



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO TECNOLÓGICO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

PROJETO DE GRADUAÇÃO

ESTUDO DE CASO

**CORROSÃO EM TUBULAÇÃO DE AÇO CARBONO PROVOCADA POR ÁGUA
DOCE**

JULIANA SILVA DE VASCONCELOS

MARIANNA BROSEGUINI

Vitória – ES

Setembro de 2013

JULIANA SILVA DE VASCONCELOS

MARIANNA BROSEGUINI

ESTUDO DE CASO

**CORROSÃO EM TUBULAÇÃO DE AÇO CARBONO PROVOCADA POR ÁGUA
DOCE**

Projeto de Graduação apresentado ao Corpo Docente do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Camargo de Macêdo.

Vitória – ES

Setembro de 2013

JULIANA SILVA DE VASCONCELOS

MARIANNA BROSEGUINI

ESTUDO DE CASO

**CORROSÃO EM TUBULAÇÃO DE AÇO CARBONO PROVOCADA POR ÁGUA
DOCE**

Projeto apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de graduado em Engenharia Mecânica.

Aprovado em: __/__/__

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Camargo Saverio de Macêdo –
Orientador
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Me. Everaldo Bowen Carvalho
Universidade Federal do Espírito Santo

Engenheiro Warlen Alves Monfardini
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do
Espírito Santo

Vitória – ES
Setembro de 2013

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância”.

(John F. Kennedy)

Aos nossos pais, amigos e orientador.

RESUMO

A corrosão é definida como a degradação de um material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. Essa degradação causada pelo material e o meio corrosivo faz com que ocorra perda de propriedades mecânicas e funcionalidade do equipamento. O objetivo desse trabalho é avaliar como as propriedades físicas, químicas e biológicas, que definem a qualidade da água de um rio, podem interferir na corrosão ocasionada em uma tubulação. Cada um dos parâmetros que definem a qualidade da água será investigado para saber se ele tem efeito significativo no processo corrosivo do metal.

Utilizou-se um software comercial para a análise estatística dos dados e concluiu-se que a problema foi causado devido à formação de um *biofouling*, causado pelo crescimento biológico, gerando incrustação e provocando então a corrosão do material.

Palavras chaves: qualidade da água, crescimento biológico, incrustação, corrosão.

ABSTRACT

Corrosion is defined as the deterioration of a material by chemical or electrochemical action of the environment with or without strain. This deterioration caused by the material and the corrosive environment can result in loss of mechanical properties and functionality of the equipment. The objective of this study is to evaluate how the physical, chemical and biological properties that define the water quality in the river studied may interfere in the corrosion caused on the pipe. Each of the parameters that define the water quality will be investigated to determine if the effect is decisive in the corrosion process.

It was used a commercial software for statistical analysis and found that the problem was caused due to the formation of a *biofouling* caused by biological growth, causing fouling and then causing corrosion of the material.

Keywords: water quality, biological growth, fouling, corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Taxa de corrosão versus concentração de cálcio em três águas diferentes	6
Figura 2 - Comportamento da velocidade de corrosão relacionado com a concentração de oxigênio em água doce	11
Figura 3 - Variação da taxa de corrosão em função do pH da água doce	15
Figura 4 – Efeito da concentração de sais de metais alcalinos na corrosão do aço a 35°C	16
Figura 5 – Esquemático da formação do biofouling. (1) Formação é iniciada quando as pequenas moléculas orgânicas se ligam sobre a superfície inerte, (2) as células microbiológicas são adsorvidas à camada resultante, (3) As células se alimentam de matéria orgânica, (4) adicionando ao revestimento, (5) a água corrente destaca algumas células formadas, produzindo uma camada de equilíbrio.	25
Figura 6 – Micrografia eletrônica de varredura de colônias de bactérias (<i>Vibrioalginolyticus</i>) sobre uma superfície de aço carbono imersa em meio contendo cloreto	27
Figura 7 – Representação esquemática dos efeitos das células de aeração diferencial debaixo de uma colônia microbiana sobre uma superfície de ferro.	27
Figura 8 – Tubérculos de óxido de ferro devido a água contendo bicarbonato de ferro	28
Figura 9 – Tubérculos de óxido de ferro em tubulação de aço	29
Figura 10 – Depósitos de sulfetos ferrosos (FeS), coloração escura, em tubos de aço carbono.	31
Figura 11 – Tubulação que sofreu incrustação	32
Figura 12 – Demonstração de mecanismo de incrustação	32
Figura 13 – Tubérculos em tubulação de aço carbon	34

Figura 14 – Evolução das médias anuais dos níveis de pH entre os anos de 2006 e 2013	37
Figura 15 - Evolução das médias anuais da temperatura entre os anos de 2006 e 2013	38
Figura 16 – Evolução dos valores de temperatura para alguns meses entre os anos de 2006 e 2013	39
Figura 17 - Evolução das médias anuais da concentração de fósforo entre os anos de 2006 e 2013	40
Figura 18 - Evolução das médias anuais da concentração de nitrato entre os anos de 2006 e 2013	41
Figura 19 - Evolução dos valores de fósforo para alguns meses entre os anos de 2006 e 2013	42
Figura 20 - Evolução dos valores de nitrato para alguns meses entre os anos de 2006 e 2013	42
Figura 21 - Evolução das médias anuais da concentração de oxigênio dissolvido entre os anos de 2006 e 2013.....	43
Figura 22 - Evolução dos valores de oxigênio dissolvido para alguns meses entre os anos de 2006 e 2013.....	44
Figura 23 - Evolução das médias anuais do teor de sólidos suspensos entre os anos de 2006 e 2013	45
Figura 24 - Evolução das médias anuais do valor da dureza entre os anos de 2006 e 2013	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Níveis de dureza da água em relação à concentração de minerais.....	5
Tabela 02 - Velocidades recomendadas para água circulando em tubulações.....	19
Tabela 03 – Identificação de cada parâmetro da água, seus valores e influencia no processo corrosivo do caso estudado.....	49

LISTA DE SIGLAS

Ca - Cálcio

Mg - Magnésio

CaCO₃ – Carbonato de cálcio

CO₂ – Dióxido de carbono

PPM – Partes por milhão

H₂O - Água

OH - Hidroxila

H₂ - Hidrogênio

Fe - Ferro

FeS – Sulfeto de ferro

H₂S – Ácido sulfídrico

HCl – Ácido clorídrico

SO₄ – Sulfato de sódio

NaCl – Cloreto de sódio

Mg(OH)₂ – Hidróxido de magnésio

M - Metal

Cu - Cobre

pH - Potencial hidrogeniônico

Fe₂O₃ – Óxido férrico

Fe(OH)₂ - Hidróxido de ferro

Fe₃O₄ – Óxido salino de ferro

MnO_2 – Dióxido de manganês

BRS - Bactérias redutoras de sulfato

BRF - Bactérias redutoras de ferro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. MOTIVAÇÃO	2
3. OBJETIVO	3
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
4.1. CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS.....	4
4.2 AÇÃO CORROSIVA DA ÁGUA	6
4.3. PARÂMETROS DA ÁGUA INFLUENCIADORES NO PROCESSO CORROSIVO	9
4.3.1. Gases dissolvidos	9
4.3.2. Sais dissolvidos.....	12
4.3.3 Efeito do pH.....	14
4.3.4 Temperatura	17
4.3.5 Velocidade de circulação	18
4.3.6 Sólidos suspensos	19
4.3.7 Crescimento biológico	20
4.3.7.1 Corrosão microbiológica.....	21
4.3.7.2 Mecanismos	21
4.3.7.3 Corrosão por aeração diferencial	22
4.3.7.4 <i>Biofouling</i> (Bioincrustação)	22
4.3.7.5 Formação do <i>biofouling</i>	24
4.3.7.6 O Efeito do <i>biofouling</i> na geração da corrosão.....	25
4.3.7.7 Corrosão microbiológica por bactérias	28

4.4 INCRUSTAÇÃO	31
4.5 ESTUDO DE CASO SIMILAR.....	34
5. METODOLOGIA	36
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
6.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	37
6.1.1 pH	37
6.1.2 Temperatura	38
6.1.3 Sais dissolvidos.....	39
6.1.3.1 Fósforo e Nitrato	39
6.1.4 Gases dissolvidos	43
6.1.4.1 Oxigênio dissolvido.....	43
6.1.5 Sólidos suspensos	44
6.1.6 Dureza da água	45
6.1.7 Velocidade de circulação	46
6.2 PARÂMETRO BIOLÓGICO	47
7. CONCLUSÕES.....	48
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	50
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51

1. INTRODUÇÃO

A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associado a esforços mecânicos. Ao se considerar o emprego de materiais na construção de equipamentos ou instalações é necessário que estes resistam à ação do meio corrosivo, além de apresentar propriedades mecânicas suficientes e características de fabricação adequadas. Quase sempre, a corrosão metálica (por mecanismo eletroquímico), está associada à exposição do metal em um meio no qual existe a presença de moléculas de água, juntamente com o gás oxigênio ou íons de hidrogênio, em um meio condutor. Dependendo do tipo de ação do meio corrosivo sobre o material, os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos: corrosão eletroquímica ou corrosão química. Os processos de corrosão eletroquímica são mais frequentes na natureza e se caracterizam, basicamente, por ocorrer na presença de água no estado líquido.

Os meios corrosivos em corrosão eletroquímica são responsáveis pelo aparecimento do eletrólito. O eletrólito é uma solução eletricamente condutora constituída de água contendo sais, ácidos ou básicos. Águas naturais (rios, lagos e do subsolo) podem conter sais minerais, eventualmente ácidos ou básicos, resíduos industriais, bactérias, poluentes diversos e gases dissolvidos. O eletrólito constitui-se principalmente da água com sais dissolvidos. Os outros constituintes podem acelerar o processo corrosivo.

Por essa razão será feita uma investigação estatística para identificar possíveis causadores da corrosão em uma tubulação por onde passa água natural de um rio. Será investigado se houve mudanças significativas na qualidade da água, como aumento de acidez e sais dissolvidos que aceleram o processo corrosivo em metais.

2. MOTIVAÇÃO

Diante do cenário atual que está voltado para o mercado de petróleo e gás onde uma das maiores preocupações das mega empresas é a corrosão causada por água do mar, a motivação desse trabalho foi o desafio de encontrar os causadores da corrosão por água doce.

3. OBJETIVO

O presente trabalho consiste em realizar um estudo de caso hipotético a respeito de uma tubulação de aço carbono empregada para a captação de água doce. Essa tubulação com o passar dos anos sofre um processo de corrosão acentuada, de modo a perder parte de sua funcionalidade no sistema. O objetivo desse trabalho é discutir os possíveis causadores do processo corrosivo. Para isso, será realizada uma análise dos dados de qualidade da água de um rio tornando-se possível concluir o motivo da origem do problema na tubulação.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Classificação das águas

As águas são classificadas de acordo com suas características relacionadas aos compostos que elas contêm. Geralmente são denominadas como “brandas” ou “duras”, alcalinas ou ácidas [1].

A dureza da água é a propriedade que decorre da presença de metais alcalinos terrosos, onde o cálcio e o magnésio são os principais elementos presentes nas águas naturais [2]. Desta maneira, medindo-se os teores de Ca e Mg, podemos identificar os níveis de dureza. Os sais de cálcio e magnésio presentes na solução são responsáveis pelos diversos níveis de dureza da água.

Podemos classificá-las como [3]:

- Em termos de dureza (em Carbonato de cálcio - CaCO_3):

- Mole: Menor que 50 mg/l CaCO_3 ;
- Com dureza moderada: Entre 50 e 150 mg/l CaCO_3 ;
- Dura: Entre 150 e 300 mg/l CaCO_3 ;
- Muito dura: Maior que 300 mg/l CaCO_3 .

- Em termos de medição:

- Dureza Total, em que é medido o total de sais de cálcio e magnésio.
- Dureza Permanente, este parâmetro é medido após a ebulição da água onde o CO_2 dissolvido é liberado e há a transformação do bicarbonato de cálcio solúvel em carbonato quase insolúvel.
- Dureza Temporária, que corresponde à diferença entre a Dureza Total e a Dureza Permanente. É proveniente do bicarbonato de cálcio.
- Dureza Magnesiana, este tipo de dureza é medida após a precipitação dos sais de cálcio.

É fato que a água, na sua forma natural, ou seja, sem tratamento, contém íons de

cálcio e magnésio que promovem as características de dureza, que é medida em grãos de dureza por galão de água (gpg). Suas impurezas podem ser medidas em partes por milhão (ppm) ou miligramas por litro (mg/L).

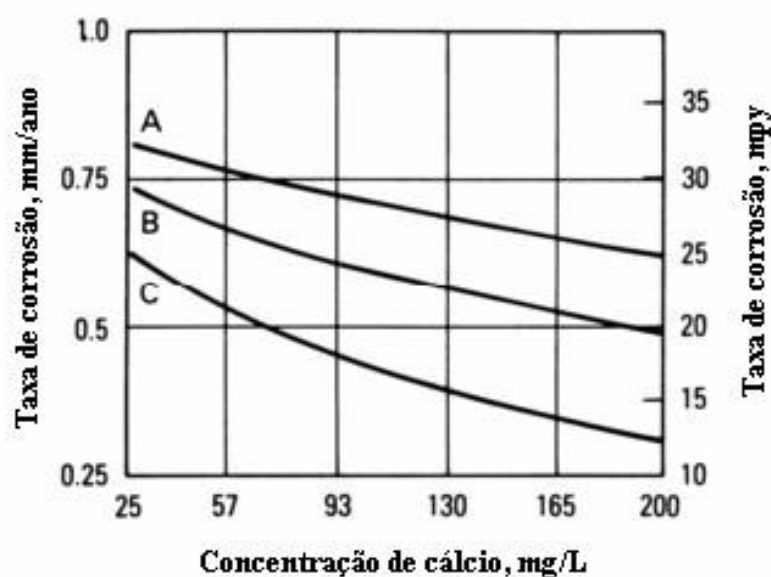
A correspondência entre essas duas unidades de medidas é: 1 gpg = 17ppm (mg/L). A tabela abaixo relaciona os níveis de dureza com as concentrações de minerais.

Tabela 01 - Níveis de dureza da água em relação à concentração de minerais [9]

CONCENTRAÇÃO DE MINERAIS (gpg)	NÍVEL DE DUREZA	CONCENTRAÇÃO DE MINERAIS (ppm)
< 1,0	Leve	< 17
1,0 - 3,5	Levemente forte	17 - 60
3,5 - 7,0	Moderadamente Forte	61 - 120
7,0 - 10,5	Forte	121 - 180
> 10,5	Muito Forte	> 180

Quando a água de um determinado sistema apresenta níveis de dureza elevados, maior é a quantidade do sal carbonato de cálcio (CaCO_3) que pode promover maior ocorrência de incrustação sobre a superfície metálica. A incrustação diminui o contato do metal com o meio corrosivo. Porém, em regiões localizadas abaixo das incrustações é possível encontrar corrosão localizada (pites), provenientes do desenvolvimento de células de aeração diferencial [4].

A agressividade total da água é relatada em função de sua dureza e alcalinidade. Águas moles, que estão com baixos teores de cálcio, são mais corrosivas do que águas duras. Estudos em laboratório usando três composições de águas diferentes mostraram que um aumento na concentração de cálcio reduz a corrosão uniforme, o que é ilustrado na Figura 1. O íon bicarbonato é a espécie alcalina predominante nas águas naturais dentro da faixa de pH 6,5 a 9 [9].



Água A: 38 mg/L HCO_3^- , 78 mg/L Cl^- , 78 mg/L SO_4^{2-} ;

Água B: 100 mg/L HCO_3^- , 224 mg/L Cl^- , 224 mg/L SO_4^{2-} ;

Água C: 266 mg/L HCO_3^- , 644 mg/L Cl^- , 644 mg/L SO_4^{2-} .

Figura 1 - Taxa de corrosão versus concentração de cálcio em três águas diferentes [6]

4.2 Ação corrosiva da água

A água pura, do ponto de vista químico, pode ser apresentada como o conjunto de moléculas associadas através de ligações de pontes de hidrogênio. Desta maneira, qualquer tipo de substância que apareça em suspensão ou dissolvida pode ser considerada impureza. Dentre elas podemos apresentar: sais, gases, microorganismos e sólidos em suspensão [1]. Dependendo do tipo de utilização da água, esta deve ser condicionada de maneira tal que sejam evitados processos corrosivos decorrentes das impurezas.

Os fatores mecânicos juntamente com a ação das impurezas podem ocasionar problemas sérios de corrosão. Isto pode ser exemplificado da seguinte forma: sólidos em suspensão associados à velocidade de fluxo do sistema eventualmente

propiciam através de fatores químicos e mecânicos associados, erosão, cavitação e turbulência.

Os principais contaminantes encontrados em águas industriais são [4]:

- Microorganismos;
- Matéria orgânica;
- Sólidos em suspensão;
- Cloreto de sódio;
- Cloreto de ferro;
- Cloreto de magnésio;
- Carbonato de sódio;
- Bicarbonato de cálcio;
- Bicarbonato de magnésio;
- Gases dissolvidos.

Quando a análise de água é realizada para a constatação de processos e velocidades de corrosão, os seguintes parâmetros devem ser considerados [5]:

- pH;
- Temperatura;
- Velocidade de circulação;
- Sais dissolvidos;
- Gases dissolvidos;
- Sólidos suspensos;
- Crescimento biológico;
- Dureza.

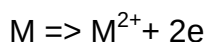
Os processos corrosivos causam grandes prejuízos quando o material da tubulação de captação de água é metálico. Tais processos afetam de forma severa as tubulações e os equipamentos reduzindo sua eficiência, causando vazamentos e diminuição da vida útil.

As principais características do processo corrosivo são os efeitos de dissolução do metal no anodo e a redução do oxigênio no catodo.

A água doce, por conter sais dissolvidos, é um bom eletrólito que permite o fluxo de elétrons de uma área negativa para uma positiva. Assim, a corrosão é realizada na presença de dois elementos: o metal e o eletrólito. A corrosão é um processo anódico (reação de oxidação) e o seu resultado final é a dissolução da superfície metálica.

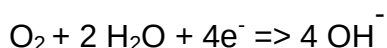
O fluxo de corrente induz uma alteração na interface metal/solução chamada polarização, que determina a taxa que o processo ocorre. As reações de corrosão tendem a abrandar a medida que há formação de produtos de corrosão na superfície de metal (efeito de polarização).

A mais importante reação que ocorre no anodo é apresentada da seguinte forma:

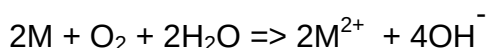


Os elétrons provenientes do anodo fluem e chegam ao catodo onde permitem que a reação catódica ocorra. Neste lado catódico existe o ganho de elétrons chamado de processo de redução.

A reação predominante no meio catódico para água aerada será:



Podemos resumir na seguinte reação de oxi-redução:



Como o metal em questão é o aço e seu principal constituinte é o elemento ferro, desta maneira, se a dissolução prosseguir, os íons ferrosos (Fe^{2+}) se oxidarão e passarão a assumir a composição de íons férricos (Fe^{3+}).

Tais íons férricos combinam-se com os íons hidroxilas formando então o produto de corrosão $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. É notório que é através de uma reação de precipitação que os produtos de corrosão insolúveis são formados [4].

4.3. Parâmetros da água influenciadores no processo corrosivo

A corrosividade da água é significativamente influenciada pelas concentrações de espécies dissolvidas (gases dissolvidos, sais dissolvidos, sólidos suspensos, microorganismos) bem como pelas variáveis do processo (pH, temperatura, velocidade de circulação do fluido).

Os efeitos desses parâmetros na corrosão são assumidos independentes, embora isto não seja totalmente correto já que interações existem. É mais fácil visualizar suas contribuições quando elas são consideradas separadamente [6].

4.3.1. Gases dissolvidos

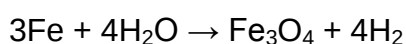
Entre os gases dissolvidos mais comumente encontrados na água podem-se destacar: Oxigênio (O_2), gás sulfídrico (H_2S), dióxido de enxofre (SO_2), trióxido de enxofre (SO_3), dióxido de carbono (CO_2) e cloro (Cl_2).

Alguns desses gases são encontrados sempre na água, como o oxigênio e o dióxido de carbono, enquanto outros aparecem na água proveniente da absorção de poluentes atmosféricos ou devido ao tratamento com cloro [7].

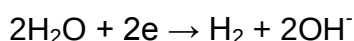
Com relação aos gases dissolvidos, o oxigênio é o maior fator contribuinte na corrosão natural do aço-carbono. Ele é parte da reação eletroquímica total ocorrida na interface entre a fase líquida e a superfície metálica.

A solubilidade do oxigênio na água irá variar com a temperatura, pressão e concentração de eletrólito. O aumento da temperatura diminui a solubilidade do oxigênio, mas o aumento da pressão parcial do oxigênio aumenta sua solubilidade. Eletrólitos concentrados diminuem a solubilidade do oxigênio.

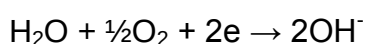
A presença de oxigênio promove a formação do filme de óxido na superfície do aço-carbono (Fe_2O_3). Na ausência de oxigênio, a corrosão do aço-carbono é reduzida, devido a formação de um filme uniforme de magnetita (Fe_3O_4), representado na seguinte equação [6]:



O oxigênio é considerado um fator de controle do processo corrosivo, podendo acelerá-lo ou retardá-lo. Acelera no caso de agir como despolarizante na área catódica, na qual em meio não aerado a reação é muito lenta e praticamente desprezível, conforme exemplificado a seguir:



Entretanto, se houver a presença de oxigênio, ocorre a sua reação na área catódica, acelerando o processo corrosivo, conforme mostrado:



Para que a água neutra, ou praticamente neutra, em temperatura ambiente, ataque o ferro, é necessário que ela contenha oxigênio dissolvido. A velocidade de corrosão no início, é rápida, tendendo a diminuir com a camada de óxido, pois essa irá funcionar como barreira na difusão do oxigênio. O aumento da concentração de oxigênio de início acelera a corrosão do ferro, pois o oxigênio consome os elétrons gerados na reação catódica. Entretanto, atinge-se uma concentração crítica na qual a velocidade da corrosão decresce [7].

Como mostrado na figura 2 a corrosão é acelerada até o valor de 10 ml/l de concentração de oxigênio dissolvido na água. A partir desse ponto, observa-se a desaceleração da corrosão.

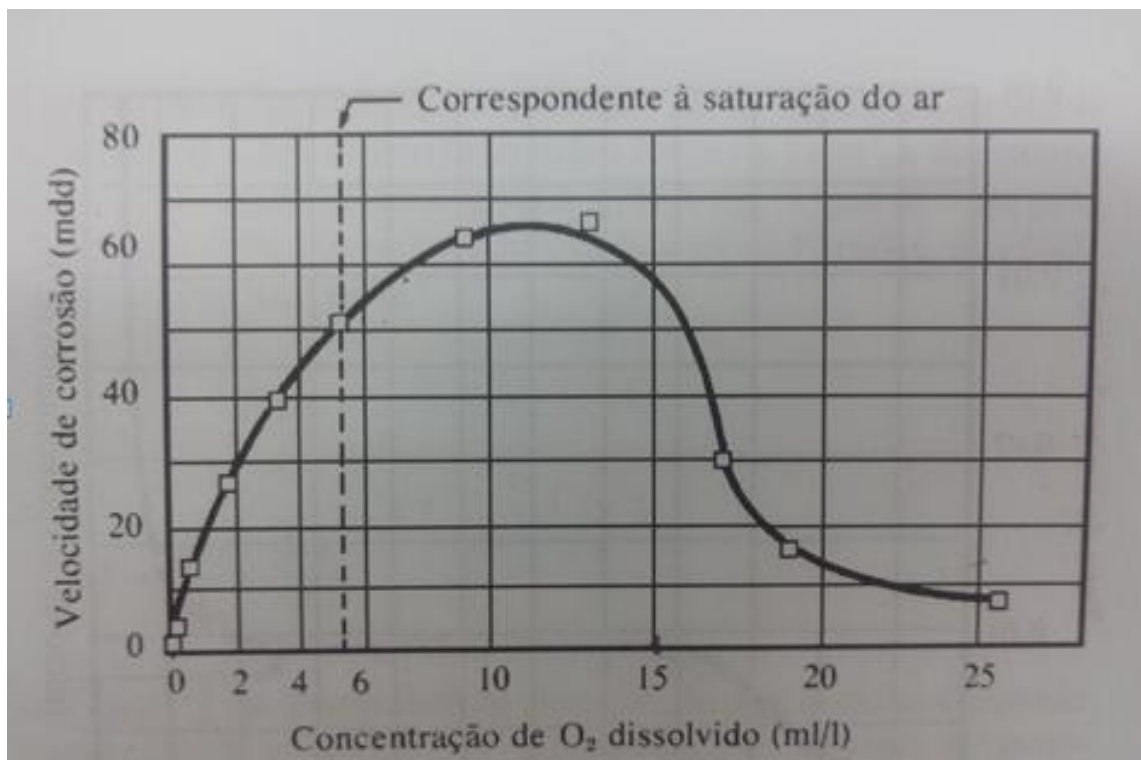
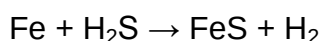


Figura 2 - Comportamento da velocidade de corrosão relacionado com a concentração de oxigênio em água doce [7]

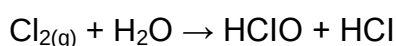
A presença de gás sulfídrico na água é geralmente devido a causas puramente químicas e biológicas. Esse gás pode ocasionar odor e gosto característicos na água e ação corrosiva sobre o ferro, aço e outros metais, com formação de sulfetos correspondentes:



A remoção de gás sulfídrico pode ser feita através de aeração, redução de pH e cloração.

Os gases SO₂ e SO₃, dissolvidos na água, ocasionam diminuição do pH, porque formam ácido sulfuroso e sulfúrico, respectivamente, acelerando o processo corrosivo devido a ação desses ácidos sobre os metais [7].

Outra substância gasosa importante é o cloro, que não é um constituinte natural da água, mas é adicionado para controle biológico. Quando dissolvido na água, o cloro irá se converter para ácido hipocloroso (HClO) e ácido clorídrico (HCl), os quais abaixarão o pH da solução, representado na equação a seguir:



Neste caso, o ataque ácido no aço-carbono é uma preocupação quando o pH cai abaixo de 7,0. Acima deste pH, os efeitos prejudiciais do cloro são reduzidos. Um controle biológico adequado pode ser realizado se o pH for mantido em aproximadamente 7,5 [6].

O dióxido de carbono (CO_2), solubilizado na água, forma o ácido carbônico que mesmo sendo um ácido fraco, ocasiona uma diminuição do pH, podendo tornar a água agressiva. A ação do dióxido de carbono está diretamente ligada ao teor de bicarbonato, que geralmente está sob a forma de bicarbonato de cálcio. Para estabilizar esse sal é necessário um excesso de dióxido de carbono em solução e a concentração necessária depende de outros constituintes da água e da temperatura.

Se tivermos quantidades insuficientes de dióxido de carbono para formar carbonato, a água pode ficar supersaturada com carbonato de cálcio e um ligeiro aumento de pH pode causar a precipitação desse sal e, se o depósito for completo e aderente, a superfície metálica poderá ficar protegida do ataque da água. Nessas condições a água poderá ser não corrosiva, mas ocasionalmente o depósito poderá ser incompleto e não-aderente e a corrosão poderá ocorrer. Se a quantidade de dióxido de carbono for muito alta, a água poderá ser corrosiva, pois ela não precipitará carbonato de cálcio e poderá dissolver alguns depósitos já existentes de carbonato de cálcio. A precipitação do carbonato de cálcio depende dos seguintes fatores: teor de cálcio (CaCO_3), alcalinidade, sólidos totais dissolvidos e temperatura.

4.3.2. Sais dissolvidos

Os sais dissolvidos exercem uma grande influência no efeito corrosivo da água e podem agir acelerando ou retardando a velocidade do processo corrosivo. Entre os sais que influenciam com maior frequência os processos de corrosão, estão: cloretos, sulfatos, sais hidrolisáveis, sais oxidantes e bicarbonatos de cálcio, magnésio e ferro. Esses sais podem ter uma variedade de efeitos tanto individualmente quanto através de suas interações. Há a formação de crostas e

depósitos cujo entre os efeitos está incluído o aumento da corrosão. O aumento do teor de sais dissolvidos na água faz aumentar sua condutividade.

Os íons responsáveis pela dureza (Ca^{2+} e Mg^{2+}) e os íons HCO_3^- (bicarbonato) são inibidores e vão desacelerar o processo de corrosão, mas os íons cloreto (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2-}) são agressivos e geralmente favorecem ao ataque corrosivo. A agressividade da água pode ser reduzida pelo aumento da concentração de íons de dureza. No caso da presença de íons de sulfato, deve-se considerar a possibilidade de ocorrência de corrosão microbiológica, originada por bactérias redutoras de sulfato acelerando o processo corrosivo [7, 8].

O efeito do cloreto de sódio, na corrosão, deve-se ao fato de este sal ser um eletrólito forte, ocasionando aumento de condutividade, que é fundamental no mecanismo eletroquímico de corrosão. No caso da corrosão de ferro em água saturada de ar, em temperatura ambiente, observa-se que a taxa de corrosão inicialmente cresce com a concentração de cloreto de sódio e depois decresce [7].

A solubilidade do oxigênio em água decresce continuamente com o aumento da concentração de NaCl, o que explica a diminuição da taxa de corrosão para concentrações elevadas de NaCl.

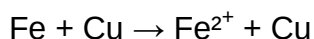
Deve-se considerar também a presença de sais dissolvidos, que poderiam ocasionar problemas de incrustações ou depósitos: bicarbonatos de sódio de magnésio e de ferro. Esses sais são solúveis, mas com aquecimento se decompõe transformando-se respectivamente em CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, e $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que são insolúveis, se depositam no sistema, ocasionando a perda de eficiência térmica e/ou corrosão.

O CaCO_3 insolúvel pode ficar aderido às paredes das tubulações evitando o contato do meio corrosivo com o material metálico e diminuindo o desgaste do material. Entretanto deve-se levar em consideração não só o problema de corrosão, mas também o problema de troca de calor, pois com o tempo a camada crescerá (incrustações calcárias) e traria inconvenientes, como diminuição da seção da tubulação e fraturas na película, funcionando ainda como isolante térmico, ocasionando a queda de eficiência do equipamento.

O mecanismo real que ocorre na interface água/metálico é mais complicado do que a formação de uma simples crosta de depósito. É provável que a formação do CaCO_3

seja devida à mudança eletroquímica na superfície do metal. O pH da superfície é geralmente maior do que do volume de água por causa do aumento da concentração dos íons OH^- , produto da reação de redução do oxigênio.

A presença de Cu^{2+} na água pode provocar sérios inconvenientes, pois ele pode agir acelerando o processo corrosivo devido à reação:



na qual se observa a oxidação ou corrosão do ferro e redução do Cu^{2+} , com formação do cobre metálico. A presença do cobre e do ferro restante forma uma pilha de eletrodos metálicos diferentes, tendo-se corrosão galvânica, funcionando o ferro como anodo e o cobre como catodo, acelerando, portanto o processo corrosivo. Esse mesmo tipo de ação ocorrerá no caso do contato dessa água, contendo Cu^{2+} , com tubulações de alumínio ou aço galvanizado, isto é, revestidas de zinco.

Sais oxidantes como cromatos e nitritos, devido às suas características de formação de camadas protetoras sobre as superfícies metálicas, são usados como inibidores de corrosão. Como esses sais são inibidores anódicos, isto é, atuam impedindo reações no anodo deve-se ter cuidado de usar uma quantidade adequada dos mesmos para a proteção de toda a extensão da superfície exposta. Quando a concentração do inibidor for deficiente poderá ocorrer corrosão localizada, com formação de pites, nas regiões não protegidas, isto é, nas discontinuidades do filme de óxido protetor [8].

4.3.3 Efeito do pH

Existe pouca diferença na taxa de corrosão de aços em água doce com valores de pH entre 4,5 e 9,5. Isto pode ser confirmado para águas “de torneira” e água destiladas. Neste campo de valores de pH, os produtos da corrosão mantêm um pH de 9,5 em ponto próximos da superfície do aço, independentemente do pH da

solução. Para valores de pH em torno de 4 e abaixo começa a evolução do hidrogênio e a corrosão aumenta rapidamente (figura 3).

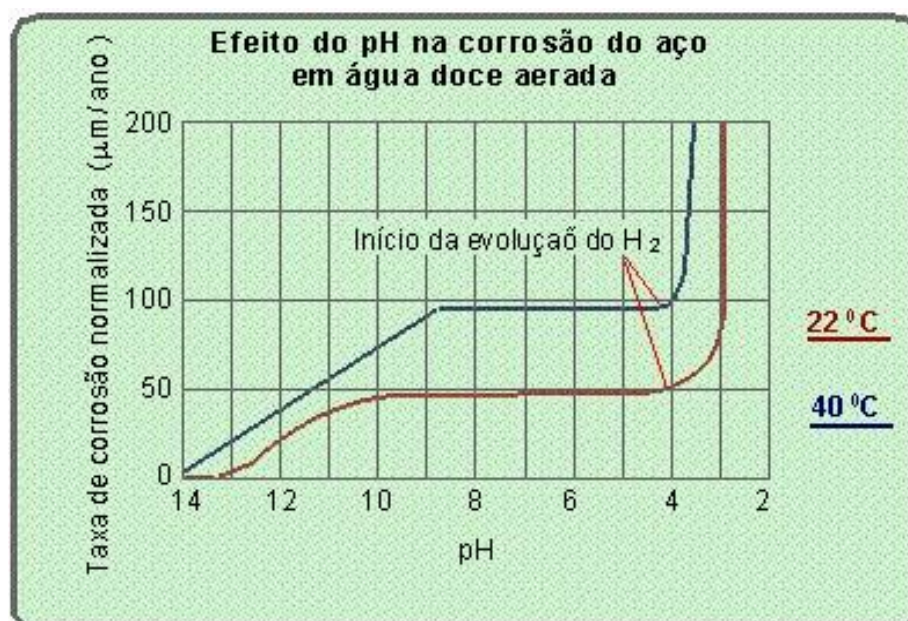


Figura 3 - Variação da taxa de corrosão em função do pH da água doce [10]

A maioria dos sais dissolvidos em água tende a reduzir tanto a solubilidade do oxigênio como a do hidróxido de ferro. Então, as taxas de corrosão em soluções concentradas de sal são usualmente menores do que em soluções diluídas de sal. Alguns sais, também tendem a elevar o pH, o que reduz a tendência à corrosão ácida.

Por outro lado, a maioria dos sais dissolvidos se ioniza e aumenta a condutividade da água, que por sua vez tende a concentrar a corrosão levando a ataque severo (pite). A condutividade aumentada faz crescer as áreas catódicas e favorece a combinação dos produtos das reações do catodo e do anodo com a água, no lugar da combinação na superfície de corrosão.

A corrosão é favorecida pelos cátions na seguinte ordem: magnésio, cádmio, manganês, cálcio, estrôncio, bário, lítio, sódio, potássio amônio, cromo trivalente e ferro trivalente.

Sais de amônia e sais de elementos trivalentes como cromo e ferro estimulam fortemente a corrosão porque se hidrolisam criando condições ácidas. A corrosão ocorre então por evolução do hidrogênio e também por despolarização do oxigênio.

O cloreto de amônia é particularmente ativo, mesmo em concentrações baixas como 10ppm.

Íons de cobre e mercúrio: íons solúveis de cobre e mercúrio são capazes de reagir exotermicamente com o ferro do aço, substituindo-o. Os íons dissolvidos (que são mais nobres que o ferro) depositam-se na superfície do aço enquanto o mesmo número de átomos de ferro entra em solução. A substituição mútua pode correr na ausência de oxigênio e não existe inibidor capaz de impedir esta reação.

Sais de metais alcalinos: quando sais de lítio, sódio ou potássio são adicionados à água aerada, a taxa de corrosão varia com a concentração. Em pequenas concentrações, a adição de um sal de metal alcalino aumenta a taxa de corrosão. Em concentrações mais altas, a taxa de corrosão atinge o valor máximo e então decresce com o aumento posterior da concentração, como mostrado na figura abaixo [10].

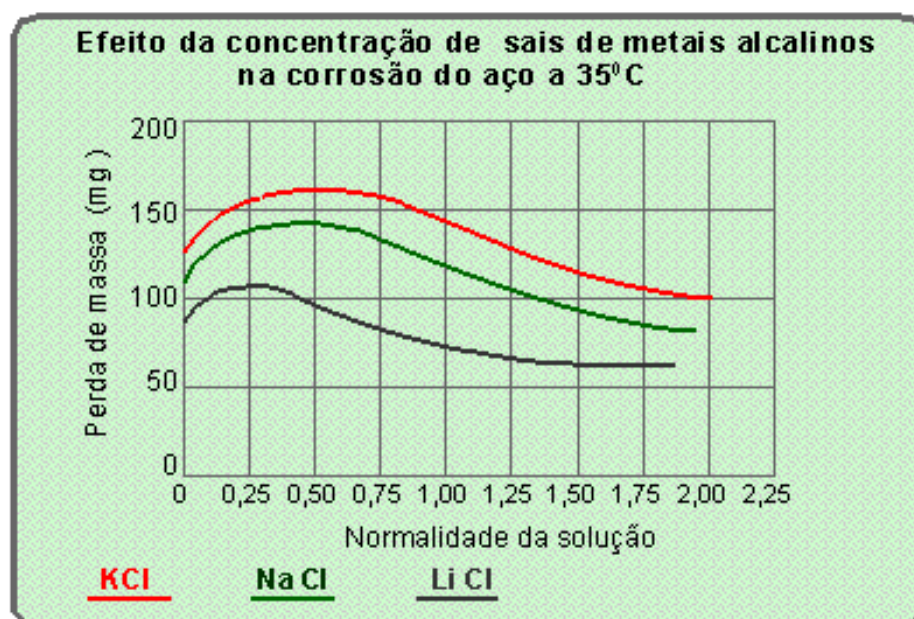


Figura 4 – Efeito da concentração de sais de metais alcalinos na corrosão do aço a 35°C [10]

O pH efetivo em uma superfície metálica pode ser diferente, dependendo das reações que prevalecem na superfície. As reações de redução do oxigênio irão produzir íons OH^- , aumentando o pH. Produtos de corrosão sob depósito, por sua vez, podem diminuir o pH por um efeito de hidrólise.

Quando o pH da água é moderadamente ácido (pH 5,0), a corrosão aumenta com o decréscimo do pH. A corrosão é sempre acelerada em pH baixo quando o oxigênio dissolvido é reduzido na superfície do metal. Ambas as evoluções de hidrogênio e redução de oxigênio contribuem na taxa de reação catódica. Quando o pH é maior que 4,0, óxidos de ferro precipitam na solução e podem formar depósitos. A corrosão diminui, mas o ataque sob depósito começa por causa da formação de uma camada de ferrugem aderente ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) na superfície. Esses depósitos impedem a difusão do oxigênio na superfície do metal. Com o aumento do pH, a natureza dos depósitos de óxido de ferro muda de pouco aderente em pH 6,0 para duro e tenaz em valores de pH superiores a 8,0 [8].

Como efeito do pH na corrosão, o aumento do pH de águas contendo moderados níveis de cálcio pode resultar na precipitação do carbonato de cálcio (CaCO_3). A sedimentação deste depósito alcalino pode impedir a difusão do oxigênio na superfície do metal, favorecendo a formação de uma barreira de troca-térmica [6].

4.3.4 Temperatura

O efeito da temperatura é muito importante, pois o aumento da mesma causará reações importantes no sistema, por exemplo:

- As reações da corrosão são usualmente mais rápidas em temperaturas elevadas;
- Mudanças de temperatura podem afetar a solubilidade dos produtos da corrosão;
- Os gases são menos solúveis com a elevação da temperatura.

Em sistemas fechados, como tubulações, a velocidade de corrosão do aço, em água potável, aumenta em cerca de 30% entre 20 e 30°C, mas acima de 80°C este efeito é o contrário, devido à diminuição de solubilidade do oxigênio nessa temperatura [7].

Outras propriedades físico-químicas afetadas pela temperatura são a difusão do oxigênio na superfície do metal, a viscosidade da água e a condutividade da

solução. Aumentando a temperatura, aumentará a taxa de difusão do oxigênio na superfície do metal, aumentando assim a taxa de corrosão porque mais oxigênio está disponível para a reação de redução catódica. Paralelamente, a viscosidade irá diminuir com o aumento da temperatura, o qual ajudará a difusão do oxigênio. A mobilidade iônica também aumentará com a temperatura, aumentando a condutividade total da água [8].

4.3.5 Velocidade de circulação

A velocidade de circulação também é importante na corrosividade da água, pois o seu acréscimo em geral aumenta a taxa de dissolução metálica, devido à remoção das camadas de produtos de corrosão aderentes aos elementos do circuito e que geralmente retardam o processo corrosivo. O aumento da velocidade de circulação da água pode arrastar maior quantidade de oxigênio para a área catódica funcionando como agente despolarizante, acelerando, portanto, o processo corrosivo. Por outro lado, se a velocidade de circulação for muito pequena, poderá ocorrer a deposição de sólidos e, por conseguinte, aumenta a possibilidade de corrosão por aeração diferencial.

Em alguns casos o movimento do eletrólito pode ser benéfico, pois homogeneizando a composição do meio e o teor de oxigênio, impede a formação de pilhas de concentração, diminuindo a taxa de corrosão.

Devido às considerações apresentadas, procura-se estabelecer uma velocidade crítica de circulação, que está ligada à natureza do material metálico e à composição da água. Alguns valores mais indicados para velocidades em água doce são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Velocidades recomendadas para água circulando em tubulações [8]

MATERIAIS METÁLICOS	VELOCIDADES	VELOCIDADES
	<i>Favoráveis (cm/s)</i>	<i>Limites (cm/s)</i>
Aço-carbono	120	80-180
Cobre	80	80-120
Latão do almirantado	90	80-150
Cupro-níquel 70/30	230	150-300
Aço Inox – AISI 316	300	250-450

4.3.6 Sólidos suspensos

Geralmente a água contém as mais diversas partículas em suspensão, as quais necessitam ser removidas a fim de tornar a água adequada para uso. Essas partículas podem ser poluentes atmosféricos, sólidos como pós de diferentes naturezas, como cimento, óxido de alumínio, óxido de cálcio e também de matéria orgânica. Essas partículas podem originar corrosão sob depósito, devido a formação de pilhas de aeração diferencial. É evidente que essas partículas ainda influenciariam no tratamento indicado para a água, como por exemplo, no controle de pH e dureza. Óxido de cálcio, por exemplo, elevaria a dureza e o pH da água.

Estes materiais são geralmente leves e abrasivos. Eles são capazes de se depositar nas áreas de baixo fluxo, formando uma barreira física, evitando o oxigênio de alcançar a interface metal/solução. Esta barreira irá contribuir para a formação de células de aeração diferencial e irá promover, também, um ataque por corrosão localizada [6].

A fim de tornar a água livre de sólidos suspensos, usa-se previamente ao tratamento para evitar corrosão, o processo de clarificação geralmente feito com sulfato de alumínio, tendo-se floculação, coagulação, decantação e filtração [7].

4.3.7 Crescimento biológico

A corrosão induzida por microorganismos, também chamada microbiana ou microbiológica, é aquela em que a corrosão do material metálico se processa sob a influência de microorganismos, mais frequentemente bactérias, embora existam exemplos de corrosão atribuídos a fungos e algas [7].

O desenvolvimento de processos biológicos também implica no aumento da corrosividade da água, podendo causar:

- Crescimento de algas, fungos e bactérias;
- Formação de meio ácido: bactérias oxidantes de enxofre;
- Despolarização de área catódica por bactéria redutora;
- Formação de tubérculos de óxidos de ferro hidratado [6].

Dada a variedade de ambientes que podem proporcionar crescimento de bactérias, algas ou fungos, muitos são os equipamentos que podem sofrer a corrosão induzida por microorganismos. Entre esses ambientes podem ser citados: água do mar, de rios e de sistemas de resfriamento, regiões pantanosas, sedimentos oleosos, solos contendo resíduos orgânicos ou sais como sulfetos, nitratos, fosfatos ou ainda enxofre.

Casos relacionados a deteriorização microbiana podem aparecer em diversos materiais, metálicos ou não metálicos, como por exemplo em tubulações de distribuição de água, onde a presença de depósitos, sob a forma de tubérculos, de óxido de ferro hidratado, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, devido as bactérias oxidantes de ferro, pode entupir as tubulações ou criar condições para a corrosão por aeração diferencial [7].

4.3.7.1 Corrosão Microbiológica

Define-se corrosão microbiológica como o processo de deterioração de um metal provocado pela atividade biológica de microorganismos vivos. A adesão de microorganismos em superfícies metálicas pode induzir, catalisar ou manter a reação de oxidação na interface metal/microorganismo/solução, conforme os seguintes mecanismos:

- Aceleração de uma corrosão localizada devido à formação de regiões com diferentes concentrações de oxigênio (corrosão por aeração diferencial);
- Influência direta na velocidade das reações anódicas e catódicas;
- Modificação na resistência de películas passivas existentes nas superfícies metálicas pelos produtos do metabolismo microbiano;
- Geração de meios corrosivos produzindo substâncias agressivas tais como ácidos orgânicos e inorgânicos [11].

4.3.7.2 Mecanismos

Quando uma superfície metálica é imersa em água, começa a formação de um *biofouling* (bioincrustação). Com o crescimento do *biofouling*, a difusão do oxigênio e de nutrientes para o substrato metálico é dificultada criando condições adversas para alguns microorganismos existentes na base do *biofouling*, causando eventualmente, a morte dos mesmos e consequente enfraquecimento da ligação do *biofouling* ao substrato. Com a circulação de água pode ocorrer o desprendimento de parte ou de todo o *biofouling*, aparecendo áreas livres que são posteriormente colonizadas. O *biofouling* é uma formação indesejada de depósitos, que reduzem significativamente o desempenho e a vida útil dos equipamentos. Pode-se ter redução do fluxo de água, perda de eficiência de transferência de calor e corrosão sob depósito.

4.3.7.3 Corrosão por aeração diferencial

Este tipo de corrosão ocorre toda vez que se tem variações na concentração de oxigênio no eletrólito. Como o potencial eletroquímico de um material metálico torna-se cada vez mais catódico quanto maior for a concentração de oxigênio no meio ao seu redor, as áreas em contato com maior concentração de oxigênio serão catódicas, enquanto que aquelas em contato com menor concentração serão anódicas. A corrosão por aeração diferencial ocorre com muita frequência na interface de saída de uma estrutura do solo ou da água para a atmosfera.

Vários microorganismos, como algas, fungos e bactérias, formam produtos insolúveis que ficam aderidos na superfície metálica sob a forma de filmes e tubérculos. As algas são plantas microscópicas, que ocorrem usualmente em grandes colônias, e de cores variando entre púrpura, azul e verde. Crescem rapidamente em presença do ar, água e luz solar. As condições ideais para o crescimento das algas é temperatura entre 18 e 40°C e pH entre 5,5 e 9 [7].

4.3.7.4 *Biofouling* (Bioincrustação)

O primeiro passo para que ocorra a corrosão microbiológica é a formação do *biofouling*.

O termo *biofouling* descreve a forma de vida séssil, que se caracteriza pela adesão de bactérias a suportes sólidos, com consequente produção de substâncias poliméricas extracelulares [12].

A definição mais usual de *biofouling* é a de uma matriz polimérica gelatinosa constituída por microorganismos, sendo 98% bactérias e o restante são fungos, microalgas e protozoários [13]. Existem alguns fatores que contribuem para a formação do *biofouling* e as condições operacionais têm grande influência no seu desenvolvimento. Entre elas, devem-se considerar:

- **pH**

De acordo com a taxa de crescimento e o pH do meio, os microorganismos podem ser classificados em três grupos: acidófilos, neutrófilos e basófilos. A maioria dos *biofoulings* forma-se em pH neutro, pois a variação do pH para valores acima ou abaixo de 7 pode afetar a atividade microbiológica do *biofouling* e consequentemente o desenvolvimento desta matriz gelatinosa [14].

- **Temperatura**

Em temperaturas elevadas ocorre a desnaturação das proteínas que compõe os microorganismos, resultando na redução da taxa de crescimento. A temperatura na qual os efeitos destrutivos são intensos é conhecida como limite máximo de temperatura. Porém a temperatura onde se registra a maior taxa de crescimento dos microorganismos é designada de temperatura ótima. Por conseguinte, se reduzir a temperatura e diminuir a taxa de crescimento dos microorganismos até cessar, este será o valor da temperatura ao limite mínimo. Cada microorganismo tem seus valores distintos para limites mínimos e máximos, bem como temperatura ótima para crescimento. Quando se trata de bactérias estes valores nos quais o crescimento é máximo variam bastante [15].

- **Velocidade de fluxo:**

Biofoulings formados em velocidades baixas tendem a ser mais volumosos e facilmente destacáveis, enquanto os filmes formados em velocidades altas são mais densos, menos volumosos e mais aderentes.

- **Oxigênio**

A ausência de oxigênio possibilita o desenvolvimento de bactérias anaeróbicas, como as redutoras de sulfato [7].

- **Concentração de nutrientes**

No instante em que um material metálico é colocado em contato com o meio aquoso, inevitavelmente ocorre adsorção (adesão de moléculas de um fluido (o adsorvido) a uma superfície sólida (o adsorvente)) de moléculas orgânicas e

inorgânicas presentes neste meio, levando à formação de um meio condicionado. Em seguida, ocorre a fixação de microorganismos a este meio rico em nutrientes e o crescimento celular.

Quanto maior é a concentração de nutrientes, maior será o crescimento microbiano e maior será a diversidade de microorganismos na composição do *biofouling* [16].

4.3.7.5 Formação do *Biofouling*

A formação do *biofouling* ocorre devido a processos físicos, químicos e biológicos conforme detalhado abaixo [17]:

- 1- As moléculas são transportadas a partir do volume de líquido para o substrato onde parte delas é adsorvida resultando em um “substrato condicionado”;
- 2- Uma fração das células microbianas é transportada da água para o substrato condicionado;
- 3- A fração de células que atinge o substrato é adsorvida e depois de um tempo são desorvidas. Este processo é denominado adsorção reversível;
- 4- A desorção pode resultar das forças de cisalhamento dos fluídos. Entretanto, outros fatores podem influenciar o processo, como por exemplo, fatores físicos, químicos e biológicos;
- 5- A fração das células que permanecem adsorvidas e imobilizadas além do tempo “crítico” torna-se irreversivelmente adsorvidas;
- 6- As células irreversivelmente adsorvidas crescem à custa do substrato e nutrientes presentes na água, aumentando o número de células no *biofouling*. As células podem também formar um significativo número de produtos, parte desses produtos podem ser excretados. Esse produto tem a finalidade de manter o *biofouling* unido. Assim o acúmulo de *biofouling* aumenta através do metabolismo microbiano durante o gasto da energia do substrato na água;

- 7- Células e outras partículas se juntam ao *biofouling*, aumentando o seu acúmulo;
- 8- Porções do filme se destacam e são novamente arrastadas na água. O destacamento refere-se à perda de material do *biofouling*, enquanto a dessorção significa a perda de células e de outro material a partir do substrato. O destacamento pode ser chamado de erosão ou descamação dependendo da natureza da perda do *biofouling*. A multiplicação celular pode levar a liberação de novas células, denominadas células filhas, na água.

Um esquema simplificado do processo acima descrito é mostrado na Figura 5.

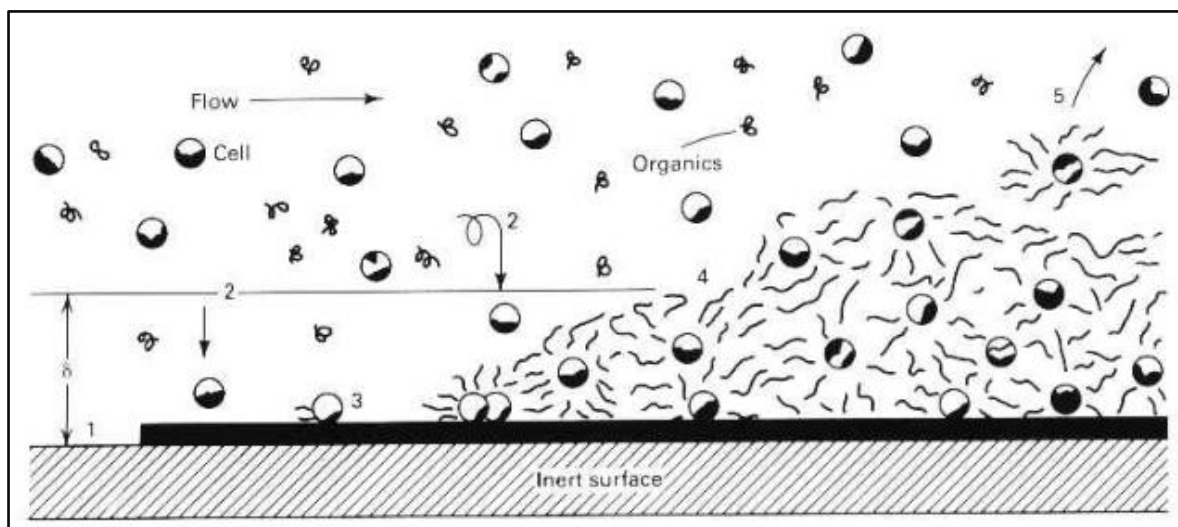


Figura 5 – Esquemático da formação do biofouling. (1) Formação é iniciada quando as pequenas moléculas orgânicas se ligam sobre a superfície inerte, (2) as células microbiológicas são adsorvidas à camada resultante, (3) As células se alimentam de matéria orgânica, (4) adicionando ao revestimento, (5) a água corrente destaca algumas células formadas, produzindo uma camada de equilíbrio [18].

4.3.7.6 O Efeito do *biofouling* na geração de corrosão

Produtos de corrosão formados na interface metal/solução podem alterar a estrutura de interface, que conduz a uma perda de reatividade química. O mecanismo pelo

qual os processos de bio-incrustação microbianas modificam a interface pode ser mostrado com relação a participação microbiana na reação de corrosão, que apresenta várias características distintivas:

1 – Como consequência de sua reprodução, microorganismos formam produtos metabólicos que alteram significativamente a superfície de metal anteriormente “limpa”. As atividades metabólicas microbianas (por exemplo, a respiração) podem alterar a interface metal/*biofouling*, podendo causar ataque de corrosão em áreas por baixo da deposição do *biofouling*.

2 – Modificação da interface metal/solução pode ser relacionada a elevadas taxas de reações metabólicas, influenciando a taxa de corrosão.

Antes da colonização de uma superfície por microrganismos, uma película de macromoléculas é adsorvida. Esta adsorção espontânea do material orgânico a partir da fase aquosa altera a energia livre interfacial de sólidos, bem como o potencial de corrosão de superfícies metálicas.

A adsorção física das células microbianas em uma superfície de metal, bem como as suas atividades metabólicas, impactam nos processos eletroquímicos. As células adsorvidas crescem e se reproduzem, formando colônias que constituem heterogeneidades físicas sobre a superfície do metal, resultando na formação dos anodos ou catodos do local. Uma colonização (figura 6) feita por bactéria resulta em uma formação de células de aeração diferencial, onde as áreas abaixo das colônias respiradoras são defasadas em oxigênio com relação às áreas não colonizadas (figura 7).

A formação da colônia dá origem a potenciais diferentes e, por conseguinte, as correntes de corrosão. Sob condições aeróbicas, nas áreas sob as colônias, ocorre a dissolução do metal.

O gradiente de pH influencia na precipitação de sais de cálcio na superfície do metal e influencia fortemente nos processos de corrosão bióticos e abióticos na interface metal/solução.

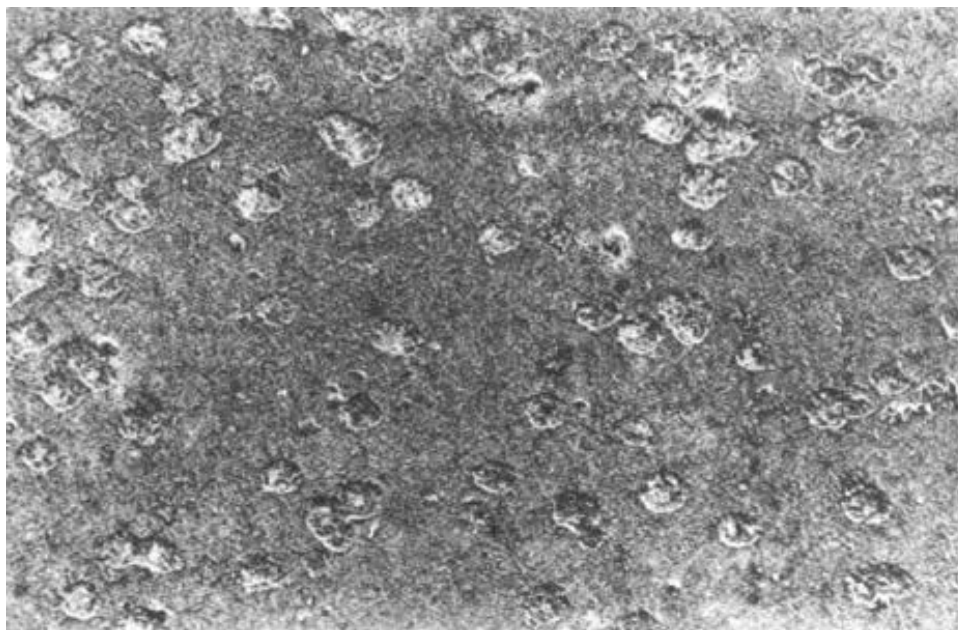


Figura 6 – Micrografia eletrônica de varredura de colônias de bactérias (*Vibrio alginolyticus*) sobre uma superfície de aço carbono imersa em meio contendo cloreto [24]

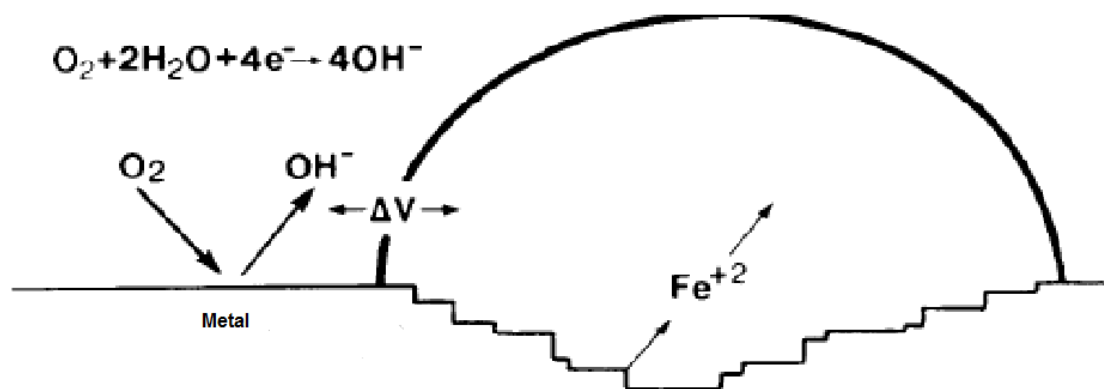


Figura 7 – Representação esquemática dos efeitos das células de aeração diferencial debaixo de uma colônia microbiana sobre uma superfície de ferro [17].

De um ponto de vista eletroquímico, a atividade microbiana pode afetar tanto a reação anódica quanto a reação catódica. Alguns dos efeitos anódicos, proveniente de atividade microbiana são: (i) a produção de metabólicos corrosivos (por exemplo, ácidos orgânicos) e (ii) produção de metabolitos que aumentam a corrosão indiretamente, através de reação com outras espécies químicas já presentes no meio (sulfuretos mais cloretos). Por outro lado, a atividade microbiana influencia o processo catódico através do seguinte processo: (i) produção metabólica de

reagentes catódicos (por exemplo, íons de hidrogênio) e (ii) absorção de reagentes catódicos (por exemplo, oxigênio) pela respiração microbiana [17].

4.3.7.7 Corrosão microbiológica por bactérias

Dentre as bactérias mais frequentemente associadas à corrosão induzida por microorganismos estão às bactérias redutoras de sulfato, bactérias oxidantes de enxofre ou seus compostos como sulfeto, bactérias oxidantes de ferro e de manganês e bactérias formadoras de limos. Com menor frequência, embora também importantes, aparecem casos de corrosão associados a microorganismos como fungos e algas [7].

- **Bactérias oxidantes de ferro**

Óxidos, ou hidróxidos de ferro insolúveis, presente de reações aceleradas pelas bactérias de ferro, podem ficar aderidos em forma de tubérculos, com coloração castanho-amarelada ou alaranjada nas paredes da tubulação, conforme mostrado nas figuras 8 e 9.

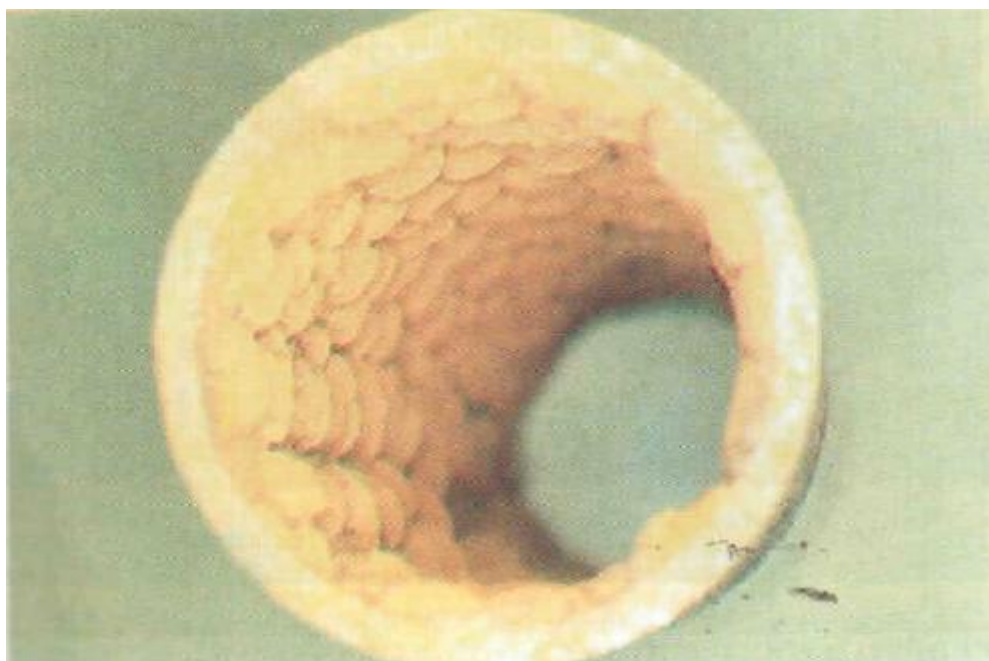


Figura 8 – Tubérculos de óxido de ferro devido a água contendo bicarbonato de ferro [7]

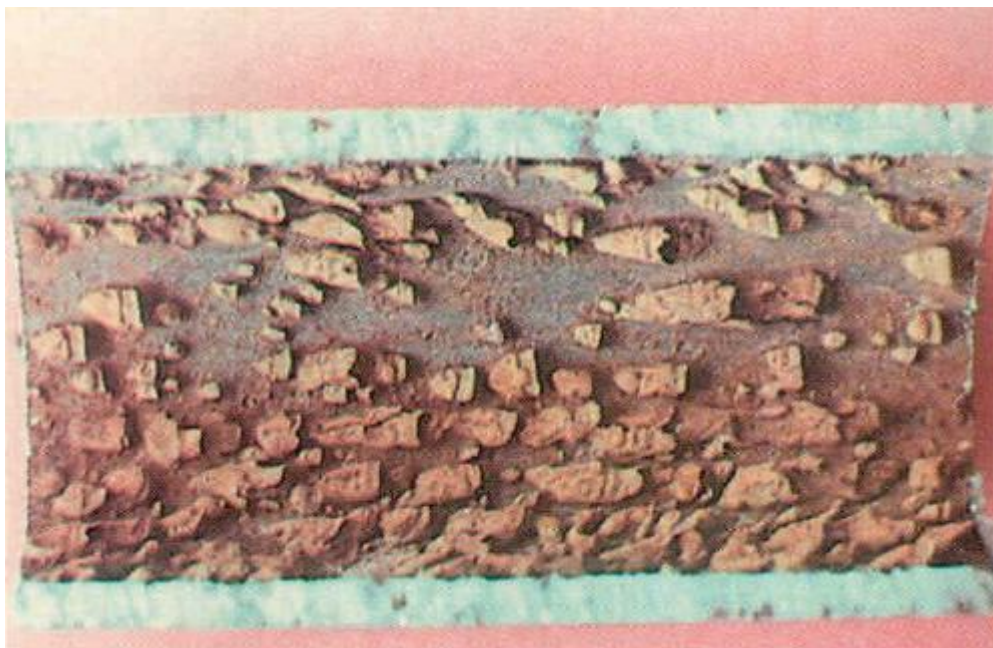


Figura 9 – Tubérculos de óxido de ferro em tubulação de aço [7]

Nos tubérculos, a presença predominante é de Fe^{2+} , devido às condições anaeróbicas, podendo ainda conter compostos de cálcio, magnésio, alumínio e manganês. Com o tempo, o tubérculo apresenta uma camada externa dura e uma camada interna quase fluída que se torna pulverulenta após secagem. Deve-se assinalar que em alguns casos, embora se tenha tubulações com grande quantidade de tubérculos, esses são quase exclusivamente originados pela presença de Fe^{2+} , na água, que foi oxidado pelas bactérias de ferro, e não provenientes da corrosão da tubulação.

O óxido, ou hidróxido de ferro, que não fica aderido nas paredes das tubulações é arrastado pela água, que apresenta devido a isso, uma coloração castanho-avermelhada, sendo chamada de água vermelha ou ferruginosa. Os tubérculos ocasionam inconvenientes como:

- Diminuição da capacidade de vazão da tubulação, entupindo-a após algum tempo;
- Condições para a corrosão por aeração diferencial, ocorrendo corrosão embaixo dos tubérculos com consequente formação de resíduo preto de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou Fe_3O_4 ;
- Condições anaeróbicas, embaixo dos tubérculos, podendo-se ter o desenvolvimento de bactérias redutoras de sulfato;

- Altas velocidades de fluxo e tensões hidráulicas podem deslocar os tubérculos, causando água vermelha e problemas nas válvulas e bombas.

A presença de bicarbonato de manganês causa os mesmos inconvenientes ocasionados pelo ferro, pois também forma o dióxido de manganês (MnO_2) insolúvel. Verifica-se que no caso das bactérias de ferro, elas não foram causadores diretos de corrosão, e sim criaram condições para que o processo de corrosão ocorresse [7].

- **Bactérias redutoras de sulfatos (BRS)**

As BRS's constituem um grupo taxonomicamente variado de bactérias, relacionadas por aspectos fisiológicos e ecológicos. Originalmente foram classificadas em dois gêneros, o *Desulfovibrio* (cinco espécies) e o *Desulfotomaculum* (sete espécies), segundo a capacidade de formar esporos, respectivamente.

O gênero *Desulfovibrio* consiste em um pequeno grupo de bactérias estritamente anaeróbicas, que são caracterizadas pela sua capacidade de reduzir sulfato a sulfeto. O crescimento destas bactérias depende de um pH normalmente entre 5,5 e 8,5, presença de sulfato e nutrientes, incluindo matéria orgânica e temperatura entre 25 e 44°C [17].

Estas bactérias produzem o sulfeto de hidrogênio, que dissolvido em água, atacará o ferro formando depósitos de sulfeto ferroso (FeS), de coloração escura, como se pode observar na figura 10.

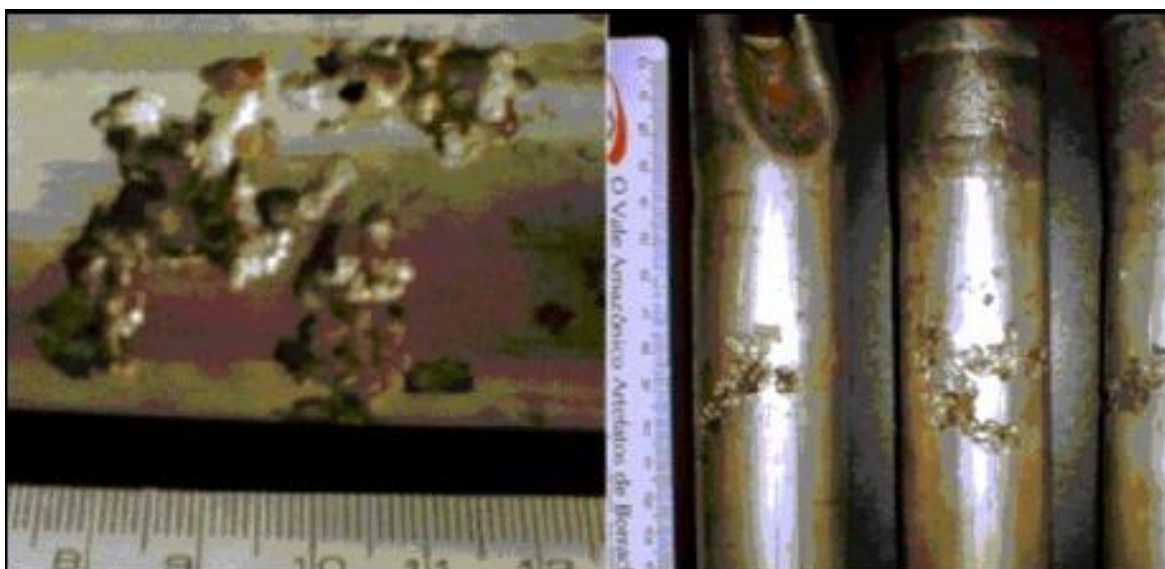


Figura 10 – Depósitos de sulfetos ferrosos (FeS), coloração escura, em tubos de aço carbono [17].

- **Bactérias oxidantes de enxofre**

Trata-se de um grupo de bactérias do gênero *Thiobacillus* que oxidam enxofre ou compostos de enxofre a sulfato, com simultânea produção de ácido sulfúrico, que funciona como agente corrosivo. Os compostos de enxofre envolvidos são geralmente: sulfito (SO_3^{2-}), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) e diversos politionatos como o tetrationato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$).

As três espécies mais envolvidas nos processos de corrosão são: *Thiobacillusthioparus*, *Thiobacillusthiooxidans* e *Thiobacillusconcretivorus*. Essas bactérias são aeróbias e autotróficas, sintetizando seu material celular de compostos inorgânicos e nitrogênio. A energia para essa síntese é proveniente da oxidação do enxofre, ou seus compostos. A temperatura ótima para crescimento dessas bactérias está na faixa de 25°C a 30°C. Seus processos metabólicos ocasionam diminuição do pH, que às vezes chega a valores em torno de 2 [18].

4.4 Incrustação

É o aparecimento de depósitos nos circuitos devido aos sólidos em suspensão, sais dissolvidos e características dos sistemas [20]. A incrustação é um processo físico e não químico, pois acontece quando os sais minerais presentes na água tais como carbonato, silicatos e sulfatos, tem polaridade diferente da tubulação em que a água circula [21].

Esses sais dissolvidos na água se cristalizam de forma desordenada e estes cristais se aderem um ao outro e às superfícies de contato, produzindo de imediato, crostas firmes e sólidas que tem efeito danoso no fluxo de água. A figura 11 mostra exemplo de tubulação que sofreu incrustação.



Figura 11 – Tubulação que sofreu incrustação [21]

O mecanismo de incrustação é descrito na figura 12:

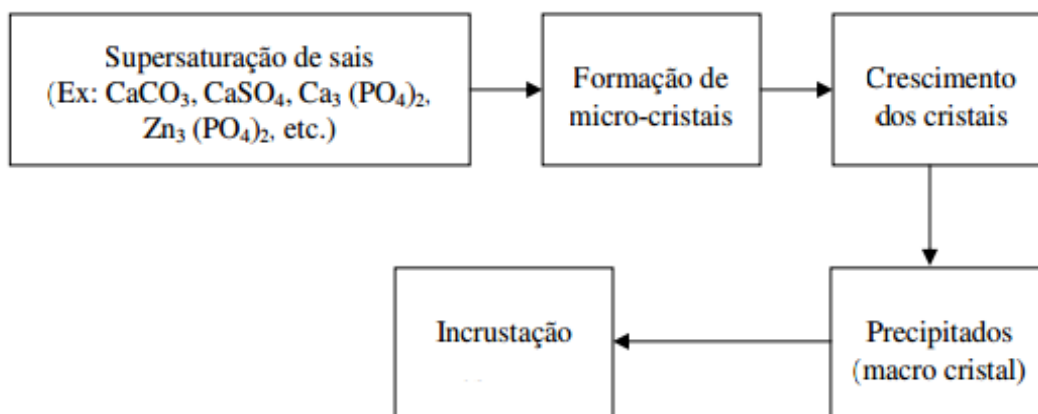


Figura 12 – Demonstração de mecanismo de incrustação [21]

O mecanismo de formação de incrustações depende da velocidade com que este fenômeno ocorra e é influenciado por fatores tais como:

- Cristalização: a cristalização ocorre quando uma solução se torna supersaturada. Uma solução supersaturada é aquela que contém uma concentração de soluto maior do que sua concentração de equilíbrio.

Entretanto a supersaturação sozinha não é suficiente para um sistema começar a cristalizar.

- Supersaturação: este tipo de estado ocorre quando um determinado sal apresenta sua solubilidade excedida na água.
- Nucleação: este processo ocorre logo após o estado de supersaturação da água. A nucleação pode ser classificada em dois tipos: Nucleação homogênea: Esta se apresenta de maneira espontânea quando há um alto grau de supersaturação na água; Nucleação heterogênea: este tipo de nucleação é o mais comum e ocorre devido às partículas estranhas ou condições diferenciadas que iniciaram o processo de precipitação. Estas partículas podem ser os sólidos suspensos ou os produtos da corrosão [4].

A incrustação ocorre principalmente em locais onde há presença de água dura, pois a dureza da água é predominantemente causada pela presença de sais de cálcio e magnésio, na forma mais comum de carbonatos e bicarbonatos, além de cloretos, nitratos e sulfatos [22].

Os fatores principais que influenciam na incrustação são:

- Temperatura da superfície das tubulações: quanto maior a temperatura, mais favorecida é a incrustação;
- Velocidade da água nas tubulações: quanto menor a velocidade, maior a taxa de incrustação;
- Qualidade da água: quanto maior a concentração de sais, maior a tendência à formação de depósitos;
- Tecnologia aplicada: dispersantes, inibidores de incrustação e outras soluções que diminuem a incrustação [21].
- pH: águas com pH elevado apresentam possibilidade de incrustações nas tubulações [22].

4.5 Estudo de caso similar

Nessa seção será apresentado um estudo de caso similar ao estudo que está sendo realizado nesse trabalho.

- Sistema: Tubulação de água bruta;
- Material: Aço-Carbono;
- Condições operacionais: Condução de água bruta, sem tratamento;
- Observações: Após 4 anos de operação, ocorreram:
 - Perda de carga no sistema de abastecimento de água;
 - Água ferruginosa com coloração alaranjada.
- Inspeção: a inspeção realizada acusou grande quantidade de tubérculos constituídos de óxidos de ferro. Retirados os tubérculos, foram observadas cavidades sob a forma de pites ou alvéolos, conforme figura 13.



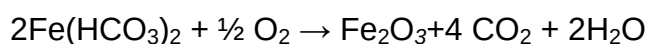
Figura 13 – Tubérculos em tubulação de aço carbono [7]

- Análise: a análise dos tubérculos evidenciou a presença de óxidos de ferro, Fe_3O_4 e Fe_2O_3 , hidratados;

A análise da água bruta constatou a presença de bicarbonato de ferro, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$;

A análise bacteriológica evidenciou a presença de bactérias oxidantes de ferro.

- Mecanismo: a principal causa da presença de tubérculos de óxido de ferro foi a oxidação do bicarbonato de ferro, que deve ter sido acelerada pela presença de bactérias oxidantes de ferro:



A deposição desses tubérculos ocasionou corrosão sob depósitos por aeração diferencial, originando pites ou alvéolos. O arraste dos óxidos pela circulação de água acarretou a água ferruginosa com coloração alaranjada.

- Solução: limpeza mecânica da tubulação, por meio de raspadores.

Coloração prévia de água bruta, em $\text{pH} \cong 7$, para eliminação de bactérias oxidantes de ferro, e oxidação de Fe^{2+} do bicarbonato, a Fe^{3+} posterior elevação do pH (para $\cong 8$), de modo a precipitar o Fe^{3+} como hidróxido de ferro III, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, e decantação ou filtração, para separar esse hidróxido. Em seguida, para evitar a ação corrosiva da água, foi feito tratamento com silicato de sódio [7].

5. METODOLOGIA

Para identificar os causadores potenciais da corrosão provocada por água doce, foi considerada hipoteticamente uma tubulação de aço carbono utilizada para captação de água do rio Bonito, localizado no município de Santa Maria de Jetibá, ES. Essa água seria captada *in natura*, sem qualquer tipo de tratamento.

Parâmetros físicos e químicos foram obtidos através de testes realizados em amostras de água desse rio e gentilmente cedidos pela empresa concessionária responsável pela captação, tratamento e distribuição dessa água para a realização do trabalho acadêmico [23]. Foram fornecidos resultados entre Abril de 2006 a Agosto de 2013 para que fosse possível analisar a evolução temporal desses parâmetros.

Um software comercial foi utilizado para análise estatística dos dados ao longo desse tempo. Através dessa análise e conhecendo-se os valores limites corrosivos de cada parâmetro foi possível identificar qual ou quais parâmetros são fortes candidatos a causadores do processo corrosivo dessa tubulação hipotética.

O resultado do estudo de cada parâmetro é apresentado na seção resultados e discussões.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Parâmetros físico-químicos

6.1.1 pH

Os valores médios anuais obtidos através das análises químicas mostram que o valor do pH se encontra maior que o limite crítico para aceleração da corrosão. Como mostrado anteriormente, o valor do pH que acelera a corrosão é menor que 5. O pH se manteve bem próximo do neutro ao longo do tempo analisado, com poucas variações (figura 14).

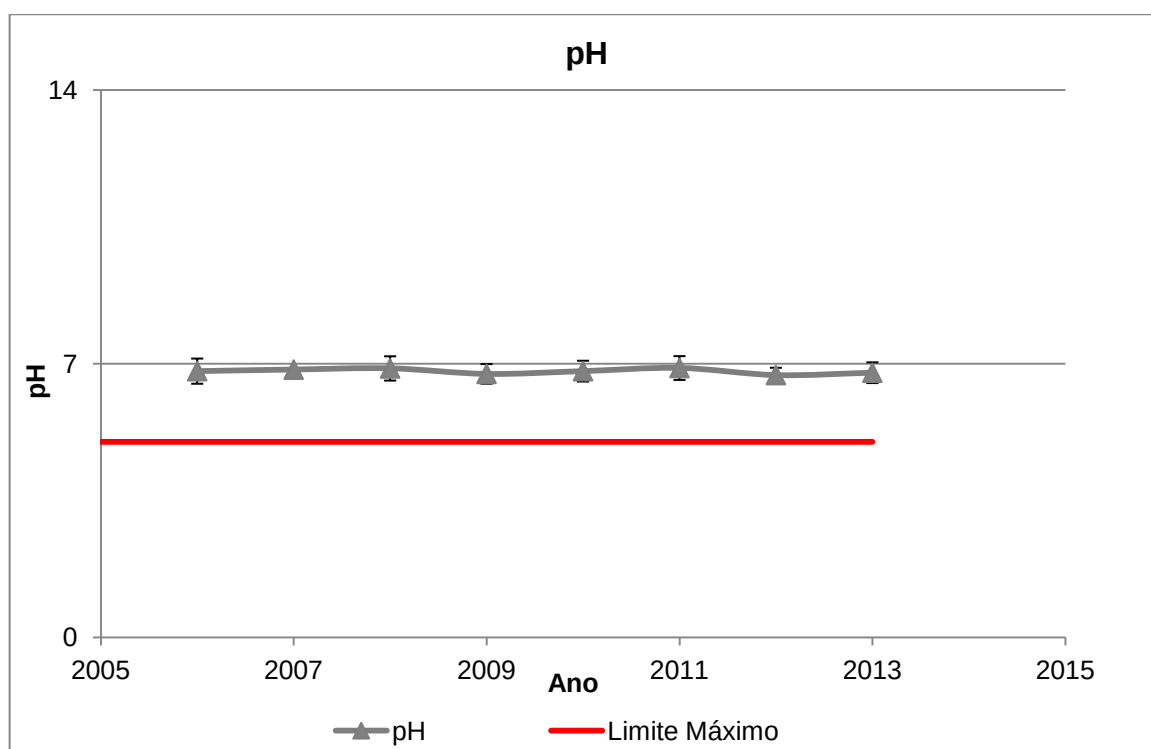


Figura 14 – Evolução das médias anuais dos níveis de pH entre os anos de 2006 e 2013

Não foram cedidos dados específicos sobre níveis de cobre, mercúrio e metais alcalinos que tem grande influencia na variabilidade dos níveis de pH para que pudesse ser analisado a influencia desses elementos na variabilidade do pH e, consequentemente, na corrosão.

6.1.2 Temperatura

A taxa de corrosão aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura. Portanto, temperaturas elevadas aceleram o processo corrosivo. No caso do sistema fechado por onde a água circula, a taxa de corrosão aumenta entre 20 e 30°C. Como mostrado no gráfico (figura 15), a temperatura média anual se manteve nessa faixa crítica, podendo ser um fator determinante entre os causadores da corrosão metálica.

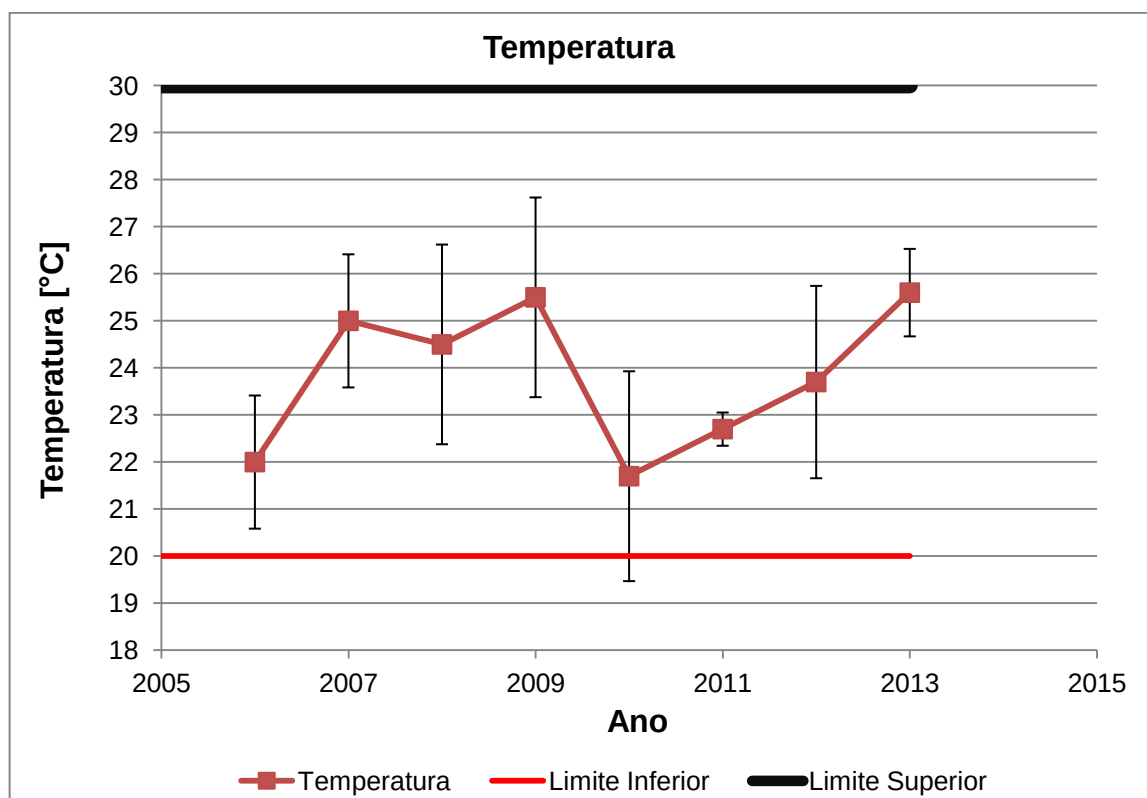


Figura 15 - Evolução das médias anuais da temperatura entre os anos de 2006 e 2013

O gráfico a seguir (figura 16) comprova que os valores de temperatura se mantiveram no intervalo crítico que aceleram a corrosão durante os meses dos anos estudados, com exceção de Junho de 2010, período de inverno que pode ter influenciado na queda da temperatura.

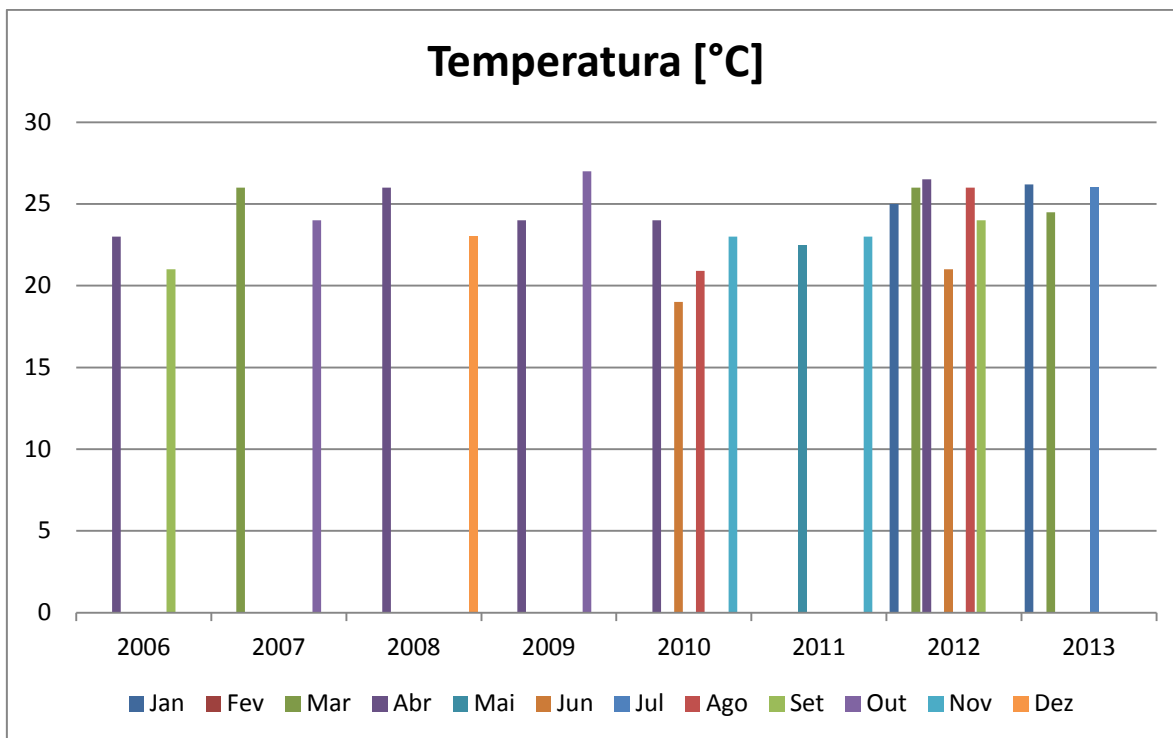


Figura 16 – Evolução dos valores de temperatura para alguns meses entre os anos de 2006 e 2013

6.1.3 Sais dissolvidos

Entre os dados fornecidos sobre a análise da qualidade da água, não foram disponibilizados resultados sobre os teores de sais totais dissolvidos. Apenas os níveis de nitrato (NO_3) e fósforo foram fornecidos e são apresentadas as análises a seguir.

6.1.3.1 Fósforo e Nitrato

Os parâmetros fósforo e nitrogênio são os principais responsáveis pela instalação do processo de eutrofização (fenômeno causado pelo excesso de nutrientes ricos em fósforo ou nitrogênio em uma massa de água, provocando um aumento

excessivo de algas e microorganismos). O nitrogênio liga-se ao oxigênio formando o sal nitrato.

O monitoramento dos níveis de fósforo e nitrato é de extrema importância para a avaliação de medidas para manutenção da qualidade da água. A principal fonte destes nutrientes é o esgoto doméstico e industrial lançado diretamente no corpo de água. No caso do nitrogênio, as altas concentrações encontradas em corpos hídricos podem ser oriundas também do carregamento pela chuva do excesso de fertilizantes, de áreas de culturas, no entorno de lagos e rios.

Concentrações elevadas de fósforo podem contribuir da mesma forma que o nitrato, para a proliferação de algas e acelerar, indesejavelmente, o processo de eutrofização. Além disso, o nitrato é um sal oxidante que influencia no processo de corrosão.

Portanto, havendo níveis de concentração de fósforo e nitrato na água ocorre o favorecimento de crescimento biológico, podendo acarretar na formação de incrustações em superfícies metálicas e resultar em corrosão.

Os níveis de fósforo e nitrogênio são apresentados nos gráficos a seguir (figuras 17 e 18).

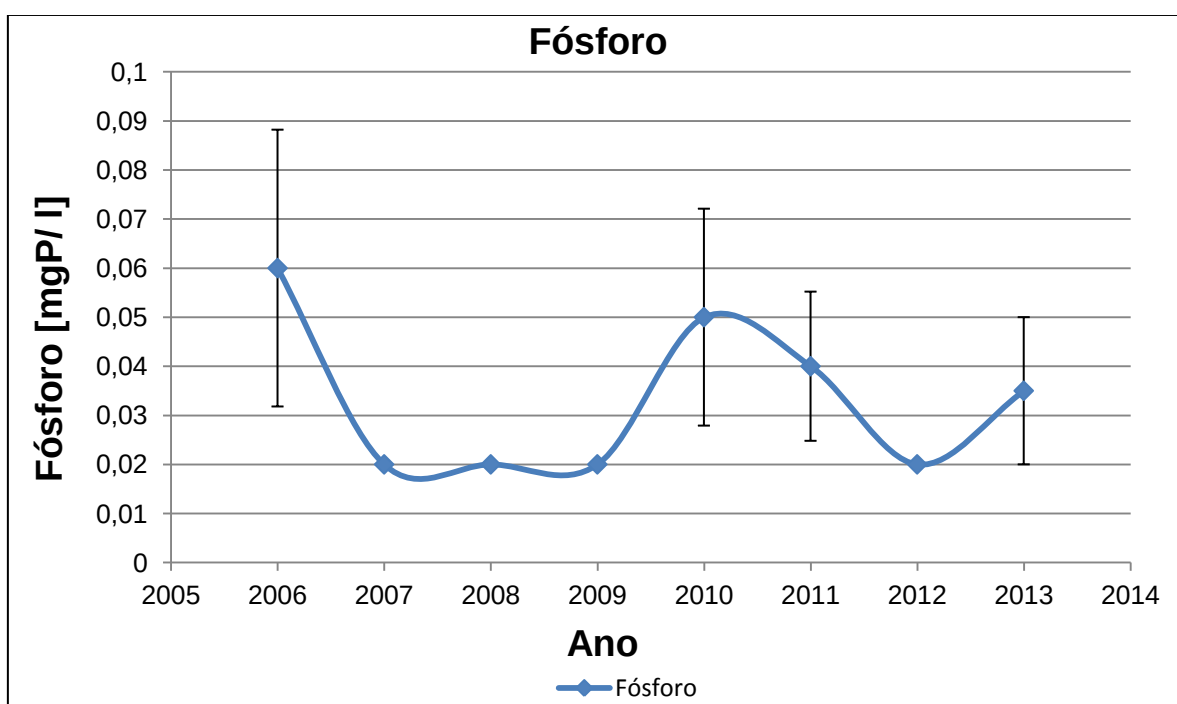


Figura 17 - Evolução das médias anuais da concentração de fósforo entre os anos de 2006 e 2013

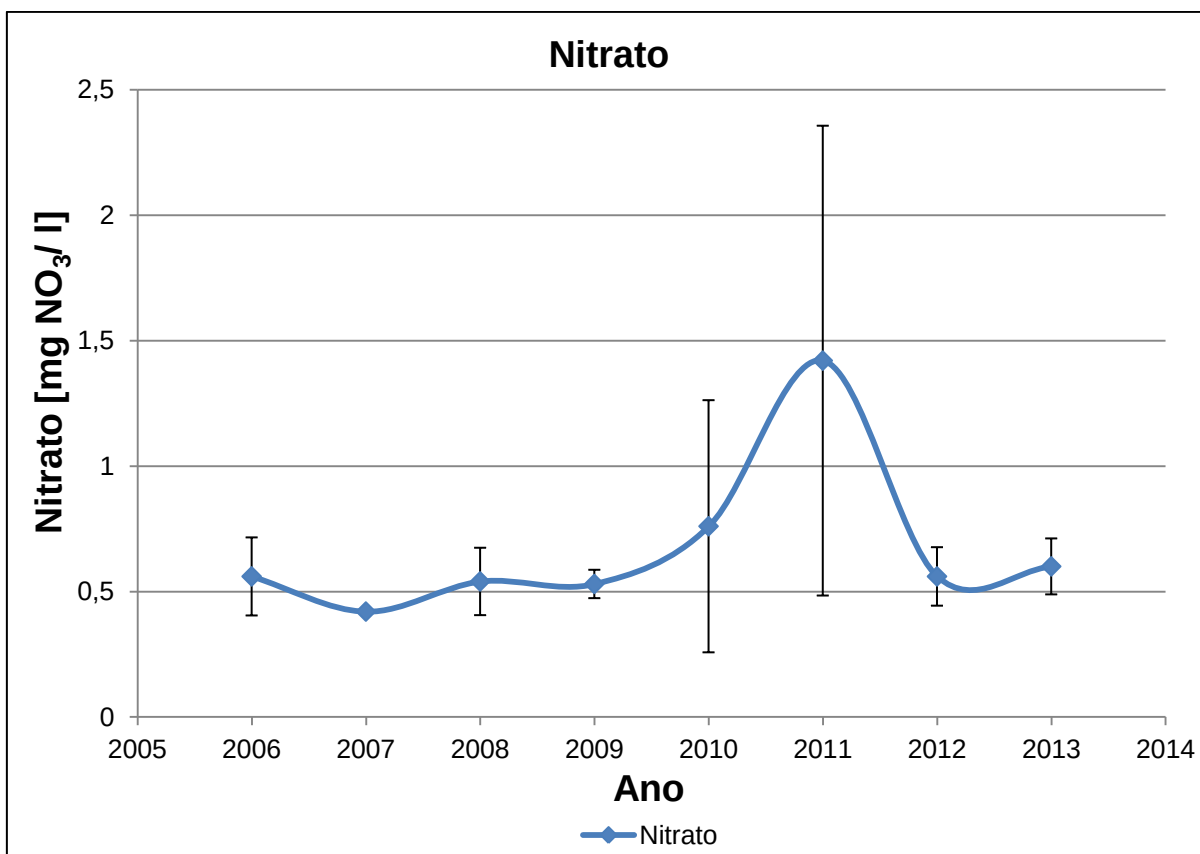


Figura 18 - Evolução das médias anuais da concentração de nitrato entre os anos de 2006 e 2013

Nos anos onde não estão demonstrados valores referentes ao desvio padrão significa que não houve variação dos resultados nestes períodos.

A seguir os gráficos (figuras 19 e 20) apresentam baixa variabilidade nas concentrações de fósforo e nitrato, porém a sua existência em qualquer quantidade é importante para o acontecimento da eutrofização.

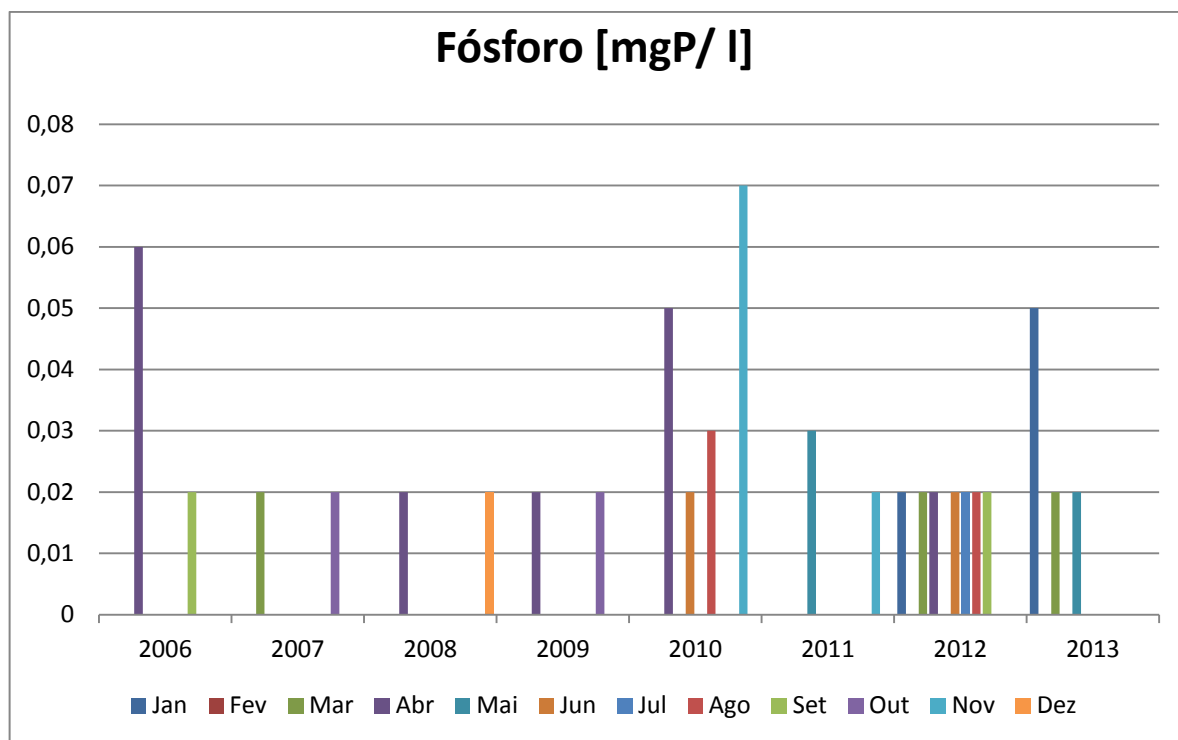


Figura 19 - Evolução dos valores de fósforo para alguns meses entre os anos de 2006 e 2013

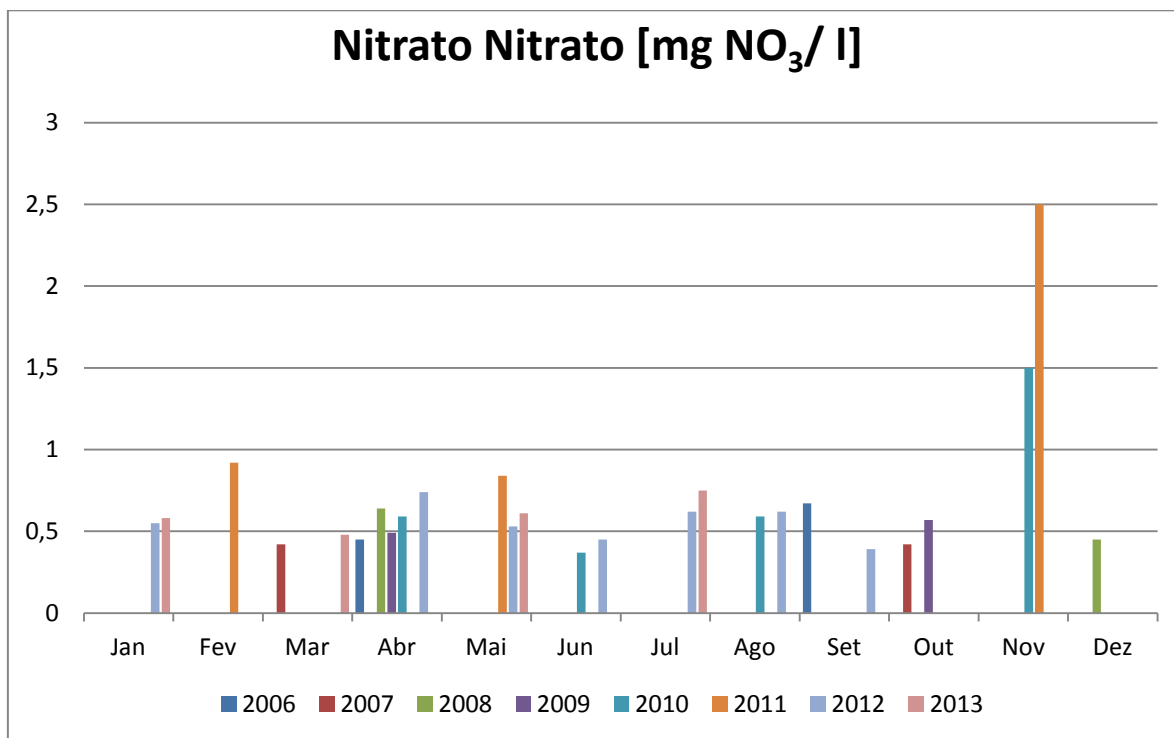


Figura 20 - Evolução dos valores de nitrato para alguns meses entre os anos de 2006 e 2013

6.1.4 Gases dissolvidos

Entre os dados fornecidos sobre a análise da qualidade da água, não foram disponibilizados resultados sobre os níveis de gases dissolvidos. Apenas os níveis de oxigênio dissolvido foram fornecidos e são apresentadas as análises a seguir.

6.1.4.1 Oxigênio dissolvido

O oxigênio dissolvido é um fator de grande importância na corrosão do aço em ambientes que tem a presença de água natural. A corrosão do aço aumenta proporcionalmente com o valor do oxigênio dissolvido na água.

A figura 21 representa os valores de oxigênio dissolvido obtidos durante o intervalo de estudo, entre 2006 e 2013.

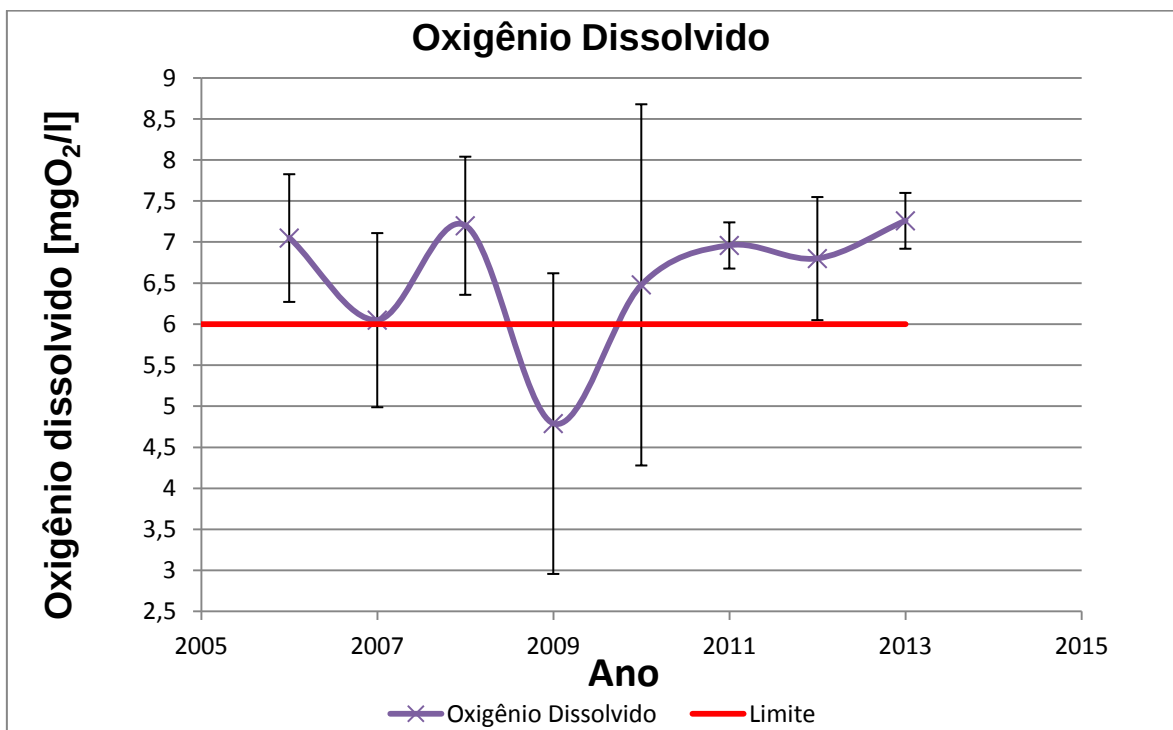


Figura 21 - Evolução das médias anuais da concentração de oxigênio dissolvido entre os anos de 2006 e 2013

O limite mínimo de oxigênio dissolvido para uma boa qualidade da água é de 5mg/L [27], entretanto valores acima de 6 mg/L acarretam maior aceleração do processo de corrosão no material [24].

Os valores reais encontrados estão dentro desse limite para aceleração da corrosão, como mostrado na figura 22. Além disso, a maioria dos valores captados durante os meses dos anos estudados se encontra no limite crítico para aceleração da ocorrência da corrosão pelo oxigênio dissolvido: acima de 6ml/l, comprovando que o oxigênio dissolvido é um fator importante para a ocorrência da corrosão neste caso estudado.

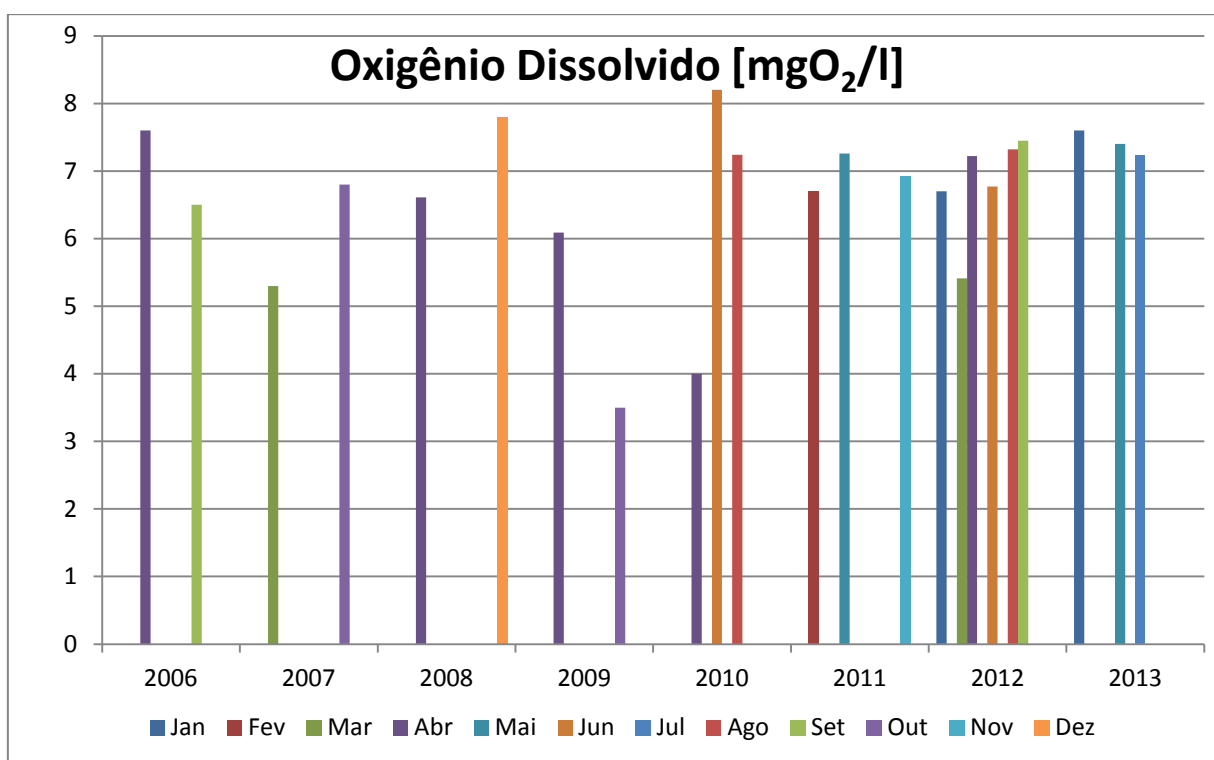


Figura 22 - Evolução dos valores de oxigênio dissolvido para alguns meses entre os anos de 2006 e 2013

6.1.5 Sólidos suspensos

Sólidos suspensos estão sempre presentes em águas naturais. O limite de sólidos suspensos para uma boa qualidade da água é de 100mg/L [27]. Entretanto

analisando a possibilidade de formação de corrosão não existe um limite de concentração de sólidos suspensos. Qualquer quantidade presente pode acarretar a formação de corrosão se aliado a fatores mecânicos, como o escoamento, que pode provocar a incrustação desses sólidos antes em suspensão. A figura 23, demonstra a quantidade de sólidos suspensos no rio, durante o intervalo de tempo estudado.

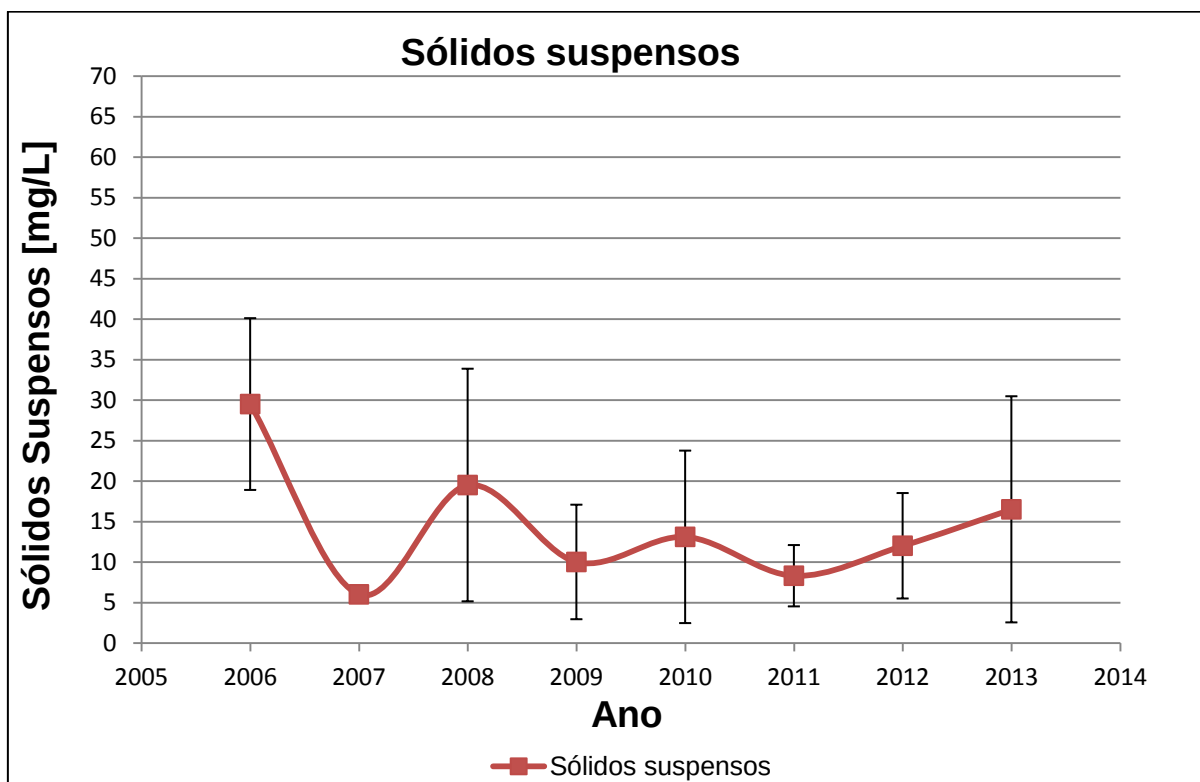


Figura 23 - Evolução das médias anuais do teor de sólidos suspensos entre os anos de 2006 e 2013

6.1.6 Dureza da água

Observa-se na figura 24 que o valor da dureza da água ao longo do período estudado faz com que ela se caracterize como mole, de acordo com os valores de níveis de dureza já apresentados anteriormente.

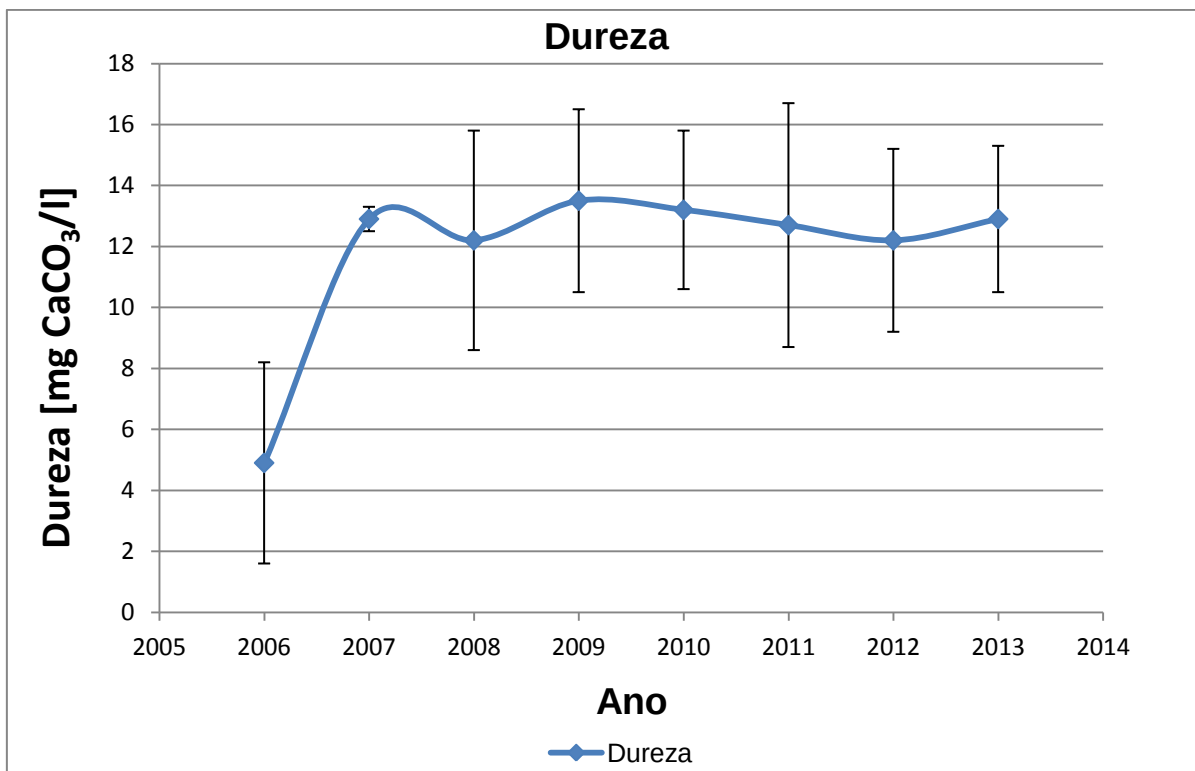


Figura 24 - Evolução das médias anuais do valor da dureza entre os anos de 2006 e 2013

Com isso, conclui-se que, por ser uma água classificada como mole e por esse tipo acelerar a corrosão, a dureza baixa dessa água também é um forte causador da corrosão nesse caso estudado.

6.1.7 Velocidade de circulação

Por se tratar de um estudo hipotético, não foi dado nenhum valor para a velocidade de circulação da água nessa tubulação.

6.2 Parâmetro Biológico

De acordo com os parâmetros físico-químicos apresentados, observou-se que o ambiente aquático estudado favorece o crescimento biológico, uma vez que os níveis de oxigênio dissolvido, temperatura local, presentes concentrações de nitrato e fósforo ajudam no fenômeno na eutrofização. Esses fatores contribuem para a formação do *biofouling* e consequentemente propiciar o início do processo corrosivo da superfície metálica em contato com esse ambiente. A seguir são mostrados os fatores que afetam o *biofouling*:

- A temperatura do ambiente;
- Fluxo de água que passa na superfície;
- Disponibilidade de nutrientes;
- A rugosidade de superfície do material;
- Um pH aproximadamente neutro da água é ótimo para o da maioria das bactérias formadoras de *biofouling*;
- O material particulado pode ficar aprisionado no desenvolvimento de *biofouling* e proporcionar locais de fixação adicionais [28].

7. CONCLUSÕES

Através dos dados apresentados neste trabalho podem ser extraídas as seguintes conclusões sobre os possíveis causadores da corrosão:

- Os sólidos suspensos influenciam na corrosão, pois são capazes de formar uma barreira física que impede que o oxigênio alcance o material. O acúmulo de material contribui para a formação de células de aeração diferencial e promove a corrosão localizada.
- O fósforo e o nitrogênio são os principais responsáveis pela instalação do processo de eutrofização, acarretando em depósitos de incrustação devido ao crescimento de organismos, resultando na corrosão da tubulação.
- O nível do pH se manteve estável durante os anos de pesquisa e acima do limite máximo causador de corrosão. Porém, seu nível próximo do neutro caracteriza um ambiente bom para o crescimento biológico e formação do *biofouling*.
- Dentre todos os níveis de oxigênio dissolvidos captados, apenas 17,39% das medidas se encontraram abaixo do limite crítico para aceleração da ocorrência da corrosão pelo oxigênio dissolvido. Portanto, observa-se que o oxigênio dissolvido pode ter uma forte participação na corrosão.
- A maioria dos valores medidos de temperatura se manteve entre os limites que aceleram a velocidade da corrosão, podendo ser um causador potencial nesse caso estudado.
- A água estudada possui um nível de dureza leve. Esse nível caracteriza águas moles, com menor teor de sais. Portanto, a tubulação hipotética que fosse empregada nesse rio poderá sofrer corrosão também causada pela baixa dureza da água, que diminui a formação de incrustação, devido ao baixo teor de sais, sobre a superfície metálica, deixando-o mais exposto ao meio corrosivo.

- Os valores de temperatura medidos ao longo dos meses dos anos se mantiveram dentro da faixa boa para o crescimento de algas. Ou seja, sendo um indicador de crescimento biológico.

Na tabela 3 é possível verificar cada parâmetro da água e qual a influência dele no processo corrosivo do caso estudado.

Tabela 03 – Identificação de cada parâmetro da água, seus valores e influencia no processo corrosivo do caso estudado

Parâmetro	Limite para acelerar o processo corrosivo	Média obtida durante o estudo	Conclusão
pH	< 4	6,81	Não acelera o processo corrosivo, mas acelera o crescimento biológico
Temperatura	T < 20°C e T > 30°C	23,84 °[C]	Acelera o processo corrosivo
Fósforo	Qualquer concentração	0,03 [mgP/L]	Acelera o processo corrosivo
Nitrato	Qualquer concentração	0,067 [mgN-NO3/L]	Acelera o processo corrosivo
Oxigênio Dissolvido	> 6 O2 <10	6,57 [mgO2/L]	Acelera o processo corrosivo
Sólidos suspensos	Qualquer concentração	20,37 [mg/L]	Acelera o processo corrosivo
Dureza da água	< 50	11,81 [mg CaCO3/L]	Acelera o processo corrosivo

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaio de difração por raio-X se houver amostras;
- Verificar se há presença de bactérias oxidantes do ferro;
- Realizar análise completa sobre os tipos de sais dissolvidos na água e quais deles poderiam ocasionar problemas de incrustações.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P.C.S. GARCIA, P.C.S., “Tratamento de Água de Resfriamento”, BeltzDearborn Gerência de Marketing, 1997;
- [2] RESENCRANCE, J.E. , “Manual de Laboratório de Química da água”, Programa De Publicações Didáticas, USAID – Rio de Janeiro, 1966;
- [3] Disponível em <<http://www.ufv.br/dea/lqa/qualidade.htm>>. Acessado em 14/07/2013;
- [4] FERRAZ. F.C., “Avaliação de sistema alternativo de proteção contra a corrosão em circuito de água de refrigeração”, VII, 85p. 29,7cm(COPPE/UFRJ. M. Sc. Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007);
- [5] ROZENTAL, L.Y, “Avaliação de Tratamentos de água de sistemas de refrigeração semi-Abertos por meio de medidas eletroquímicas”, Rio de Janeiro, Tese de Mestrado-COPPE/UFRJ M. Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 1999;
- [6] SOUZA, E.A. “Avaliação De Inibidores De Corrosão Para Sistemas De Resfriamento Industrial Operando Com Ciclo Elevado De Concentração.” 2007. 114p. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes;
- [7] GENTIL, V., “Corrosão”, 5ª Edição, LTC Editora S.A, Rio de Janeiro,
- [8] ALENCAR S.E. ”Avaliação de Inibidores de Corrosão Para Sistemas De Resfriamento Industrial Operando Em Ciclo Fechado.” X. 114 p. (COPPE/UFRJ, M. Sc.,EngenhariaMetalúrgicaedeMateriais,2007);
- [9] BOFFARDI, B. P., and SCWEITZER, G. W., “Water Quality, Corrosion Control and Monitoring”, The Ninth International Congress on Metallic Corrosion, National Research Council of Canada, June, 1984.

- [10] Disponível em http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6347-corroso-em-gua-doce#.UiUU3hvVC_Y Acesso em 02/08/2013;
- [11] BEECH, I. B.; GAYLARDE, C. C. Recent advances in the study of biocorrosion an overview. *Revista de Microbiologia*. V. 30, p. 177-190, 1999;
- [12] PEREIRA, M. O. B. O. Comparação de dois biocidas (Carbamato e Glutaraldeído) em sistemas de biofilme. 2001. 211 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biológica) - Universidade do Minho, Lisboa, Portugal;
- [13] GONÇALVES, N. J; SÉRVULO, E. F. C.; FRANÇA, F. P. Ação de biocida a base de Glutaraldeído e sal quaternário de amônio no controle de microorganismos sésseis. In: 6º CONFERENCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS e 22o CONGRES BRASILEIRO DE CORROSÃO, 2002, Salvador. Bahia;
- [14] MORAES, J. E. et al. O efeito do pH na corrosão microbiológica do aço 316 pela *Escherichia coli*. In: XVI ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL: A Química como Ciência, Educação e Tecnologia, 2008, Blumenau. Resumo. Blumenau URB, 2008. V. único. P. FQ062-FQ062;
- [15] STAINER, R. Y; INGRAHAM, J. L.; WHEELIS, M. I.; PAINTER, P.R. *General Microbiology*. 5 ed. MacMillan Press, London, 1995, p. 207-209;
- [16] COOK, P. E. e GAYLARDE, C. C., Biofilms formation in aqueous metalworking fluids, *International Biodeterioration*, v. 24, p. 265-270, 1988.
- [17] Videla, A. Hector, "Biofouling and Microbially Influenced Corrosion". University of La Plata, Argentina, pg.4.
- [18] V.Ashworth, D.Baxter, W.A. Grant, and R.P.M. Proctor, *Corros. Sci.*, Vol.17 1977, p.947
- [19] L. F. Melo "Biofouling in Water System" School of Chemical Engineering, The University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, United Kingdom;

[20] Disponível em

<http://www.kurita.com.br/adm/download/Tratamento_de_agua_de_Resfriamento.pdf

> Acessado em 25/08/2013;

[21] Disponível em

<<http://marisadiniznetworking.blogspot.com.br/2013/06/incrustacao-em-tubulacoes-o-que-fazer.html>> Acessado em 26/08/2013;

[22] Disponível em

<http://www.acquasolo.com.br/index.asp?op=2&area=Produtos&codigo=15&idioma=1&subarea=Linha%20Industrial%20-%20Vulcan&cod_info=54> Acessado em

26/08/2013;

[23] “Dados Rio Santa Maria da Vitória – 2006 a 2013” – fornecido pela CESAN em 16/08/2013;

[24] ASM Handbook. “Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection”. Vol. 13A;

[25] Disponível em

<<http://www.brasilecola.com/biologia/eutrofizacao.htm>>Acessado em 27/08/2013;

[26] disponível em <<http://www.oocities.org/wwwweibull/Param.htm>> - Acessado em 27/08/2013;

[27] CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. Brasília: D.O.U. 18/03/2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em 25/08/2013;

[28] Wolfaardt, G. M., Smit, A., Smith, F. & Cloete, T. E. (1990). Techniques for biofouling monitoring during alkaline paper manufacture. TAPPSA 90. Conf. Proc., Technical Association of the Pulp and Paper Industry of - Southern Africa;