



Ação do Biocida THPS na Inibição da Corrosão Influenciada Microbiologicamente em Água Supersalina

**Aline das Neves Baptista Vilela
Larissa Oliveira Alexandre**

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof^a. Dr^a. Eliana Flávia Camporese Sérvulo

Dr. Vitor da Silva Liduino

Prof^a. Dr^a Paula Fernandes de Aguiar

Fevereiro de 2022

AÇÃO DO BIOCIDA THPS NA INIBIÇÃO DA CORROSÃO INFLUENCIADA MICROBIOLOGICAMENTE EM ÁGUA SUPERSALINA

Aline das Neves Baptista Vilela

Larissa Oliveira Alexandre

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química e Bacharel em Química Industrial.

Aprovado por:

Prof. Ladimir José de Carvalho, DSc.

Douglas Guedes Ferreira, DSc.

Orientado por:

Prof^a. Eliana Flávia Camporese Sérvulo, DSc.

Vitor da Silva Liduino, DSc.

Prof^a.Paula Fernandes de Aguiar, DSc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Fevereiro de 2022

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

V699 Vilela, Aline das Neves Baptista; Alexandre,
Larissa Oliveira
Ação do Biocida THPS na Inibição da Corrosão
Influenciada Microbiologicamente em Água
Supersalina / Aline das Neves Baptista Vilela;
Larissa Oliveira Alexandre. - Rio de Janeiro,
2022.
80 f.

Orientadora: Eliana Flávia Camporese Sérvulo.
Coorientador: Vitor da Silva Liduino.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2022.

1. Biocorrosão. 2. Biofilme. 3. Biocida. 4.
THPS. I. Sérvulo, Eliana Flávia, orient. II.
Liduino, Vitor da Silva, coorient. III. Aguiar, Paula
Fernandes de, coorient. Título.

AGRADECIMENTOS

Somos gratas à Deus, que nos guiou e encheu nossos corações de luz, contribuindo com a nossa cumplicidade mesmo em tempos tão difíceis de pandemia. Agradecemos aos nossos pais, familiares e amigos por todo amor e carinho e por, mesmo nos momentos de ausência, não nos negarem palavras de força, incentivo e otimismo ao longo da jornada acadêmica na UFRJ. Aos nossos colegas de sala, muito obrigada pela ajuda, pelas conversas nos corredores da EQ e companhia nos vários momentos de dificuldade.

Ao Doutor Vitor Liduino e às professoras Eliana Sérvulo e Paula Aguiar, nosso muito obrigada pelo conhecimento transmitido, confiança e compreensão. Não poderíamos deixar de também agradecer a todos do Laboratório de Corrosão professor Vicente Gentil / EQ-UFRJ pela troca de conhecimento e por nos auxiliar quando precisamos preparar nossos corpos de prova e depois em suas análises microscópicas. Agradecemos também ao professor João Payão Filho, do Laboratório de Soldagem / COPPE-UFRJ pela análise da composição química do aço.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a conclusão do curso de Engenharia Química e Química Industrial.

AÇÃO DO BIOCIDA THPS NA INIBIÇÃO DA CORROSÃO INFLUENCIADA MICROBIOLOGICAMENTE EM ÁGUA SUPERSALINA

Aline das Neves Baptista Vilela

Larissa Oliveira Alexandre

Fevereiro, 2022

Orientadores: Prof^a. Eliana Flávia Camporese Sérvulo, DSc.

Vitor da Silva Liduino, DSc.

Prof^a. Paula Fernandes de Aguiar, DSc.

Este trabalho avaliou a eficiência de um biocida industrial à base de sulfato de tetrakis hidroximetil fosfônio (THPS) sobre biofilmes maduros e na mitigação da Corrosão Influenciada Microbiologicamente (CIM). Corpos de prova de aço carbono API 5L X65 foram alojados em reatores de vidro de 1 L de volume total preenchidos 600 mL de água produzida sintética (APS) supersalina. Os reatores foram inoculados com enriquecidos consórcios microbianos reconhecidamente associados à CIM. Comparativamente, ensaios controles sem inóculos foram realizados paralelamente. Os ensaios foram conduzidos em duas etapas: (i) avaliação da ação do biocida THPS sobre biofilmes maduros com 7 dias de formação, e (ii) avaliação de dosagens do biocida THPS na mitigação da CIM a longo prazo (14 dias). Os resultados da etapa 1 mostraram que a dosagem de 100 ppm THPS foi eficiente para eliminar as bactérias heterotróficas aeróbias (BHA), bactérias precipitantes de ferro (BPF) e bactérias redutoras de sulfato (BRS) em apenas 60 minutos de contato. No entanto, em maior tempo de contato (120 min), mesmo que em baixo número, células viáveis de BHA permaneceram nos cupons. Esta população só foi completamente eliminada quando adicionada a dosagem de 200 ppm do biocida, independentemente do tempo de contato. Já na etapa 2, as populações de bactérias heterotróficas anaeróbias (BHAn) não foram completamente eliminadas mesmo na dosagem de 200 ppm, enquanto

células viáveis de BRS não foram detectadas. Surpreendentemente, análises microbiológicas após 48h da adição do THPS indicaram a “retomada” do crescimento das BRS. Este comportamento indica que a confiabilidade do método empregado apresenta limitação em relação ao número mínimo de células presentes na amostra. A avaliação de pite mostrou que as superfícies metálicas expostas à atividade microbiológica, mesmo que atenuadas pela ação do biocida, possuem pites mais profundos, potencializados pela ação de micro-organismos como as BRS. Os resultados de taxa de corrosão uniforme mostraram que os processos corrosivos foram mais intensos nos sistemas controles sem biocida e abiótico. Entretanto, todos os sistemas com micro-organismos apresentaram altas taxas de corrosão por pites, eventualmente, 5 vezes maiores que a taxa de corrosão uniforme. O monitoramento eletroquímico evidenciou que os reatores com adição do biocida, independente da dosagem, apresentaram ligeira tendência de redução do potencial de corrosão.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	11
2.1. Objetivos específicos	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1. Indústria de Óleo e gás.....	12
3.1.1. Reuso da água produzida	13
3.1.2. Dutos (malha dutoviária).....	15
3.2. Corrosão	18
3.3. Corrosão Influenciada Microbiologicamente (CIM).....	20
3.3.1. Biofilme	21
3.3.2. Principais micro-organismos promotores da CIM.....	25
3.3.3. Mecanismos da CIM	31
3.4. Monitoramento da CIM (pite e quantificação).....	33
3.5. Mitigação da CIM	34
3.5.1. Biocida.....	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1. Fluido Corrosivo.....	39
4.2. Corpos de prova.....	41
4.3. Aclimação dos consórcios microbianos	42
4.4. Biocida (THPS)	44
4.5. Sistema Experimental	44
4.5.1. Etapa 1 – Tempo de ação do biocida THPS sobre biofilme maduro 44	
4.5.2. Etapa 2 – Avaliação do THPS na mitigação da biocorrosão.....	46
4.6. Metodologias analíticas.....	49
4.6.1. Quantificação Microbiológica (NMP)	49
4.6.2. Medição do potencial em circuito aberto	50
4.6.3. Monitoramento do pH do fluído.....	51
4.6.4. Perda de massa/taxa de corrosão.....	51
4.6.5. Avaliação da corrosão localizada (pite).....	52
4.7. Meio de Cultura e Soluções	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
5.1. Aclimação das principais populações bacterianas	56
5.2. Avaliação do biocida THPS na formação de biofilme corrosivo.....	57
5.3. Avaliação da dosagem do THPS na mitigação da biocorrosão	60

5.3.1. Quantificação microbiológica.....	60
5.3.2. Avaliação de pites e taxa de corrosão	65
5.3.3. Monitoramento eletroquímico dos corpos de prova.....	70
6. CONCLUSÕES	73
7. REFERÊNCIAS	76

1. INTRODUÇÃO

A instalação da indústria do petróleo no Brasil, na década de 50, além de garantir destaque no cenário energético, tem tido forte participação no produto interno bruto nacional (PIB) e na geração de emprego formais, se consolidando como um dos pilares de sustentação da economia brasileira (VIANA, 2020). No seu início, a produção de óleo bruto era de cerca de 120 barris¹ por dia (bpd), ao passo que na atualidade são estimados 2,9 milhões de bpd com valor unitário de 83,65 dólares americanos.

A produção nacional de petróleo impulsionada pela exploração das reservas offshore localizadas na camada do pré-sal, possibilitou reduzir consideravelmente a importação desse commodity. Em 2015, a importação correspondeu a 19% da produção total, enquanto levantamento de dados recente indica ter sido de tão somente 6% (GÁS, 2022). Considerando os cenários apresentados pode-se inferir que a produção de petróleo tende a ser maior ano a ano para suprir, ao menos, a demanda interna nacional.

Embora seja uma indústria intensiva em capital e em ativos, aliada a tendência ainda de crescimento, a indústria do petróleo está sempre a enfrentar diversos problemas e desafios, desde a exploração até a produção dos derivados. Dentre estes, a corrosão devido ao extensivo uso de material metálico, como por exemplo, plataformas de exploração, dutos de transporte, tanques de armazenamento, entre outras (GENTIL, 2022).

A corrosão é definida como um fenômeno de deterioração de materiais, principalmente metálicos, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, associada ou não, a esforços mecânicos (GENTIL, 2022). De acordo com a Associação Nacional dos Estados Unidos de Engenheiros Corrosionistas (NACE), a indústria de energia vem assumindo a maior parte dos gastos totais de problemas relacionados à corrosão no país, com um custo anual de US\$ 1,372 bilhão (MAKHLOUF, HERRERA e MUNÓZ, 2018). Em 2001, um estudo encomendado pelo Congresso Americano estimou que 3,1% do PIB dos Estados Unidos eram gastos com métodos de prevenção, monitoramento e controle da corrosão nos diversos

¹ Barril, unidade de medida de volume aplicada geralmente ao petróleo, equivalente a 158,987 litros.

setores industriais do país. Contudo, este dado é bastante antigo e hoje os custos diretos e indiretos devem superar esta monta. Já no Brasil, inexistem qualquer divulgação dos custos relativos à substituição total ou parcial de materiais corroídos. Ademais, a simples comparação com dados estadunidenses não reflete a realidade do setor industrial brasileiro, uma vez que a ocorrência e intensidade da corrosão variam nas diferentes condições ambientais e operacionais de cada indústria (ABD et al., 2019).

Dentre as diversas etapas da cadeia produtiva da indústria do petróleo, a distribuição de óleo e gás por dutos de transporte é considerada a mais vulnerável à corrosão, principalmente pela difícil vigilância de toda extensão dutoviária e diversidade dos produtos e coprodutos gerados pelo reservatório produtor. Como consequência, estes são carregados juntos pelos dutos; o que pode promover a corrosão interna da estrutura metálica. Um dos coprodutos sabidamente mais corrosivos transportados com o petróleo bruto, é a água de produção ou água produzida, efluente oriundo dos processos de separação existentes nas estações coletoras e de tratamento na produção de petróleo. Nas explorações convencionais de petróleo, o volume gerado de água produzida pode ser superior ao volume de petróleo (CODAY et al, 2014), representando o maior rejeito da indústria petrolífera (PÉREZ-CASANOVA et al, 2012). Estima-se que a produção diária de água produzida no mundo seja de 250 milhões de barris (FAKHURU'L-RAZI et al, 2009).

A água produzida (AP) consiste na mistura da água de formação (água contida no reservatório geológico) e pela água injetada no reservatório para aumentar a pressão e, deste modo, favorecer a recuperação do petróleo (COSTA, 2017). Em geral, a água produzida apresenta elevada salinidade e substâncias químicas adicionadas durante o processo de produção (biocidas, inibidores de corrosão, metais pesados, elementos radioativos, óleo em suspensão), podendo provocar danos ecológicos se descartada em grande volume no ambiente, mesmo que previamente tratada. No entanto, o aumento do rigor das legislações ambientais sobre as petroleiras obriga que a água de produção seja reaproveitada como estratégia para minimizar o impacto ao meio ambiente. Assim, a reinjeção deste fluido se tornou uma prática comum em reservatórios do Mar do Norte, mas ainda pouco atuante em reservatórios brasileiros. Costa (2017) destaca que o aumento progressivo da salinidade é uma das características mais comuns observadas na água produzida

reinjetada por diversas vezes. Tal característica pode potencializar a corrosão interna dos dutos, uma vez que a presença do íon cloreto aumenta a condutividade elétrica do fluido e intensifica as reações de oxidação e redução na estrutura metálica (GENTIL, 2022).

Na água produzida, também ocorre uma presença diversa de micro-organismos (algas, fungos, arqueas e bactérias), cuja atividade é uma constante preocupação da indústria petrolífera. Estes micro-organismos, principalmente bactérias, possuem a capacidade de se fixar e crescer em superfícies sólidas, como a interna dos dutos metálicos, formando biofilmes (VICTORIA *et al.*, 2021). A presença dos biofilmes em sistemas da indústria do petróleo está diretamente relacionada a uma parcela dos processos corrosivos, nestes casos, o termo mais apropriado para o fenômeno de deterioração é a corrosão influenciada microbiologicamente (CIM) ou biocorrosão (VIDELA, 2003). De acordo com Little *et al.* (2020), cerca de 20% de todo valor gasto associado à corrosão em ambiente aquoso é utilizado para reduzir e/ou eliminar a atividade dos micro-organismos relacionados à CIM. Os biofilmes também são responsáveis pela perda de injetividade e plugueamento de reservatórios, causados pelo aumento da biomassa microbiana e pelo acúmulo dos produtos de corrosão (LOTO, 2017). Deve-se ressaltar que a biocorrosão interna de dutos pode ser influenciada por outros fatores, como, por exemplo, velocidade e temperatura do fluido e concentração de oxigênio (TELEGDI, 2017).

Para combater os problemas relacionados à presença e atividade dos micro-organismos, a indústria do petróleo tem investido em estratégias de prevenção e controle da CIM por meio do emprego de produtos químicos, como os biocidas. Este trabalho tem como motivação estabelecer uma tática de utilização de um biocida comercial na prevenção e controle de biofilmes corrosivos associados à degradação interna de oleodutos. Ademais, este estudo considera um ambiente onde a água de produção apresenta características de reuso, como elevada salinidade, de modo a prever futuros problemas de biocorrosão, relacionados ao total reaproveitamento deste fluido em reservatórios brasileiros.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de um biocida comercial à base de sulfato de tetrakis hidroximetil fosfônio (THPS) na mitigação da corrosão influenciada microbiologicamente (CIM) do aço carbono API 5L X65 exposto à água de produção sintética de elevada salinidade simulando condições usadas na indústria do petróleo.

2.1. Objetivos específicos

- Determinar o comportamento das bactérias redutoras de sulfato (BRS), bactérias heterotróficas aeróbias (BHA), bactérias heterotróficas anaeróbias (BHAn) e bactérias precipitantes de ferro (BPF) aclimatadas em concentrações crescentes de salinidade (halofilia);
- Estimar a ação do biocida comercial sobre biofilmes maduros com 7 dias de formação, em diferentes tempos de contato;
- Avaliar o efeito de diferentes dosagens do biocida sobre células planctônicas e em biofilmes em formação;
- Mensurar a corrosão do aço carbono em sistema tratado com diferentes dosagens do biocida comercial;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Indústria de Óleo e gás

O petróleo desempenha um papel crucial na matriz energética mundial, com uma crescente demanda anual (EPE, 2020). Este recurso natural se caracteriza por uma mistura de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos e inorgânicos, a exemplo de compostos de enxofre. Sua formação se dá principalmente através da degradação microbiana de matéria orgânica acumulada em bacias sedimentares ao longo dos anos, sob condições adequadas de temperatura, pressão e oxigênio (ANP, 2009). Neste sentido, a produção *onshore* e *offshore* de óleo e gás exige cada vez mais preocupações quanto ao limite máximo de produtividade dos reservatórios e à integridade do meio ambiente, abrindo grandes possibilidades para o desenvolvimento e introdução de novas tecnologias neste setor.

A grande variedade de ambientes corrosivos gera problemas que ocorrem desde a exploração, produção, transporte, armazenamento e nas operações que estão incluídas nos processos. As operações consomem uma enorme quantidade de ferro e aço, distribuídos nos tubos, bombas, válvulas e nas hastes de sucção, onde vazamentos causam perdas de óleo e gás permitindo também infiltração de lodo quando em ambientes aquáticos, aumentando os danos causados ao ambiente pela corrosão. Além disso, os equipamentos que ficam localizados na superfície também ficam sujeitos a corrosão atmosférica (BAHADORI, 2014).

A exploração do petróleo gera grandes quantidades de efluentes, como a água de produção, também denominada água produzida (AP), que é uma das principais causas de poluição hídrica. Tal volume, gerado após a etapa de tratamento (separação), pode chegar a valores de 50 a 100% em volume final da vida produtiva do poço. A AP é composta por uma mistura de água de formação do poço produtor, da água de injeção dos processos de recuperação secundária, da água de condensação e da água utilizada para a dessalinização do petróleo. Por esse motivo, é necessário realizar o tratamento deste efluente visando a remoção do óleo disperso, a matéria orgânica e inorgânica, as partículas em suspensão, gases, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, sais dissolvidos e contaminantes tóxicos (ABREU *et al.*, 2019; CABRAL e SANTOS, 2019).

3.1.1. Reuso da água produzida

A água produzida (AP) assim como o petróleo tem sua origem básica relacionada às condições ambientais existentes no processo de formação do óleo. O termo 'água produzida' é dado quando esta alcança a superfície durante o processo de extração de petróleo do reservatório rochoso (CABRAL; SANTOS, 2019; PATRICK, G. 2015). No entanto, este termo ganhou mais notoriedade a partir da fase de recuperação secundária do petróleo. Em suma, os mecanismos convencionais de recuperação de petróleo são divididos em duas categorias: primária e secundária. De acordo com Abreu *et al.* (2019), o termo "recuperação primária" remete ao início da indústria petrolífera, quando a elevação de petróleo ocorria de modo natural, devido à pressão interna do reservatório, até atingir as vazões mínimas econômicas nos poços produtores. Na fase secundária, a exploração do petróleo está relacionada à injeção de gás e/ou água, em poços associados. A figura 1 ilustra os mecanismos convencionais de recuperação de petróleo, primária e secundária.

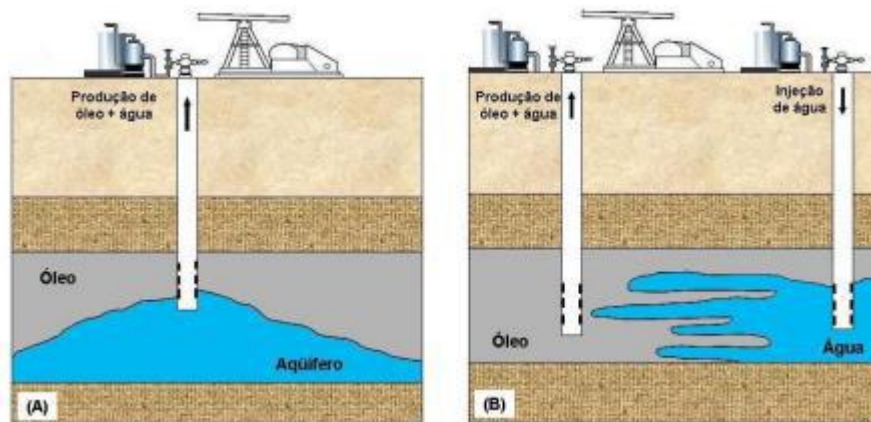


Figura 1. Mecanismos de produção responsáveis pelo aumento da fração volumétrica de água durante a recuperação de petróleo. (A) Influxo de água - Coning. (B) Injeção de água

Assim como o volume de óleo, a quantidade de água produzida é cada vez maior, por conseguinte, o descarte inadequado em plataformas *offshore* pode alterar a qualidade da água do mar, aumentando a concentração de poluentes na coluna d'água e contaminando o sedimento marinho através da deposição de particulados antes dissolvidos (FAKHRU'L-RAZ *et al.*, 2009), além de poder causar um desequilíbrio ecológico (FRASER & ELLIS, 2009). No Brasil, seu descarte deve ser realizado conforme a legislação que deve atender à Resolução Conama nº 393 (BRASIL, 2007). Outra forma de descarte possível é a injeção da AP em reservatórios

subterrâneos de água (armazenamento geológico). Nesse caso, a legislação que rege é a Resolução CONAMA nº 396 (BRASIL, 2008), que trata da classificação das águas subterrâneas. Apesar de o descarte da AP ser permitido por lei, muitas vezes o seu feito está condicionado a um pré-tratamento. As alternativas para tratamento da AP levam em consideração a localização da base de produção, legislação, viabilidade técnica, custos e disponibilidade de infraestrutura e de equipamentos.

O tratamento da água de produção, além de recuperar parte do óleo, retira os contaminantes para assim designar o seu destino, reuso ou descarte. O método utilizado irá depender dos compostos presentes na água, de quais tipos de toxinas se deseja extrair e da finalidade, a saber: (i) para injeção de água, (ii) geração de vapor, (iii) irrigação de plantações agrícolas, entre outros. Outra medida muito utilizada na indústria do petróleo é a reinjeção da AP no reservatório. Contudo, quando o campo de petróleo produz um volume muito grande de AP que não seja utilizado no próprio campo, o descarte é a saída mais indicada para solucionar o excesso produzido e destinar esse volume ocioso, desde que a água seja devidamente tratada para atender a qualidades técnicas (SIMPLÍCIO, 2019). A Figura 2 apresenta os possíveis destinos da AP em reservatório de petróleo.

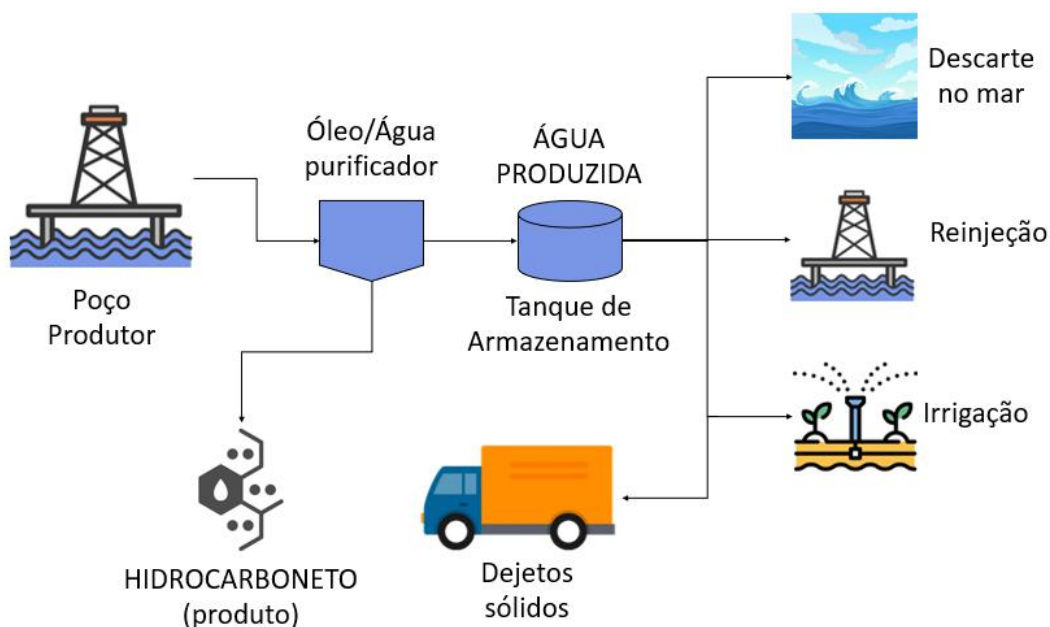


Figura 2. Destinos da Água Produzida. Adaptado de Vsep (2007)

3.1.2. Dutos (malha dutoviária)

O *transporte* dutoviário, também chamado de *transporte* tubular, é considerado uma das formas mais econômicas e seguras de *transporte* para grandes volumes quando comparado com os *modais* ferroviário e rodoviário. Este modal é estruturado por meio de dutovias, ou seja, de tubulações, que estão presentes tanto em ambiente terrestre quanto em marítimo para o deslocamento de produtos líquidos ou gasosos de um determinado local para outro (ANP, 2020). Em grande maioria, os produtos transportados por dutos na indústria de petróleo são o óleo cru e seus derivados, como também biocombustíveis.

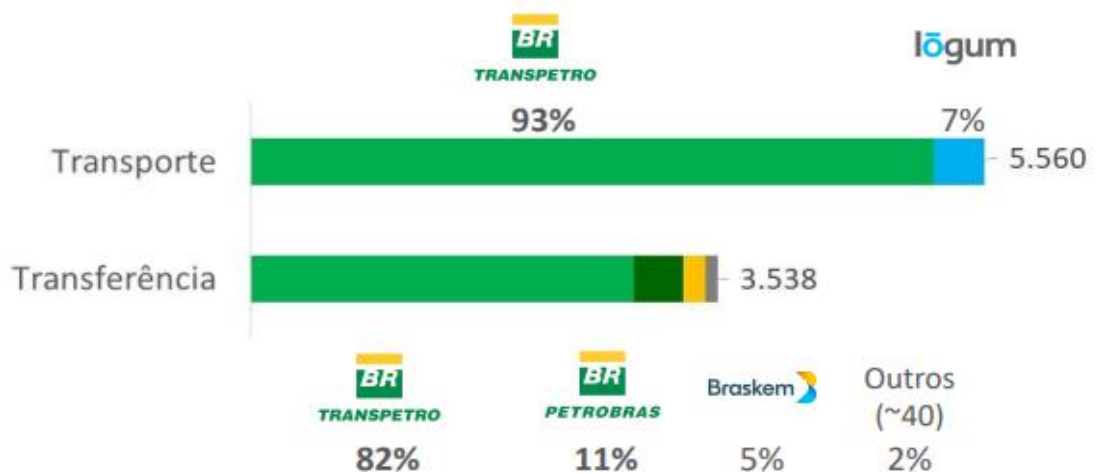


Figura 3. Extensão total de dutos por tipo e por operador (em quilômetros). Fonte: SIMP/ANP - Consulta pública de Oleodutos.

Atualmente, a Petrobras possui mais de 14 mil quilômetros de dutos *onshore* (terrestres) e *offshore* (campos marítimos). A rede de dutos atravessa alguns estados do Brasil, sendo a maior extensão localizada na região sudeste. A Figura 4 mostra o mapa da distribuição da malha dutoviária operada pela Transpetro (PETROBRAS TRANSPORTE S.A.) no território nacional.



Figura 4. Malha de dutos em território nacional (Fonte: Transpetro, 2019).

Grande parte dessa rede de dutos está exposta às condições de intempéries agressivas que exigem materiais estruturais com elevada tenacidade e resistência à corrosão (SEGHIER *et al.*, 2020). Dentre os materiais metálicos empregados, O material mais utilizado nas construções da indústria de óleo e gás é o aço carbono, que se destaca dentre os demais por possuir baixo custo, baixos teores de elementos de liga, alta resistência a impactos, alta tenacidade e facilidade de soldagem (NASH e POTTER, 2014; DIAO, YAN e GAO, 2021). Vale destacar que uma boa soldabilidade é primordial para os aços empregados neste setor, uma vez que dutovias são formadas pela ligação de vários tubos de aço de, no máximo, 18 metros de comprimento. Estes tubos podem ser unidos por rosqueamento e aparafusamento, contudo a soldagem é o método de junção mais empregado em campo (LIDUINO, 2018).

3.1.2.1. Aços para a construção de dutos

Os aços carbono são ligas de ferro-carbono que, além do ferro, apresentam carbono (0,008 a 2%) e alguns elementos químicos em baixas concentrações como o Manganês, Fósforo, Silício e Enxofre, cujo somatório corresponde a no máximo 2% da composição total da liga (MEI e SILVA, 2011). Tais aços podem ser classificados de acordo com o percentual de carbono, já que este determina as propriedades mecânicas do aço em relação à dureza e à ductibilidade, como é possível observar no quadro abaixo:

Quadro 1: Classificação, propriedades e aplicações do aço carbono em função do percentual de carbono presente na liga

Teor de carbono	Propriedades	Aplicação
Baixo ($\leq 0,3\%$)	Moles e fracas, mas de elevadas ductibilidade e tenacidade; são usináveis e soldáveis;	Carcaça de automóveis, chapas em tubulações e em edificações;
Médio ($0,3\% \leq C \leq 0,85\%$)	Elevada resistência à abrasão e tenacidade;	Rodas de trens e engrenagens;
Alto ($0,85\% \leq C \leq 1,5\%$)	Mais duros e menos dúcteis.	Ferramentas de corte, lâminas de serra para metais, molas e arames de alta resistência.

Fonte: MEI e SILVA (2011).

Com o fim de promover mudanças microestruturais e, conseqüentemente, mudanças nas propriedades físicas e mecânicas do aço, elementos de liga como o alumínio, vanádio, titânio, nióbio e outros podem ser adicionados ao aço carbono comum, formando aços especiais como os classificados de acordo com a norma do Instituto Americano de Petróleo (API - *American Petroleum Institute*). O aço API são maioria na fabricação de tubos para a indústria de petróleo e, para serem classificados como tal, devem atender algumas especificações, como, por exemplo, propriedades mecânicas, peso, composição química entre outras (API, 2012; GUIMARÃES, 1997; FRAGIEL *et al.*, 2005).

Os mais utilizados para fabricação de tubos para linhas de transmissão são os de especificação 5L (*Specifications for Line Pipe Steel*), classificação importante para se manter um padrão do tipo de material utilizado na confecção de dutos empregados no transporte de petróleo e gás (API, 2012). Além disso, dentro deste grupo, podemos dividi-los ainda mais em diferentes graus (A, B e X) que são determinados pela resistência ao escoamento, e podem ser seguidos por dois dígitos, que representam a resistência mínima à tração. Dentre as classificações possíveis, o aço API 5L X65 é um dos mais usados em ambientes marítimos por conseguir suportar pressões médias e altas. Ao ser comparado com outros aços com essas mesmas propriedades, seu custo-benefício é superior, pois se trata de uma otimização de outros aços existentes (TSAY *et al.*, 2001). Sua composição (Tabela 1) foi estruturalmente pensada para conferir essas características ao material.

Tabela 1: Composição química do aço API 5L X65.

	C	Mn	P	S	Si	V	Nb	Ti
Máximo ^a	0,16	1,65	0,02	0,01	0,45	0,09	0,05	0,01

a) A soma de nióbio, vanádio e titânio não deve ultrapassar 0,15%.

3.2. Corrosão

A corrosão é um fenômeno natural e espontâneo causado por meio de uma reação química, reação de oxidação normalmente, que produz como resultado um material menos industrialmente desejável que o original, pois pode resultar em perda de função e estrutura do sistema, por modificar o material tanto física quanto quimicamente. Esse tipo de modificação causa danos irreparáveis sendo necessária sua substituição (GENTIL, 2022; BAHADORI, 2014).

Os danos causados pela corrosão *offshore* são muito maiores se comparados aos *onshore*. A quantidade de dutos que são utilizados na indústria petroquímica faz com que grande parte da corrosão ocorra na região interna da tubulação devido ao fenômeno de separação de fase que ocorre (LI *et al.*, 2015).

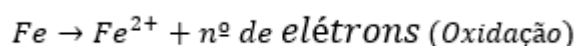


Figura 5. Representação de uma tubulação usada na indústria petroquímica.

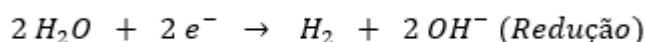
Cerca de 80% dos casos de deterioração que ocorrem dentro dos dutos ocorre principalmente pela água presente dentro deles que favorece a corrosão eletroquímica (GENTIL, 2022). Esse tipo de corrosão é caracterizado pela formação de uma pilha composta por duas regiões principais: a região anódica, onde acontece a oxidação (corrosão) e a região catódica, onde ocorre a redução. Para que esse circuito fique

fechado, é necessária uma solução eletrolítica, responsável por levar os íons metálicos positivos produzidos na região anódica para a região catódica por uma corrente elétrica, para que isso aconteça esse circuito precisa estar fechado por uma ligação metálica entre as regiões.

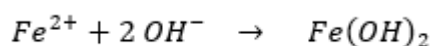
O principal componente do aço é o ferro (Fe) que, ao passar por um processo de corrosão eletrolítica, forma óxido de ferro (Fe₃O₄) – um dos principais indícios de que ocorre corrosão. Em primeiro lugar, o átomo de ferro pode perder dois elétrons e se tornar um íon positivo, íon carregado. (Reação anódica)



Para que o processo de corrosão ocorra é necessário que se tenha um agente oxidante, que irá sofrer a redução. Para o caso que está sendo citado, para se produzir a ferrugem, óxido de ferro, a reação de redução precisa envolver H₂O e O₂ (BAHADORI, 2014).

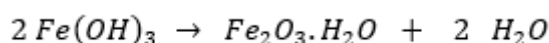
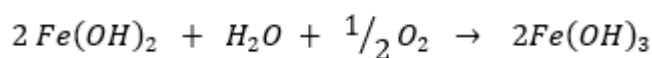


A reação global dessa reação de oxirredução é:

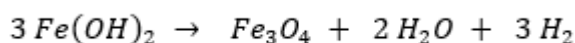


Para se produzir os produtos de óxido de ferro, leva-se em consideração a quantidade de oxigênio ao qual o meio está exposto.

→ Alto teor de oxigênio:



→ Baixo teor de oxigênio:



A cinética da reação na presença de oxigênio é 100 vezes mais rápida do que na ausência. Os produtos de corrosão do ferro consistem em Fe₃O₄ (coloração preta) e Fe₂O₃.H₂O (coloração alaranjada a castanho-avermelhada), além da presença de hidróxidos de ferro (LIDUINO, 2018).

3.3. Corrosão Influenciada Microbiologicamente (CIM)

A corrosão influenciada microbiologicamente (CIM) se refere ao processo eletroquímico de deterioração de materiais metálicos (ou não metálicos) na qual há relação com a presença de micro-organismos. Considerando que a CIM foi relatada como sendo responsável por 20% do custo total da corrosão (FLEMMING, 1996), trata-se de um problema significativo para a indústria de óleo e gás, pois pode agir acelerando a degradação da integridade, segurança e confiabilidade dos sistemas de operação como os oleodutos e equipamentos (LITTLE, 2007).

Para a CIM ocorrer, é necessária a presença de água e nutrientes, mesmo em pequenas quantidades e, com isso, há o desenvolvimento de micro-organismos, por produzem metabólitos agressivos e ativos que degradam materiais, especialmente metais, além de substâncias exopoliméricas nos casos em que há a formação de biofilmes, estruturas que auxiliam na agregação de micro-organismos na superfície do material. Esses produtos metabólicos (e.g., ácido sulfídrico e ácidos orgânicos) têm a capacidade de alterar a interface química entre a superfície metálica e o biofilme, resultando em um aumento na taxa de corrosão. Além disso, biofilmes podem causar gradientes de pH e oxigênio na superfície metálica. Sendo assim, se não mitigados, podem facilitar ou acelerar o processo corrosivo, embora, na maioria dos casos, sem alterar o fenômeno eletroquímico (VIDELA E HERRERA, 2005; TELEGGI, 2017).

Os micro-organismos estão presentes em todos os lugares (solo, água e ar) e podem crescer e se reproduzir em taxas muito altas e viver tanto de forma planctônica como sésil. Em relação à corrosão, os planctônicos são menos perigosos que aqueles incrustados em camadas finas ou grossas de aglomerado de micro-organismos que, quando em ambientes aquosos, tendem a aderir a superfícies sólidas e existir de forma sésil, formando biofilmes (TELEDGI, 2017).

Portanto, a implantação da CIM também é rápida e ocorre de forma quase que imperceptível e sua intensidade está diretamente ligada à aderência desses micro-organismos à superfície dos materiais e a sua posterior colonização, resultando na formação de biofilmes, promovendo um nicho para micróbios corrosivos crescerem e se proliferarem (VICTORIA *et al.*, 2021).

3.3.1. Biofilme

Os biofilmes são agregados de micro-organismos inseridos numa matriz autoproduzida de substâncias poliméricas extracelulares (EPS). Estas bioestruturas geralmente se formam em superfícies sólidas e seus “habitantes” podem se adaptar internamente de acordo com as condições do meio (VERTM *et al.* 2012). Podem ocorrer naturalmente em superfícies bióticas como tecidos vegetais e animais ou abióticas, como rochas, metais e polímeros (GHANNOUM *et al.*, 2015).

Diferentemente dos biofilmes envolvidos em patologias, os biofilmes ambientais são compostos por diversos grupos microbianos embebidos em polissacarídeos, que é o maior componente do EPS, proteínas, lipídeos, enzimas, vitaminas e sais minerais. Estes sais são produzidos pelo metabolismo microbiano ou absorvidos do meio através do principal componente dos biofilmes, a água, que se apresenta em quantidades às vezes superiores a 97% e permite o fluxo desses componentes através da matriz polimérica (JAMAL, 2015).

Biofilmes são vitais para a colonização, sobrevivência e, conseqüentemente crescimento das células microbianas, pois permite que organismos unicelulares vivam em comunidade, mesmo que temporariamente, o que permite a comunicação por moléculas do *quorum sensing*². Isso porque formam micro-habitats que oferecem proteção às células neles inseridas, já que a EPS atua como uma barreira a potenciais problemas como a difusão de agentes químicos, desidratação, radiação, pH extremo e predadores (ROMANOVA *et al.*, 2006; LOTO, 2017).

A formação de biofilmes, já amplamente estudada por diversos autores (LEER, 2012; VASUDEVAN, 2014; JAMAL, 2015; TOYOFUKU *et al.*, 2016; KUMAR, 2020), pode ser ilustrada pela figura abaixo (Figura 6) e resumida pelas seguintes etapas:

² *Quorum sensing*, mecanismo de comunicação entre bactérias que permite o controle de processos específicos como a formação de biofilmes, virulência, produção de metabólitos secundários e mecanismos de adaptação ao estresse (PENA *et al.*, 2019).

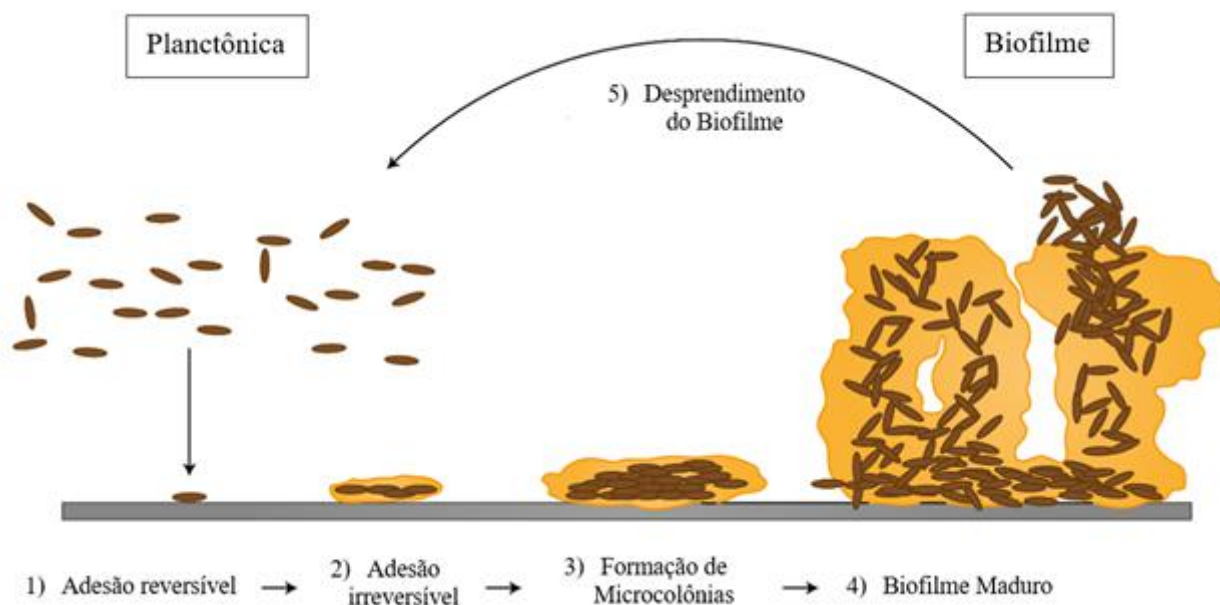


Figura 6: Etapas de formação do biofilme. Adaptação de Vasudevan,2014.

- 1) Adesão reversível: Com a formação da camada condicionante, ou seja, com o depósito de matérias orgânicas e inorgânicas sobre a superfície do material, há o desenvolvimento de uma fina película de 20 a 80 μm de espessura, na qual micro-organismos têm seu primeiro contato (via processo de difusão, transporte convectivo ou movimento ativo) e adesão preliminar que depende da interação eletrostática físico-química entre o micro-organismo e o substrato. A adesão reversível é consequência das forças existentes entre o micro-organismo e a superfície e ocorre durante a fase planctônica, sendo que alguns fatores do meio como pH, temperatura e forças iônicas do meio a influenciam fortemente (VASUDEVAN, 2014).
- 2) Adesão irreversível: Durante a adesão reversível, alguns micro-organismos deixam a superfície e retornam à vida planctônica e outros continuam na superfície e iniciam seu “modo de vida” comunitário no biofilme, ocorrendo, então, a adesão irreversível. Nessa etapa, proteínas específicas auxiliam na adesão entre a célula e a superfície e é quando algumas bactérias que apresentam a capacidade de sintetizar e excretar EPS começam a fazê-lo. O EPS compõe 70-90% da massa seca de um biofilme e possui as funções de garantir a fixação do biofilme à superfície do sólido; favorecer a união entre os micro-organismos sésseis e a adesão por adsorção de novas células

planctônicas; em casos de indisponibilidade de nutrientes (estorvação), serve como fonte nutricional; como já citado anteriormente, serve como proteção para os micro-organismos sésseis contra difusão de agentes químicos como biocidas e inibidores de corrosão que podem ser tóxicos para eles; e também de aprisionar íons metálicos – devido à presença de grupos funcionais negativos – o que contribui tanto para a dissolução da superfície metálica na qual o biofilme se encontra, intensificando o processo corrosivo, quanto para o metabolismo microbiano.

- 3) Formação de microcolônias: nesse estágio os micro-organismos já possuem uma ligação estável de aderência à superfície e a acumulação de comunidades microbianas continua com a adesão de colonizadores secundários que, embora sejam micro-organismos não sintetizadores de fatores de virulência, possuem a capacidade de metabolizar os produtos gerados pelos colonizadores primários ou ainda excretar substâncias que podem ser assimiladas por outros grupos, propiciando a manutenção da viabilidade celular no biofilme (JAMAL, 2015; LIDUINO, 2018).
- 4) Biofilme maduro: quando a comunidade no biofilme atinge um estágio metabolicamente cooperativo e complexo, com participação de uma única, ou mais comumente, de diversas espécies, ocorre a formação de micronichos de características diferenciadas. O biofilme maduro atua como um consórcio funcional de células, com padrões de crescimento alterados, cooperação fisiológica e eficiência metabólica, e essa formação de um ambiente físico-químico heterogêneo confere às células da comunidade microbiana madura características fenotípicas diferentes das observadas nas planctônicas. A sua estrutura é no formato de “cogumelo”, como é possível observar na Figura 6, permitindo a formação de canais intersticiais que favorecem o fornecimento de nutrientes e íons para os micro-organismos sésseis pela passagem de fluido através deles.
- 5) Desprendimento do biofilme: Atingindo a população desejada no biofilme maduro, algumas células podem acabar se desprendendo e dispersando, voltando para o crescimento de forma planctônica. Esse desprendimento pode ocorrer devido à própria reprodução celular ou fenômenos de erosão superficial. Então trata-se de um mecanismo cíclico, já que os micro-

organismos que se soltam do biofilme maduro se anexam a novas superfícies e assim sucessivamente.

Existem alguns fatores que afetam a adesão dos micro-organismos ou até mesmo o desenvolvimento do biofilme e têm papel importante em sua formação. Como exemplos, podemos citar as características da superfície tal qual rugosidade, polarização e composição química, e características do meio, como a disponibilidade de nutrientes no fluido, temperatura e pH. Além disso, há a condição nutricional no interior do filme, já que o biofilme cria um gradiente de aeração, gerando condições adequadas ao desenvolvimento de micro-organismos aeróbios (na parte mais externa do biofilme) e anaeróbios (na parte mais interna, onde a concentração de oxigênio é menor). Outro item que está diretamente relacionado ao crescimento do biofilme é a velocidade do fluido aquoso, que pode interferir na sua formação e modificar consideravelmente os parâmetros eletroquímicos (TELEGDI, 2017; LIDUINO, 2018).

Evidências científicas sugerem que os próprios biofilmes ou certas espécies dentro deles podem, na realidade, inibir a corrosão. Isso porque essas espécies podem atuar removendo fontes de nutrientes e metabólitos necessários para o funcionamento de outras espécies corrosivas e, no caso do biofilme, ele pode atuar como camada protetora entre a superfície sólida e os eletrólitos corrosivos (ARAÚJO, 2015; LOTO, 2017).

Por outro lado, como já estabelecido, hidrocarbonetos são excelentes fontes de carbono para uma variedade enorme de micro-organismos que são responsáveis pela corrosão influenciada microbiologicamente e, conseqüentemente, estão presentes nos biofilmes. Por isso tubulações de óleo cru, gás e injeção de água, como a representada na figura abaixo (Figura 7), estão sujeitas à intensificação do processo corrosivo com a presença de biofilmes.



Figura 7: Interior de uma tubulação com demonstração de interação entre diferentes grupos microbianos e a superfície metálica. Adaptação de VIGNERON *et al.*, 2016.

3.3.2. Principais micro-organismos promotores da CIM

Os micro-organismos conhecidos por atuarem na corrosão influenciada microbiologicamente são fisiologicamente diversos, o que inclui bactéria, archaea e fungi. Entretanto, a maior parte das pesquisas relacionadas à CIM focam em bactérias por conta de sua onipresença, maior velocidade de reprodução e maior gama de metabolismos e metabólitos gerados. Os grupos bacterianos considerados como principais responsáveis pela CIM na maioria dos estudos, além dos produtores de EPS, são os que atuam da seguinte forma: (i) produzindo H₂S ou outros agentes oxidantes que acidificam o meio e catalisam a penetração de hidrogênio no aço, favorecendo a reação catódica; (ii) produzindo ácidos orgânicos e inorgânicos, estimulando a reação anódica; ou (iii) degradando revestimentos de prevenção à corrosão de superfícies metálicas (VICTORIA *et al.*, 2021).

- **Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS)**

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) são micro-organismos unicelulares que possuem tipicamente tamanhos de 3 a 10 µm. Esse grupo diverso requer meio anaeróbio (livre de oxigênio) e usa o íon sulfato comoceptor final de elétrons, produzindo H₂S, podendo se desenvolver em solos e água fresca e em praticamente qualquer ambiente que contenha traços de água e nutrientes. Neste grupo microbiano

as espécies mais conhecidas são as do gênero *Desulfovibrio* e *Desulfotomaculum*. Outros gêneros também são estudados, mas com menor enfoque (*Desulfosporosinus*, *Syntrophobacterales*, *Desulfosporomusa*, *Desulfobacterales*, *Thermodesulfovibrio*, *Archaeoglobus*, *Thermocladium*, and *Caldivirga*). Essas diferentes espécies podem diferir ligeiramente umas das outras em relação à morfologia (esféricas, ovais, bastonetes etc.) ou à fonte de energia usada em seus metabolismos (MUYZER *et al.*, 2008; LOTO, 2017).

A maioria das BRS é classificada como mesófila com crescimento ótimo entre 25°C e 40°C e, quanto ao pH ótimo de crescimento, geralmente crescem na faixa de 7,2 a 7,8 – embora se conheçam espécies que tolerem ambientes ácidos e alcalinos. Trata-se também de um grupo heterotrófico, ou seja, todo (ou a grande maioria) carbono em suas células vem de substâncias orgânicas metabolizadas de diversas fontes como açúcares, aminoácidos, álcoois (propanol, butanol, glicerol), aldeídos (acetaldeído) e hidrocarbonetos alifáticos (alcanos e alcenos) e aromáticos, alguns reconhecidamente recalcitrantes, como o benzoato, fenol e tolueno. Na ausência das fontes citadas acima, algumas espécies ainda são capazes de, pela ação da enzima hidrogenase, utilizar hidrogênio molecular (H₂) (TELEGDI, 2017; JIA *et al.*, 2019).

Por essas características adaptativas e pelo fato de reduzirem sulfato a sulfeto de hidrogênio, as BRS são motivo de preocupação na indústria de óleo e gás e seus mecanismos de atuação na CIM serão abordados também em tópicos futuros.

- **Bactérias produtoras de exopolissacarídeos (EPS)**

Diferentes espécies de bactérias capazes de sintetizar e excretar EPS foram isoladas em estudos em locais com alta contagem de bactérias e frequentemente se apresentam nas famílias *Pseudomonadaceae*, *Enterobacteriaceae*, *Micrococcaceae* and *Bacillaceae*, além de em algumas espécies de BRS. Elas, em sua maioria, são heterotróficas e, portanto, obtêm sua energia de fontes orgânicas como álcoois, açúcares e ácidos. Por serem produtoras de exopolissacarídeos, quando em quantidades suficientes, podem acabar por causar entupimento de tubulações ou contribuir para o processo de corrosão pela produção de ácidos orgânicos e se tornarem problemáticas (LOTO, 2017).

As bactérias gram-negativas do gênero *Pseudomonas* são descritas na

literatura como colonizadores primários por serem produtoras de EPS em potencial e aeróbias ou facultativas. Por isso, ficam na superfície do biofilme consumindo o oxigênio e criando condições nutricionais favoráveis para a sobrevivência das BRS pela produção de certas substâncias que: influenciam na formação do biofilme, matam competidores microbiológicos, facilitam o balanço redox e estimulam o crescimento, além de consumir oxigênio e ajudar na formação da parte anaeróbica (XU, 2017; HUANG, 2018).

Como já citado anteriormente, a formação de biofilmes e, conseqüentemente, a CIM ocorrem de forma mais acelerada e intensa quando há micro-organismos produtores de EPS envolvidos, já que quanto maior a quantidade de EPS no biofilme, maior a probabilidade de adesão de novas células microbianas, blindando as células mais internas de agentes tóxicos e formando o gradiente de oxigênio, do qual as BRS, que são anaeróbicas, se beneficiam. Sendo assim, a estrutura do biofilme e a presença de micro-organismos claramente responsáveis pela CIM como as BRS dependem diretamente da excreção de EPS e, por isso, as bactérias que os produzem podem ser consideradas como precursoras da CIM (LIDUINO, 2018).

- **Micro-organismos Produtores de Ácido**

Um dos metabólitos mais corrosivos gerado por micro-organismos são os ácidos, sejam eles orgânicos (ácido acético ou butírico), sejam inorgânicos (e.g., ácido sulfúrico, nítrico e carbônico). Os micro-organismos produtores de ácido, como o próprio nome sugere, além de excretarem os ácidos citados anteriormente ainda são capazes de produzirem nutrientes para outras espécies, como ácidos graxos que são usados pelas BRS, por exemplo. Portanto, trata-se de micro-organismos extremamente importantes quando o assunto é CIM, já que auxiliam na criação de condições para o aumento das atividades agressivas das BRS além de causarem redução local de pH, principalmente nos biofilmes, para o range ácido (JIA *et al.*, 2019).

Bactérias produtoras de ácido são, em sua maioria, quimioheterotróficas (usam CO₂ do ar como fonte de carbono). Segundo Gu (2018), na ausência de oxigênio, as bactérias produtoras de ácido (BPA) normalmente são fermentativas, sendo o ácido produto comum na fermentação anaeróbia. Já na presença de oxigênio, bactérias como as do gênero *Acidithiobacillus*, produzem sua energia pela oxidação de

compostos de enxofre, sulfetos e tiosulfetos, que podem ser reduzidos ou parcialmente reduzidos, sendo o sulfato normalmente o produto final da oxidação.

O principal problema de ácidos inorgânicos como o sulfúrico e o nítrico na corrosão, é o fato de resultarem em sais solúveis em água e, portanto, a formação de uma camada que protege da corrosão torna-se improvável. Já os ácidos orgânicos são tipicamente fracos, mas conseguem forçar uma mudança na tendência de ocorrência da corrosão e isso é intensificado quando esses ácidos ficam presos na interface biofilme/metal. A figura abaixo (Figura 8) representa a produção de ácidos orgânicos pelas BPA com os ácidos servindo de nutriente para as BRS (LITTLE, 2007; ASM INTERNATIONAL, 2015).

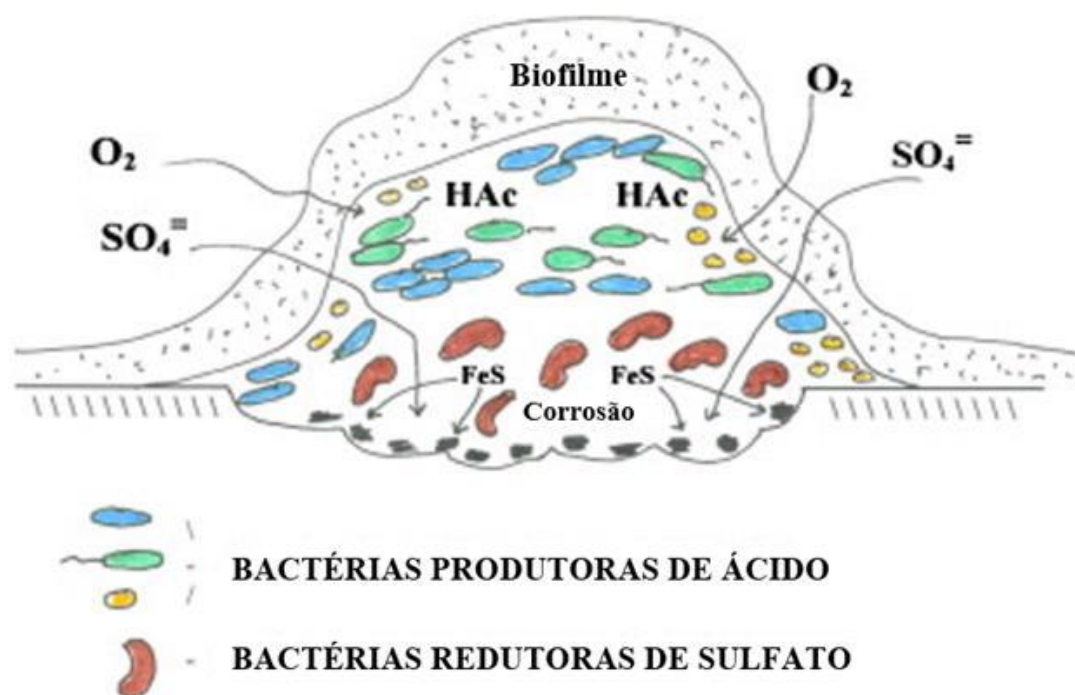


Figura 8: Representação da relação entre as ABP e as BRS no biofilme. Adaptação de Ken, 2005.

Embora o foco esteja sempre nas bactérias por serem predominantes no biofilme, fungos e algas também são reconhecidamente produtores de ácidos orgânicos com ação corrosiva. Para os fungos, as espécies do gênero *Aspergillus* e *Penicillium* são as principais, principalmente pela ação dos ácidos e dióxido de carbono gerados por eles. Já as algas, seres eucariontes unicelulares que possuem clorofila e realizam fotossíntese, além de produzirem ácidos orgânicos, ainda excretam compostos que podem servir de nutriente para outros micro-organismos presentes nos biofilmes, favorecendo seu crescimento e, conseqüentemente,

intensificando a CIM (JIA *et al.*, 2019).

- **Bactérias Precipitantes de Ferro**

Composta por bactérias oxidantes e redutoras de ferro, como o próprio nome sugere, esse grupo é responsável pela precipitação de ferro. Bactérias oxidantes de ferro podem ser descritas como um grupo de bactérias em sua maioria aeróbias e autotróficas que metabolizam íons ferrosos (Fe^{2+} , uma forma solúvel), oxidando-os a íons férricos (Fe^{3+} , um composto insolúvel de ferro, e.g., $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) para a obtenção de energia. Conseqüentemente, precipitados de ferro são extremamente agressivos, já que biofilmes que contêm bactérias oxidantes de ferro possuem efeito direto na química das camadas passivas dos metais por aderir e depositar óxidos de metal nas superfícies, já que esses óxidos tendem a mudar o potencial de corrosão e podem iniciar a corrosão do metal por aeração diferencial (CHAN, 2011; MEIYING *et al.*, 2019).

Os gêneros de oxidantes de ferro que normalmente são citadas por causar CIM, se desenvolvem em temperaturas na faixa de 0 a 40 °C e pH entre 5,5 e 8,2 e possuem morfologias distintas, sendo eles o *Gallionella*, *Sphaerotilus*, *Crenothrix*, *Siderocapsa*, *Clonothrix* e *Leptothrix* (LITTLE, 2007; JAVAHERDASHTI, 2020).

Já as bactérias redutoras de ferro, embora tenham sua importância ofuscada pelas oxidantes de ferro, também possuem papel significativo na CIM. Normalmente sob condições microaeróbicas, elas utilizam o íon férrico, às vezes depositado na superfície do metal e produzido pelas oxidantes de ferro, como acceptor final de elétrons para a sua geração de energia. A dissolução desse material pode resultar em maiores taxas de corrosão e corrosão localizada e vários tipos de micro-organismos, incluindo os do gênero *Pseudomonas* e *Shewanella*, possuem essa habilidade de reduzir óxidos de ferro (CANTERO, 2014; JAVAHERDASHTI, 2020).

- **Bactérias Oxidantes de Enxofre**

Trata-se de micro-organismos de vasta morfologia e fisiologia que podem ser divididos em dois grandes grupos: (1) aeróbios (oxidantes de sulfeto incolor) como as espécies do gênero *Beggiatoa*, e (2) anaeróbios (oxidantes de sulfeto colorido) como as do gênero *Chlorobium*. As espécies de bactérias oxidantes de enxofre vivem, majoritariamente, em ambientes de pH neutro ou ácido (acidófilas), sendo as

segundas majoritariamente pertencentes ao gênero *Acidithiobacillus*, que se apresentam como bastonetes Gram negativos e são de maioria aeróbia e, geralmente, quimio-autotróficas, ou seja, usam CO₂ como sua única fonte de carbono e obtêm energia a partir da oxidação de sulfeto, sulfito, tiosulfato e outros (LOTO, 2017).

Os gêneros mais investigados de bactérias oxidantes de enxofre segundo Pokorna (2015) (*Acidithiobacillus*, *Sulfolobus*, *Thermothrix*, *Beggiatoa* e *Thiothrix*) são, em sua maioria, quimiolitotróficos, ou seja, obtêm energia a partir da oxidação de compostos inorgânicos como o H₂S. Entretanto, há também algumas espécies dentro dos gêneros citados que são quimiolitotróficos facultativos, quimiolitoheterotróficos ou até mesmo quimioorganoheterotróficos.

Portanto, são reconhecidas por possuírem papel importante no ciclo do enxofre e na obtenção e produção de nutrientes. Como é possível observar na Figura 9, à esquerda, o H₂S entra a partir de fontes vivas (acima) e não-vivas (abaixo). Ele é então oxidado por diversos micro-organismos oxidantes de enxofre a enxofre elementar (direita), que também entra via fontes inorgânicas. O enxofre é então oxidado por micro-organismos a H₂SO₄, que também poderá ser reduzido a H₂S (esquerda) pelas BRS.

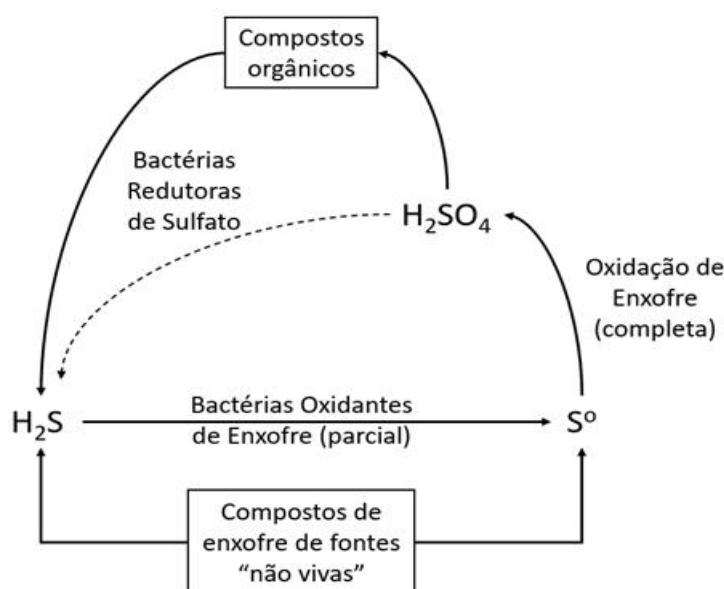


Figura 9: função das bactérias oxidantes de enxofre no ciclo biogeoquímico do enxofre. Adaptação de Frobisher, 1965.

3.3.3. Mecanismos da CIM

A intensificação da corrosão pela participação ativa de micro-organismos ocorre a partir de alguns mecanismos, simultaneamente ou de forma isolada e consecutiva. Alguns desses mecanismos serão explicados de forma mais detalhada a seguir:

- **Produção de metabólitos corrosivos**

Mediada pela produção e excreção de metabólitos corrosivos por micro-organismos. Por exemplo, micro-organismos produtores de ácido podem produzir ácidos orgânicos que geram um microambiente ácido. A redução protônica não necessita de biocatálise, diferentemente da redução de sulfato já vista. Sendo assim, os prótons formados pela dissociação do ácido fraco e o ácido livre não-dissociado agem ambos como aceptores de elétrons da oxidação de ferro e causam corrosão, sendo que o ácido orgânico fraco não-dissociado age como um reservatório de prótons e causa danos de forma significativa, semelhante às BRS. Além disso, devido à ação de tamponamento, soluções de ácidos orgânicos fracos, como o acético, a pH 2, são mais corrosivas que soluções de ácidos fortes como o sulfúrico no mesmo pH. Ademais, os ácidos podem também destruir o filme protetor de uma determinada superfície metálica passivada, como, por exemplo, aços inoxidáveis, intensificando a corrosão (VICTORIA *et al.*, 2021).

- **Consumo de Inibidores de Corrosão e Revestimentos Protetores**

Diversos tipos de inibidores e revestimentos são utilizados atualmente visando à proteção das tubulações de aço da ação da CIM. Entretanto, considerando a complexa diversidade de micro-organismos existentes, há aqueles que são capazes de metabolizar e degradar essas substâncias.

Algumas bactérias como a *Butyrobacterium rettgeri* oxidam e degradam a celulose usada no revestimento de tubulações, produzindo ácidos e CO₂, o que resulta na deterioração do revestimento, além da corrosão pelos ácidos formados. Além disso, em alguns casos, pode haver formação de gases pelo metabolismo microbiano, que podem se difundir e gerar pressão em regiões onde há descontinuidade de revestimento, ocasionando a formação de bolhas, que podem levar a ruptura da proteção ao aumentarem de tamanho (GENTIL, 2022).

Já outros micro-organismos são capazes de metabolizar algumas substâncias

aplicadas como inibidores de corrosão, acelerando indiretamente a corrosão. Algumas espécies de bactérias e fungos conseguem utilizar o nitrato de amônio, famoso inibidor de corrosão, como fonte de hidrogênio ou aceptor de elétrons, por exemplo (SOUSA, 2009).

- **Células de aeração diferencial**

Como descrito anteriormente, algumas bactérias presentes no ambiente são capazes de formar biofilmes que ficam aderidos às superfícies metálicas de forma desigual. O biofilme por si só já dificulta a difusão de oxigênio na superfície e, de forma adicional, bactérias aeróbicas também retiram oxigênio das áreas sob o biofilme através da respiração, o que resulta na criação de um ambiente de baixa concentração de oxigênio abaixo do biofilme (zona de anaerobiose). Conseqüentemente, essas áreas se tornam locais anódicos (em relação aos locais com mais oxigênio). Já nas superfícies adjacentes com biofilmes menos densos ou sem biofilme, o oxigênio é livre e abundante e, por isso, acabam servindo como espaços catódicos para a redução de oxigênio com o consumo de elétrons. Com a junção dessas duas áreas, temos a criação de células de aeração diferencial e isso leva a corrosão localizada por oxigênio (JIA *et al.*, 2019). A Figura 10 representa o processo de corrosão por aeração diferencial.

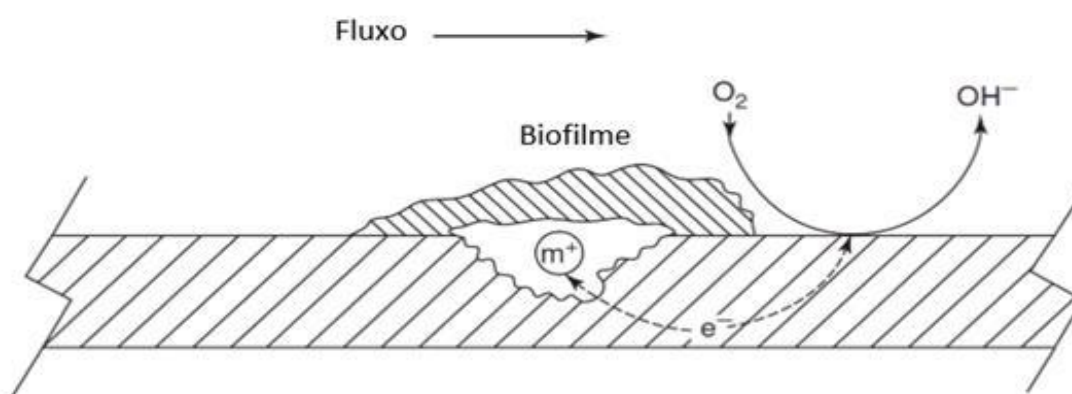


Figura 10: Formação local de anodo e catodo descrita no processo de aeração diferencial. Adaptação de Awan, Iqra (2018).

3.4. Monitoramento da CIM (pite e quantificação)

Os métodos de monitoramento e detecção de CIM são ferramentas extremamente importantes visto que diagnosticar esse processo requer análises que podem demandar tempo para serem completas. Eles estão focados principalmente na aplicação e implementação de métodos biotecnológicos devido às bactérias relacionadas a CIM, destacando-se a avaliação das populações planctônicas em amostras de água, das populações sésseis aderidas a corpos de provas e do estudo morfológico da corrosão de corpos de prova utilizados em grande parte dos experimentos envolvendo CIM (TELEGDI, 2017).

Método de quantificação do Número Mais Provável (NMP): na indústria de óleo e gás, o número mais provável (NMP) historicamente tem sido o método de preferência mais utilizado para obter uma estimativa quantitativa de micro-organismos em amostras de fluido e sedimento (JIA *et al.*, 2019). Ele é feito a partir da diluição em série de uma amostra ambiental e inoculação de cada diluição, em triplicata ou quintuplicata, em meios de cultura apropriados. Teoricamente, a presença de pelo menos uma célula microbiana em qualquer diluição resultaria em uma mudança visível de coloração ou turbidez do meio, indicando positivo para crescimento microbiano. Essa metodologia se baseia nas premissas de que os micro-organismos presentes na amostra estão distribuídos uniformemente e que as condições de crescimento em laboratório são adequadas para seu desenvolvimento (CHANDRAPATI, 2014).

Análise de perda de massa: técnica frequentemente utilizada no estudo da corrosão microbiológica ou não. Nela, a determinação da perda de massa, obtida pela diferença entre a massa inicial e a final de um corpo de prova, permite o cálculo da taxa de corrosão e, conseqüentemente, a avaliação da intensidade do processo corrosivo em determinado meio (VICTORIA *et al.*, 2021). Embora seja rotineiramente empregada para estudo da CIM, a perda de massa pode não refletir a real velocidade do processo corrosivo, como explicado no próximo item.

Análise de corrosão localizada (pite): A corrosão por pites é bastante comum na área de petróleo e pode ser induzida pela formação de depósitos - abióticos e bióticos - sobre a superfície metálica, originando uma célula de aeração diferencial, onde a área sob o depósito (menos oxigenada) atua como região anódica e a descoberta como catódica. Além disso, ela se caracteriza pela presença de cavidades, em geral, de pequeno diâmetro, mas de profundidade considerável, o que torna sua

detecção difícil e pode gerar grandes problemas, já que quando detectada, geralmente já está num estado avançado e a estrutura já comprometida. A corrosão com morfologia de pites normalmente gera pouca perda de massa. Em alguns casos essa perda é tão pequena, que reflete uma baixa taxa de corrosão, o que pode não reproduzir a real severidade da corrosão em campo. Por isso a sua análise é de extrema importância em estudos de CIM (LIDUINO, 2018).

3.5. Mitigação da CIM

Os tópicos anteriores focaram nos danos causados às estruturas, principalmente metálicas, por atividade de diferentes micro-organismos. Esse tópico irá focar nas várias medidas de controle da CIM empregadas pelas indústrias. Em geral os tratamentos são divididos em quatro grandes grupos: mecânico, elétrico, microbiológico e químico, como ilustrado na figura 11.

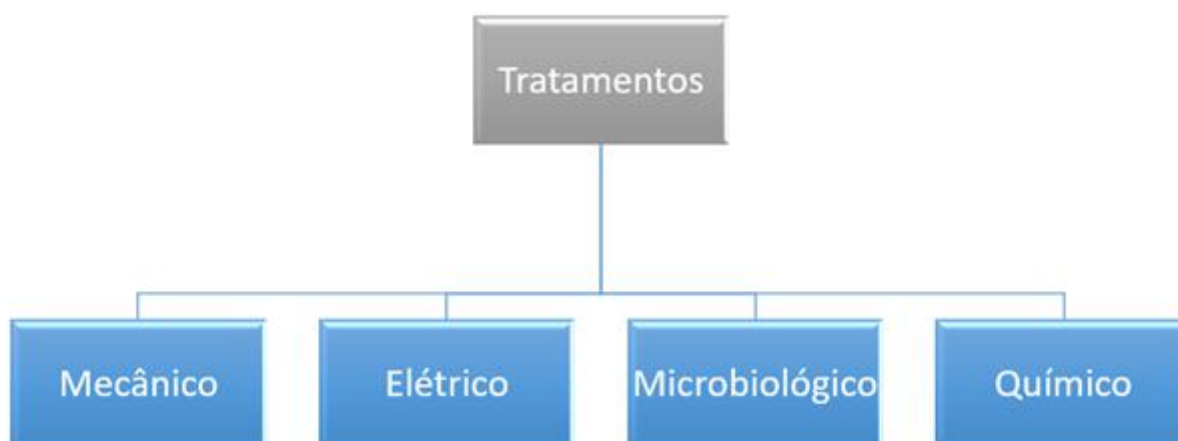


Figura 11. Esquema de tratamentos utilizados para o tratamento da CIM.

Tratamento mecânico (físico): também chamado de tratamento físico, essa categoria engloba os métodos que ajudam a controlar a CIM pela criação de uma barreira física entre o material suscetível à corrosão e os micro-organismos promotores (ex.: aplicação de revestimentos). Também se trata daqueles métodos que perturbam/removem biofilmes da superfície metálica de forma mecânica, controlando a CIM (ex.: limpeza por pigging) (JAVAHERDASHTI, 2020; VICTORIA *et al.*, 2021).

Tratamento elétrico/eletroquímico (proteção catódica): Consiste no controle da corrosão baseada nas reações anódicas inversas ao fornecer elétrons advindos de outras fontes, seja por um anodo de sacrifício ou retificador, aos micro-

organismos. Javaherdashti (2020) teorizou que poderia haver um mecanismo em que a proteção catódica pode afetar a comunidade microbiana e, conseqüentemente, a CIM, de modo que a bactéria carregada negativamente seria repelida pela superfície metálica também negativamente carregada devido à proteção catódica (eletrostática). A Figura 12 representa um esquema do processo.

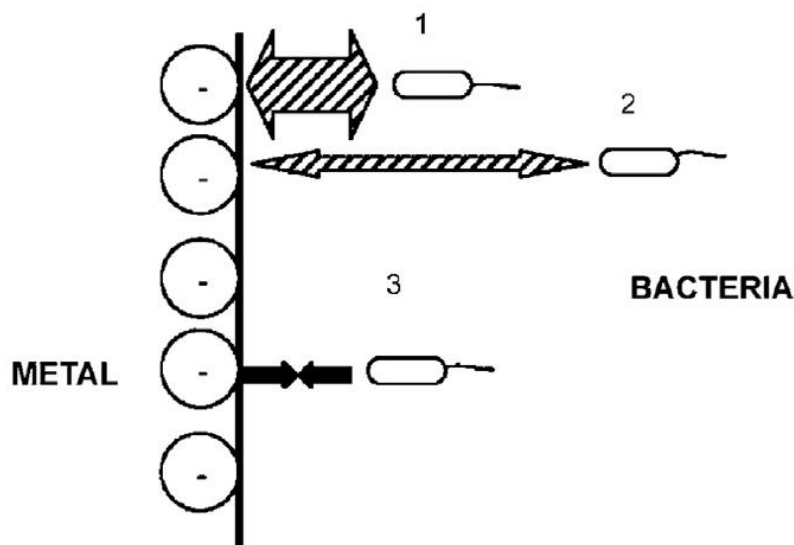


Figura 12: possíveis interações eletrostáticas entre bactérias relacionadas à intensificação do processo corrosivo e uma superfície metálica negativamente induzida por proteção catódica. Adaptada de Javaherdashti R. (2017).

Tratamento microbiológico: Contrário a outros métodos de tratamento mencionados aqui, no tratamento biológico são os fatores biológicos, como, mas não limitados a bactérias que podem ser feitas para lidar com MIC. Há dois métodos microbiológicos para mitigar a CIM: (i) exclusão biocompetitiva: onde se adiciona nitrato e bactérias redutoras de nitrato (BRN) de modo que esse grupo supere em número as BRS e (ii) bioaugmentação: que se trata da adição de BRN cultivadas ex situ e nitrato em um sistema que pode não ter BRN naturalmente (JAVAHERDASHTI, 2017).

Tratamento químico: Trata-se de químicos que são usados com o objetivo de controlar a corrosão, dentre eles estão os inibidores de corrosão, captadores de oxigênio e os biocidas. De forma a deixar claro, embora sejam tratados e classificados no mesmo nicho, para o presente trabalho, inibidores de corrosão são os químicos que controlam a corrosão eletroquímica e biocidas são químicos que, ao matarem

micro-organismos, ajudam na remoção do biofilme, que poderia aumentar a intensidade da corrosão eletroquímica. O biocida será foco deste trabalho por se tratar de um método de prevenção largamente empregado na indústria de óleo e gás e será mais bem explicado a seguir (JAVAHERDASHTI, 2020).

3.5.1. Biocida

O biocida é um produto formulado para limitar ou eliminar o crescimento de micro-organismos. Eles podem ser aplicados em batelada, injeções contínuas ou uma combinação dos dois e são selecionados de acordo com alguns parâmetros como compatibilidade com o material do equipamento, solubilidade, frequência e nível de dose, compatibilidade química, toxicidade, custo, entre outros. Além disso, podem ser formulados por uma única substância ou por mistura de substâncias, que podem ser quimicamente sintetizadas obtidas pelo processamento de plantas ou materiais vegetais, os chamados biocidas verdes (ARAÚJO, 2015; VICTORIA *et al.*, 2021).

Existem diferentes tipos de biocidas e mecanismos de ação sobre os micro-organismos. Em geral, eles atacam os componentes celulares funcionais, iniciando sua ligação com a superfície celular, sendo que o local alvo do biocida pode ser outras estruturas microbianas, como a membrana citoplasmática e citoplasma, e isso depende das propriedades químicas e físico-químicas que cada biocida apresenta e dos micro-organismos em questão (ARAÚJO, 2015). De acordo com Wernersson (2012), a eficácia de um biocida é definida como o poder de produzir um efeito nocivo sobre a atividade de um micro-organismo.

Entretanto, existem alguns problemas e precauções relacionados ao uso de biocidas. O primeiro é o fato de já ser bem estabelecido através de estudos que é mais difícil matar bactérias em biofilmes com biocidas que essas mesmas bactérias em sua forma planctônica devido à dificuldade que o biocida encontra em penetrar biofilmes por conta da barreira física proporcionada pelos EPS. Além disso, muitas vezes, mesmo havendo a morte e remoção de algumas células da superfície do biofilme, pode haver a regeneração ou recuperação do biofilme por três motivos: (i) células viáveis remanescentes; (ii) o biofilme residual confere rugosidade superficial que melhora o transporte e adsorção de outros micro-organismos, facilitando a formação de um novo biofilme; e, (iii) a desintegração de EPS e células do biofilme pode fornecer nutrientes ao meio e impulsionar a atividade de outros micro-organismos (LITTLE

2007; ARAÚJO, 2015). O segundo destaque é que já foi evidenciado em diversos trabalhos que alguns micro-organismos acabam apresentando resistência e sobrevivendo a determinados biocidas e concentrações, entretanto, isso poderia ser corrigido mudando o regime/concentração de dosagem do biocida ou a própria substância biocida (LITTLE, 2007; JAVAHERDASHTI, 2020).

Sendo assim, é extremamente importante saber os mecanismos de ação pelos quais os biocidas se associam aos micro-organismos e os principais micro-organismos na questão da CIM (já discutidos). No próximo tópico será discutido o biocida utilizado no estudo e suas ações nos micro-organismos, o THPS.

3.5.1.1. Sulfato de Tetrakis Hidroximetil Fosfônio (THPS)

O Sulfato de Tetrakis Hidroximetil Fosfônio (THPS) é um biocida que apresenta estrutura molecular similar ao sal quaternário de amônio, ou seja, uma cadeia curta que contém o grupamento fosfônio no lugar do amônio (Figura 13). É um biocida considerado “amigo do ambiente” por sua baixa toxicidade em ambiente aquático quando comparado a outros biocidas comerciais. Esta característica se dá pela sua alta biodegradabilidade, já que, quando no meio ambiente, é oxidado à óxido trihidroximetil fosfônio (THPO), como ilustrado na Figura 13 (b). O THPS é largamente utilizado na indústria de óleo e gás e, de acordo com Hussein and Mohammed (2017), além de ser aplicado como agente antimicrobiano, também é reconhecido por dissolver sulfeto de ferro (FeS) formado em poços de petróleo, sendo compatível com outros reagentes usados no tratamento da água produzida em reservatório.

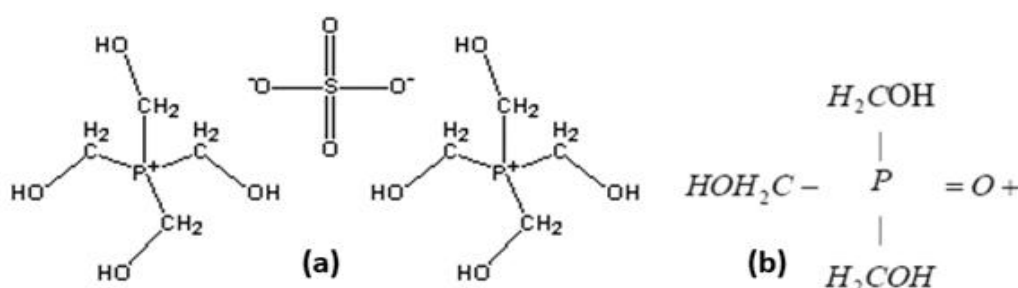


Figura 13: (a) estrutura do THPS (b) degradação do THPS a THPO.

O THPS é caracterizado pelo seu baixo ponto de solidificação, boa estabilidade, além de ser facilmente dissolvido em água e, com isso, ser preservado por um longo tempo. Sua eficácia como biocida se baseia principalmente no fato de agir contra as bactérias redutoras de sulfato por conta de sua capacidade de provocar

danos à sua membrana celular, além da capacidade de inibição da *lactatodesidrogenase*, enzima utilizada pela BRS e essencial ao metabolismo de lactato, que é uma importante fonte de carbono, reduzindo, assim, a metabolização do sulfeto de hidrogênio. Sendo assim, tornando-o ainda mais específico para esse grupo microbiano (ARAÚJO, 2015; SILVA *et al.*, 2021). Algumas de suas características podem ser observadas na tabela abaixo:

Tabela 2. FISPQ do biocida THPS

Parâmetro	Especificação do THPS
Conteúdo ativo	≥ 75,0 %
Ponto de solidificação	- 35 °C
Ponto de ebulição	111 °C
Densidade relativa (a 20 °C)	1,37 – 1,41 g/cm ³
pH	2,5 – 5,0
Aspecto	Líquido incolor a amarelado

Fonte: Ficha disponibilizada pelo fabricante

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Fluido Corrosivo

Neste trabalho, água produzida sintética (APS) foi empregada como fluido corrosivo. A escolha deste tipo de fluido teve como premissas: (i) a dificuldade de coleta de fluido diretamente de reservatórios de petróleo, (ii) garantir a composição química e perfil microbiológico durante o período de armazenamento e, conseqüentemente, (iii) avaliar a reprodutibilidade dos experimentos.

A composição da APS utilizada no laboratório teve como base a formulação de Santos (2018), que mimetiza a água produzida de reservatório *offshore* brasileiro. Para tanto, água do mar recém coletada, com no máximo 24h de estocagem, foi suplementada com diferentes compostos orgânicos e inorgânicos, como apresentado nas Tabelas 3 e 4. Ademais, 60 g/L de NaCl foram adicionados à água do mar com a intenção de obter um fluido sintético com 9% de salinidade, considerando que a água do mar da costa do Brasil apresenta salinidade na faixa de 3 a 3,5%. O aumento da salinidade é justificado pela tendência no futuro de efetuar sucessivas reinjeções da água produzida nos reservatórios, o que culminará em substancial aumento da concentração de sais no fluido, particularmente NaCl.

Tabela 3: Composição da água produzida sintética

Componentes	Concentração (g/L de água do mar)
Ácido acético	2,300
Ácido propiônico	0,600
Ácido butírico	0,057
Ácido ascórbico	1,000
Cloreto de Amônio	1,000
Fosfato de Potássio dibásico	0,500
Extrato de levedura	1,000
Elementos traços *	1,0 (mL/L)

Fonte: Santos, 2018.

*Elementos traços na tabela 4

Tabela 4: composição química da solução de elementos traços empregada na formulação da água produzida (EDEN; LAYCOCK; FIELDER, 1993)

Componentes	Concentração (mg/L de água destilada)
Ácido bórico	60
Cloreto de manganês	100
Cloreto de cobalto	120
Cloreto de zinco	70
Cloreto de níquel	20
Cloreto cúprico	15
Molibdato de sódio	25
Selenito de sódio	3

A água do mar empregada no preparo da APS foi coletada na praia de Itacoatiara, a uma distância aproximada de 100m da faixa de areia, localizada na região oceânica de Niterói e nas coordenadas geográficas -22° 97' S e -43° 03' W. A visualização espacial do local de coleta é apresentada na Figura 14. A escolha deste local se deu por se tratar de água de mar aberto e sem histórico de contaminação de acordo com o site do INEA, que realiza a análise de balneabilidade da água de três em três dias (INEA, 2021).

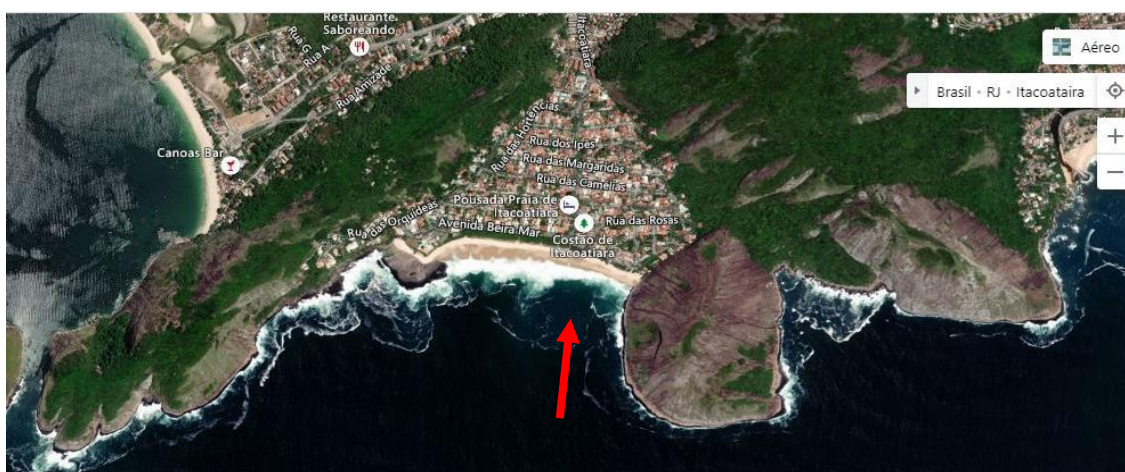


Figura 14: Imagem de satélite do local da coleta da água do mar. A seta vermelha indica a localização exata da coleta (Fonte: Google Earth)

A APS teve o pH ajustado em $6,8 \pm 0,1$ com o auxílio de NaOH 10 mol/L. A APS foi preparada e distribuída em frascos de vidro âmbar de 1L de capacidade, onde

cada um foi preenchido com 900 mL de APS. Em seguida foram fechados com tampa de rosca e esterilizados por autoclavagem a 1 atm (121°C), por 15 minutos. Após a esterilização, os frascos foram expostos à luz ultravioleta em câmara de fluxo laminar por 30 minutos para abertura dos frascos e colocação dos batoques, que garantem a vedação e condição de esterilização da APS.

4.2. Corpos de prova

Para confecção dos corpos de prova (CP) foi utilizado aço carbono API 5L de grau X65. A escolha desta liga metálica levou em consideração o seu amplo uso pela indústria petrolífera para construção de dutos de transporte de gás, petróleo e seus derivados devido às suas propriedades específicas já discutidas. Na Tabela 5 tem-se a composição química do aço usado obtida através da análise de espectrometria óptica.

Tabela 5: Caracterização química do aço carbono API 5L de grau X65 utilizado

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Ti	V	Nb
0,077	0,30	1,60	0,0048	0,0017	0,0602	0,144	0,128	0,030	0,034	0,003	0,0323	0,0151

Vale ressaltar que a composição química do aço está em conformidade com a norma do Instituto Americano de Petróleo (API), permitindo classificá-lo como grau X65. A presença de quantidades mínimas dos microconstituintes nióbio, vanádio e cromo conferem propriedades metalúrgicas especiais ao aço.

O processo corrosivo foi avaliado empregando corpos de prova (Figura 15), que possuem formatos retangulares com dimensões de 30 x 20 x 5mm (AxLxP) cada, portanto, de aproximadamente 17 cm² de área total. A medição das dimensões de cada corpo de prova foi realizada com um paquímetro analógico de precisão de 2 casas decimais para melhor acurácia.



Figura 15: Corpos de prova após tratamento e já amarrados com fio de náilon.

De acordo com a norma ASTM G31 para ensaios de corrosão em imersão, existe uma razão mínima entre o volume do meio corrosivo e a área do material (V/A) exposto a este meio, sendo ela de 20 mL/cm² e 40 mL/cm². Esta razão é utilizada para garantir que o volume da solução de teste seja grande o suficiente para evitar qualquer mudança apreciável em sua corrosão durante o teste, seja por exaustão de componentes corrosivos ou por acúmulo de produtos de corrosão que podem afetar mais corrosão. Sendo assim, as dimensões dos CPs utilizados foram escolhidas para estarem adequadas aos volumes usados no trabalho.

Para serem utilizados nos experimentos, todos os corpos de prova foram tratados por jateamento abrasivo com óxido de alumínio, visando a limpeza das superfícies. Além disso, para a melhor visualização da corrosão pela formação de pites por microscopia óptica em 3 dimensões (3D) nos corpos de prova de números 1, 4, 7 e 10 (Figura 15), foi necessário o lixamento e polimento dos mesmos, sendo usadas lixas de granulações de 100 a 800.

4.3. Aclimação dos consórcios microbianos

Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS), Bactérias Heterotróficas Anaeróbias Cultiváveis (BHAn), Bactérias Heterotróficas Aeróbias Cultiváveis (BHA) e Bactérias Precipitantes de Ferro (BPF) – que como anteriormente descrito, são frequentemente envolvidas, diretamente ou indiretamente, no processo corrosivo. Para tal, uma única amostra de água marinha foi coletada na baía de Guanabara e inoculada em meios de cultura específicos para a obtenção de cada população bacteriana, como especificado no Quadro 2. As composições químicas dos meios de cultura empregados neste estudo são descritos no item 4.7.

Quadro 2: Cultivo e identificação visual do crescimento das diferentes populações bacterianas.

Populações Bacterianas / Sigla	Meio utilizado	Tempo e Temperatura de Incubação	Crescimento
Bactérias heterotróficas aeróbias /BHA	Caldo Nutriente (Tabela 14)	48h a 35 ± 1 °C	Turvação
Bactérias heterotróficas anaeróbias /BHAn	Tioglicolato de sódio (Tabela 11)	48h a 35 ± 1 °C	Turvação
Bactérias precipitantes de ferro/ BPF	Citrato Férrico Amoniacal (Tabela 10)	14 dias a 35 ± 1 °C	O meio passa de amarelo-esverdeado para coloração marrom-avermelhado (característica da formação de óxidos de ferro III)
Bactérias redutoras de sulfato /BRS	Postgate C - aclimação (Tabela 13) Postgate E Modificado - quantificação (Tabela 12)	28 dias a 35 ± 1 °C	Enegrecimento do meio (característica da formação de sulfeto de ferro)

Para a coleta da amostra foram utilizados dois frascos estéreis de 100 mL, que foram imediatamente acondicionados sob refrigeração e com monitoramento de temperatura constante, que registrou temperatura inferior a 5°C durante o período de transporte. No laboratório, situado a aproximadamente 5 km de distância do ponto de coleta, os frascos foram preservados em geladeira (4 ± 1 °C), sendo analisados microbiologicamente no prazo máximo de 24h, conforme estabelecido pela NBR 9898, ABNT (1987).

A detecção da presença de cada uma das quatro populações bacterianas analisadas na água do mar, por determinação primeiramente qualitativa, foi feita pela observação visual do aspecto dos cultivos, conforme consta do Quadro 2. Seguiram-se cultivos subsequentes ao longo de 6 meses para obtenção das quatro populações bacterianas adaptadas a crescentes concentrações salinas para simular o meio gerado pela água produzida de reinjeção e, conseqüentemente, a APS feita no presente trabalho. O tempo de aclimação em cada etapa dependeu diretamente do tempo que cada grupo levou para crescer em seus respectivos meios. Sendo assim, quando foi identificado visualmente (Quadro 2) o crescimento na concentração atual,

o grupos foi inoculado em novo meio com maior concentração. A Figura 16 ilustra o programa de aclimação realizado, partindo-se da concentração de 3% (m/v) de NaCl, e os aumentos progressivos da concentração deste sal.

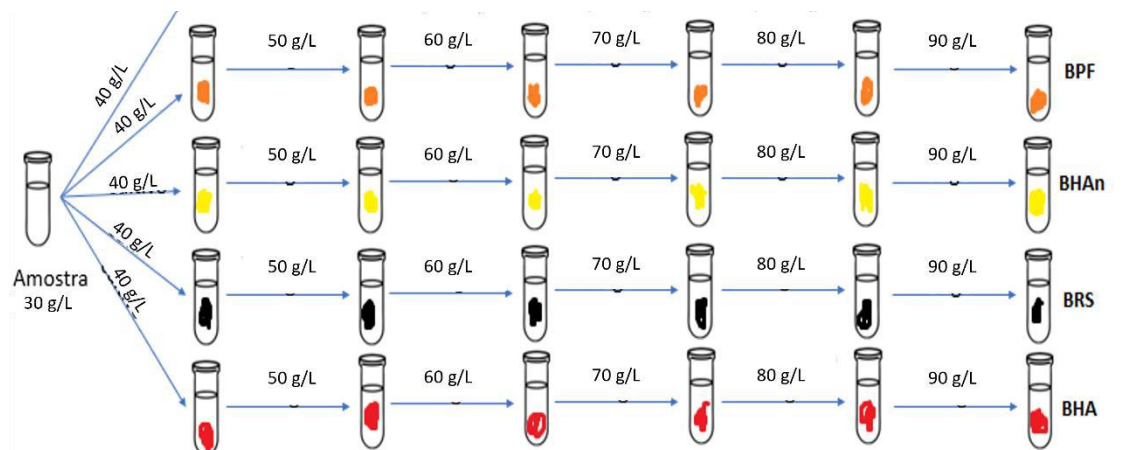


Figura 16: Esquema simplificado da aclimação dos inóculos microbianos utilizados no ensaio de CIM.

4.4. Biocida (THPS)

Um biocida comercial à base de sulfato de tetrakis hidroximetil fosfônio (THPS), 75% (v/v) foi utilizado neste estudo. O produto se apresenta como um líquido incolor, sendo as propriedades constantes no rótulo: densidade (20°C) de 1,39 g/mL e pH de 4,2.

4.5. Sistema Experimental

O presente trabalho foi dividido em duas etapas e diferentes sistemas de reatores de bancada foram utilizados de modo avaliar a ação do biocida THPS em biofilmes maduros e comparar a biocorrosão nos corpos de prova de aço API 5L X65 com diferentes parâmetros de tempo e dosagem do THPS: (1) ensaios com ação do biocida THPS na mitigação de biofilme maduro com 7 dias de formação; e (2) ensaios de avaliação de dosagens do biocida THPS na mitigação da corrosão influenciada microbiologicamente (CIM).

4.5.1. Etapa 1 – Avaliação da ação do biocida THPS sobre biofilme maduro

Foram utilizados corpos de prova previamente imersos em sistemas de 1 L de capacidade preenchidos com 600 mL da APS e inoculados com diferentes consórcios microbianos (Figura 17).



Figura 17: Esquema da etapa 1 contendo corpos de prova, 600 mL de APS e consórcios microbianos de BHA, BRS e BPF.

Os consórcios microbianos utilizados nesta etapa foram: Bactérias Heterotróficas Aeróbias (BHA), Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) e Bactérias Precipitantes de Ferro (BPF). Após 7 dias de imersão dos CPs, comparativamente, duas dosagens do biocida (100 e 200 ppm) foram injetadas nos sistemas e análises microbiológicas de bactérias sésseis foram realizadas após 60 e 120 minutos de ação do THPS. Essas concentrações foram escolhidas pois em geral, na indústria de óleo e gás brasileira, a dosagem de 200 ppm é utilizada e objetivamos testar se em dosagens mais baixas a redução de micro-organismos seria eficiente. Para cada dosagem do THPS utilizada foram feitos experimentos em triplicata. Os corpos de prova foram fixados com linha de náilon à tampa de acrílico de cada reator. Com o sistema montado, 25 mL dos consórcios microbianos aclimatados de BHA, BPF e BRS foram inoculados em cada meio e os sistemas completamente fechados com tampas de acrílico. Pequenas aberturas na tampa foram preenchidas com algodão hidrofóbico, a fim de permitir a entrada de ar no sistema e, ao mesmo tempo, evitar a contaminação externa durante o período total do ensaio. Em seguida, os reatores foram dispostos sobre uma mesa agitadora de bancada tipo *shaker* setada a 35 °C e sob leve agitação constante de 58 rpm. A Tabela 6 abaixo apresenta o tipo de amostra, tempos de coleta e análises realizadas na etapa 1.

Tabela 6: Cronograma das análises realizadas no curso do experimento 1

	Tempo de Coleta	Tipo de amostra	Análise realizada
Antes da adição do THPS	7 dias	Fluido	Quantificação microbiológica
	7 dias	Corpo de Prova	Quantificação microbiológica
Após a adição do THPS	60 min	Corpo de Prova	Quantificação microbiológica
	120 min	Corpo de Prova	Quantificação microbiológica

4.5.2. Etapa 2 – Avaliação do THPS na mitigação da biocorrosão

Cinco microcosmos de 1 L de capacidade cada foram preenchidos com 700 mL do fluido corrosivo esterilizado por autoclavação à temperatura de 121 °C (1 atm) por 20 minutos. Em cada, 6 corpos de prova foram fixados com linha de náilon (3 utilizados para quantificação microbiana e 3 para medição de perda de massa, sendo um deles destinados à medição de pites também) e 1 corpo de prova foi fixado com fio de cobre à tampa de acrílico de cada reator. Com os sistemas montados, 4 deles receberam 25 mL de cada consórcio microbiano selecionado, sendo eles de bactérias heterotróficas anaeróbias (BHAn) e bactérias redutoras de sulfato (BRS). A escolha destes dois únicos grupos é justificada pela intenção de simular uma condição experimental de baixa concentração de oxigênio dissolvido (como em oleodutos e reservatórios de petróleo), onde micro-organismos anaeróbios prevalecem. Além disso, os sistemas foram completamente vedados com tampas de acrílico e algodão hidrofóbico a fim de permitir a entrada de ar no sistema e, ao mesmo tempo, evitar a contaminação externa durante o período total do ensaio. Em seguida, todos os reatores foram dispostos em incubadoras setada a 35 °C e sob leve agitação constante de 58 rpm (Figura 18).

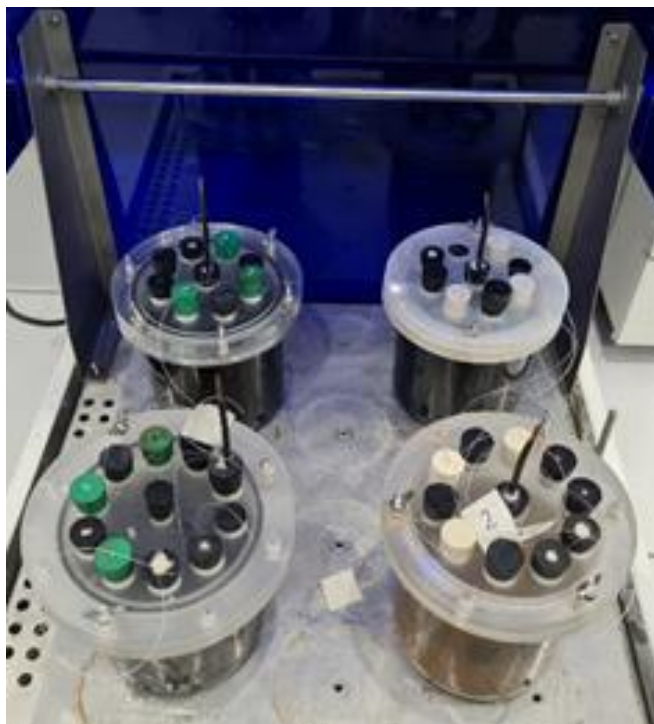


Figura 18: Sistemas dispostos na incubadora após 2 dias da adição dos consórcios e pré adição do THPS.

Para fins comparativos, também foi realizado um ensaio com corpos de prova no fluido corrosivo em reator de vidro com mesma configuração, porém, sem a inoculação dos consórcios microbianos, portanto, sem atividade microbiana (ensaio abiótico). Para garantir a ausência de micro-organismos ativos pela autoclavação, alíquotas da água foram inoculadas em meios de cultura específicos para dois grupos bacterianos (BHAn e BRS). Além disso, todos os sistemas também foram desinfetados por imersão em solução de metabissulfito de sódio e água destilada estéril, e posteriormente expostos à luz ultravioleta por 30 minutos em capela de fluxo laminar.

Todo o material utilizado para montagem dos sistemas foi esterilizado por 30 minutos sob luz UV na câmara de fluxo laminar conforme Figura 19 e a montagem dos sistemas também foi feita na câmara estéril, de modo a evitar qualquer tipo de contaminação externa, garantindo a confiabilidade dos resultados.



Figura 19: componentes utilizados no sistema em câmara de fluxo laminar antes de serem montados.

Os sistemas experimentais foram mantidos na incubadora por 2 dias antes da adição do THPS (para que pudesse haver reprodução microbiana e uma adesão bacteriana inicial aos corpos de prova). Em seguida, três microcosmos com atividade microbiológica receberam uma dosagem específica do biocida THPS, sendo elas 50, 100 e 200 ppm. O quarto microcosmo com atividade microbiológica e sem adição do THPS (0 ppm) atuou como controle biótico do experimento. Periodicamente, análises microbiológicas, físico-químicas e químicas foram realizadas pelos 14 dias seguintes em todas as condições testadas. Além disso, a corrosão dos corpos de prova foi mensurada por monitoramento eletroquímico, pela análise de pites e por sua perda de massa. A Tabela 7 apresenta o tipo de amostra, tempos de coleta e análises realizadas.

Tabela 7: Cronograma das análises realizadas no curso do experimento 1

	Tempo de Coleta	Tipo de amostra	Análise realizada
Antes da adição do THPS	0h	Fluido	Quantificação microbiológica, potencial redox e pH
Após a adição do THPS	1h	Fluido	Quantificação microbiológica e potencial redox
	2h	Fluido	Potencial redox
	3h	Fluido	Potencial redox
	4h	Fluido	Potencial redox e pH
	48h	Fluido	Quantificação microbiológica, potencial redox e pH
		Corpo de prova	Quantificação microbiológica
	168h	Fluido	Quantificação microbiológica, potencial redox e pH
		Corpo de prova	Quantificação microbiológica
	336h	Fluido	Quantificação microbiológica, potencial redox e pH
		Corpo de prova	Quantificação microbiológica, avaliação de pites e taxa de corrosão

4.6. Metodologias analíticas

4.6.1. Quantificação Microbiológica (NMP)

As determinações quantitativas dos diferentes grupos de bactérias foram realizadas através da técnica convencional de Microbiologia pelo método do Número

Mais Provável (NMP), conforme descrito por Harrison (1982). As análises microbiológicas foram realizadas para microrganismos planctônicos e sésseis.

Na fase planctônica, alíquotas de 1 mL do fluido do reator foram assepticamente retiradas e diluídas (10^{-1} a 10^{-13}) tanto em solução salina (NaCl 90 g/L) quanto solução redutora (Tabela 8), para enumeração das populações aeróbias (bactérias heterotróficas aeróbias cultiváveis e bactérias precipitantes de ferro) e das bactérias anaeróbias (bactérias heterotróficas anaeróbias cultiváveis e bactérias redutoras de sulfato), respectivamente.

Já para quantificação das populações sésseis, os corpos de prova foram assepticamente retirados do sistema, os biofilmes ali aderidos raspados com o auxílio de uma espátula estéril em solução redutora a fim de se obter uma suspensão celular. A partir dessa suspensão foram realizadas diluições (10^{-1} a 10^{-14}).

Para ambas as populações, planctônicas e sésseis, alíquotas de 1 mL de cada diluição foram semeadas em 9 mL de meio de cultura, de acordo com o grupo bacteriano (Quadro 2). Todos os meios foram adicionados de 90 g/L de NaCl para manter as condições de salinidade dos micro-organismos presentes na APS.

4.6.2. Medição do potencial em circuito aberto

Na etapa 2 do presente trabalho também foi feita a medição do potencial em circuito aberto como pode ser ilustrado nas figuras abaixo (Figura 20 (a) e (b)):

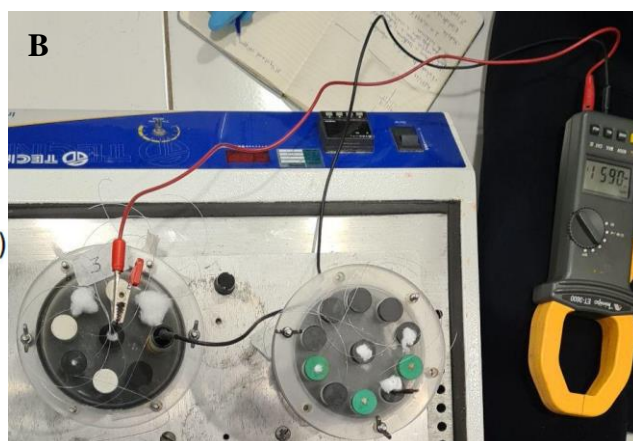
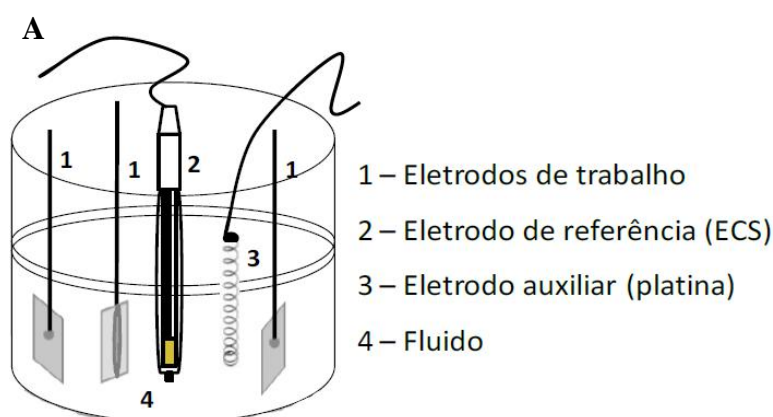


Figura 20: (A) Célula adotada para o ensaio eletroquímico. (B) Foto do momento de uma das medições do potencial.

O potencial de corrosão de circuito aberto dos corpos de prova foi medido com o auxílio de multímetro digital portátil (marca Minipa - modelo ET-3600), sendo as

medidas feitas nos tempos de 0, 1, 2, 3 e 4 horas logo após a adição do THPS e depois com 48h, 7 dias e 14 dias, para que fosse possível notar variações pertinentes à transformação do biofilme e de depósito abiótico resultante do processo corrosivo (óxidos metálicos).

4.6.3. Monitoramento do pH do fluido

O pH foi medido por método potenciométrico utilizando medidor de pH Quimis Q400AS, previamente ajustado com soluções-padrão de pH 4,0 e 7,0.

4.6.4. Perda de massa/taxa de corrosão

Antes de serem alojados nos microcosmos com meio corrosivo, cada corpo de prova foi limpo pela imersão em acetona, secados com jato de ar quente e pesados ao décimo miligrama. Ao fim do período de 14 dias do ensaio (etapa 2), os corpos de prova foram retirados e limpos cuidadosamente. Primeiramente foi feita a remoção do biofilme formado e produtos de corrosão dos corpos de prova pela lavagem em água corrente e, posteriormente, foram (i) imersos em solução de Clark (20 g de Sb_2O_3 e 50 g de $SnCl_2$ em 1 L de HCl concentrado) por 10 segundos; (ii) lavados com água destilada seguida de imersão em acetona; (iii) secos com jato de ar quente. Então, após limpo, foi pesado novamente para determinar a perda de massa. Este procedimento de limpeza foi repetido até que os CPs acussem peso constante. A taxa de corrosão (TC) foi calculada usando a seguinte equação:

$$TC = \frac{\textit{perda de massa (g)} \times 365 \times 10}{\textit{densidade (g/cm}^3\textit{)} \times \textit{área (cm}^2\textit{)} \times \textit{tempo (dias)}}$$

Além disso, o erro associado às taxas de corrosão, foi encontrado a partir do cálculo do desvio padrão dos 3 valores de taxa obtidos para cada sistema, gerando, assim um erro diferente para a taxa de cada microcosmo.

A intensidade do processo corrosivo é avaliada a partir da determinação da taxa de corrosão do aço carbono, por isso trata-se de uma análise tão importante. Abaixo, Norma NACE RP-07-75 para classificação da intensidade do processo corrosivo (Tabela 8):

Tabela 8: Tabela para classificação da taxa de corrosão segundo a norma NACE RP-07-75

Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)	Grau de Corrosividade
< 0,025	Baixa
0,025 - 0,120	Moderada
0,130 - 0,250	Alta
> 0,250	Severa

4.6.5. Avaliação da corrosão localizada (pite)

Essa análise foi feita para os corpos de prova submetidos ao sistema experimental (2) (reator de bancada, ensaios biótico e abiótico de 14 dias), que passaram por um processo de polimento anteriormente à sua exposição ao meio, permitindo a visualização de morfologias de pites após a remoção dos produtos de corrosão e biofilme (lavagem com água corrente e imersão em solução de Clark e, posteriormente, acetona). Para a detecção e medição da profundidade dos pites, foi utilizado um microscópio digital Zeiss Smartzoom 5. As observações foram realizadas em diferentes aumentos e sob condições de iluminação adequadas fornecidas pelo próprio microscópio.

4.7. Meio de Cultura e Soluções

Nas tabelas abaixo, serão apresentadas as composições da solução de diluição (Tabela 9) e dos meios de cultura (Tabela 10 a 14) empregados para a quantificação dos diversos grupos de bactérias por técnicas convencionais de Microbiologia. A todos os meios foram adicionados 9,0% (m/v) de NaCl para manter a condição de salinidade presente na água de produção sintética e, deste modo, garantir as condições fisiológicas dos micro-organismos nela presentes.

Tabela 9: Composição da solução redutora

Componentes	Quantidade (g/L)	Quantidade (g/L)
Tioglicolato de sódio		0,124
Acido ascórbico		0,1
Rezasurina (0,025%)		4 mL
Cloreto de sódio		90

pH ajustado em aproximadamente 7.0

Tabela 10: Composição do meio Citrato Férrico Amoniacal

Componentes	Quantidade (g/L)	Quantidade (g/L)
Sulfato de amônio		0,5
Nitrato de sódio		0,5
Fosfato de potássio monobásico		0,5
Citrato férrico amoniacal		10
Sulfato de magnésio		0,5
Cloreto de cálcio		0,13
Cloreto de sódio		90

pH ajustado em aproximadamente 6.8

Tabela 11: Composição do meio Tioglicolato de sódio

Componentes	Quantidade (g/L)	Quantidade (g/L)
Triptona		15
Extrato de levedura		5
Dextrose		5,5
L-cistina		0,5
Tioglicolato de sódio		0,5
Agar		0,75
Resazurina		0,001
Cloreto de sódio		90

pH ajustado em aproximadamente 7.0

Tabela 12: Composição do meio Postgate E modificado*

Componentes	Quantidade (g/L)
Fosfato de potássio monobásico	0,5
Cloreto de amônio	1,0
Cloreto de cálcio	0,67
Cloreto de magnésio	1,68
Sulfato de sódio	1,0
Sulfato ferroso	0,5
Extrato de levedura	1,0
Acido ascórbico	0,1
Agar-agar	1,9
Lactato de sódio	7,0 mL
Resazurina (0,025% m/v)	4,0 mL
Cloreto de sódio	90

pH ajustado em aproximadamente 7.0. *Modificado através da adição de 12,4 g/L de tioglicolato de sódio

Tabela 13: Composição do meio Postgate C

Componentes	Quantidade (g/L)
Fosfato de potássio monobásico	0,5
Cloreto de amônio	1,0
Cloreto de cálcio	0,67
Cloreto de magnésio	1,68
Sulfato de sódio	1,0
Sulfato ferroso	0,004
Extrato de levedura	1,0
Acido ascórbico	0,1
Agar-agar	1,9
Lactato de sódio	7,0 mL
Resazurina (0,025% m/v)	4,0 mL
Cloreto de sódio	90

pH ajustado em aproximadamente 7.0.

Tabela 14: Composição do meio Caldo Nutriente

Componentes	Quantidade (g/L)	Quantidade (g/L)
Peptona de carne		10
Extrato de carne		10
Cloreto de sódio		90

pH ajustado em aproximadamente 7.0.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Aclimação das principais populações bacterianas

A análise microbiológica da água da Baía de Guanabara revelou a presença de BHA, BHAn, BPF e BRS, populações consideradas responsáveis pela CIM, diretamente ou indiretamente (JAVAHERDASHTI, 2020). A Figura 21 ilustra os meios de cultura, antes e após o crescimento de cada população bacteriana, ou seja, resultados negativos (meio estéril) e positivo (crescimento de cada população microbiana)..



Figura 21: Ilustração dos tubos/frascos contendo meios estéreis (à esquerda), e o aspecto do meio de cultura face o crescimento de cada população bacteriana (à direita). População bacteriana e meio de cultura específico: (A) BHA/Meio Caldo Nutriente; (B) BPF/Meio Citrato Férrico Amoniacal; (C) BRS/Meio Postgate Modificado E); (D) BHAn/Meio Fluido Tioglicolato de Sódio.

A partir destes consórcios enriquecidos de BHA, BHAn, BPF e BRS em meios de cultura apropriados com 3% (m/v) de NaCl, com salinidade da água marinha coletada, incubados a 35 °C, foram realizados sub-cultivos até a concentração de 10%. Todos os consórcios bacterianos apresentaram viabilidade até a salinidade de

9%. A Figura 22 ilustra os cultivos do consórcio enriquecido de BRS nas diferentes salinidades, mostrando que as células aclimatadas a 9% não apresentaram atividade metabólica quando inoculadas em meio POSTGATE contendo maior concentração do sal.



Figura 22: Sequência de acclimação do consórcio de bactérias redutoras de sulfato em crescentes salinidades.

5.2. Efeito de diferentes concentrações do biocida THPS no biofilme maduro

Na Figura 23 são observadas as concentrações celulares das principais populações bacterianas envolvidas na CIM, tanto nas fases planctônica quanto na sésil, expressas em valores médios de NPM/mL e NPM/cm², respectivamente.

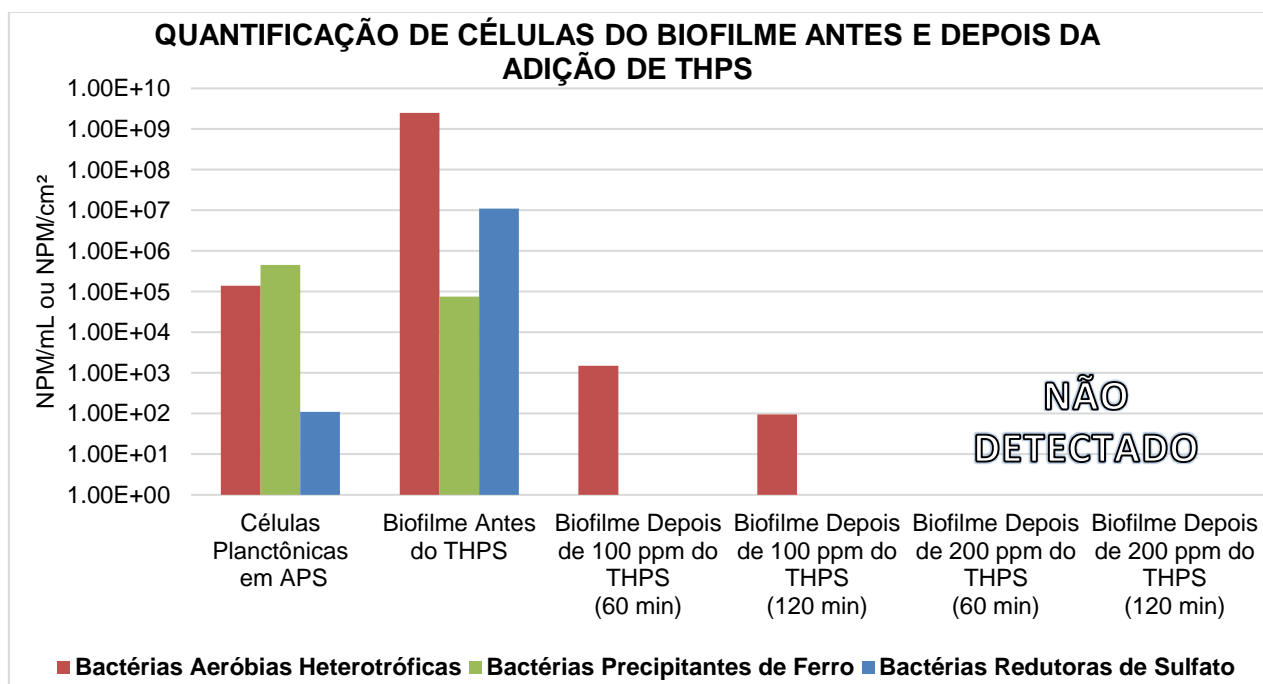


Figura 23: Monitoramento das populações bacterianas nas fases planctônica e sésil expostas às dosagens de 100 e 200 ppm do biocida THPS.

Antes da adição do biocida, nota-se que, mesmo após 7 dias da introdução dos inóculos, as populações planctônicas de BHA, BPF e BRS estavam presentes no meio APS, como desejado. Isto demonstra que este meio atendeu às condições nutricionais das três populações microbianas inoculadas.

A presença de micro-organismos na fase planctônica é um dos principais fatores para garantia da ocorrência de colonização de superfícies sólidas, pois, geralmente, quanto maior a concentração das células, maior a probabilidade de ocorrer aderência de micro-organismos às superfícies metálicas a eles expostas, promovendo o processo de formação de biofilmes (KUMAR, 2020). Tal comportamento foi observado neste trabalho, uma vez que o biofilme maduro formado sobre o cupom metálico apresentou elevada concentração de células, alcançando 10^8 NMP/cm² para BHA, 10^5 NMP/cm² para BPF e 10^7 NMP/cm² para BRS (Figura 22). Concentrações similares de células em biofilmes foram reportados por Giorgi-Pérez *et al.* (2021) e Lv, Du e Li (2022), que também descreveram a participação efetiva do biofilme no processo corrosivo.

O elevado número de BHA na fase planctônica seria um indício de que a colonização do corpo de prova seria rápida, bem como a formação, espessamento e amadurecimento do biofilme. Isto em razão de que um elevado número desses micro-organismos induz um número maior de sítios de adesão às superfícies sólidas pela presença de bactérias como as do gênero *Pseudomonas*. De acordo com Huang (2018), espécies deste gênero são reconhecidamente responsáveis pela adesão inicial de micro-organismos à superfície, pois são potencialmente capazes de produzirem EPS, favorecendo a adsorção de outros micro-organismos de forma irreversível (KUMAR, 2020).

As BPF planctônicas foram detectadas em predominância de número em relação às outras duas populações bacterianas, indicando que o meio nutricional estava apropriado para o seu metabolismo. O grande desenvolvimento das BPF também pode ter sido estimulado pelo crescente conteúdo do íon ferroso no fluido em decorrência da degradação do aço carbono. Além disso, por se tratarem de micro-organismos majoritariamente autotróficos, a sua principal fonte de carbono pode ter sido o CO₂ oriundo das fontes de carbono orgânicas, abundantes no meio e metabolizadas por outros microorganismos; tal fato também foi notado por Lv e Du *et al.* (2019).

Já o número menor de BRS planctônicas em relação aos demais grupos pode ser explicado por serem micro-organismos de metabolismo mais lento. Valores de ordem de grandeza semelhantes já foram encontrados na água do mar em trabalhos anteriores (ARAÚJO, 2011; LIDUINO, 2018). Entretanto, é importante mencionar que, mesmo com baixas concentrações de BRS na fase planctônica, os trabalhos citados observaram a colonização das superfícies metálicas e, conseqüentemente, intensa participação das redutoras de sulfato no biofilme e na CIM. Neste trabalho, as BRS estão numa concentração de ordem de grandeza 5 vezes maior no biofilme do que na fase planctônica. Logo, podemos afirmar que esse número é possível devido à formação de regiões anóxicas sobre a superfície do corpo de prova, o que favoreceu a proliferação das BRS, já exaustivamente relatadas como causadoras de corrosão localizada (por exemplo, pites) em diversos tipos de aço (TELEGDI, 2017; JIA *et al.*, 2019).

Segundo Guiamet e Saravia (2005), baixas concentrações celulares não impedem materiais metálicos de sofrer CIM, já que este processo está relacionado à atividade dos micro-organismos aderidos às superfícies e não às quantidades de células presentes no ambiente. Sendo assim, números abundantes de células não necessariamente intensificaram o processo corrosivo, mesmo considerando aquelas populações bacterianas descritas como primordiais na corrosão metálica.

Ainda na Figura 23, nota-se que a adição do biocida THPS foi efetivo sobre a redução e/ou eliminação de células do biofilme, a depender da dosagem usada. Para 100 ppm foi observada efetiva eliminação das populações de BRS e BPF, mesmo no menor de tempo de contato (60 min). Mesmo comportamento foi observado para a dosagem de 200 ppm do biocida. Entretanto, para 100 ppm ainda foi possível observar uma concentração em torno de 10^2 NMP/cm² de BHA, independente do tempo de contato. Apesar disso, houve redução considerável de 6 ordens de grandeza quando comparado ao biofilme controle formado antes da adição do THPS. Como sabido, as BHA compreendem um grupo fisiologicamente e metabolicamente diverso, o que justifica a eliminação da maioria de suas células, mas não sua totalidade. Todavia, as BHA do biofilme não foram mais detectadas quando utilizada a dosagem de 200 ppm.

Estes resultados nos levam a dois pontos: (i) a dosagem de 100 ppm do THPS com o tempo de contato de 120 minutos não é suficiente para eliminar por completo as BHA e, portanto, as células viáveis remanescentes podem voltar a se reproduzirem

e iniciarem novamente a formação do biofilme. Este comportamento também foi observado pelo trabalho de Silva *et al.* (2021) ao empregarem THPS e biopolímero xantana como estratégia para controle da CIM; (ii) as principais células que impactam diretamente na CIM, ou seja, as BRS e as BPF foram eliminadas totalmente, então a dosagem em questão continua sendo efetiva para a eliminação dos micro-organismos relacionados à CIM, ficando comprovado que, de fato, o THPS funciona de forma ainda mais específica para o grupo microbiano das BRS ao provocar danos à sua membrana celular com sua fosfina biologicamente ativa que age como um agente redutor que acaba rompendo ligações dissulfeto, presente em proteínas e enzimas essenciais ao metabolismo das redutoras de sulfato (SILVA *et al.*, 2021).

5.3. Efeito de diferentes concentrações do THPS na mitigação da CIM

Nas Figuras 24, 25, 26 e 27 é possível observar as concentrações celulares das principais populações bacterianas envolvidas na CIM, tanto nas fases planctônica quanto na sésil, expressas em valores médios de NPM/mL e NPM/cm², respectivamente, e expostas a diferentes dosagens do biocida THPS.

5.3.1. Quantificação microbiológica

Em detalhes, as Figuras 24 e 25 mostram as contagens de células planctônicas dos grupos microbianos estudados em 1h, 48h, 7 dias e 14 dias em microcosmos com 0, 50, 100 e 200 ppm do THPS.

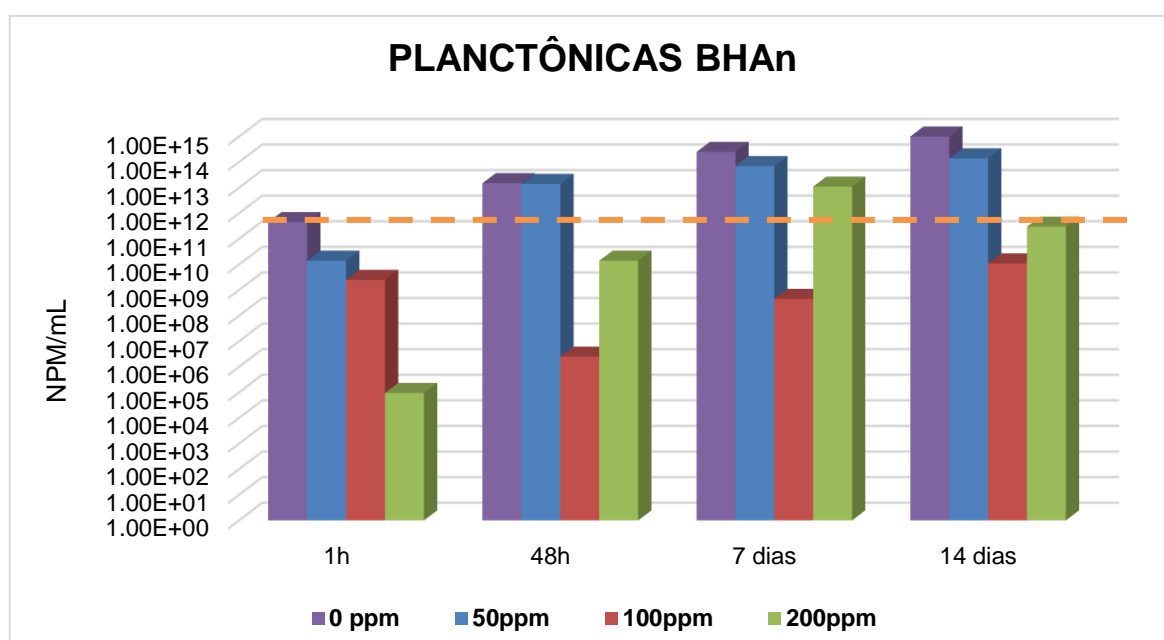


Figura 24: Perfil da população de Bactérias heterotróficas anaeróbias (BHA) na fase planctônica em água produzida sintética. A concentração inicial de BHA no sistema é indicada pela linha tracejada.

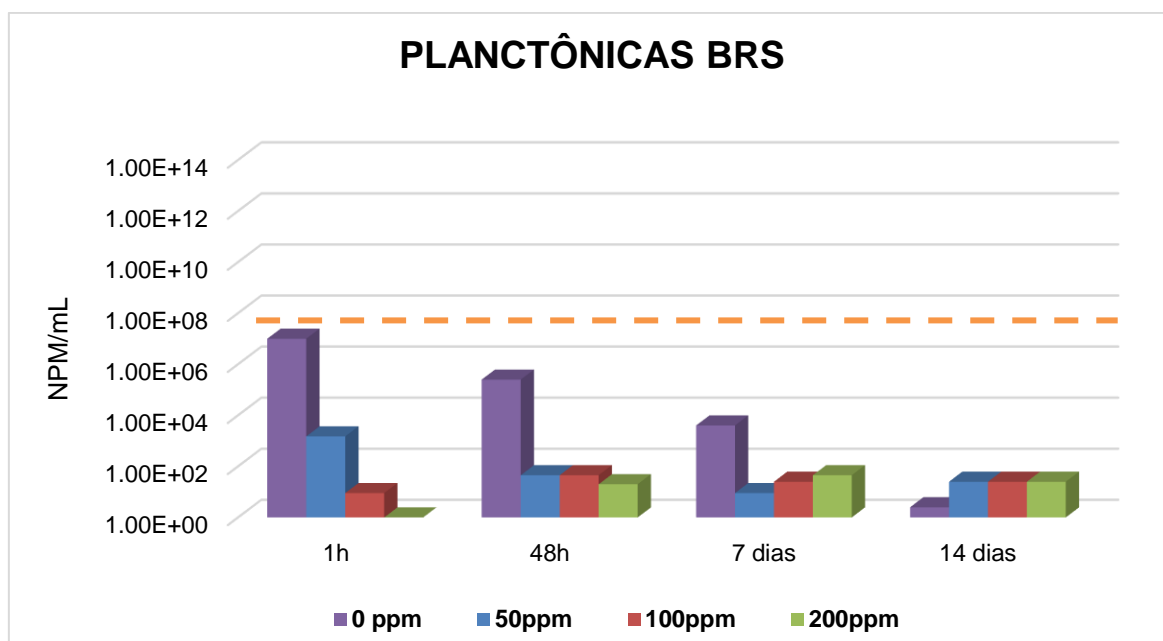


Figura 25: Perfil da população de BRS (Bactérias redutoras de sulfato) na fase planctônica em água produzida sintética. A concentração inicial de BRS no sistema é indicada pela linha tracejada.

Como é possível observar na Figura 24, para a exposição de 1h das BHA ao THPS, não houve completa eliminação, mas diminuição para todas as dosagens e, como esperado, a de menor redução foi a de 50 ppm (1 ordem de grandeza), enquanto a maior foi na de 200 ppm (7 ordens de grandeza), corroborando os resultados obtidos nos testes anteriores da etapa 1. O fato de não ter havido a eliminação completa das BHA como na etapa 1 pode ser explicada pela maior concentração inicial desses micro-organismos no meio (10^{11} NPM/mL). Quanto ao microcosmo de 0 ppm, observa-se as maiores concentrações de células, com um ligeiro aumento ao longo do experimento, como esperado, já que não houve adição do THPS e os micro-organismos puderam continuar sua reprodução normalmente, ratificando a presença de aporte nutricional por todo tempo de experimentação, o que justifica a não suplementação durante os ensaios de biocorrosão.

Além disso, o monitoramento do pH pode ser um outro fator a confirmar a atividade microbiana nos microcosmos testados. Isso porque, inicialmente, os valores de pH dos fluidos ficaram ligeiramente ácidos (6,0 a 7,0) e, com exceção do controle abiótico que chegou ao final do trabalho com um pH próximo do inicial, todos os demais chegaram ao 14º dia com valores de pH próximos de 8,0, como é possível

observar na Figura 26. Este fato pode nos indicar que os ácidos orgânicos adicionados que compõem a APS foram consumidos pelos micro-organismos como fonte de carbono, deixando o meio menos ácido, enquanto no controle abiótico, pela ausência de micro-organismos, essa mudança não ocorreu da mesma forma.

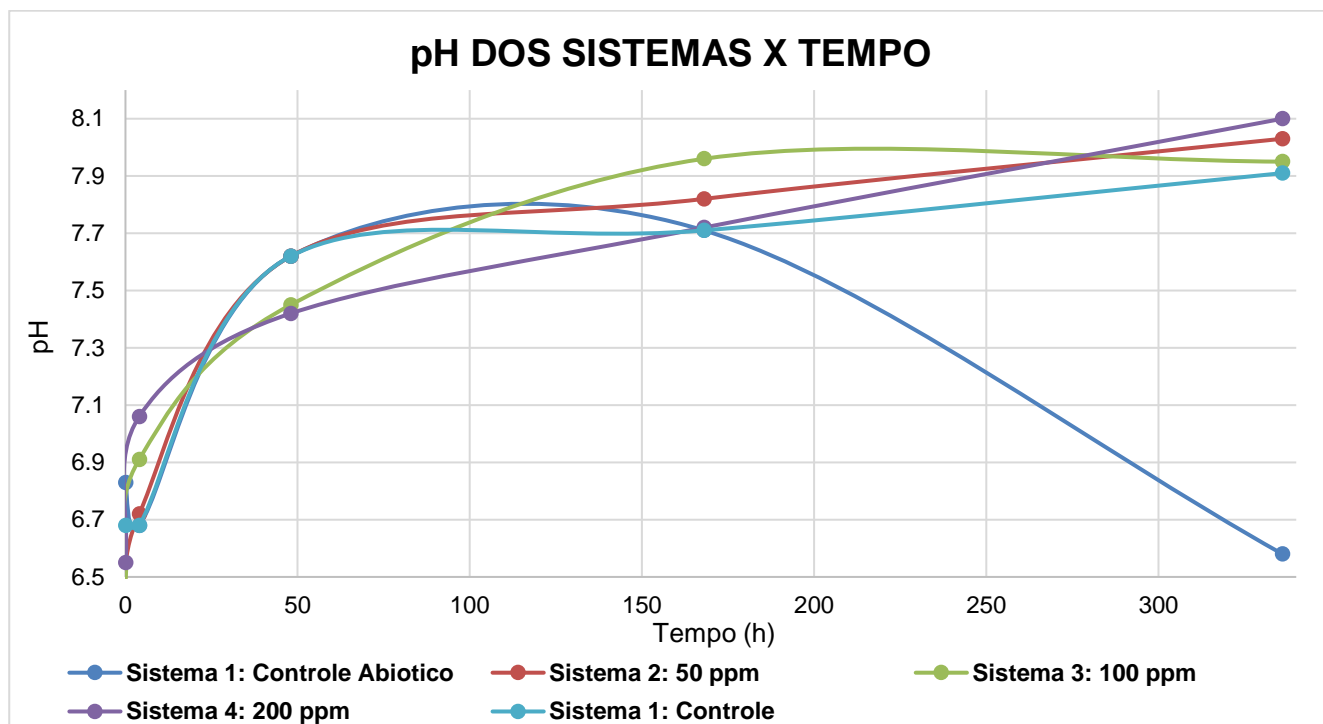


Figura 26: Taxa de corrosão para os corpos de prova imersos nos diferentes sistemas.

Em um panorama geral do comportamento das BHAn, é possível observar que em nenhuma das dosagens avaliadas houve uma redução efetiva ao final dos 14 dias de experimento e sim um aumento em relação à concentração em 1h de exposição, mostrando que o biocida THPS não foi efetivo para o grupo de anaeróbias heterotróficas. A única exceção foi para a concentração de 100 ppm do biocida. P. Silva et. al (2021) e Araújo (2015) identificaram esse mesmo comportamento para o uso do THPS na redução de BHAn, demonstrando também que houve uma redução inicial, mas que não se manteve ao longo do ensaio. Provavelmente, as células que resistiram à ação do biocida e se mantiveram vivas, ou permaneceram em forma de esporos e conseguiram retomar sua reprodução e aumentar sua concentração no meio.

Quanto à Figura 25, para a exposição por 1h das BRS ao THPS na concentração de 50 ppm houve redução de 4 ordens de grandeza, redução em mais 2 ordens foi alcançada na concentração de 100 ppm, e total eliminação de células

vivas de BRS na concentração de 200 ppm. Este comportamento de ação do THPS também foi corroborado pelos resultados obtidos em outros estudos como de Penna *et al.* (2006) e Araújo (2015). Entretanto, assim como para as BHA, as células remanescentes não detectadas pelo método do NMP foram capazes de retomar sua reprodução e aumentar sua concentração no meio até o tempo final de 14 dias do experimento. No que diz respeito ao sistema de 0 ppm do THPS, é possível observar uma redução considerável da concentração de micro-organismos no meio e isso provavelmente pode ser explicado pela produção de H₂S no sistema proveniente do metabolismo das BRS, agindo como agente inibitório. Em estudo realizado por Reis (1992), a inibição total do crescimento das BRS acontece quando a concentração de sulfeto é de 547 mg/L. Este resultado é similar ao descrito por Barton e Tomei (1995), os quais estimaram que concentrações de cerca 550 mg/L de sulfeto de hidrogênio são inibitórias à cinética de crescimento de diversas espécies de BRS. Já para Dunsmore e Evans (2005), o sulfeto pode ser tóxico na faixa de 150 – 300 mg/L, dependendo do gênero, do estado metabólico e em qual condição (planctônica ou sésil) se encontra a bactéria. Cabe ressaltar que, neste trabalho, a observação visual dos microcosmos indicava grande geração de sulfeto pelo rápido enegrecimento do meio; contudo, a concentração de sulfeto nos microcosmos não foi avaliada analiticamente.

Sendo assim, as três dosagens de biocida testadas foram efetivas na diminuição dos grupos estudados, principalmente das BRS, já que como visto anteriormente, o THPS é conhecido por agir de forma mais específica ao inibir enzimas e causar danos a proteínas produzidas/necessárias para a sobrevivência da BRS. Contudo, a longo prazo, não foram capazes de eliminar completamente nenhuma das populações, comprovando a ação rápida e não duradoura do biocida (P. SILVA *et al.*, 2021).

As Figuras 27 e 28 mostram as concentrações de células sésseis de BHA e BRS estudados em 1h, 48h, 7 dias e 14 dias em microcosmos com 0 ppm, 50 ppm, 100 ppm e 200 ppm do THPS.

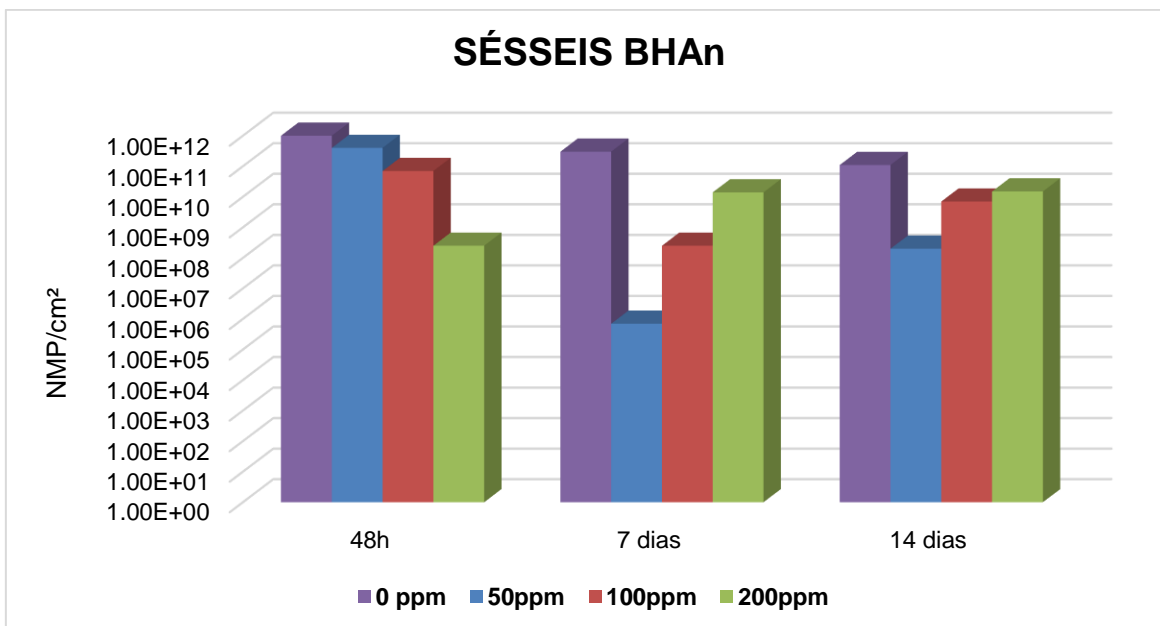


Figura 27: Perfil da população de Bactérias heterotróficas anaeróbicas (BHAn) na fase sésil em água produzida sintética.

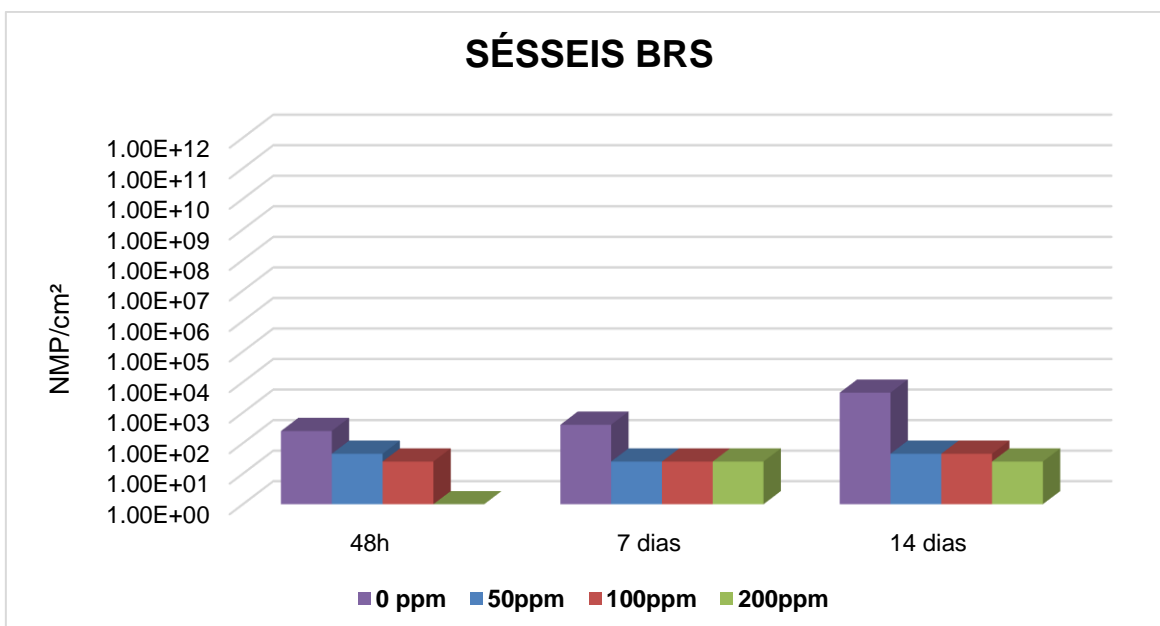


Figura 28: Perfil da população de Bactérias redutoras de sulfato (BRS) na fase sésil em água produzida sintética.

Como é possível observar na Figura 27, as concentrações de BHA oscilam em valores relativamente altos com o tempo, não sendo eliminada por completo durante os experimentos. Os valores mais altos são explicados pela maior concentração dos micro-organismos quando em biofilmes e sua não eliminação e pequena redução do número de células pode ter se dado devido à baixa permeabilidade do THPS através da barreira física que o biofilme proporciona que, além de diminuir a difusão do

biocida, são capazes de induzirem células mais resistentes (LOTO, 2017). A diminuição na concentração como, por exemplo, no sétimo dia tanto para 50 quanto para 100 ppm, talvez possa ser explicada pelo desprendimento de parte do biofilme maduro, uma vez que uma ligeira agitação constante foi aplicada ao sistema.

Quanto à Figura 28, podemos observar que, independentemente da dosagem de biocida, não houve eliminação completa das BRS no tempo total do experimento. Entretanto, uma pequena redução no número de células foi notada em relação ao microcosmo sem adição do biocida. Além da proteção física conferida pelo biofilme, como também observado no trabalho de Gao *et al.* (2020) através da espectroscopia de impedância eletroquímica e taxas de corrosão, a baixa concentração de BRS sésseis pode ser justificada pelo seu pequeno número de células na fase planctônica (Figura 23). Deve-se destacar que, mais uma vez, o THPS se mostrou mais eficiente para o grupo de BRS devido à sua especificidade, corroborando o encontrado em teoria e em outros trabalhos como o de Silva *et al.* (2021) e, principalmente, de Jia *et al.* (2017) que também registrou queda na concentração, porém sem exclusão total das redutoras de sulfato.

5.3.2. Avaliação de pites e taxa de corrosão

A Figura 29 apresenta as imagens da superfície dos corpos de prova obtidas por microscopia óptica em três dimensões (3D). Devido à extensa área analisada em cada corpo de prova, um grande número de imagens foi arquivado, porém, devido à inviabilidade de apresentar todas neste documento, as imagens apresentadas se referem à região sinalizada pelo círculo vermelho.



Figura 29: Análise da profundidade de pites nos cupons imersos em sistema abiótico e bióticos com adição do biocida THPS.

Em geral, o material do corpo de prova imerso em água produzida sintética esterilizada (meio abiótico) sofreu deterioração principalmente por corrosão uniforme. Entretanto, foram encontrados pites de profundidade máxima de 19 μm , com uma perda de espessura localizada de 0,38% da profundidade total do corpo de prova. Vale salientar que o meio utilizado possui componentes agressivos ao aço que, mesmo sem atividade microbiana, podem deteriorar o metal (ARZAGHI *et al.*, 2020). Por exemplo, a presença do íon cloreto potencializa o efeito corrosivo devido ao aumento da condutividade elétrica e consecutivamente aceleração do processo eletroquímico (GENTIL, 2022), com taxas relativas de corrosão máxima observadas em salinidade a 3% e com decréscimo linear até 26%. Isso porque, de acordo com Vicente Gentil (2022), com o aumento da salinidade há uma redução na solubilidade do oxigênio, que é importante no processo de corrosão. Entretanto, ainda assim, a taxa relativa de corrosão a 9%, embora menor que a máxima a 3%, ainda é maior que a 0%. Sendo assim, esses íons podem fragilizar até mesmo aços mais nobres como os inoxidáveis devido à sua fácil penetração pela película passivante atingindo a superfície do metal, favorecendo a corrosão por pites.

Pites mais profundos foram visualizados em corpos de prova imersos em água produzida sintética inoculada com micro-organismos e adição de biocida. No geral, a profundidade máxima de pites não variou muito nas diferentes concentrações de biocida avaliadas. Uma ligeira menor profundidade de pite foi obtida para o teste com 200 ppm do THPS (35 μm , com perda de espessura localizada de 0,71%), enquanto a maior profundidade (44 μm , perda de espessura localizada de 0,87%) foi avaliada nos corpos de prova imerso em fluido com 100 ppm do biocida. Considerando que a contagens de células sésseis foram similares com as três concentrações do THPS avaliadas, a diferença nas profundidades dos pites, mesmo que pequena, pode ser justificada pela atividade metabólica em que as células se encontravam, o que pode variar de microcosmo para microcosmo. No presente trabalho, este fenômeno pode ser corroborado pela manutenção de células vivas aderidas aos corpos de prova (Figuras 27 e 28), ao passo que no ensaio abiótico a incidência de pites foi notadamente menor. Sendo assim, as superfícies metálicas expostas à atividade microbiológica, mesmo que atenuadas pela ação do biocida, possuem pites mais profundos, potencializados pela ação de micro-organismos como as BRS, que ao reduzirem sulfato naturalmente presente em águas marinhas, secretam grande quantidade de gás sulfídrico, o qual é extremamente nocivo aos materiais metálicos (LV, 2019).

A extensão da corrosão generalizada e a da corrosão localizada, foram mensuradas pela taxa de corrosão uniforme e por pites, a primeira com base na perda de massa dos CPs e a segunda com base na perda de espessura por pite (profundidade). Essas taxas estão evidenciadas nas Figuras 30 e 31.

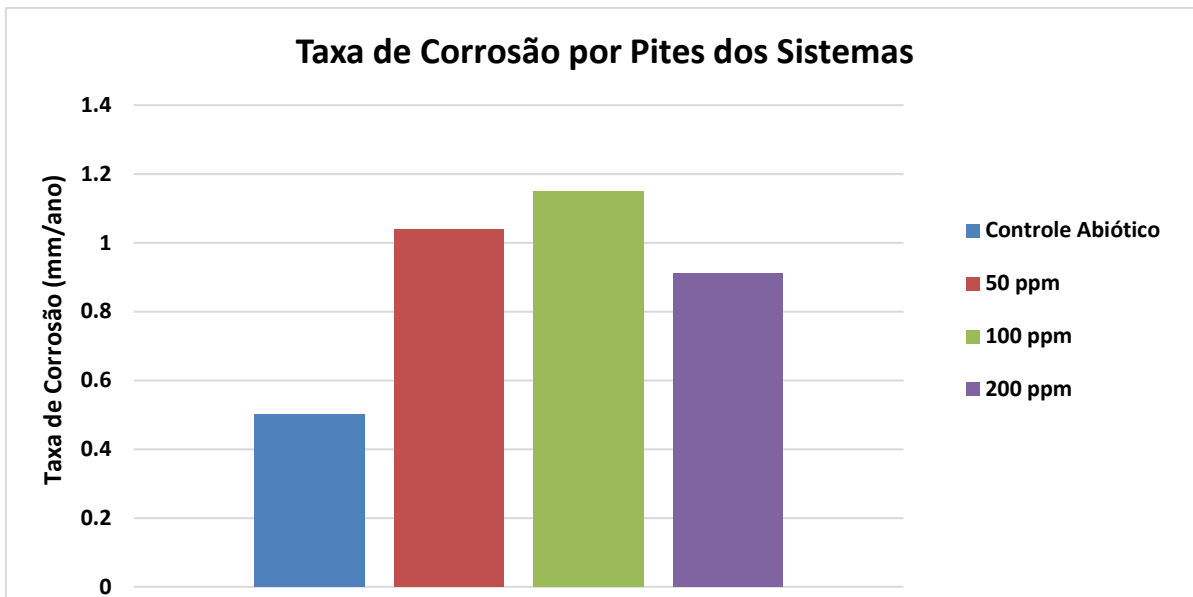


Figura 30: Taxa de corrosão por pites para os corpos de prova imersos nos diferentes sistemas.

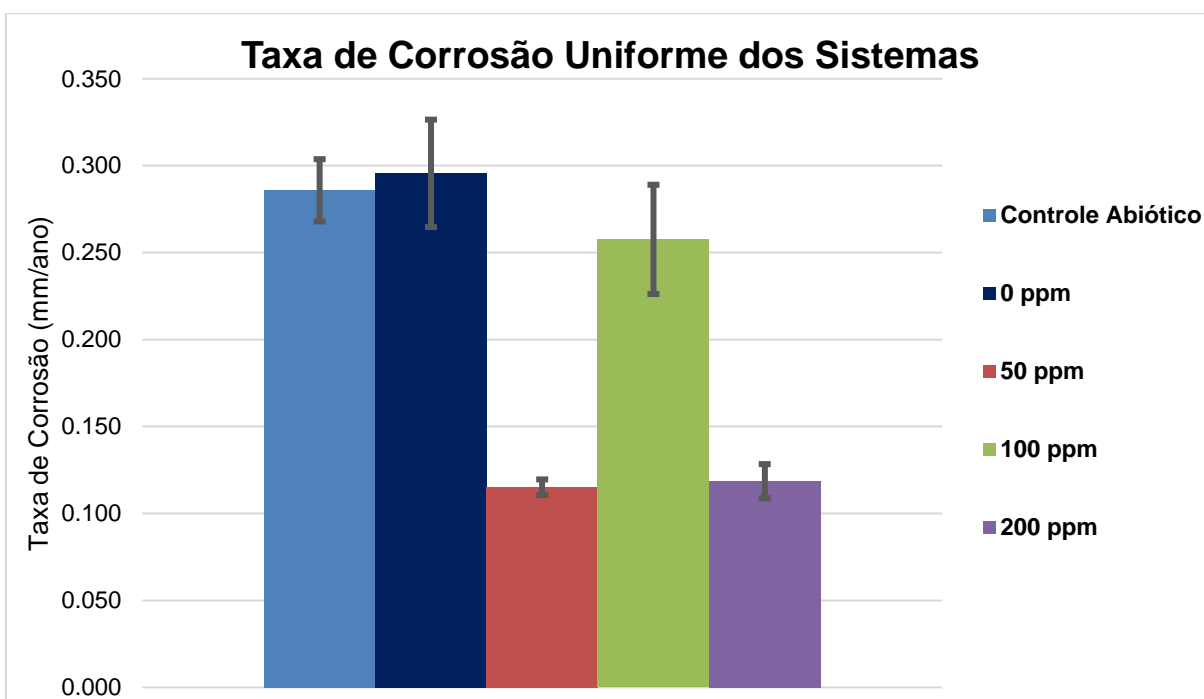


Figura 31: Taxa de corrosão uniforme para os corpos de prova imersos nos diferentes sistemas.

A Figura 30 apresenta as taxas de corrosão por pites para cada sistema testado e, como é possível observar, os maiores valores foram encontrados para os sistemas com 50 e 100 ppm (1,04 mm/ano e 1,15 mm/ano, respectivamente), que, como já abordamos anteriormente, se deu pela maior atividade dos micro-organismos nesses sistemas.

Como podem-se observar, os processos corrosivos generalizados mais

intensos ocorreram no microcosmo sem THPS (0 ppm), no microcosmo abiótico e no microcosmo com 100 ppm de THPS. Nos três casos, as taxas de corrosão foram semelhantes e classificadas como severas de acordo com a norma NACE RP-07-75. Entretanto, para o sistema abiótico obtivemos a menor taxa de corrosão por pites (0,50 mm/ano). A alta taxa uniforme registrada no sistema abiótico pode ser explicada pela corrosão generalizada ocasionada pela elevada salinidade e presença do íon cloreto (GENTIL 2022), como já visto na análise de superfície (Figura 29). Nos sistemas com micro-organismos com 100 ppm de THPS, podemos especular que a alta taxa uniforme ocorreu devido incidência de pites profundos, evidenciada pela taxa de corrosão localizada (1,15 mm/ano), e em maiores quantidades, o que resultou em considerável perda de massa do material. Como para o sistema a 0 ppm não foi feita a análise de pites por dificuldades laboratoriais, podemos usar a mesma explicação da a 100 ppm para explicar as altas taxas de corrosão generalizada.

Por outro lado, taxas de corrosão mais baixas e moderadas (NACE RP-07-75) foram observadas para os microcosmos com 50 ppm e 200 ppm de THPS (Figura 30). Elas podem ser explicadas pela ação mais efetiva do biocida nestas dosagens, as quais atuaram diminuindo a concentração dos micro-organismos e, possivelmente, contribuindo para a redução da atividade metabólica do biofilme formado. Entretanto, essa redução não foi suficiente para conter a corrosão por pites ocasionada, principalmente, pelas BRS, como já observado anteriormente, já que as taxas de corrosão localizada para 50 e 200 ppm, embora menores se comparadas à de 100 ppm, ficaram nos valores de 1,04 e 0,91 mm/ano, respectivamente.

Sendo assim, podemos constatar a importância de utilizar ambas as informações para mensurar a corrosão em materiais metálicos, já que, comparativamente, as taxas de corrosão uniforme se mostram mais amenas que as de pite (5 vezes menor, no caso a 50 ppm). Fato este já observado em estudos como o de Chen *et al.*, onde a presença de BRS e biofilme reduziu as taxas de corrosão uniforme, porém aumentaram significativamente as taxas de corrosão localizada, se comparadas à sistemas abióticos.

5.3.3. Monitoramento do potencial em circuito aberto dos corpos de prova

As Figuras 32 e 33 ilustram a variação do potencial de corrosão em circuito aberto (OCP) do aço API X65 em diferentes tempos de imersão em microcosmos, contendo água produzida sintética e micro-organismos, tratados com biocida.

Durante as primeiras 4 horas de ensaio (Figura 32), percebe-se que, no geral, os CPs apresentaram pouca variação nos potenciais de corrosão. Isto provavelmente se deu pelo alcance da estabilidade do processo eletroquímico nas superfícies metálicas, uma vez que a medição dos potenciais foi iniciada 2 dias após a imersão dos CPs na APS. As exceções foram os CPs imersos no microcosmo sem biocida (0 ppm) e no microcosmo com 200 ppm do THPS. Em ambos os casos, o brusco declínio do potencial em um curto período indica que a superfície metálica ficou mais exposta ao meio corrosivo, o que pode ter acontecido pelo desprendimento de parte do biofilme jovem já formado. Ademais, no microcosmo com 200 ppm de biocida, o THPS nesta dosagem pode ter dissolvido incrustações de ferro (por exemplo, sulfeto de ferro) contribuindo para a exposição da superfície dos CPs. De acordo com Silva e coautores (2021), o THPS também é usado como um agente quelante para controlar a precipitação de compostos de ferro em água de injeção em sistemas de produção de óleo. Apesar de ser usado como biocida e no tratamento para remoção de incrustações, o THPS pode contribuir para a corrosão de dutos metálicos a depender da dosagem utilizada (SILVA *et al.*, 2021).

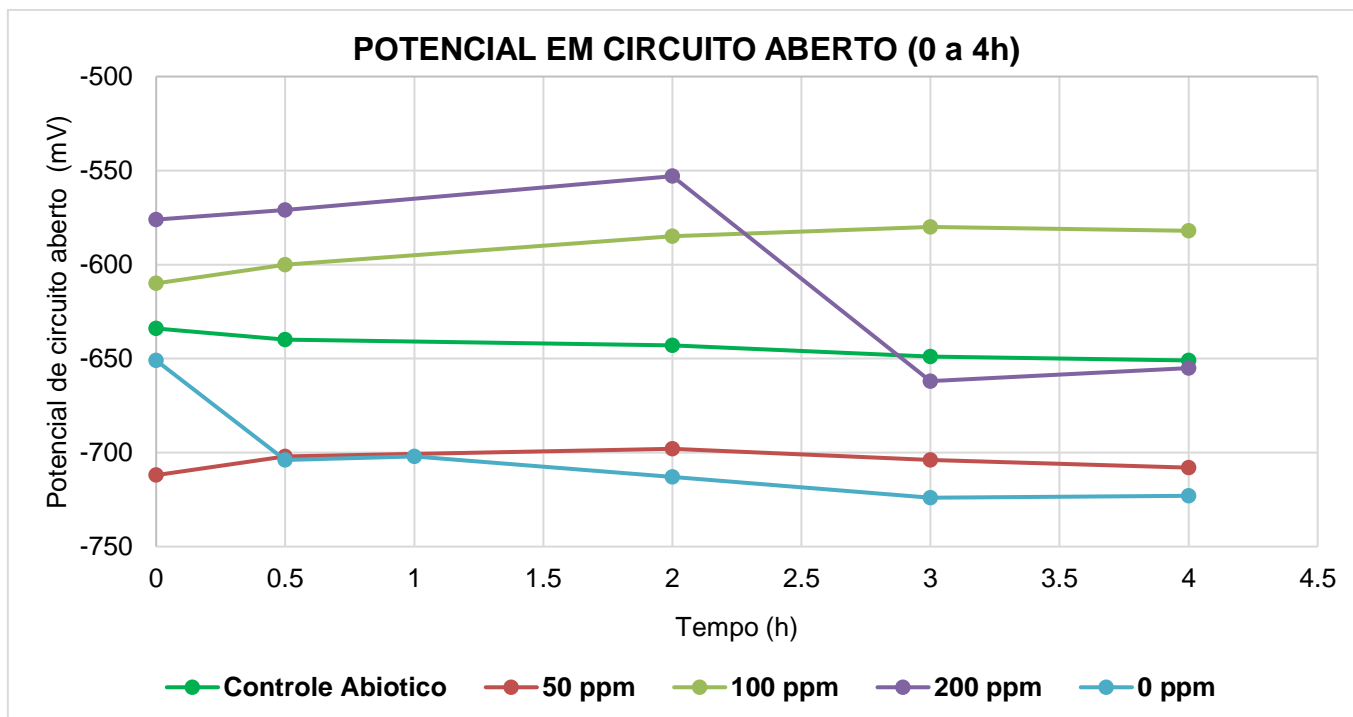


Figura 32: Monitoramento do potencial de corrosão para os diferentes corpos de prova imersos em água de produção sintética (0 a 4h).

Na Figura 33 pode-se observar o monitoramento do potencial dos CPs ao longo dos dias de experimento. Os microcosmos com adição do biocida, independente da dosagem, apresentaram ligeira tendência de redução do potencial de corrosão. Este comportamento pode ser justificado: (i) pela redução da atividade metabólica do biofilme que permanecia sobre as superfícies dos CPs mesmo na presença do THPS e (ii) pela barreira física criada pelos micro-organismos sésseis, a qual pode proteger o metal contra o ataque severo do ambiente corrosivo. Recentes trabalhos na literatura relatam que várias substâncias orgânicas biogênicas associadas a uma variedade de micro-organismos foram relatadas como possuindo efeitos de inibição de corrosão em muitos materiais, como o aço carbono (KHAN *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2021; GAO *et al.*, 2022). Por exemplo, biofilmes de *Pseudomonas cichorii*, *Pseudomonas flava* e *Vibrio spp.* são capazes de reduzir significativamente as taxas de corrosão através da secreção de substâncias poliméricas (GAO *et al.* 2022). Por outro lado, CPs imersos no microcosmo sem biocida (0 ppm) apresentaram maior tendência à corrosão, o que provavelmente se deu pela plena atividade microbiana neste sistema. O elevado potencial de corrosão de circuito aberto deste microcosmo é corroborado pela sua severa taxa de corrosão (Figura 30).

Curiosamente, o controle abiótico mostrou tendência de declínio do potencial

de corrosão até o dia 7 (-486 mV), porém seguido de um acentuado aumento do potencial no dia 14 (-709 mV). Esse comportamento pode ser explicado pela formação de produtos abióticos de corrosão (por exemplo, Fe_2O_3) e seu acúmulo na superfície do metal ao longo dos 7 primeiros dias. Entretanto, por se tratar de um depósito pouco aderente e instável (COSANO *et al.*, 2018), o seu desprendimento pode ter ocorrido após o sétimo dia em virtude da branda agitação a qual o sistema estava sendo submetido ou devido a alguma perturbação externa não programada, provocando, assim, o aumento expressivo do potencial de corrosão ao final do ensaio.

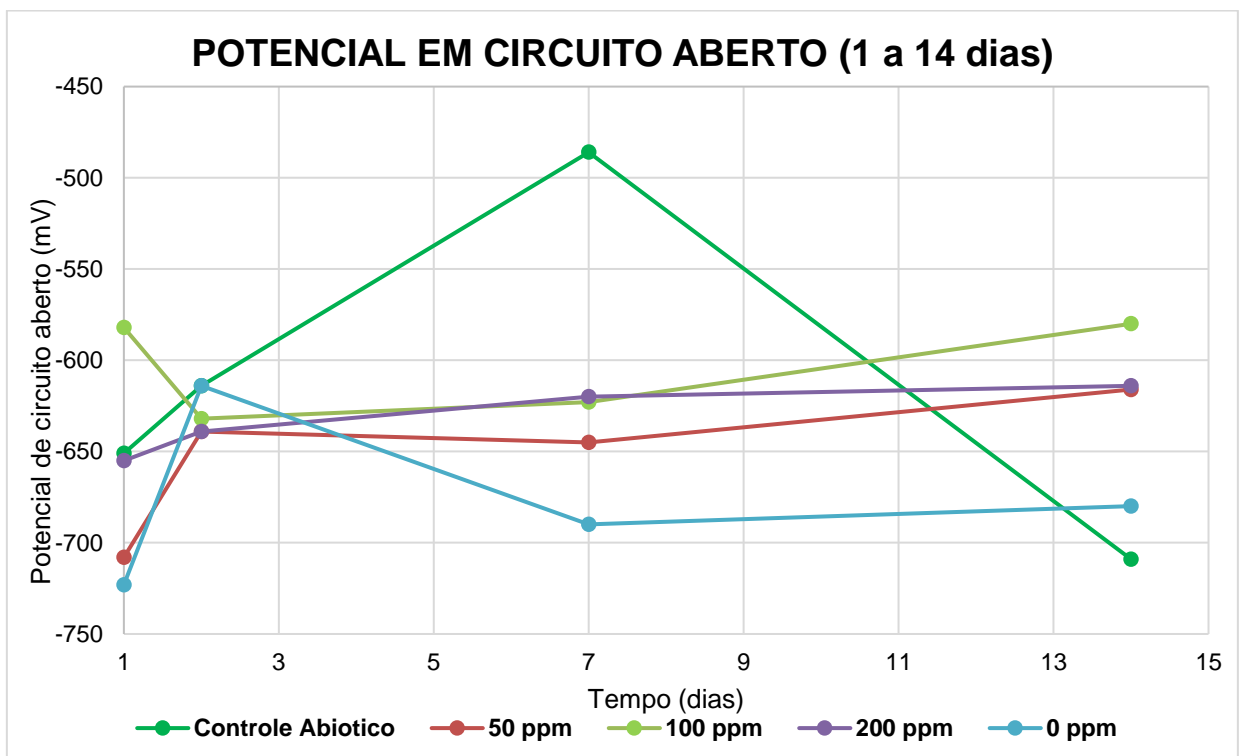


Figura 33: Monitoramento do potencial de corrosão para os diferentes corpos de prova imersos em água de produção sintética (1 a 14 dias).

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente estudo permitem apontar que:

- Os cultivos de amostra de água da Baía de Guanabara em meios de cultura específicos comprovaram a presença das populações de Bactérias Heterotróficas Aeróbias (BHA), Bactérias Heterotróficas Anaeróbias (BHAn), Bactérias Precipitantes de ferro (BPF) e bactérias Redutoras de Sulfato (BRS), as quais são reconhecidamente consideradas potenciais promotoras da corrosão influenciada microbiologicamente;
- Na etapa de aclimatação, as culturas mistas enriquecidas de Bactérias Heterotróficas, Bactérias Redutoras de Sulfato e Bactérias Redutoras de Ferro oriundas da água da Baía de Guanabara (salinidade de 35 g/L NaCl) foram capazes de se desenvolver nos meios específicos até 90 g/L de NaCl;
- A exposição de cupons de aço carbono API 5L-X65 à água do mar sintética inoculada com culturas mistas enriquecidas de BRS, BPF e BHA por 7 dias resultou na formação de biofilmes maduros contendo concentrações celulares de cerca de 7, 5 e 9 ordens de magnitude, respectivamente;
- O tratamento dos biofilmes maduros com 100 ppm de THPS nos tempos ensaiados (60 e 120 minutos) apresentou eficácia contra as populações de BRS e BPF, porém não eliminou completamente a população de BHA; a viabilidade celular decaiu em 6 e 7 ordens de magnitude com o aumento do tempo de exposição, sendo a concentração celular de no mínimo 10^2 NMP/cm²;
- O tratamento dos biofilmes maduros com 200 ppm de THPS apresentou eficácia contra todas as três populações (BRS, BPF e BHA), mesmo no menor tempo de contato (60 minutos);
- O tratamento dos biofilmes em formação com dosagens de 50, 100 e 200 ppm THPS demonstraram redução das populações de BHAn, mas não total inativação. Quanto às BRS, não foram detectadas pelo NMP apenas na dosagem de 200 ppm. Entretanto, ambas populações aumentaram ou se mantiveram constantes até o final do experimento, independente da dosagem de THPS empregada;
- Pites mais aprofundados foram visualizados nos corpos de prova expostos à

ação de micro-organismos, mesmo com adição do biocida;

- As maiores taxas de corrosão por perda de massa (uniforme) ocorreram nos sistemas controle abiótico, sem THPS (0ppm) e com 100 ppm THPS. Entretanto, comparativamente às taxas de corrosão por pites, se mostraram mais amenas e o sistema que obteve pior desempenho foi o de 100 ppm (no geral).
- O monitoramento do potencial eletroquímico evidenciou que os reatores com adição do biocida, independente da dosagem, apresentaram ligeira tendência de redução do potencial de corrosão.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de CIM empregando consórcios halófilos extremos (> 150g/L NaCl) de bactérias;
- Estudar a eficiência do biocida THPS em dosagens superiores a 200 ppm;
- Avaliar diferentes injeções do biocida THPS ao longo do período experimental;
- Monitorar o processo corrosivos por técnicas eletroquímicas mais robustas, como resistência a polarização linear e espectroscopia de impedância.;

7. REFERÊNCIAS

ABD, A. A.; NAJI, S. Z.; HASHIM, A. S. Failure analysis of carbon dioxide corrosion through wet natural gas gathering pipelines. *Engineering Failure Analysis*, v. 105, p. 638-646, 2019.

ABREU, Radnay Stepham de Assis *et al.* Corrosão em tubulações de aço carbono pertencentes ao sistema STU-85 da Base Operacional Geólogo Pedro de Moura (BOGPM) - PETROBRAS / URUCU-AM: estudo de caso. *Revista Matéria, Brasil*, v. 24, n. 1, p. 1517-7076, jan. 2019.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API Specification 5L. Specification for line pipe, 45ª edição, USA: National adoption, 2012.

ANP - <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/armazenamento-e-movimentacao-de-produtos-liquidos/oleodutos-de-transporte-e-transferencia>. Acesso em: 25 dez. 2021.

ARZAGHI, E.; CHIA, B. H.; ABAEI, M. M.; ABBASSI, R.; GARANIYA, V. Pitting corrosion modelling of X80 steel utilized in offshore petroleum pipelines. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 141, p. 135–139, 2020.

ASM International, Corrosion in the petrochemical industry, in: V. Burt (Ed.), *Essential Research*, second ed., ASM International, p. 426, 2015.

ASTM International, G31-72 Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, 2004.

AWAN, Iqra. Corrosion-Occurrence and Prevention. *Journal Chemical Society of Pakistan*, v. 40, 2018.

BAHADORI, Alireza. *Corrosion and Materials Selection: a guide for the chemical and petroleum industries*. Australia: John Wiley & Sons Ltd, 2014. p. 535.

BARTON, L. L., TOMEI, F. A. Characteristics and activities of sulfate-reducing bacteria. In: BARTON, L. L. (Ed.). *Sulfate-reducing bacteria*. New York: Plenum Press, p. 1-32. 1995.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. (2007) Resolução nº 393 de 8 de

agosto 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 9 de agosto de 2007.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. (2008) Resolução nº 396 de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 7 de abril de 2008.

CABRAL, Rayssa da Costa; SANTOS, Dheiver Francisco. ESTUDO DAS PRINCIPAIS TÉCNICAS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO. UMA ANÁLISE DAS PRINCIPAIS METODOLOGIAS UTILIZADAS EM CAMPO. Cadernos de Graduação: ciências exatas e tecnológicas, Alagoas, v. 5, n. 2, p. 175-184, maio 2019.

CANTERO, EV; CABRIALES, JJP. Effects of Iron-Reducing Bacteria on Carbon Steel Corrosion Induced by Thermophilic Sulfate-Reducing Consortia. J. Microbiol. Biotechnol. 24, p. 280-286, 2014.

CARVALHO, Patrícia Cristina de Araújo Puglia de. CARACTERIZAÇÃO DE ÁGUA PRODUZIDA NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO PARA FINS DE DESCARTE E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO ÓLEO/ÁGUA. 2011. 126 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal / Rn, 2011.

CHAN, C.S.; FAKRA, S.C.; EMERSON, D.; FLEMING, E.J.; EDWARDS, K.J. Lithographic ironoxidizing bacteria produce organic stalks to control mineral growth: implications for biosignature formation, The ISME Journal 5, p. 717-727, 2011.

CHANDRAPATI, S.; WILLIAMS, M.G. TOTAL VIABLE COUNTS | Most Probable Number (MPN), Editor(s): Carl A. Batt, Mary Lou Tortorello, Encyclopedia of Food Microbiology (Second Edition), Academic Press, 2014, Pages 621-624.

CHEN, Yajie; HOWDYSHELL, Rebecca; HOWDYSHELL, Stanford; JU, Lu-Kwang. Characterizing Pitting Corrosion Caused by a Long-Term Starving Sulfate-Reducing Bacterium Surviving on Carbon Steel and Effects of Surface Roughness. Corrosion - Houston Tx-, v. 70, p. 767-780, 2014.

CODAY, Bryan D.; XU, Pei; BEAUDRY, Edward G.; HERRON, Jack; LAMPI, Keith; HANCOCK, Nathan T.; CATH, Tzahi Y. The sweet spot of forward osmosis: Treatment of produced water, drilling wastewater, and other complex and difficult liquid streams, *Desalination*, v. 333, p. 23-35, 2014.

COSANO, D.; ESQUIVEL, D.; MATEOS, L. D.; QUESADA, F.; JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN, C.; RUIZ, J. R. Spectroscopic analysis of corrosion products in a bronze cauldron from the Late Iberian Iron Age. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 205, p. 489-496, 2018.

COSTA, Ana Karolina Menezes. ANÁLISE SOBRE A ÁGUA DE PRODUÇÃO PARA FINS DE DESCARTE E REINJEÇÃO. 2017. 70 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017.

DAVIS, Ken E.; MCDONALD, Larry K. Potential Corrosion and Microbiological Mechanisms and Detection Techniques in Solution Mining and Hydrocarbon Storage Wells, Editor(s): Chin-Fu Tsang, John A. Apps, *Developments in Water Science*, Elsevier, Volume 52, p. 177-192, 2005.

DIAO, Yupeng; YAN, Luchun; GAO, Kewei. A strategy assisted machine learning to process multi-objective optimization for improving mechanical properties of carbon steels. *Journal Of Materials Science & Technology*, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 1-29, out. 2021.

DUNSMORE, B.; EVANS, P. Produced water re-injection and its impact on reservoir souring. Trabalho apresentado ao Produced Water Club/Nel Meeting, Aberdeen, Reino Unido, 2005. Disponível em: <https://oilplusltd.com/library/article/2005-04-01-produced-water-re-injection-and-its-impact-on-reservoir-souring>. Acessado em 5 de Janeiro de 2022.

EPE [Empresa de Pesquisa Energética] Plano Nacional de Energia – 2050, 2020. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-227/topico-563/Relatorio%20Final%20do%20PNE%202050.pdf>. Acessado em 10 de Fevereiro de 2022.

FAKHRU'L-RAZI, A.; ALIREZA, P.; LUQMAN, C.A.; DAYANG, R.A.B; SAYED, S.M.; ZURINA, Z.A. Review of Technologies for oil and gas produced water treatment.

Journal of Hazardous Materials, 170, p. 530-551, 2009.

FLEMMING, H.C. Biofouling and microbiologically influenced corrosion (MIC)-an economic and technical overview. In: Heitz, E., Sand, W., Flemming, H.C. (Eds.), Microbial Deterioration of Materials. Springer-Verlag, Berlin-New York, p. 6–14, 1996.

FRASER, G.S.; ELLIS, J. The Canada-Newfoundland Atlantic Accord Implementation Act: Transparency of the environmental management of the offshore oil and gas industry. Marine Policy, 33, p. 312-316, 2009.

FROBISHER, M. Fundamentals of microbiology. W.B. Saunders Company, Philadelphia, p. 512, 1965.

GAO, Y., ZHANG, M., FAN, Y. *et al.* Marine *Vibrio spp.* protect carbon steel against corrosion through secreting extracellular polymeric substances, npj Mater Degrad 6, 6, 2022.

GÁS, Instituto Brasileiro de Petróleo e. Evolução da produção, exportação e importação de petróleo no Brasil. 2022. Disponível em: [https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/producao-importacao-e-exportacao-de-petroleo/#:~:text=Evolu%C3%A7%C3%A3o%20da%20produ%C3%A7%C3%A3o%20C%20exporta%C3%A7%C3%A3o%20e%20importa%C3%A7%C3%A3o%20de%20petr%C3%B3leo%20no%20Brasil,-](https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/producao-importacao-e-exportacao-de-petroleo/#:~:text=Evolu%C3%A7%C3%A3o%20da%20produ%C3%A7%C3%A3o%20C%20exporta%C3%A7%C3%A3o%20e%20importa%C3%A7%C3%A3o%20de%20petr%C3%B3leo%20no%20Brasil,-Abastecimento%20e%20Refino&text=As%20exporta%C3%A7%C3%B5es%20de%20petr%C3%B3leo%20brasileiro,%25%20e%206%25%2C%20respectivamente..)

[Abastecimento%20e%20Refino&text=As%20exporta%C3%A7%C3%B5es%20de%20petr%C3%B3leo%20brasileiro,%25%20e%206%25%2C%20respectivamente..](https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/producao-importacao-e-exportacao-de-petroleo/#:~:text=Evolu%C3%A7%C3%A3o%20da%20produ%C3%A7%C3%A3o%20C%20exporta%C3%A7%C3%A3o%20e%20importa%C3%A7%C3%A3o%20de%20petr%C3%B3leo%20no%20Brasil,-Abastecimento%20e%20Refino&text=As%20exporta%C3%A7%C3%B5es%20de%20petr%C3%B3leo%20brasileiro,%25%20e%206%25%2C%20respectivamente..)

Acesso em: 21 jan. 2022.

GENTIL, V. Corrosão. 7ª edição. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2022.

GHANNOUM, M.; PARSEK, M.; WHITELEY, M.; MUKHERJEE, P. Microbial Biofilms, p. 440, Editora ASM Press, 2015.

GIORGI-PÉREZ, A. M.; ARBOLEDA-ORDOÑEZ, A. M.; VILLAMIZAR-SUÁREZ, W.; CARDEÑOSA-MENDOZA, M.; JAIMES-PRADA, R.; RINCÓN-OROZCO, B.; NIÑO-GÓMEZ, M. E. Biofilm formation and its effects on microbiologically influenced corrosion of carbon steel in oilfield injection water via electrochemical techniques and

scanning electron microscopy. *Bioelectrochemistry*, 141, 107868, 2021.

GU, Tingyue; RASTEGAR, Seyed Omid; MOUSAVI, Seyed Mohammad; LI, Ming; ZHOU, Minghua. Advances in bioleaching for recovery of metals and bioremediation of fuel ash and sewage sludge, *Bioresource Technology*, v. 261, p. 428-440, 2018.

HARRISON JR., A. P. Microbial succession and mineral leaching in an artificial coal spoil. *Applied and Environmental Microbiology*, n. 131, p. 68-76, 1982.

HARRISON, JJ; TURNER, RJ; CERI, H. Persister cells, the biofilm matrix and tolerance to metal cations in biofilm and planktonic *Pseudomonas aeruginosa*. *Environ Microbiol.* 7(7):981-94, Jul/2005.

HASHEMI, S.H. Strength–hardness statistical correlation in API X65 steel. *Materials Science and Engineering: A*, [S.L.], v. 528, n. 3, p. 1648-1655, jan. 2011.

HERNANDEZ, G.; KUCERA, V.; THIERRY, D.; PEDERSEN, A.; HERMANSSON, M.; *Corrosion* 50, v. 8, p. 603, 1994.

HUANG, Ye; ZHOU, Enze; JIANG, Chengying; JIA, Ru; LIU, Shuangjiang; XU, Dake; GU, Tingyue; WANG, Fuhui. Endogenous phenazine-1-carboxamide encoding gene PhzH regulated the extracellular electron transfer in biocorrosion of stainless steel by marine *Pseudomonas aeruginosa*, *Electrochemistry Communications*, v. 94, p. 9-13, 2018.

HUSSEIN, A.E.; MOHAMED, H.S. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 6, p. 349-358, 2017.

INEA, Histórico dos Boletins de Balneabilidade das Praias de Niterói, 2021. Disponível em: http://www.inea.rj.gov.br/wp-content/uploads/2021/12/niteroi_historico-6.pdf. Acesso em 23 de Fevereiro de 2022.

JAMAL, M.; TASNEEM, U.; HUSSAIN, T.; ANDLEEB, S. Bacterial biofilm: its composition, formation and role in human infections. *Res. Rev. J. Microbiol. Biotechnol.* 4, 3. 2015.

JAVAHERDASHTI, R. *Microbiologically influenced corrosion - an engineering insight*. 2nd ed. UK: Springer-Verlag, 2017.

JAVAHERDASHTI, Reza; AKVAN, Farzaneh. Chapter 3 - Microbiologically Influenced Corrosion (MIC), Editor(s): Reza Javaherdashti, Farzaneh Akvan, Failure Modes, Effects and Causes of Microbiologically Influenced Corrosion, Elsevier, p. 43-104, 2020.

JAYARAMAN, A.; CHANG, E.T.; EARTHMAN, J.C.; WOOD, T.K. J. Ind. Microbiol. Biotechnol, v. 48, p. 11, 1997.

JIA, R.; YANG, D.; ABD RAHMAN, H. B.; GU, T. Laboratory testing of enhanced biocide mitigation of an oilfield biofilm and its microbiologically influenced corrosion of carbon steel in the presence of oilfield chemicals. International Biodeterioration & Biodegradation, v. 125, p. 116–124, 2017.

JIA, Ru; UNSAL, Tuba; XU, Dake; LEKBACH, Yassir; GU, Tingyue. Microbiologically influenced corrosion and current mitigation strategies: A state of the art review. International Biodeterioration & Biodegradation. 137, p. 42-58, 2018.

KAKOOEI, S.; ISMAIL, M.C.; ARIWAHJOEDI, B. Mechanism of microbiologically influenced corrosion—a review. World Appl Sci J, 17(4), p. 524–531, 2012.

KHAN, M. Saleem; YANG, Chunguang; ZHAO, Ying; PAN, Haobo; ZHAO, Jinlong; M. SHAHZAD, Babar; KOLAWOLE, Sharafadeen Kunle; ULLAH, Ihsan; YANG, Ke. An induced corrosion inhibition of X80 steel by using marine bacterium *Marinobacter salsuginis*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 189, 110858, 2020.

KNETSCH, Menno; KOOLE, Leo H. New Strategies in the Development of Antimicrobial Coatings: The Example of Increasing Usage of Silver and Silver Nanoparticles. Polymers, 2011.

KOSTAKIOTI, M.; HADJIGRANGISKOU, M.; HULTGREN, S.J. Bacterial biofilms: development, dispersal, and therapeutic strategies in the dawn of the postantibiotic era Cold Spring Harb. Perspect. Med., 3, 2013.

KUHR, C.A. Von Wolzogen; VLUGT, L.S. Van der. Graphitization of cast iron as an electrochemical process in anaerobic soil, Water 18,16, p. 147-165, 1934.

KUMAR, Jitendra; SHARMA, Vijay Kumar; PARMAR, Shobhika; SINGH, Pratiksha;

SINGH, Rajesh Kumar; Chapter 11 - Biofilm: A microbial assemblage on the surface—A boon or bane?, Editor(s): Mukesh Kumar Yadav, Bhim Pratap Singh, New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering: Microbial Biofilms, Elsevier, p. 139-150, 2020.

KUSHKEVYCH, I.; DORDEVIĆ, D.; VÍTĚZOVÁ, M. Toxicity of hydrogen sulfide toward sulfate-reducing bacteria *Desulfovibrio piger* Vib-7. *Archives of Microbiology*, 2019.

LEER, G.; LEWIS, G.D. *Microbial Biofilms: Current Research and Applications*, Caister Academic Press, New Zealand, 2012.

LI, Zhong; ZHOU, Jianyuan; YUAN, Xinyi; XU, Yan; XU, Dake; ZHANG, Dawei; FENG, Danqing; WANG, Fuhui. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (39), p. 47272-47282, 2021.

LIDUINO, Vitor da Silva. *Biocorrosão de Áreas de Solda de Aço API 5L X65 em Água do Mar*. 2018. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

LITTLE, B.J. *et al.* Microbially influenced corrosion—Any progress? *Corrosion Science*, [S.L.], v. 170, p. 108641, jul./2020.

LITTLE, B.J.; LEE, J.S. *Microbiologically Influenced Corrosion*, Wiley Series in Corrosion, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007.

LOTO, CA. Microbiological corrosion: mechanism, control and impact — a review. *Int J Adv Manuf Technol* 92(9-12), p. 4241–4252, 2017.

LV, M.; DU, M.; LI, X.; YUE, Y.; CHEN, X. Mechanism of microbiologically influenced corrosion of X65 steel in seawater containing sulfate-reducing bacteria and iron-oxidizing bacteria. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019.

LV, Meiying; DU, Min; LI, Xia; YUE, Yongyong; CHEN, Xuchao. Mechanism of microbiologically influenced corrosion of X65 steel in seawater containing sulfate-reducing bacteria and iron-oxidizing bacteria, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 8, Issue 5, p. 4066-4078, 2019.

LV, Meiyang; DU, Min; LI, Zhenxin. Investigation of mixed species biofilm on corrosion of X65 steel in seawater environment, *Bioelectrochemistry*, Volume 143, 2022.

MAKHLOUF, A.S.H.; HERRERA, V.; MUÑOZ, E.; HB. *Mater. Fail. Anal.* Butterworth-Heinemann. p. 107, 2018.

MUYZER, G.; STAMS, A.J.; The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria, *Nature Reviews Microbiology* 6, 441-454, 2008.

OBUEKWE, C.; WESTLAKE, D.; PLAMBECK, J. Corrosion of mild steel in cultures of ferric iron reducing bacterium isolated from crude oil: II. Mechanism of anodic depolarization, *Corrosion*, 3711, p. 632-637, 1981.

PATRICIA, Guiamet; SARAVIA, S. Laboratory studies of biocorrosion control using traditional and environmentally friendly biocides: An overview. *Latin American applied research*, v. 35, 2005

PATRICK, G.I. Sistemas de Tratamento de Água Produzida em Plataformas OFFSHORE. Disponível em <https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/sistemas-de-tratamento-de-agua-produzida-em-plataformas-off-shore/>. Acesso em 15 de nov. 2021.

PENA, R. T.; BLASCO, L.; AMBROA, A.; GONZÁLEZ-PEDRAJO, B.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, L.; LÓPEZ, M.; TOMÁS, M. Relationship Between Quorum Sensing and Secretion Systems. *Frontiers in Microbiology*, v. 10., a. 1100, 2019.

PÉREZ-CASANOVA, Juan C.; HAMOUTENE, Dounia; HOBBS, Kimberley; LEE, Kenneth. Effects of chronic exposure to the aqueous fraction of produced water on growth, detoxification and immune factors of Atlantic cod, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 86, p. 239-249, 2012.

POKORNA, D.; ZABRANSKA, J. Sulfur-oxidizing bacteria in environmental technology, *Biotechnology Advances* 33 (6 Pt 2), p. 1246-1259, 2015.

RAMESHK, M.; SOLTANIEH, M.; MASOUDPANAH, S.M.. Effects of flow velocity and impact angle on erosion-corrosion of an API-5 L X65 steel coated by plasma nitriding of hard chromium underlayer. *Journal Of Materials Research And Technology*, [S.L.],

v. 9, n. 5, p. 10054-10061, set/2020.

REIS, M. A. M.; ALMEIDA, J. S.; LEMOS, P. C.; CARROND, M. J. T. Effect of Hydrogen Sulfide on Growth of Sulfate Reducing Bacteria. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 40, p. 593-600, 1992.

ROMANOVA, Y.M.; SMIRNOVA, T.A.; ANDREEV, A.L.; IL'INA, T.S.; DIDENKO, L.V.; GINTSBURG, A.L. Formation of biofilms as an example of the social behaviour of bacteria. *Microbiology*, v. 75, p. 481–485, 2006.

SANTOS, Vanessa Vólara Caminha Mota dos. EFEITO DO NITRATO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NA GERAÇÃO BIOGÊNICA DE H₂S EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

SAUER, Frank. *Microbicides in Coatings*, Hanover: Vincentz Network. European Coatings Library. ISBN 978-3-86630-134-4, p. 40-44, 2017.

SEGHIER, M. E. A. B.; KESHTEGAR, B.; TEE, K. F.; ZAYED, T.; ABBASSI, R.; TRUNG, N. T. Prediction of maximum pitting corrosion depth in oil and gas pipelines. *Engineering Failure Analysis*, 2020.

SEGUI, Paula Nonato. Bioatenuação da geração de sulfeto, por meio da utilização de nitrato, em água produzida proveniente da extração de petróleo. 2009. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória - Es, 2009.

SILVA, Pulkra; OLIVEIRA, Sara H.; VINHAS, Glória M.; CARVALHO, Ladimir J.; BARAÚNA, Osmar S.; FILHO, Severino L. Urtiga; LIMA, Maria Alice G.A. Tetrakis hydroxymethyl phosphonium sulfate (THPS) with biopolymer as strategy for the control of microbiologically influenced corrosion in a dynamic system, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 160, 2021.

SIMPLÍCIO, Cícero Ferreira. SISTEMAS DE TRATAMENTO E REUSO DA ÁGUA PRODUZIDA DO PETRÓLEO: UMA REVISÃO INTEGRATIVA DA LITERATURA. 2019. 51 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Petróleo, Centro de

Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/Rn, 2019.

SOUSA, K. A. Avaliação da biogênese de sulfeto sob diferentes concentrações de bactérias redutoras de nitrato, bactérias redutoras de sulfato e nitrato. Tese de doutorado – TPQP/EQ/UFRJ, 2009.

STEWART, M.; ARNOLD, K. Produced Water Treatment Field Manual. Part 1 - Produced Water Treating Systems, p. 1-134, 2011.

TELEGDI, Judit & Shaban, Abdul & Trif, Laszlo. Microbiology-Influenced Corrosion (MIC), 2017.

TOYOFUKU, M.; INABA, T.; KIYOKAWA, T.; OBANA, N.; YAWATA, Y.; NOMURA, N. Environmental factors that shape biofilm formation. Biosci Biotechnol Biochem. 80(1):7-12, 2016.

TOYOFUKU, Masanori; INABA, Tomohiro; KIYOKAWA, Tatsunori; OBANA, Nozomu; YAWATA, Yutaka; NOMURA, Nobuhiko. Environmental factors that shape biofilm formation, Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, v. 80, n; 1, 2, p. 7–12, 2016.

TSAY, L.W.; CHEN, Y.C.; CHAN, S.L.I. Sulfide stress corrosion cracking and fatigue crack growth of welded TMCP API 5L X65 pipe-line steel. 23(2), p. 103–113, 2001.

VASUDEVAN, R. Biofilms: microbial cities of scientific significance. J Microbiol Exp. 1(3):84–98, 2014.

VERTM, DOI Y.; HELLWICH, K-H.; HESSM, HODGE, P.; KUBISA, P.; RINAUDO, M.; SCHUÉ, F. “Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations)” (PDF). P Appl Chem 84(2):377–410, 2012.

VICTORIA, S. Noyel; SHARMA, Akansha; MANIVANNAN, R. Metal corrosion induced by microbial activity – Mechanism and control options, Journal of the Indian Chemical Society, Volume 98, Issue 6, 2021.

VIDELA, H.A.; HERRERA, L. K. Microbiologically influenced corrosion: looking to the future. International Microbiology. V.8. 2005.

VIGNERON, A., Alsop E. B., Chambers, B., Lomans, B. P., Head, I. M. e Tsesmetzis,

N. Complementary microorganisms in highly corrosive biofilms from an offshore oil production facility. *Applied Environmental Microbiology*, v. 82, p. 2545–2554, 2016.

WERNERSSON, A.S. Efficacy Testing of Biocidal Products e Overview of Available Tests. Swedish Chemicals Agency (Kemikalieinspektionen); Oct/ 2012.

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