

### 13. Corrosão induzida por microrganismos

A corrosão induzida (ou influenciada) por microrganismos (CIM) pode ser definida como a corrosão causada ou alterada devido à atividade de seres vivos de tamanho microscópico ou micrométrico, tais como bactérias, fungos e/ou microalgas, presentes no meio e/ou na superfície de um determinado material. A corrosão causada pela atividade de microrganismos também é chamada de biocorrosão ou de corrosão microbiológica.

As bactérias são os principais microrganismos responsáveis pela CIM em materiais metálicos. Elas são constituídas por uma grande variedade de espécies que se desenvolvem dentro de uma determinada faixa de temperaturas e de pH do meio. Para uma determinada faixa de temperaturas existem espécies que se desenvolvem em meios ácidos, neutros e/ou básicos. De modo geral, a faixa de temperaturas de existência das bactérias no planeta terra fica entre  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  [1]. A maioria das espécies de bactérias envolvidas na CIM apresenta atividade máxima na faixa de temperaturas de  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  e em torno de pH neutro (6 a 8) [2].

O oxigênio livre (gasoso) não é uma substância necessária para as reações de produção de energia para determinados grupos de microrganismos. Uma das classificações mais comuns quanto às condições de vida consiste em dividir os microrganismos em função da tolerância ou necessidade de oxigênio livre ( $\text{O}_2$ ) nos seguintes grupos [3,4]:

1. Microrganismos aeróbios obrigatórios – necessitam de oxigênio para viver.
2. Microrganismos anaeróbios estritos (ou obrigatórios) – não utilizam o oxigênio para as reações de produção de energia e não vivem em presença de oxigênio.
3. Microrganismos aeróbios/anaeróbios facultativos – podem viver tanto em presença como na ausência de oxigênio.
4. Microrganismos microaerófilos – somente vivem em meios com baixas concentrações de oxigênio.

Além da necessidade ou não de oxigênio para viver, os microrganismos necessitam de água, de nutrientes e de energia solar/energia da oxidação de espécies químicas inorgânicas para determinados tipos de microrganismos.

Os microbiologistas utilizam o termo atividade de água ( $a_w$ ) para quantificar a água livre disponível em substratos (meios), tais como solos, alimentos, líquidos, etc., onde os microrganismos podem se desenvolver. A atividade de água é a relação entre a pressão parcial de vapor de água do substrato ( $P_s$ ) e a pressão parcial de vapor de água pura ( $P_o$ ) à mesma temperatura ( $a_w = P_s/P_o$ ) [1]. A atividade de água, também chamada de atividade aquosa, varia entre 0 e 1, sendo que 1 é o valor de  $a_w$  da água pura. Para o desenvolvimento de micróbios acredita-se que é necessário  $a_w$  maior que 0,60, pois abaixo desse valor o DNA torna-se permanentemente desordenado [5]. A maioria das bactérias se desenvolve somente para  $a_w$  maior que 0,90 [1].

Tendo em vista que os microrganismos necessitam de água para viver, pode-se concluir que a corrosão de materiais metálicos induzida/influenciada por microrganismos ocorre em presença de eletrólito aquoso. Quando o material está em contato com algum meio favorável de desenvolvimento de microrganismos como, por exemplo, enterrado ou em contato com água do mar ou água doce, os microrganismos podem se fixar na superfície do material por meio da formação de um biofilme. As condições da superfície do material e do meio, e as necessidades de sobrevivência e de reprodução dos microrganismos é que determinam as características do biofilme.

A atividade metabólica e a formação de biofilme são os principais fatores que afetam o estado da região da interface material/meio. A corrosão nas regiões colonizadas da superfície do material metálico forma uma camada constituída por microrganismos, produtos de origem biótica (gerados pelos microrganismos) e produtos de corrosão (produtos abióticos).

Chama-se de metabolismo o conjunto de reações químicas necessárias para geração de energia e síntese de biomoléculas em um organismo vivo. O metabolismo pode ser dividido em catabolismo e anabolismo. O catabolismo é um processo que gera energia enquanto que o anabolismo é um processo que consome energia para formar as macromoléculas que compõem a célula.

### 13.1. Catabolismo

O catabolismo consiste basicamente em reações para a obtenção de energia necessária para viver. Existem três processos que geram energia em nível celular: fermentação, respiração e fotossíntese [3,4].

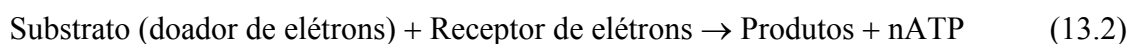
Quanto à fonte de carbono utilizada para a biossíntese, os seres vivos podem ser divididos em heterotróficos e autotróficos. A fonte de carbono dos seres vivos heterotróficos é a matéria orgânica biodegradável e a fonte de carbono dos seres vivos autotróficos é o CO<sub>2</sub>. Os seres vivos autotróficos são capazes de sintetizar seu próprio alimento utilizando a radiação solar ou a energia proveniente da oxidação de espécies químicas inorgânicas. Esses organismos são chamados de fotoautotróficos e quimioautotróficos, respectivamente [3,4].

Os seres vivos heterotróficos são divididos em quimio-heterotróficos e foto-heterotróficos. Os foto-heterotróficos obtêm energia por meio da fotossíntese e os quimio-heterotróficos obtêm energia por meio da fermentação ou da respiração utilizando um substrato orgânico simples. A grande maioria dos seres vivos quimio-heterotróficos utiliza o processo de respiração, mas determinados microrganismos tais como leveduras e determinadas espécies de bactérias, por exemplo, utilizam o processo de fermentação [3,4].

Na natureza, a matéria orgânica complexa é transformada em substâncias orgânicas simples por meio de enzimas extracelulares secretadas por microrganismos [3,4,6,7]. Em uma segunda fase, essas substâncias orgânicas simples produzidas, tais como a glicose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>), por exemplo, servem de substratos para diferentes tipos de microrganismos. De modo geral, na segunda fase de decomposição da matéria orgânica os substratos orgânicos simples podem ser convertidos em ácidos orgânicos, álcoois e gases [3,4,6,7].

A fermentação é um processo metabólico onde as reações são catalisadas por enzimas intracelulares. O substrato usado na fermentação é um composto orgânico, mas nem todos os compostos orgânicos podem ser fermentados [3,4]. Os açúcares, especialmente as hexoses, são ótimos substratos fermentáveis. As fermentações de hexoses, principalmente da glicose, são as mais comuns [8]. No catabolismo da hexose o(s) produto(s) da fermentação depende(m) do tipo de microrganismo que realiza a fermentação (Reação 13.1). Do ponto de vista da corrosão, as bactérias fermentativas acidogênicas são as mais importantes, pois elas transformam os substratos orgânicos simples fermentáveis em ácidos orgânicos, dentre os principais estão o ácido acético, ácido lático e ácido propiônico [3,4,6-8].

A respiração celular é um processo metabólico que ocorre por meio de uma reação de oxirredução envolvendo a oxidação de um substrato (doador de elétrons) e a redução de um receptor de elétrons (Reação 13.2). Os elétrons da reação de oxidação são transportados por uma cadeia de transportadores de elétrons até o receptor (ou aceptor) final de elétrons. Quando o receptor final de elétrons é o oxigênio do ar a respiração é dita aeróbia e quando é outra espécie química ela é dita anaeróbia [3,4,8].



A ATP (trifosfato de adenosina) é uma molécula utilizada para armazenar energia. No processo de respiração o número de moléculas ( $n$ ) de ATP é bem maior do que aquele gerado pelo processo de fermentação [3,4,6-8]. As Equações 13.1 e 13.2 representam as reações gerais simplificadas de fermentação e de respiração que ocorrem em células dos seres vivos, respectivamente.

Na respiração anaeróbia o receptor final de elétrons (oxidante) raramente é uma espécie química orgânica. Mais comumente é uma espécie química inorgânica diferente de  $\text{O}_2$  tal como íons nitrato, sulfato, enxofre elementar, íons metálicos tais como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ , etc. [3,4,8].

Os seres vivos quimio-heterotróficos utilizam substratos orgânicos simples tanto na fermentação quanto na respiração, sendo que a respiração pode ser aeróbia ou anaeróbia. Os seres vivos quimio-heterotróficos também são chamados de quimiorganotróficos porque eles obtêm carbono de espécies químicas orgânicas. Na respiração anaeróbia o receptor final de elétrons pode ser uma espécie química orgânica, mas mais comumente é uma espécie química inorgânica diferente de  $\text{O}_2$  [8].

No metabolismo quimioautotrófico, também chamado de quimiolitotrófico, os elétrons são provenientes da oxidação de espécies químicas inorgânicas e a fixação do  $\text{CO}_2$  ocorre por meio do ciclo de Calvin-Benson [3,4,8]. Portanto, no metabolismo quimiolitotrófico as fontes de elétrons são substratos inorgânicos tais como  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NH}_3$ , etc. [8]. Os microrganismos que utilizam o catabolismo quimiolitotrófico oxidam substratos inorgânicos por meio da respiração aeróbia ou anaeróbia para obter energia necessária para viver. Na respiração anaeróbia o receptor final de elétrons é uma espécie química inorgânica diferente de  $\text{O}_2$  [8].

A fotossíntese é um processo realizado pelos seres vivos fototróficos [8]. No

metabolismo fototrófico a reação química é desencadeada pela radiação solar. No metabolismo fotoautotrófico ocorre uma reação fotoquímica entre o  $\text{CO}_2$  e outra espécie química (doador de elétrons). Quando a reação fotoquímica ocorre entre o  $\text{CO}_2$  e o  $\text{H}_2\text{O}$  tem-se a fotossíntese oxigênica, e quando a reação fotoquímica ocorre entre o  $\text{CO}_2$  e outra espécie química diferente de  $\text{H}_2\text{O}$  tem-se a fotossíntese anoxigênica. No metabolismo foto-heterotrófico também ocorre a fotossíntese anoxigênica, mas o carbono é proveniente de espécies químicas orgânicas.

### 13.2. Principais microrganismos e produtos metabólicos associados à CIM

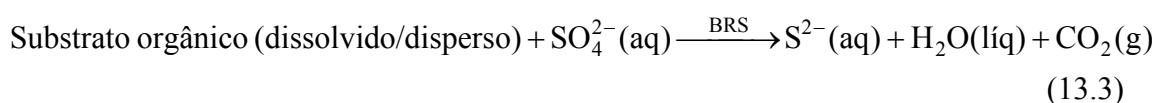
#### 13.2.1. Bactérias redutoras de sulfato

A corrosão devida à redução biogênica do enxofre está relacionada com a atividade de bactérias anaeróbias formadoras de sulfeto. Os microrganismos responsáveis pela formação de sulfeto por redução do enxofre elementar ou de espécies inorgânicas contendo enxofre oxidado tais como tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) e sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) fazem parte de um grupo de microrganismos chamados de sulfetogênicos, sendo que os mais importantes são as bactérias redutoras de sulfato [9].

A maioria das bactérias redutoras de sulfato também consegue reduzir enxofre elementar ou outras espécies químicas contendo enxofre oxidado além de sulfato. Muitos gêneros e espécies de bactérias redutoras de sulfato (BRS) já foram identificados sendo que um dos mais importantes gêneros associados à CIM é o *Desulfovibrio* por causa da habilidade que as espécies desse gênero têm de colonizar superfícies metálicas e pela alta capacidade de reduzir sulfato a sulfeto [9-13]. Outras bactérias que foram isoladas e estudadas também demonstraram ser importantes na CIM tais como as bactérias do gênero *Desulfotomaculum*, *Desulfobacterium*, *Desulfomicrobium* e *Clostridium* [11,13,14]. As bactérias redutoras de sulfato quimio-heterotróficas utilizam produtos metabólicos de outros microrganismos, tais como ácidos orgânicos e álcoois de cadeias curtas, para produzir energia [14,15]. Na natureza, essas bactérias dependem, então, de outros microrganismos para obter seus substratos orgânicos.

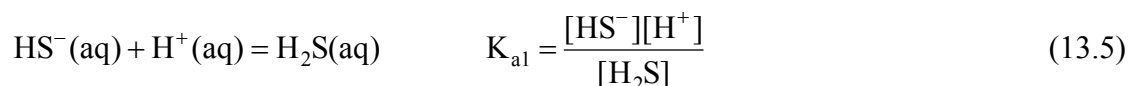
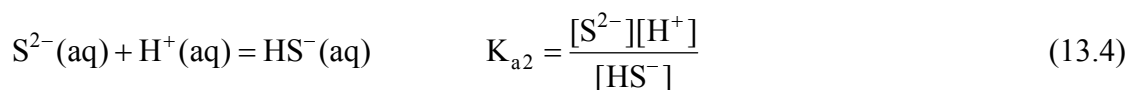
O metabolismo das bactérias produz sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) por redução de enxofre elementar ou de espécies com enxofre oxidado (grau de oxidação positivo). Dependendo do meio, o produto final pode ser sulfeto dissolvido ( $\text{S}^{2-}$ ), bissulfeto ( $\text{HS}^-$ ) e/ou sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

Os sulfatos são a forma mais comum e mais estável de compostos de enxofre solúveis encontrados em meios naturais como eletrólitos de solos, água do mar e água doce. A Equação 13.3 mostra a formação de sulfeto por bactérias redutoras de sulfato quimio-heterotróficas [16]:



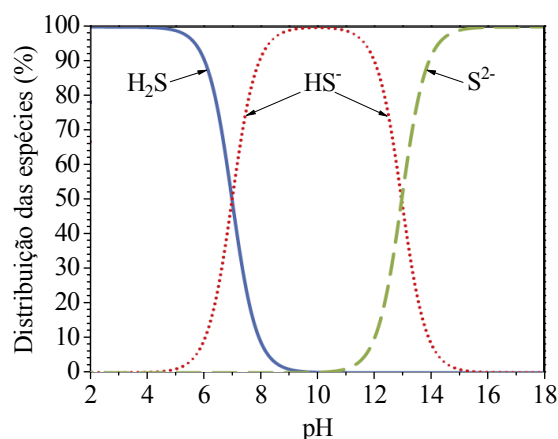
Do ponto de vista da corrosão, o  $\text{CO}_2$  e o  $\text{S}^{2-}$  aumentam a corrosividade do meio aquoso para os materiais metálicos de construção usados em engenharia, pois o  $\text{CO}_2$  dissolvido na água

forma ácido carbônico e, dependendo do pH do meio aquoso (aq), o sulfeto pode reagir com o hidrogênio e formar bissulfeto ( $\text{HS}^-$ ), também chamado de hidrogenossulfeto/hidrossulfeto, e/ou formar  $\text{H}_2\text{S}$  de acordo com as seguintes reações:



onde  $K_a$  é a constante de ionização, sendo que  $\text{p}K_a = -\log K_a$ .

As proporções das espécies dissolvidas podem ser calculadas em função do pH com os valores das constantes de ionização das Reações 13.4 e 13.5. Para temperatura de 25 °C,  $\text{p}K_{a1} = 7,00$  e  $\text{p}K_{a2} = 12,97$  [17,18]. A Figura 13.1 mostra o diagrama de distribuição do  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{2-}$  em função do pH da água, calculado com os valores de  $\text{p}K_{a1} = 7,00$  e  $\text{p}K_{a2} = 12,97$ . O  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  é estável em meios ácidos e sua ionização ocorre para pH a partir de aproximadamente 4,5 com formação de  $\text{HS}^-(\text{aq})$  de acordo com a Reação 13.5. O  $\text{HS}^-(\text{aq})$  é a espécie predominante na faixa de pH acima de 7,00 e inferior a 12,97. A ionização do  $\text{HS}^-$  ocorre para pH a partir de aproximadamente 10,5 com formação de sulfeto livre ( $\text{S}^{2-}(\text{aq})$ ) de acordo com a Reação 13.4. Para pH acima de 12,97 a espécie majoritária é o sulfeto livre ( $\text{S}^{2-}(\text{aq})$ ).



**Figura 13.1.** Distribuição das espécies  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ ,  $\text{HS}^-(\text{aq})$  e  $\text{S}^{2-}(\text{aq})$  em função do pH da água para temperatura de 25 °C.

Pode-se observar que para pH neutro tem-se proporções iguais de  $\text{H}_2\text{S}$  e de  $\text{HS}^-$  para  $\text{p}K_{a1} = 7,00$ . Tendo em vista que a atividade metabólica máxima da maioria das bactérias redutoras de sulfato ocorre em meios com pH entre 6 e 8 e temperatura entre 20 °C e 30 °C [14,19,20], os produtos finais dissolvidos da redução metabólica do sulfato nessas condições são uma mistura de  $\text{H}_2\text{S}$  e de  $\text{HS}^-$ . Quando o  $\text{H}_2\text{S}$  atinge a saturação na água, ele é liberado para o meio, produzindo um odor característico de "ovo podre".

Determinadas espécies de bactérias redutoras de sulfato utilizam o  $\text{H}_2$  como doador de

elétrons. Essas bactérias podem oxidar hidrogênio molecular por meio de enzimas denominadas hidrogenases (HASE) [21]:



A oxidação metabólica do hidrogênio molecular adsorvido na superfície de materiais metálicos, proveniente da reação catódica em meios não aerados, pode eventualmente contribuir na CIM. Além disso, a redução metabólica de sulfato resulta na formação de sulfeto.

### 13.2.2. Bactérias oxidantes de enxofre

São bactérias que provocam reações no sentido contrário das BRS no ciclo biogênico do enxofre. A oxidação de enxofre com formação de ácido sulfúrico tem sido atribuída às bactérias do gênero *Thiobacillus*, reclassificadas em três gêneros: *Acidithiobacillus*, *Halothiobacillus* e *Thermithiobacillus* [22]. Essas bactérias oxidam sulfeto de hidrogênio, enxofre elementar e tiosulfato com formação de ácido sulfúrico como produto final no meio aquoso [9,14]. Do ponto de vista da corrosão as espécies acidofílicas mais comuns são as bactérias *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

O H<sub>2</sub>S produzido pelas BRS em um meio aquoso, por exemplo, pode ser liberado para o meio atmosférico/gasoso e se adsorver na superfície úmida de materiais de estruturas que se encontram no local ou proximidades. O H<sub>2</sub>S adsorvido pode, então, se transformar em ácido sulfúrico por meio da atividade metabólica de bactérias oxidantes de enxofre aderidas na superfície do material. O produto pode se acumular e levar o pH a um valor muito baixo.

### 13.2.3. Bactérias oxidantes de ferro/manganês

As bactérias oxidantes de ferro são microrganismos que utilizam o íon ferroso como doador de elétrons no processo metabólico, oxidando o íon ferroso (Fe<sup>2+</sup>) a férrico (Fe<sup>3+</sup>), menos solúvel [12,23,24]. O processo metabólico resulta na formação de depósitos de compostos inorgânicos nas regiões colonizadas, tais como FeOOH e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Com o tempo os depósitos inorgânicos se acumulam, resultando na formação de tubérculos nos locais colonizados pelas bactérias.

Processo metabólico análogo ocorre com bactérias oxidantes de manganês que utilizam o íon manganoso como doador de elétrons no processo metabólico. Essas bactérias podem oxidar o íon manganoso a mangânico, levando à precipitação de produtos inorgânicos tais como MnO<sub>2</sub> e MnOOH [23].

Dentre as bactérias oxidantes de ferro/manganês associadas à CIM destacam-se as bactérias do gênero *Gallionella* (ferro), *Sphaerotilus* (ferro), *Leptothrix* e *Crenothrix* (ferro/manganês) e as bactérias da espécie *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans* (ferro) [12,24,25].

#### 13.2.4. Microrganismos produtores de ácidos

A fermentação é o principal processo metabólico de formação de ácidos orgânicos associados à CIM. A matéria orgânica fermentável, proveniente da primeira fase de decomposição de matéria orgânica, é transformada em ácidos orgânicos por microrganismos acidogênicos, também chamados de ácidos de cadeias curtas, tais como os mencionados na seção 13.1. Além das bactérias acidogênicas, tais como as do gênero *Clostridium* [15], determinados fungos como os dos gêneros *Aspergillus* e *Penicillium* e da espécie *Hormoconis resinae* podem ser relevantes na produção de ácidos orgânicos associados à CIM [26,27].

As algas podem ser encontradas tanto em águas salinas como em águas doces. Elas sobrevivem em diferentes graus de intensidade luminosa e são capazes de sintetizar ácidos orgânicos [28]. O oxigênio proveniente da fotossíntese pode influenciar na corrosão de materiais metálicos ou favorecer o crescimento de bactérias aeróbias que podem levar a outros eventos associados à CIM.

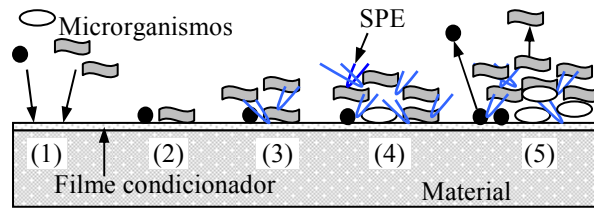
Além do ácido sulfúrico resultante do metabolismo de bactérias oxidantes de enxofre, outros ácidos inorgânicos podem ser produzidos por microrganismos tais como o ácido nitroso por bactérias de gêneros como *Nitrosomonas* e o ácido nítrico por bactérias de gêneros como *Nitrobacter* (veja nas Reações 15.38 a 15.40) [27].

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é um dos principais gases resultantes da decomposição de matéria orgânica e, mesmo formando um ácido fraco em água (ácido carbônico), pode contribuir na acidificação de meios aquosos.

#### 13.3. Formação de biofilme

Em um meio de desenvolvimento os microrganismos podem se fixar (aderir) em uma superfície sólida ou permanecer livres. Quando fixados são chamados de sésseis e no estado livre são chamados de planctônicos. As condições do meio e da superfície sólida é que determinam o estado sésil ou planctônico. No estado sésil os microrganismos formam uma comunidade estruturada na forma de um biofilme, permitindo melhores condições de proteção e de sobrevivência/reprodução.

A formação de biofilme na superfície de um material ocorre em várias etapas [29-31]. Inicialmente, ocorre a adesão de microrganismos sobre a superfície do material, que pode ser reversível ou irreversível. A adesão não ocorre diretamente entre a superfície do sólido e as células, mas por meio de moléculas orgânicas adsorvidas na superfície do sólido, chamadas de filme condicionador (estágio 1 e 2 da Figura 13.2) [29]. Em seguida (estágio 3), ocorre a fixação dos microrganismos por meio de substâncias poliméricas extracelulares (SPE), também chamadas de exopolímeros [29-31]. As SPE são moléculas poliméricas secretadas por determinados microrganismos, tais como bactérias do gênero *Desulfovibrio* e bactérias aeróbias do gênero *Pseudomonas* [23,24,29], que servem de ancoragem dos microrganismos na superfície do material. Formam-se, então, microcolônias, normalmente de diferentes espécies, que se multiplicam, aumentando a espessura do biofilme (estágio 4 e 5 da Figura 13.2).



**Figura 13.2.** Estágios da formação de um biofilme contendo diferentes espécies de microrganismos.

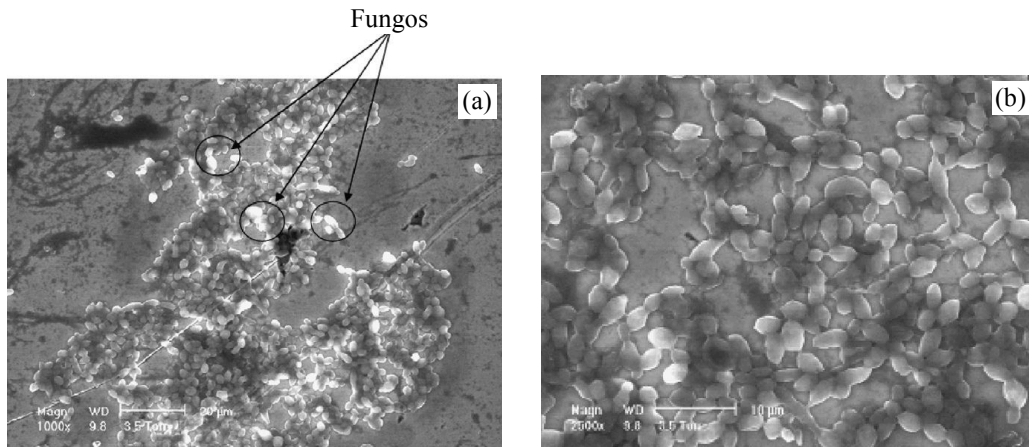
O biofilme maduro (estágio 5) é uma matriz permeável formada por microrganismos e exopolímeros contendo substâncias bióticas e abióticas. A distribuição dos microrganismos no biofilme depende das condições necessárias de desenvolvimento de cada espécie. Os gradientes de oxigênio ou de nutrientes para o interior e a base do biofilme são os principais fatores que determinam os nichos ou a sobrevivência de cada espécie no estado sésil. As espécies aeróbias habitam as partes mais externas do biofilme onde há oxigênio suficiente para se desenvolver. O consumo de oxigênio pelas espécies aeróbias, associado com a limitação de difusão do oxigênio pelo biofilme, cria ambientes favoráveis para espécies microaerófilas e anaeróbias nas partes internas do biofilme ou partes isoladas do meio externo.

De modo geral, na CIM em materiais metálicos as SPE e os compostos inorgânicos ocupam de 75% a 95% do volume dos depósitos enquanto que o restante do volume (5% a 25%) é ocupado por microrganismos, essencialmente bactérias [32]. As SPE bacterianas são constituídas majoritariamente por polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos, fosfolipídios e substâncias húmicas [33].

Partes do biofilme podem se desprender com o tempo por causas biológicas, químicas ou mecânicas. A principal causa biológica é a falta de nutrientes que leva à morte de determinadas espécies ou o abandono do biofilme (estágio 5 da Figura 13.2). As causas químicas são as substâncias tóxicas naturais, pH ou os biocidas usados no controle dos microrganismos. O mecanismo de desprendimento mecânico natural pode ser o atrito, erosão, impacto, etc. Quando parte(s) do biofilme se desprende(m), a superfície exposta passa a ser recolonizada por organismos planctônicos ou pelos organismos sésseis adjacentes à superfície exposta [29-31].

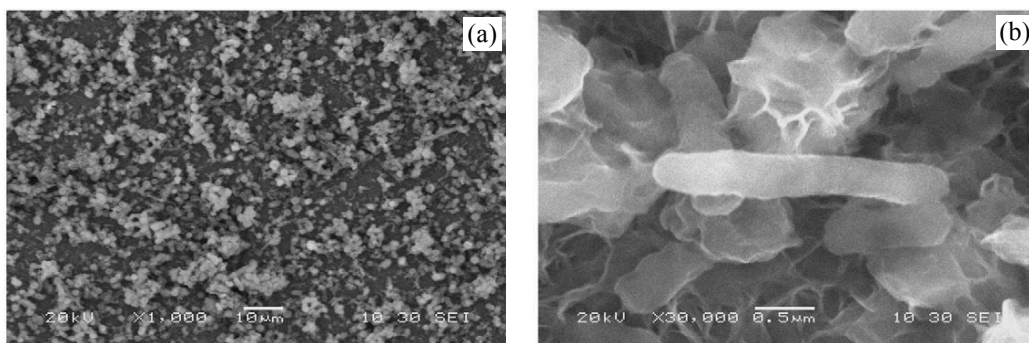
A Figura 13.3a é uma imagem realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando os microrganismos aderidos na superfície do aço inoxidável 304L após a imersão do aço por dois dias em suco extraído de cana de açúcar [34]. Diferentes agrupamentos podem ser observados dentre os quais pode-se distinguir facilmente as leveduras (fungos) por causa de suas superfícies arredondadas e brilhantes, característico de fungos [34]. A Figura 13.3b é uma ampliação da Figura 13.3a mostrando a morfologia e a distribuição das bactérias aderidas na superfície do aço inoxidável 304L [34].





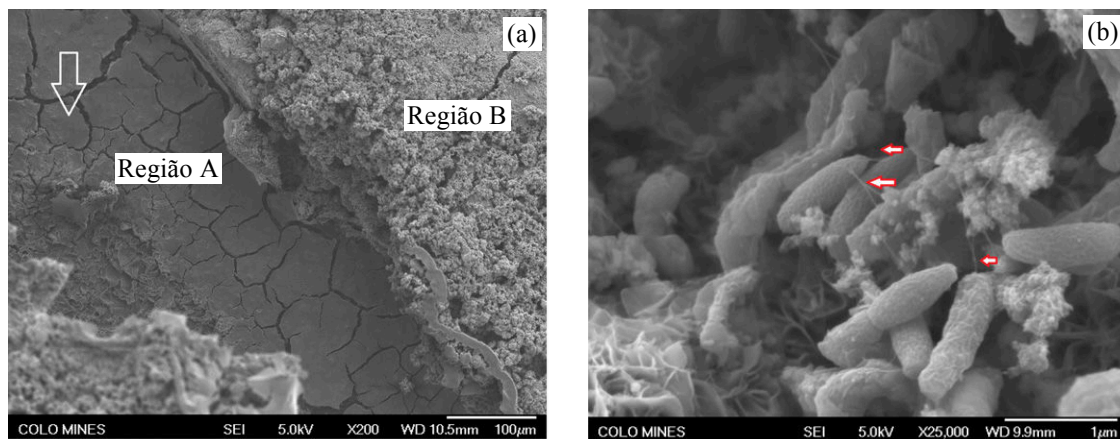
**Figura 13.3.** Imagens realizadas por MEV da superfície do aço inoxidável 304L após a imersão do aço por dois dias em suco extraído de cana de açúcar. Imagem geral mostrando a colonização da superfície por bactérias e fungos (a), e imagem ampliada mostrando a morfologia e distribuição das bactérias aderidas na superfície do aço (b) [34].

A Figura 13.4 mostra a superfície do aço inoxidável 316L após a imersão do aço por 20 dias em uma solução contendo bactérias oxidantes de ferro (BOF) da espécie *Leptothrix sp.* e bactérias redutoras de sulfato (BRS) da espécie *Desulfovibrio sp.* [12]. As BOF e BRS foram cultivadas separadamente em meios sintéticos de cultura e depois adicionadas em proporções iguais em uma solução de ensaio rica em nutrientes contendo 0,01 M de NaCl. O tempo total de ensaio foi de 20 dias sendo que as BRS foram adicionadas 3 dias a 4 dias após a adição das BOF e imersão do aço na solução de ensaio [12]. As observações realizadas por MEV mostraram que a superfície do aço inoxidável 316L estava coberta por uma camada de depósitos constituída por biofilme e compostos inorgânicos (Figura 13.4a). Análises por dispersão de energia realizadas por MEV mostraram que os produtos inorgânicos depositados sobre a superfície do aço eram constituídos basicamente de óxidos e de sulfetos de ferro [12]. Na imagem ampliada do biofilme (Figura 13.4b) é possível ver as bactérias agrupadas, sendo que as BRS apresentaram morfologia na forma de bastões arredondados com comprimentos em torno de 2 µm enquanto que as BOF tinham estrutura esférica filamentosa com tamanhos em torno de 1 µm [12].



**Figura 13.4.** Imagens realizadas por MEV mostrando os depósitos (a) e a bactérias (b) presentes na superfície do aço inoxidável 316L após a imersão do aço e adição das bactérias na solução de ensaio por um tempo total de 20 dias [12].

A Figura 13.5a mostra a superfície do aço API 5L X80 (baixa liga) após a imersão do aço por 30 dias em um meio sintético de cultura contendo um consórcio de BRS formado pelas espécies *Desulfomicrobium sp.*, *Clostridium sp.* e *Anaerophaga sp.* [14]. O sistema aço-meio-BRS teve como resultado a formação de uma camada de produtos de corrosão (majoritariamente constituída por sulfeto de ferro) na superfície do material metálico (região escura – A) sobreposta por uma camada de depósitos (região mais clara – B) contendo bactérias, substâncias poliméricas extracelulares (SPE) e produtos de corrosão [14]. Pode-se observar que as camadas são porosas e que a camada interna também está completamente fissurada (região A). A fissuração ocorreu durante a corrosão e não foi resultado de manipulação [14].



**Figura 13.5.** Imagens realizadas por MEV da superfície do aço API 5L X80 após a imersão do aço por 30 dias em um meio sintético de cultura (Baar modificado) contendo um consórcio de BRS. As imagens mostram a camada de produtos de corrosão (Região A) e o biofilme com produtos de corrosão (Região B) (a), e a presença de nanofilamentos conectados às bactérias (indicados pelas flechas) (b) [14].

Na imagem ampliada da camada externa (Figura 13.5b) é possível ver as bactérias na forma de pequenos bastões redondos retos ou ovalados [14]. Também é possível observar a presença de nanofilamentos conectados às bactérias (indicados pelas flechas) [14]. Estudos mostraram que os nanofilamentos bacterianos são condutores de eletricidade e podem ser usados para transferência de elétrons [35]. Isso significa que as bactérias podem usar esses filamentos para capturar elétrons diretamente da superfície metálica ou de uma camada condutora para realizar o metabolismo bacteriano.

### 13.4. Mecanismos de corrosão

#### 13.4.1. Influência do biofilme na CIM

A colonização da superfície de materiais metálicos pelos microrganismos é uma das etapas mais importantes na corrosão de sistemas bióticos material-meio-microrganismos. A presença física de biofilme na superfície do material tem influência no transporte de massa das

espécies químicas na interface material/biofilme. O biofilme retém precipitados e particulados em suspensão aumentando a impermeabilidade e quantidade de depósitos na superfície do material. Portanto, uma vez detectada a presença de biofilme, é recomendado limpar a superfície afetada do material para evitar pilha de corrosão ou deficiência/falha no sistema de engenharia por efeito físico de depósitos na superfície dos materiais metálicos. Os depósitos são responsáveis pela perda de eficiência e diminuição da vida útil de sistemas de engenharia.

Microrganismos formadores de SPE e consumidores de oxigênio contribuem duplamente na formação de pilhas de aeração diferencial por causa da limitação de transporte de oxigênio por efeito físico do biofilme e do consumo de oxigênio no biofilme, acelerando a formação de locais anóxicos sob o biofilme.

Em meios aquosos aerados a corrosão induzida/influenciada pela presença de um biofilme na superfície metálica ocorre devido à formação de uma pilha de aeração diferencial. O biofilme limita o transporte de oxigênio para a interface material/biofilme, provocando uma diferença de aeração entre a área embaixo do biofilme e a área fora do biofilme. A área embaixo do biofilme torna-se anódica e a área adjacente ao biofilme torna-se catódica. O mecanismo é o mesmo da pilha de aeração diferencial mostrada nas Figuras 9.39 e 9.40.

No caso de materiais passivados, a corrosão embaixo do biofilme somente ocorre se houver desp passivação embaixo do biofilme. Neste caso, a formação de uma área anódica ativa embaixo do biofilme ocorre de maneira similar à corrosão em frestas pelo mecanismo da composição crítica apresentada na seção 9.5. O biofilme provoca a formação de uma pilha de aeração diferencial com dissolução passiva embaixo do biofilme e redução de oxigênio na área adjacente ao biofilme. Quando as espécies químicas agressivas sob o biofilme atingem a concentração crítica forma-se uma área anódica ativa sob o biofilme. Uma vez iniciado o ataque, o processo corrosivo se propaga por causa da cobertura formada pelo biofilme e produtos inorgânicos depositados sobre a área anódica.

De acordo com a Figura 9.40, quando há uma ou mais reações de hidrólise sob o biofilme a principal espécie química agressiva que pode provocar desp passivação sob o biofilme é o  $H^+$ . Portanto, na área anódica, sob o biofilme, o pH diminui por causa de reações de hidrólise, e na área catódica, adjacente ao biofilme, o pH aumenta por causa da reação de redução do oxigênio. Quando o pH diminui a ponto de dissolver o filme passivo, ocorre a formação de uma área anódica ativa sob o biofilme.

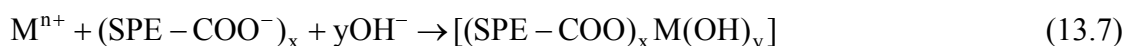
Em presença de ânions agressivos, como é comumente o caso do cloreto para os materiais metálicos de construção usados em engenharia, a formação de uma área anódica sob o biofilme e de uma área catódica fora do biofilme, induz o transporte de ânions para a área anódica por causa da diferença de cargas elétricas. A desp passivação por ânions agressivos somente ocorre se a permeabilidade do biofilme permitir o transporte desses ânions até a área anódica. Quando a concentração de ânions agressivos na área anódica é suficiente para provocar a desp passivação, uma área anódica ativa se forma sob o depósito.

Em presença de ânions agressivos e de reações de hidrólise sob o biofilme a desp passivação ocorre mais facilmente por causa da sinergia das espécies químicas agressivas, mesmo não havendo transporte de ânions agressivos para a área anódica. Somente a

concentração inicial de ânions agressivos na área anódica já favorece a despassivação com a diminuição do pH sob o biofilme.

A interação do biofilme com a superfície metálica também tem influência na suscetibilidade à corrosão na interface material/biofilme. As SPE secretadas pelos microrganismos provocam alterações na superfície do material tais como molhabilidade, cargas da superfície e estado energético da superfície, influenciando na suscetibilidade à corrosão do material [36]. As proteínas e os carboidratos das SPE contêm grupos aniônicos funcionais, tais como ácidos carboxílicos e grupos aminoácidos, capazes de fazer ligações com espécies iônicas do meio e/ou com produtos de corrosão [33,37]. A capacidade que as SPE têm de se ligar com os íons metálicos depende da espécie de microrganismo e do tipo de íon metálico. Em particular, o ligante aniônico multidentado apresenta forte afinidade por íons multivalentes tais como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  [23]. A presença de íons metálicos com diferentes graus de oxidação, associada com a afinidade por substâncias do biofilme, pode resultar em uma variação do potencial elétrico metal/meio. Por exemplo, o potencial redox da reação  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{Fe}^{3+} + 1\text{e} = \text{Fe}^{2+}$ ) varia significativamente com diferentes ligantes das SPE (de +1,2 V até -0,4 V) [23]. As ligações de íons metálicos com as SPE podem mudar o potencial de corrosão do sistema metal-meio para valores de potenciais mais suscetíveis à corrosão.

A afinidade química das SPE por produtos de corrosão é a responsável pelo fenômeno de mineralização ou biomineralização das SPE durante o processo de corrosão [23,38,39]. O processo de mineralização do biofilme tem como resultado a diminuição do pH local por causa da geração de  $\text{H}^+$  durante a ligação de produtos de corrosão com os grupos ácidos funcionais das SPE tais como ácidos carboxílicos, ácidos urônicos dos polissacarídeos e os aminoácidos [38]. A ligação de um hidróxido metálico com um grupo carboxílico iônico do ácido carboxílico ( $\text{COOH}$ ) da SPE pode ser representada por [38]:



#### 13.4.2. Influência dos produtos metabólicos na CIM

As espécies químicas corrosivas de origem metabólica mais importantes na corrosão de materiais metálicos de construção comumente usados em engenharia são as substâncias ácidas e o sulfeto. Esses produtos metabólicos aumentam a corrosividade do meio para esses materiais por causa da diminuição do pH e/ou presença de sulfeto de hidrogênio e de bissulfeto.

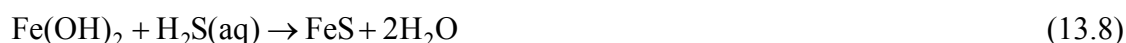
As substâncias ácidas afetam, em particular, os parâmetros locais de pH *versus* potencial elétrico ( $E$ ) mudando para condições mais suscetíveis à corrosão ou para regiões ativas do diagrama de Pourbaix  $E$  *versus* pH do sistema material-meio. O mecanismo de corrosão é o mesmo da corrosão de sistemas abióticos. A diferença com relação aos sistemas bióticos ativos é que os microrganismos criam condições locais que favorecem a corrosão localizada de materiais metálicos.

Em presença de oxigênio dissolvido no meio aquoso o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e o bissulfeto ( $\text{HS}^-$ ) são rapidamente transformados em sulfito e sulfato [9]. Tendo em vista que as

bactérias redutoras de sulfato se desenvolvem em meios isentos de oxigênio, o  $\text{H}_2\text{S}$  e o  $\text{HS}^-$  de origem biogênica são estáveis em meios não aerados ou em nichos de biofilmes onde não há oxigenação. Portanto, em meios isentos de oxigênio contendo sulfato, a formação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HS}^-$  depende da presença de microrganismos sulfetogênicos ativos.

O sulfeto de hidrogênio é uma espécie química agressiva para os filmes de produtos de corrosão dos materiais metálicos de construção usados em engenharia tais como ferros fundidos, aços e cobre. Em meios aquosos isentos de oxigênio o sulfeto de hidrogênio reage com os produtos de corrosão depositados e forma sulfeto(s) metálico(s). Para os aços inoxidáveis, por exemplo, a camada passiva de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é transformada em  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  e  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  [9].

Em meios naturais, principalmente em solos, os materiais metálicos de construção mais usados são ferros fundidos, aços-carbono e aços baixa liga. Quando esses materiais se encontram em meios de desenvolvimento de bactérias redutoras de sulfato, o  $\text{H}_2\text{S}$  dissolvido no meio aquoso reage com os óxidos/hidróxidos de ferro depositados e forma monossulfeto de ferro, normalmente não estequiométrico ( $\text{FeS}_{1-x}$ ) [9]. Para uma camada de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , por exemplo, o ataque pelo sulfeto de hidrogênio em meio aquoso (aq) ocorre de acordo com a seguinte reação:



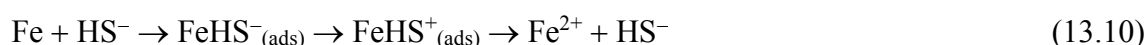
A resistência à corrosão depende da espessura e das características físicas do filme formado sobre o material metálico. Filmes mais compactos e não fissurados são mais protetores enquanto que filmes de baixa aderência e porosos/fissurados permitem o contato direto do metal com o meio corrosivo e, portanto, a camada formada não protege o material.

O mecanismo de corrosão de ferros fundidos, aços-carbono ou aços baixa liga pelo sulfeto de hidrogênio em meios aquosos pode ser representado pela seguinte reação global:



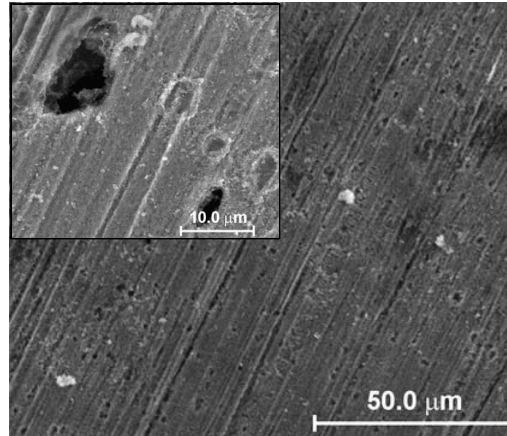
A Reação 13.9 também mostra que o sulfeto de hidrogênio pode provocar a fragilização por hidrogênio ou a corrosão sob tensão induzida por hidrogênio por causa da reação de redução do hidrogênio na superfície metálica [40].

Em meios com  $\text{pH} > 4,5$  o bissulfeto pode catalisar a reação de oxidação do ferro por meio do seguinte mecanismo [41]:



A Figura 13.6 mostra os pites formados na superfície do aço API 5L X52 após a imersão do aço em um meio aquoso de aerado contendo bactérias redutoras de sulfato. A solução de cultura das bactérias continha lactato como doador de elétrons e tiosulfato como receptor de elétrons. Na solução foi adicionado  $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de NaCl e os ensaios foram realizados com as BRS da espécie *Desulfovibrio capillatus* [11]. Os pites foram observados após a remoção da camada

porosa de depósitos que cobriu a superfície do aço baixa liga API 5L X52 durante a imersão no meio biótico por 45 dias [11]. Na imagem ampliada é possível ver a morfologia e locais de nucleação de pites. Os riscos paralelos foram formados pelo lixamento da amostra antes do ensaio.



**Figura 13.6.** Imagem realizada por MEV da superfície do aço API 5L X52, após remoção dos produtos depositados, mostrando os pites formados em 45 dias de imersão em solução com BRS contendo lactato, tiosulfato e NaCl [11].

As medidas de perda de massa por unidade de área do aço API 5L X52 em 45 dias de ensaio mostraram que ela foi três vezes maior na solução com as BRS quando comparada com a perda de massa do aço na solução esterilizada por causa da atividade das bactérias.

Nos aços é comum a presença de enxofre na forma de inclusões de sulfeto de ferro ou de sulfeto de manganês. Em meios aerados, o metabolismo do enxofre das inclusões de sulfeto metálico por bactérias oxidantes de enxofre provoca a dissolução das inclusões e formação de ácido sulfúrico que favorece a corrosão do aço. Em presença de  $H_2S$  ou de tiosulfato no meio aquoso essas bactérias também oxidam o  $H_2S$  ou o tiosulfato a sulfato, resultando na formação de ácido sulfúrico no meio aquoso.

Por outro lado, em condições de anaerobiose são as bactérias sulfetogênicas que podem dissolver as inclusões de sulfeto e gerar espécies químicas corrosivas por redução metabólica do enxofre das inclusões de sulfeto metálico. Neste caso, também ocorre uma despolarização catódica por causa da reação de redução do hidrogênio das espécies químicas  $H_2S/HS^-$  provenientes da atividade das bactérias (veja na Figura 12.10).

Nas transformações biogênicas do enxofre, tanto em meios aerados quanto em meios isentos de oxigênio, existem microrganismos que geram espécies químicas que são agressivas para os materiais metálicos de construção usados em engenharia. O mesmo acontece no ciclo biogênico do nitrogênio. Por exemplo, as bactérias da espécie *Vibrio Natriegens* são bactérias facultativas e em água do mar elas transformam o nitrogênio gasoso ( $N_2$ ) dissolvido na água em amônia ( $NH_3$ ) [42]. Em locais aerados a amônia é transformada em ácido nitroso e, em seguida, em ácido nítrico de acordo com as Reações 15.38 e 15.40. No sentido contrário, o nitrito e o nitrato são reduzidos em cadeia para  $N_2$ ,  $N_2O$  ou  $NO$  [3,4]. Um novo ciclo biogênico de oxidação

do nitrogênio produz substâncias ácidas. Portanto, nos ciclos biogênicos de oxidação e de redução do enxofre e do nitrogênio existem microrganismos que formam produtos metabólicos que favorecem a corrosão dos materiais metálicos de construção.

Outros dois produtos biológicos que podem afetar o comportamento químico e elétrico na interface material/meio são as substâncias ácidas do biofilme e as enzimas ativas no biofilme. O biofilme pode provocar uma diminuição local significativa do pH por causa da concentração de grupos funcionais ácidos no biofilme [43]. De modo geral, o biofilme apresenta características ácidas que tende a favorecer a corrosão.

As enzimas extracelulares ativas presentes no biofilme podem interferir na cinética de corrosão por meio de reações catalíticas enzimáticas. Determinadas enzimas podem catalisar a formação de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) [44]. O peróxido de hidrogênio é um oxidante para materiais metálicos e sua presença no meio aumenta a corrente catódica [44]. Contudo, a atividade das enzimas extracelulares e a influência dos produtos das reações enzimáticas nas reações parciais de corrosão dependem do tipo de enzima, do meio e do material [23,44,45]. Por exemplo, as enzimas oxidases ativas têm por efeito aumentar o potencial de corrosão (potenciais mais nobres) do aço inoxidável devido à formação de peróxido de hidrogênio, fenômeno denominado enobrecimento [23,44].

As enzimas extracelulares secretadas por microrganismos também podem provocar a degradação direta de revestimentos orgânicos usados na proteção contra a corrosão de materiais metálicos.

#### **13.4.3. Mecanismos de corrosão induzida por bactérias oxidantes de Fe/Mn**

Determinadas espécies de bactérias podem oxidar tanto o  $Fe^{2+}$  quanto o  $Mn^{2+}$  [29,46]. O manganês é um elemento que pode estar presente como impureza ou como elemento de adição nos aços. A oxidação de íons ferrosos por bactérias microaerófilas é muito comum em meios naturais pouco aerados, tais como em solos ou águas naturais, por causa da utilização de ferros fundidos e de aços nesses meios.

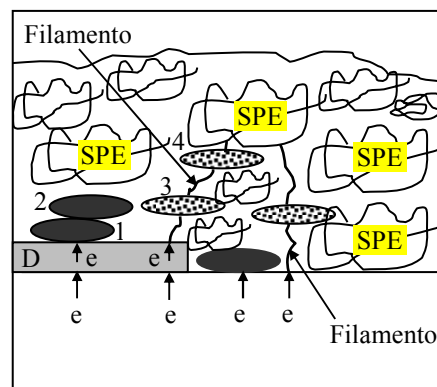
A corrosão de materiais metálicos à base de ferro induzida por bactérias oxidantes de ferro (BOF) aeróbias/microaerófilas inicia com a formação de biofilme. À medida que os depósitos inorgânicos se acumulam na região colonizada, a concentração de oxigênio dissolvido na interface do material com o biofilme e os depósitos inorgânicos diminui. Por um lado, as bactérias consomem oxigênio e, por outro lado, o biofilme e os depósitos inorgânicos limitam o transporte de oxigênio. Com o tempo os produtos inorgânicos se acumulam na região colonizada formando um depósito constituído de material inorgânico e orgânico, chamado de tubérculo.

A colonização e formação de tubérculos em meios aerados por bactérias oxidantes de ferro provoca, conseqüentemente, a formação de uma pilha de aeração diferencial onde a parte do material que fica sob o tubérculo é anódica e a região adjacente ao tubérculo é catódica. As características ácidas do biofilme e as reações de hidrólise favorecem o ataque localizado sob o tubérculo por causa da diminuição do pH. Em meios contendo cloreto a atividade das bactérias oxidantes de ferro favorece a formação de cloreto férrico ( $FeCl_3$ ), que é corrosivo para os

materiais à base de ferro. No caso de bactérias que oxidam também o íon manganoso a manganico tem-se também a formação de  $MnCl_3$  em aços contendo manganês em sua composição.

Embaixo dos tubérculos forma-se um meio anóxico que pode ser colonizado por bactérias redutoras de sulfato. A presença dessas bactérias aumenta a corrosividade do meio e, conseqüentemente, a corrosão localizada. Portanto, a corrosão de materiais à base de ferro induzida por bactérias oxidantes de ferro e por bactérias redutoras de sulfato é maior do que a corrosão induzida somente por bactérias oxidantes de ferro.

De modo geral, em meios aerados os microrganismos aeróbios/microaerófilos podem formar nichos anóxicos no interior do biofilme, permitindo o desenvolvimento de BRS em presença de espécies químicas receptoras de elétrons. Na Figura 13.5b foi mostrado que determinadas BRS podem formar nanofilamentos condutores que podem ser usados para capturar elétrons para a redução de sulfato ou de outras espécies químicas contendo enxofre oxidado. Diferentes bactérias, tais como as *Geobacter sulfurreducens* [47] ou *Shewanella oneidensis* [48], podem formar nanofilamentos condutores que funcionam como uma rede eletrônica através do biofilme realizando conexões elétricas a "longa distância" em escala micrométrica. A Figura 13.7 é uma ilustração, em forma esquemática, mostrando o consumo de elétrons da superfície metálica ou de um depósito (D) por BRS. No esquema existe a possibilidade de captura de elétrons por contato direto das células e/ou dos filamentos condutores com a superfície do material metálico ou com o depósito.



**Figura 13.7.** Possíveis vias de captura direta de elétrons da superfície do material metálico ou de um depósito (D) para o metabolismo de BRS (elipses) em nichos anóxicos da interface biofilme/sólido.

Os depósitos condutores, como é o caso do sulfeto de ferro, mesmo formando uma camada espessa sobre o material, permite o fluxo rápido de elétrons através da camada. Quando há precipitação de compostos inorgânicos semicondutores na superfície metálica também existe a possibilidade de captura direta de elétrons da superfície da camada semicondutora pelos microrganismos, mas, neste caso, a disponibilidade de elétrons vai depender da espessura e das propriedades dielétricas do filme. Quando forma-se um filme contínuo de produtos de corrosão a dissolução de metal vai depender das suas características físicas. O mecanismo de captura direta



de elétrons da superfície de uma camada de sulfeto de ferro pelas células de BRS está mostrado na Figura 13.8.

Na Figura 13.7 também existe a possibilidade de uma bactéria servir de ponte de elétrons para outras bactérias que estão em contato direto ou interconectadas pelos filamentos condutores. Por exemplo, as bactérias 1 e 3 podem capturar e ceder elétrons para as bactérias 2 e 4, respectivamente. Essa possibilidade existe porque o biofilme é um meio coletivo de se proteger em condições adversas sendo que os microrganismos podem se adaptar/desenvolver estratégias em uma ação cooperativa para manter a estrutura, a integridade do biofilme e as condições necessárias para o desenvolvimento da comunidade microbiana.

#### 13.4.4. Mecanismos de corrosão induzida por BRS

Os principais microrganismos responsáveis pela CIM em materiais metálicos são as bactérias redutoras de sulfato. Elas podem crescer em uma faixa de pH de pelo menos 4,0 a 9,5 e são capazes de tolerar pressões de até 500 atm [49]. A maioria das BRS vive em uma faixa de temperaturas de 20 °C a 60 °C [19,49,50]. Embora as BRS sejam anaeróbias, elas podem crescer mesmo em meios aerados por causa da formação de biofilmes ou depósitos em geral, que podem formar nichos anóxicos.

Em meios aquosos neutros e isentos de oxigênio a corrente de corrosão de sistemas abióticos, com potencial de corrosão menos nobre do que o potencial reversível do eletrodo de hidrogênio no meio, é controlada pela corrente catódica de redução do hidrogênio da água:



Os microrganismos presentes no meio podem, então, acelerar a corrosão eletroquímica aumentando, indiretamente, a cinética da Reação 13.11, ou consumindo elétrons por meio de reações de redução biogênicas.

De acordo com a teoria de despolarização catódica [51], o hidrogênio molecular proveniente da reação catódica ficaria adsorvido na superfície do material metálico formando uma espécie de "filme de hidrogênio", limitando (polarizando) a reação catódica e, por consequência, a oxidação de metal. O consumo desse hidrogênio molecular por determinadas espécies de bactérias provocaria a despolarização catódica, o que levaria, consequentemente, a um aumento da corrosão [51].

No processo metabólico de determinadas BRS o hidrogênio molecular ( $\text{H}_2$ ) serve como doador de elétrons e o sulfato como receptor de elétrons. Considerando  $\text{H}_2\text{S}$  como produto final, a redução metabólica do sulfato com consumo de hidrogênio molecular pode ser representada por:



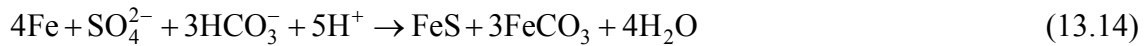
Venzlaff *et al.* [52] mostraram por meio de ensaios eletroquímicos que em meios isentos de oxigênio determinadas espécies de BRS podem capturar diretamente elétrons da superfície do sólido para os seus metabolismos. Os ensaios foram realizados com dois eletrodos de ferro puro em água do mar sintética deaerada e esterilizada, seguida da adição de bactérias da espécie *D. corrodens*. O meio de ensaio continha somente sulfato como receptor de elétrons e nenhum substrato oxidável (doador de elétrons). Admitindo que as bactérias possam capturar elétrons diretamente da superfície do material, a redução metabólica do sulfato, tendo como produto final o  $\text{H}_2\text{S}$ , ficaria da seguinte forma [52]:



Para deixar as Reações 13.12 e 13.13 com  $\text{HS}^-$  como produto metabólico final no lugar de  $\text{H}_2\text{S}$ , basta tirar um  $\text{H}^+$  do lado esquerdo de cada reação (veja na Reação 13.5).

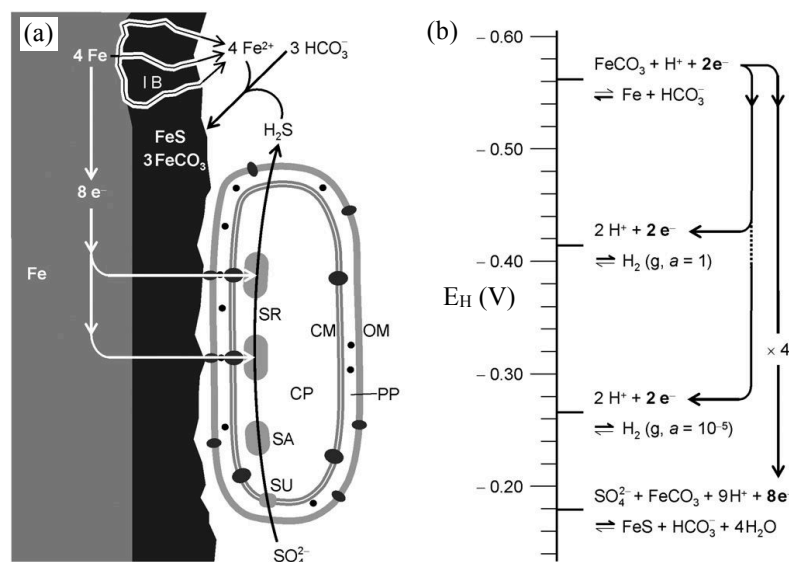
Para mostrar que as BRS da espécie *D. corrodens* consomem diretamente elétrons da superfície do material, Venzlaff *et al.* [52] utilizaram como controle o meio de ensaio esterilizado e o meio de ensaio com adição de BRS consumidoras de hidrogênio molecular da espécie *Desulfovibrio sp.* Os ensaios eletroquímicos mostraram um aumento significativo do potencial de corrosão com circuito aberto e da corrente catódica para sobrepotenciais catódicos devido à atividade das bactérias *D. corrodens* quando comparados com os ensaios controle. A atividade das bactérias também foi quantificada por medidas experimentais da concentração de sulfeto com o tempo, na forma de sulfeto de ferro. A concentração de sulfeto produzido pelas bactérias seguiu a mesma tendência dos ensaios eletroquímicos. O hidrogênio produzido no meio estéril foi usado como referência para calcular a concentração equivalente de sulfeto de ferro produzido no meio não estéril em presença das bactérias *Desulfovibrio sp.* (consumidoras de hidrogênio). Os valores calculados e experimentais ficaram próximos, indicando que as bactérias *Desulfovibrio sp.* consomem o hidrogênio molecular produzido pela reação catódica (Reação 13.11), mas não alteraram o potencial de corrosão nem a corrente catódica para os mesmos sobrepotenciais aplicados no ferro imerso no meio em presença das bactérias *D. corrodens*. Os autores concluíram que o consumo de hidrogênio molecular pelas bactérias *Desulfovibrio sp.* não foi um fator relevante na biocorrosão, pois não acelerou a reação catódica. Outros autores também mostraram que não há aceleração da corrosão em meios contendo BRS consumidoras de hidrogênio molecular tendo o ferro metálico como a única fonte de elétrons para os microrganismos [53,54]. De acordo com esses trabalhos a suposta "polarização catódica" por hidrogênio molecular não ocorre. A corrente catódica seria limitada pela reação de redução do hidrogênio da água e não pelo hidrogênio molecular adsorvido. A redução do hidrogênio da água sobre o ferro em meios neutros e isentos de oxigênio é muito baixa devido às limitações de ionização da água e da reação de formação do  $\text{H}_2$  [55].

Somando a Reação 13.13 (catódica) com a reação (anódica) de oxidação do ferro ( $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ) tem-se a equação global de formação de sulfeto de ferro (Reação 13.14). Venzlaff *et al.* [52] também incluíram na reação global o bicarbonato por ser uma espécie química comumente encontrada em meios aquosos naturais:



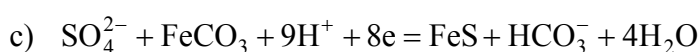
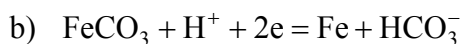
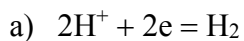
A ação das bactérias *D. corrodens*, juntamente com as espécies químicas dissolvidas, resultou na precipitação significativa de sulfeto de ferro e de carbonato de ferro. A formação de uma camada de sulfeto de ferro contendo carbonato de ferro, na forma de esferas, foi identificada nos produtos de corrosão depositados sobre o ferro [52]. Os ensaios por espectroscopia de impedância eletroquímica confirmaram que a camada depositada de sulfeto de ferro é condutora [9,52].

O modelo microbiológico simplificado de captura direta de elétrons proposto por Venzlaff *et al.* [52] está apresentado na Figura 13.8a. As células bacterianas aderidas na superfície do sólido reduzem os íons sulfato do meio com os elétrons provenientes da reação de oxidação do ferro. Os elétrons se deslocam até a superfície externa da camada condutora de produtos de corrosão, depositada sobre o ferro, onde são capturados pelas células. Proteínas específicas na membrana externa (OM), periplasma (PP) e membrana citoplasmática (CM) permitem o transporte dos elétrons até as enzimas para a redução do sulfato (SR).



**Figura 13.8.** Modelo simplificado de fluxo de elétrons do ferro para dentro da célula bacteriana via camada condutora de FeS (contendo FeCO<sub>3</sub>) (a) e potenciais redox ( $E_H$ ) de reações reversíveis relevantes para pH = 7 para o sistema ferro-água do mar estudado (b). IB = caminhos de dissolução de ferro, CP = citoplasma, SU = proteína para captura de sulfato, SA = enzima para ativação do sulfato, SR = enzima redutora de sulfato [52].

Na Figura 13.8b constam os potenciais redox de reações relevantes do sistema Fe-água do mar estudado:



Os potenciais foram calculados para  $\text{pH} = 7$  considerando as seguintes atividades:  $a_{\text{H}_2} = 1$ ,  $a_{\text{H}_2} = 10^{-5}$ ,  $a_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-2}$  e  $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-2,5}$  [52].

Pode-se observar que a reação de redução do sulfato com os elétrons provenientes diretamente do metal é termodinamicamente mais favorável do que a reação catódica de redução do hidrogênio mesmo para  $a_{\text{H}_2} = 10^{-5}$ , que é considerado um valor realístico em condições naturais [52]. Além dos aspectos termodinâmicos, a captura direta de elétrons pelas bactérias cria um mecanismo mais rápido de consumo de elétrons do que a reação de redução do hidrogênio da água.

As espécies microbianas de BRS que não têm a capacidade de capturar elétrons do material metálico dependem da presença de substâncias oxidáveis que possam ser metabolizadas para a redução do sulfato. Em meios contendo  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HS}^-$  o principal produto de corrosão contendo enxofre, formado sobre o ferro, aços-carbono ou aços baixa liga é o  $\text{FeS/FeS}_{1-x}$  [9,56].

Em presença de matéria orgânica as bactérias redutoras de sulfato podem formar um consórcio com microrganismos formadores de ácidos orgânicos ou álcoois de cadeias curtas. Os ácidos orgânicos ou álcoois de cadeias curtas são utilizados por BRS como doadores de elétrons para a redução do sulfato ou de outras espécies inorgânicas contendo enxofre oxidado presentes no meio. As espécies químicas agressivas produzidas pelos microrganismos atacam o material metálico provocando corrosão na região colonizada.

No caso da corrosão de aços-carbono ou aços baixa liga em meios naturais, o consórcio de BRS com microrganismos formadores de ácidos orgânicos ou álcoois de cadeias curtas provoca uma despolarização catódica devido à redução do hidrogênio de substâncias químicas ácidas de origem biogênica ou pela captura de elétrons diretamente da superfície do sólido pelas BRS, principalmente quando os substratos tornam-se escassos. O consórcio de microrganismos anaeróbios pode ocorrer também em meios aerados ou levemente aerados por causa do biofilme que permite criar condições anóxicas.

### 13.5. Avaliação e controle da CIM

Os sistemas de engenharia mais afetados pela CIM são os sistemas de resfriamento de água, sistemas de tratamento de águas, de filtração, tubulações em geral de água, gasodutos e oleodutos, tanques de armazenamento de soluções aquosas, produtos naturais, combustíveis, sistemas/materiais em contato com solos e águas naturais, tanques, tubulações e equipamentos com água estagnada. A CIM pode ocorrer tanto na parte externa quanto na parte interna dos sistemas de engenharia sempre que houver as condições mínimas necessárias para o desenvolvimento de microrganismos.

Muitas vezes os sistemas bióticos em meios naturais são muito mais complexos do que os sistemas bióticos criados em laboratório para estudar a corrosão de materiais. Nem sempre os sistemas bióticos simplificados usados em laboratório fornecem resultados compatíveis com aqueles observados em campo, pois na prática a CIM normalmente resulta da atividade de diferentes espécies de microrganismos agindo na região da interface do material com o meio.

Portanto, o conhecimento das condições do meio e os tipos de microrganismos presentes são de fundamental importância para o estudo da corrosão de materiais.

Os ensaios em laboratório consistem basicamente em utilizar microrganismos conhecidos armazenados, ou isolar e identificar os microrganismos coletados e, em seguida, realizar a inoculação em um meio sintético de cultura, ou meio misto, em condições controladas. A orientação e a colaboração de biólogos são importantes nesse estágio por causa dos cuidados com a limpeza e esterilização dos materiais usados nos ensaios, cultura e manipulação em geral dos microrganismos. Existem protocolos e vários meios de cultura como o meio de Postgate [57], de Baar [9], de Bushnell Hass [46], etc., que podem ou não ser modificados de acordo com o interesse. O meio de cultura também pode ser um meio natural, como por exemplo, suco de fruta ou água do mar/doce enriquecida ou não com nutrientes. Maiores concentrações de nutrientes tendem a acelerar os ensaios, pois eles estimulam a multiplicação dos microrganismos. O crescimento dos microrganismos também pode ser estimulado realizando-se os ensaios em condições de temperatura e pH de maior/máxima atividade dos microrganismos.

Os ensaios de corrosão de sistemas bióticos material-meio-microrganismos podem ser realizados por imersão do material no meio sintético de cultura, ou em um meio misto, ou em um meio específico, podendo ou não conter substratos orgânicos de acordo com os microrganismos usados e com o objetivo do estudo. Para estudar a influência dos microrganismos na corrosão de um material os ensaios de corrosão são realizados no meio de ensaio com os microrganismos e no mesmo meio de ensaio, mas esterilizado (sem atividade microbiana). As técnicas de ensaio e de caracterização da corrosão são as mesmas daquelas usadas no estudo da corrosão de materiais em geral, independentemente de ser um sistema abiótico ou biótico ativo.

As mesmas técnicas de monitoramento da corrosão de sistemas abióticos também podem ser usadas no monitoramento da CIM. O uso de cupons (amostras do material de interesse) é uma prática usual no controle da CIM, os quais podem ser introduzidos diretamente nos sistemas de engenharia ou em instalações de monitoramento acopladas aos sistemas de engenharia [58]. O monitoramento com os cupons deve ser realizado em locais mais suscetíveis de crescimento dos microrganismos.

A CIM pode ser monitorada indiretamente por meio de análises físicas, químicas e microbiológicas quantitativas do meio, por medidas do potencial redox do meio, pela atividade microbiana analisando-se a concentração de espécies químicas consumidas e/ou produzidas/oriundas da atividade microbiana e/ou por meio de sensores que detectam mudanças de determinados parâmetros do sistema e/ou dispositivos que acusam a formação de biofilme, a presença ou a atividade de microrganismos [15,58,59].

De modo geral, o controle dos microrganismos é realizado por meio de limpeza mecânica e química, e uso de biocidas [58,60]. A remoção completa de biofilmes ou depósitos é importante no controle da CIM para eliminar as possíveis pilhas de aeração diferencial. A prevenção também pode ser realizada por meio de revestimentos e proteção catódica [58], utilização de microrganismos predadores ou que produzam substâncias antimicrobianas [61]. Outra estratégia consiste em adicionar nutrientes que promovam a exclusão biológica, ou a adição de um receptor final de elétrons que possa competir com o sulfato para evitar ou

minimizar a formação de sulfeto, como por exemplo, a adição de nitrato no meio [62]. A remoção ou controle de determinados nutrientes presentes no meio também pode ajudar no controle da CIM.

## Referências

- [1] SCHWEITZER, P.A. *Fundamentals of Metallic Corrosion – Atmospheric and Media Corrosion of Metals*. New York: CRC Press, 2007, p. 20.
- [2] HUTTUNEN-SAARIVIRTA, E.; HONKANEN, M.; LEPISTÖ, T.; KUOKKALA, V.-T.; KOIVISTO, L.; BERG, C.-G. *Applied Surface Science*, 258, p. 6512, 2012.
- [3] PELCZAR Jr., M.J.; CHAN, E.C.S.; KRIEG, N.R. *Microbiologia: Conceitos e Aplicações*. Volumes I e II, 2ª edição, São Paulo: Makron Books Ltda, 1996.
- [4] TORTORA, G.J.; FUNKE, B.R.; CASE, C.L. *Microbiologia*. 8ª edição, Porto Alegre: Artmed, 2005.
- [5] STROES-GASCOYNE, S.; HAMON, C.J.; DIXON, D.A.; MARTINO, J.B. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, p. 219, 2007.
- [6] SOUZA, C.L.; CHERNICHARO, C.A.L.; MELO, G.C.B. *Water Science and Technology*, 65, p. 1229, 2012.
- [7] VASCONCELOS de SÁ, L.R.; CAMMAROTA, M.C.; FERREIRA-LEITÃO, V.S. *Química Nova*, 37, p. 857, 2014.
- [8] MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M.; BENDER, K.S.; BUCKLEY, D.H.; STAHL, D.A. *Microbiologia de Brock*. 14ª edição, Porto Alegre: Artmed, 2016, p. 379.
- [9] YUAN, S.; LIANG, B.; ZHAO, Y.; PEHKONEN, S.O. *Corrosion Science*, 74, p. 353, 2013.
- [10] HERNÁNDEZ GAYOSSO, M.J.; ZAVALA OLIVARES, G.; RUIZ ORDAZ, N.; JUÁREZ RAMIREZ, C.; GARCÍA ESQUIVEL, R.; PADILLA VIVEROS, A. *Electrochimica Acta*, 49, p. 4295, 2004.
- [11] MIRANDA, E.; BETHENCOURT, M.; BOTANA, F.J.; CANO, M.J.; SÁNCHEZ-AMAYA, J.M.; CORZO, A.; GARCÍA de LOMAS, J.; FARDEAU, M.L.; OLLIVIER, B. *Corrosion Science*, 48, p. 2417, 2006.
- [12] XU, C.; ZHANG, Y.; CHENG, G.; ZHU, W. *Materials Characterization*, 59, p. 245, 2008.
- [13] RABUS, R.; HANSEN, T.A.; WIDDEL, F. *Dissimilatory Sulfate- and Sulfur- Reducing Prokaryotes*, em *The Prokaryotes: A Handbook on the Biology of Bacteria*, DWORKIN, M.; FALKOW, S.; ROSENBERG, E.; SCHLEIFER, K.; STACKEBRANDT, E. (editores). New York: Springer Science+Business Media, 3ª edição, v. 2, 2006, p. 659.
- [14] AL-ABBAS, F.M.; WILLIAMSON, C.; BHOLA, S.M.; SPEAR, J.R.; OLSON, D.L.; MISHRA, B.; KAKPOVBIA, A.E. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 78, p. 34, 2013.
- [15] ROBERGE, P.R. *Corrosion Engineering – Principles and Practice*. New York: McGraw-Hill, 2008, p. 415.
- [16] GOSTELOW, P.; PARSONS, S.A.; COBB, J. *Water Science & Technology*, 44, p. 181, 2001.

- [17] HONGRAPIPAT, J.; SAW, W.L.; PANG, S. *Fuel*, 139, p. 494, 2015.
- [18] SINGH, S.; BANERJEE, R. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1814, p. 1518, 2011.
- [19] VELEVA, L.; KANE, R.D. *Atmospheric Corrosion*, em *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, ASM Handbook, ASM International, v. 13A, 2003, p. 196.
- [20] ZHANG, C.; WEN, F.; CAO, Y. *Procedia Environmental Sciences*, 10, p. 1177, 2011.
- [21] MERTENS, R.; LIESE, A. *Current Opinion in Biotechnology*, 15, p. 343, 2004.
- [22] KELLY, D.P.; WOOD, A.P. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 50, p. 511, 2000.
- [23] BEECH, I.B.; SUNNER, J. *Current Opinion in Biotechnology*, 15, p. 181, 2004.
- [24] RAO, T.S.; SAIRAM, T.N.; VISWANATHAN, B.; NAIR, K.V.K. *Corrosion Science*, 42, p. 1417, 2000.
- [25] EDWARDS, K.J.; HU, B.; HAWERS, R.J.; BANFIELD, F.J. *FEMS Microbiology Ecology*, 34, p. 197, 2001.
- [26] LITTLE, B.; STAEHLE, R.; DAVIS, R. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 47, p. 71, 2001.
- [27] CWALINA, B. *Architecture - Civil Engineering - Environment*, 4, p. 133, 2008.
- [28] MADIGAN, T.M.; MARTINKO, J.M.; PARKER, J.B. *Biología de los Microorganismos*. 10ª edição, Madrid: Pearson-Prentice Hall, 2006.
- [29] HEYER, A.; D'SOUZA, F.; LEON MORALES, C.F.; FERRARI, G.; MOL, J.M.C.; de WIT, J.H.W. *Ocean Engineering*, 70, p. 188, 2013.
- [30] JANNING, K.F.; BAK, S.N.; ANDERSEN, M.; KRISTENSEN, G.H. *Water Science & Technology*, 52, p. 69, 2005.
- [31] STOODLEY, P.; SAUER, K.; DAVIES, D.G.; COSTERTON, J.W. *Annual Reviews of Microbiology*, 56, p. 187, 2002.
- [32] CASTANEDA, H.; BENETTON, X.D. *Corrosion Science*, 50, p. 1169, 2008.
- [33] JAHN, A.; NIELSEN, P.H. *Water Science and Technology*, 37, p. 17, 1998.
- [34] DURMOO, S.; RICHARD, C.; BERANGER, G.; MOUTIA, Y. *Electrochimica Acta*, 54, p. 74, 2008.
- [35] SHERAR, B.W.; POWER, I.M.; KEECH, P.G.; MITLIN, S.; SOUTHAM, G.; SHOESMITH, D.W. *Corrosion Science*, 53, p. 955, 2011.
- [36] SCHNEIDER, R.P. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 11, p. 979, 1997.
- [37] BEECH, I.B. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 53, p. 177, 2004.
- [38] SAN, N.O.; NAZIR, H.; DÖNMEZ, G. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 80, p. 34, 2013.
- [39] CHAN, C.S.; de STASIO, G.; WELCH, S.A.; GIRASOLE, M.; FRAZER, B.H.; NESTEROVA, M.V.; FAKRA, S.; BANFIELD, J.F. *Science*, 303, p. 1656, 2003.
- [40] VICTORIA BIEZMA, M. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, p. 515, 2001.
- [41] BAO, Q.; ZHANG, D.; LV, D.; WANG, P. *Corrosion Science*, 65, p. 405, 2012.
- [42] YIN, Y.; CHENG, S.; CHEN, S.; TIAN, J.; LIU, T.; CHANG, X. *Materials Science and Engineering C*, 29, p. 756, 2009.
- [43] DONG, Z.H.; SHI, W.; RUAN, H.M.; ZHANG, G.A. *Corrosion Science*, 53, p. 2978, 2011.

- [44] LANDOULSI, J.; DAGBERT, C.; RICHARD, C.; SABOT, R.; JEANNIN, M.; KIRAT, K.E.; PULVIN, S. *Electrochimica Acta*, 54, p. 7401, 2009.
- [45] CAILLOU, S.; GERIN, P.A.; NONCKREMAN, C.J.; FLEITH, S.; DUPONT-GILLAIN, C.C.; LANDOULSI, J.; PANCERA, S.M.; GENET, M.J.; ROUXHET, P.G. *Electrochimica Acta*, 54, p. 116, 2008.
- [46] ASHASSI-SORKHABI, H.; MORADI-HAGHIGHI, M.; ZARRINI, G. *Materials Science and Engineering C*, 32, p. 303, 2012.
- [47] GORBY, Y.A.; YANINA, S.; MCLEAN, J.S.; ROSSO, K.M.; MOYLES, D.M.; DOHNALKOVA, A.; BEVERIDGE, T.J.; CHANG, I.S.; KIM, B.H.; KIM, K.S.; CULLEY, D.E.; REED, S.B.; ROMINE, M.F.; SAFFARINI, D.A.; HILL, E.A.; SHI, L.; ELIAS, D.A.; KENNEDY, D.W.; PINCHUK, G.E.; WATANABE, K.; ISHII, S.; LOGAN, B.; NEALSON, K.H.; FREDRICKSON, J.K. *Electrically Conductive Bacterial Nanowires Produced by Shewanella Oneidensis Strain MR-1 and other Microorganisms*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 103, p. 11358, 2006.
- [48] REGUERA, G.; MCCARTHY, K.D.; MEHTA, T.; NICOLL, J.S.; TUOMINEN, M.T.; LOVLEY, D.R. *Nature*, 435, p. 1098, 2005.
- [49] JAVAHERDASHTI, R. *Microbiologically Influenced Corrosion: An Engineering Insight*. Londres: Springer-Verlag, 2008, p. 29.
- [50] MADIGAN, M. *Brock Biology of Microorganisms*. São Francisco (Estados Unidos da América): Pearson Benjamin Cummings, 2009, p. 118, 613.
- [51] VON WOLZOGEN KÜHR, C.A.H. *Corrosion*, 17, p. 119, 1961.
- [52] VENZLAFF, H.; ENNING, D.; SRINIVASAN, J.; MAYRHOFER, K.J.J.; HASSEL, A.W.; WIDDEL, F.; STRATMANN, M. *Corrosion Science*, 66, p. 88, 2013.
- [53] DINH, H.T.; KUEVER, J.; MUßMANN, M.; HASSEL, A.W.; STRATMANN, M.; WIDDEL, F. *Nature*, 427, p. 829, 2004.
- [54] MORI, K.; TSURUMARU, H.; HARAYAMA, S. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 110, p. 426, 2010.
- [55] KAESCHE, H. *Corrosion of Metals: Physicochemical Principles and Current Problems*. Berlin: Springer, 2003, p. 236.
- [56] SHERAR, B.W.A.; POWER, I.M.; KEECH, P.G.; MITLIN, S.; SOUTHAM, G.; SHOESMITH, D.W. *Corrosion Science*, 53, p. 955, 2011.
- [57] POSTGATE, J.R. *The Sulphate Reducing Bacteria*. Cambridge (Inglaterra): Cambridge University Press, 1984, p. 32.
- [58] VIDELA, H.A. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 49, p. 259, 2002.
- [59] BEALE, D.J.; DUNN, M.S.; MORRISON, P.D.; PORTER, N.A.; MARLOW, D.R. *Corrosion Science*, 55, p. 272, 2012.
- [60] SAN, N.O.; NAZIR, H.; DONMEZ, G. *Corrosion Science*, 64, p. 198, 2012.
- [61] ZUO, R.; KUS, E.; MANSFELD, F.; WOOD, T.K. *Corrosion Science*, 47, p. 279, 2005.
- [62] STOTT, J.F.D.; DICKEN, G.; RIZK, T.Y.; GAMBLE, C.; SAUL, S.; GRANLI, T.; HAEGH, T. *Corrosion Inhibition in PWRI Systems that Use Nitrate Treatment to Control SRB Activity and Reservoir Souring*. Corrosion Conference and Expo, Corrosion 2008, NACE



International, New Orleans, Louisiana (Estados Unidos da América), artigo 08507, 2008, p. 4495.