

## Estudo de processos de corrosão influenciada microbiologicamente em cupons metálicos

### Study of microbiologically influenced corrosion processes in metallic coupons

#### RESUMO

Sabe-se que a degradação de equipamentos em estações de tratamento de esgoto (ETE) é uma problemática coletiva, a qual gera prejuízos gerais significativos. O estudo e a análise dos fenômenos que a ocasionam, tal qual o monitoramento de sua progressão em ambiente controlado, fundamentam novas tentativas para resolução e prevenção de tais problemáticas; especialmente na formulação e aplicação de materiais mais resistentes à oxidação e, conseqüentemente, de maior vida útil. Os processos de corrosão influenciada microbiologicamente (CIM) são uma das causas de degradação dos materiais que compõem a estrutura das ETEs; alguns micro-organismos de crescimento propício em tais ambientes são da família Enterobacteriaceae. Desenvolvem-se, portanto, observações da ocorrência de CIM nos materiais: aço SAE 1010, inox AISI 304 e aço galvanizado, aplicando os métodos de cultura microbiana por *Brain Heart Infusion*; seleção e identificação das bactérias; decapagem e ensaio de perda de massa; cálculo da taxa média de corrosão; análise em MEV e EDS. Concluiu-se que a corrosão é superior em aço galvanizado e os resultados apontam para ação em consórcio de bactérias, o que deve ser evidenciado em trabalhos posteriores.

**PALAVRAS-CHAVE:** Corrosão microbiologicamente influenciada. Corrosão metálica. Estação de tratamento de esgoto.

#### ABSTRACT

It is known that the degradation in the sewage treatment plants' (STPs) equipments is a public problem, which generates significant general losings. The study and review of the phenomena that causes it, such as monitoring its progression in a controlled environment, motivate new efforts to solve and prevent these problems; especially in the shaping and enforcement to materials more resistant to oxidation and thereafter, of longer lifespan. The microbiologically influenced corrosion (MIC) processes are one of the causes of degradation of the materials that set the structures of the STPs; some microorganisms with favorable growth in such environments are from the family *Enterobacteriaceae*. Observations on the occurrence of MIC were made in the alloys: SAE 1010 steel, AISI 304 stainless and galvanized steel, applying the Brain Heart Infusion microbial culture method ; bacteria selection and identification; metal cleaning; mass loss measurements; determination of corrosion rate; SEM and EDXA analysis. It was concluded that the corrosion was more intense on galvanized steel, and the results indicate a symbiotic action of bacteria, which will be evidenced in later works.

Mariana Isabeli Valentim  
[mariana.valen.tim@hotmail.com](mailto:mariana.valen.tim@hotmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

José Carlos Alves Galvão  
[galvao@utfpr.edu.br](mailto:galvao@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Karoline Caetano da Silva  
[karoline\\_kaitano@hotmail.com](mailto:karoline_kaitano@hotmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Rozane de Fatima Turchiello Gomez  
[turchiel@utfpr.edu.br](mailto:turchiel@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

**Recebido:** 19 ago. 2020.

**Aprovado:** 01 out. 2020.

**Direito autoral:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



**KEYWORDS:** Microbiologically influenced corrosion. Metal corrosion. Sewage treatment plants.

## INTRODUÇÃO

As despesas geradas pela avaria de maquinários em estações de tratamento de águas residuais (ETEs) revelam-se como crescente problemática pública e privada, ainda carente de alternativas práticas e concretas. Esta avaria se deve a fatores químicos ou físicos, ambientais, que institui focos de corrosão ou degradação do material que, se não interrompida por intervenção humana, continua a se desenvolver até a perda total do mesmo. Em aspecto amplo, Serra (2006) estipulou que os custos com a corrosão no Brasil, considerando-se todos os setores produtivos, sejam em torno de 3,5 % a 4% do PIB anual; e que 22% deste percentual poderia ser evitado se práticas de proteção anticorrosiva fossem implantadas. Sob perspectiva de Merçon *et al.* (2004), a razão de aproximadamente 30% de todo aço produzido no mundo é usado para reposição de peças sujeitas a corrosão. Porém, é incerto estimar o custo decorrente da corrosão em sua totalidade, pois se deve levar em consideração, além das perdas materiais efetivas, a mão de obra para substituição ou reposição; os custos referentes à paralização; bem como o prejuízo à saúde humana e ao meio ambiente. Trata-se também de um incômodo social, pois a emissão de gases odorantes em área urbana, provindos dessa situação, segundo Brandt *et al.* (2017), compromete o desempenho socioambiental de empreendimentos do setor de saneamento e conduz a uma cultura de repúdio a implantação de novas ETEs. Tais odores estão relacionados aos processos metabólicos de cepas microbianas ligadas a biocorrosão (GENTIL, 2012).

Em termos químicos gerais, define-se a corrosão como deterioração própria dos metais, com perda do material para uma solução, por reação de oxirredução (KOTZ & TREICHEL, 1998) em outras palavras, a transferência de elétrons entre entidades químicas diferentes, de acordo com seus respectivos potenciais eletroquímicos. É possível ainda, afirmar que a corrosão é o processo reverso da metalurgia, todavia em dimensões diferentes; seguindo o ciclo dos metais e retornando à sua natureza química original. Os processos corrosivos podem ser classificados segundo sua morfologia ou como ocorrem, dividindo-se em: corrosão eletroquímica, química e eletrolítica (SIQUEIRA, 2015). A desenvolvimento da corrosão, juntamente com o aumento de sua taxa generalizada, se dá pelas condições atmosféricas de temperatura e pressão, bem como as concentrações de elementos não metálicos presentes no meio. Um mecanismo corrosivo notório, trata-se da corrosão influenciada microbiologicamente (CIM), esta que é ocasionada pela aderência de espécies microbianas à superfície metálica e a sua posterior colonização, levando à formação de biofilmes (ARAÚJO, 2011) que, em condições favoráveis, produzem enzimas e ácidos, instauradores de reações catódicas ou anódicas.

Bactérias redutoras de sulfato (BRS); bactérias precipitantes de ferro (BPF); e bactérias heterotróficas facultativas ou anaeróbias, são os grupos

predominantemente relacionados a CIM. Entretanto, ainda no que diz respeito a micro-organismos, estes não são unicamente malevolentes; são também essenciais para a filtragem residual por meio dos filtros biológicos instalados em estações de tratamento de esgoto. A remoção da matéria orgânica do efluente; a remoção de amônia, nitritos e dióxido de carbono; são desempenhados por uma biota complexa dependente da demanda biológica por oxigênio (DBO) em um ambiente extenso e controlado. Este dinamismo faz parte da etapa biológica de tratamento, as outras duas etapas tratam-se dos processos químicos e físicos. Segundo Busato (2004), o processo físico do tratamento consiste na separação dos sólidos grosseiros; e o processo químico, na adição de componentes químicos para eliminação de contaminantes, geralmente empregado quando processos físicos e biológicos não são suficientes (*apud* MAÇANEIRO, 2004). Revisada a relevância dos tópicos abordados, o estudo realizado tem por objetivo constatar a progressividade da corrosão em ligas metálicas de aço, componentes da ETE local. Por conseguinte, atentar para presença de CIM e fornecer referências para trabalhos futuros, tanto na prevenção da degradação dos maquinários atuais ou alternativos, quanto no redirecionamento da problemática desenvolvida.

## MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa, aqui relatada, situa-se no mesmo âmbito que o projeto de Rosa (2017) e de Galvão *et al.* (2019); dos quais reaproveitam-se os protocolos microbiológicos para seleção e quantificação de bactérias e os cupons metálicos. Neste projeto, constatou-se a presença de colônias de bactérias do tipo bacilo e estreptococos, crescidas em caldo *Brain Heart Infusion (BHI)*. Os cupons foram agrupados por material estudado; Aço inox 304, Aço Carbono 1010 e Aço Galvanizado, todos com dimensões de 30,0 x 4,5 x 1,3 mm. Os mesmos foram preservados em meio líquido, em tubos *falcon* contendo meio de cultivo para bactérias Anaeróbias Heterotróficas Totais (BANHT), em local com temperatura controlada de  $(10 \pm 2)$  °C até retirada para análise. Nos tubos foram inoculados os micro-organismos da família *Enterobacteriaceae* isolados previamente.

Os cupons foram então submetidos ao ensaio de perda de massa; que se constitui de pesagem inicial em balança analítica, repetidos processos de limpeza em solução adequada ao material, e posterior pesagem até constância de massa conforme a ASTM G1 – 03 (2017). A solução Clark, constituída de trióxido de antimônio ( $Sb_2O_3$ ), cloreto de estanho ( $SnCl_2$ ) e ácido clorídrico (HCl), foi empregada na limpeza dos cupons de aço inox e aço carbono 1010; para os corpos de prova em aço galvanizado, utilizou-se a solução básica de hidróxido de amônio e água destilada. Para o cálculo da taxa de corrosão ( $T_c$ ), relaciona-se a perda de massa em gramas após exposição ( $\Delta m$ ) multiplicada pelo constante de magnitude das unidades ( $K$ ) que, neste contexto tem valor de  $8,76 \times 10^4$ ; por sua área em  $cm^2$  ( $A$ ), tempo de exposição em horas e massa específica do material ( $\rho$ ) em  $g/cm^3$ . Sendo o quociente dessa relação, nosso resultado, em  $\mu m$  por ano; vide Eq. (1).

$$T_c = \frac{\Delta m \cdot K}{A \cdot t \cdot \rho} \quad (1)$$

A taxa de corrosão trata-se de um cálculo que pode ser feito de diversas maneiras, com diferentes propósitos. Apoia-se no cálculo de taxa de corrosão

como indicador potencial para degradação em diversos materiais por tempo controlado, e considera-se a *NACE Standards* SP0169-2013 para a apreciação do grau de corrosividade dos materiais expostos ao meio corrosivo contendo o micro-organismo estudado.

Tabela 1 – Classificação da taxa de corrosão do aço carbono

Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)	Taxa de corrosão por pite (mm/ano)	Corrosividade
< 0,025	< 0,13	Baixa
0,025 a 0,120	0,130 a 0,200	Moderada
0,130 a 0,250	0,210 a 0,380	Alta
> 0,250	> 0,380	Severa

Fonte: NACE International. (2013).

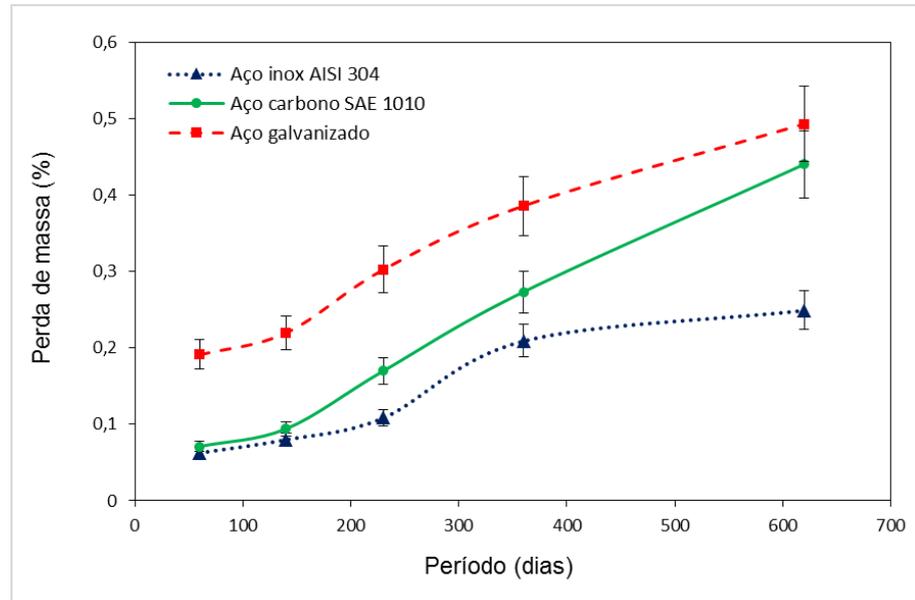
Na etapa seguinte cupons foram submetidos à análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) no equipamento de marca *Zeiss*, modelo *EVO MA 15*, equipado com detectores *Oxford Instruments* para a microanálise química EDS *X-Max* e *WDS IncaWave 500* com cristais *LiF(200)*, *PET*, *TAP*, *LSM80N* e *LSM80E*. Em trabalhos realizados anteriormente por Rosa *et al.* (2017) com o isolamento, sequenciamento e identificação dos micro-organismos presentes na ETE e por Gonçalves e Galvão (2018), a confecção dos corpos de prova e preparo do meio para análise da ação CMI, foi possível chegar a 620 dias de exposição ao meio com o micro-organismo estudado.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### ENSAIO DE PERDA DE MASSA E TAXA DE CORROSÃO

Fundamentado nos valores de massa após a decapagem dos corpos de prova, formulou-se um gráfico (Figura 1) no qual aponta-se a média da perda de massa para cada os corpos de prova de cada material estudado. Observa-se maior perda de massa a longo prazo do aço galvanizado, e o possível equipare entre os aços *inox* e carbono 1010 até, aproximadamente, 365 dias por conta da variabilidade dos valores dentro da margem de erro. Após esse período o aço carbono 1010 apresenta maior perda de massa, se comparado ao aço *inox*. Os resultados auferidos condizem com os precedentes da literatura; como documentado por Almeida e Silva (2017), a maior perda de massa do aço galvanizado nas primeiras idades deve-se a detrimento da camada protetiva superficial de zinco. Segundo Ruela e da Silveira (2017), a camada de produtos de corrosão cresce até o zinco ser empobrecido e uma camada fina, porosa e não protetiva ser formada; durante essa etapa, a corrosão atinge a camada da liga *Zn-Fe* e o potencial de corrosão muda para valores mais nobres.

Figura 1 – Perda de massa por período em dias



Fonte: Autoria própria (2020).

A perda de massa do aço carbono observada apresenta-se com tendência linear a partir de 20 semanas de exposição no meio com micro-organismos. Zou *et al.* (2011) observaram esta tendência ao determinar a taxa de corrosão do aço na água do mar. Devido as suas propriedades de resistência à corrosão o aço *inox* AISI 304 apresentou o menor percentual de perda de massa quando comparado com os outros dois materiais. Na Tabela 2 são apresentadas as taxa de corrosão do aço carbono SAE 1010, aço *inox* AISI 304 e aço galvanizado.

Tabela 2 – Relação da taxa de corrosão dos materiais

Tempo de exposição (dias)	Taxa de corrosão (mm/ano)		
	Aço carbono SAE 1010	Aço <i>inox</i> AISI 304	Aço galvanizado
60	0,1408	0,1227	0,6304
140	0,0799	0,0670	0,3060
230	0,0877	0,0552	0,2562
360	0,0902	0,0679	0,2087
620	0,0844	0,0470	0,1548

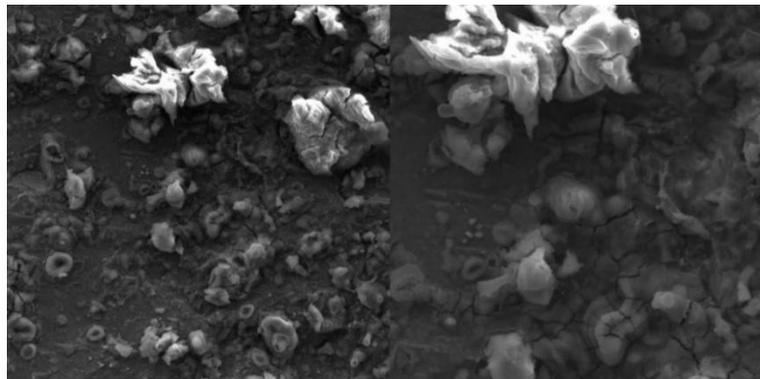
Fonte: Autoria própria (2020).

O valores da taxa de corrosão dos metais apresentaram o grau de corrosividade severa para o aço galvanizado, moderada para o aço carbono SAE 1010 e aço *inox* AISI 304, quando esses materiais foram submetidos ao meio agressivo com o micro-organismo separado das águas residuais das estações de tratamento de esgoto, sendo este um dos ambientes com intensa deterioração dos materiais que a compõem. O aço galvanizado apresentou a maior taxa de corrosão, principalmente, nos períodos iniciais de exposição. Segundo Delaunois *et al.* (2014), o metabolismo do sulfato por bactérias redutoras de sulfato gera agentes oxidantes que podem reagir fortemente com o revestimento de zinco e ferro, levando a uma corrosão rápida e importante dos tubos galvanizados.

## MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA

Nas figuras 2, 3 e 4 estão apresentadas as imagens de MEV dos materiais aço carbono SAE 1010, aço *inox* AISI 304 e aço galvanizado, respectivamente.

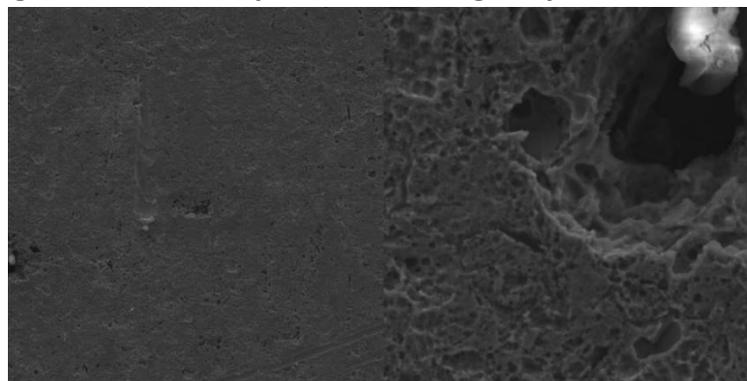
Figura 2 – Amostra de aço carbono SAE 1010. Magnificação de 1000x e 2000x.



Fonte: Autoria própria (2020).

Na figura 2, a amostra apresenta alta corrosão pontiforme; o foco em cavidades demonstra possíveis resíduos químicos provenientes dos procedimentos de limpeza dos cupons.

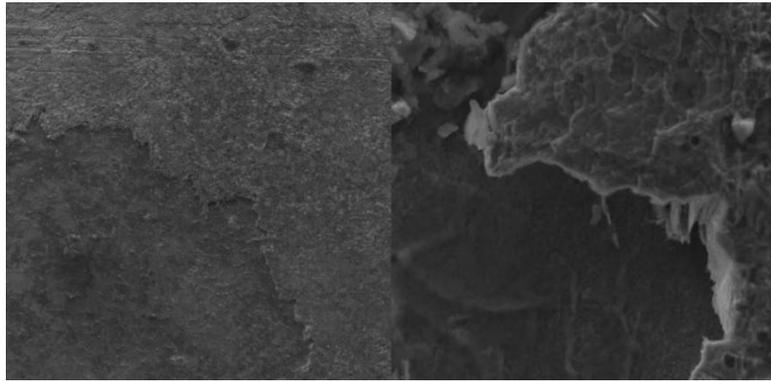
Figura 3 – Amostra de aço *inox* AISI 304. Magnificação de 200x e 2000x.



Fonte: Autoria própria(2020).

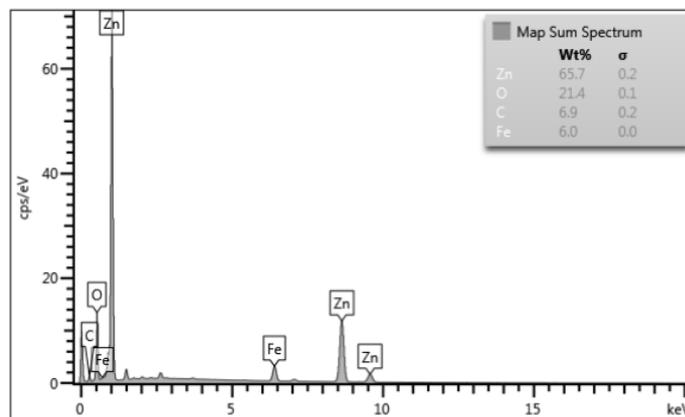
Na figura 3, onde foca-se uma cavidade, é observável uma leve corrosão pontiforme, arranhaduras e resíduos de limpeza química em tom claro. A amostra na figura 4 apresentou média corrosão seletiva por dezincificação, com a imagem em foco na divisa entre área dezincificada e não dezincificada, nota-se o contraste entre Ferro e Zinco nessas áreas. Na figura 5, observa o espectro de EDS do aço galvanizado onde estão presentes os principais componentes da amostra - ferro e zinco – indicando deszincificação da camada protetiva, corroborando o observado nas imagens de MEV (figura 4). Os gráficos resultantes da análise EDS, em geral, atestam a constância dos elementos de sua constituição inicial, não havendo alterações nesta.

Figura 4 – Amostra de aço galvanizado. Magnificação de 200x e 2000x.



Fonte: Autoria própria(2020).

Figura 5 – Espectro EDS do corpo de prova de aço galvanizado.



Fonte: Autoria própria(2020).

## CONCLUSÃO

Conforme evidenciado nos valores obtidos, observou-se perda de massa percentual considerável em todos os materiais estudados e, entretanto, maior destaque observa-se no aço galvanizado, o qual sofreu maior perda de massa percentual. A taxa de corrosão oferece a indicação da presença de elementos para a corrosão influenciada por micro-organismos da família *Enterobacteriaceae*. As imagens de MEV ilustram os processos de corrosão e espectros de EDS sugerem que as amostras foram contaminadas pelo meio e/ou ficaram com resíduos das soluções de Clark e hidróxido de amônia utilizadas no decapagem dos cupons, apontado pelos elementos díspares da composição química dos metais analisados. Embora encontradas as limitações tecnológicas ou protocolares, foi possível verificar a aplicabilidade e eficiência dos métodos estipulados, bem como estabelecer desígnios futuros para continuidade da pesquisa, reforçando a gravidade da problemática abordada, bem como reconhecendo a influência microbiológica que, se ensaiada de forma aprofundada, pode conduzir à um potencial benéfico para estas infraestruturas.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, C. V. B.; SILVA, M. P. N. M. **Análise da Influência dos Agentes Químicos na Corrosão do Filtro Biológico Percolador de Estações de Tratamento de Esgoto.** 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/8393>. Acesso: 16 ago. 2020.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G1 - 03: Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens.** West Conshohocken, 2017. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=385180>. Acesso em: 02 ago. 2020.

BRANDT, E. M. F.; SOUZA, C. L.; CHERNICHARO, C. A. L. **Alternativas para o controle de odores e corrosão em sistemas de coleta e tratamento de esgoto.** Eng. Sanit. Ambient., Juiz de Fora, v. 22, n. 4, jul./ago. 2017. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-41522017000400611](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522017000400611). Acesso em: 16 ago. 2020.

BUSATO, R. **Desempenho de um filtro anaeróbio de fluxo ascendente como tratamento de efluente de reator UASB: estudo de caso da ETE de Imbituva.** 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambientais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/1589>. Acesso em: 03 ago. 2020

DELAUNOIS, F.; TOSAR, F.; VITRY, V. **Corrosion behaviour and biocorrosion of galvanized steel water distribution systems.** *Bioelectrochemistry*, v. 97, p. 110-119. Bielefeld, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1567539414000152>. Acesso em: 20 ago. 2020.

GALVÃO, J. C. A. *et al.* **Identificação molecular de microrganismo envolvido em processo de biocorrosão.** In: RODRIGUES, T. A.; LEANDRO NETO, J. (org.). **Práticas de Produção Agrícola e Conservação Ambiental.** Ponta Grossa: Atena, 2019. Disponível em: <https://www.atenaeditora.com.br/post-artigo/21357>. Acesso em: 03 ago. 2020.

GENTIL, V. **Corrosão.** Editora LTC - Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 6 ed. 2012

GONÇALVES, A. P. O.; GALVÃO, J. C. A. **Estudo da corrosão microbiológica em materiais metálicos das estações de tratamento de esgoto.** In: Anais XXII SICITE UTFPR. Apucarana, 2018. Disponível em:

<http://lemac.ufes.br/sites/lemac.ufes.br/files/field/anexo/Thais%20Gois.pdf>.

Acesso em: 27 ago. 2020.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. Jr. **Química e reações químicas**. Editora LTC - Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 3 ed. 1998.

MAÇANEIRO, M. **Processo de degradação dos componentes utilizados em distribuidores rotativos instalados nas estações de tratamento de esgoto**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/2450>. Acesso em: 27 ago. 2020.

*NACE INTERNATIONAL STANDARD. SP0169-2013: Control of external corrosion on underground or submerged metallic piping systems*. Houston, TX, 2013.

ROSA, L. R. V. **Seleção e Quantificação de Micro-Organismos Causadores de Biocorrosão**. Relatório Final de Atividades (PVICT-PG). Ponta Grossa, 2017.

RUELA, M. S. P. *et al.* **Corrosão de aço galvanizado em soluções ácidas**. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, vol. 3, n. 8, p. 1250-1258. Viçosa, 2017. Disponível em: <https://periodicos.ufv.br/jcec/article/view/2433>. Acesso em: 15 ago. 2020.

SERRA, E. T. **Corrosão e proteção anticorrosiva dos metais no solo**. 1 Ed. Editora Intersciência, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL). Rio de Janeiro, 2006

SIQUEIRA, L. P. **Ação do ácido oxálico como inibidor de corrosão do aço carbono**. 2015. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015. Disponível em: [http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/7002/1/PB\\_DAQUI\\_2015\\_2\\_4.pdf](http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/7002/1/PB_DAQUI_2015_2_4.pdf). Acesso em: 15 ago. 2020.

ZOU, Y.; WANG, J.; ZHENG, Y. Y. **Electrochemical techniques for determining corrosion rate of rusted steel in seawater**. *Corrosion Science*, v. 53, n. 1, p. 208-216. Marefair, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010938X10004427>. Acesso em: 20 ago. 2020.