



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

EFEITO DA DESAERAÇÃO PARCIAL DO FLUXO AQUOSO EM SISTEMA DINÂMICO NA FORMAÇÃO DE BIOFILMES

Walter B. Cravo Jr ¹, Francisca P. de França ¹

¹ Departamento de Engenharia Bioquímica, Centro de Tecnologia, Bloco E, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, 21949-900, Rio de Janeiro, Brasil Fpfranca@eq.ufrj.br

Resumo - A formação de biofilme em superfícies metálicas é influenciada por diversos fatores entre eles a concentração de oxigênio dissolvido no sistema. No presente trabalho foi avaliado a influência da desaeração parcial da água do mar na formação do biofilme em superfície de aço carbono AISI 1020, esta desaeração foi obtida através de purga de nitrogênio. Para os sistemas naturais a concentração de oxigênio dissolvido foi de 6,4 ppm enquanto que para os sistemas parcialmente desaerados a concentração foi de 0,9 ppm. Foi utilizado um sistema “looping” onde foram alocados os corpos de prova. A velocidade de fluxo aquoso utilizada foi de 17,4 cm/s. Pelos resultados obtidos pode-se constatar que um número significativamente maior de microrganismos sésseis foi obtido quando o sistema se encontrava em condições naturais. Análises de taxa de corrosão e corrente galvânica foram realizadas através de monitoramento eletroquímico e os resultados obtidos demonstram que para os sistemas naturais maior taxa de corrosão é verificada o que demonstra uma influência direta da concentração de oxigênio na formação do biofilme e nos processos de deterioração.

Palavras-Chave: biocorrosão, biofilme, desaeração parcial

Abstract – Several agents affect the biofilm formation in metal surfaces: one of them is the dissolved oxygen concentration in the system. This current work evaluates the influence of seawater partial deaeration in the biofilm formation over a Carbon Steel AISI 1020 metal surface. The deaeration was made using a nitrogen purge process. The oxygen concentration in natural systems was 6.4 ppm while in partially deaerated systems the concentration was 0.9 ppm. A looping system was used to place the metal probes. The aqueous flow speed was 17.4 cm/s. A higher concentration of sessile microorganisms was obtained in the system under natural conditions. Analysis of corrosion rate and galvanic current made through electrochemical monitoring show that a higher corrosion rate is observed in natural systems. This demonstrates that oxygen influences in both biofilm formation and deterioration process.

Keywords: biocorrosion, biofilm, partial deaeration

1. Introdução

A corrosão na indústria do petróleo é responsável por perdas consideráveis. A deterioração de estruturas offshore, tubulações, navios e instalações elétricas são as maiores fontes de problemas operacionais e perdas econômicas

A corrosão induzida por microrganismos está diretamente associada com a eletroquímica onde, em ambos os casos, tem-se uma região anódica desenvolvendo um processo de oxidação que leva a dissolução do metal (corrosão) e simultaneamente a redução de algum componente do meio através da reação catódica. Os microrganismos participam deste processo de forma ativa sem alterar a natureza eletroquímica do fenômeno, apenas acelerando o processo de corrosão. (Videla, 1988). A velocidade de fluxo aquoso influencia diretamente a formação do biofilme e sua aderência em superfícies metálicas além de modificar consideravelmente os parâmetros eletroquímicos. (De França & Cravo Jr, 2000). Outro parâmetro que influencia a aderência e permanência de microrganismos em superfícies metálicas é a concentração de oxigênio dissolvido. Alguns grupos microbianos não toleram baixas concentrações de oxigênio outros, como as bactérias redutoras de sulfato (BRS), se desenvolvem através de metabolismo anaeróbio utilizando o sulfato como aceptor final de elétrons, essas bactérias são as principais responsáveis pelos fenômenos de biocorrosão.

A avaliação do biofilme formado em superfícies metálicas associada a compreensão dos fenômenos eletroquímicos ocorridos nesta superfície é de suma importância para o entendimento do processo de deterioração do material metálico e fundamental para o desenvolvimento de alternativas que minimizem ou debелеm o problema.

Este trabalho teve como objetivo verificar os efeitos da água do mar com teores naturais de oxigênio dissolvido e parcialmente desaerado na formação de biofilmes e nos parâmetros eletroquímicos de medidas de corrosão.

2. Material e Métodos

Para a realização dos experimentos de avaliação da formação do biofilme foram utilizados cupons de aço-carbono com uma área média em torno de 4,5 cm². A composição do aço-carbono AISI 1020 mostra : C 0,16; Mn 0,63; P 0,012; Smáx 0,031; Si 0,012; Cu 0,01; Cr 0,03; Ni 0,01. Os cupons foram previamente tratados com álcool isopropílico e benzeno ou acetona com o intuito de remover a umidade. Após a secagem os cupons foram pesados ao décimo de miligrama para a determinação da perda de peso e a taxa de corrosão após a formação do biofilme.

2.1. Fluido de processo

Foi utilizada água do mar com salinidade 30000ppm (NaCl) para a realização dos experimentos, esta água foi coletada do mesmo local para evitar as possíveis variações dos microrganismos planctônicos.

2.2. Equipamento

Foi utilizado para a realização de todos os experimentos um sistema "looping" construído com tubos de PVC conectados a um tanque de 30 litros de capacidade. Este equipamento simula condições em campo onde a vazão não varia durante o processo. Neste sistema foram acoplados sensores, com o auxílio de hastes plásticas, para a avaliação dos fenômenos eletroquímicos ocorridos ao longo do experimento. A corrente galvânica foi monitorada através de um par galvânico formado de um eletrodo de aço-carbono e outro de latão. Medidas de resistência à polarização linear foram feitas através de 3 eletrodos de aço-carbono, sendo um eletrodo de trabalho, um de referência e um contra-eletrodo A circulação do fluido de processo foi realizada com o auxílio de duas bombas de 1/15 HP de potência e sua vazão controlada por registros e rotâmetros apropriados. A vazão utilizada neste trabalho foi de 0,48 m³/h correspondente a uma velocidade de 17,0 cm/s (regime turbulento Re 5.437).

2.3. Experimentos

Os cupons de aço-carbono foram alocados ao sistema "looping", como descrito e expostos aos fluidos de processo por 15 dias. A coleta da água utilizada realizou-se no mesmo local para evitar possíveis flutuações de concentração dos microrganismos planctônicos. Para os sistemas parcialmente desaerados realizou-se uma purga de nitrogênio durante 24 horas antes do início do experimento com o objetivo de promover uma redução na concentração de oxigênio dissolvido, este procedimento foi realizado ao longo dos 15 dias de experimento para manter uma baixa concentração de oxigênio dissolvido. Foram feitos monitoramentos eletroquímicos nos 15 dias de processo, cujos dados foram armazenados para posterior análise.

2.4. Determinações

Após 15 dias de experimento os corpos de prova foram retirados e alocados em frascos estéreis com 30 mL de água destilada estéril, para análise de microrganismos aeróbios e 30 mL de solução redutora com NaCl, para microrganismos anaeróbios. Os corpos de prova foram raspados e tratados com ultrassom para retirada do biofilme. As respectivas suspensões formadas foram utilizadas para quantificação dos microrganismos. As bactérias aeróbias,

anaeróbias, redutoras de sulfato (BRS) e oxidantes do ferro foram quantificadas pela técnica do número mais provável (NMP) (Koch, 1981; Harrison Jr., 1982) utilizando-se meios específicos para cada grupo de microrganismo. Os fungos foram quantificados pela contagem de unidades formadoras de colônia. Os teores de sulfetos totais foram determinados através de método colorimétrico. (APHA, 1972). Para a determinação da perda de massa os corpos de prova foram pesados ao décimo de miligrama antes e depois do processo. As taxas de corrosão foram monitoradas ao longo dos experimentos através dos dados obtidos. Estes dados foram estocados em um sistema Multilog e ao final do processo transferidos para um processador Multicorr. Posteriormente os dados foram analisados através de um software CorrChart (Multilog Corrosion Monitoring System Doc. No 89-3-193).

3. Resultados e Discussões

Os processos de corrosão acelerados pela ação de microrganismos têm sido estudados e através desses estudos pode-se observar que a compreensão dos efeitos da salinidade e da aeração na formação de biofilmes é fundamental (Videla 1991).

A tabela 1 mostra elevada aderência à superfície metálica de bactérias aeróbias e anaeróbias possivelmente devido a grande diversidade de microrganismos veiculados na água do mar. O efeito da desaeração parcial do fluxo aquoso foi marcante para as bactérias aeróbias observando-se diminuições significativas destes microrganismos nos biofilmes, o que era esperado, tendo em vista que eles utilizam o oxigênio como acceptor final de elétrons..

Em relação as bactérias anaeróbias o número de células sésseis foi máximo, ressaltando uma maior aderência e multiplicação quando o teor de oxigênio foi menor. Uma explicação, provável é a presença de bactérias anaeróbias facultativas e microaerófilas. Os microrganismos facultativos na ausência de oxigênio ou na presença de teor sub ótimo de oxigênio desvia seu metabolismo aeróbio para a respiração anaeróbia utilizando outro composto como acceptor final de elétrons. A água do mar, por exemplo, possui nitrato que pode ser um acceptor de elétrons.

Tabela 1 - Análises química e microbiológicas dos biofilmes

Processo	Análises microbiológicas					Análise química
	Bactérias aeróbias (cels/cm ²)	Bactérias anaeróbias (cels/cm ²)	Ferrobactérias (cels/cm ²)	BRS (cels/cm ²)	Fungos (ufc/cm ²)	Sulfeto total (µg/cm ²)
6,4 ppm O ₂	23 ± 2 x 10 ¹⁰	35 ± 3 x 10 ¹²	20 ± 3 x 10 ⁵	52 ± 3 x 10 ⁷	33 ± 3 x 10 ⁴	103,01
0,9 ppm O ₂	12 ± 3 x 10 ⁵	42 ± 2 x 10 ¹³	45 ± 4 x 10	8 ± 2	84 ± 2 x 10 ²	42,4
Sistema estéril 6,4 ppm O ₂	ND	ND	ND	ND	ND	10,4
Sistema estéril 0,9 ppm O ₂	ND	ND	ND	ND	ND	12,5

ND – não detectado

As bactérias oxidantes do ferro foram bastante sensíveis a baixa concentração de oxigênio, em virtude de serem estritamente aeróbios; esta observação é extensiva para os fungos, embora, observou-se uma queda menos acentuada no número dos fungos sésseis em relação aos demais grupos. Estes microrganismos são aeróbios estritos que se localizam na camada mais externa do biofilme, o que facilita um maior aproveitamento do oxigênio em circulação no sistema.

O número de bactérias redutoras de sulfato (BRS) sésseis no sistema in natura foi significativamente maior que no sistema parcialmente desaerado provavelmente devido a maior quantidade de microrganismos aeróbios que consomem ativamente o oxigênio, produzem exopolissarídeos, criando assim condições de anaerobiose na base do biofilme. O baixo teor deste grupo de microrganismo no sistema parcialmente desaerado poderia ser explicado pela predominância de linhagens facultativas que, através de seu metabolismo produziram metabólitos que de alguma maneira inibiriam o crescimento ativo das BRS e/ou não produção de polímeros extracelulares. Os exopolissacarídeos além de aumentarem a espessura do biofilme impedem a penetração de O₂ para a base do biofilme criando condições de anaerobiose total, condição para crescimento das BRS.

Os teores de sulfetos encontrados nos biofilmes formados nos sistemas in natura foram superiores aos encontrados nos biofilmes provenientes dos sistemas parcialmente desaerados. As diferenças de valores provavelmente deve-se às diferentes concentrações de bactérias redutoras de sulfato que apresentaram maior número de células sésseis no sistema in natura, este grupo de microrganismos produzem sulfeto através de seu metabolismo.

Pelos resultados do monitoramento eletroquímico pode-se observar que a corrente galvânica diminuiu progressivamente ao longo do processo, quando o fluxo circulante foi a água do mar in natura (Figura 1) atingindo valores menores que 1 mA. Nos sistemas parcialmente desaerados a variação da corrente galvânica apresentou um perfil diferente, ocorrendo uma queda brusca no início do processo e atingindo também, valores menores que 1 mA ao final do experimento.

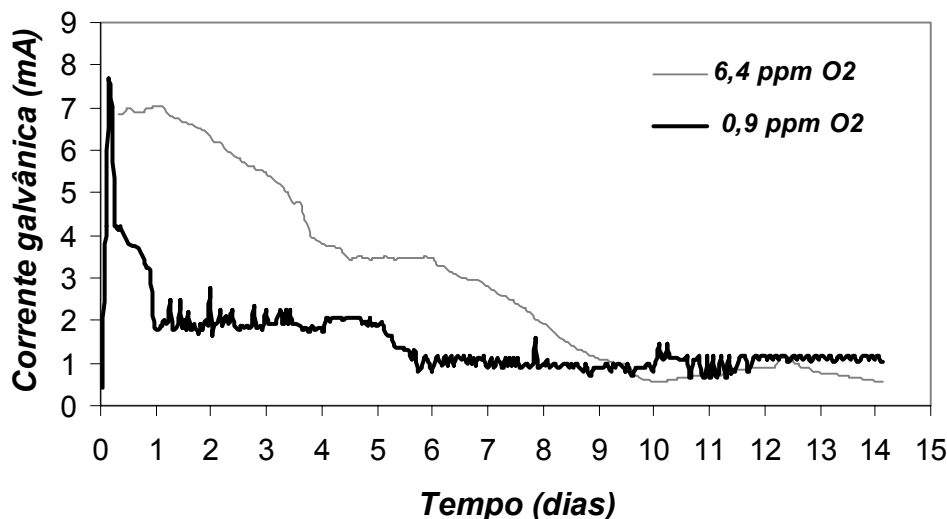


Figura 1 Corrente galvânica – sistema “ in natura”

A corrente galvânica é resultante da transferência de elétrons do anodo para o catodo e é influenciada diretamente pela concentração de oxigênio dissolvido. Considerando que o sistema in natura apresentava 6,4 ppm do O_2 dissolvido, seu consumo pelos microrganismos ocasionou uma queda gradativa da concentração o que justifica a queda gradativa da corrente galvânica. Nos sistemas parcialmente desaerados os teores de O_2 dissolvidos foram baixos, em torno de 0,9 ppm, o que ocasionou menores valores da corrente galvânica desde o início do processo. Para os experimentos em condição de esterilidade, observa-se (figura.2) que não houve alteração dos valores iniciais de corrente galvânica, este fato é explicado pela ausência de microrganismos que, como já foi visto, consomem oxigênio promovendo a queda da corrente, além do capeamento do cupom metálico pelo biofilme, o que dificulta o mecanismo de transferência de elétrons.

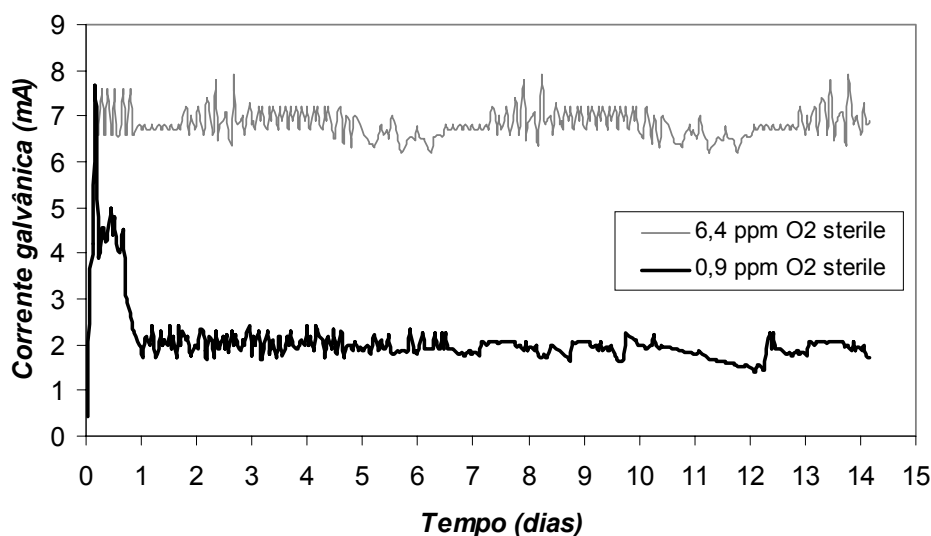


Figura 2 – Corrente galvânica – sistema estéril

As taxas de corrosão para o sistema com 6,4 ppm O₂ dissolvido (Figura.3) apresentaram valores em torno de 0,6 mm/ano, significativamente maiores que os detectados nos sistemas parcialmente desaerados que foram em torno de 0,1 mm/ano ao final do experimento, demonstrando a influência do oxigênio dissolvido na deterioração de superfícies metálicas bem como a dos microrganismos que apresentaram maior concentração para o sistema “in natura”. A queda acentuada da taxa de corrosão para o sistema com 0,9 ppm de oxigênio só foi percebida após 12 dias de experimento, antes deste período a concentração de oxigênio dissolvido era suficiente para manter uma taxa de corrosão em torno de 0,6 mm/ano, diferentemente da corrente galvânica que apresentou uma queda brusca logo no início do processo. A corrente galvânica tem ligação direta com a concentração de oxigênio sendo portanto sua medida mais sensível com a variação da concentração de oxigênio dissolvido do que as medidas de taxa de corrosão.

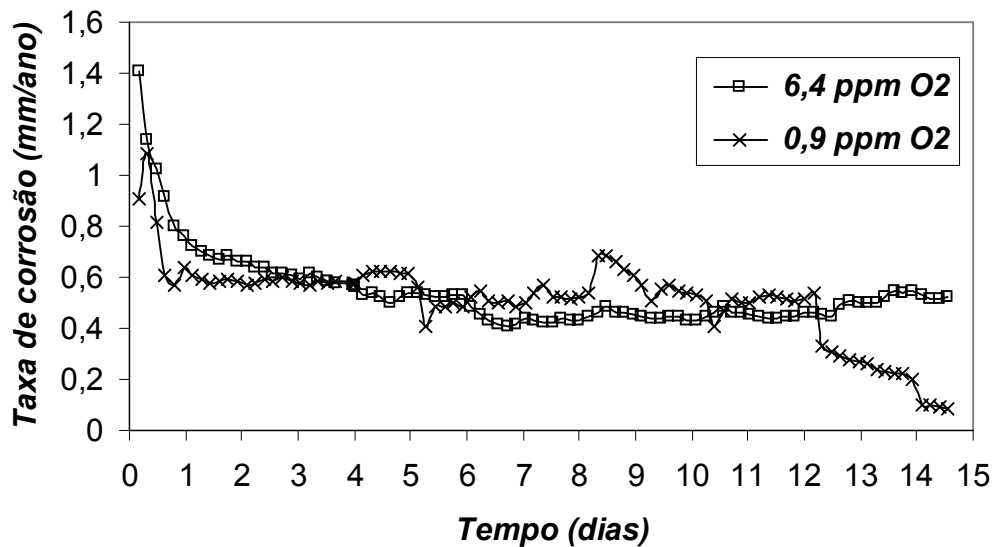


Figura 3 – Taxa de corrosão – sistema “in natura”

Os experimentos conduzidos em condições estéreis mostraram baixas taxas de corrosão, 0,2 mm/ano, (figura 4) confirmando assim, o efeito dos biofilmes nos processos de corrosão.

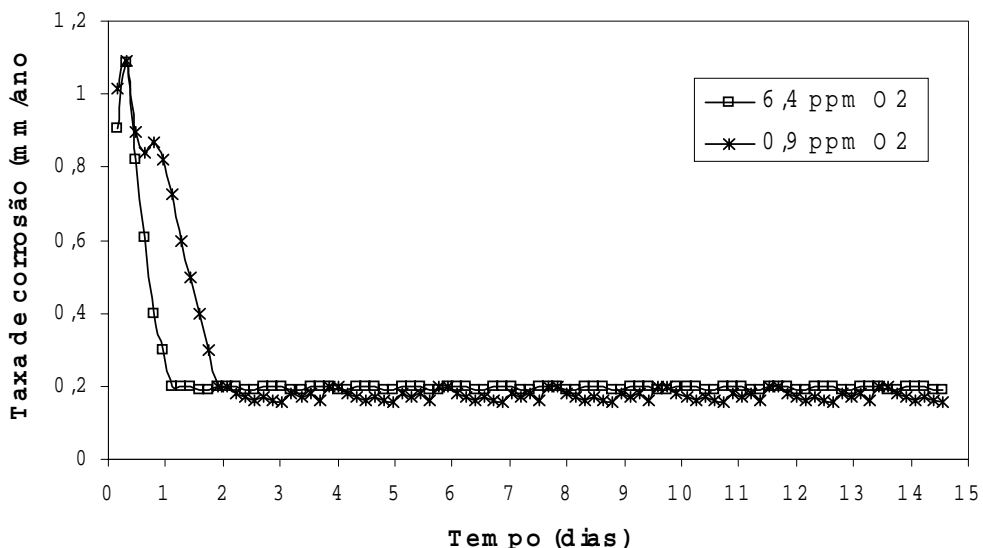


Figura 4 – Taxa de corrosão – sistemas estéreis

As taxas de corrosão calculadas através das perdas de massa (figura 5) revelaram que no sistema “in natura” o processo corrosivo fica mais intenso promovendo uma maior deterioração do material metálico, esta observação nos mostra a influência dos microrganismos nos processos corrosivos, tendo em vista que uma maior concentração de microrganismos sésseis foi encontrada no sistema in natura o que corrobora alguns trabalhos desenvolvidos (Morton &

Surman, 1994; De França & Lutterbach, 1996). Além disso pode-se constatar que esses valores foram significativamente superiores aos valores encontrados através do monitoramento eletroquímico, mostrando que os biofilmes mascaram as determinações eletroquímicas que não medem a corrosão localizada provocada pelos microrganismos.

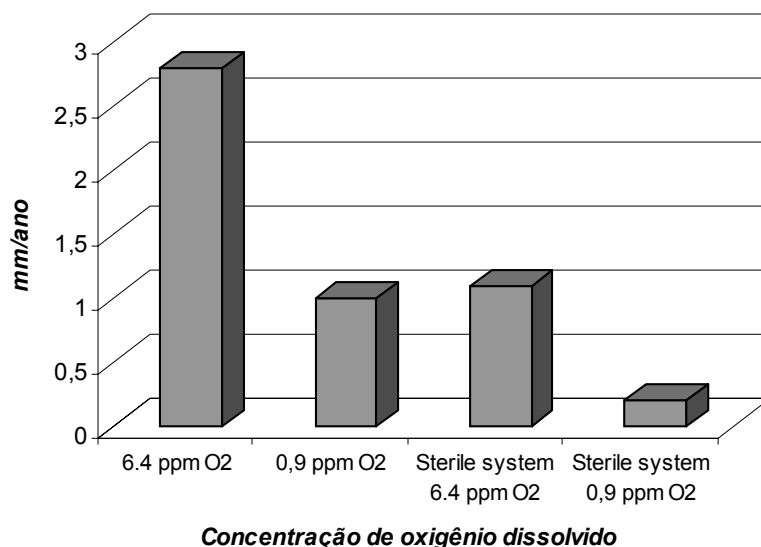


Figura 5 – Taxa de corrosão – perda de massa

4. Conclusões

Pelos resultados obtidos podemos concluir que o parâmetro concentração de oxigênio dissolvido é fundamental nos processos de corrosão e em especial na corrosão microbiologicamente induzida. Este parâmetro tem influência direta na concentração microbiana formada nas superfícies metálicas e na composição qualitativa dos microrganismos formadores do biofilme., quanto maior a concentração de oxigênio maior a deposição de microrganismos, inclusive anaeróbios, o que possibilita um maior potencial de ataque dos microrganismos a essas superfícies levando, conseqüentemente, a taxas de corrosão maiores ao final do experimento, além do efeito corrosivo natural provocado pelo oxigênio.

5. Agradecimentos

Ao CENPES/PETROBRAS pelo apoio técnico e a Agência Nacional do Petróleo (ANP) pela ajuda financeira.

6. Referências

- APHA AMERICAN PUBLISH HEALTH ASSOCIATION. Tentative method of analysis for hidrogen sulfite content of the atmosphere, methods of sampling and analysis. APHA, Washington. Pp 426-432. 1972.
- DE FRANÇA, F.P. & LUTTERBACH, M.T.S. Variation in sessile microflora during biofilm formation on AISI-304 stainless steel coupons. *Journal Industrial Microbiology* 17, 6–10. 1996.
- DE FRANÇA, F.P. & CRAVO JR., W.B. Variation in sessile microflora as a function of flow velocity during biofilm formation in carbon steel coupons exposed to circulating seawater. *World Journal of Microbiology & Biotechnology* 16: 811-814. 2000
- HARRISON JR.,^a P. Genomic and physiological diversity amongst strains of *Thiobacillus ferrooxidans* and genomic comparasion with *Thiobacillus thiooxidans* . *Arch. Microbiol.* 131 pp 68-76. 1982.
- KOCH,^a L. Growth Measurement : *Manual of Methods for General Bacteriology* (Gerhardt, P. ad). 188-207. American Society for Microbiology. 1981.
- L.H.G. MORTON & S.B. SURMAN. Biofilms in Biodeterioration - a Review. *International Biodeterioration & Biodegradation* pp 203-221. 1994.
- VIDELA, H. Corrosion microbiológica y biofouling. Um nuevo desafio para los tratamientos de águas industriales. *Corrosion/ Protection*. Pp 41-42. 1988.
- VIDELA, H. Microbially induced corrosion. Updated Overview. *Biodeterioration and Biodegradation* pp 63. 1991.