350 em meios com dosagem de diferentes concentrações de cloreto.

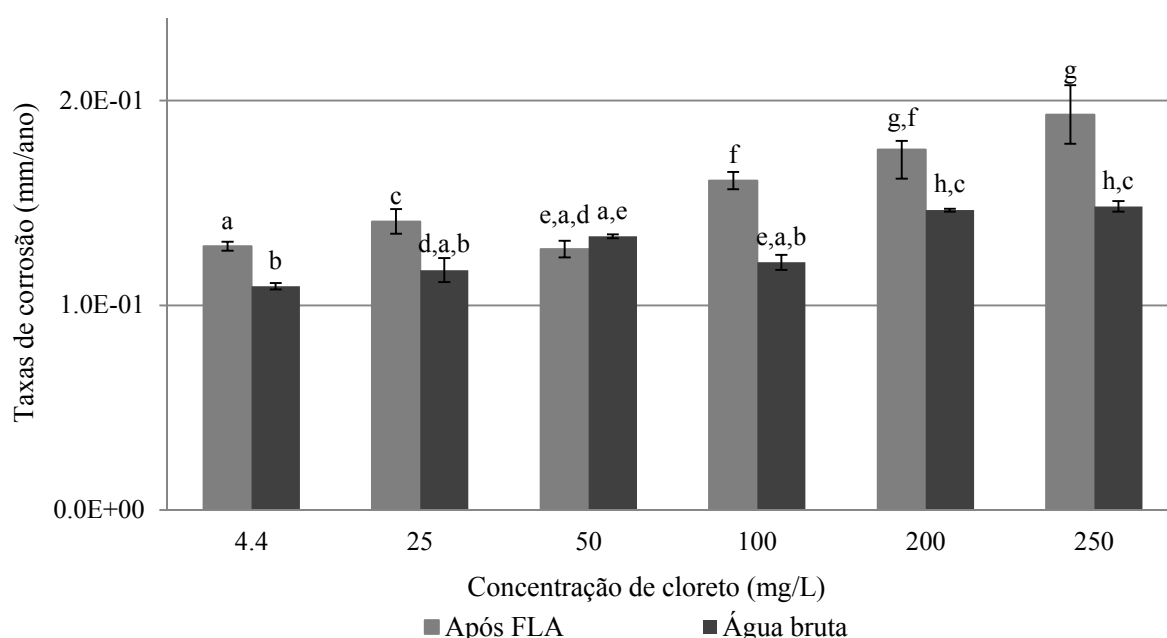


Figura 67 – Taxas de corrosão de corpos de prova de aço carbono SAC350 expostos à água da raia Olímpica da USP, SP, após tratamento com filtro lento de areia e dosagem de diferentes concentrações de cloreto.

Onde: FLA, Filtros lentos de areia; a, b, c, d, e, f, g, h apresentam diferenças significativas para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Tabela 24 – Enquadramento dos valores das taxas de corrosão dos corpos de prova expostos à água da Raia Olímpica da USP, SP, após tratamento por filtros lentos de areia, segundo NACE (2005)

| Cloro (mg/L) | Taxas de corrosão (mm/ano) | | Tipo de corrosão NACE (2005) | | |
|--------------------|----------------------------|----------------------|------------------------------|----------|----------|
| | Aço inox | FLA | Bruta | FLA | Bruta |
| 4,4 | $3,8 \times 10^{-3}$ | $3,1 \times 10^{-3}$ | Baixa | Baixa | Baixa |
| 25 | $4,6 \times 10^{-3}$ | $9,5 \times 10^{-3}$ | Baixa | Baixa | Baixa |
| 50 | $5,9 \times 10^{-3}$ | $1,1 \times 10^{-2}$ | Baixa | Baixa | Baixa |
| 100 | $1,2 \times 10^{-2}$ | $2,5 \times 10^{-2}$ | Baixa | Baixa | Moderada |
| 200 | $1,1 \times 10^{-1}$ | $1,4 \times 10^{-1}$ | Moderada | Moderada | Alta |
| 250 | $1,8 \times 10^{-1}$ | $2,1 \times 10^{-1}$ | Alta | Alta | Alta |
| Aço carbono | | | | | |
| 4,4 | $1,2 \times 10^{-1}$ | $1,1 \times 10^{-1}$ | Alta | Alta | Moderada |
| 25 | $1,4 \times 10^{-1}$ | $1,2 \times 10^{-1}$ | Alta | Alta | Moderada |
| 50 | $1,2 \times 10^{-1}$ | $1,3 \times 10^{-1}$ | Moderada | Moderada | Alta |
| 100 | $1,6 \times 10^{-1}$ | $1,2 \times 10^{-1}$ | Alta | Alta | Moderada |
| 200 | $1,7 \times 10^{-1}$ | $1,5 \times 10^{-1}$ | Alta | Alta | Alta |
| 250 | $1,9 \times 10^{-1}$ | $1,5 \times 10^{-1}$ | Alta | Alta | Alta |

FLA, Filtros lentos de areia.

6.5.4.2 Experimento de dosagem de íons sulfato

Houve um aumento nas taxas de corrosão do aço inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 (Apêndice 4) em função do aumento da concentração de sulfato, tanto nas linhas alimentadas com água bruta da raia quanto após filtro lento de areia (Figura 68). Associado ao aumento da concentração de sulfato na água da raia, houve aumento da concentração de sulfeto de hidrogênio na interface entre os corpos de prova de aço inox e os depósitos. A redução do sulfato pode gerar íons sulfeto, que se ligam a prótons presentes na água, formando o sulfeto de hidrogênio. O sulfeto de hidrogênio pode contribuir para o processo corrosivo de diversas maneiras: 1) manutenção de um potencial de corrosão elevado a partir da reação de simples troca com o Fe^{2+} liberado nas regiões de deterioração (anódicas), formando o FeS ; 2) acidificação da interface metal solução; 3) formação de fortes agentes oxidantes, como o enxofre elementar (COETSER; CLOETE, 2005; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009; VIDELA, 2003).

Os corpos de prova de aço inoxidável expostos à água da Raia Olímpica da USP após tratamento por filtros lentos de areia, apresentaram, em valores absolutos, taxas de corrosão inferiores aos corpos de prova expostos à água bruta da raia (Figura 68). No entanto, não houve diferença do tipo de enquadramento dos valores das taxas de corrosão dos materiais em função do tratamento ao qual os corpos de prova foram expostos (água bruta ou filtrada da raia) (Tabela 25).

As taxas de corrosão dos corpos de prova de aço inoxidável utilizados nos ensaios de dosagem de sulfato, em ambos os tratamentos, se enquadraram como corrosão do tipo “moderada”, com exceção do ponto das unidades de monitoramento da corrosão onde a concentração desse sulfato foi de 8 mg/L, onde a corrosão se enquadrou como do tipo “baixa” (NACE, 2005).

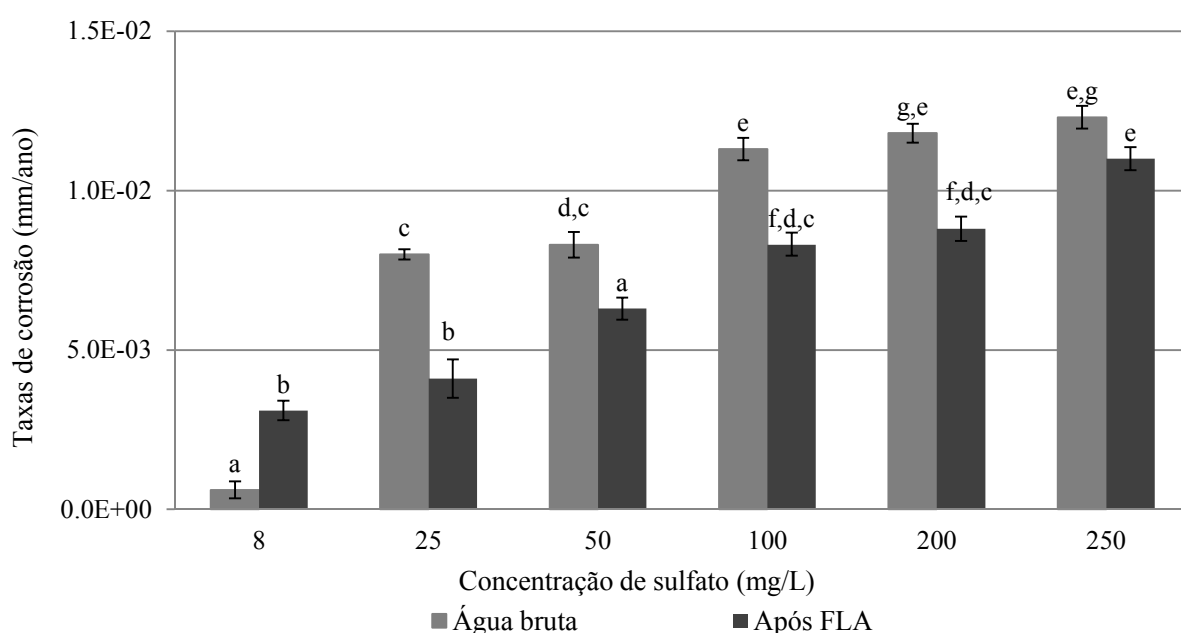


Figura 68– Taxas de corrosão de corpos de prova de aço inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 expostos à água da raia Olímpica da USP, SP, após tratamento com filtro lento de areia e dosagem de diferentes concentrações de sulfato.

Onde: FLA, Filtros lentos de areia.

a, b, c, d, e, f, g apresentam diferenças significativas para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Não houve um aumento das taxas de corrosão dos corpos de prova de aço carbono SAC 350 (Apêndice 5) em função do aumento da concentração de sulfato, tanto nas linhas alimentadas com água bruta da raia quanto após filtro lento de areia (Figura 69). Os corpos de prova de aço carbono expostos à água bruta da Raia Olímpica da USP apresentaram, na maioria dos casos, taxas de corrosão inferiores aos corpos de prova expostos à água da raia após tratamento por filtros lentos de areia. Semelhante ao observado nos corpos de prova de aço carbono nos ensaios de dosagem de cloreto, esses biofilmes e/ou outros componentes presentes nesses depósitos mais espessos (água bruta da raia) podem ter contribuído para o desenvolvimento de uma barreira difusional mais eficiente de, principalmente, sulfeto de

hidrogênio até a interface entre corpo de prova, solução e depósitos (LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2009).

As taxas de corrosão dos corpos de prova de aço carbono expostos à água da raia após tratamento por filtros lentos de areia, cuja concentração de sulfato dosado variou de 4,4 a 200 mg/L, foram enquadradas como “altas” e 250 mg/L enquadrada como “moderada”. Quando expostos à água bruta da raia, as taxas de corrosão dos materiais expostos às concentrações de 25 e 200 mg/L apresentaram taxas de corrosão enquadradas como “altas” e nas demais concentrações avaliadas no presente estudo, como baixas (Tabela 25) (NACE, 2005). Esses valores indicam que os filtros lentos de areia contribuíram para o aumento das taxas de corrosão aço carbono SAC 350 em meios com dosagem de diferentes concentrações de sulfato (Figura 69).

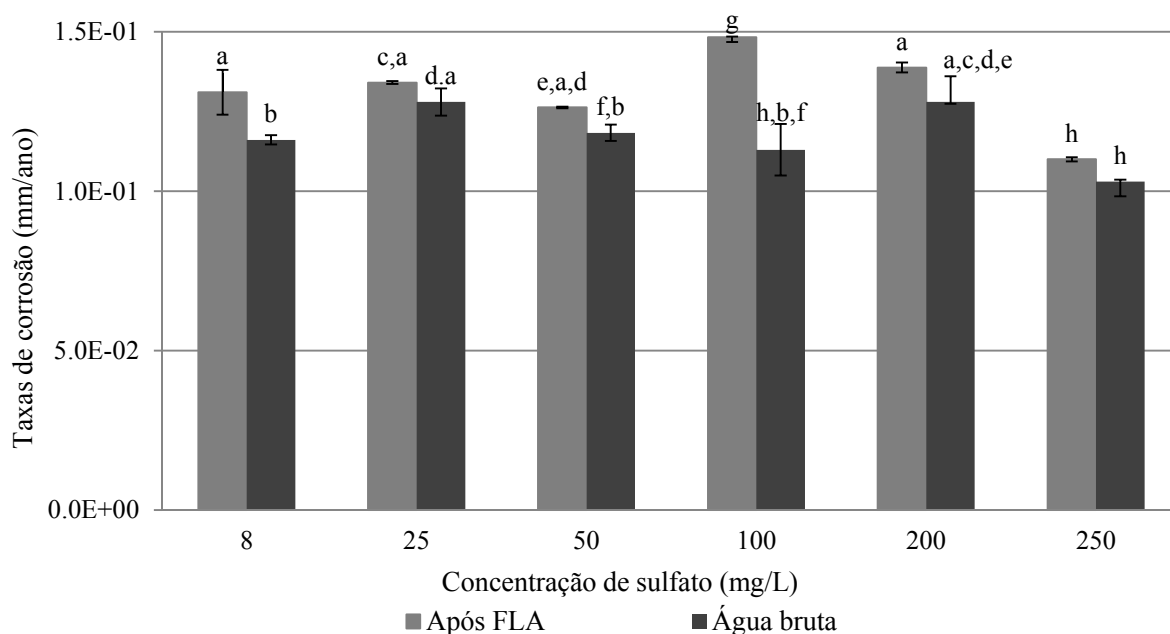


Figura 69 – Taxas de corrosão de corpos de prova de aço carbono SAC350 expostos à água da raia Olímpica da USP, SP, após tratamento com filtro lento de areia e dosagem de diferentes concentrações de sulfato.

Onde: FLA, Filtros lentos de areia; a, b, c, d, e, f, g, h apresentam diferenças significativas para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Tabela 25 – Enquadramento dos valores das taxas de corrosão dos corpos de prova expostos à água da Raia Olímpica da USP, SP, após tratamento por filtros lentos de areia, segundo NACE (2005)

| Sulfato (mg/L) | Taxas de corrosão (mm/ano) | | Tipo de corrosão NACE (2005) | | |
|--------------------|----------------------------|----------------------|------------------------------|----------|----------|
| | Aço inox | FLA | Bruta | FLA | Bruta |
| 8 | | $2,5 \times 10^{-2}$ | $4,8 \times 10^{-3}$ | Baixa | Baixa |
| 25 | | $3,3 \times 10^{-2}$ | $6,4 \times 10^{-2}$ | Moderada | Moderada |
| 50 | | $5,0 \times 10^{-2}$ | $6,6 \times 10^{-2}$ | Moderada | Moderada |
| 100 | | $6,6 \times 10^{-2}$ | $9,0 \times 10^{-2}$ | Moderada | Moderada |
| 200 | | $7,0 \times 10^{-2}$ | $9,4 \times 10^{-2}$ | Moderada | Moderada |
| 250 | | $8,8 \times 10^{-2}$ | $9,8 \times 10^{-2}$ | Moderada | Moderada |
| Aço carbono | | | | | |
| 8 | | $1,3 \times 10^{-1}$ | $1,2 \times 10^{-1}$ | Alta | Moderada |
| 25 | | $1,3 \times 10^{-1}$ | $1,3 \times 10^{-1}$ | Alta | Alta |
| 50 | | $1,3 \times 10^{-1}$ | $1,2 \times 10^{-1}$ | Alta | Moderada |
| 100 | | $1,5 \times 10^{-1}$ | $1,1 \times 10^{-1}$ | Alta | Moderada |
| 200 | | $1,4 \times 10^{-1}$ | $1,3 \times 10^{-1}$ | Alta | Alta |
| 250 | | $1,1 \times 10^{-1}$ | $1,0 \times 10^{-1}$ | Moderada | Moderada |

FLA, Filtros lentos de areia.

6.6 Conclusões

Os filtros lentos de areia contribuíram para uma redução superior a 89 % de bactérias totais viáveis, AOC e turbidez da água da Raia Olímpica da USP, SP, durante o seu período de operação. Nesses filtros foi observado o aumento da concentração de sulfeto de hidrogênio na água do efluente, que pode ter sido motivado pela atividade das bactérias redutoras de sulfato. Na literatura é indicada dolomita para o controle da produção de ácidos biogênicos, que é de grande importância em trabalhos de avaliação do processo corrosivo. Os filtros contribuíram para redução das taxas de corrosão do aço inoxidável e da quantidade de depósitos acumulados sobre todos os materiais estudados (aço carbono, inoxidável e polipropileno), em ensaios de dosagem de diferentes concentrações de cloreto e sulfato. Para os corpos de prova de aço inoxidável, as taxas de corrosão podem estar relacionadas com a natureza química dos depósitos. Melhoria das condições de operação dos filtros poderia reduzir significativamente as taxas de corrosão e o acúmulo de depósitos sobre o aço inoxidável. No aço carbono SAC 350 foi observado o inverso, onde os materiais expostos à água da raia previamente tratada pelo filtro lento de areia apresentaram taxas de corrosão superiores aos expostos à água bruta da raia, em ensaios de dosagem de cloreto e sulfato. A formação de depósitos menos espessos sobre os corpos de prova de aço carbono podem ter oferecido uma barreira menos eficiente para a difusão de espécies químicas até a superfície do metal, como o cloreto e o sulfeto de hidrogênio, que aceleram a corrosão desse material. Além disso, a formação de gradientes de oxigênio dissolvido na superfície desses materiais podem ter contribuído para a aceleração do processo corrosivo. Como consequência da corrosão dos corpos de prova de aço carbono, foram formadas regiões com diferentes concentrações de sulfeto de hidrogênio e gás hidrogênio (produtos das reações de corrosão). Devem ser avaliados outros tipos de aços carbono, pinturas e revestimentos quanto às suas susceptibilidades à corrosão após tratamento da água pelos filtros lentos de areia, considerando como esse tratamento uma tecnologia tradicional, pouco explorada e promissora para controle de formação de depósitos.

REFERÊNCIAS*

- BOGATI, R. Optimization of Chemical Cleaning for Improvement of Membrane Performance and Fouling Control in Drinking Water Treatment. **Separation Science and Technology**, v. 50, n. 12, p. 1835-1845, 2015.
- CAWST, CENTRE FOR AFFORDABLE WATER AND SANITATION TECHNOLOGY. **Biosand Filter Manual: design, construction, installation, operation and maintenance: a CAWST training manual**. Calgary, Alberta, Canada, 2010. 58 p.
- CUI, X.; CHOO, K. H. Natural organic matter removal and fouling control in low-pressure membrane filtration for water treatment. **Environmental Engineering Research**, v. 19, n. 1, p. 1-8, 2014.
- DU, J. R. et al. Modification of membrane surfaces via microswelling for fouling control in drinking water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 475, p. 488-495, 2015.
- FOX, K. R. et al. Pilot-plant studies of slow-rate filtration. **Journal (American Water Works Association)**, v. 76, n. 12, p. 62-68, 1984.
- GHALI, E.; SASTRI, V. S.; ELBOUJDAINI, M. **Corrosion prevention and protection: practical solutions**. New York: John Wiley & Sons, 2007. 574 p.
- GIMBEL, R.; GRAHAM, N. J. D.; COLLINS, M. R. **Recent progress in slow sand and alternative biofiltration processes**. IWA Publishing, London, England, 2006. 581 p.
- HALLÉ, C. **Biofiltration in drinking water treatment: Reduction of membrane fouling and biodegradation of organic trace contaminants**. 2009. 400 p. [Ph. D. Thesis] – University of Waterloo, England 2009.
- JAVED, M. A.; STODDART, P. R.; WADE, S. A. Corrosion of carbon steel by sulphate reducing bacteria: Initial attachment and the role of ferrous ions. **Corrosion Science**, v. 93, p. 48-57, 2015.
- OLIVEIRA, F. F. **Avaliação de filtros lentos de areia como pré-tratamento para o controle de *biofouling* em plantas de osmose reversa aplicadas na dessalinização da água do mar**. 2012, 122 f. Dissertação (Mestrado em Interunidades em Biotecnologia) – Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paula, São Paulo, 2012.
- ROOKLIDGE, S. J.; KETCHUM, L. H. Corrosion control enhancement from a dolomite-amended slow sand filter. **Water research**, v. 36, n. 11, p. 2689-2694, 2002.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 1684: Total, fixed, and volatile solids in water, solids, and biosolids**. EPA-821-R-01-105. Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division, Washington, DC, 2001.

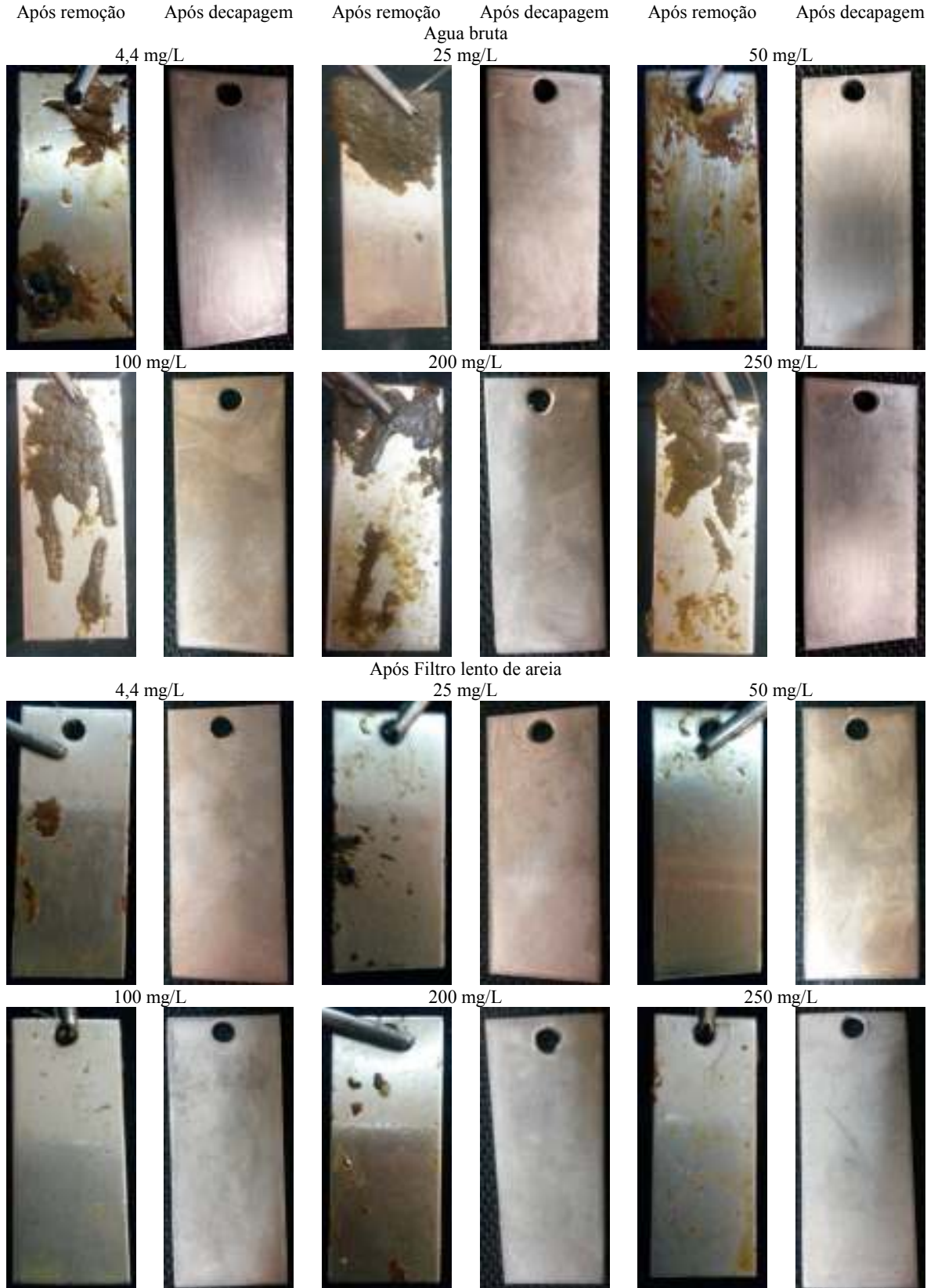
*De acordo com:

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023: informação e documentação: referências: elaboração**. Rio de Janeiro, 2002

ZHENG, X. et al. Slow Sand Filtration of Treated Domestic Wastewater as a Pre-treatment to Ultrafiltration: Effects of Operation Conditions on Pilot Scale. In: **Tel Aviv, Israel: the 2nd Switch Scientific Meeting**. 2007. Disponível em <http://www.switchurbanwater.eu/outputs/pdfs/PAP_Slow_sand_filtration_as_precondition_to_ultrafiltration.pdf>. Acesso em: 11 out. 2015.

APÊNDICES

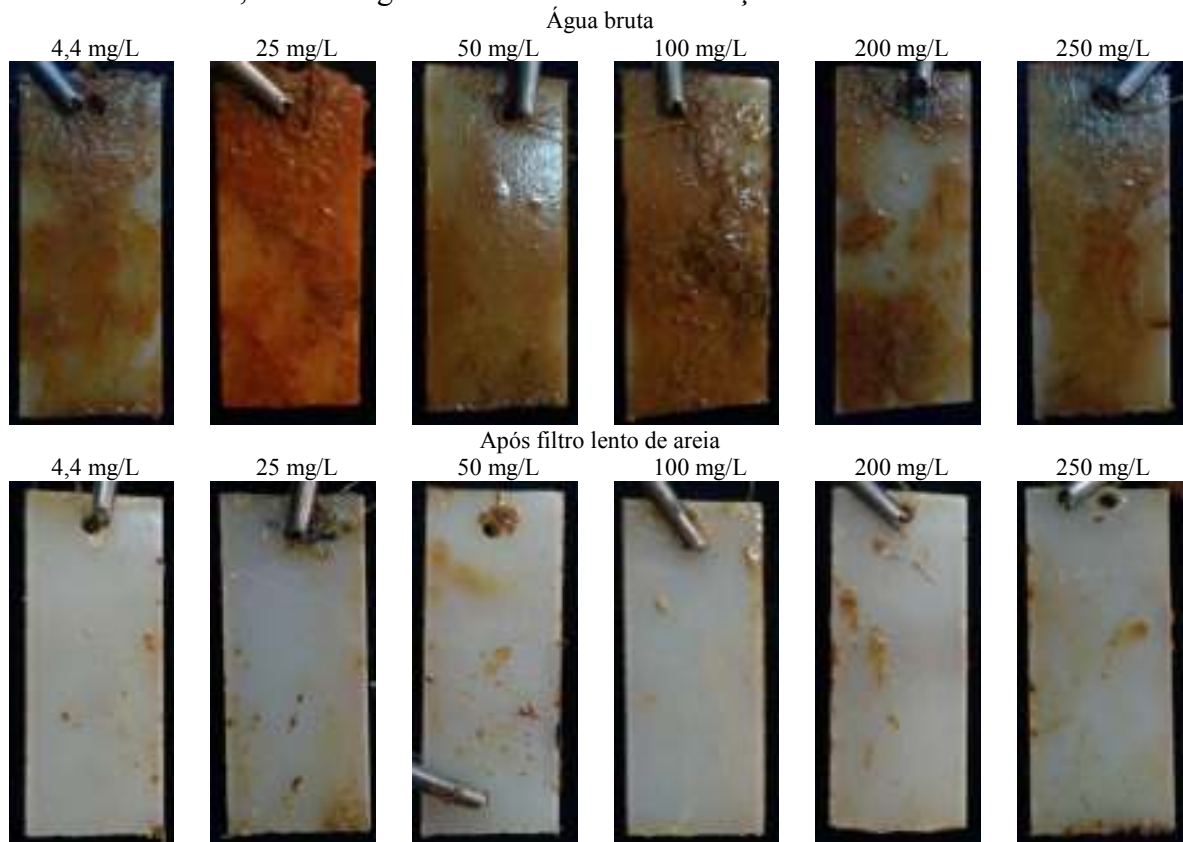
Apêndice 1– Corpos de prova F6NM - X3CrNiMo13-4 utilizados em ensaios de formação de *biofouling* e avaliação do efeito corrosivo de diferentes concentrações de íons cloreto dosados na água bruta da raia Olímpica da USP e após o tratamento dessa água por filtro lento de areia



Apêndice 2 – Corpos de prova SAC 350 utilizados em ensaios de formação de *biofouling* e de avaliação do efeito corrosivo de diferentes concentrações de cloreto utilizando água bruta da raia Olímpica da USP e após tratamento dessa água por filtro lento de areia



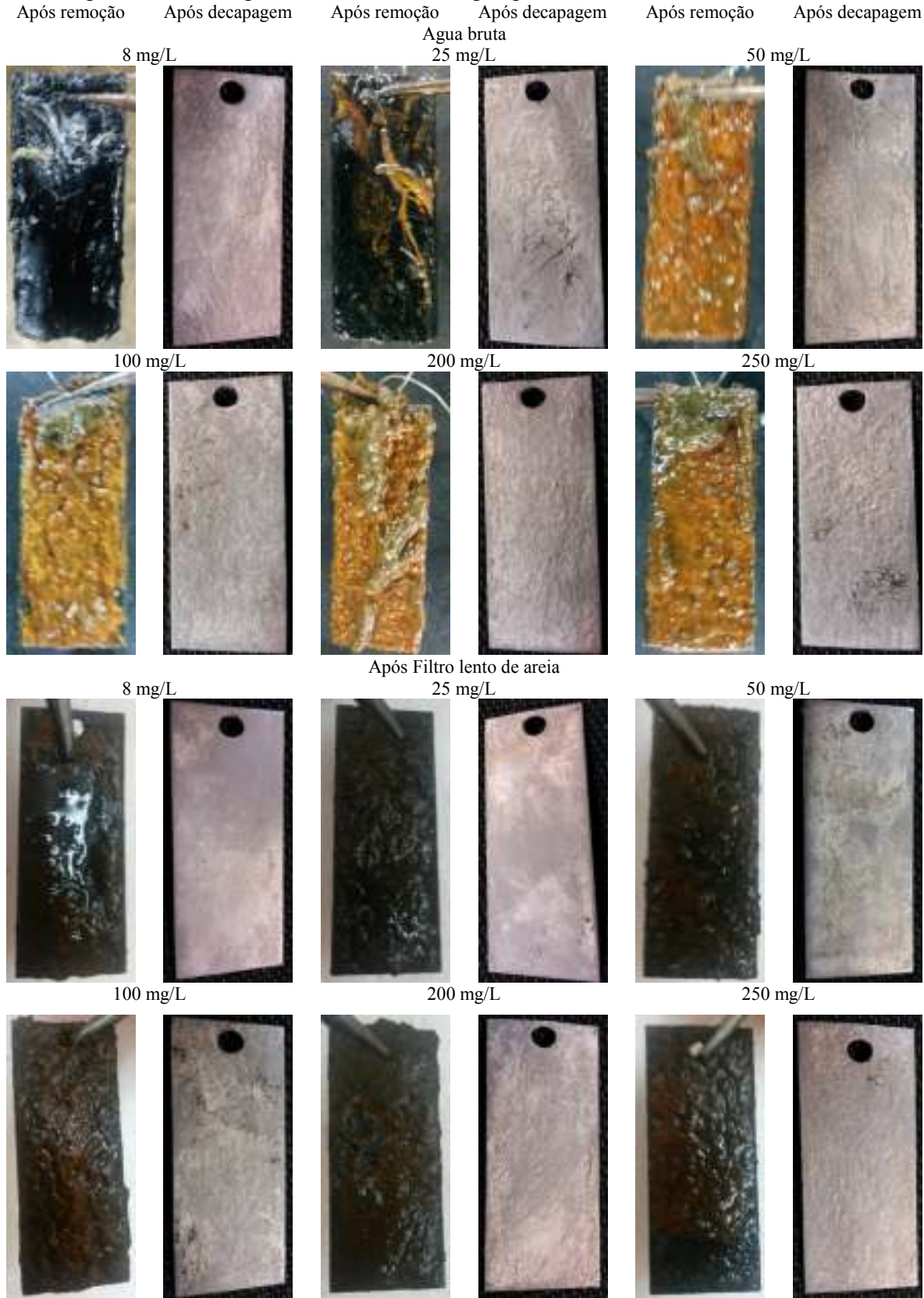
Apêndice 3 – Corpos de prova de polipropileno removidos das linhas de monitoramento da corrosão recebendo água bruta da raia Olímpica da USP e após o tratamento dessa água por filtro lento de areia, com dosagem de diferentes concentrações de cloreto



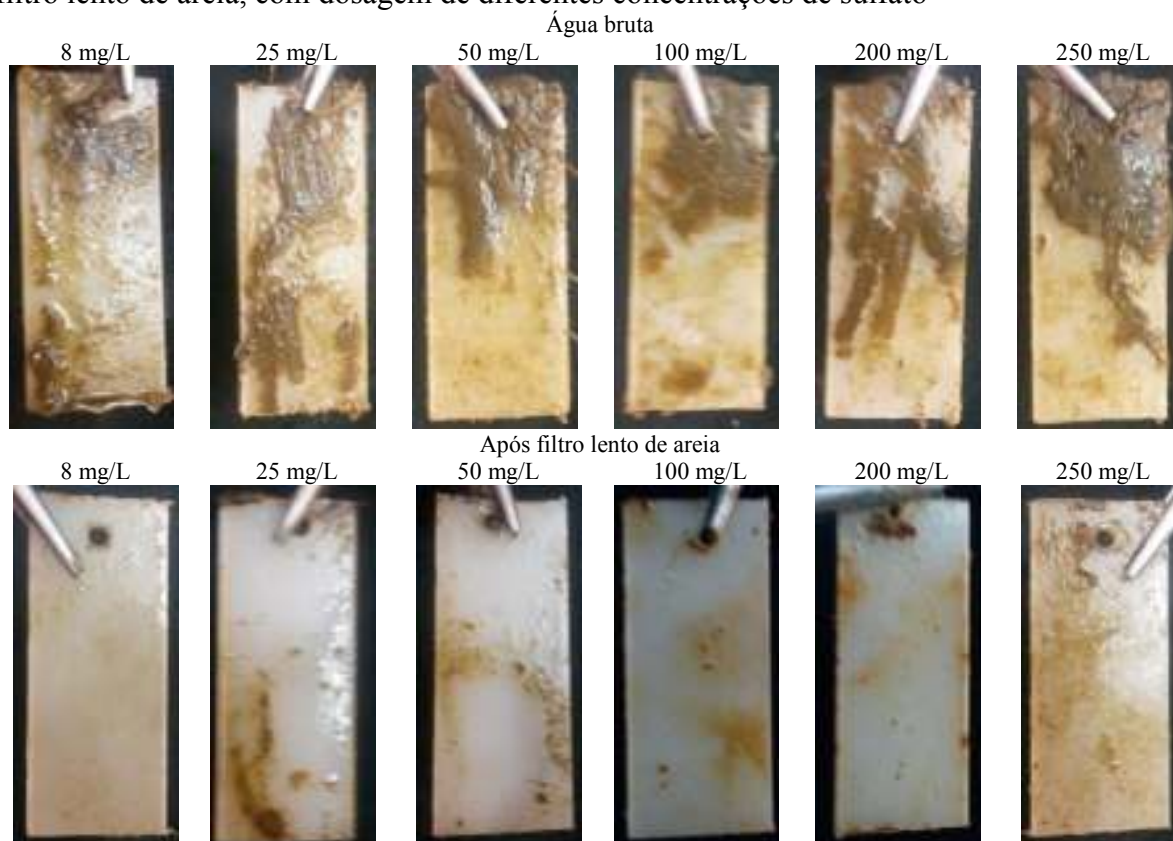
Apêndice 4 – Corpos de prova F6NM - X3CrNiMo13-4 utilizados em ensaios de avaliação da formação de *biofouling* e do efeito corrosivo de diferentes concentrações de sulfato utilizando água bruta da raia Olímpica da USP após o tratamento dessa água por filtro lento de areia.



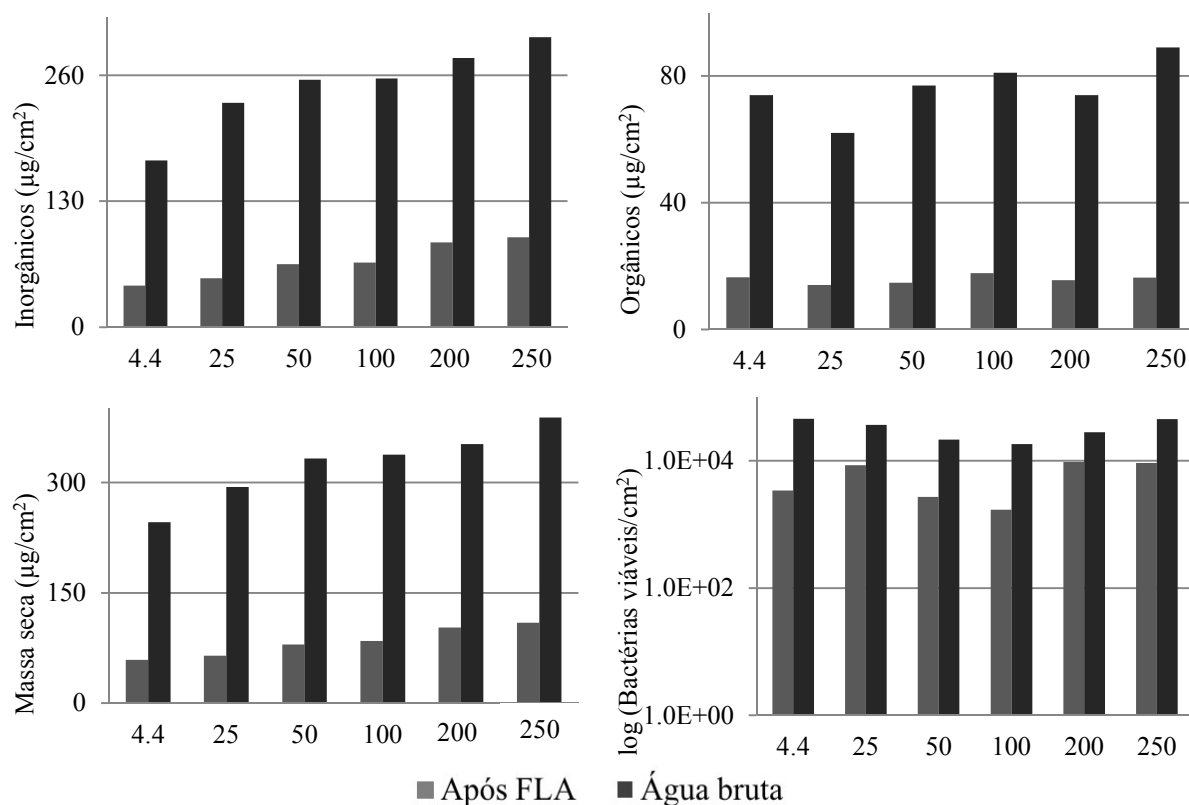
Apêndice 5 – Corpos de prova SAC 350 utilizados em ensaios de formação de *biofouling* e de avaliação do efeito corrosivo de diferentes concentrações de sulfato utilizando água bruta da raia Olímpica da USP e após tratamento dessa água pelo filtro lento de areia.



Apêndice 6 – Corpos de prova de polipropileno removidos das linhas de monitoramento da corrosão recebendo água bruta da raia Olímpica da USP e após o tratamento dessa água por filtro lento de areia, com dosagem de diferentes concentrações de sulfato



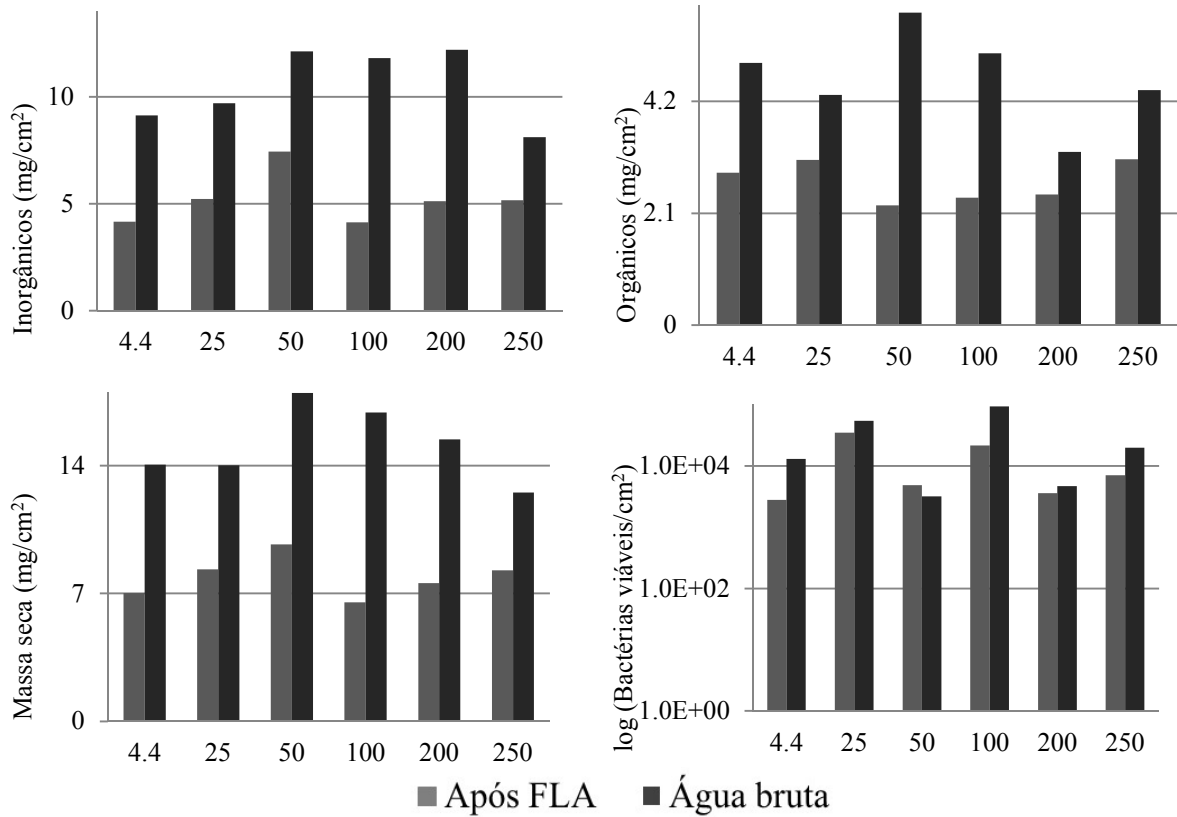
Apêndice 7 – Médias aritméticas dos parâmetros de caracterização do *biofouling* formado sobre os corpos de prova de aço inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 expostos à água da raia Olímpica da USP, SP, após tratamento por filtro lento de areia e dosagem de diferentes concentrações de cloreto.



Onde: 4,4; 25; 50; 100; 200; 250 mg/L correspondem às concentrações de cloreto utilizadas nos ensaios de dosagem; FLA, Filtros lentos de areia.

Concentrações de cloreto durante a execução desse experimento estão apresentadas nos Apêndices 15 e 16.

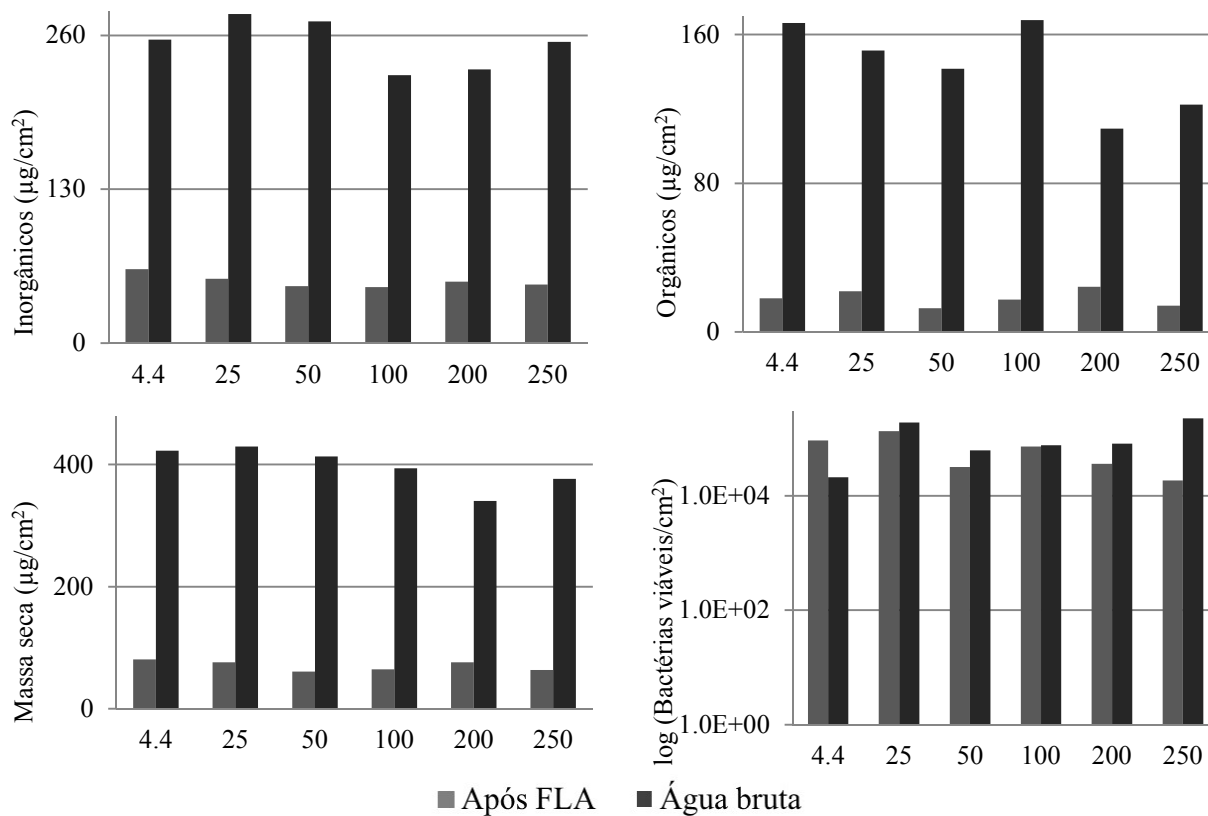
Apêndice 8 – Médias aritméticas dos parâmetros de caracterização do *biofouling* formado sobre os corpos de prova de aço carbono SAC350 expostos à água da raia Olímpica da USP, SP, após tratamento por filtro lento de areia e dosagem de diferentes concentrações de cloreto.



Onde: 4,4; 25; 50; 100; 200; 250 mg/L correspondem às concentrações de cloreto utilizadas nos ensaios de dosagem; FLA, Filtros lentos de areia.

Concentrações de cloreto durante a execução desse experimento estão apresentadas nos Apêndices 15 e 16.

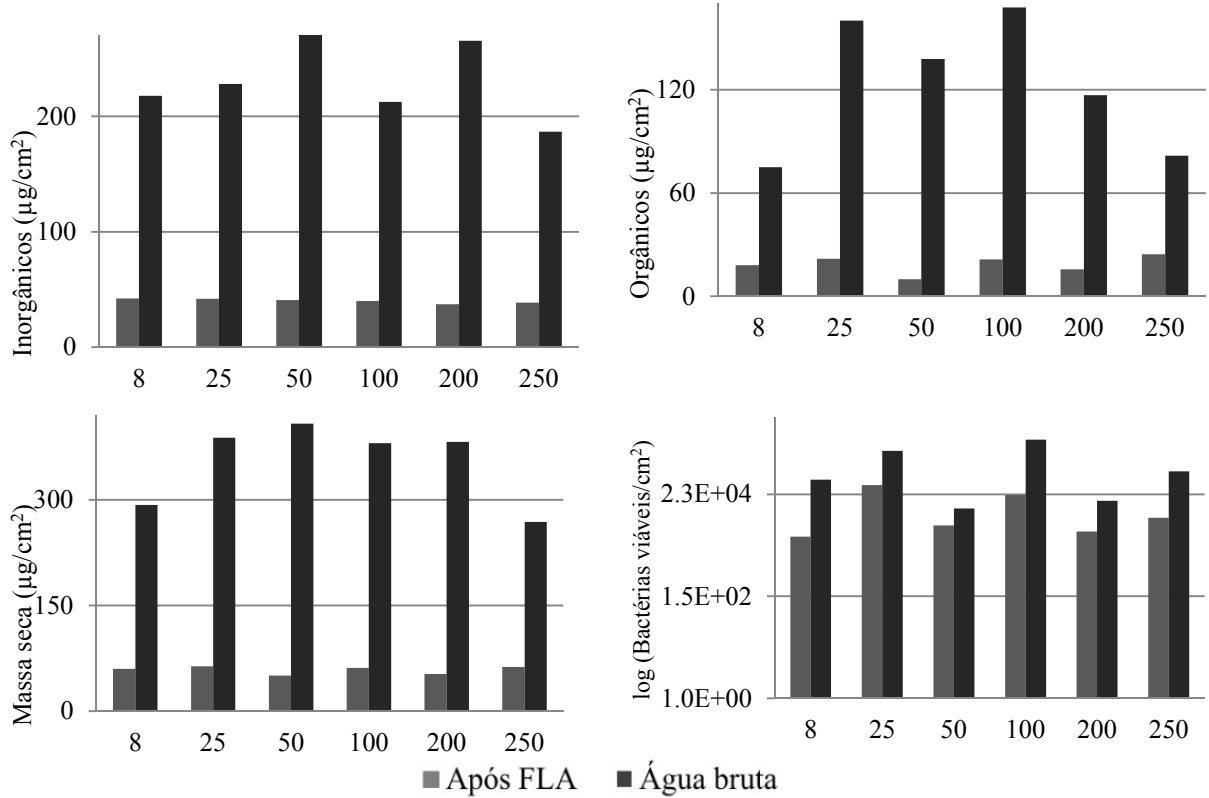
Apêndice 9 – Médias aritméticas dos parâmetros de caracterização do *biofouling* formado sobre os corpos de prova de polipropileno expostos à água da raia Olímpica da USP, SP, após tratamento por filtro lento de areia e dosagem de diferentes concentrações de cloreto.



Onde: 4,4; 25; 50; 100; 200; 250 mg/L correspondem às concentrações de cloreto utilizadas nos ensaios de dosagem; FLA, Filtros lentos de areia.

Concentrações de cloreto durante a execução desse experimento estão apresentadas nos Apêndices 15 e 16.

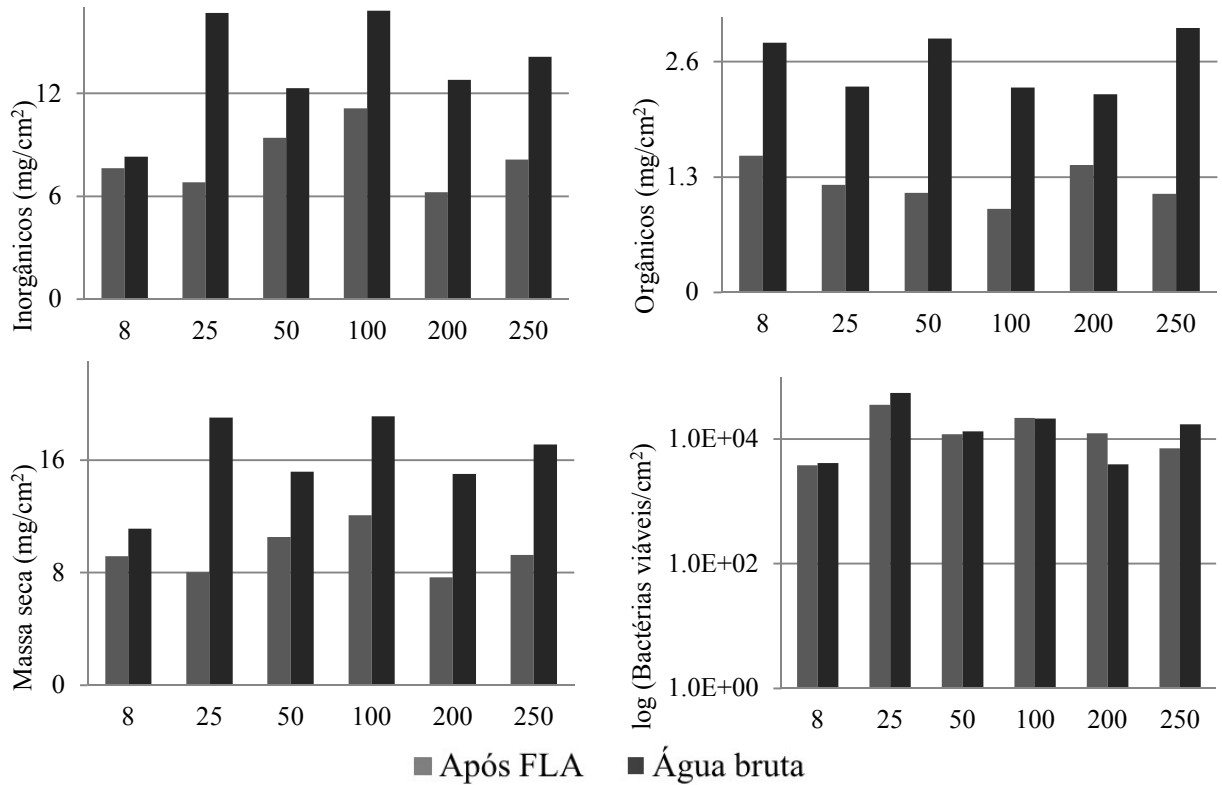
Apêndice 10 – Médias aritméticas dos parâmetros de caracterização do *biofouling* formado sobre os corpos de prova de aço inoxidável F6NM-X3CrNiMo13-4 expostos à água da raia Olímpica da USP, SP, após tratamento por filtro lento de areia e dosagem de diferentes concentrações de sulfato.



Onde: 8; 25; 50; 100; 200; 250 mg/L correspondem às concentrações de sulfato utilizadas nos ensaios de dosagem; FLA, Filtros lentos de areia.

Concentrações de cloreto durante a execução desse experimento estão apresentadas nos Apêndices 17 e 18.

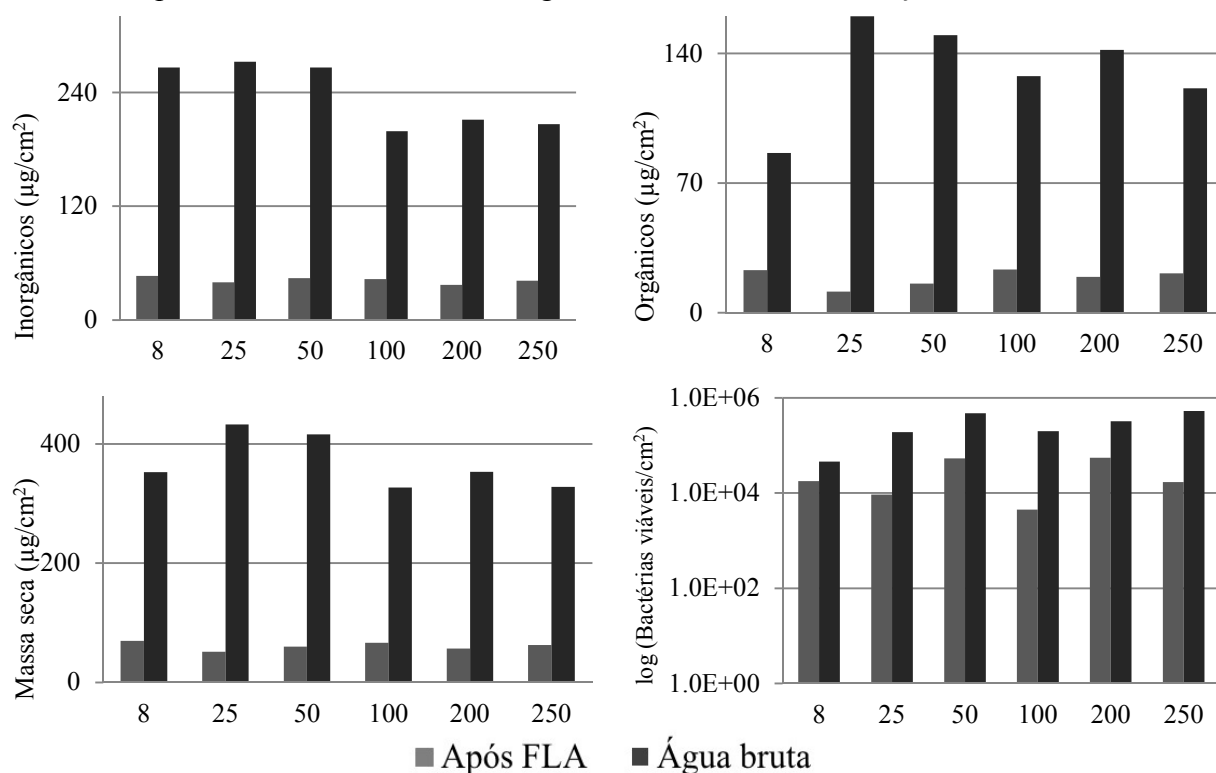
Apêndice 11 – Médias aritméticas dos parâmetros de caracterização do *biofouling* formado sobre os corpos de prova de aço carbono SAC350 expostos à água da raia Olímpica da USP, SP, após tratamento por filtro lento de areia e dosagem de diferentes concentrações de sulfato.



Onde: 8; 25; 50; 100; 200; 250 mg/L correspondem às concentrações de sulfato utilizadas nos ensaios de dosagem; FLA, Filtros lentos de areia.

Concentrações de cloreto durante a execução desse experimento estão apresentadas nos Apêndices 17 e 18.

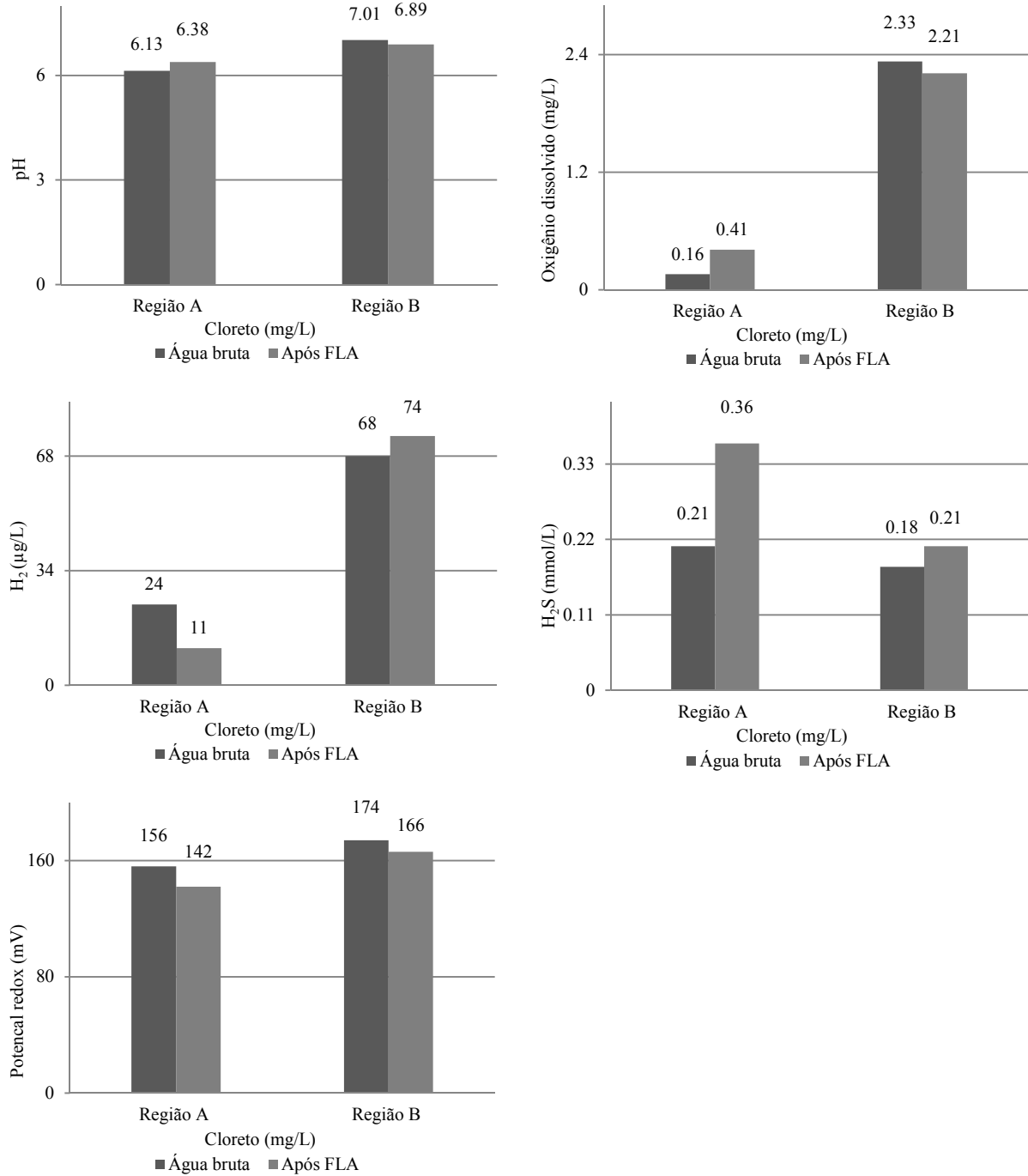
Apêndice 12 – Médias aritméticas dos parâmetros de caracterização do *biofouling* formado sobre os corpos de prova de polipropileno expostos à água da raia Olímpica da USP, SP, após tratamento por filtro lento de areia e dosagem de diferentes concentrações de sulfato.



Onde: 8; 25; 50; 100; 200; 250 mg/L correspondem às concentrações de sulfato utilizadas nos ensaios de dosagem; FLA, Filtros lentos de areia.

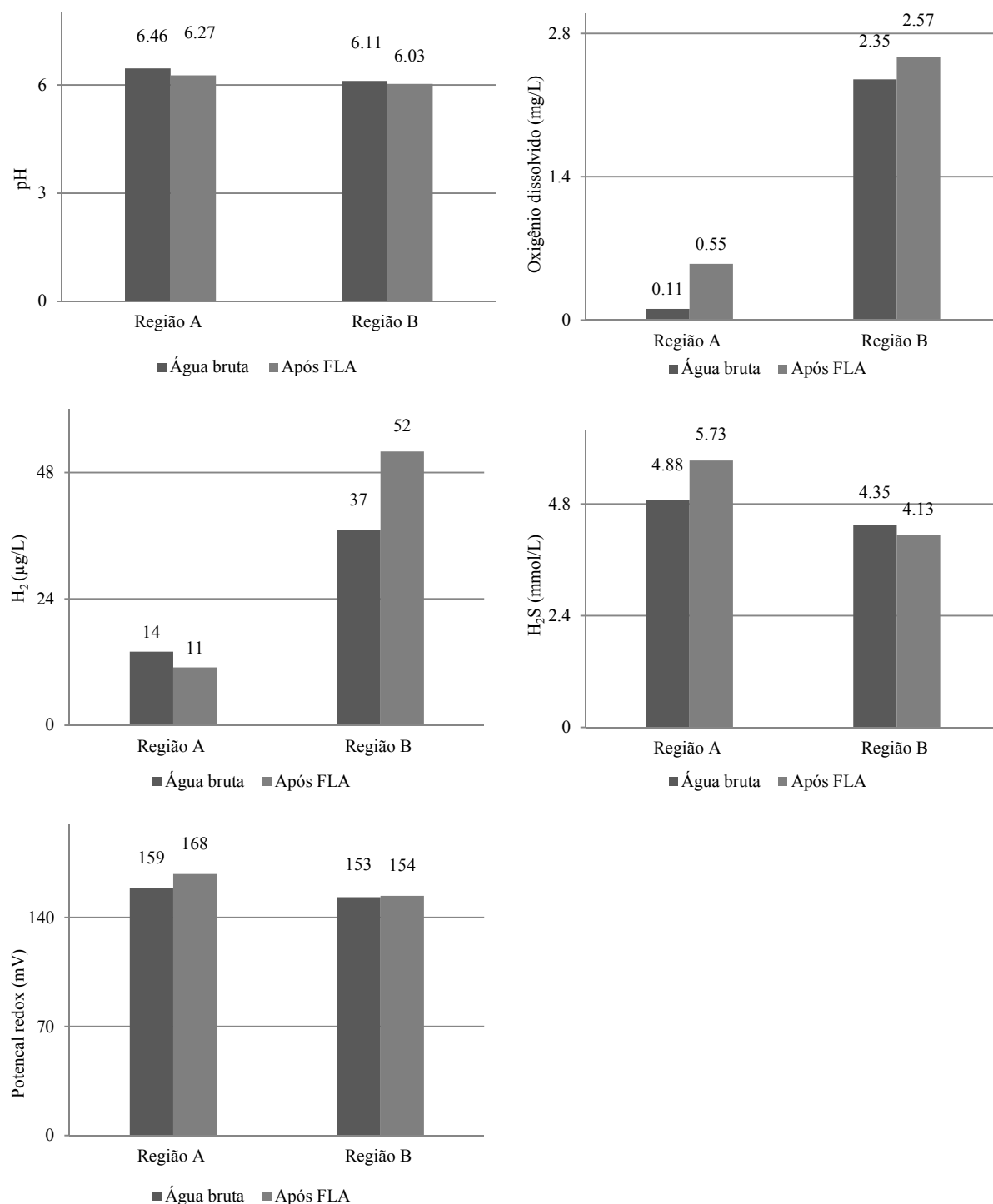
Concentrações de cloreto durante a execução desse experimento estão apresentadas nos Apêndices 17 e 18.

Apêndice 13 – Gradientes químicos determinados na interface metal-biofilme de corpos de prova de aço carbono (SAC 350) expostos à água da raia Olímpica da USP, SP, após tratamento com filtro lento de areia e dosagem de 250 mg/L de cloreto.



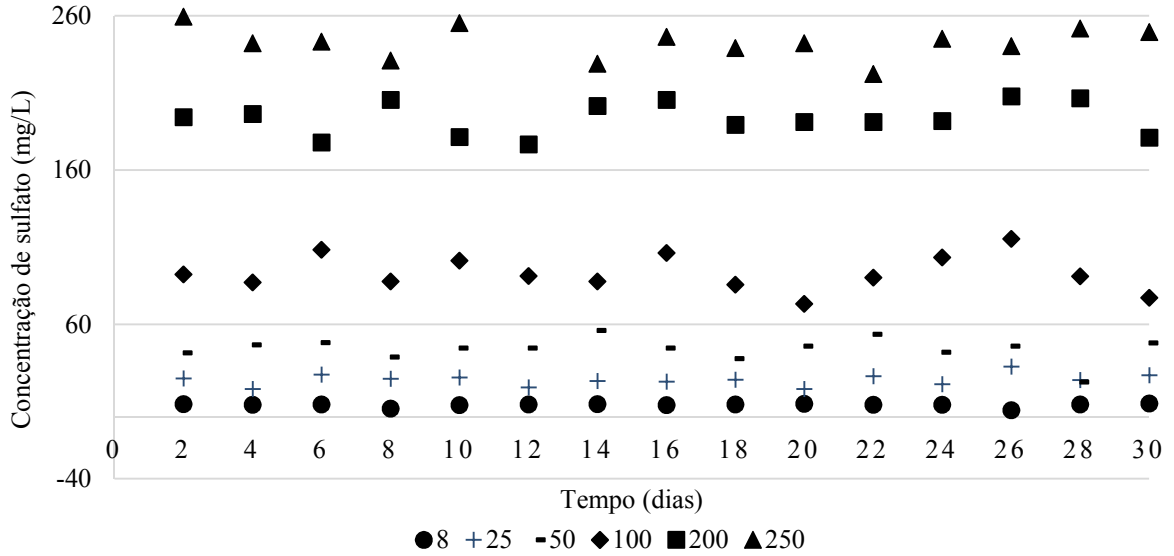
FLA, Filtros lentos de areia.

Apêndice 14 – Gradientes químicos quantificados na interface metal-biofilme de corpos de prova de aço carbono (SAC 350) expostos à água da raia Olímpica da USP, SP, após tratamento com filtro lento de areia e dosagem de 100 mg/L de sulfato.



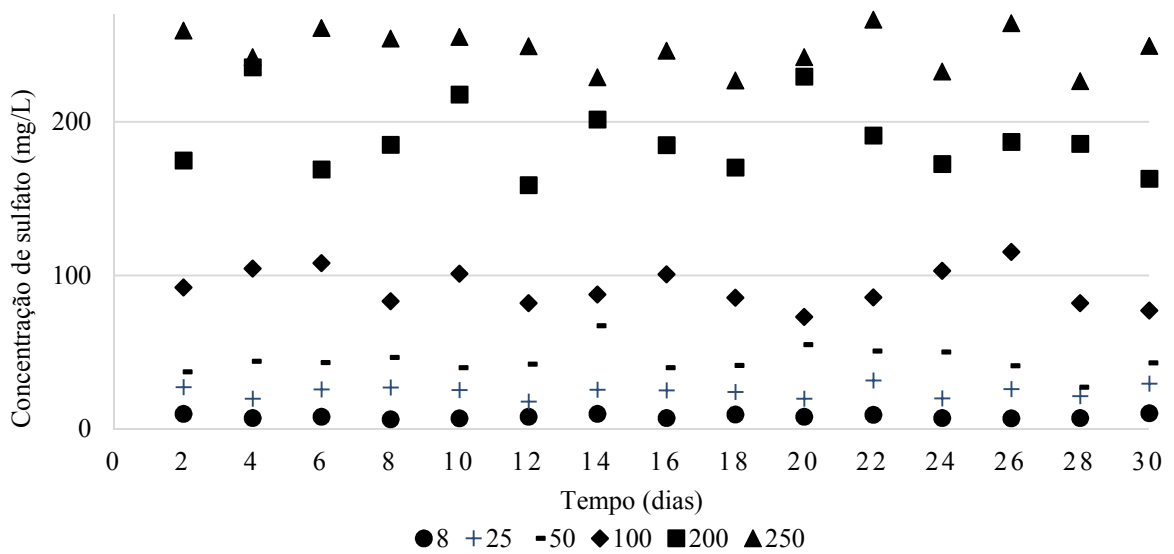
FLA, Filtros lentos de areia.

Apêndice 15 – Concentração de sulfato quantificada em cada ponto de dosagem em sistema utilizando água bruta da Raia Olímpica da USP



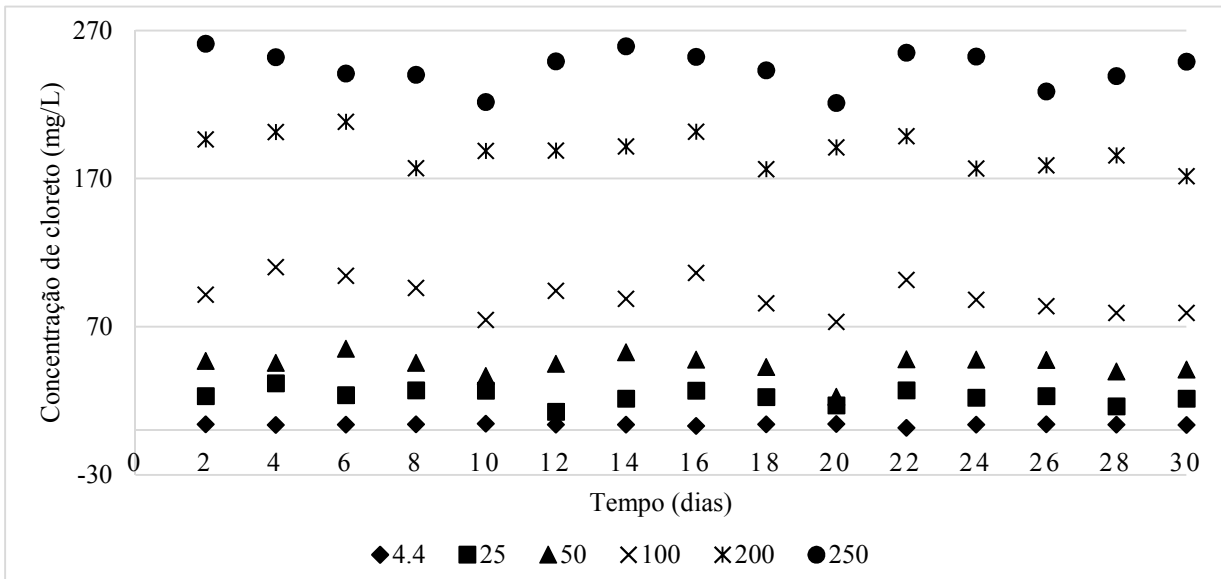
Obs.: no gráfico estão apresentadas as concentrações de cloreto quantificadas no segundo dia de experimento de dosagem.

Apêndice 16 – Concentração de sulfato quantificada em cada ponto de dosagem em sistema utilizando água da Raia Olímpica da USP após tratamento por filtro lento de areia



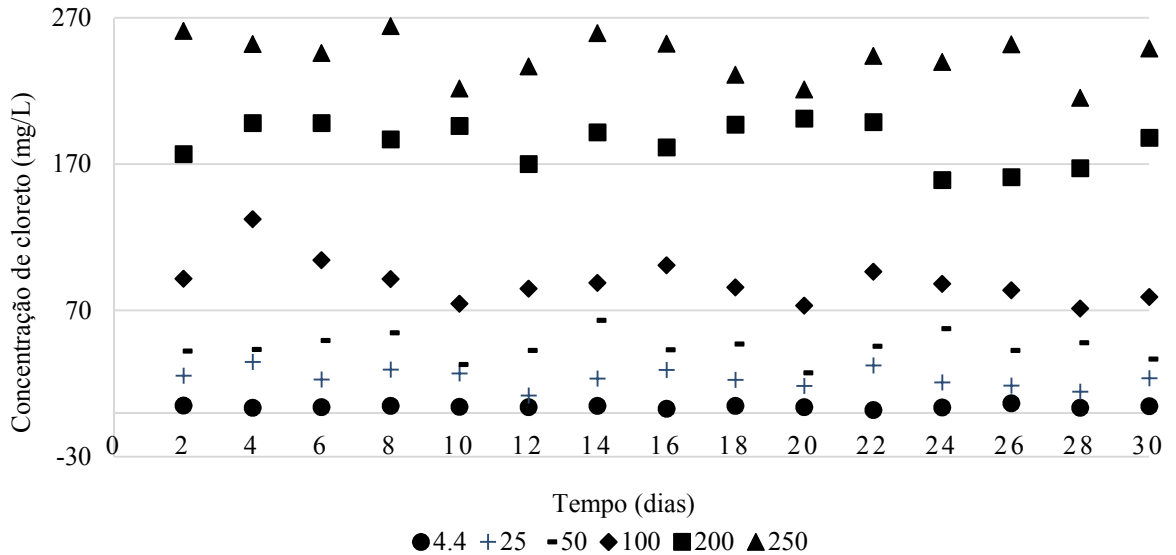
Obs.: no gráfico estão apresentadas as concentrações de cloreto quantificadas no segundo dia de experimento de dosagem.

Apêndice 17 – Concentração de cloreto quantificada em cada ponto de dosagem em sistema utilizando água bruta da Raia Olímpica da USP



Obs.: no gráfico estão apresentadas as concentrações de cloreto quantificadas no segundo dia de experimento de dosagem.

Apêndice 18 – Concentração de cloreto quantificada em cada ponto de dosagem em sistema utilizando água da Raia Olímpica da USP após tratamento por filtro lento de areia



Obs.: no gráfico estão apresentadas as concentrações de sulfato quantificadas no segundo dia de experimento de dosagem.