BIOCORROSÃO MARINHA: A COMUNIDADE MACROINCRUSTANTE E SEU EFEITO NA CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS ESPECIAIS DE ALTA LIGA (AISI 316, AISI 904L E ZERON 100).

Luciana Vicente Resende de Messano

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

_____
Prof. Lucio Sathler, D. Sc

_____
Prof. Ricardo Coutinho, Ph. D.

_____
Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D. Sc.

_____
Prof. Luiz Roberto Martins de Miranda, D. Sc

_____
Prof. Andrea de Oliveira Ribeiro Junqueira, D. Sc.

_____
Dr. Ricardo Franciss, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
SETEMBRO DE 2007

MESSANO, LUCIANA VICENTE RESENDE DE

Biocorrosão Marinha: A Comunidade Macroincrustante e seu Efeito na Corrosão de Aços Inoxidáveis Especiais de Alta Liga (AISI 316L, AISI 904L e Zeron 100). [Rio de Janeiro] 2007

XVI, 157p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Biocorrosão Marinha

2. Aços Inoxidáveis Especiais

3. Bioincrustação

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Ao meu marido, Fabián, pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

- ✓ Ao orientador, Prof. Lucio Sathler, pelo incentivo na realização deste trabalho, pela atenção, pela disponibilidade e apoio em todos os momentos.

- ✓ Ao orientador, Prof. Ricardo Coutinho, pela força e incentivo em mais essa empreitada, pelo apoio, confiança e atenção.

- ✓ A CAPES, e atualmente ao CNPq, pelo apoio financeiro durante todo o doutorado.

- ✓ A toda equipe do Laboratório de Bioincrustação, e em especial ao amigo Carlos Gustavo Werner pela ajuda inestimável e incansável no experimento em campo. A todos que em algum momento me ajudaram nos trabalhos de campo e no laboratório: Fabio, Valéria, Luciana Lage, Luciana Granthom, Fabián, Estevão, Barbara, a equipe da embarcação de apoio, entre outros. Muito Obrigada!!

- ✓ A todo o pessoal do Laboratório de Corrosão, aos técnicos do laboratório, Flávio e Alecir por todo o apoio, e em especial à Karen pela amizade, companhia e ajuda durante as disciplinas e à Leila Reznik, por todo apoio nos experimentos de laboratório e interpretação dos resultados.

- ✓ A Dra. Maria Helena Baeta Neves e à bióloga Débora Gomes Figueiredo do Laboratório de Biofilme do IEAPM pela análise do biofilme. Ao técnico Luciano Correa do Laboratório de Fitoplâncton pelo apoio nos cultivos.

- ✓ Aos biólogos e amigos Carlos Eduardo Ferreira (também pelo empréstimo da câmera e dicas para as fotos) e José Eduardo, pela amizade, troca de idéias e pela força.

- ✓ A minha mãe pelo eterno apoio à minha escolha profissional. A minha irmã e toda a minha família, que sei que estão na torcida e que souberam compreender os momentos de ausência.

- ✓ As amigas que sei que posso contar em qualquer momento: as que estão por perto Soledad Lopez e Luciana Granthom, e às que estão distantes, Viviane Oliveira, Patrícia Santos, Ana Margarida Marques, Barbara Lage, Ana Cristina Cupelo, Fabiana Maranhão e Marcela Pessoa, por tudo.

- ✓ E a Deus, por entre tantas outras coisas, ter enchido dois terços deste planeta de água salgada.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

BIOCORROSÃO MARINHA: A COMUNIDADE MACROINCRUSTANTE E SEU EFEITO NA CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS ESPECIAIS DE ALTA LIGA (AISI 316, AISI 904L E ZERON 100).

Luciana Vicente Resende de Messano

Setembro/2007

Orientadores: Lucio Sathler

Ricardo Coutinho

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Os materiais metálicos quando expostos ao ambiente marinho são susceptíveis à fixação de organismos incrustantes sobre as superfícies imersas. O objetivo principal deste trabalho foi verificar os efeitos da incrustação dos organismos, e em especial de balanídeos (crustáceos também conhecidos como cracas) em aços inoxidáveis de alta liga (AISI 904L, Zeron 100 e AISI 316) utilizados em sistemas marinhos. Dois experimentos foram realizados: o primeiro em campo, onde os corpos-de-prova ficaram submersos por um período de 285 dias em balsas na Ilha de Cabo Frio (Arraial do Cabo), sendo acompanhados o potencial a circuito aberto dos metais e o percentual de cobertura de organismos. O segundo experimento realizado em laboratório objetivou, além do acompanhamento do potencial a circuito aberto, o levantamento de curvas de polarização anódica e diagramas de impedância eletroquímica. Os parâmetros foram acompanhados juntamente com o assentamento e a fixação do balanídeo *Balanus amphitrite*, a partir do cultivo das larvas até o estágio de fixação. Os resultados obtidos não possibilitaram a comparação do desempenho do aço AISI 316 com os aços especiais. Além disso, através dos valores de potencial de ruptura obtidos a partir dos ensaios de polarização anódica e comportamento dos diagramas de Nyquist, foi possível concluir que o aço 904L apresentou uma maior susceptibilidade ao ataque localizado causado pela bioincrustação do que o aço Zeron 100.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

MARINE BIOCORROSION: THE EFFECT OF BIOFOULING ON HIGH ALLOYED STAINLESS STEELS CORROSION (AISI 316, AISI 904L AND ZERON 100).

Luciana Vicente Resende de Messano

September/2007

Advisors: Lucio Sathler
Ricardo Coutinho

Department: Metallurgical Engineering and Materials Science

Metallic materials expose to marine environment are susceptible to the growth of biofouling on the surfaces immersed. The main goal of this work was to verify the effects of biofouling, especially barnacles in high-alloyed stainless steels (AISI 904L, Zeron 100 e AISI 316) used in marine systems. Two experiments were assembled: a field experiment, where the coupons were immersed for 285 days hung over rafts in Cabo Frio Island (Arraial do Cabo), in which open circuit potential and the percentage cover of biofouling were estimated. The second was done in laboratory and the aim was to estimate the open circuit potential, breakdown potential and to acquire impedance diagrams associated to the attachment and initial development of the barnacle *Balanus amphitrite*, which larvae were cultivated until the attachment stage. The results obtained did not allow compare the AISI 316 steel with the high-alloyed stainless steels. Therefore, based on the breakdown potential values obtained in polarization tests and the Nyquist diagrams, it was possible to conclude that 904L steel was more susceptible to localized corrosion caused by biofouling than Zeron 100.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO 01

CAPÍTULO II – REVISÃO BILBIOGRÁFICA 03

II.1– Corrosão no Ambiente Marinho 03
II.1.1- Fatores Químicos 03
II.1.2- Fatores Físicos 04
II.2- Corrosão em Aços Inoxidáveis 06
II.2.1- O processo de Corrosão 06
II.2.1.1- Considerações Eletroquímicas 06
II.2.1.2- Corrosão Localizada 10
II.2.2- Aços Inoxidáveis 12
II.2.2.1- Estrutura Cristalina em Ligas Ferrosas 12
II.2.2.2- Caracterização e Classificação dos Aços Inoxidáveis 14
II.2.3- Medição dos Potenciais de Ruptura 16
II.3- Estudos de Corrosão com Água do Mar 19
II.4- O processo de Bioincrustação 20
II.4.1- Formação da Camada Condicionante 20
II.4.2- O Biofilme 21
II.4.3- A Comunidade Macroincrustante 22
II.4.4- Os Balanídeos (Crustacea: Cirripedia) 24
II.5- Biocorrosão Marinha 31
II.5.1- Corrosão Microbiológica 31
II.5.2- Influência dos Macroorganismos no processo corrosivo 35

CAPÍTULO III – OBJETIVOS 40

III.1- Objetivo Geral 40
III.2- Objetivos Específicos 40

CAPÍTULO IV- MATERIAIS E MÉTODOS 41

IV.1– Materiais Utilizados 41
IV.2- Experimento de Campo 44
IV.2.1- Local de realização do experimento 42
IV.2.2– Dados Abióticos 45
IV.2.3– Desenho Experimental 45
IV.2.3.1- Montagem das Estruturas Experimentais 45
IV.2.3.2- Tratamentos Aplicados 47
IV.2.4– Variáveis Analisadas 48
IV.2.4.1- Análise do Biofilme 48
IV.2.4.2- Análise da Cobertura das Comunidades Incrustantes 49
IV.2.4.3- Estudos de Corrosão 50

- Medição do Potencial a Circuito Aberto 50
- Observação dos Corpos-de-Prova 50
IV.2.5– Desenho Amostral 51
IV.2.6- Tratamento Estatístico dos Dados 51
IV.3– Experimento em Laboratório 52
IV.3.1- Preparação dos Corpos de Prova 52
IV.3.2- Cultivo das Larvas de *Balanus amphitrite* 52
IV.3.3– Cultivo de *Skeletonema costatum* (Greville) Cleve 54
IV.3.4- Obtenção das Larvas Cypris 55
IV.3.5– Desenho Experimental 55
IV.3.5.1– Montagem dos Experimentos 55
IV.3.5.2– Tratamentos Aplicados 56
IV.3.5.3– Assentamento das Larvas Cypris e Metamorfose para Juvenis 57
IV.3.6– Variáveis Analisadas 59
IV.3.6.1– Densidade dos juvenis de B. amphitrite 59
IV.3.6.2– Estudos de Corrosão 59
- Ensaios de Polarização em modo potenciostático 59
- Ensaios utilizando o equipamento Autolab PG30 60
- Ensaios de Polarização em modo potenciodinâmico 61
- Impedância eletroquímica 61
- Observação dos Corpos-de-Prova 62
IV.3.7– Desenho Amostral 63
IV.3.8– Considerações Importantes 63

CAPÍTULO V – RESULTADOS 65

V.1- Experimento de Campo 65
V.1.1– Dados Abióticos 65
V.1.2– Corrosão Induzida pelos Microorganismos 67
V.1.2.1- Análise Quali-quantitativa do Biofilme 67
V.1.2.2– Medição do Potencial a Circuito Aberto 70
V.1.3– A Corrosão sob Influência da Comunidade Macroincrustante 71
V.1.3.1– Sinopse dos Táxons Registrados 71
V.1.3.2– Análise da Comunidade Incrustante e a Variação do Potencial 73
- Tratamento "Controle" 73
- Observações da superfície dos corpos-de-prova 73
- Medidas do Potencial Circuito Aberto 74
- Tratamento "Comunidade" 76
- Sucessão da Comunidade Incrustante 76
- Medidas do Potencial Circuito Aberto 82
- Tratamento "Balanídeos" 85
- Análise da Cobertura do Balanídeos 85
- Medidas do Potencial Circuito Aberto 87
- Comparação do Potencial entre os Tratamentos e entre a Cobertura dos Incrustantes 89
V.1.3.3– Observação dos Corpos-de-Prova 97

- Tratamento "Controle" 97
- Tratamentos "Comunidade" e "Balanídeos" 97
V.2– Experimento de Laboratório 102
V.2.1– Experimento 1 103
V.2.1.1– Densidade de Juvenis
V.2.1.2– Estudos de Corrosão 103
- Aço 904L 103
- Medidas do Potencial a Circuito Aberto 103
- Polarização em modo Potenciostático 104
- Ensaios utilizando o equipamento Autolab PG30 105
- Aço Zeron 100 106
- Medidas do Potencial a Circuito Aberto 106
- Polarização em modo Potenciostático 107
- Ensaios utilizando o equipamento Autolab PG30 108
V.2.2 – Experimento 2 110
V.2.2.1 – Densidade de Juvenis 110
V.2.2.2 – Estudos de Corrosão 110
- Aço 904L 110
- Medidas do Potencial a Circuito Aberto 110
- Polarização em modo Potenciostático 111
- Ensaios utilizando o equipamento Autolab PG30 112
- Aço Zeron 100 113
- Medidas do Potencial a Circuito Aberto 113
- Polarização em modo Potenciostático 114
- Ensaios utilizando o equipamento Autolab PG30 115
V.2.3 – Observação dos Corpos-de-Prova 117

CAPÍTULO VI - DISCUSSÃO 119
VI.1 – Experimento de Campo 120
VI.2 – Experimento de Laboratório 133
VI.3 – Considerações Finais 140

CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES 143

CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 145

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de equilíbrios potencial-pH do sistema Fe-H_2O a 25°C e as circunstâncias teóricas de corrosão, imunidade e passivação do ferro (retirado de Pourbaix (1987)). 9

Figura 2 – Agregado de átomos representado através de esferas rígidas para as estruturas cristalinas: (a) CCC, (b) CFC e (c) HCC (retirado de Callister (2002)). 12

Figura 3 – Curva de Polarização. Ee = potencial de equilíbrio; η=sobretensão, ia= corrente anódica; ic = corrente catódica (retirada de Wolynec (2003)). 17

Figura 4 – Curva de polarização anódica e catódica e a Lei de Tafel (retirada de Wolynec (2003)). 17

Figura 5 – Curva de polarização para o caso de materiais que se passiva a potenciais mais nobres (retirada de Sedriks (1979)). 18

Figura 6 – Aspecto de um corpo-de-prova metálico exposto em campo por 6 meses em Arraial do Cabo, mostrando a comunidade macroincrustante. 23

Figura 7 – Aspecto geral de espécies de balanídeos. 25

Figura 8 – Larva de balanídeo no estágio Náuplio. 28

Figura 9 – Larva de balanídeo no estágio Cypris. 28

Figura 10 – Foto de indivíduos da espécie *Balanus amphitrite*. 31

Figura 11 - Corpos–de-prova utilizados nos experimentos de campo e laboratório, após laminação a quente e corte indicados acima. 41

Figura 12- Fotos da microestrutura e Análises de EDS dos aços utilizados: (a) Aço 316; (b) Aço 904L e (c) Aço Zeron 100. 42

Figura 13 - Morfologia das fases austenita e ferrita e a linha de varredura EDS. Ao lado gráfico mostrando a variação no teor dos elementos, ao longo da linha. 43

Figura 14 – Vista aérea do campo de provas do IEAPM e da Ilha de Cabo Frio. 44

Figura 15 – Vista de uma das seis estruturas utilizadas no experimento. Em detalhe, os fios do contato elétrico numerados com lacres de segurança e o tubo de proteção. 46

Figura 16 – Detalhe da balsa no campo de provas do IEAPM e da sustentação subaquática da estrutura. 46

Figura 17 – Detalhe de um corpo-de-prova do tratamento controle coberto com as telas. 47

Figura 18 – Fotografia mostrando a manipulação dos corpos-de-prova para o tratamento balanídeos (T3). 48

Figura 19 – Detalhe do multímetro e do eletrodo de referência Ag/AgCl. 50

Figura 20 - Tanques utilizados nos cultivos das larvas de *B. amphitrite*. 53

Figura 21 - Cultivos de S. costatum no Laboratório de Fitoplâncton do IEAPM. 55

Figura 22 – Montagem dos corpos-de-prova dos três aços nos recipientes durante o assentamento. 57

Figura 23 – Esquema da montagem com a aeração forçada. 58

Figura 24 - Montagem dos corpos-de-prova do tratamento "Controle" sob irradiação de luz ultravioleta. 58

Figura 25 - Detalhe da corrosão e da contaminação do meio por produtos de corrosão do aço 316. 59

Figura 26 – Arranjo esquemático para o levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência, CE= contra-eletrodo (retirado de Wolynec (2003)). 60

Figura 27 – Foto mostrando o equipamento Autolab PG30. 61

Figura 28 - Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo (retirado de Wolynec (2003)). 62

Figura 29 - Foto das microalgas (a) *Skeletonema costatum* e (b) *Phaeodactylum tricornutum*. 64

Figura 30 – Variação da temperatura da água do mar superficial ao longo do estudo. 65

Figura 31 – Variação da salinidade da água do mar ao longo do estudo. 65

Figura 32 – Variação do pH da água do mar durante o período de estudo. 66

Figura 33 – Variação do oxigênio dissolvido na água do mar durante o período de estudo. 66

Figura 34 – Variação temporal da densidade das diatomáceas mais representativas durante os primeiros 15 dias de estudo nos três aços utilizados. 69

Figura 35 – Variação do potencial a circuito aberto durante a dominância do biofilme nos corpos-de-prova. 70

Figura 36 – Aspecto da superfície dos corpos-de-prova do tratamento "Controle" dos aços (a) AISI 316, (b) 904L, (c) Zeron 100 ao final do experimento. 74

Figura 37 – Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre as oito réplicas do aço 316 (numeradas de 1 a 8) do tratamento "Controle". 75

Figura 38 - Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre as oito réplicas do aço 904L (numeradas de 25 a 32) do "Controle". 75

Figura 39 - Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre as oito réplicas do aço Zeron 100 (numeradas de 49 a 56) do "Controle". 76

Figura 40 – Variação do percentual médio de cobertura dos grupos, espécies de incrustantes e espaço vazio ao longo do estudo no aço AISI 316. Fotografias mostrando o desenvolvimento da comunidade e o aspecto de um dos corpos-de-prova deste aço com (a) 35 dias, (b) 140 dias e (c) ao final do experimento com 285 dias. 79

Figura 41 – Variação do percentual de cobertura dos grupos, espécies de incrustantes e espaço vazio ao longo do estudo no aço 904L. Fotografias mostrando o desenvolvimento da comunidade e o aspecto de um dos corpos-de-prova deste aço com (a) 22 dias, (b) 155 dias e (c) ao final do experimento com 285 dias. 80

Figura 42 – Variação do percentual de cobertura dos grupos, espécies de incrustantes e espaço vazio ao longo do estudo no aço Zeron 100. Fotografias mostrando o desenvolvimento da comunidade e o aspecto de um dos corpos-de-prova deste aço com (a) 22 dias, (b) 155 dias e (c) ao final do experimento, com 285 dias. 81

Figura 43 - Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre as oito réplicas do aço 316 (numeradas de 9 a 16) de "Comunidade". 82

Figura 44 - Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre as oito réplicas do aço 904L (numeradas de 33 a 40) de "Comunidade". 83

Figura 45 - Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre as oito réplicas do aço Zeron 100 (numeradas de 57 a 64) de "Comunidade". 84

Figura 46– Fotografias mostrando o crescimento dos balanídeos e o aspecto de corpos-de-prova de cada aço com (a) 35 dias, (b) 110 dias e (c) ao final do experimento. 84

Figura 47 - Variação da cobertura de balanídeos e *Chthamalus* spp. durante o período de estudo correspondente ao tratamento "Balanídeos" nos três aços. 86

Figura 48 - Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre as réplicas do aço 316 (numeradas de 17 a 24) do tratamento "Balanídeos". 87

Figura 49 - Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre os 8 corpos-de-prova do aço 904L do tratamento "Balanídeos". 88

Figura 50 - Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre os 8 corpos-de-prova do aço Zeron 100 do tratamento "Balanídeos". 89

Figura 51 – Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre os tratamentos do aço 316. (*) Aumento significativo dos valores no 5º dia. 90

Figura 52 – Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre os tratamentos do aço 904L. (*) Aumento significativo dos valores no 5º e no 22° dia. (**) Valores médios do T1 com diferença significativa para os demais tratamentos. 91

Figura 53 - Gráficos de regressão entre os valores médios de potencial do aço 904L e os valores transformados de cobertura, com o respectivo valor de correlação R^2, com destaque para os maiores valores encontrados. 92

Figura 54 - Gráfico mostrando a variação da porcentagem média de cobertura dos organismos que apresentaram os maiores valores de correlação e a variação do potencial no aço 904L ao longo do tempo. 93

Figura 55 - Gráficos mostrando (a) a regressão entre os valores médios de potencial do aço 904L e os valores transformados de cobertura no Tratamento 3 e (b) a variação entre potencial e cobertura. 93

Figura 56 - Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre os tratamentos do aço Zeron 100. (*) Aumento significativo dos valores no 5º dia e no 22° dia. (**) Valores médios do T1 com diferença significativa para os demais tratamentos. 94

Figura 57 - Gráficos de regressão entre os valores médios de potencial do aço Zeron 100 e os valores transformados de cobertura, com o respectivo valor de correlação R^2, com destaque para os maiores valores encontrados. 95

Figura 58 - Gráfico mostrando a variação da porcentagem média de cobertura dos organismos que apresentaram os maiores valores de correlação e a variação do potencial no aço Zeron 100 ao longo do tempo. 96

Figura 59 – Fotografia feitas no microscópio eletrônico de varredura mostrando os detalhes das superfícies dos aços (a) 316, (b) 904L, (c) Zeron 100 do tratamento "Controle". 97

Figura 60 - Aspecto dos corpos-de-prova após a raspagem dos incrustantes nos aços (a) 316, (b) 904L e (c) Zeron 100. 98

Figura 61 – Micrografias mostrando detalhes dos pontos de corrosão associados à presença de cracas no aço AISI 316 (a) Base calcárea de um balanídeo e ao lado, após a limpeza em um corpo-de-prova do Tratamento "Comunidade" (T2), (b) Bissos de mexilhões com detalhe na foto ao lado (sem corrosão associada) e (c) Marca da base calcárea no aço e ao lado, detalhe do desnível no centro em um corpo-de-prova do Tratamento "Balanídeos" (T3). ... 99

Figura 62 – Micrografias mostrando detalhes dos pontos de corrosão associados à presença de cracas no aço 904L (a) Base calcárea de um balanídeo e ao lado, após a limpeza em um corpo-de-prova do Tratamento "Comunidade" (T2), (b) Fotografia de um ponto de corrosão encontrado e ao lado o desnível no ponto central observado no MEV e (c) Marca da base calcárea no aço e ao lado, detalhe do desnível no contorno da carapaça em um corpo-de-prova do Tratamento "Balanídeos" (T3). 100

Figura 63 – Micrografias com detalhes dos pontos de corrosão associados à presença de cracas no aço Zeron 100 (a) Base calcárea de um balanídeo. Ao lado, após limpeza em um corpo-de-prova do T2, (b) Fotografia de um ponto de corrosão e ao lado detalhes na micrografia, (c) Marca da base calcárea no aço e ao lado, após a limpeza química e (d) Detalhe do desnível no contorno da carapaça em um corpo-de-prova do T3 e ao lado em maior aumento. 101

Figura 64 – Fotografia mostrando corpos-de-prova dos dois aços utilizados com os organismos fixados, à direita em detalhe e abaixo um indivíduo com o opérculo aberto. 102

Figura 65 - Densidade de indivíduos de *B. amphitrite* fixados nas 4 réplicas de cada aço durante o Experimento 1. 103

Figura 66 - Variação do potencial a circuito aberto do aço 904L em função do tempo nos três tratamentos ao longo do experimento 1. 104

Figura 67 - Curvas de polarização anódicas do aço 904L obtidas durante o Experimento 1, com (a) 7 dias, (b) 14 dias e (c) 21 dias, nos três tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*). 105

Figura 68 - Curva de polarização do aço 904L obtida ao final do Experimento 1 nos três tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- B. *amphitrite*). 105

Figura 69 – Diagramas de Nyquist para o aço 904L obtidos nos três tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*). 106

Figura 70 - Variação do potencial a circuito aberto do aço Zeron 100 em função do tempo nos três tratamentos ao longo do experimento 1. 107

Figura 71 - Curvas de polarização anódicas do aço Zeron 100 obtidas durante o Experimento 1, com (a) 7 dias, (b) 14 dias e (c) 21 dias, nos três tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*). 108

Figura 72 - Curva de polarização do aço Zeron 100 obtida ao final do Experimento 1 nos tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*). 108

Figura 73 – Diagrama de Nyquist para o aço Zeron 100 obtidos nos três tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*). 109

Figura 74 - Densidade de indivíduos de *B. amphitrite* fixados nas 4 réplicas de cada aço durante o Experimento 2. 110

Figura 75 - Variação do potencial a circuito aberto do aço 904L em função do tempo nos três tratamentos ao longo do experimento 2. 111

Figura 76 - Curvas de polarização do aço 904L obtidas com (a) 7 dias, (b) 14 dias nos tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*). 112

Figura 77 - Curva de polarização do aço 904L obtida ao final do Experimento 2 nos tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*). .. 112

Figura 78 – Diagrama de Nyquist para o aço 904L obtidos nos três tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*). 113

Figura 79 - Variação do potencial a circuito aberto do aço Zeron 100 em função do tempo nos três tratamentos ao longo do experimento 2. 114

Figura 80 - Curvas de polarização do aço Zeron 100 obtidas, com (a) 7 dias e (b) 14 dias nos tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*). 115

Figura 81 - Curva de polarização do aço Zeron 100 obtida ao final do Experimento 2 nos tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*). 115

Figura 82 – Diagrama de Nyquist para o aço Zeron 100 obtidos nos três tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*). 116

Figura 83 – Fotografia feita no microscópio estereoscópico mostrando os indivíduos e suas bases aderidas aos corpos-de-prova. 117

Figura 84 - Micrografias dos aços (a) 904L e (b) Zeron 100 utilizados no experimento, mostrando as carapaças aderidas e à direita detalhes dos pontos de corrosão localizada. 117

Figura 85 – Fotografias mostrando a corrosão em volta da base calcárea após a polarização (a); (b) corrosão no aço 904L; (c) corrosão no aço Zeron 100; (d) corrosão no aço Zeron 100 embaixo da base, em detalhe à direita. 118

Figura 86 – Fotos mostrando em detalhes a morfologia dos briozoários incrustantes que ocorreram nos corpos-de-prova deste experimento, (a) Schizoporella errata e (b) Membranipora membranacea. 129

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Composição típica da água do mar (Retirado de Pickard (1974)). 3

Tabela 2 – Classificação taxonômica dos Balanídeos segundo o ITIS. 26

Tabela 3 - Análise química dos aços AISI 316L (austenítico), AISI 904L (super-austenítico) e Zeron 100 (super-duplex), segundo o fornecedor. 41

Tabela 4 – Composição química dos aços obtida nas análises de EDS. 43

Tabela 5- Sinopse taxonômica dos organismos encontrado no biofilme. 67

Tabela 6 – Sinopse taxonômica e os tipos morfo-funcionais e/ou grupo em que foram incluídas as espécies registradas. 71

Tabela 7 - Número indivíduos fixados nos corpos-de-prova após três dias da introdução de 100 larvas cypris. 102

Tabela 8 – Valores de potencial de ruptura (Erup) obtidos durante os experimentos nos modos potenciostático (com 7, 14 e 21 dias no Experimento 1 e 7 e 14 dias no Experimento 2) e potenciodinâmico (ao fim dos experimentos), e seus respectivos potenciais a circuito aberto (T1- Controle estéril, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*). 136

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Corrosão é definida como a deterioração de um material, em geral metálico, por ação química ou eletroquímica do ambiente. É um processo espontâneo, que transforma os materiais metálicos, diminuindo sua durabilidade e seu desempenho, podendo causar danos irreparáveis. Os problemas com corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais variadas atividades como, por exemplo, nas indústrias navais, petrolíferas, petroquímicas e no transporte marítimo (Gentil, 1996).

A água do mar é um meio corrosivo complexo. O principal fator é a salinidade, que aumenta muito a condutividade da água, tornando o meio um eletrólito (um líquido condutor) bastante forte. No entanto, a ação corrosiva da água do mar não se restringe à presença de sais. Outros fatores são igualmente importantes como o pH, o oxigênio dissolvido, a temperatura, velocidade de correntes marítimas e o desenvolvimento de depósitos biológicos na superfície dos materiais - a bioincrustação (Shifler, 2005). O termo bioincrustação é utilizado para diferenciar os organismos marinhos bentônicos que se desenvolvem sobre substratos artificiais, dos que se desenvolvem em substratos consolidados naturais, e é empregado para delimitar situações onde o crescimento dos organismos incrustantes é considerado prejudicial (WHOI, 1952). O estabelecimento da comunidade incrustante se inicia com o assentamento de microorganismos (microincrustação), seguido da colonização de larvas e esporos de macroorganismos, o que dá início ao desenvolvimento de uma rica camada de organismos em superfícies expostas em água do mar (Wahl, 1989).

O enfoque deste estudo foi relacionado ao efeito corrosivo da bioincrustação em nível macroscópico em aços inoxidáveis. Este tipo de material apresenta comportamento passivo em meios oxidantes, pois forma um filme de óxido protetor na superfície. Contudo, a influência da bioincrustação nos processos corrosivos dos aços

passivos se dá de forma localizada, através de mudanças nas condições eletroquímicas entre a interface metal/solução. Com a presença da bioincrustação se estabelece um depósito descontínuo sobre a superfície. Desta forma, as áreas sob os organismos funcionam como áreas anódicas devido ao menor teor de oxigênio ou concentração de íons, o que causa o rompimento do filme de passivação. Encontra-se, então, uma condição de corrosão, que propicia a ocorrência de ataques perfurantes localizados (Pourbaix, 1974). Além disso, a excreção das atividades metabólicas dos organismos também altera as condições nas superfícies metálicas (Videla, 2002).

A literatura atual contém estudos que detalham as interações entre a bioincrustação e a corrosão, mas a maioria objetiva o estudo do filme bacteriano (Neville e Hodgkiess, 1998), sendo escassos os estudos sobre a relação entre a "macroincrustação" e a corrosão (Luo e Lee, 2001).

Desta forma, torna-se fundamental o conhecimento sobre o desenvolvimento de comunidades incrustantes em superfícies metálicas e seu efeito na corrosão, principalmente em nível macroscópico, área esta ainda muito pouco estudada. Com estas informações, será possível aprimorar a estimativa da vida útil dos materiais e equipamentos expostos em água do mar, e planejar melhor os custos associados à remediação dos problemas causados pela incrustação das comunidades bentônicas.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1- CORROSÃO NO AMBIENTE MARINHO

II.1.1- FATORES QUÍMICOS

*** Salinidade**

A água do mar é uma solução bem complexa e contém quase todos os elementos conhecidos. As propriedades corrosivas da água do mar estão diretamente relacionadas à concentração de sais. A composição típica está relacionada na Tabela 1. A salinidade é constante em todos os oceanos, pois não é afetada por reações químicas ou biológicas, apresentando caráter conservativo, variando de 33 a 37 u.p.s. No entanto, a salinidade pode variar com a profundidade, segundo o regime precipitação-evaporação e nas proximidades de rios e estuários na zona costeira (Pickard, 1974).

Tabela 1 – Composição típica da água do mar (Retirado de Pickard (1974))

Íons	Concentração ($g.kg^{-1}$)
Cloreto (Cl^-)	18,98
Sódio (Na^+)	10,56
Sulfato (SO_4^{2-})	2,65
Magnésio (Mg^{2+})	1,27
Cálcio (Ca^{2+})	0,40
Potássio (K^+)	0,38
Bicarbonato (HCO_3^-)	0,14
Outros	0,11
Total	35,1

*** pH**

Embora a água pura seja neutra, devido à presença de íons alcalinos, a água do mar apresenta o pH variando entre 7,5 e 8,4. Um eficiente sistema tampão faz com que esta variação seja sempre pequena, o que permite, de um modo geral, considerar o pH praticamente constante (Riley e Chester, 1971), não sendo, desta forma, um fator determinante para o processo corrosivo.

* **Oxigênio dissolvido**

As águas superficiais estão normalmente saturadas em oxigênio, em valores próximos ao equilíbrio, em torno de 5mL/L, caracterizando um ambiente oxidante. Concentrações de 2mL/L marcam o limite inferior do ambiente óxido para um ambiente disóxido (Best *et al*., 2007). A concentração diminui com o aumento da profundidade em função da oxidação da matéria orgânica e apresenta seu mínimo entre 300 e 1000m. Por outro lado, a solubilidade do oxigênio varia com a temperatura (Riley e Chester, 1971) e o comportamento dos materiais metálicos depende da concentração de oxigênio no meio.

* **Poluição**

A presença de poluentes, como sulfetos e amônias, principalmente na área costeira, e a redução do pH da água em alguns casos, tende a aumentar o processo corrosivo em alguns materiais (Gentil, 1996).

II.1.2- FATORES FÍSICOS

* **Temperatura**

A temperatura superficial da água do mar varia com a latitude e de forma sazonal, podendo chegar a 30° C nos trópicos e –1,9°C nas regiões polares. Há uma diminuição da temperatura com o aumento da profundidade. Em águas profundas (abaixo dos 1000m), a temperatura permanece constante sempre em torno dos 4°C (Pickard, 1974). Sabe-se que, de modo geral, o aumento da temperatura acelera a corrosão.

* **Velocidade de Correntes Marítimas Superficiais**

A velocidade de correntes de deriva nos oceanos é principalmente função dos ventos locais (Pickard, 1974). Em geral, seu aumento eleva a taxa de corrosão e remove camadas de produtos de corrosão. Se for muito pequena, propicia a deposição de

sólidos, o que pode originar corrosão sob depósito. Pode ocasionar também erosão do material e corrosão por cavitação e impigimento (Gentil, 1996).

* **Influência das Marés**

Os materiais metálicos utilizados em equipamentos e estruturas expostos ao ambiente marinho estão sujeitos a diferentes condições em função da variação das marés. As marés são oscilações periódicas do nível do mar, que atuam também na distribuição da bioincrustação em cada faixa. Devido às características de cada uma destas áreas, a intensidade da corrosão de um mesmo material vai depender da área no qual o material for utilizado. Os pilares dos píeres de atracação de navios e terminais petrolíferos são exemplos de estruturas que estão sujeitas a todas as condições de maré (Videla, 2003).

* Atmosfera Marinha

A ação corrosiva nesta área depende da presença da névoa salina, da umidade relativa e do filme de eletrólito. Como os sais da água do mar são higroscópicos, a tendência é que se forme uma película líquida na superfície metálica, que pode ser removida com as chuvas.

* Zona de Respingos

É a área acima da linha de maré mais alta. Nesta região fatores como umedecimento freqüente da superfície, alta difusão de oxigênio e batimento de ondas, podem agir simultaneamente, acelerando o processo corrosivo.

* Zona das Marés

As estruturas nesta zona sofrem corrosão intensa, não só por estarem sempre em contato com a água ou com os respingos, mas também por estarem sujeitas à ação mecânica das ondas, coincidindo com um grande crescimento de bioincrustação nesta região.

* Zona Infralitoral (Permanentemente Submersa)

Nesta zona, as estruturas sofrem imersão contínua em ambiente oxidante, onde o desenvolvimento da bioincrustação atinge seu máximo em abundância de espécies. Embora a grande camada dura de organismos que se forma possa reduzir a corrosão dependendo do material utilizado, a camada altera a hidrodinâmica, podendo aumentar as tensões nas estruturas. Em águas profundas, a tendência à formação da bioincrustação é menor, restringida pela luz, pelo menor teor de oxigênio, pela temperatura mais baixa, reduzindo o processo corrosivo.

II.2- CORROSÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS

II. 2.1 - O PROCESSO DE CORROSÃO

II.2.1.1- Considerações Eletroquímicas

Para os materiais metálicos em meios aquosos, o processo de corrosão é um processo eletroquímico que envolve reações anódicas e catódicas, como uma pilha eletroquímica. Os átomos metálicos cedem elétrons na reação de oxidação ou reação anódica. Os elétrons gerados são transferidos para outro componente do mesmo sistema, por um condutor metálico e são consumidos em uma reação de redução. Este componente que recebe os elétrons pode ser outro metal ou o próprio metal. Resumindo, uma reação de corrosão consiste de uma reação anódica e uma catódica, onde todos os elétrons gerados na área anódica são consumidos em um catodo, na presença de um eletrólito (Wolynec, 2003).

Quando não há outro componente e o metal é imerso em um eletrólito, os elétrons são transferidos para uma região adjacente na interface do próprio metal, criando um campo elétrico. Este campo faz com que os íons carregados positivamente fiquem retidos na interface metal solução. Quando se estabelece uma situação de

equilíbrio, ocorre a formação da chamada dupla camada elétrica. Um metal que forma a dupla camada elétrica é chamado de eletrodo. Devido à distribuição de cargas elétricas na interface, existe uma diferença de potencial entre o metal e a solução. Sua medição absoluta é inviável, pois seria necessária a imersão de outro terminal metálico, o que daria origem a outro eletrodo (Wolynec, 2003).

Sendo assim, o procedimento é medir a diferença de potencial relativa a um eletrodo de referência. Um eletrodo de referência pode ser definido como um eletrodo no qual se verifica o estado de equilíbrio de uma determinada reação eletroquímica reversível, ou seja, é um eletrodo que fornece um potencial padrão conhecido ou arbitrado, o que permite a comparação com outros eletrodos. O zero conhecido da escala usual de potenciais de eletrodo é o eletrodo normal de hidrogênio. Outros eletrodos de referência podem ser utilizados, como o eletrodo de calomelano, que utiliza mercúrio, no equilíbrio $2Hg = Hg_2^{++} + 2e^-$, na presença de solução de KCl. No eletrodo de calomelano saturado, o eletrólito está saturado com KCl e seu potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a +0,242 V a 25ºC. Outro eletrodo importante é o eletrodo de prata-cloreto de prata que consiste de um fio de prata revestido de AgCl e pode dispensar a ponte salina com traços de íons cloreto na solução. O seu potencial em relação ao eletrodo de hidrogênio é +0,250V em água do mar a 25ºC (Wolynec, 2003). O eletrodo de cloreto de prata (Ag/AgCl) é o mais utilizado em água do mar e o de calomelano saturado nos estudos desenvolvidos em laboratório (Pourbaix, 1987).

Qualquer potencial de um eletrodo cuja medida tenha sido feita em relação a um eletrodo de referência é designado potencial de eletrodo. Se a dupla camada for dependente de uma única reação eletroquímica, ou seja, se o metal estiver imerso em uma solução contendo seus próprios íons, na ausência de reações que interfiram no

equilíbrio, este possui um potencial de equilíbrio (ou potencial reversível) Eo, dado pela equação abaixo, a 25°C.

$$Eo = E^{o}_{o} + 0{,}0591/n \ \Sigma \nu \log (M)$$

$$E^{o}_{o} = \Sigma \nu\mu° / 23060n$$

Onde:
- E^{o}_{o} potencial de equilíbrio padrão
- ν coeficiente estequiométrico
- M fórmula química dos diferentes componentes da reação
- $\mu°$ potencial químico padrão
- n número de elétrons livres

As reações podem ser de natureza química (na qual tomam parte espécies químicas – moléculas neutras ou íons) ou de natureza eletroquímica (na qual tomam parte espécies químicas e cargas elétricas livres) (Pourbaix, 1987).

As fórmulas gerais de equilíbrios químicos e eletroquímicos propostos por Pourbaix permitem construir diagramas de equilíbrios em função do pH e do potencial de eletrodo. O pH mede o efeito dos íons H^+ e o potencial de eletrodo mede o efeito das cargas de elétrons. Os diagramas Potencial x pH definem regiões onde o metal é solúvel (corrosão) e regiões onde o metal é estável sob a forma de uma fase sólida, como metal puro (imunidade) ou um de seus óxidos (passivação). A figura 1 mostra, como exemplo, um diagrama de equilíbrio Potencial-pH do sistema Fe-H_2O, a 25°C. As linhas tracejadas marcam o domínio de estabilidade da água - acima da linha "b" a água se oxida com desprendimento de O_2, caracterizando um meio oxidante, e abaixo da linha "a" ocorre redução com liberação de H_2. O meio é considerado ácido à esquerda do pH 7 e alcalino à direita. Ainda de acordo com a figura 1, a corrosão do ferro é possível nas duas regiões de aspecto triangular que correspondem à dissolução do metal, correspondendo à corrosão uniforme. O ferro estará protegido contra a corrosão por abaixamento do potencial ao domínio da imunidade, ou por aumento do potencial para a

direção mais nobre, no domínio da passivação, onde o ferro está recoberto por um filme de óxido protetor. Neste caso, se a proteção for imperfeita, a corrosão só afetará os pontos fracos do filme e terá caráter localizado.

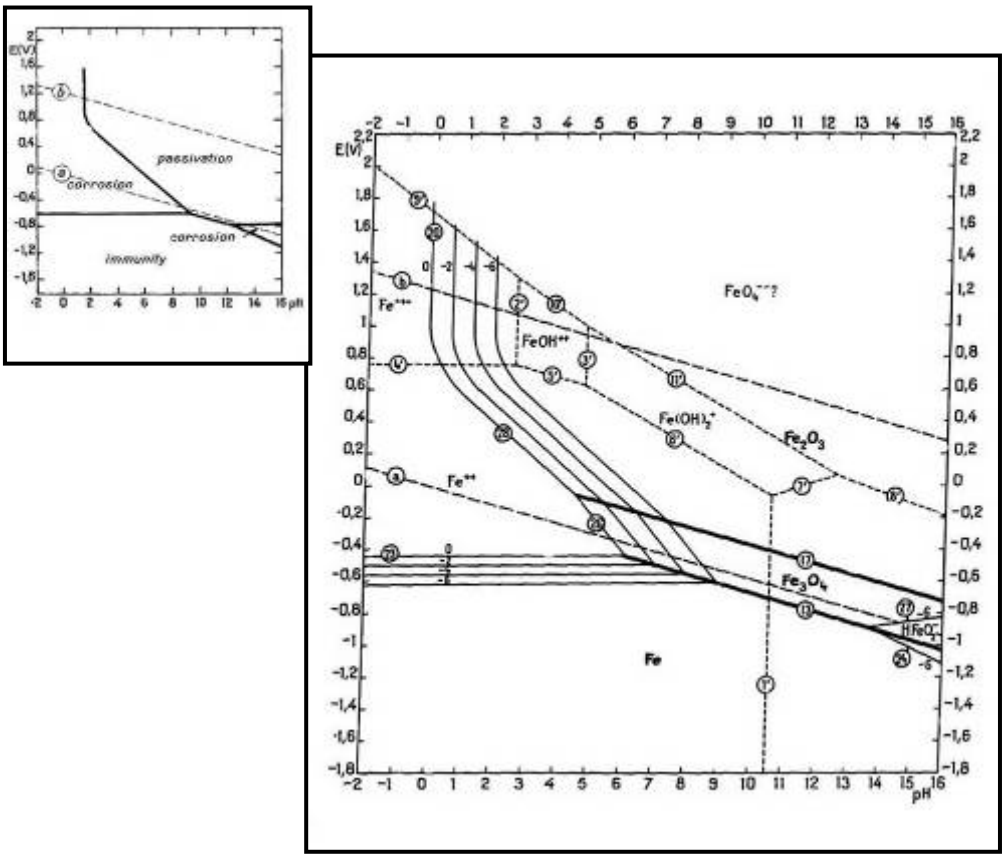


Figura 1 – Diagrama de equilíbrios potencial-pH do sistema Fe-H_2O a 25°C e as circunstâncias teóricas de corrosão, imunidade e passivação do ferro (retirado de Pourbaix (1987)).

Em água do mar, para ligas ferrosas, o processo de corrosão engloba a reação anódica de dissolução do ferro, $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ e a reação catódica de redução do oxigênio $O_2 + 2H_2O + 4\ e^- \rightarrow\ 4\ OH^-$. A taxa de corrosão é controlada pela reação catódica, ou seja, depende da redução do oxigênio adsorvido na superfície metálica. A hidroxila produzida na reação catódica reage com os íons ferrosos da reação anódica, formando um produto condensado (LaQue, 1975). Como o meio tem outros íons, que não somente Fe^{2+}, a solução não entra em equilíbrio e a oxidação não cessa. Além do mais, o produto de corrosão é insolúvel e retira Fe^{2+} da solução, alterando o equilíbrio,

existindo ainda a possibilidade de ocorrer simultaneamente outras reações anódicas e catódicas, que se compensam. O potencial medido em relação ao eletrodo de referência nessas condições é diferente do potencial do equilíbrio termodinâmico e chama-se potencial de corrosão ou potencial a circuito aberto (Gentil,1996).

O produto de corrosão tem um efeito importante no comportamento corrosivo dos materiais metálicos. Com um produto de corrosão instável, que seja removido facilmente, como a ferrugem (hidróxido de ferro), a corrosão se dá em toda a superfície, uniformemente, caso do aço carbono em água do mar. Por outro lado, quando o produto de corrosão é um filme de óxido aderente e estável, este fornece uma boa proteção contra corrosão e desta forma o processo corrosivo só ocorre de maneira localizada, onde o filme for rompido (Videla, 2001).

II. 2.1.2- Corrosão Localizada

Como foi possível observar, o processo corrosivo ocorre sob diferentes formas, que podem ser classificadas em função da morfologia e dos mecanismos que levam à corrosão. Em termos de morfologia, o processo corrosivo pode ser do tipo uniforme (ataque em toda a extensão da superfície com perda generalizada de espessura) ou do tipo localizado (ataque de natureza perfurante, em pontos ou áreas preferenciais). (Gentil, 1996). Devido às condições oxidantes encontradas no ambiente marinho, os aços inoxidáveis (material utilizado neste estudo) se encontram cobertos por uma película de óxido e com isso pode-se praticamente descartar a ocorrência de corrosão uniforme, estando estes sujeitos à corrosão localizada (LaQue, 1982).

De acordo com Pourbaix (1974), muitos processos de corrosão localizada em ambiente aquoso são de grande interesse técnico. A corrosão ocorre sob condições onde o acesso ao eletrólito é restringido devido à geometria do material ou à existência de depósitos, como a bioincrustação. Em todos os casos onde a corrosão ocorre sob

difusão restrita, foi proposto o termo "célula de corrosão oclusa". Entre as manifestações do fenômeno estão a corrosão sob depósito, corrosão em fresta ou por crévice e corrosão por pite.

A corrosão sob depósito se inicia quando sobre um metal ou liga, em contato com uma solução e coberta por um filme de passivação, se posiciona um depósito qualquer. Abaixo do depósito, que pode ser a camada de bioincrustação, o potencial do metal diminui devido ao menor teor de oxigênio, e o filme passivante começa a sofrer dissolução. O metal, que sob o depósito está sem o filme protetor, corrói a baixos valores de potenciais, sendo os elétrons consumidos pela redução do oxigênio na superfície externa passiva, onde o potencial é elevado (Pourbaix, 1974).

A corrosão em frestas (ou crévice) pode se formar em junções metal/metal ou metal/ não metal, como rebites, parafusos, válvulas, ou ainda sob crescimentos marinhos e outros depósitos. Como destrói a integridade de juntas mecânicas em estruturas de engenharia este tipo de corrosão é considerado problemático. A corrosão em frestas ocorre não só em aços inoxidáveis, como também em titânio, alumínio e cobre, sendo seu estudo de especial interesse no ambiente marinho (Sedriks, 1979).

A corrosão por pite resulta na formação de pequenas perfurações na superfície metálica. Em água do mar, a presença de íons agressivos como o cloreto (Cl^-), que permanecem adsorvidos em pontos fracos do filme de passivação, dá início ao ataque localizado. A propagação do ataque acontece em condições de difusão restrita. Os íons cloreto migram para o interior da "cavidade de corrosão oclusa" para neutralizar cargas iônicas positivas, tornando a solução concentrada em sais do metal que está corroendo. Por sua vez, as reações de hidrólise dos íons metálicos fazem baixar o pH da solução. Assim, no interior do pite, o potencial é ativo e o metal corrói na presença de uma

solução concentrada e ácida. Os elétrons gerados pela reação anódica são consumidos na superfície externa passiva de potencial elevado (Pourbaix, 1974; Punckt *et al.*, 2004).

II.2.2- AÇOS INOXIDÁVEIS

II.2.2.1- Estrutura Cristalina em Ligas Ferrosas

De acordo com Callister (2002), todos os metais formam estruturas cristalinas sob condições normais de solidificação. Uma estrutura cristalina é aquela na qual os átomos estão situados em um arranjo que se repete ou que é periódico em largas distâncias atômicas. Ou seja, quando ocorre a solidificação, os átomos se posicionam, em um padrão tridimensional repetitivo, no qual cada átomo está ligado aos seus átomos mais próximos. Ao descrever a estrutura cristalina, os átomos são considerados como se fossem esferas sólidas que tocam seu vizinho mais próximo. Para a maioria dos metais, materiais que apresentam uma estrutura relativamente simples, três dessas estruturas são as mais comuns de serem encontradas: Cúbica de Corpo Centrado (CCC), Cúbica de Faces Centradas (CFC) e Hexagonal Compacta (HC) (Figura 2).

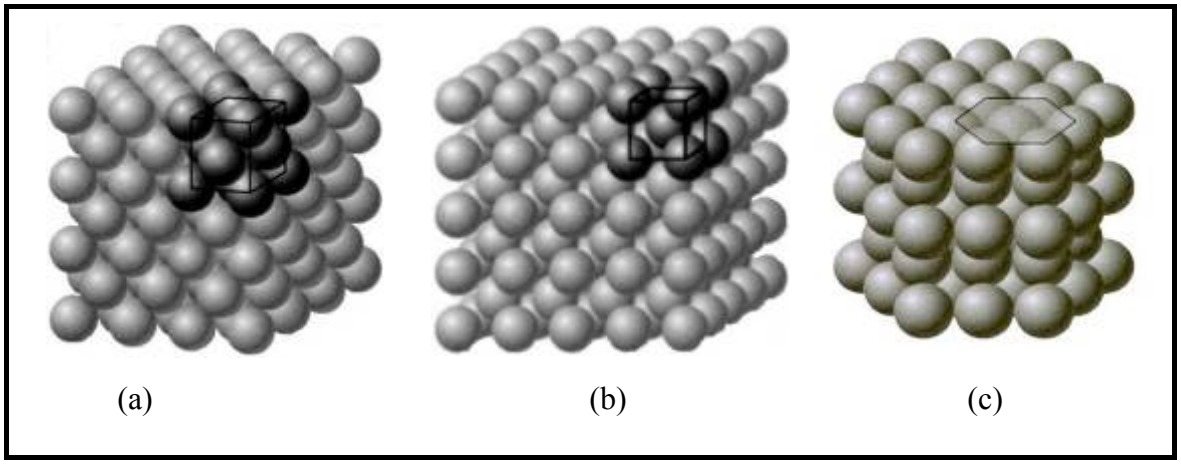


Figura 2 – Agregado de átomos representado através de esferas rígidas para as estruturas cristalinas: (a) CCC, (b) CFC e (c) HCC (retirado de Callister (2002)).

No entanto, um metal formado por apenas um tipo de átomo não existe, pois impurezas ou átomos estranhos estão sempre presentes. Os metais mais familiares são

ligas nas quais átomos de impurezas são adicionados intencionalmente para conferir características específicas ao material. A adição de impurezas se dá sem afetar a estrutura cristalina e forma, então, uma solução sólida. As impurezas podem ser de dois tipos: substitucionais e intersticiais. Para as soluções sólidas intersticiais, um átomo bem menor preenche o espaço vazio que existe entre os interstícios dos átomos. Cabe ressaltar, que a forma e o tamanho dos interstícios disponíveis variam com o tipo de estrutura cristalina. Por exemplo, em uma estrutura CCC é mais difícil acomodar os átomos intersticiais e estes são solúveis em pequenas quantidades.

Uma liga ferrosa apresenta o ferro como constituinte principal. Nestas ligas, é comum a presença de carbono, além de outros elementos. Na prática, todos os aços e ferros fundidos apresentam valores inferiores a 6,7 % de carbono. A adição de carbono confere ao ferro maior índice de dureza e resistência mecânica. No esquema de classificação das ligas ferrosas com base no teor de carbono, são três os tipos de ligas: ferro (<0,08%p C), aço (entre 0,08%p C e 2,14%p C) e ferro fundido (entre 2,14% p C e 6, 7%p C). Estas ligas, essencialmente formadas por ferro e carbono, são os principais materiais estruturais utilizados em engenharia.

Durante o aquecimento, o ferro puro experimenta duas alterações na sua estrutura cristalina antes de se fundir. Em temperatura ambiente, a forma estável conhecida como ferrita (ou ferro α) apresenta estrutura cristalina CCC. Na temperatura de 912 ^{0}C se transforma em austenita (ou ferro γ), que apresenta estrutura cristalina CFC até 1394°C, temperatura em que a austenita reverte novamente para a estrutura CCC. As ligas ferro-carbono podem apresentar diferentes microestruturas dependendo do teor de carbono e do tratamento térmico. Após a formação de austenita pelo aquecimento, se a liga é resfriada rapidamente até uma temperatura próxima da ambiente, ocorre a

formação de uma outra microestrutura, chamada martensita, que apresenta estrutura Tetragonal de Corpo Centrado (TCC).

II. 2.2.2- Caracterização e Classificação dos Aços Inoxidáveis

De acordo com Sedriks (1979), aços inoxidáveis são os aços que pertencem ao grupo de ligas ferrosas, resistentes a oxidação e corrosão, que contenham no mínimo 12% de cromo. A resistência à corrosão se deve justamente à presença do cromo, que a partir deste percentual e em contato com o oxigênio, permite a formação de uma película finíssima de óxido de cromo sobre a superfície do aço. Essa película é impermeável e insolúvel nos meios corrosivos usuais. Outro elemento primordial dos aços inoxidáveis junto ao cromo é o níquel. Sua adição provoca uma mudança na estrutura do material, que passa a apresentar melhoras na ductilidade (capacidade de deformação plástica), na resistência mecânica e na resistência à corrosão. Outros elementos podem estar presentes, como manganês, alumínio e molibdênio, em proporções que modificam o comportamento final em serviço do aço inoxidável.

A adição de molibdênio, em particular, aumenta a resistência dos aços em água do mar. Este elemento quando presente em uma liga metálica, como os aços inoxidáveis, apresenta efeito sinérgico com o cromo, aumentando a resistência à corrosão na presença de cloretos e, conseqüentemente, em água do mar. Esse efeito foi demonstrado pela primeira vez por Lorenz e Madwar (1969). Desta forma, as ligas contendo até 6% de molibdênio foram introduzidas nos anos 60 e utilizadas durante as décadas seguintes até os dias de hoje (Malik *et al*., 1999). Estudos realizados por Yang e Pourbaix (1981) indicaram que a presença do cromo ou do óxido de cromo impede a propagação de corrosão localizada em estágios iniciais. Os íons de cromo, no entanto, podem hidrolizar e diminuir o pH em um estágio mais avançado. Neste estágio, a

presença de molibdênio em forma de óxidos e de molibdato de ferro, estáveis em baixos valores de pH, atuam protegendo o aço e retardando o processo de corrosão.

Os aços inoxidáveis são classificados em grupos de acordo com as características estruturais cristalinas. O grupo denominado de Martensítico (estrutura TCC) engloba as ligas magnéticas de ferro e cromo (12 a 18%), com teor de carbono variando de 0,10% até 1% e que apresenta resistência moderada a corrosão. Os aços pertencentes ao grupo dos Ferríticos (estrutura CCC) são ligas magnéticas de ferro e cromo (11 a 17%), que apresentam elevada resistência à corrosão sob tensão.

Um dos aços utilizados neste estudo é uma liga Fe-Cr-Ni (ferro, cromo (17 a 25%) e níquel (7 a 20%)) e baixo teor de carbono, pertencente a um terceiro grupo, chamado de Austenítico. Este grupo apresenta estrutura cristalina CFC e possui altos teores de elementos estabilizadores da fase austenita, como o níquel e manganês. Recebem este nome, pois tem a austenita estável inclusive em temperatura ambiente. São aços que apresentam elevada resistência à corrosão e não são magnéticos.

O outro aço inoxidável é duplex, uma liga bifásica baseada no sistema Fe-Cr-Ni. Os teores típicos de cromo e níquel variam entre 20 e 30% e 5 e 8%, respectivamente. Estes aços possuem, aproximadamente, a mesma proporção das fases ferrita e austenita e são caracterizados pelo seu baixíssimo teor de carbono. As vantagens dos aços duplex sobre os austeníticos da série 300 e sobre os ferríticos são a resistência mecânica (aproximadamente o dobro), e maiores tenacidade (capacidade do material de absorver energia até a fratura) e ductilidade em relação aos ferríticos. Isto é particularmente verdadeiro para a nova geração de aços inoxidáveis duplex, chamada de super duplex, que apresentam alta performance no ambiente marinho (Gironés *et al*., 2005).

De modo geral, os aços inoxidáveis austeníticos e duplex são bastante utilizados em tecnologias e sistemas marinhos, devido à superior resistência à corrosão em água do

mar. São utilizados em diversas aplicações na indústria naval, em submarinos e navios, na tecnologia nuclear (em condensadores e trocadores de calor), e na indústria petrolífera (Sedriks, 1994). A aplicação poderia ser muito mais ampla, pois a idéia de um aço que não enferruja é bastante atrativa nestes casos, porém seu uso prático é restrito devido à suscetibilidade do material à corrosão localizada (Rowlands, 1976).

II.2.3- MEDIÇÃO DOS POTENCIAIS DE RUPTURA

Os diagramas de equilíbrios eletroquímicos Potencial x pH estabelecidos por Pourbaix são bastante úteis no estudo da corrosão porque permitem prever as condições de corrosão, de ausência de corrosão e a formação de óxidos do metal em um meio considerado. No entanto, estes diagramas não fornecem informações sobre a velocidade com que as reações acontecem (Pourbaix, 1987).

Além da perda em massa ou em espessura do material, um outro parâmetro que dá a idéia da velocidade de corrosão é a corrente anódica da reação de corrosão (i_{corr}), que é a densidade de corrente correspondente ao potencial de corrosão (E_{corr}) (ou potencial a circuito aberto (PCA)) e não pode ser medida diretamente. A técnica mais comum de medição é feita utilizando um potenciostato, um eletrodo de referência e um contra-eletrodo. O potenciostato é um instrumento que aplica um potencial ao metal a ser testado, o que permite monitorar a corrente correspondente (Sedriks, 1979).

Uma das formas de inferir i_{corr} é através da relação $(E-E_o)$. $i \geq 0$, que é um dos princípios da termodinâmica eletroquímica e envolve parâmetros importantes para estimar a velocidade de corrosão e fixar o sentido das reações eletroquímicas. $E-E_o$ representa a sobretensão η, ou seja, uma variação em torno do potencial de equilíbrio E_o. Se $E > E_o$, i é positivo e a reação só pode se dar no sentido da oxidação (reação anódica), se $E < E_o$, i é negativo e a reação só pode se dar no sentido da redução (reação

catódica), ou então acontecer uma ausência de reações. Plotando estes três parâmetros em um gráfico é delineada uma curva de polarização (Figura 3) (Pourbaix, 1987).

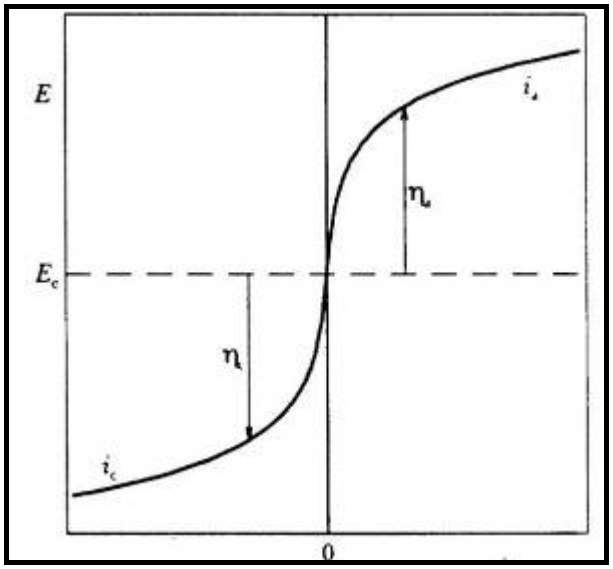


Figura 3 – Curva de Polarização. E_e = potencial de equilíbrio; η = sobretensão, i_a= corrente anódica; i_c = corrente catódica (retirada de Wolynec (2003)).

Se o potencial for plotado em função do logaritmo da densidade de corrente, a curva de polarização quando obedece a Lei de Tafel, toma a forma de uma reta. Segundo a Lei, tanto as variações catódicas quanto anódicas, devem apresentar segmentos lineares em relação à densidade de corrente e se interceptarem no ponto E_{corr}/ i_{corr}, possibilitando, então, estimar o parâmetro i_{corr} (Sedriks, 1979) (Figura 4).

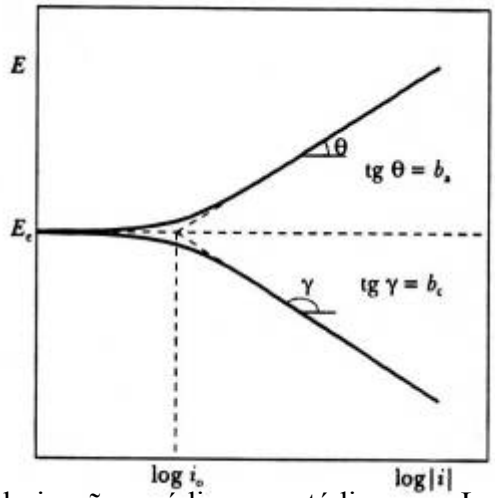


Figura 4 – Curva de polarização anódica e catódica e a Lei de Tafel (retirada de Wolynec (2003)).

Em se tratando de aços inoxidáveis, o estado em que a taxa de corrosão é muito baixa é conhecido por passivação, o que significa dizer que a corrente de corrosão apresenta um valor baixo e varia pouquíssimo, mesmo com a variação do potencial para valores mais nobres. Em uma curva de polarização anódica, a corrente diminui a partir de um potencial chamado de Epp (potencial primário de passivação) (Figura 5).

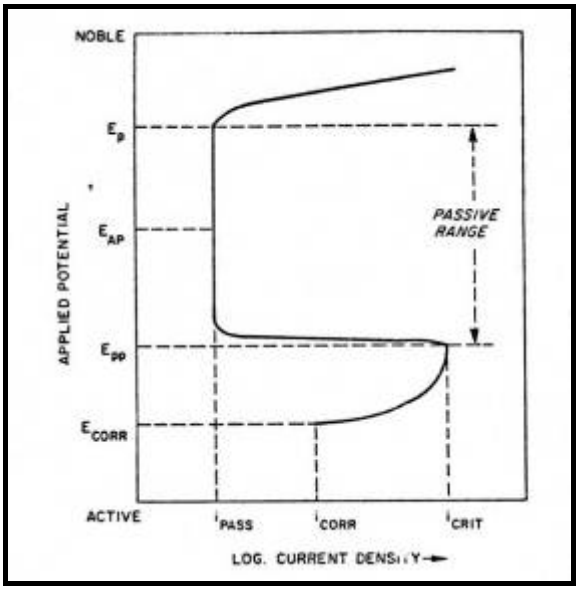


Figura 5 – Curva de polarização para o caso de materiais que se passiva a potenciais mais nobres (retirada de Sedriks (1979)).

Como pode ser observado na figura 5, o intervalo de potencial em que a corrente permanece com valor baixo define a passividade para uma determinada combinação aço inoxidável/ meio em que o aço será utilizado. Subindo o potencial ainda mais, um outro domínio será atingido, onde a densidade de corrente apresentará novo aumento. Essa "quebra" onde a corrente aumenta bruscamente, acontece quando há a formação de pite ou outros ataques perfurantes na superfície do metal. Esse ponto de "quebra" é conhecido como potencial de pite (Ep) ou de ruptura (Erup) (Sedriks, 1979).

A corrosão localizada pode perfurar e destruir equipamentos industriais, e assim sendo, o potencial de ruptura Erup representa um potencial limite que não deve ser atingido. Ou seja, a indústria que utiliza equipamentos de aço inoxidável deve assegurar

que o material se mantenha no intervalo de passivação durante a operação. Além de selecionar corretamente o tipo de aço inoxidável para as condições do meio, são indicados vários testes eletroquímicos para inferir o comportamento do processo corrosivo do material escolhido no ambiente de trabalho. Uma técnica utilizada consiste em medir o Erup por curvas de polarização obtidas nos testes e comparar com o Ecorr. Se os valores estiverem muito próximos, quaisquer mudanças nas condições do meio ou na interface do metal podem fazer com que perfurações aconteçam. Desta forma, quanto mais nobre o potencial de ruptura, maior a resistência do material (Sedriks, 1979).

II.3- ESTUDOS DE CORROSÃO COM ÁGUA DO MAR

Ao longo do tempo, vários estudos sobre os efeitos da água do mar na corrosão têm sido realizados em laboratório utilizando água do mar artificial ou em fluxo contínuo. Este tipo de estudo objetiva determinar os efeitos da água do mar (como eletrólito) no comportamento do processo corrosivo dos materiais e procura variar as condições do meio, como aumentar a temperatura, a velocidade do fluxo e utilizar água do mar desaerada e/ou estagnada. Essas alterações visam simular as condições encontradas em determinados pontos das plantas industriais, como tubos, sistemas de refrigeração e de bombeamento e em usinas de dessalinização de água. Neste caso, os estudos testam materiais resistentes à corrosão em água do mar, como os aços inoxidáveis (Rowlands, 1976; LaQue, 1982; Al-Arifi *et al.*, 1994; Neville e Hodgkiess, 1996; Malik *et al.*, 1995, 1999; Al-Malahy e Hodgkiess, 2003; Gironés *et al.*, 2005).

Como ressalta LaQue (1982), existem grandes diferenças já comprovadas entre os estudos feitos com água do mar natural e artificial. Em todos os casos, o processo corrosivo foi bem mais acelerado em água natural, o que indica que o fator biológico é de suma importância para o processo. O autor destaca ainda estudos que mostraram que

o transporte e a recirculação da água do mar também influenciam de forma significativa nos experimentos, comparando com estudos realizados em água do mar no ambiente. O autor sugere, então, estudos realizados *in situ* para avaliar a real resistência dos aços inoxidáveis à corrosão por frestas e na presença de depósitos biológicos.

II.4- O PROCESSO DE BIOINCRUSTAÇÃO

O desenvolvimento da bioincrustação é um dos mais comuns e importantes problemas que a tecnologia marinha enfrenta. Qualquer material sólido imerso no ambiente marinho está sujeito a uma série de eventos físicos, químicos e biológicos, que resulta na formação de uma camada complexa de organismos incrustantes, conhecida como bioincrustação (Abarzua e Jakubowski, 1995).

O processo de bioincrustação consiste na colonização de uma superfície livre por espécies pioneiras – microorganismos - que formam um filme sobre a superfície. Por sua vez, o biofilme fornece uma fonte de nutrientes e torna o substrato favorável à colonização de "macroorganismos" (Wahl, 1989). Entende-se por macroorganismos os organismos "discerníveis a olho nu" segundo Plante e Le Loeuff (1983).

II.4.1- FORMAÇÃO DA CAMADA CONDICIONANTE

Após alguns minutos da exposição de uma superfície em água do mar, ocorre uma adsorção de uma monocamada orgânica, que muda as propriedades da superfície imersa. Estas moléculas orgânicas são polissacarídeos ou glicoproteínas e carboidratos em depósitos irregulares, que afetam a seqüência de fixação microbiana que se segue (Compère, *et al*. 2001).

Este filme molecular é chamado de condicionante e é a partir daí que começa a adesão bacteriana, em dois estágios: um reversível e outro irreversível. O primeiro se

refere à fraca adsorção de células que ainda exibem movimento Browniano e que são facilmente removidas, pois adsorvem por forças eletrostáticas e outras forças de pouco alcance como de Van der Waals e por pontes de hidrogênio. O estágio irreversível se refere à adesão do filme primário de bactérias por substâncias poliméricas extracelulares (SPE), tratando-se do estágio de microincrustação, ou seja, do biofilme em si. A produção de SPE contribui para o desenvolvimento do biofilme de várias formas como: fornecer forças coesivas dentro do biofilme; adsorver nutrientes, material particulado e outros detritos; fornecer um meio de comunicação intercelular dentro do biofilme, além de influenciar as propriedades físicas do biofilme (Characklis e Cooksey, 1983).

II.4.2- O BIOFILME

Como descrito anteriormente, a superfície do biofilme é altamente adsortiva devido à sua natureza eletrolítica. Os microorganismos se aderem por fibras poliméricas fabricadas e orientadas pela célula, que se estendem da superfície celular para formar uma matriz de SPE (Characklis e Cooksey, 1983). Os primeiros organismos a colonizar a superfície são bactérias cocóides que podem prontamente usar os nutrientes adsorvidos na superfície. Essas bactérias, juntamente com suas secreções orgânicas, formam o biofilme primário. Os colonizadores secundários são as bactérias filamentosas ou pedunculadas (Little, 1984), que possuem a vantagem ecológica de obter no meio, nutrientes e oxigênio que podem se esgotar dentro do biofilme (Characklis, 1981).

Após o desenvolvimento do filme bacteriano, começam a aderir na superfície microalgas, principalmente diatomáceas e cianofíceas, protozoários ciliados e esporos de macroalgas. Nesta fase, o grupo dominante encontrado em estruturas submersas são as diatomáceas (Characklis e Cooksey, 1983). As células aderem por mucilagem, por pedúnculos, por tubos de mucilagem e pelo sistema de rafe. Este sistema é um canal na

parede de sílica ao longo do eixo da célula, que permite o contato do material citoplasmático com o meio, o que fornece certa mobilidade e a adesão às superfícies (Bold e Wynne, 1985).

Contudo, o fato dos esporos de macroalgas colonizarem nesta etapa faz com que haja uma sobreposição entre os estádios "micro" e "macro" da sucessão da comunidade incrustante. As larvas dos macroorganismos da comunidade são os colonizadores terciários e se fixam no filme formado pelos microorganismos (Abarzua e Jakubowski, 1995), embora a presença do biofilme não seja condição essencial para a fixação das larvas dos macroorganismos (Gu *et al*., 1996).

De modo geral, segundo Wahl (1989), a seqüência temporal de estabelecimento da bioincrustação é de 1 a 2 horas de imersão para o estabelecimento de bactérias, após 1 a 5 dias para as diatomáceas, após 1 semana para protozoários e esporos de macroalgas e cerca de 3 semanas para o estabelecimento das larvas dos invertebrados e é a partir daí que começa o estádio macroincrustante.

II.4.3 - A COMUNIDADE MACROINCRUSTANTE

A comunidade macroincrustante é uma complexa camada de organismos (macroalgas, esponjas, cnidários, bivalves, poliquetos tubícolas, cirripédios, briozoários e tunicados), que pode se desenvolver em superfícies submersas em água do mar (WHOI, 1952). Como os organismos incrustantes também se desenvolvem em estruturas construídas pelo homem e, com isso, afetam diretamente seu desempenho e integridade, o estudo de incrustantes envolve interesses econômicos, e sendo assim vários estudos sobre a ecologia das comunidades incrustantes foram realizados ao longo do tempo. Os primeiros estudos e descrições de incrustação de macroorganismos foram feitos em estruturas como bóias e cascos de navios (Kirchenpauer, 1827; Hentschel,

1923; Visscher, 1927 *apud* WHOI, 1952) e vem sendo utilizados nos estudos sobre os incrustantes com sucesso (Fletcher, 1980).

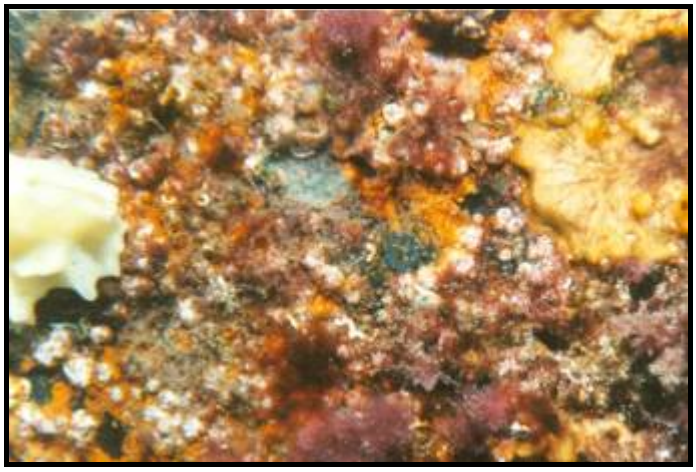


Figura 6 – Aspecto de um corpo-de-prova metálico exposto em campo por 6 meses em Arraial do Cabo, mostrando a comunidade macroincrustante.

Um método alternativo para investigar o desenvolvimento da comunidade incrustante ou determinada população é o emprego de corpos-de-prova, como placas ou painéis. Os corpos-de-prova podem ser facilmente manipulados e fixados em diversas condições do ambiente. Os estudos, em sua maioria, se baseiam em observações feitas em corpos-de-prova pequenos (entre 100 e 300 cm²) se comparados com os substratos consolidados naturais, como costões rochosos e recifes de corais, onde as comunidades incrustantes se desenvolvem na natureza. No entanto, o uso de painéis tem fornecido informações valiosas sobre o assentamento e recrutamento de larvas e mudanças na composição das espécies incrustantes (Richmond e Seed, 1991).

No decorrer do desenvolvimento da comunidade, com o passar do tempo, ocorre uma mudança principalmente em termos de composição específica e dominância, a partir do momento em que um recurso (como um espaço aberto em uma rocha) se torna disponível. Este processo é denominado sucessão ecológica (Valiela, 1984). É uma

seqüência temporal ordenada de substituição de algumas espécies por outras, que é controlado por processos biológicos (facilitação, competição, predação) (Wahl, 1989).

O conceito de sucessão foi desenvolvido inicialmente para ecossistemas terrestres e existe discussão quanto à aplicação destes conceitos aos ecossistemas marinhos. No entanto, para comunidades incrustantes, existe de fato uma seqüência recorrente de ocorrência de espécies quando os organismos colonizam um espaço disponível (Valiela, 1984). Esta constância é mais clara quando a comunidade é descrita em termos de grupos morfo-funcionais. A abordagem dos organismos em grupos funcionais leva em conta a morfologia, o plano corporal, a organização funcional e a forma de crescimento e dominância ao longo do tempo, definindo a forma de utilização do espaço disponível pelos organismos e vem sendo empregada há bastante tempo (Jackson, 1977; Sutherland, 1978; Steneck e Dethier, 1994). A abordagem inclui também o aspecto da fixação dos organismos e sua relação com o substrato (Field, 1982). Este aspecto é bastante importante para o estudo da biocorrosão, já que as formas diferenciadas de fixação dos organismos podem representar maior ou menor influência no processo corrosivo, principalmente na formação de ataques localizados. Observações do processo corrosivo realizadas durante o período inicial de sucessão englobam o efeito da alternância de formas diferentes de fixação dominantes na comunidade em função do tempo. Esta perspectiva aparentemente ainda não foi descrita na literatura e pode mostrar aspectos interessantes em relação aos efeitos da presença de incrustantes no processo corrosivo.

II.4.4- OS BALANÍDEOS (Crustacea: Cirripedia)

Os cirripédios balanídeos receberam destaque neste trabalho, por serem um dos componentes dominantes nas incrustações biológicas (Anil *et al.*, 1995), por serem

também um grupo funcional importante como estruturador das comunidades bentônicas de substrato consolidado (Underwood, 2000) e ainda por serem apontados como os principais causadores da biocorrosão (Figura 7) (Rowlands, 1976; Eashwar *et al.*, 1992; Koryakova *et al.*, 1995, 2001).

Figura 7 – Aspecto geral de espécies de balanídeos.

Os balanídeos, ou cracas, como são comumente conhecidos, são os cirripédios mais familiares, encontrados em ambientes marinhos e estuarinos. Entretanto, durante um longo período na história permaneceram sem classificação, até que foram incluídas no filo Mollusca por causa de sua carapaça calcárea. Em 1830, Thompson comprovou a ligação das cracas com os crustáceos, observando o desenvolvimento larval, já que a morfologia do organismo adulto é bastante distinta dos demais crustáceos. No fim do século XIX, Darwin (1851,1854) definiu a classificação destes organismos no subfilo Crustacea, em revisão da nomenclatura e da taxonomia do grupo (Stubbins, 1975). A

Tabela 2 mostra a taxonomia dos balanídeos segundo Integrated Taxonomic Information System (ITIS).

Tabela 2 – Classificação taxonômica dos Balanídeos segundo o ITIS.

Reino:	Animalia
Filo:	Arthropoda
Subfilo:	Crustacea
Classe:	Maxillopoda
Subclasse:	Thecostraca
Infraclasse:	Cirripedia
Superordem:	Thoracica
Ordem:	Pedunculata
Ordem:	Sessilia
Subordem	Balanomorpha
Família:	Balanidae

Como crustáceo da classe Maxillopoda, os cirripédios apresentam uma organização baseada em seis segmentos torácicos e cinco abdominais, embora este seja bastante reduzido. O termo Thecostraca se refere ao maxilópodes com carapaça bivalve e, em geral, um sistema reprodutivo hermafrodita. Dentro da subclasse alguns são móveis e outros parasitos ou sésseis, como os cirripédios (Anderson, 1994).

A infraclasse Cirripedia abriga três superordens, a escavadora Acrothoracica, a parasita Rhizocephala e a séssil Thoracica. O grupo Thoracica é o maior e o mais diverso da infraclasse, contendo cerca de 150 gêneros, que englobam os crustáceos que se aderem a um substrato sólido de forma definitiva na fase adulta (Harris *et al.*, 2000).

A superordem Thoracica, por sua vez, se subdivide nas ordens Sessilia e Pedunculata. Estas duas ordens incluem os cirripédios conhecidos como cracas. O caráter básico que diferencia as ordens é a presença de um pedúnculo (Ruppert e Barnes, 1994). Nas cracas pedunculadas os organismos se fixam por um pedúnculo muscular, que sustenta o resto do corpo, protegido por placas calcáreas. São consideradas mais primitivas, datando do período Siluriano. As cracas da ordem Sessilia

evoluíram com o desaparecimento do pedúnculo. Desenvolveram, ainda, uma parede circular com as placas calcáreas além de uma base calcificada com um mecanismo adesivo, fornecido pelas glândulas de cimento. O cimento é um material viscoso que relaxa sobre pressão e só permite que os organismos deslizem no substrato pela força de crescimento dos organismos a volta (Crisp e Bourget, 1985). O cimento é composto de glicoproteínas e lipídios que polimerizam com o tempo, fornecendo propriedades de adesão ao líquido (Kaplin *et al*., 1998b).

As cracas são os únicos crustáceos hermafroditas. A fecundação é cruzada propiciada pelo comportamento gregário do grupo. Após a incubação dentro da cavidade do manto, é produzido um embrião e ocorre a liberação das larvas (Anderson, 1994). Muitos invertebrados bentônicos, incluindo as cracas, se desenvolvem por meio de estágio larvais "natantes" (planctônicos) que ampliam a dispersão dos organismos. Algumas vantagens desta estratégia incluem evitar a competição por recursos com os adultos e aumenta a capacidade de resistir a uma extinção local, por exemplo. (Pechenik, 1999).

O ciclo de vida das cracas envolve seis estágios planctônicos sucessivos, chamados de náuplio, onde ocorre um aumento de tamanho e complexidade. Neste estágio as larvas "nadam" e se alimentam livremente (Figura 8) (Barnes, 1970). O sexto estágio dá origem à larva cypris, que exerce um papel fundamental no ciclo de vida dos cirripédios, tendo como função principal procurar o lugar mais adequado no substrato para o desenvolvimento do animal adulto (Lagersson e Hoeg, 2002).

Figura 8 – Larva de balanídeo no estágio Náuplio

A larva cypris apresenta uma carapaça bivalve, fechada por um músculo adutor. As antênulas surgem dorso lateralmente na parte anterior da cavidade do manto (Barnes, 1970). É esse o apêndice responsável pela busca e fixação no substrato. Além disso, a larva apresenta ainda de 1 a 6 cirros responsáveis pela natação (Lagersson e Hoeg, 2002). Neste estágio, a larva é lecitotrófica, ou seja, apresenta energia de reserva limitada e não se alimenta (Figura 9) (Walker, 1995).

Figura 9 – Larva de balanídeo no estágio Cypris

O estágio larval cypris é considerado como específico para o assentamento das cracas, um processo comportamental no qual um local é selecionado para a fixação permanente e conseqüente metamorfose. Inicialmente, a cypris é pelágica, incorrendo

em uma fase planctônica, com movimentação ativa. Após um período de maturação das glândulas de secreção, acontece a fase de assentamento, onde as antênulas fazem contato com a superfície. Se o local não for adequado, a cypris pode reverter o processo, voltando para a fase pelágica (Walker, 1995). Em local adequado, acontece a fase da metamorfose associada a uma muda, transformando a cypris em uma craca juvenil, com a organização geral de um adulto (Anderson, 1994).

A subordem Balanomorpha, o grupo mais avançado da ordem Sessilia, que inclui os balanídeos, data do Cretáceo superior. Este grupo desenvolveu um padrão básico de duas placas operculares (scutum e tergum), oito placas calcáreas, duas não pareadas (rostro e carina) e seis pareadas, fusionadas de forma diferenciada, o que produziu, dentro da superordem, as famílias classificadas por Darwin (1854). Essa classificação foi pouco modificada desde então (Crisp e Bourget, 1985).

Em função da grande adaptação dos balanídeos à fixação e à vida bentônica, há muito tempo que os prejuízos e contratempos causados pelo crescimento desses organismos são reportados na literatura. Este grupo é um dos principais grupos de incrustantes, sendo citado como o organismo alvo a ser combatido no desenvolvimento da tecnologia antiincrustante (Ritschoff *et al.*, 1992). São reportados como dominantes ou representativos em trabalhos que avaliaram a bioincrustação em cascos de navios (Gollasch, 2002), plataformas de petróleo (Stacowitz *et al.*, 2002; Relini *et al.*, 1998), sistemas de refrigeração, trocadores de calor (Thiyagarajan *et al*., 1999) e vários outros sistemas que utilizam água do mar.

Vários estudos sobre o ciclo de vida dos balanídeos foram realizados com o objetivo de definir estratégias de controle em relação ao crescimento das populações de desses organismos, e assim minimizar os custos de conservação e manutenção de estruturas submersas. Para tal, o desenvolvimento de adultos e larvas, principalmente do

gênero *Balanus* Da Costa, em cultivos mantidos em laboratório, tem sido uma ferramenta essencial para a avaliação comportamental dos organismos, inclusive frente a testes toxicológicos e de produtos antiincrustantes.

As cracas do gênero *Balanus* são amplamente distribuídas em regiões estuarinas ou marinhas (Calcagno et al., 1997), ocorrendo nove espécies do gênero aqui no Brasil (Young, 1998). Dentro destas, a espécie *Balanus amphitrite* Darwin, 1854, original das áreas tropicais, ganhou distribuição global pelo transporte em cascos de navios e incrustação em portos (Gollasch, 2002). Darwin descreveu nove variedades de *B. amphitrite*, gerando um complexo para a espécie (Flowerdew, 1985). *B. amphitrite* se difere dos outros membros do gênero por apresentar 12 a 13 dentes no labrum e um espinho curto no terga localizado na metade do ângulo basi-scutal. Também é reconhecida por apresentar a carapaça com listras púrpuras (Figura 10) (Harding, 1962).

A espécie *B. amphitrite* se reproduz com frequência (Holm, 1990) e durante todo ano, com um aumento acentuado na primavera e verão, segundo Egan e Anderson (1986), o que facilita bastante a manutenção da espécie em cultivo (Ritschoff *et al.*, 1992; Anil *et al.*, 2001). Larvas de *B. amphitrite* foram utilizadas em estudos sobre gregarismo (Head *et al*. 2004), assentamento (Ritschoff *et al*., 1984; Matsumura *et al*., 1998; Lagersson e Hoeg, 2002; Faimali *et al.* 2004), metamorfose (Anil *et al.*, 2001; Thiyagarajan *et al.* 2003), desenvolvimento larval (Lacombe e Monteiro, 1972; Egan e Anderson, 1986; Anil *et al*., 1995; Qui e Quian, 1997), toxicidade (Rittschoff *et al.*, 1992) e morfologia (Clare *et al*., 1994; Harrison *et al*., 1999), entre outros.

Figura 10 – Foto de indivíduos da espécie *Balanus amphitrite*

A utilização desta espécie em estudos de laboratório para verificar o efeito na corrosão após o assentamento e metamorfose das larvas cypris (fase juvenil), aparentemente ainda não foi descrita na literatura e foi desenvolvido neste trabalho. Em alguns estudos de laboratório, para acompanhamento do processo corrosivo, os cultivos de balanídeos visavam à manutenção de adultos assentados previamente em campo (Eashwar *et al.*, 1992; Koryakova *et al*., 1995; Neville e Hodgkiess, 2000).

II.5- BIOCORROSÃO MARINHA

II.5.1- CORROSÃO MICROBIOLÓGICA

A denominação corrosão microbiológica é empregada para expressar a participação de microorganismos nos fenômenos de corrosão. Embora não modifiquem a natureza eletroquímica do processo, participam de forma ativa produzindo substâncias corrosivas, originadas de seu crescimento ou metabolismo, inclusive a catalização de enzimas (Beech e Sunner, 2004). Desta forma, transformam um meio inerte em um meio agressivo, ou consomem oxigênio em zonas localizadas, originando pilhas de aeração diferencial (Videla, 2002). Além disso, a presença do filme de microorganismos é um dos principais mecanismos de ocorrência de corrosão sob depósito (Pope e Zintel, 1989) e de elevação do potencial de corrosão a circuito aberto (Scotto e Lai, 1998).

A corrosão induzida por filmes de microorganismos é bem estudada. Foi verificada corrosão por fungos em cabos de aço (Little *et al.*, 2001) e em tanques de combustível (Bento e Gaylarde, 2001), e devido ao metabolismo de microalgas (Terry e Edyvean, 1981). No entanto, em sua maioria, a corrosão ocorre devido à presença de bactérias (Gentil, 1996).

Em muitos casos, os produtos originados pelo metabolismo bacteriano são de grande agressividade, como ácidos orgânicos, sulfetos, ácido sulfúrico e gás sulfídrico, o que causa a deterioração de estruturas de ferro ou aço e outros metais. Como é possível observar, os microorganismos geralmente associados aos processos de corrosão utilizam o enxofre ou seus compostos em seu metabolismo (Videla, 2003).

De acordo com Videla (1993), dentre as bactérias relacionadas aos processos corrosivos em água do mar, e que utilizam enxofre, encontram-se as bactérias oxidantes (aeróbicas) e as redutoras (anaeróbicas). As bactérias aeróbicas são do gênero *Thiobacillus*. Caracterizam-se por pequenas células móveis ou não de 0.5 a 3.0 μm de dimensão. São autotróficas e se movem por flagelos polares. As bactérias anaeróbicas, chamadas redutoras de sulfato, pertencem aos gêneros *Desulfovibrio* e *Desulfotomaculum*. Sua forma é alargada (curva, sigmóide ou espiralada) com 0,5 a 5,0 μm e também se movem por um flagelo polar. São heterotróficas e algumas espécies podem reduzir sulfato a sulfeto. Outras bactérias associadas ao processo são as que utilizam a oxidação do ferro em seus processos vitais. Pertencem aos gêneros *Gallionella*, *Leptothrix*, *Crenothrix* e são comuns em formações de tubérculos.

Embora seja usual discutir os processos metabólicos em termos de aerobiose, em ambientes oxigenados, existem comunidades que combinam os processos e formam um consórcio de bactérias aeróbicas e anaeróbicas (Costerton *et al*., 1988). A importância desses consórcios tem sido reconhecida, já que na natureza as espécies nunca ocorrem

isoladas, como nos estudos de laboratório (Beech e Gaylarde, 1999). Desta forma, em um consórcio, bactérias oxidantes e redutoras de sulfato podem proliferar no mesmo biofilme e o resultado das diferenças na composição do consórcio e suas atividades metabólicas, pode explicar variações significativas encontradas nas taxas de corrosão de metais expostos em um mesmo ambiente (Beech e Sunner, 2004).

Biofilmes marinhos são tipicamente compostos de bactérias aeróbicas, anaeróbicas e microalgas. As bactérias aeróbicas colonizam a superfície e podem efetivamente excluir o oxigênio na interface metal/biofilme, quando então as bactérias anaeróbicas, incluindo as que são sulfato redutoras, se tornam ativas. As microalgas, incluindo as diatomáceas, produzem oxigênio pela fotossíntese, que é consumido na ausência de luz. A composição do biofilme e suas atividades metabólicas podem determinar a química interfacial e conseqüentemente a eletroquímica na superfície (Mansfeld *et al.*,1992). Segundo Videla (1993), as condições propiciadas pelo ambiente marinho são tão variadas, que é possível encontrar nele todos os mecanismos de corrosão microbiológica.

A interação entre microincrustação e corrosão é altamente dependente da natureza do metal (Videla *et al.*, 1988), especialmente em relação ao comportamento eletroquímico do metal em água do mar e ao aspecto da adesão do biofilme. Metais que sofrem alta perda de produto de corrosão, como aço-carbono, além de dificultarem a fixação, exibem uma complexa interação entre o biofilme e o produto de corrosão, que geralmente ficam misturados (Videla e Characklis, 1992). Sendo assim, os aços inoxidáveis são os substratos ideais para o assentamento do biofilme e para observação dos constituintes do depósito, da atividade microbiana e do comportamento destes metais em relação ao biofilme (Videla *et al.*, 1988).

Desta forma, vários estudos sobre a atividade do biofilme marinho têm sido desenvolvidos utilizando aços inoxidáveis (Dexter e Gao, 1988; Brankevich *et al.*, 1990; Mansfeld e Little, 1991; Mansfeld *et al.*, 1994; Eashwar *et al.*, 1995; Zhang e Dexter, 1995; Kolari *et al.*, 1998; Scotto e Lai, 1998; Mattila *et al.*, 1997, 2000). Existe um consenso entre os trabalhos: a observação de um aumento no potencial de corrosão em função do tempo de exposição dos materiais em água do mar sob a ação do biofilme. Segundo Dexter (1993) existem várias hipóteses para o mecanismo de enobrecimento do potencial, que incluem: acentuação da reação de redução do oxigênio por complexos organometálicos ou enzimas produzidas pelas bactérias; modificações na reação do oxigênio; e a possibilidade de introdução de novas reações catódicas que não envolvam o oxigênio. O enobrecimento do potencial acelera bastante a corrosão por pite e embora não tenha o mesmo significado para a corrosão em frestas, pode favorecer o aparecimento deste tipo de corrosão. Principalmente em ligas mais resistentes, o enobrecimento pode ser decisivo para determinar o início da corrosão por crévices em um sistema, quando foi demonstrado que a propagação da corrosão por frestas é maior na presença do biofilme.

Entretanto, como ressalta Little (2004), o estudo do fenômeno de corrosão microbiológica ao longo do tempo, acompanhado do avanço tecnológico, esclareceu muitos pontos, porém gerou uma série de paradoxos, que são de grande importância e devem ser considerados em estudos futuros. Entre eles estão: a importância de experimentos desenvolvidos em campo, já que apenas 1% da população bacteriana natural pode ser cultivada em laboratório; a impossibilidade de previsão antecipada da química interfacial, já que nada pode ser inferido pela análise do meio; a atração das bactérias pelos produtos de corrosão formados; e a comprovação de que algumas delas podem inibir a corrosão como relatado Kuo *et al.* (2005) para ligas de alumínio.

Segundo Videla e Herrera (2005), as novas tendências no estudo da corrosão microbiológica são: o desenvolvimento de equipamentos para monitoramento em tempo real, enfoque nos fenômenos bioeletroquímicos na superfície metálica, e métodos de controle utilizando teorias como as de exclusão biocompetitiva e técnicas moleculares para o estudo dos organismos.

Embora não tenha sido um dos enfoques principais, em função de sua grande importância no processo, e principalmente devido à carência de experimentos de campo, a corrosão causada pelo biofilme marinho foi estimada neste estudo. Foram realizadas medidas do potencial a circuito aberto associadas a análises quali-quantitativas da comunidade do biofilme, nos primeiros 15 dias de experimento de campo. Além disso, o controle do experimento de campo foi feito em relação à presença do biofilme nos corpos-de-prova.

II.5.2- INFLUÊNCIA DOS MACROORGANISMOS NO PROCESSO CORROSIVO

Embora a literatura sobre a comunidade incrustante e seu efeito no processo corrosivo não seja extensa, alguns estudos tem sido realizados. A maioria dos estudos objetiva obter dados sobre o processo corrosivo e não sua associação com dados ecológicos. Os trabalhos, em sua maioria, utilizam corpos-de-prova muito pequenos, com pouca distância e sem replicação, o que compromete bastante a análise da comunidade em termos quali-quantitativos. A obtenção de dados ecológicos neste tipo de estudo é fundamental para avaliar as condições reais a que os materiais expostos estão sujeitos ao serem utilizados no ambiente marinho. LaQue (1982) ressalta que durante muito tempo as interações entre fatores biológicos e eletroquímicos não receberam atenção suficiente, mostrando sempre uma tendência de estudar os processos de forma independente, e que só mais recentemente foi considerado o impacto da bioincrustação na corrosão (Dexter e Gao, 1988).

A primeira descrição mais detalhada da incrustação em nível macroscópico e seu efeito na corrosão foi feita por Clapp (1948), onde o autor cita que a distribuição em manchas da comunidade representa um depósito descontínuo e não homogêneo sobre as superfícies metálicas, favorecendo a formação de células de aeração diferencial sob os organismos. Efird (1976) e Chandler (1979) utilizaram três materiais metálicos diferentes em termos de comportamento corrosivo no meio marinho (ativo, passivante e tóxico (que libera íons Cu^{2+})) para observar as diferenças no desenvolvimento da comunidade incrustante nos corpos-de-prova. Nestes trabalhos, os incrustantes foram relacionados por grandes grupos e registrados por presença ou ausência durante os estudos. Terry e Edyvean (1986) formularam diferentes situações em que micro e macroalgas poderiam influir no processo corrosivo. Eashwar *et al.* (1990) e Kirk e Pikull (1990), realizaram testes com três materiais de comportamentos diferentes, porém complementaram estimando a perda em massa nos painéis e o número de pites nos aços de comportamento passivo. Eashwar *et al*. (1995) registraram a presença de espécies de incrustantes e verificaram as diferenças em corpos-de-prova com e sem proteção catódica. Luo e Lee (2001) descrevem a presença de organismos incrustantes e estimaram a corrosão em painéis de aço carbono por medições eletroquímicas em corpos-de-prova de 2 x 2 cm. Palraj e Venkatachari (2006) estudaram o processo corrosivo de aço carbono na presença de incrustantes utilizando a perda em massa, ensaios de polarização, análises de raio-x e microscopia eletrônica.

No Brasil, Lacombe (1965) deu os primeiros passos no estudo sobre corrosão biológica. Neste estudo foi feito um levantamento preliminar quali-quantitativo da comunidade incrustante em corpos-de-prova de 30 x 15 cm de aço carbono, pintado e sem revestimento, colocados na Baía de Guanabara. Leite (1999) avaliou a corrosão de corpos-de-prova de titânio e cobre, materiais utilizados em sistemas de refrigeração da

Usina Nuclear de Angra do Reis, em presença de organismos incrustantes. O experimento foi realizado em laboratório, para observação do comportamento eletroquímico do material na presença de larvas de cracas (*Balanus amphitrite*), na Ilha de Cabo Frio, Arraial do Cabo, onde foram expostos corpos-de-prova de 10x5 cm, durante 25 dias para avaliar as curvas de polarização, assim como a bioincrustação durante o período. Brito *et al*. (2007) com o intuito de associar dados ecológicos a dados do processo corrosivo para verificar os efeitos de macroorganismos, utilizou corpos-de-prova de aço carbono de 15x20 cm expostos em campo por seis meses. Neste estudo, os corpos-de-prova foram submetidos a distintos tratamentos, o que expôs os painéis à dominância diferenciada de incrustantes, analisados por porcentagem de cobertura. Os dados do processo corrosivo obtidos foram: o potencial aberto de corrosão, a perda em massa dos painéis e determinação visual da porcentagem de ataques localizados.

Outros estudos se dedicaram ao estudo do efeito da macroincrustação em aços inoxidáveis austeníticos e os mais modernos, superausteníticos e duplex de alta liga. Griffin *et al.* (1989) registraram a presença de incrustantes em aços inoxidáveis entre outros materiais, e estimaram as taxas de corrosão uniforme e localizada e a profundidade dos pites encontrados nos corpos-de-prova.

Neville e Hodgkiess (1998, 2000) compararam várias ligas de inoxidáveis na presença de incrustantes em corpos-de-prova de 1 cm² e utilizaram técnicas de polarização anódica para verificar as variações do potencial de ruptura e o início de corrosão localizada. Neville e Hodgkiess (2000) complementam o trabalho descrevendo os efeitos da fixação de cracas e mexilhões e o provável efeito da presença de bactérias redutoras de sulfato associadas aos organismos.

Chiang e Wu (2001) descreveram qualitativamente a comunidade incrustante e estimaram a cobertura e a biomassa total dos organismos em painéis de 20 x 20 cm

feitos de aço carbono e aço inoxidável sem replicação, dispostos em diferentes profundidades. Os autores mediram as taxas de corrosão uniforme e fotografaram os pites quando estes foram encontrados.

Koryakova *et al.* (2001, 2002) descreveram qualitativamente os incrustantes em corpos-de-prova de 8 x 4 cm de aço inoxidável alta liga, expostos no ambiente por 120 dias. Os autores estimaram a perda em massa dos corpos-de-prova e fizeram a observação dos ataques localizados.

Todos os trabalhos anteriores reforçaram que a formação de corrosão localizada encontrados nos aços inoxidáveis foram causados pela presença de cracas. O papel dos balanídeos no processo corrosivo de estruturas metálicas submersas é descrito desde os anos 50. Clapp (1948) cita que as células de aeração diferencial criadas sob as carapaças de cracas aceleram o processo de corrosão. Mais recentemente, outros trabalhos discutiram a influência destes organismos na corrosão (Rowlands, 1976; Griffin *et al*., 1989; Kaplin *et al*., 1998; Neville e Hodgkiess, 2000; Chiang e Wu, 2001), inclusive em relação à questão de que o ataque corrosivo seria mais intenso sob cracas mortas (LaQue, 1982; Eashwar *et al.*, 1992; Koryakova, *et al.*, 1995, 1999).

No presente estudo, os aços inoxidáveis foram submetidos a dois experimentos: um em campo e outro em laboratório. Em campo, o experimento seguiu os tratamentos empregados por Brito *et al*. (2007). Os materiais ficaram expostos a diferentes situações em relação à comunidade incrustante. Os tratamentos consistiram em grupos de corpos-de-prova em um tratamento controle, isolados dos macroorganismos, em um tratamento seletivo, onde outros organismos foram excluídos para que houvesse dominância de balanídeos e em um terceiro tratamento, onde os corpos-de-prova ficaram expostos ao ambiente sem manipulação. Os tratamentos objetivaram comparar se os processos corrosivos foram mais intensos na ausência dos incrustantes e na presença de balanídeos

ou da comunidade como um todo. Um maior enfoque nos efeitos dos balanídeos nos processo foi dado no experimento de laboratório. Mesmo tendo desenvolvido seu estudo em aço carbono, Brito *et al*. (2007) encontrou diferenças quanto à porcentagem de ataques localizados entre os tratamentos, o que serviu de base para o presente trabalho, já que os aços inoxidáveis são mais suscetíveis justamente a este tipo de corrosão, o que possibilita observar as diferenças de maneira mais clara e precisa.

Visando contribuir para o preenchimento das lacunas existentes na literatura acerca do tema, os dois experimentos foram elaborados para avaliar o efeito do desenvolvimento da comunidade macroincrustante marinha na corrosão de três aços inoxidáveis o aço AISI 316L e os especiais AISI 904L e Zeron 100 (nome comercial).

CAPÍTULO III- OBJETIVOS

III.1- OBJETIVO GERAL

Este estudo teve por objetivo comparar o efeito de macroorganismos na corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 316, do aço superaustenítico AISI 904L, e do aço superduplex Zeron 100, através do acompanhamento do desenvolvimento da comunidade incrustante em campo e de balanídeos em duas situações: em um experimento de campo e em outro de laboratório, bem como através da medição dos potenciais a circuito aberto, dos potenciais de ruptura e da ocorrência de pontos de corrosão localizada em relação aos controles.

III.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1- Descrever a comunidade incrustante nos corpos-de-prova, em termos de cobertura ao longo do experimento de campo, quinzenalmente durante 180 dias, e com 210, 240 e 285 dias;

2- Caracterizar o efeito dos organismos sobre a corrosão localizada, isto é, acompanhar as variações no potencial a circuito aberto e de ruptura, e a ocorrência de pite ou *crévice*, induzidas pela ausência (controle) ou presença de macroorganismos e balanídeos, no experimento de campo, e de balanídeos no estágio juvenil no experimento de laboratório.

CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1 – MATERIAIS UTILIZADOS

Os corpos-de-prova utilizados foram confeccionados em aço inoxidável dos tipos AISI 316, AISI 904L e Zeron 100. Foram utilizados no total, 72 corpos-de-prova de 120x120x2mm no experimento de campo, 72 corpos-de-prova de 70x50x2mm no experimento de laboratório e mais 27 corpos-de-prova dessas dimensões utilizados também em campo (Figura 11).

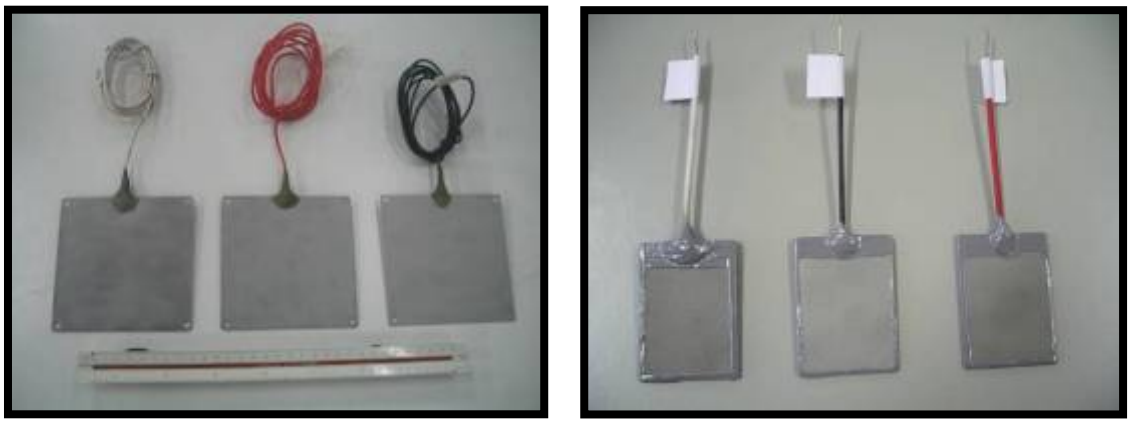


Figura 11 - Corpos–de-prova utilizados nos experimentos de campo e laboratório, após laminação a quente e corte indicados acima.

O material foi fornecido pela empresa Multialloy Ltda.. A tabela 3 contém a composição dos aços estudados, segundo o fornecedor.

Tabela 3 - Análise química dos aços AISI 316L (austenítico), AISI 904L (super-austenítico) e Zeron 100 (super-duplex), segundo o fornecedor.

Aço	Análise Química (% em peso)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	N	W
316	0,025	0,37	1,70	0,038	0,024	16,8	2,04	10,1	0,29	0,06	-
904L	0,015	0,30	1,50	0,021	0,001	19,6	4,44	24,8	1,44	0,04	-
Zeron	0,015	0,28	0,49	0,019	0,000	25,0	3,59	7,11	0,58	0,21	0,54

Com o intuito de analisar a microestrutura dos aços inoxidáveis e confirmar a composição química fornecida pelo fabricante, foram analisadas amostras dos materiais

no microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM – 6460 LY do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFRJ. Concomitantemente, para verificar a concentração dos componentes dos aços, foi feita microanálise por dispersão de Raios X (análise por EDS (Electronic Dispersion Spectroscopy)), como mostra a figura 12.

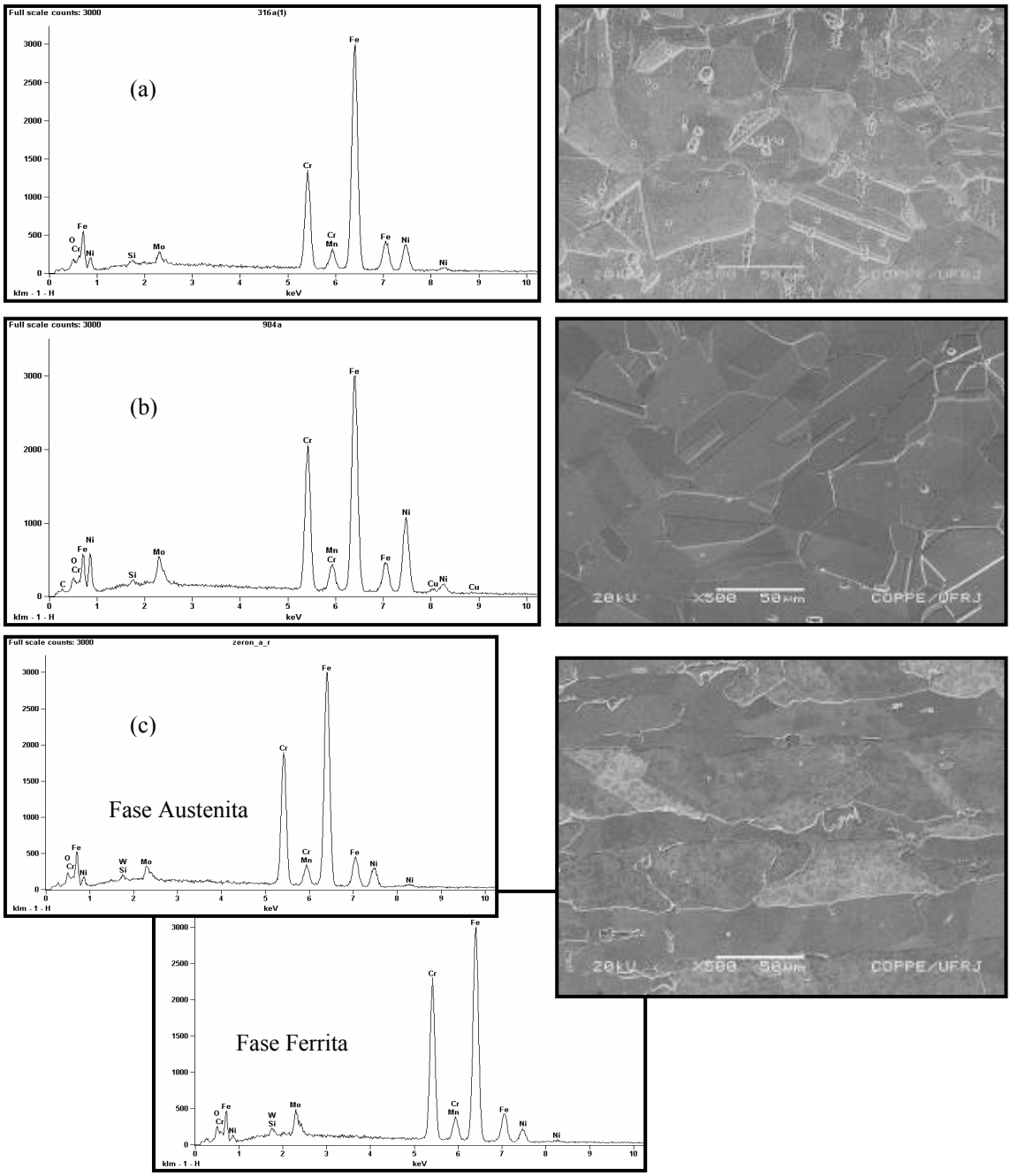


Figura 12- Fotos da microestrutura e Análises de EDS dos aços utilizados: (a) Aço 316; (b) Aço 904L e (c) Aço Zeron 100.

A identificação das fases austenita e ferrita foi feita com base na comparação entre os valores de cromo, molibdênio e níquel, já que é fato conhecido que o cromo e o molibdênio estabilizam a fase ferrita, e o níquel, a fase austenita. A figura 13 mostra a morfologia e o espectro de varredura de linha na amostra do aço duplex Zeron 100. No gráfico é possível observar que quando a linha de varredura EDS atravessa um grão da fase austenita para a fase ferrita, o teor de cromo aumenta juntamente com o teor de molibdênio, acompanhada de uma diminuição do teor de níquel. Ao atravessar um grão da fase austenita a relação inversa é observada.

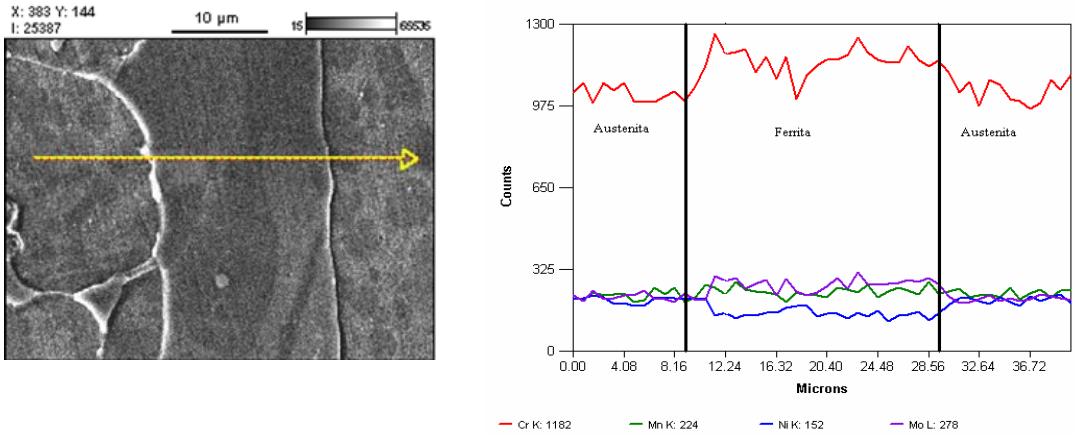


Figura 13 - Morfologia das fases austenita e ferrita e a linha de varredura EDS. Ao lado gráfico mostrando a variação no teor dos elementos, ao longo da linha.

A tabela 4 mostra a composição em peso obtida durante as análises de EDS. Os resultados indicam que a composição está compatível com a do fabricante (Tabela 3).

Tabela 4 – Composição química dos aços obtida nas análises de EDS.

Tipo	**Aço**		**Composição (% em peso)**							
			Cr	Ni	Mo	Fe	Mn	O	Si	W
Austenítico	AISI 316		17,4	10,8	2,16	64,9	1,55	2,63	0,46	-
Super Austenítico	AISI 904L		19,9	23,1	4,10	46,4	1,47	3,03	0,37	-
Super Duplex	Zeron 100	austenita	23,1	8,68	2,50	60,5	0,95	3,08	0,38	0,75
		ferrita	27,3	5,06	4,36	59,6	0,81	3,19	0,40	0,12

IV.2 – EXPERIMENTO DE CAMPO

IV.2.1 – LOCAL DE REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO

O experimento foi realizado nas proximidades da Ilha de Cabo Frio, Arraial do Cabo, RJ (42°W; 23°01'°S), no campo de provas do Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira (IEAPM) – Marinha do Brasil (Figura 14). A região é considerada o centro de ocorrência do fenômeno da ressurgência na costa brasileira (Stevenson *et al.*, 1989), o que aumenta e destaca a diversidade da flora e fauna marinha da região (Yoneshigue, 1985; Castro *et al.*, 1995; Guimaraens e Coutinho, 1996).

Figura 14 – Vista aérea do campo de provas do IEAPM e da Ilha de Cabo Frio.

IV.2.2 – DADOS ABIÓTICOS

Foram coletados dados abióticos durante o período do experimento. Foram mensurados os parâmetros: temperatura superficial da água do mar (°C), com um termômetro de mercúrio; salinidade (ups - unidades práticas de salinidade) com um condutivímetro; pH com um phâmetro e a concentração de oxigênio (mL/L) que foi estimado pelo Método de Winkler (Grasshoff, 1982). Todas as análises foram realizadas pela Divisão de Oceanografia Química do IEAPM.

IV.2.3 – DESENHO EXPERIMENTAL

IV.2.3.1 - Montagem das estruturas experimentais

Foram utilizados vinte e quatro corpos-de-prova (de 120X120X2mm) de cada um dos três tipos de aço inoxidável. Os corpos-de-prova dos três aços foram distribuídos em seis estruturas para facilitar sua colocação em campo. As estruturas foram confeccionadas em canos, joelhos e junções do tipo "T" em PVC de 25 mm de diâmetro onde os corpos-de-prova foram presos por abraçadeiras plásticas. As estruturas serviram também de apoio para os cabos e ganchos de sustentação (Figura 15).

Para o contato elétrico, os corpos-de-prova foram conectados por meio de parafusos e porcas a fios rígidos de cobre de 2,5 mm², recobertos com massa epóxi. Os fios foram cortados com comprimentos variados, de acordo com a posição em que o corpo-de-prova foi colocado na estrutura (Figura 15). As extremidades dos fios foram protegidas por um cano de PVC com tampas rosqueadas (Figura 15). Após este procedimento, os corpos-de-prova foram numerados com lacres de segurança, colocados junto a ponta protegida (Figura 15). Os corpos-de-prova receberam, ainda, outros lacres numerados, feitos com fita rotuladora, para reforçar e facilitar a identificação subaquática.

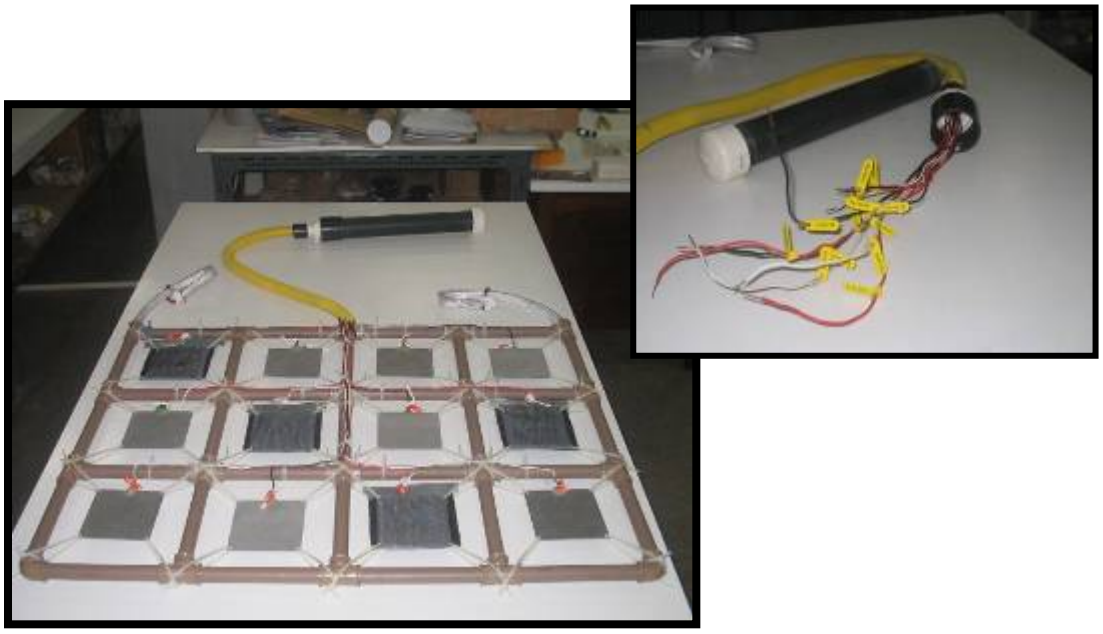


Figura 15 – Vista de uma das seis estruturas utilizadas no experimento. Em detalhe, os fios do contato elétrico numerados com lacres de segurança e o tubo de proteção.

As seis estruturas foram, então, colocadas em duas balsas fundeadas a 40 metros da Praia do Farol (Figura 16).

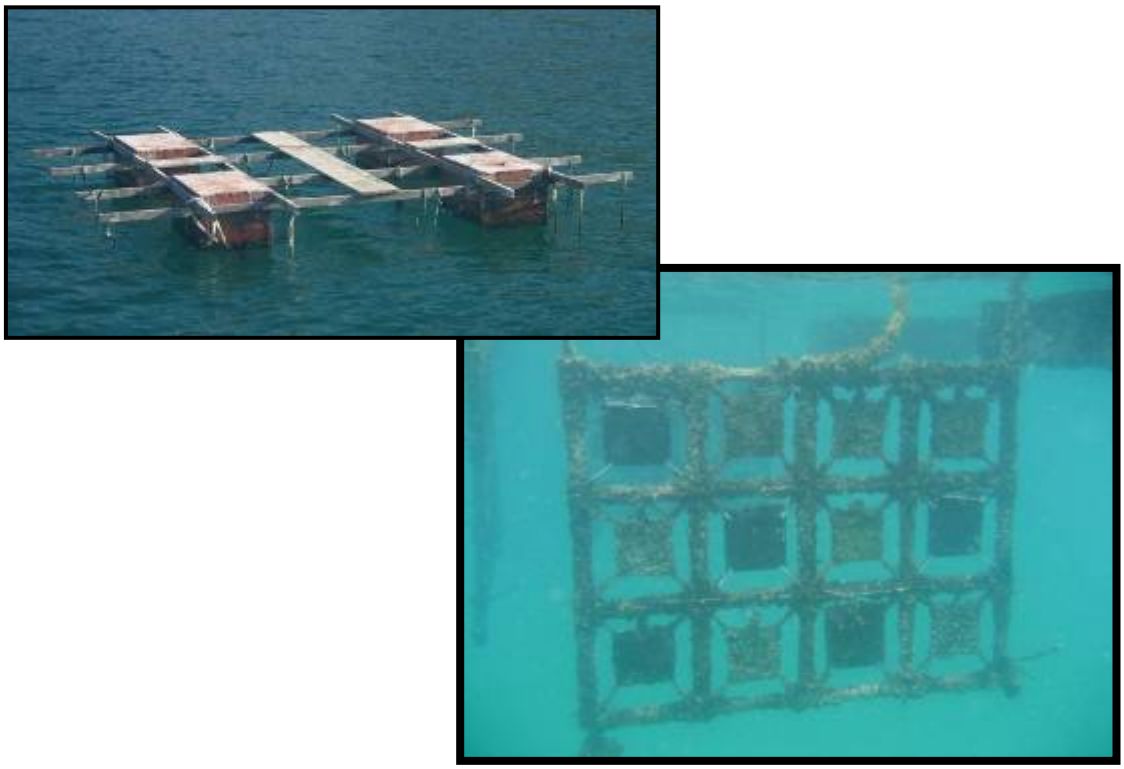


Figura 16 – Detalhe da balsa no campo de provas do IEAPM e da sustentação subaquática da estrutura.

IV.2.3.2- Tratamentos Aplicados

Foram aplicados tratamentos diferenciados aos corpos-de-prova colocados nas balsas. Os setenta e dois (72) corpos-de-prova, vinte e quatro (24) de cada aço, corresponderam a três (3) tratamentos diferentes com oito (8) réplicas cada, quatro (4) réplicas retiradas aos 180 dias de experimento e as demais retiradas ao final, com 285 dias. Todas as réplicas foram separadas pela numeração dos lacres, para todo o período de estudo.

1° tratamento (T1) – Os oito (8) corpos-de-prova deste tratamento foram cobertos com duas telas, de aproximadamente 800μm e outra de 500 μm, para dificultar e/ou impedir a fixação de larvas da comunidade incrustante. Foi o tratamento denominado **controle** (Figura 17). Durante o experimento as telas foram escovadas e desobstruídas sempre que necessário para evitar a estagnação da água junto à interface dos aços.

Figura 17 – Detalhe de um corpo-de-prova do tratamento controle coberto com as telas.

2° tratamento (T2) – Os oito (8) corpos-de-prova deste tratamento foram expostos sem qualquer manipulação, e foi feita a análise da **comunidade incrustante** como um todo.

3° tratamento (T3) – Os oito (8) corpos-de-prova deste tratamento foram manipulados a fim de que houvesse a dominância de **balanídeos**, em termos de cobertura, durante o período de estudo. Semanalmente, outros organismos foram excluídos com auxílio de pinças e escovas (Figura 18).

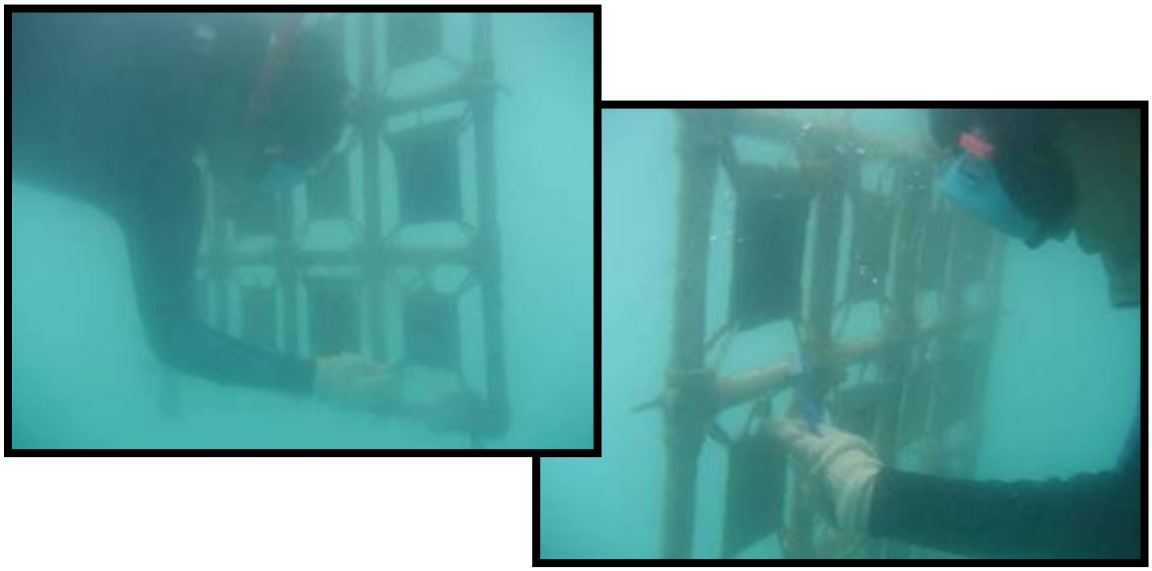


Figura 18 – Fotografia mostrando a manipulação dos corpos-de-prova para o tratamento balanídeos (T3).

IV.2.4 - VARIÁVEIS ANALISADAS

IV.2.4.1 – Análise do Biofilme

Com intuito de complementar este estudo, foram colocados à parte 27 corpos-de-prova de 70x50x2 mm, nove de cada aço, para analisar o desenvolvimento da comunidade microincrustante entre 5 e 15 dias do experimento, período de dominância do biofilme. Foram feitas 3 retiradas em 3 réplicas de cada aço. Devido ao mau tempo nesse período, foram perdidos os conjuntos de réplicas do aço 316 (para qual ficaram duas réplicas para a segunda retirada e uma réplica na última) e para o aço 904L (onde foram perdidas todas as réplicas da segunda retirada e uma réplica da terceira). Os corpos-de-prova foram retirados em baixo d'água e colocados diretamente em potes plásticos hermeticamente fechados para evitar a contaminação do biofilme aderido.

Após as retiradas dos corpos-de-prova para análise da comunidade, o biofilme foi suavemente escovado dos corpos-de-prova e armazenado separadamente em frascos com formol a 4%. O material foi observado em microscópio ótico para a análise quali-quantitativa, no Laboratório de Biofilme do IEAPM. As observações foram feitas em

oculares micrométricas com campos de contagem, onde foram contados 3 campos aleatoriamente para estimativa da densidade celular dos microorganismos. O tratamento nomenclatural para as diatomáceas seguiu o proposto por Hasle e Syvertsen (1993). A densidade foi expressa em 10^4 células/cm².

IV.2.4.2 – Análise da Cobertura das Comunidades Incrustantes

A cobertura dos organismos foi estimada nos tratamentos comunidade e balanídeos por meio de fotografia digital. A câmara digital foi acoplada a uma moldura de PVC, onde foi delimitado um quadrado de 10cm x 10cm. As fotos foram tiradas de um lado dos corpos-de-prova com as estruturas fora da água.

Nas fotografias dos corpos-de-prova foi aplicada a técnica de pontos de interseção (Sutherland, 1974; Foster *et al.*, 1991). Para tal, as fotos foram subdivididas, por meio de tratamento digital em um *grid* de 100 interseções, onde foram marcados 30 pontos, selecionados com base em uma tabela de números aleatórios. A cobertura foi obtida registrando-se os organismos abaixo dos pontos de interseção marcados. Todo o procedimento foi realizado utilizando o aplicativo CPCE (Kohler e Gill, 2005).

O registro dos organismos foi feito no menor nível taxonômico possível, tanto para as macroalgas quanto para os invertebrados. As macroalgas foram agregadas segundo seu tipo morfo-funcional (filamentosas, foliáceas, macrófitas corticadas e calcárias articuladas) segundo Széchy e Paula (1997). Já os invertebrados foram registrados em grandes grupos (balanídeos, serpulídeos, hidrozoários, briozoários incrustantes) e/ou em nível de espécies quando possível. Ao final de cada etapa do experimento, após a raspagem, os organismos foram armazenados em frascos para dar suporte à identificação, para os casos em que não tenha sido possível fazê-la na fotografia. O tratamento nomenclatural para os organismos seguiu o proposto pelo "*Integrated Taxonomic Information System"* (http://www.itis.usda.gov).

Os resultados foram expressos em porcentagem (0 a 100%). Foram calculadas as médias aritméticas entre quatro réplicas (quatro corpos-de-prova) de cada tratamento e os respectivos erros padrões (√desvio padrão/número de réplicas -1). Os dados resultantes da cobertura foram plotados em uma matriz para cada uma das observações.

IV.2.4.3 - Estudos de Corrosão

- Medição de Potencial a Circuito Aberto

As medidas de potencial a circuito aberto foram realizadas em função do tempo de imersão. De uma forma geral, o aumento do potencial indica uma possível formação de filmes protetores pela ação oxidante do meio. Por outro lado, se o potencial diminui pode indicar a dissolução localizada ou uniforme do filme de passivação, com ocorrência de corrosão. Em todos os corpos-de-prova, foram realizadas medidas de potencial em função do tempo, utilizando-se um multímetro portátil Minipa modelo ET-2070 e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) (Figura 19). Os valores foram expressos em milivolts em relação ao eletrodo (mV) x Ag/AgCl.

Figura 19 – Detalhe do multímetro e do eletrodo de referência Ag/AgCl.

– Observação dos Corpos-de-prova

Após o término de cada etapa do experimento, os corpos-de-prova foram submetidos à limpeza com espátulas plásticas para a retirada dos organismos incrustados na superfície. Para a retirada das carapaças e bases calcáreas, os corpos-de-

prova também foram submetidos à limpeza química com solução de Clark (1L de ácido clorídrico; 20g de trióxido de antimônio e 50g de cloreto estanhoso). Estes foram examinados num estereoscópico Olympus SZ60 e num microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6460LY) para a observação das superfícies após o ensaio.

IV.2.5- DESENHO AMOSTRAL

A partir da data de início do experimento (14/06/2006), foram feitas visitas às balsas em dias alternados até o 15º dia (0, 1º, 3º, 5º, 7º, 10º, 12º e 15º dias) para medir o potencial a circuito aberto referentes ao período de dominância do biofilme. As retiradas para análise da comunidade microincrustante foram realizadas no 5°, 10° e 15° dias. A partir do 22º dia, quando foi possível observar os macroorganismos, as visitas foram feitas quinzenalmente até o 185º dia, final da primeira etapa do experimento (14/12/2006) para a medição do potencial e das fotografias da análise da cobertura. Ao término desta etapa, quatro réplicas de cada aço e tratamento foram levadas para laboratório para limpeza e observação de corrosão. Após a retirada da primeira parte do experimento, a visitas foram espaçadas e a análise da cobertura e as medições foram feitas com 210, 240 e 285 dias, término da segunda parte do experimento (26/3/2007), quando foram repetidos os procedimentos após a retirada da etapa anterior.

IV.2.6- TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Foram realizadas análises de variância – ANOVA (α=0,05) e Testes de Tukey *a posteriori* para comparar a variação temporal dos valores médios de potencial e de cobertura (transformados para arcsen$\sqrt{}$proporção) e os valores médios entre os tratamentos e entre os aços. Análises de Regressão Múltipla foram aplicadas para correlacionar as variações da cobertura da comunidade e de potencial. As análises foram rodadas no programa GraphPad InStat 3.06® .

IV.3 – EXPERIMENTO EM LABORATÓRIO

O experimento desenvolvido em laboratório foi realizado duas vezes: o primeiro experimento teve início em 9/10/2006 e foi finalizado no dia 7/11/2006. O segundo experimento iniciou em 9/11/2006 e terminou em 21/12/2006.

IV.3.1 - PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Para cada rodada do experimento foram preparados vinte e quatro corpos-de-prova de cada tipo de aço (70x50x2 mm), pintados na borda com resina. Assim como no experimento de campo, foi fixado um fio rígido nos corpos-de-prova para o contato elétrico, desta vez utilizando um fio revestido de aço inoxidável AISI 316, soldado por ponto. Após este procedimento, foi feita a medição da área exposta de todos os corpos-de-prova para cálculo da densidade de corrente nos ensaios de polarização. Os corpos-de-prova foram então etiquetados para os experimentos, já separados pelos tratamentos.

IV.3.2 - CULTIVO DAS LARVAS DE *Balanus amphitrite*

Adultos do balanídeo *Balanus amphitrite* foram coletados em bóias no Porto do Forno, Arraial do Cabo e trazidos para o Laboratório de Cultivo de Organismos Marinhos no IEAPM. Os organismos foram colocados em um recipiente sem água por duas horas, e depois imersos em água do mar.

Induzidos pelo estresse causado pelo período em seco, os balanídeos liberaram na água as larvas em seu primeiro estágio de náuplio. Estas foram recolhidas com auxílio de pipetas para um becher de 1L, contendo 500mL de água do mar envelhecida (água do mar armazenada no escuro por 7 dias para eliminar o fitoplâncton e outros microorganismos) e posteriormente esterilizada (em autoclave). A quantidade de larvas foi estimada, retirando três alíquotas homogeneizadas de 1 mL do becher para realizar a

contagem em Cuba de Dolfus. Foi feita a média das contagens entre as três alíquotas, obtendo-se o número estimado de larvas por mililitro.

Com base nesse valor foi feita a extrapolação para a quantidade total de larvas, multiplicando o número de larvas por mililitro pela quantidade em mililitros do becher. O número total de larvas determina o volume total do cultivo (por exemplo, 10000 larvas necessitam de um volume total de 10000 mL (10L)). Este volume total inclui: o volume de água do mar com larvas (conteúdo do becher de 1L), o volume do concentrado de alimento para a quantidade de larvas já estabelecida e o restante de água do mar envelhecida. Os cultivos foram mantidos em recipientes de 20 litros, onde no máximo 12 litros do cultivo foram armazenados durante o estudo (Figura 20). Os tanques receberam aeração e foi adicionado também 1 mL de antibiótico (Sulfato de Estreptomicina e Penicilina G-sódica diluídos em água destilada) por litro mantido.

Durou de 6 a 8 dias o desenvolvimento das larvas até o estágio Cypris, o estágio de fixação, objetivo dos cultivos neste estudo.

Figura 20 - Tanques utilizados nos cultivos das larvas de *B. amphitrite*.

IV.3.3 - CULTIVO DE *Skeletonema costatum* (GREVILLE) CLEVE

A alimentação das larvas consistiu em um concentrado da microalga *Skeletonema costatum* ministrando diariamente. Os cultivos dessa microalga foram desenvolvidos pelo Laboratório de Fitoplâncton do IEAPM (Figura 21). As cepas da microalga (concentrações iniciais em que o número de células é alto, porém o volume é muito pequeno) foram incubadas para induzir o crescimento e a reprodução das células em volumes cada vez maiores. A incubação é feita em água do mar esterilizada e nutrientes provenientes de uma Solução Conway Sílica, na proporção de 1mL para cada litro de água do mar (90 g de EDTA; 67,2 g de ácido bórico; 200g de nitrato de sódio; 40g de fosfato de sódio; 2,6g de cloreto de ferro; 0,72g de cloreto de manganês; traços de metais, vitaminas e metasilicato de sódio). O crescimento e reprodução das células são relativamente rápidos, principalmente quando atingem a fase exponencial, o que faz com que a concentração de células varie muito de um dia para outro.

Quando o cultivo da microalga atinge a concentração de 200 a 400 x 10^4 células por mL está ideal para alimentação das larvas. No entanto, é necessário, ainda fazer a contagem diária das células, pois cada larva necessita de 12 x 10^4 células diariamente e como a concentração varia muito, é importante estimar seu valor. A contagem foi feita no microscópio utilizando uma lâmina de Neubauer. Por regra de três entre o número total de larvas, a quantidade de células de microalgas necessária e a concentração das células, obtem-se o volume que deve ser fornecido ao cultivo de larvas naquele dia.

O cultivo de *Skeletonema costatum* também foi utilizado para alimentar as cracas juvenis. A concentração do cultivo da microalga foi mantida por diluição na faixa ideal e foi sempre fornecida a quantidade correspondente a 10% do volume do recipiente utilizado para imersão dos corpos-de-prova durante o experimento.

Figura 21 - Cultivos de *S. costatum* no Laboratório de Fitoplâncton do IEAPM.

IV.3.4 - OBTENÇÃO DAS LARVAS CYPRIS

As larvas durante os 6 a 8 dias passaram pelos estágios de náuplio até que atingiram o estágio de pré-assentamento - Cypris. Quando foi possível notar que ao menos metade das larvas já havia se tornado larvas cypris, a água do tanque foi filtrada em redes acopladas de 200 e 100 μm. As cypris são menores e se concentraram na rede de 100 μm. Estas foram armazenadas em placas de petri e mantidas em refrigeração até o início o experimento. O procedimento é para que as larvas permaneçam inertes pelo frio e não fixem na própria placa de petri, podendo permanecer assim por até 21 dias. Neste estudo, as larvas foram mantidas em refrigeração por 7 dias.

IV.3.5- DESENHO EXPERIMENTAL

IV.3.5.1 - Montagem dos Experimentos

Na montagem dos experimentos foram utilizados recipientes plásticos de 900 mL, um para cada corpo-de-prova. O volume de água utilizado para que todo o corpo-de-prova ficasse submerso foi de 600mL. Foram utilizadas bombas de aquários e mangueiras plásticas com pedra porosa e reguladores para manter a aeração forçada

constante e na intensidade suficiente. Antes do início das duas rodadas do experimento, os recipientes foram limpos, escovados e esterilizados. As mangueiras, as pedras porosas e os reguladores foram colocados em ácido muriático diluído a 20% para limpeza.

IV.3.5.2 - Tratamentos Aplicados

Para a medição do potencial a circuito aberto e realização dos ensaios de polarização anódica, foram fornecidos tratamentos diferenciados aos corpos-de-prova imersos nos recipientes plásticos. Dos setenta e dois corpos-de-prova que foram preparados, vinte e quatro corpos-de-prova de cada um dos três aços (3), corresponderam a duas (2) repetições do experimento, sob três tratamentos (3) e com quatro (4) réplicas, separados pela etiquetagem.

1° tratamento (T1) – Os quatro (4) corpos-de-prova deste tratamento foram mantidos separadamente em quatro recipientes plásticos contendo água do mar esterilizada. Foi o tratamento denominado **controle**, onde foi observado o efeito da presença dos sais nos valores de potenciais encontrados.

2° tratamento (T2) – Os quatro (4) corpos-de-prova deste tratamento foram mantidos separadamente em quatro recipientes plásticos contendo água do mar esterilizada com *Skeletonema costatum*. Foi o tratamento denominado **alimento**, onde foi observado o efeito da água do mar e da presença da microalga nos valores de potenciais encontrados.

3° tratamento (T3) – Os quatro (4) corpos-de-prova deste tratamento, com as cracas juvenis já fixadas, foram mantidos separadamente em quatro recipientes plásticos contendo água do mar e alimento. Foi o tratamento denominado ***B. amphitrite***, onde foi observado o efeito da presença do balanídeo no comportamento eletroquímico dos corpos-de-prova.

IV.3.5.3 - Assentamento das Larvas Cypris e Metamorfose para Juvenis

Antes do início de cada experimento, os corpos-de-prova dos três tratamentos foram imersos em um recipiente em água do mar com um macerado de indivíduos adultos de *B. amphitrite*. O procedimento foi adotado para estimular através de sinais químicos o assentamento das larvas nos corpos-de-prova e não nos recipientes.

Após este procedimento, todos os corpos-de-prova correspondentes aos três tratamentos foram colocados em recipientes individuais contendo água do mar envelhecida e esterilizada. Em cada recipiente que continha as réplicas do Tratamento 3 foram colocadas **100 larvas cypris**, com auxílio de pipetas e microscópio estereoscópico (Figura 22).

Figura 22 – Montagem dos corpos-de-prova dos três aços nos recipientes durante o assentamento.

Após três dias, já com as cracas juvenis fixadas aos corpos-de-prova deste tratamento, foi feita a troca de água e colocada aeração em todos os recipientes (Figura 23).

Figura 23 – Esquema da montagem com a aeração forçada.

As réplicas do Tratamento 1 (“Controle”) permaneceram sob irradiação de luz ultravioleta durante todo o experimento para garantir a esterilização (Figura 24). As réplicas dos Tratamentos 2 e 3 receberam volume fixo de 60 mL de *S. costatum*.

Figura 24 - Montagem dos corpos-de-prova do tratamento “Controle” sob irradiação de luz ultravioleta.

Um comportamento anômalo do aço 316 impossibilitou sua utilização no experimento em laboratório. Os corpos-de-prova apresentaram produto de corrosão (Figura 25), o que acarretou na alta mortalidade das larvas cypris e as poucas que sobreviveram assentaram na parte pintada. Desta forma, foram utilizados na continuidade do primeiro e no segundo experimento apenas os aços Zeron 100 e 904L.

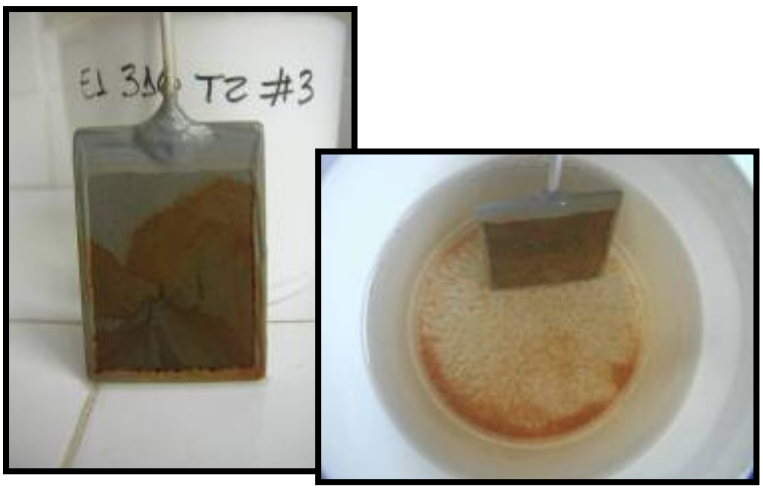


Figura 25 - Detalhe da corrosão e da contaminação do meio por produtos de corrosão do aço 316.

IV.3.6 - VARIÁVEIS ANALISADAS

IV.3.6.1 - Densidade dos juvenis de *B. amphitrite*

Quando os juvenis de *B. amphitrite* atingiram o tamanho suficiente para serem observados a olho nu, os indivíduos foram contabilizados e a densidade expressa em nº de indivíduos por cm² (inds/cm²). Os indivíduos fixados na parte pintada do corpo-de-prova e/ou sem qualquer contato com a área metálica não foram considerados.

IV.3.6.2 - Estudos de Corrosão

Foi feita a medição do potencial a circuito aberto em função do tempo (como no experimento de campo), só que em relação a um eletrodo de calomelano saturado (ECS). A diferença dos resultados obtidos com o eletrodo utilizado em campo (Ag/AgCl) e o de calomelano é de 8mV, como mencionado anteriormente. Foram realizados também ensaios de polarização anódica de modo potenciostático e potenciodinâmico e medidas de impedância eletroquímica como descrito abaixo.

- Ensaios de Polarização em Modo Potenciostático

O objetivo destes ensaios foi obter os valores de potencial de ruptura dos aços nas diferentes semanas e tratamentos, fundamentais na avaliação da resistência de um metal a esse tipo de corrosão. Foi feito o levantamento das curvas de polarização dentro da solução de trabalho utilizando uma célula a três eletrodos: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência de calomelano saturado e um contra-eletrodo cilíndrico de aço inoxidável AISI 316 com 354 cm² de área. A polarização foi no sentido anódico, a partir do potencial de corrosão, variando o potencial a intervalos regulares de 30 mV, utilizando um Potenciostato/Galvanostato Omnimetra PG-05. A fim de não danificar os corpos-de-prova e causar a ocorrência de pite ou crévice em função do procedimento, comprometendo novas medidas no mesmo corpo-de-prova, optou-se por verificar o comportamento da curva de polarização até que a densidade de corrente atingisse $3\mu A/cm^2$. A figura 26 mostra um arranjo esquemático dos ensaios de polarização:

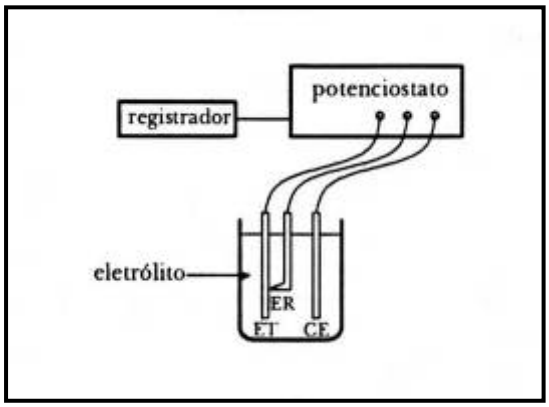


Figura 26 – Arranjo esquemático para o levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência, CE= contra-eletrodo (retirado de Wolynec (2003)).

- Ensaios utilizando o equipamento Autolab PG30

O equipamento Autolab PG30 é um potenciostato/galvanostato no qual os ensaios são controlados por um programa computacional com diferentes módulos, onde

é possível a aplicação de várias técnicas eletroquímicas. Neste estudo, as técnicas aplicadas foram ensaios de Polarização Potenciodinâmica e o levantamento de valores de Impedância Eletroquímica (Figura 27).

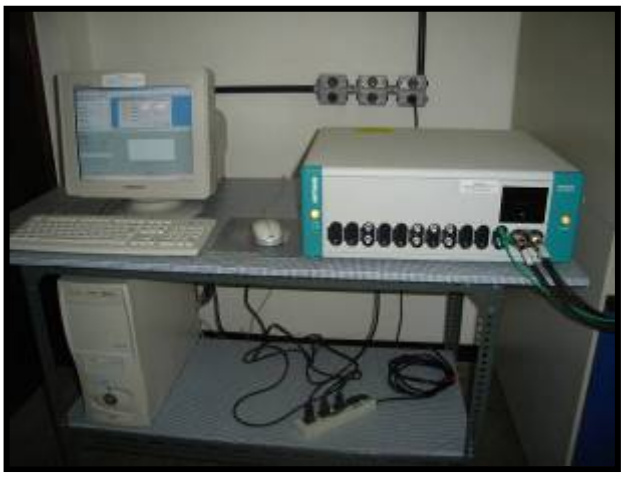


Figura 27 – Foto mostrando o equipamento Autolab PG30.

- *Ensaios de Polarização em Modo Potenciodinâmico*

A aquisição de curvas de Polarização Potenciodinâmica foi feita com o auxílio do módulo GPES do equipamento Autolab PG30. Para tal, foi utilizada a célula de três eletrodos, utilizando um eletrodo de calomelano saturado como referência e um contra eletrodo de platina. A varredura de potenciais foi feita no sentido anódico, a partir do potencial de corrosão dos corpos-de-prova, a uma taxa de varredura de 1 mV/s.

- *Impedância Eletroquímica*

A impedância eletroquímica é uma técnica não-estacionária, em que são introduzidas perturbações senoidais a pequenos sinais. Por definição é a relação entre a perturbação em potencial (ΔE) e sua resposta em corrente (ΔI) e é representada por uma função complexa:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = |Z| \exp(j\phi) \quad \text{ou} \quad Z = Z_r + jZ_i$$

Onde: Z = impedância do eletrodo em função da freqüência
j = número complexo
Z_r = parte real
Z_i = parte imaginária

O Diagrama de Nyquist é obtido plotando a parte real da impedância ao longo do eixo das abscissas e a parte imaginária nas ordenadas, que gera um semicírculo. (Figura 28).

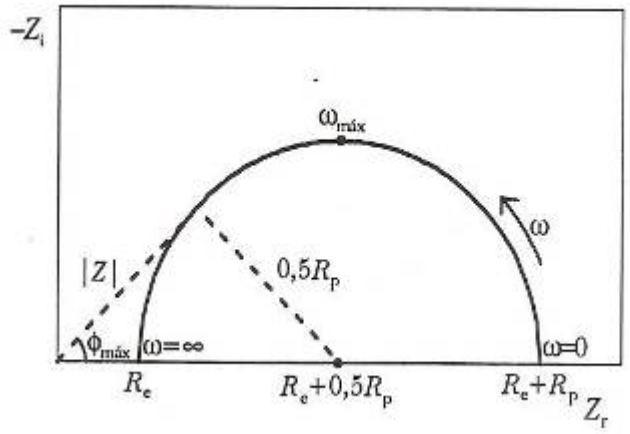


Figura 28 - Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo (retirado de Wolynec (2003)).

A técnica de impedância eletroquímica foi realizada com o auxílio do módulo FRA do equipamento Autolab PG30, em montagem idêntica aos ensaios de polarização potenciodinâmica. A faixa de freqüência varrida foi de 10 KHz à 0,1 Hz para o primeiro experimento e de 10 KHz à 1 Hz no segundo experimento, com uma amplitude de perturbação senoidal de 10 mV.

– Observação dos Corpos-de-prova

Após o término de cada rodada do experimento, os corpos-de-prova foram fotografados com as cracas fixadas e após a limpeza realizada para a retirada dos organismos incrustados na superfície. Estes foram, então, examinados em

estereoscópico Olympus SZ60 e o microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6460LY) para a observação do estado das superfícies.

IV.3.7 - DESENHO AMOSTRAL

A partir da data de início de cada um dos dois experimentos, durante as três semanas, em dias alternados, a água foi trocada, os recipientes escovados e foi fornecido o volume fixo de *S. costatum* para alimentação. A medição do potencial de corrosão a circuito aberto foi feita em dias alternados na primeira semana e de três em três dias nas duas semanas seguintes (0, 1º, 3º, 5º, 7º, 10º, 12º, 15º, 18º, 21º dias). Os ensaios de polarização anódica manuais foram feitos um a cada semana (7º, 14º, 21º dias no primeiro experimento e 7º e 14º no segundo) em duas das quatro réplicas. No último dia dos experimentos (28° no primeiro experimento e 21° no segundo), a polarização foi feita no Autolab.

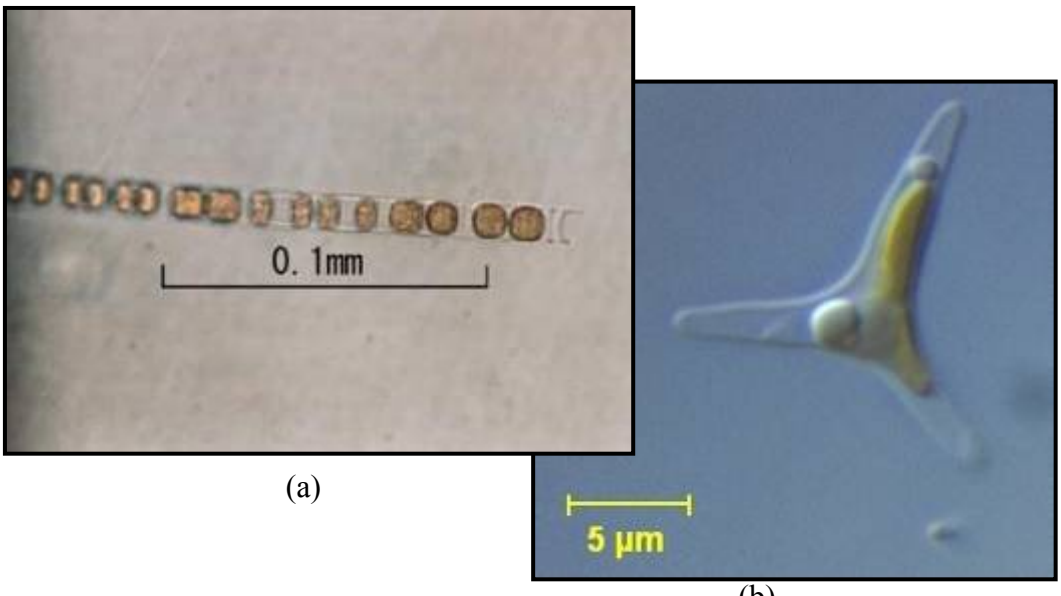
IV.3.8 - CONSIDERAÇÕES IMPORTANTES

Cabe ressaltar aqui, que os dois experimentos realizados foram planejados para serem réplicas. No entanto, no decorrer do primeiro experimento, houve uma contaminação da cultura de *Skeletonema costatum* pela microalga *Phaeodactylum tricornutum,* K. von Bohlin (Figura 29), fato que ocasionou diferenças importantes entre os experimentos.

Embora a contaminação tenha ocorrido provavelmente desde a alimentação do cultivo de larvas do primeiro experimento, as cracas juvenis foram as que receberam o concentrado de *P. tricornutum* ao invés de *S. costatum*. A presença da microalga a princípio não foi percebida pela diferença de tamanho entre as células de *S. costatum* e *P. tricornutum*, já que a contagem é feita no aumento menor para facilitar o

procedimento. Nesse aumento, as células de *P tricornutum* são pouco perceptíveis, por serem bem menores que as células de *S. costatum.*

Embora seja fácil sua manutenção em cultivo, *P. tricornutum* apresenta baixo valor nutricional (Helm, *et*. *al*., 2006). Desta forma, as cracas juvenis, em três semanas, cresceram somente até o diâmetro basal de 1 mm. Decidiu-se então, por estender o experimento por mais uma semana e dobrar a concentração de *P. tricornutum*, quando então as juvenis chegaram a 2 mm de diâmetro basal. A baixa qualidade nutricional foi determinante no desenvolvimento dos organismos, o que foi confirmado na segunda vez em que o experimento foi realizado. Ao receberem o concentrado de *S. costatum* durante todo o tempo, a quantidade de indivíduos fixados foi bem maior e ao final, com três semanas, as juvenis apresentavam 7 mm de diâmetro basal. Assim sendo, a comparação entre ambos os experimentos como réplica foi prejudicada e seus resultados serão apresentados separadamente.



(a) (b)

Figura 29 - Foto das microalgas (a) *Skeletonema costatum* e (b) *Phaeodactylum tricornutum*.

CAPÍTULO V – RESULTADOS

V.1 - EXPERIMENTO DE CAMPO

V.1.1 - DADOS ABIÓTICOS

A temperatura superficial da água do mar apresentou média de 21,13°C durante o período de estudo. A menor temperatura foi 19°C, observada em janeiro (220° dia de experimento), indicando a influência da ressurgência, e a maior temperatura, 23,6° C, foi observada em março, ao fim do experimento (Figura 30).

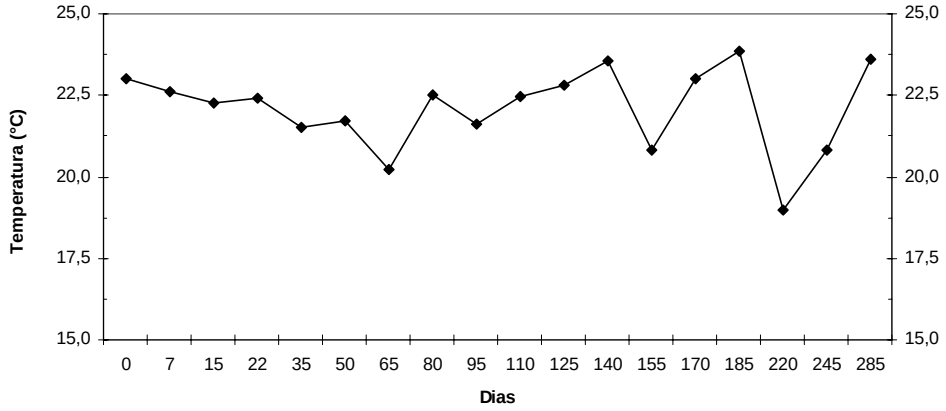


Figura 30 – Variação da temperatura da água do mar superficial ao longo do estudo.

A salinidade apresentou média de 35,29 ups durante o estudo. O menor valor de salinidade foi medido em janeiro, 35,01 ups no 220° dia e o maior foi 36,40 ups em julho, com 35 dias de experimento (Figura 31). Os dados relativos aos dias 170° e 185° não foram obtidos devido a problemas no equipamento de medição.

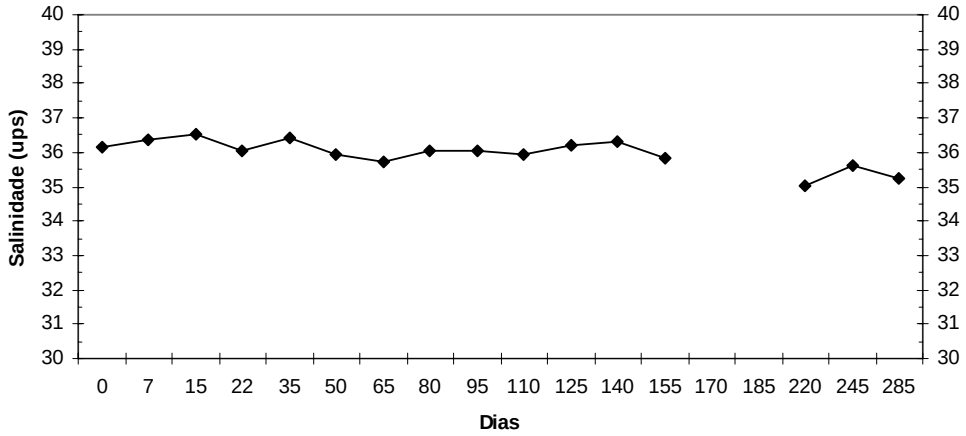


Figura 31 – Variação da salinidade da água do mar ao longo do estudo.

O pH apresentou valores médios de 8,10, valor comumente encontrado em medições em água do mar, que é levemente alcalina. O menor valor registrado foi 7,81 em julho, com 22 e 35 dias de experimento e o maior foi 8,49 com 15 dias de experimento (Figura 32).

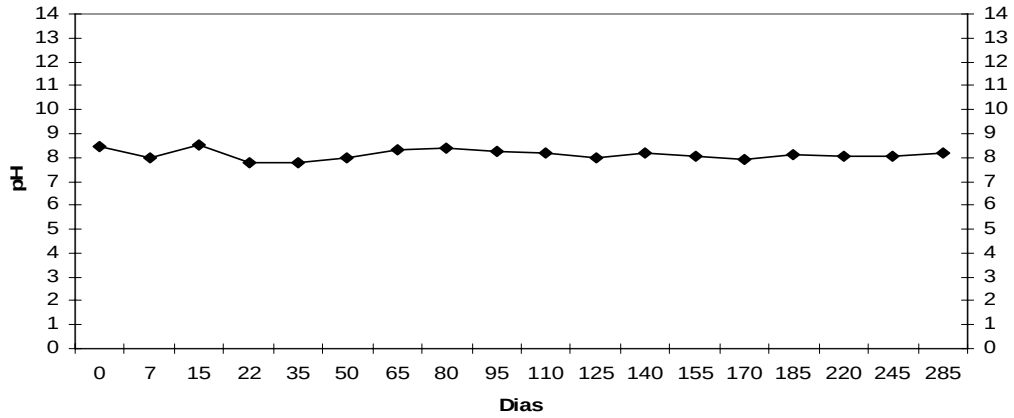


Figura 32 – Variação do pH da água do mar durante o período de estudo.

Quanto ao teor de oxigênio dissolvido, a média no período foi de 5,34 mL/L. A menor concentração registrada foi 4,85 mL/L no 50° dia e a maior foi 5,74 mL/L com 245 dias (Figura 33).

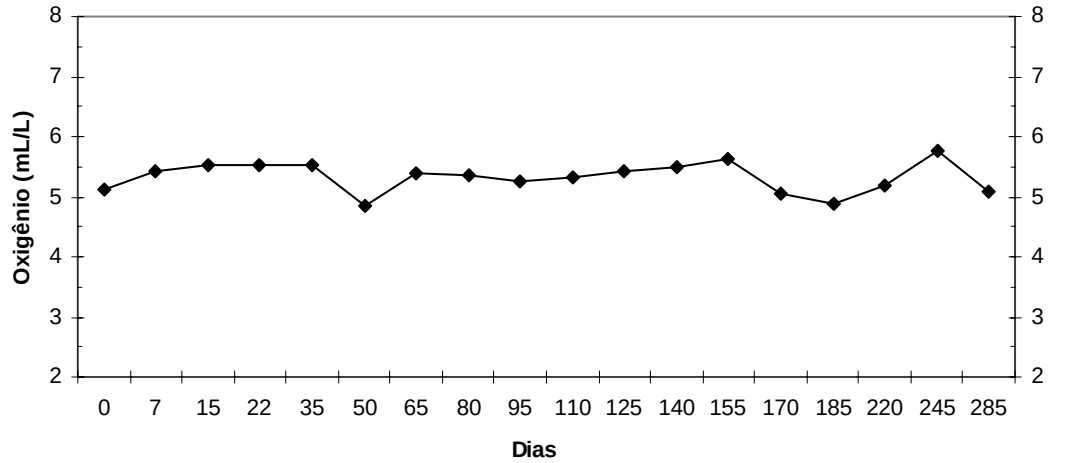


Figura 33 – Variação do oxigênio dissolvido na água do mar durante o período de estudo.

V.1.2 - CORROSÃO INDUZIDA PELOS MICROORGANISMOS

Os resultados de potencial a circuito aberto durante o período de dominância do biofilme e a respectiva análise quali-quantitativa foram obtidos em um experimento à parte, de curta duração (15 dias), em campo, nos corpos-de-prova de menores dimensões, iniciado no mesmo dia que o experimento principal.

V.1.2.1 - Análise Quali-quantitativa do Biofilme

Durante a análise do biofilme, o método utilizado não registrou a presença de bactérias nas amostras obtidas entre 5 e 15 dias de estudo, quando o grupo dominante foi das diatomáceas. Foram identificados e contabilizados nesse período 22 táxons infra-genéricos de diatomáceas, 2 táxons de dinoflagelados, 1 táxon de cianofíceas e 2 grandes grupos (“Flagelados” e “Fungos”) registrados qualitativamente. A lista taxonômica está relacionada na Tabela 5.

Tabela 5- Sinopse taxonômica dos organismos encontrado no biofilme.

Reino Monera
Filo Cyanophycota Classe Cyanophyceae Ordem Nostocales Familia Oscillatoriaceae *Oscillatoria* spp.
Reino Plantae
Divisão Pyrrophycophyta Classe Dinophyceae Ordem Gonyaulacales Family Ceratiaceae *Ceratium* spp. Ordem Prorocentrales Familia Prorocentraceae *Prorocentrum* spp.
Divisão Bacillariophyta Classe Bacillariophyceae Ordem Bacillariales Família Bacillariaceae. *Bacillaria paxillifer* (O.F. Müll.) Hendy *Cylindrotheca* spp. *Nitzchia longuissima* *Nitzschia* spp.

Continuação …
Ordem Naviculales Família Naviculaceae. *Ephemera plannamembranaceae* (Hendey) Paddock *Manguinea rigida* (Perag.) Paddock *Navicula bicapitata* Lagerst. *Navicula* spp. Família Pleurosigmataceae *Pleurosigma* spp. Ordem Thalassiophysales Família Catenulaceae *Amphora* spp.
Classe Coscinodiscophyceae Ordem Coscinodiscales Famíla Coscinodiscaceae *Coscinodiscus* spp. Ordem Leptocylindrales Família Leptocylindraceae *Leptocylindrus* spp.
Classe Fragilariophyceae Ordem Climacospheniales Família Climacospheniaceae *Climacosphenia moniligera* C. G. Ehrenberg Ordem Fragilariales Família Fragilariaceae *Bleakeleya notata* F. E. Round *Asterionellopsis glacialis* (Castracane) Round e Round *et al*. *Fragilaria hyalina* (Kützing) Grunow *Synedropsis hyperborea* (Grunow) Hasle, Medlin e Syvertsen Ordem Licmophorales Família Licmophoraceae. *Licmophora* spp. Ordem Striatellales Família Striatellaceae *Grammatophora* spp. *Striatella unipunctata* (Lyngbye) Agardh Ordem Thalassionematales Round Família Thalassionemataceae Round *Thalassionema nitzschioides* (Grunow) Van Heurck

Em termos quantitativos, as espécies de diatomáceas *B. notata*, *S. unipunctata*, *N. longuissima* e as espécies do gênero *Navicula* apresentaram as densidades celulares mais altas em todo o período, nos três aços (*S. unipunctata* atingiu o maior pico com 365,33 x10^4 cél/cm² no 10° dia no aço Zeron 100) (Figura 34). A espécie *M. rigida* não

foi observada no aço AISI 316, mas foi contabilizada nos aços 904L e Zeron100 em todo o período, com pico de 62 x10^4 cél/cm² no aço 904L no 15° dia.

No entanto, para outras diatomáceas, a densidade celular variou entre os períodos de observação. Foi abundante apenas no 5° dia, o táxon *B. paxillifer* nos aços 316 e Zeron 100 (53,33 e 34,37 x10^4 cél/cm², respectivamente). No 5° dia também foi registrado o grupo "Fungos" em todos os aços e o grupo "Flagelados" somente no aço 904L. Por outro lado, foram mais abundantes no 10° e 15° dias, os táxons *Licmophora* spp., *Cylindrotheca* spp., *Pleurosigma* spp., *Penata* spp. (em todos os aços) e *T. nitzchioides*, *S. hyperborea*, *E. planamembranacea* e espécies do gênero *Grammatophora* (nos aços 904 L e Zeron 100) (Figura 34).

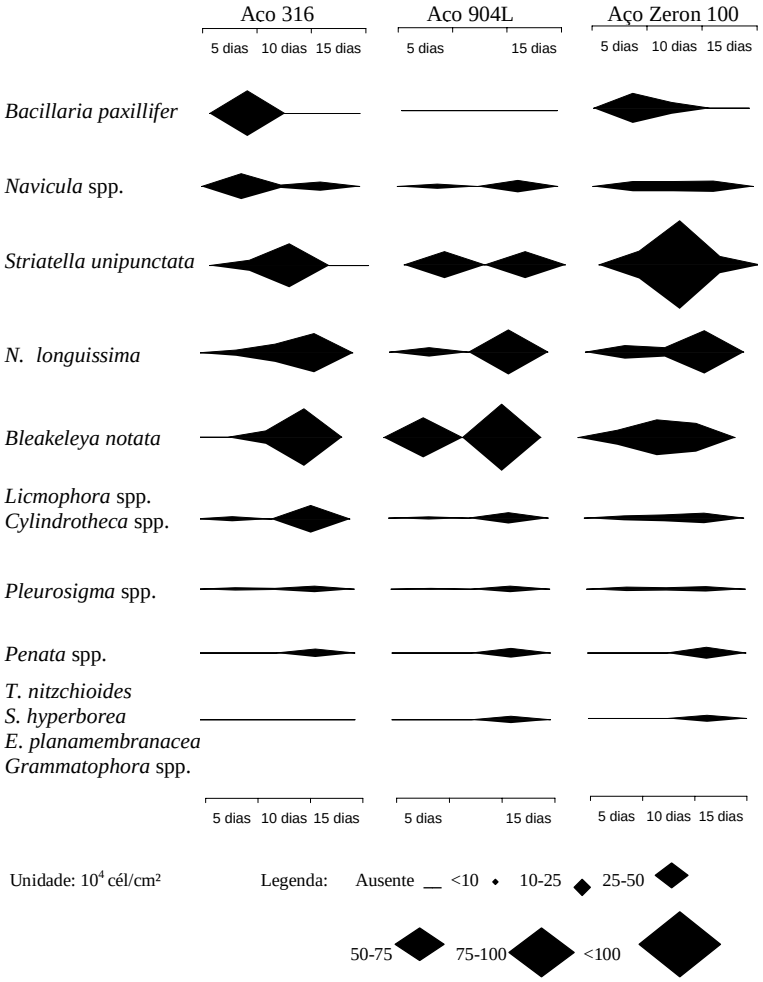


Figura 34 – Variação temporal da densidade das diatomáceas mais representativas durante os primeiros 15 dias de estudo nos três aços utilizados.

Alguns táxons foram observados em apenas um dos aços, com baixos valores de densidade celular (<4 x 10^4cél/cm²), como a cianofícea *Oscillatoria* spp., os dinoflagelados *Prorocentrum* spp. e *Ceratium* spp., e as diatomáceas *A.glacialis, N. bicapitata, Amphora* spp. e *C. moniligera*. Já os táxons *Leptocylindrus* spp. e *F. hyalina* ocorreram exclusivamente nos aços 316 e Z100, com 14 e 16 x 10^4cél/cm², respectivamente, ambas somente no 10° dia de experimento.

V.1.2.2 - Medição do Potencial a Circuito Aberto

Como pode ser observado na figura 35, nos corpos-de-prova do aço 316, o potencial a circuito aberto variou em média entre -278m$V_{Ag/AgCl}$ (no início do experimento) e -184 m$V_{Ag/AgCl}$ (no 15° dia), mostrando uma tendência crescente, com um aumento de aproximadamente 100mV do início para o fim. Por outro lado, para o aço 904L, os valores de potencial médio oscilaram entre –174m$V_{Ag/AgCl}$ no início do experimento, atingindo no 5° dia o menor valor (-189m$V_{Ag/AgCl}$), até atingir -48m$V_{Ag/AgCl}$ no 15° dia, com um aumento de potencial de cerca de 140 mV nesse período. Já para os corpos-de-prova do aço Zeron 100, os valores médios oscilaram entre -194,44m$V_{Ag/AgCl}$ no início, atingindo o menor valor também no 5° dia (-216 m$V_{Ag/AgCl}$), aumentando para -155 m$V_{Ag/AgCl}$ no 15° dia, com uma elevação da ordem de 60 mV.

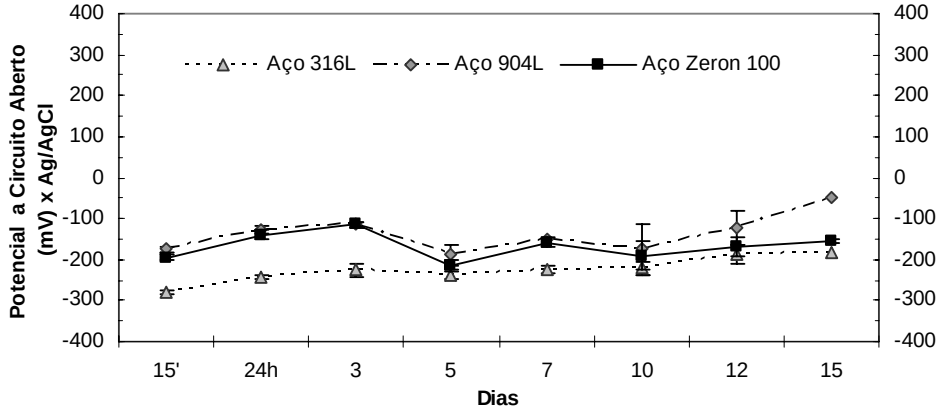


Figura 35 – Variação do potencial a circuito aberto durante a dominância do biofilme nos corpos-de-prova.

V.1.3 – A CORROSÃO SOB INFLUÊNCIA DA COMUNIDADE MACROINCRUSTANTE

V.1.3.1 – Sinopse dos Táxons Registrados

Durante as análises de cobertura, iniciadas no 22° dia de experimento, foram identificados 28 táxons no total. Os 14 táxons de macroalgas foram incluídos em 4 tipos morfo-funcionais (filamentosas, foliáceas, macrófitas corticadas e calcárias articuladas). Dentre os animais, os 14 táxons identificados foram distribuídos em seis grandes grupos (balanídeos, hidrozoários, briozoários incrustantes, serpulídeos e esponjas) e dois organismos foram registrados em nível de espécie. As espécies identificadas e o tipo morfo-funcional e/ou grupo a que estas pertencem estão relacionadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Sinopse taxonômica e os tipos morfo-funcionais e/ou grupo em que foram incluídas as espécies registradas.

	Tipo morfo-funcional/ Grupos
Reino Plantae	
Divisão Chlorophyta Classe Chlorophyceae Ordem Ulvales Família Ulvaceae *Enteromorpha* spp. *Ulva fasciata* Delile	Foliácea
Ordem Cladophorales Família Cladophoraceae *Cladophora* sp.	Filamentosa
Ordem Bryopsidae Família Codiaceae *Codium spongiosum* Harv.	Macrófita corticada
Divisão Phaeophyta Classe Phaeophyceae Ordem Ectocarpales Família Ectocarpaceae *Feldmania irregularis* (Kütz.) Hamel *Hincksia mitchelliae* (Harv.) P. C. Silva Outras filamentosas pardas	Filamentosa
Ordem Scytosiphonales Família Scytosiphonaceae *Colpomenia sinuosa* (Roth) Derbès e Solier	Macrófita corticada
Continua...	

Continuação...	
Divisão Rhodophyta Classe Florideophycidae Ordem Corallinales Família Corallinaceae *Jania adhaerens* J. V. Lamour. *Jania capillacea* Harv.	Calcárias Articuladas
Ordem Ceramiales Família Ceramiaceae *Centroceras clavulatum* (C. Agardh *in* Kunth) *Ceramium* spp. *Spyridia hypnoides* (Bory in Belanger) Papenf Outras filamentosas vermelhas.	Filamentosa
Reino Animalia	
Filo Porifera Classe Calcarea Subclasse Calcinea Ordem Clathrinida Família Clathrinidae *Clathrina ascandroides* (Borojevic, 1971)	Esponjas
Filo Cnidaria Classe Hydrozoa Ordem Hydroida Subordem Leptomedusae Família Campanulariidae *Obelia dichotoma* (Linnaeus, 1758) Outros hidróides	Hidrozoários
Filo Annelida Classe Polychaeta Subclasse Palpata Ordem Canalipalpata Subordem Sabellida Família Serpulidae	Serpulídeos
Filo Mollusca Classe Bivalvia Ordem Mytiloida Família Mytilidae *Perna perna* (Linnaeus, 1758)	
Filo Arthropoda Subfilo Crustacea Subclasse Cirripedia Ordem Thoracica Subordem Balanomorpha Família Chthamalidae *Chthamalus* spp. (Linnaeus, 1758)	
Continua	

Continuação ...	
Filo Arthropoda Subfilo Crustacea Subclasse Cirripedia Ordem Thoracica Subordem Balanomorpha Família Balanidae *Megabalanus coccopoma* (Linnaeus, 1758) *Balanus trigonus* (Darwin, 1854) *Balanus improvisus* (Darwin, 1854)	Balanídeos
Filo Ectoprocta Classe Gymnolaemata Ordem Cheilostomata Subordem Anasca Família Membraniporidae *Membranipora membranacea* (Linnaeus, 1767) Subordem Ascophora Família Schizoporellidae *Schizoporella errata* (Walters, 1852) Família Watersiporidae *Watersipora subtorquata* (d'Orbigny, 1852)	Briozoários incrustantes
Filo Chordata Subfilo Tunicata Classe Ascidiacea Ordem Stolidobranchia Familia Styelidae *Botrylloides nigrum* (Herdman, 1886)	Ascídias Coloniais
Família Pyuridae *Microcosmus exasperatus* (Heller, 1878)	Ascídias Solitárias

V.1.3.2 - Análise da Comunidade Incrustante e a Variação do Potencial

- *Tratamento "Controle"*

- Observações da Superfície dos Corpos-de-prova

A colocação das telas de 800 e 500 μm sobre os corpos-de-prova do tratamento "Controle" mostrou-se eficiente e praticamente não foram observadas incrustações de organismos na superfície, à exceção de alguns serpulídeos e recrutas de bivalves (Figura 36).

(a) (b) (c)

Figura 36 – Aspecto da superfície dos corpos-de-prova do tratamento “Controle” dos aços (a) AISI 316, (b) 904L, (c) Zeron 100 ao final do experimento.

▪ Medidas do Potencial a Circuito Aberto

• Aço AISI 316

Entre as oito réplicas, os valores de potencial a circuito aberto variaram de modo similar até o 65° dia. Foi observado um aumento dos valores de potencial de todos os corpos-de-prova do 1° para o 5° dia, mostrando um acentuado enobrecimento dos valores. Antes disso, os valores permaneceram no intervalo entre -345 e -244 $mV_{Ag/AgCl}$, e no 5º dia, aumentaram para o intervalo entre -135 e -101 $mV_{Ag/AgCl}$. Após o enobrecimento, os valores se mantiveram entre -116 e -41 $mV_{Ag/AgCl}$, até o 22° dia. A partir daí, observou-se um novo aumento, desta vez para valores positivos, quando os valores máximos foram registrados em torno dos 80 $mV_{Ag/AgCl}$ e se mantiveram assim até o 80° dia. Deste dia até o final do experimento, os valores apresentaram uma variação entre as réplicas, oscilando entre valores negativos (mínimo de -300 $mV_{Ag/AgCl}$) e positivos (máximo de 125 $mV_{Ag/AgCl}$) (Figura 37).

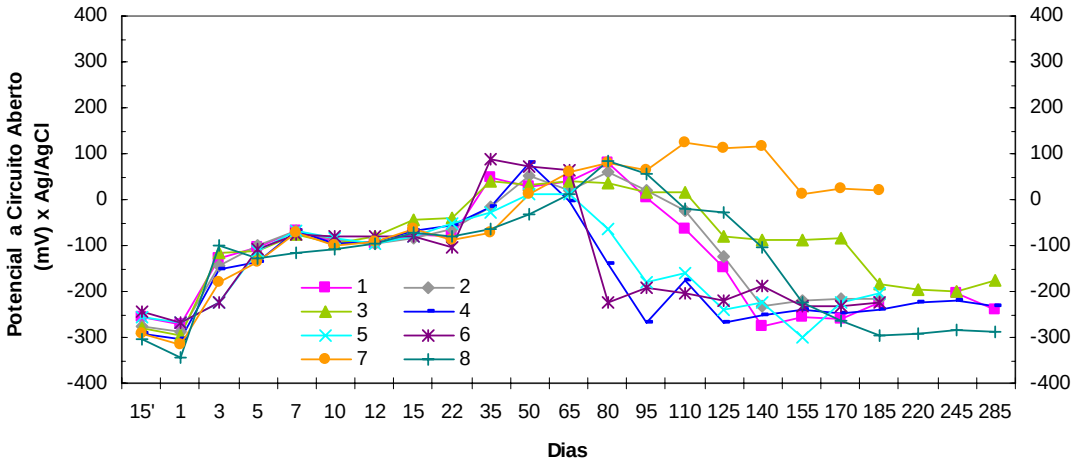


Figura 37 – Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre as oito réplicas do aço 316 (numeradas de 1 a 8) do tratamento “Controle”.

- Aço 904L

Os valores de potencial entre as réplicas variaram de modo similar do início ao fim do experimento. Foi observado um aumento dos valores de todos os corpos-de-prova do 3° para o 5° dia, mostrando um acentuado enobrecimento dos valores. Antes do aumento, os valores permaneceram no intervalo entre -148 e -36 $mV_{Ag/AgCl}$ e no 3º dia aumentaram para o intervalo entre 51 e 227 $mV_{Ag/AgCl}$. Após o enobrecimento, a maior parte dos valores variou entre 200 e 300 $mV_{Ag/AgCl}$, (mínimo de 158 $mV_{Ag/AgCl}$ e máximo de 331 $mV_{Ag/AgCl}$) (Figura 38).

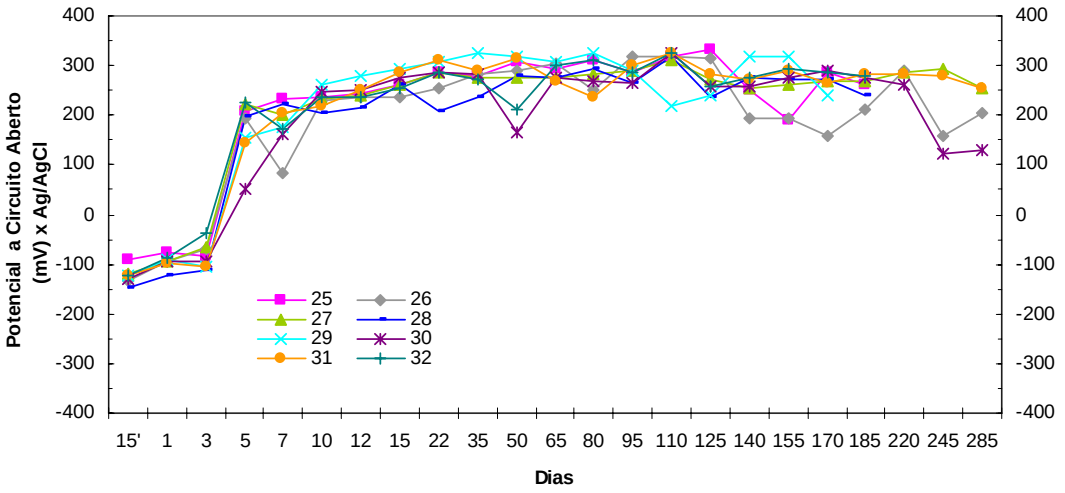


Figura 38 - Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre as oito réplicas do aço 904L (numeradas de 25 a 32) do “Controle”.

- Aço Zeron 100

Os valores de potencial entre as réplicas variaram de modo similar do início ao fim do experimento, à exeção das réplicas 51 e 54. Foi observado um enobrecimento dos valores de todos os corpos-de-prova do 3° para o 5° dia, mostrando um acentuado enobrecimento dos valores. Antes do aumento, os valores variaram entre -187 e -115 $mV_{Ag/AgCl}$ e no 3º dia, e subiram para o intervalo entre 68 e 212 $mV_{Ag/AgCl}$ no 5° dia. Após o enobrecimento, principalmente a partir do 15° dia até o final do experimento, os valores se mantiveram em sua maioria entre 200 e 300 $mV_{Ag/AgCl}$, (mínimo de 118 $mV_{Ag/AgCl}$ e máximo de 325 $mV_{Ag/AgCl}$) (Figura 39).

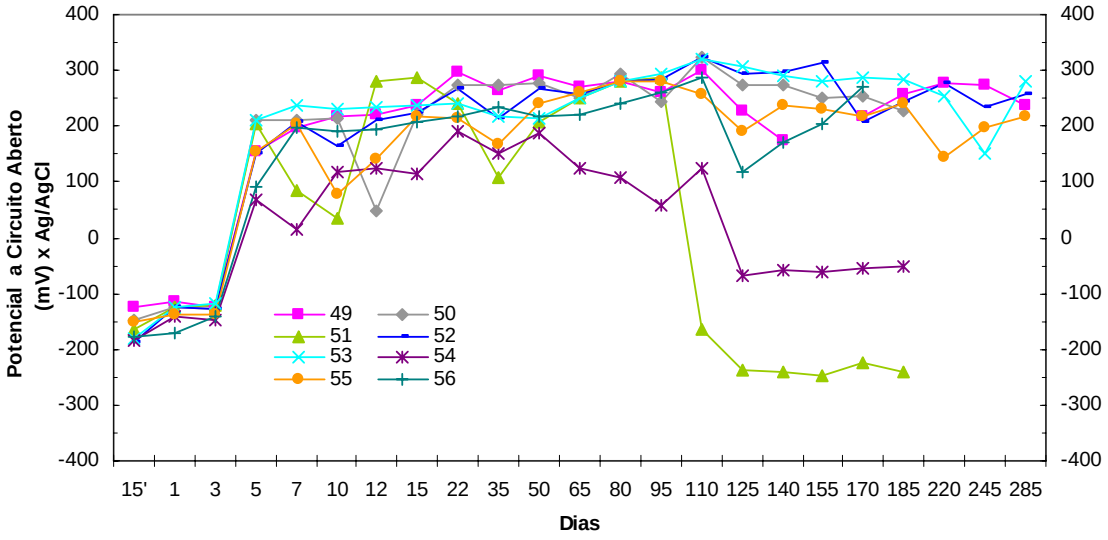


Figura 39 - Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre as oito réplicas do aço Zeron 100 (numeradas de 49 a 56) do “Controle”.

- Tratamento “Comunidade”

- Sucessão da Comunidade Incrustante

Os organismos incrustantes foram registrados em termos de cobertura distribuídos nos grupos ou táxons descritos anteriormente. Também foi registrado o percentual de cobertura do espaço vazio (pontos sem organismos). As análises de

variância não indicaram diferenças significativas na cobertura dos incrustantes entre os três aços estudados.

Os grupos mais representativos na comunidade incrustante em termos de cobertura durante o período de estudo foram: balanídeos (54,07% (316); 52,49% (904L); 51,24% (Zeron 100)); macroalgas (20,82% (316); 21,89% (904L); 19,83% (Zeron 100)), hidrozoários (11,70% (316); 11,80% (904L); 12,64% (Zeron 100)); briozoários incrustantes (2,12% (316); 3,55% (904L); 8,17% (Zeron 100)) e mexilhões *P. perna* (2,54% (316); 3,71% (904L); 2,60% (Zeron 100)). Os grupos serpulídeos e esponjas apresentaram percentuais médios de cobertura inferiores a 2,0%. As ascídias (coloniais e solitárias) foram registradas, mas não foram consideradas nas análises por apresentar cobertura média inferior a 0,5% nos aços 316 e Zeron 100. No aço 904L apresentaram 1,08% de cobertura durante o estudo.

Como pode ser observado nas figuras 40, 41 e 42, o percentual de cobertura dos balanídeos foi alto durante todo o estudo nos três aços, com um aumento significativo a partir do 80º dia ($p<0,0001$), atingindo máximo de 84,17% no aço 316 no 110º dia. Este grupo foi o dominante neste estudo. As cracas do gênero *Chthamalus* foram registradas no início do estudo com valores entre 0,89 % a 14,96%.

O percentual de cobertura dos hidrozoários foi registrado desde o início do experimento até o 65° dia, em função da colonização de *Obelia dichotoma* nos espaços vazios. O percentual chegou a um máximo de 67,50% na 35º dia. A partir do 80° dia, este organismo não foi mais registrado até o 185° dia, voltando a ser registrado no 220º dia, atingindo de 8,33 % no 245° dia, no aço Zeron 100 (Figuras 40, 41 e 42).

Os briozoários incrustantes (*M. membranacea* e *S. errata*) foram registrados desde o início das análises de cobertura, com mínimo de 0,83%, atingindo um máximo de 17,50 % com 220 dias, principalmente em função da presença de S. *errata*. No

entanto, os valores de cobertura de briozoários nos três aços não apresentaram diferenças significativas em todo o período (Figuras 40, 41 e 42).

Os mexilhões (*P. perna*) foram registrados a partir do 140° dia com percentual crescente de cobertura até o final do experimento em todos os aços, variando entre 0,83% e 17, 33%, sem diferenças significativas durante o estudo (Figuras 40, 41 e 42).

Quanto às macroalgas, as do tipo morfo-funcional filamentoso foram as dominantes dentro do grupo, presentes a partir do 35° dia, apresentando o maior percentual de cobertura no 65° dia (20,0% (316); 30,0% (904L); 19,25% (Zeron 100)). As foliáceas estiveram presentes entre os dias 35º e 125º, apresentando valores de cobertura entre 0,83% e 18,33%. As macrófitas corticadas foram registradas a partir do 80° dia, em função da colonização de *C. spongiosum* e C. *sinuosa*, com o percentual de cobertura variando entre 0,83% e 14,17 %. As calcárias articuladas apresentaram um percentual crescente de cobertura do 140º dia para o final, entre 0,83% e 12,64%. Nenhum dos tipos morfo-funcionais de macroalgas apresentou diferenças significativas no período de estudo (Figuras 40, 41 e 42).

Outros incrustantes como os poliquetos serpulídeos foram registrados a partir do 80° dia com valores de cobertura entre 0,83% e 4,37%, sem diferenças significativas. As esponjas foram registradas a partir do 155º dia, atingindo o máximo de cobertura ao fim do experimento (6,04% (316); 10,30% (904L); 3,50% (Zeron 100)). No aço 904L, as ascídias solitárias foram registradas a partir do 140° dia, com percentuais entre 0,83% e 7,76%, e as ascídias coloniais foram registradas nos dia 245° e 285° dias, com 1,67% e 6,79%, respectivamente. O espaço vazio foi mais alto no 22° dia, com uma diminuição acentuada para o final do experimento (Figuras 40, 41 e 42).

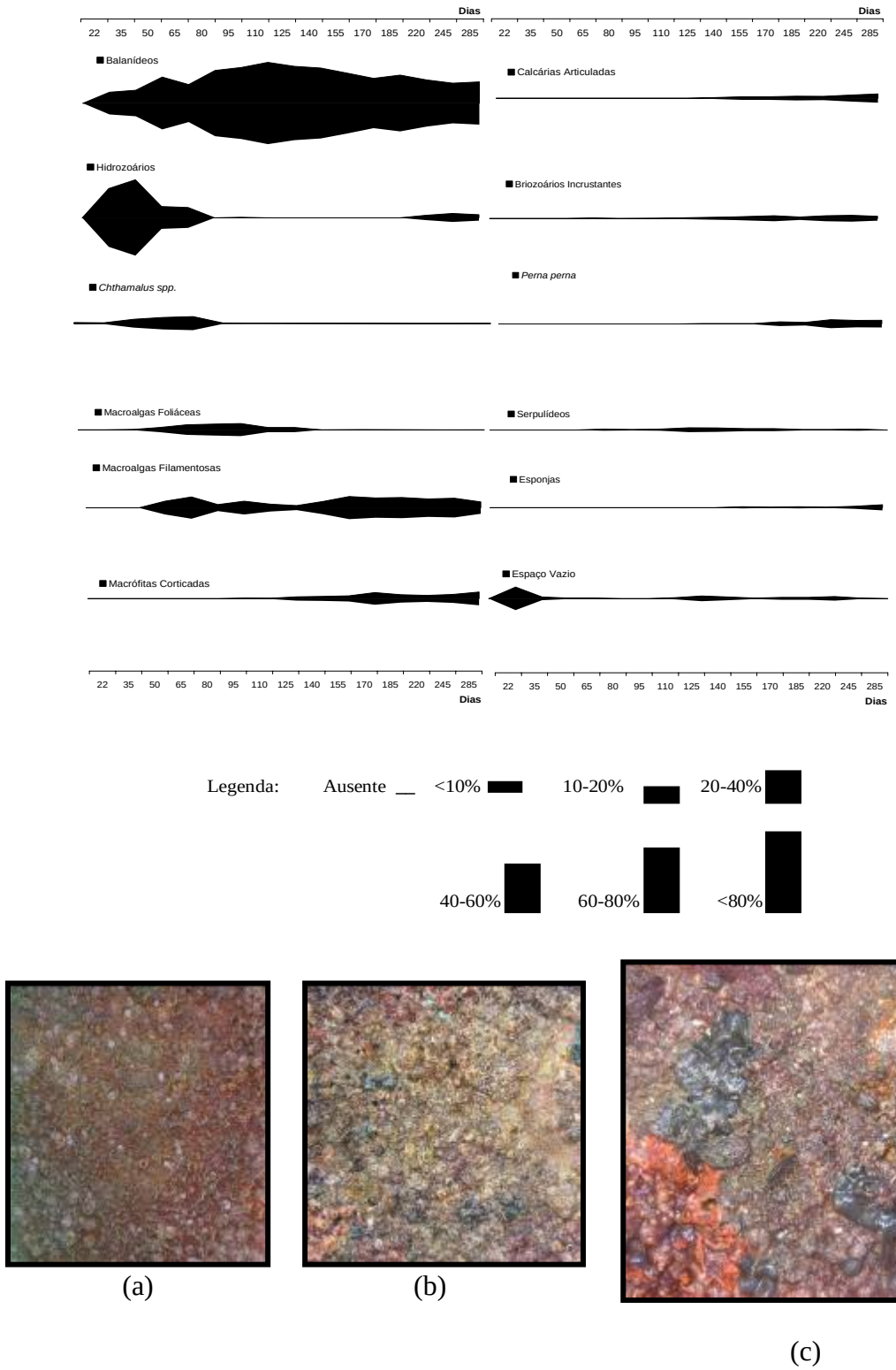
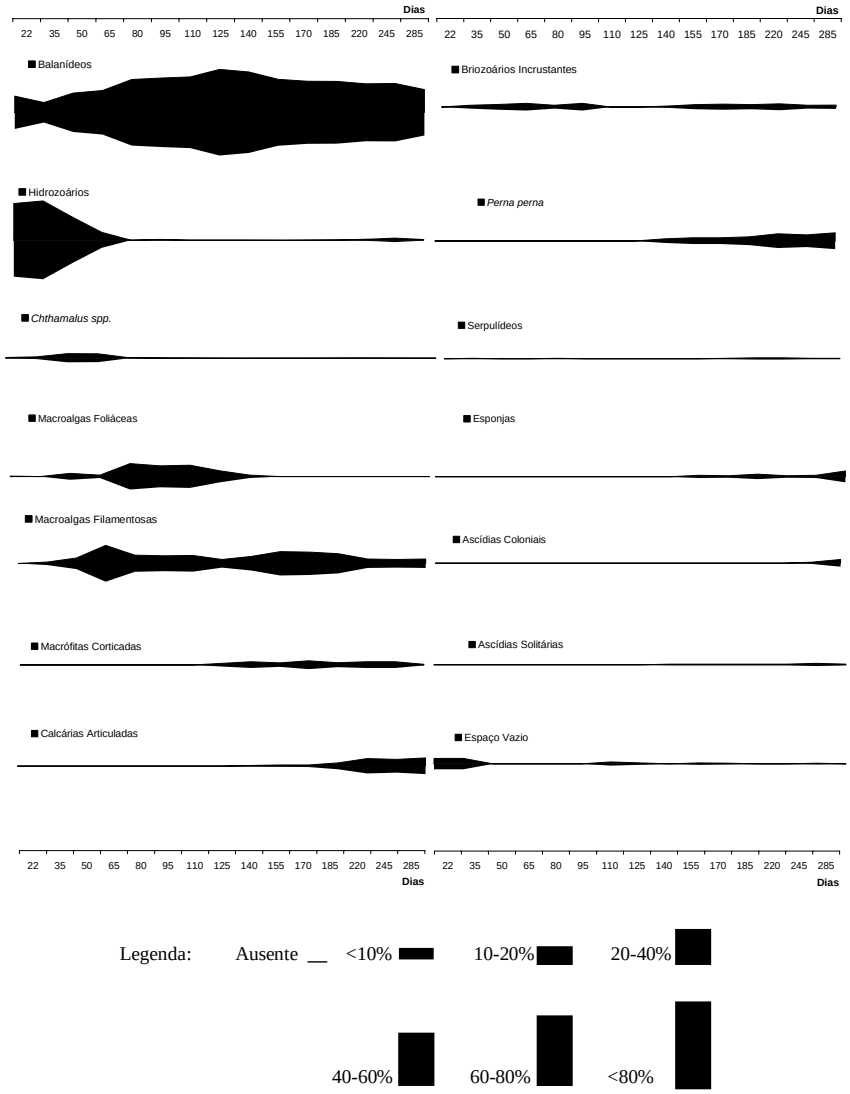
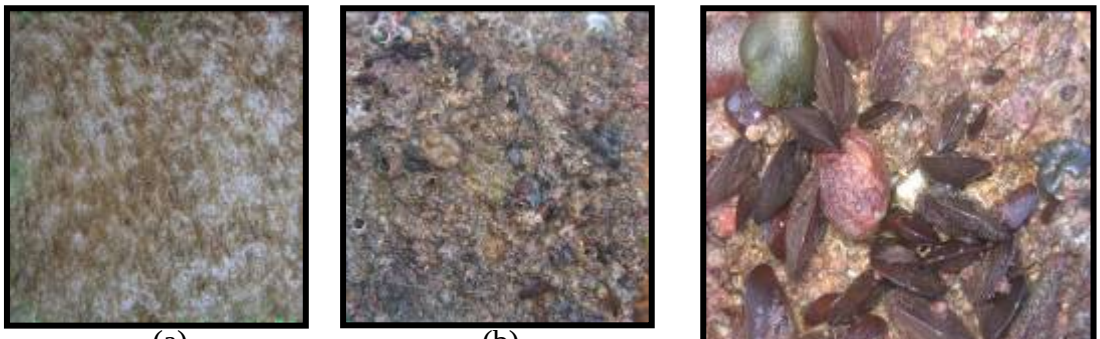


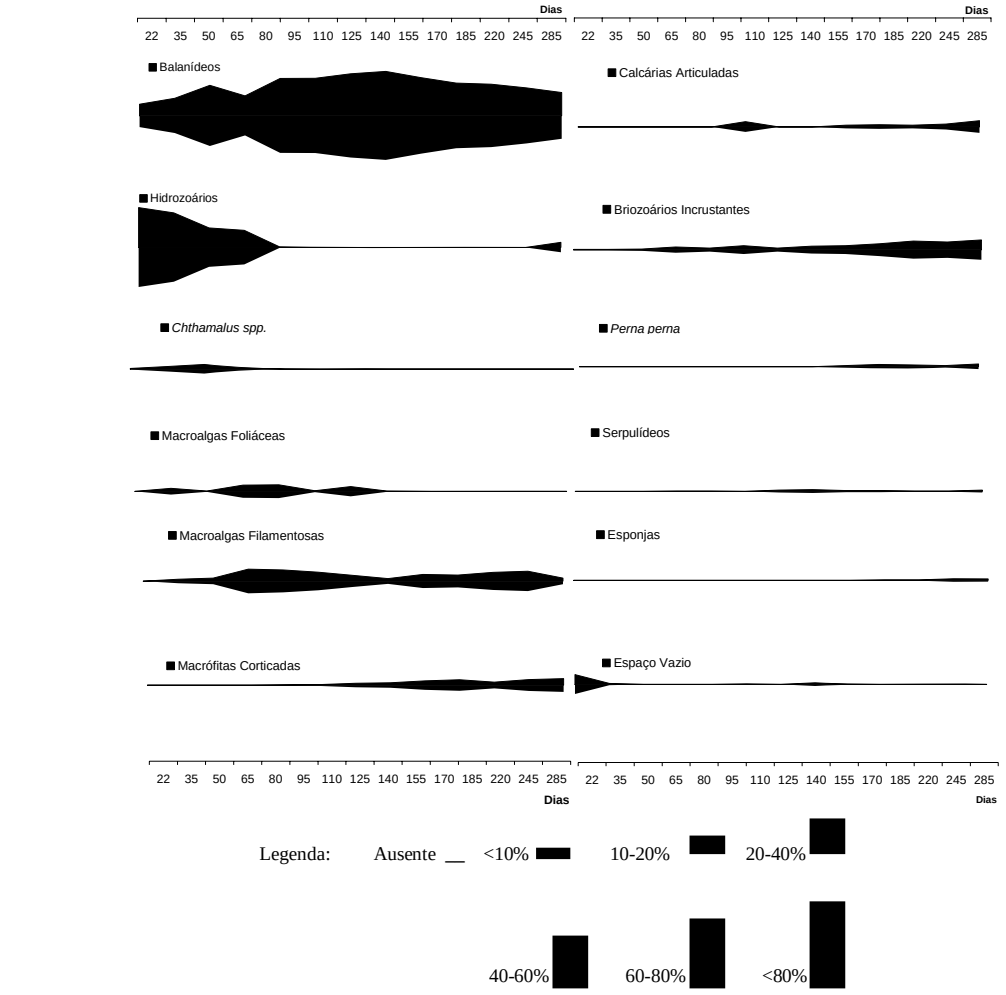
Figura 40 – Variação do percentual médio de cobertura dos grupos, espécies de incrustantes e espaço vazio ao longo do estudo no aço AISI 316. Fotografias mostrando o desenvolvimento da comunidade e o aspecto de um dos corpos-de-prova deste aço com (a) 35 dias, (b) 140 dias e (c) ao final do experimento com 285 dias.

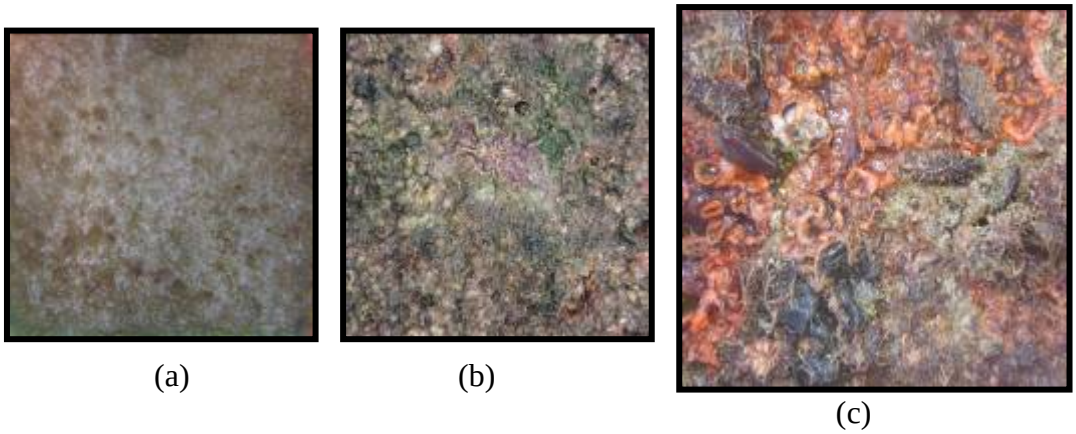




(a) (b) (c)

Figura 41 – Variação do percentual de cobertura dos grupos, espécies de incrustantes e espaço vazio ao longo do estudo no aço 904L. Fotografias mostrando o desenvolvimento da comunidade e o aspecto de um dos corpos-de-prova deste aço com (a) 22 dias, (b) 155 dias e (c) ao final do experimento com 285 dias.





(a) (b) (c)

Figura 42 – Variação do percentual de cobertura dos grupos, espécies de incrustantes e espaço vazio ao longo do estudo no aço Zeron 100. Fotografias mostrando o desenvolvimento da comunidade e o aspecto de um dos corpos-de-prova deste aço com (a) 22 dias, (b) 155 dias e (c) ao final do experimento, com 285 dias.

- Medidas do Potencial a Circuito Aberto

  - Aço AISI 316

Os valores de potencial entre as réplicas variaram de modo similar até o 80° dia. Foi observado o enobrecimento dos valores do 1° para o 3° dia. Antes disso, os valores variaram no intervalo entre -380 e -255 $mV_{Ag/AgCl}$, e aumentaram para o intervalo entre -262 e -105 $mV_{Ag/AgCl}$ no 5° dia. Após o enobrecimento, os valores se mantiveram entre -116 e -41 $mV_{Ag/AgCl}$, até o 170º dia, à exceção das réplicas 12 e 16. A partir daí, os valores apresentaram uma variação entre as réplicas até o final do experimento, oscilando entre o mínimo de -274 $mV_{Ag/AgCl}$ e máximo de -6 $mV_{Ag/AgCl}$ (Figura 43).

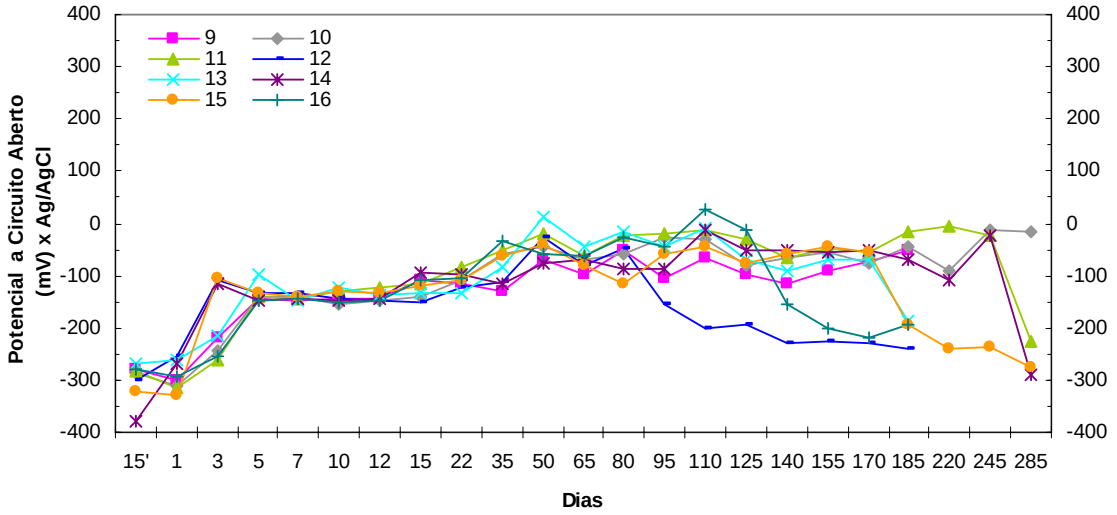


Figura 43 - Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre as oito réplicas do aço 316 (numeradas de 9 a 16) de “Comunidade”.

  - Aço 904L

Os valores de potencial entre as réplicas variaram de modo similar até o 65º dia. Foi observado o enobrecimento dos valores de todos os corpos-de-prova do 15° para o 22° dia. Antes disso, os valores variaram no intervalo entre -181 e -29 $mV_{Ag/AgCl}$ e no 22º dia subiram para o intervalo entre 25 e 189 $mV_{Ag/AgCl}$. Após o enobrecimento até o 110º dia, à exceção da réplica 34, os valores se mantiveram positivos (mínimo de 27

$mV_{Ag/AgCl}$ e máximo de 271 $mV_{Ag/AgCl}$). A partir desse dia até o final do experimento os valores oscilaram entre valores positivos e negativos, indicando um tendência de queda nos valores, à exeção das réplicas 37 e 40, que se mantiveram com valores mais nobres até o final da primeira etapa (Figura 44).

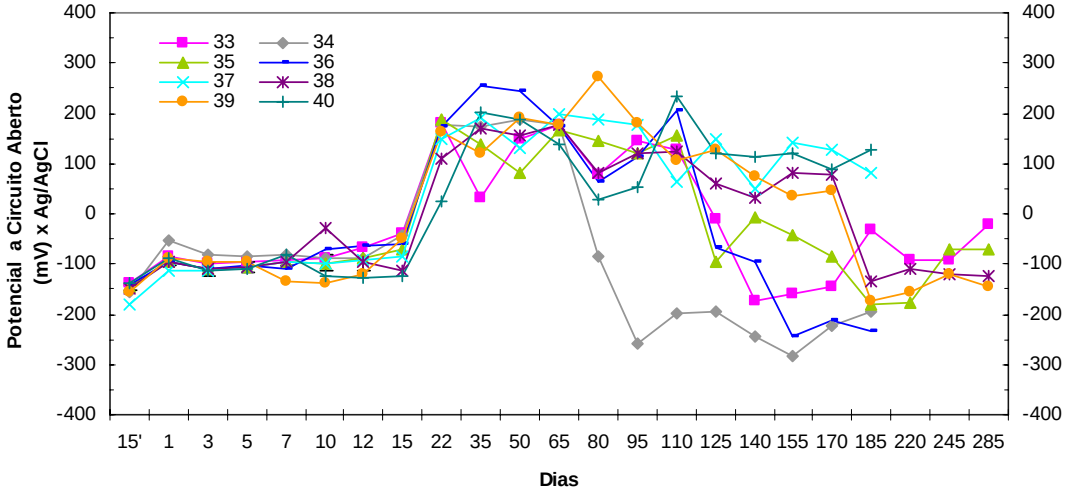


Figura 44 - Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre as oito réplicas do aço 904L (numeradas de 33 a 40) de “Comunidade”.

- Aço Zeron 100

Os valores de potencial entre as réplicas variaram de modo similar do início do experimento até o enobrecimento dos valores, observado do 15° para o 22° dia. Antes disso, os valores variaram entre -176 e -31 $mV_{Ag/AgCl}$ e no 22º dia, subiram para o intervalo entre -71 e 171 $mV_{Ag/AgCl}$. Após o enobrecimento, os valores apresentaram uma grande variação entre valores positivos e negativos (máximo de 194 $mV_{Ag/AgCl}$ e mínimo de -284 $mV_{Ag/AgCl}$), com uma tendência de queda, à exceção das réplicas 62 e 64, que apresentaram valores nobres até o final do experimento (Figura 45).

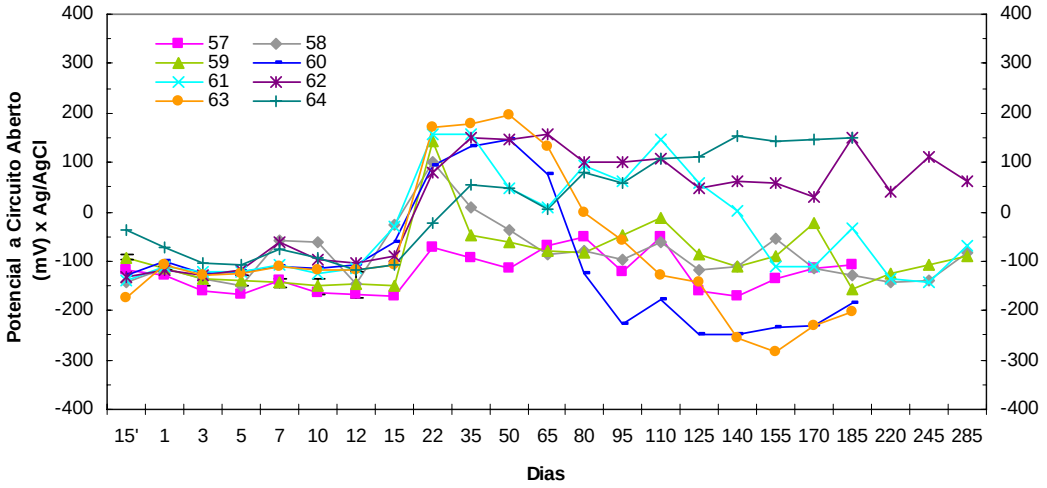


Figura 45 - Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre as oito réplicas do aço Zeron 100 (numeradas de 57 a 64) de “Comunidade”.

- Tratamento “Balanídeos”

Como pode ser observado na figura 46, a manipulação dos painéis para a exclusão de outros incrustantes atingiu seu objetivo principal.

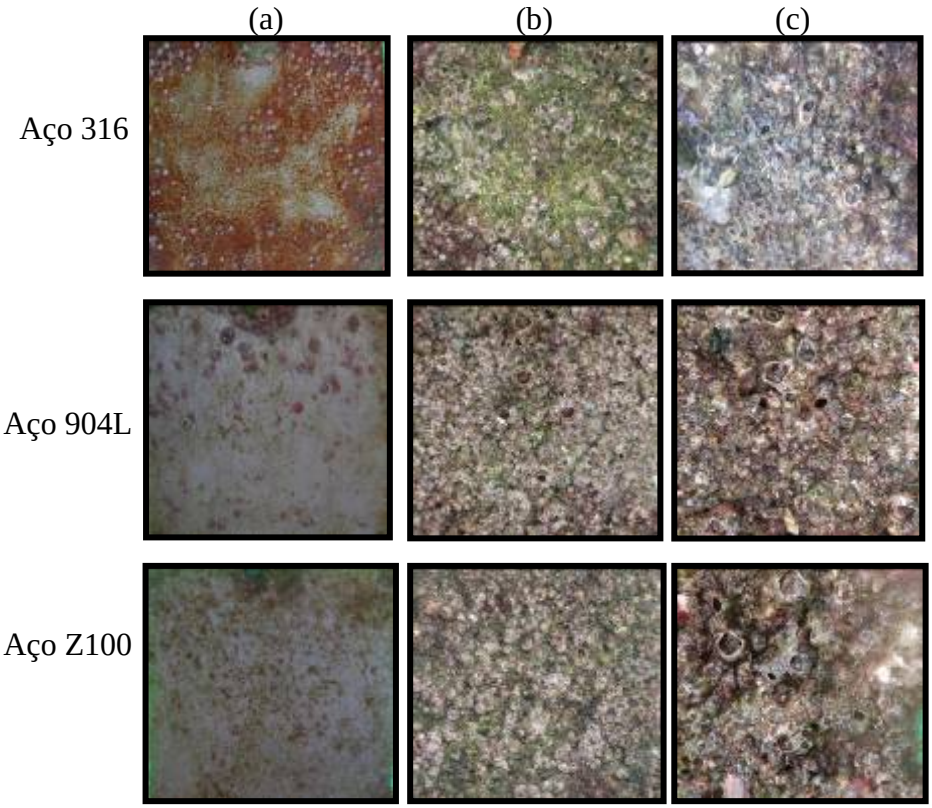


Figura 46– Fotografias mostrando o crescimento dos balanídeos e o aspecto de corpos-de-prova de cada aço com (a) 35 dias, (b) 110 dias e (c) ao final do experimento.

- Análise de Cobertura dos Balanídeos

A comunidade foi dominada por balanídeos do início ao fim do experimento. As análises de variância não indicaram diferenças significativas na cobertura de balanídeos entre os aços. Os corpos-de-prova manipulados apresentaram percentual médio de cobertura em todo o período de 77,48% no aço 316, 79,98% no aço 904L e 81,04% no aço Zeron 100.

Os balanídeos identificados durante o estudo foram *B. trigonus*, *M. coccopoma* e *B. improvisus*. O balanídeo *B. trigonus* foi o dominante, apresentando percentual de cobertura durante o estudo de 61,98% no aço 316, 66,98% no aço 904L e 65,51% no aço Zeron 100 em média. Este balanídeo foi registrado desde o início do experimento, com aumento significativo na cobertura no 80° dia nos três aços estudados ($p<0,01$; $3,95< F<17,265$), atingindo máximo de 92,50% no aço 904L no170° dia (Figura 47).

Quanto aos demais balanídeos, *M. coccopoma* foi registrado durante todo o estudo, apresentando percentual de cobertura que variou entre 1, 67% e 15,84%. Os maiores percentuais de cobertura desses balanídeos foram observados ao final do estudo, embora sem diferenças significativas no período. Por outro lado, *B. improvisus* não foi registrado em todas as quinzenas no aço 904L e apresentou percentuais mais baixos nesse aço, comparando com os outros dois aços. O percentual de cobertura variou entre 0,83% e 13,33%, também sem diferenças significativas (Figura 47).

Principalmente no início das observações, pela dificuldade de definir as espécies em função do pequeno tamanho foi necessária a inclusão da categoria “Balanídeos não identificados”, que obteve máximo de 24,02% de cobertura, com 35 dias no aço 904L. As cracas do gênero *Chthamalus* foram observadas e contabilizadas neste tratamento, embora não pertençam à família dos balanídeos. O percentual de cobertura foi baixo e registrado até o 110° dia, variando entre 0,83 e 1,67% (Figura 47).

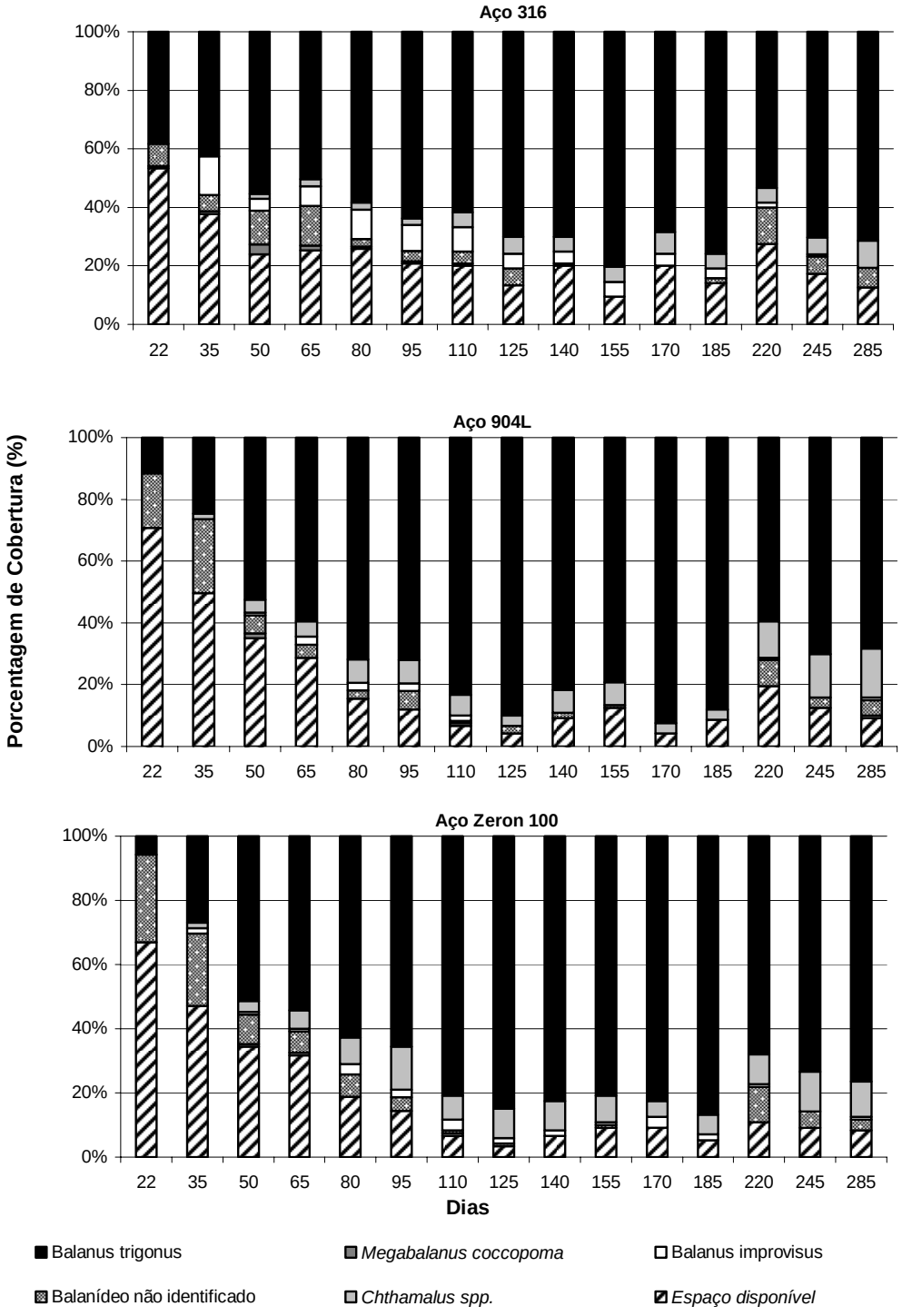


Figura 47 - Variação da cobertura de balanídeos e *Chthamalu*s spp. durante o período de estudo correspondente ao tratamento “Balanídeos” nos três aços.

- Medidas do Potencial a Circuito Aberto

  - Aço 316

Os valores de potencial entre as réplicas variaram de modo similar até o 80° dia. Foi observado o enobrecimento dos valores do 1° para o 3ºdia. Antes disso, os valores variaram no intervalo entre -315 e -244 $mV_{Ag/AgCl}$, e subiram para o intervalo entre -265 e -126 $mV_{Ag/AgCl}$ no 3° dia. Após o enobrecimento, os valores se mantiveram entre -159 e -110 $mV_{Ag/AgCl}$, até o 15º dia. Do 22º dia até o final do experimento os valores apresentaram uma pequena variação entre as réplicas, quando foram registrados valores entre -176 e -13 $mV_{Ag/AgCl}$, à exceção das réplicas n° 18, 20, 21e 24 (retiradas na primeira etapa). Estas réplicas apresentaram uma tendência de queda a partir do 155º dia, atingindo o mínimo de -295 $mV_{Ag/AgCl}$ no 185° dia (Figura 48).

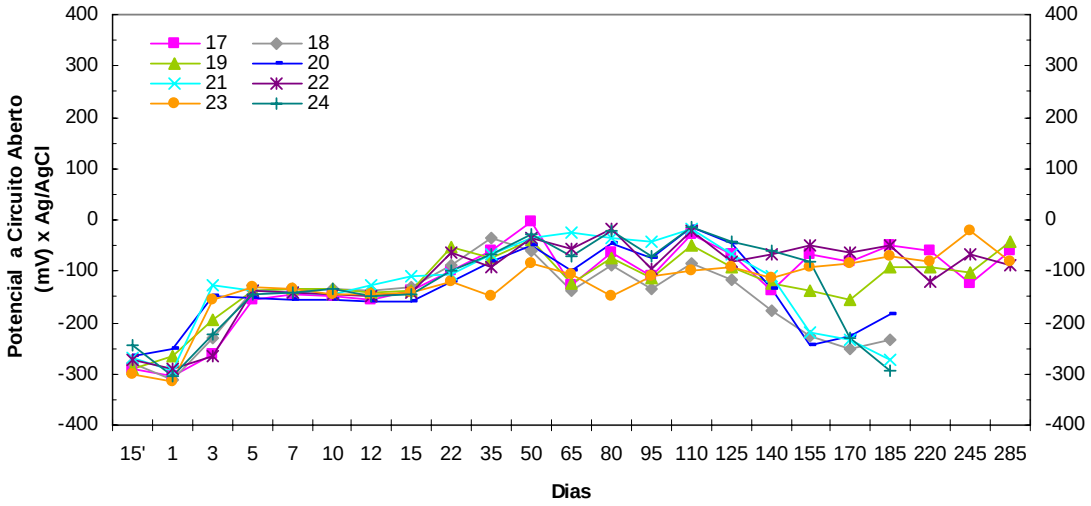


Figura 48 - Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre as réplicas do aço 316 (numeradas de 17 a 24) do tratamento “Balanídeos”.

  - Aço 904L

Os valores de potencial entre as réplicas variaram entre -201 e -7 $mV_{Ag/AgCl}$ do início do experimento até o enobrecimento dos valores, observado do 15° para o 22° dia, quando aumentaram para o intervalo entre 35 e 219 $mV_{Ag/AgCl}$. Após o

enobrecimento, os valores apresentaram uma grande variação entre valores positivos e negativos (mínimo de -233mV$_{Ag/AgC}$ e máximo de 218 mV$_{Ag/AgCl}$), com uma tendência de queda ao final do experimento (Figura 49).

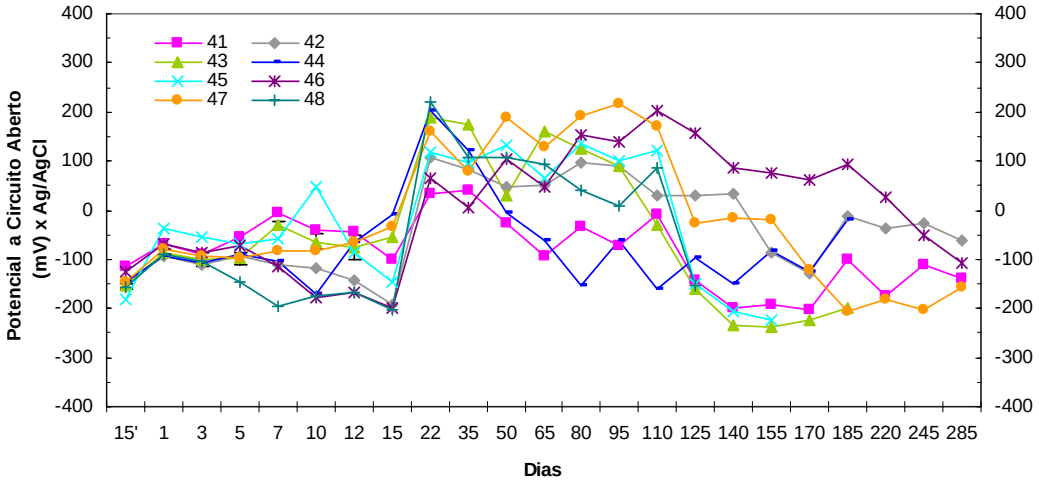


Figura 49 - Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre os 8 corpos-de-prova do aço 904L do tratamento “Balanídeos”.

- Aço Zeron 100

Os valores de potencial entre as réplicas variaram de modo similar do início do experimento até o enobrecimento, observado do 15° para o 22° dia. Antes do enobrecimento, os valores variaram entre -168 e -72 mV$_{Ag/AgCl}$ e no 22º dia, aumentaram para o intervalo entre -55 e 181 mV$_{Ag/AgCl}$. Após o enobrecimento, os valores apresentaram uma grande variação entre valores positivos e negativos até o final do experimento (mínimo de -253 mV$_{Ag/AgCl}$ e máximo de 195 mV$_{Ag/AgCl}$). A réplica 69 teve o fio do contato elétrico partido durante o experimento e foi desconsiderada (Figura 50).

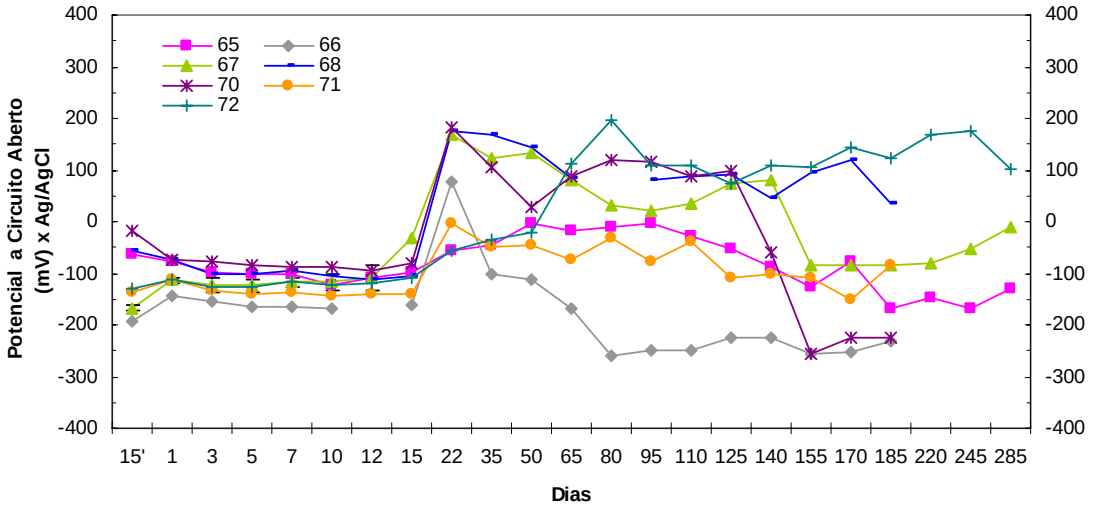


Figura 50 - Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre os 8 corpos-de-prova do aço Zeron 100 do tratamento "Balanídeos".

- Comparação do Potencial entre os Tratamentos e entre a Cobertura dos Incrustantes

A comparação entre os valores médios dos potenciais de cada tratamento em função do tempo e do enobrecimento dos valores mostrou o comportamento diferenciado entre os aços utilizados.

- Aço 316

Não foram observadas diferenças significativas (F=0,4976; p= 0,6149) entre os valores de potenciais entre os tratamentos durante o período de estudo (Figura 51).

Por outro lado, o enobrecimento dos valores observado nos tratamentos foi significativo. No Tratamento "Controle" (T1), o aumento em média foi de 177 mV do 1° para o 5° dia (F=11,533; p<0,001), no Tratamento "Comunidade" (T2) foi de 100 mV do 1° para o 3° dia (F=12,826; p<0,001) e no Tratamento "Balanídeos" (T3) de 92 mV do 1º para o 3º dia (F=18,019; p<0,001) (Figura 51).

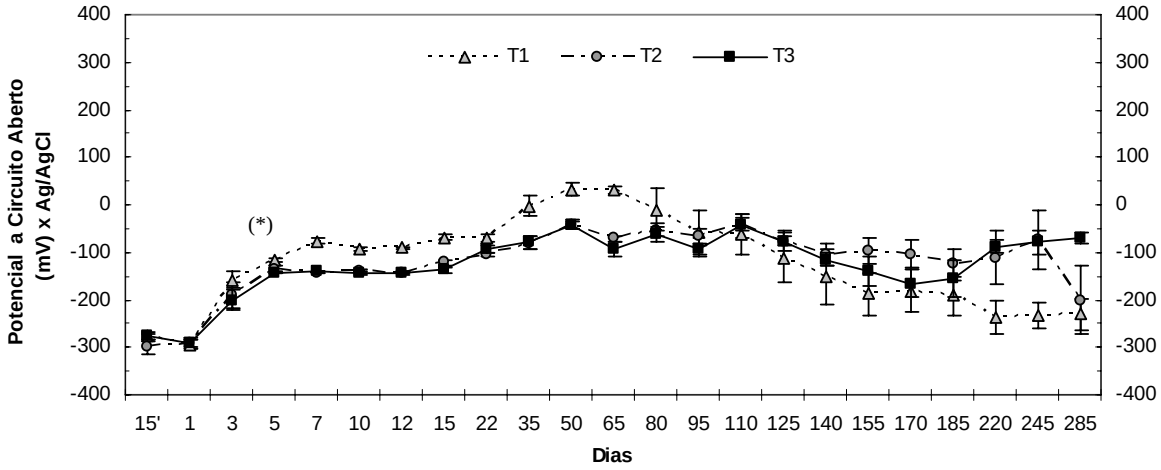


Figura 51 – Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre os tratamentos do aço 316. (*) Aumento significativo dos valores no 5º dia.

- Aço 904L

Foram observadas diferenças significativas (F= 89,63; p< 0,00001) entre os tratamentos durante o período de estudo. O Tratamento "Controle" (T1) apresentou diferença para os valores dos Tratamentos "Comunidade" (T2) (p<0,001) e "Balanídeos" (T3) (p<0,001). Não foram observadas diferenças significativas entre os potenciais do T2 e T3 (p>0,05) (Figura 52).

O enobrecimento do potencial observado nos tratamentos foi significativo. No Tratamento "Controle" (T1), o aumento em média foi de 257 mV do 3° para o 5° dia (F=102,6; p<0,001), no Tratamento "Comunidade" (T2) foi de 218 mV do 15° para o 22° dia (F= 9,609; p<0,001) e no Tratamento "Balanídeos" (T3) de 254 mV do 15º para o 22º dia (F= 6,768; p<0,001) (Figura 52).

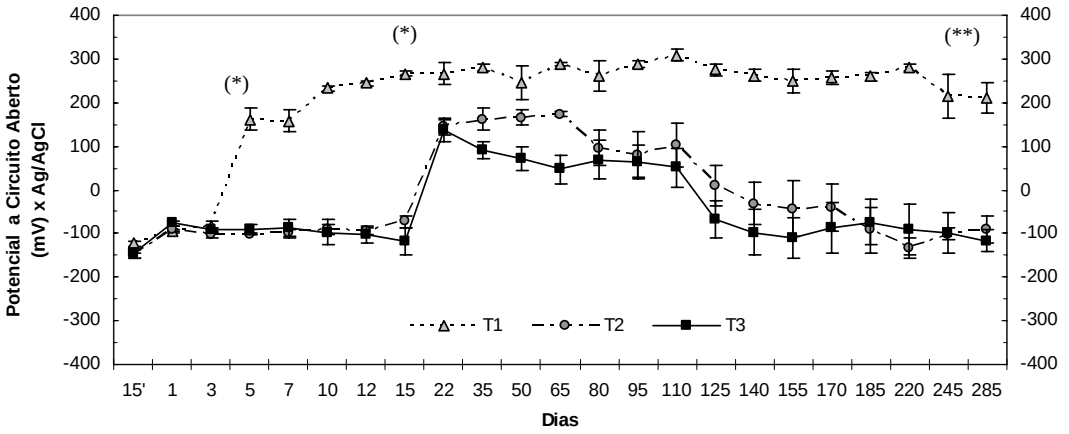


Figura 52 – Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre os tratamentos do aço 904L. (*) Aumento significativo dos valores no 5º e no 22° dia. (**) Valores médios do T1 com diferença significativa para os demais tratamentos.

- Correlação entre a Variação do Potencial e a Cobertura dos Incrustantes

Devido às diferenças encontradas na variação do potencial do tratamento "Controle" em relação aos tratamentos "Comunidade" (T2) e "Balanídeos" (T3) no aço 904L, foram feitas análises de Regressão Múltipla para relacionar as variações de potencial nos tratamentos 2 e 3 e a variação na cobertura dos organismos.

Como pode ser observado na figura 53, os valores mais altos de correlação (R^2) foram observados nos grupos Hidrozoários (R^2=0,2177), Balanídeos (R^2=0,1006), *P. perna* (R^2=0,5678) e Calcárias articuladas (R^2=0,6823).

A figura 54 mostra no mesmo gráfico, a variação do potencial e o percentual de cobertura dos organismos que obtiveram os maiores R^2. É possível observar que os valores de potencial estavam mais nobres durante o domínio dos hidrozoários. Por outro lado, no 125° dia, quando o potencial começa a diminuir, foi registrado o pico de cobertura de balanídeos e o aumento na cobertura de *P. perna* e calcárias articuladas.

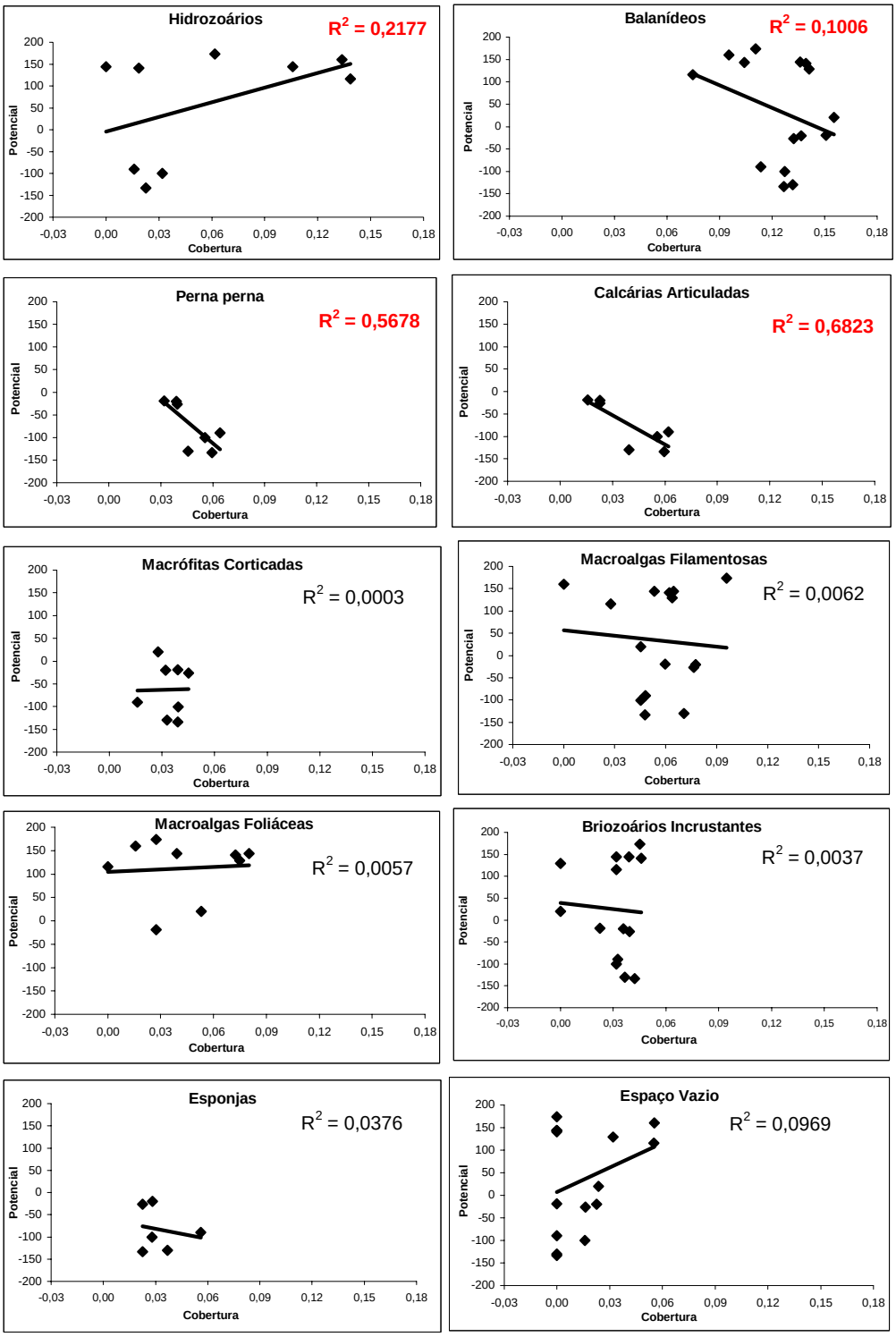


Figura 53 - Gráficos de regressão entre os valores médios de potencial do aço 904L e os valores transformados de cobertura, com o respectivo valor de correlação R^2, com destaque para os maiores valores encontrados.

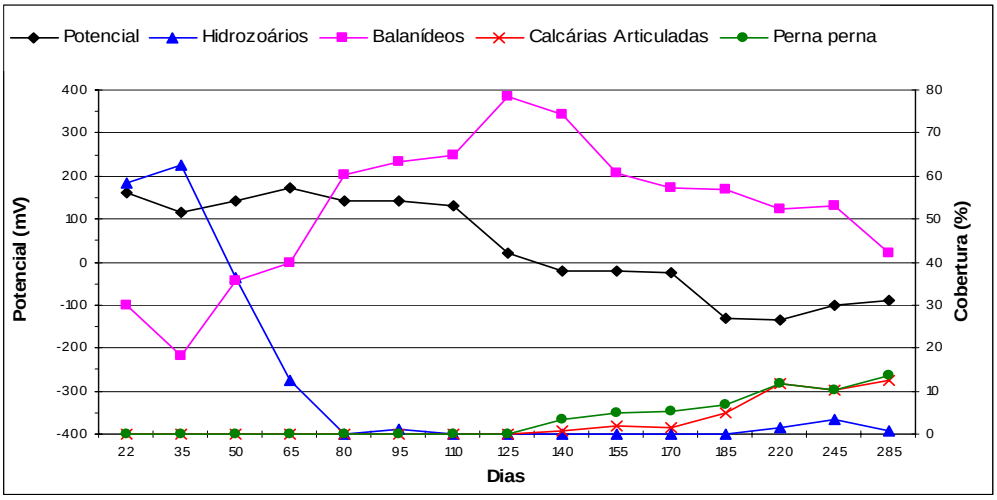
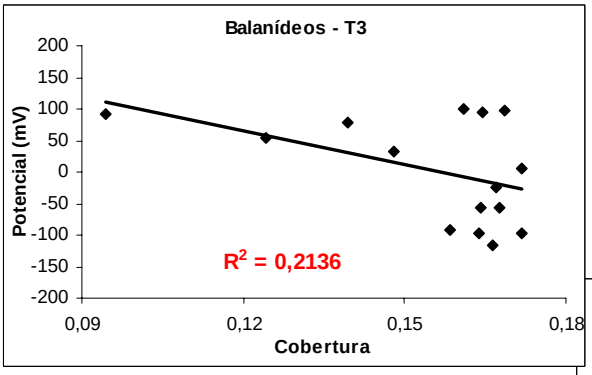
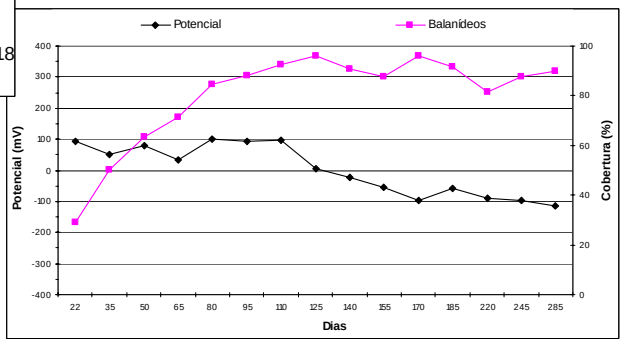


Figura 54 - Gráfico mostrando a variação da porcentagem média de cobertura dos organismos que apresentaram os maiores valores de correlação e a variação do potencial no aço 904L ao longo do tempo.

Como o grupo Balanídeos apresentou um dos mais altos R^2, foi feita análise de regressão múltipla para os valores de percentual de cobertura do tratamento 3, nos corpos-de-prova dominado por balanídeos (Figura 55). O valor de R^2 foi ainda maior que no tratamento 2, mostrando uma queda nos valores de potencial a partir do 125° dia, com o menor valor coincidindo com o pico de cobertura do grupo no 170° dia.



(a)



(b)

Figura 55 - Gráficos mostrando (a) a regressão entre os valores médios de potencial do aço 904L e os valores transformados de cobertura no Tratamento 3 e (b) a variação entre potencial e cobertura.

- Aço Zeron 100

Foram observadas diferenças significativas (F= 33,98; p< 0,00001) entre os tratamentos durante o período de estudo. O Tratamento “Controle” (T1) apresentou diferença significativa para os valores do Tratamento “Comunidade” (T2) (p<0,001) e “Balanídeos” (T3) (p<0,001). Não foram observadas diferenças significativas entre os valores de potencial do T2 e do T3 (p>0,05) (Figura 56).

O enobrecimento dos valores observado nos tratamentos foi significativo. No Tratamento “Controle” (T1), o aumento em média foi de 286 mV do 3° para o 5° dia (F= 9,812; p<0,001), no Tratamento “Comunidade” (T2) foi de 174 mV do 15° para o 22° dia (F= 5,271; p<0,001) e no Tratamento “Balanídeos” (T3) de 174 mV do 15º para o 22º dia (F= 2,230; p= 0,03) (Figura 56).

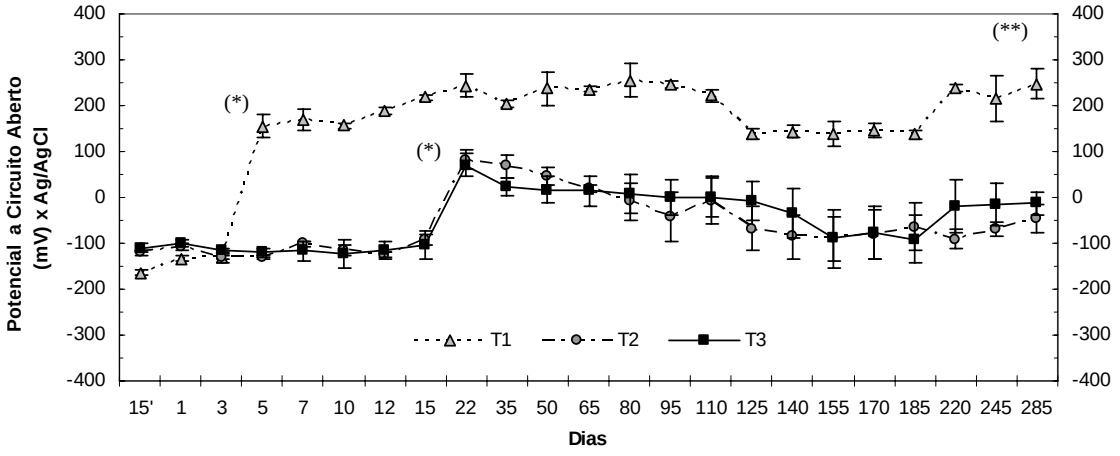


Figura 56 - Variação do potencial a circuito aberto durante do período de estudo entre os tratamentos do aço Zeron 100. (*) Aumento significativo dos valores no 5º dia e no 22° dia. (**) Valores médios do T1 com diferença significativa para os demais tratamentos.

- Correlação entre a Variação do Potencial e a Cobertura dos Incrustantes

Devido às diferenças encontradas na variação do potencial entre o tratamento "Controle" e "Comunidade" (T2) e "Balanídeos" (T3) no aço Zeron 100, foram feitas análises de Regressão Múltipla para relacionar as variações de potencial nos tratamentos 2 e 3, com a variação na cobertura dos organismos.

Como pode ser observado na figura 57, os valores mais altos de correlação (R^2) forma observados nos grupos Hidrozoários (R^2=0,4460), Briozoários Incrustantes (R^2=0,8594), e as Macroalgas: filamentosas (R^2=0,2627), corticadas (R^2=0,5673) e calcárias articuladas (R^2=0,3331).

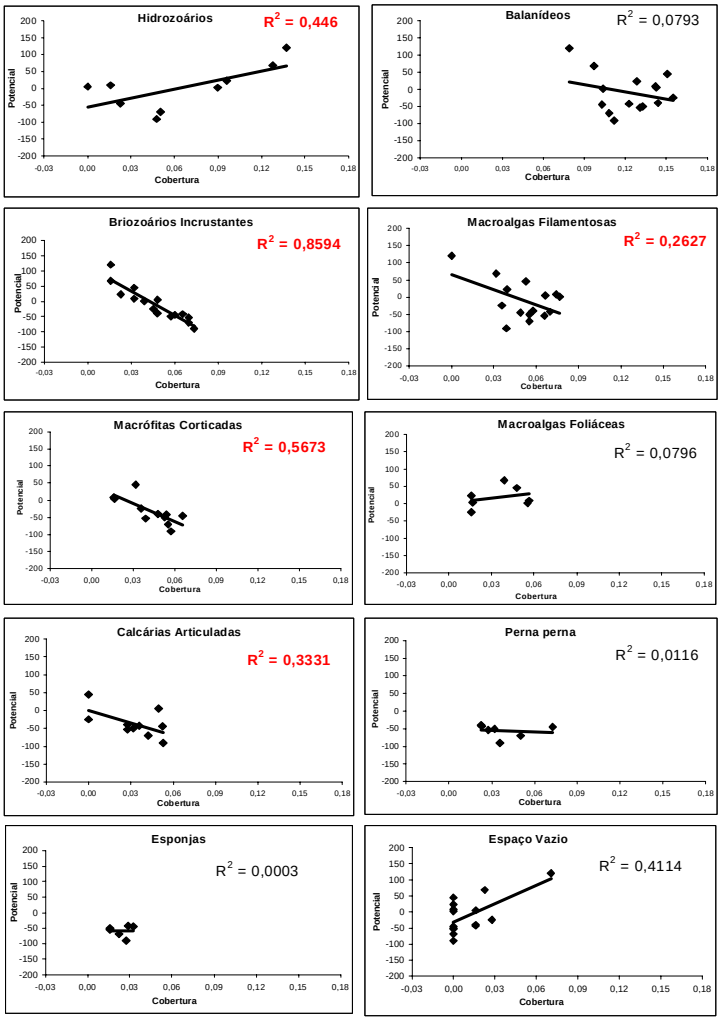


Figura 57 - Gráficos de regressão entre os valores médios de potencial do aço Zeron 100 e os valores transformados de cobertura, com o respectivo valor de correlação R^2, com destaque para os maiores valores encontrados.

A figura 58 mostra no mesmo gráfico, a variação do potencial e o percentual de cobertura dos organismos que obtiveram os maiores R^2. É possível observar que os hidrozoários estavam presentes durante o enobrecimento e deixaram de ser registrados junto com a queda dos valores de potencial. Por outro lado, a diminuição do potencial coincide com o aumento crescente da cobertura de briozoários e diminui ainda mais a partir do 125° dia, com o aumento do percentual de cobertura de calcárias articuladas e macrófitas corticadas, e com o pico de cobertura dos briozoários atingido nesse período.

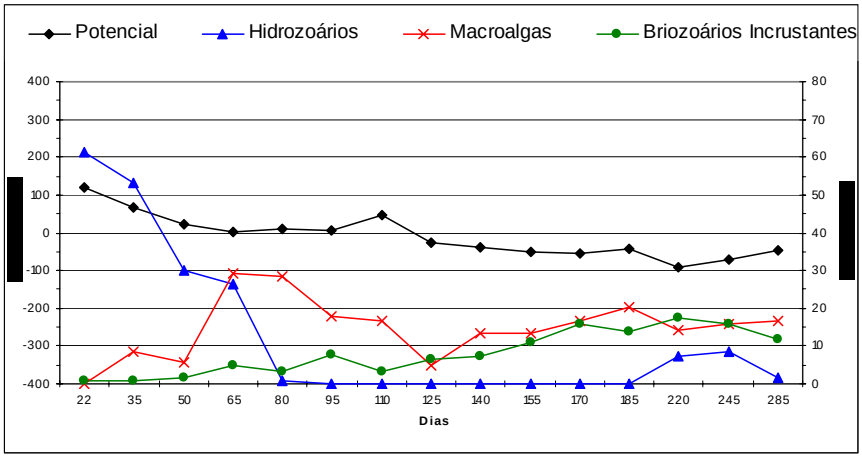


Figura 58 - Gráfico mostrando a variação da porcentagem média de cobertura dos organismos que apresentaram os maiores valores de correlação e a variação do potencial no aço Zeron 100 ao longo do tempo.

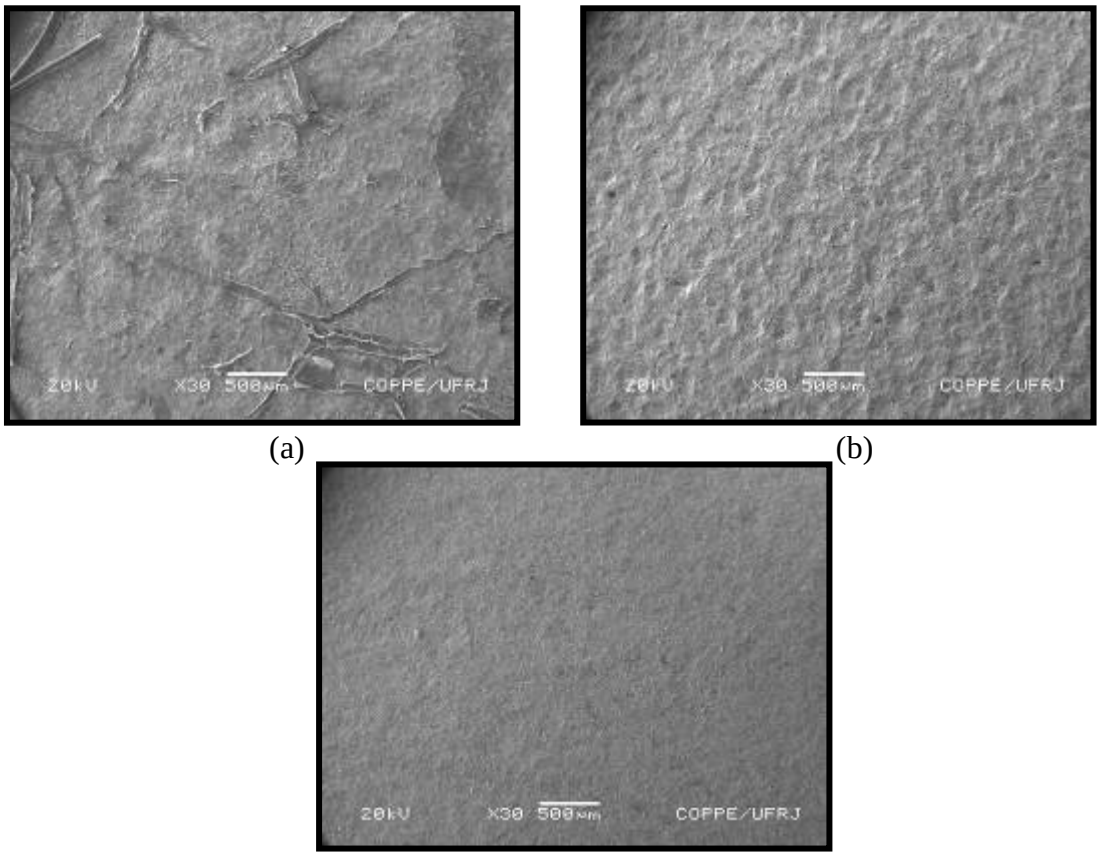
O grupo balanídeos não apresentou um dos maiores valores de R^2 ($\cong 0{,}008$) no tratamento “Comunidade”. O mesmo aconteceu nas análises de Regressão feitas pra o tratamento “Balanídeos” onde o valor de R^2 foi aproximadamente 0,007.

V.1.3.3 - Observação dos Corpos-de-prova

Para verificar a presença de corrosão localizada, corpos-de-prova representando cada tratamento foram fotografados e observados no microscópio de varredura (MEV).

- Tratamento "Controle"

Não foram observados pites ou crévices nos corpos-de-prova do tratamento "Controle". Como é possível observar na figura 59, os corpos-de-prova deste tratamento apresentaram um aspecto levemente rugoso em toda a superfície, e no caso do aço 316, algumas bases de tubos de serpulídeos ainda estavam aderidas.



(a) (b)

(c)

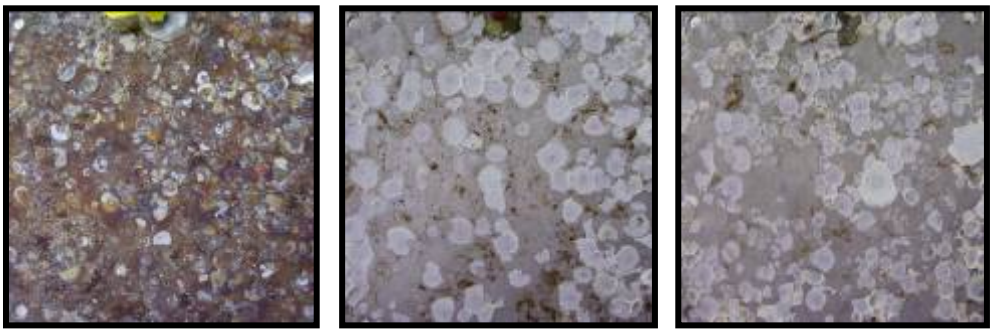
Figura 59 – Fotografia feitas no microscópio eletrônico de varredura mostrando os detalhes das superfícies dos aços (a) 316, (b) 904L, (c) Zeron 100 do tratamento "Controle".

- Tratamento "Comunidade" e "Balanídeos"

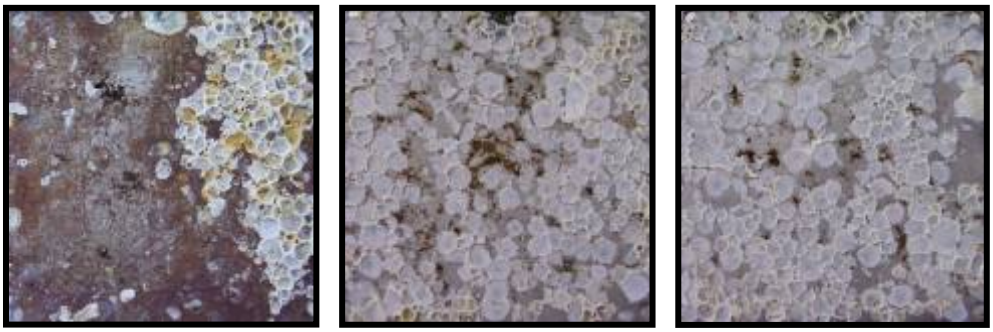
Nos corpos-de-prova dos tratamentos "Comunidade" (T2) e "Balanídeos" (T3), após a limpeza manual por raspagem, como pode ser observado na figura 60, ficaram

aderidas as bases calcáreas dos balanídeos e bissos de mexilhões, aspecto bastante distinto dos corpos-de-prova do tratamento “Controle” (Figura 36). Os pontos de corrosão encontrados estiveram associados às bases dos balanídeos. Cabe aqui destacar a pouca diferença em relação à quantidade de bases calcáreas dos corpos-de-prova dos tratamentos “Comunidade” e “Balanídeos”. Era esperado que no tratamento 3, dominado por balanídeos, a quantidade de bases aderidas fosse bem maior que no tratamento 2, onde outros organismos também se fixaram, o que implicaria em diferenças na forma e quantidade de pontos de corrosão, o que não ocorreu.

Tratamento “Comunidade”



Tratamento “Balanídeos”



(a) (b) (c)

Figura 60 - Aspecto dos corpos-de-prova após a raspagem dos incrustantes nos aços (a) 316, (b) 904L e (c) Zeron 100.

As figuras 61, 62 e 63 são pranchas com as micrografias dos pontos de corrosão encontrados nos tratamentos 2 e 3, de cada um dos três aços estudados.

- Aço 316

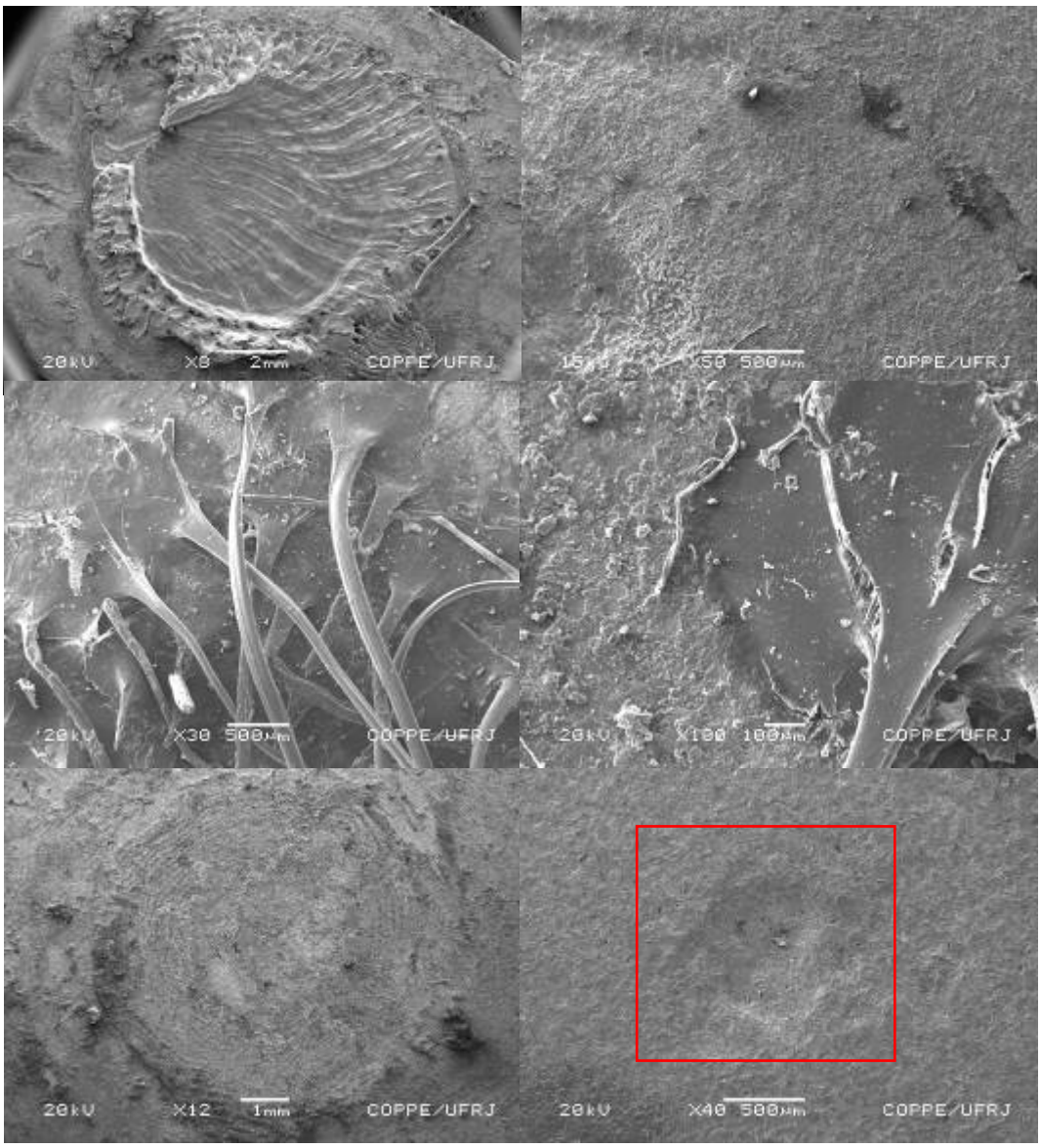


Figura 61 – Micrografias mostrando detalhes dos pontos de corrosão associados à presença de cracas no aço AISI 316 (a) Base calcárea de um balanídeo e ao lado, após a limpeza em um corpo-de-prova do Tratamento “Comunidade” (T2), (b) Bissos de mexilhões com detalhe na foto ao lado (sem corrosão associada) e (c) Marca da base calcárea no aço e ao lado, detalhe do desnível no centro em um corpo-de-prova do Tratamento “Balanídeos” (T3).

- Aço 904L

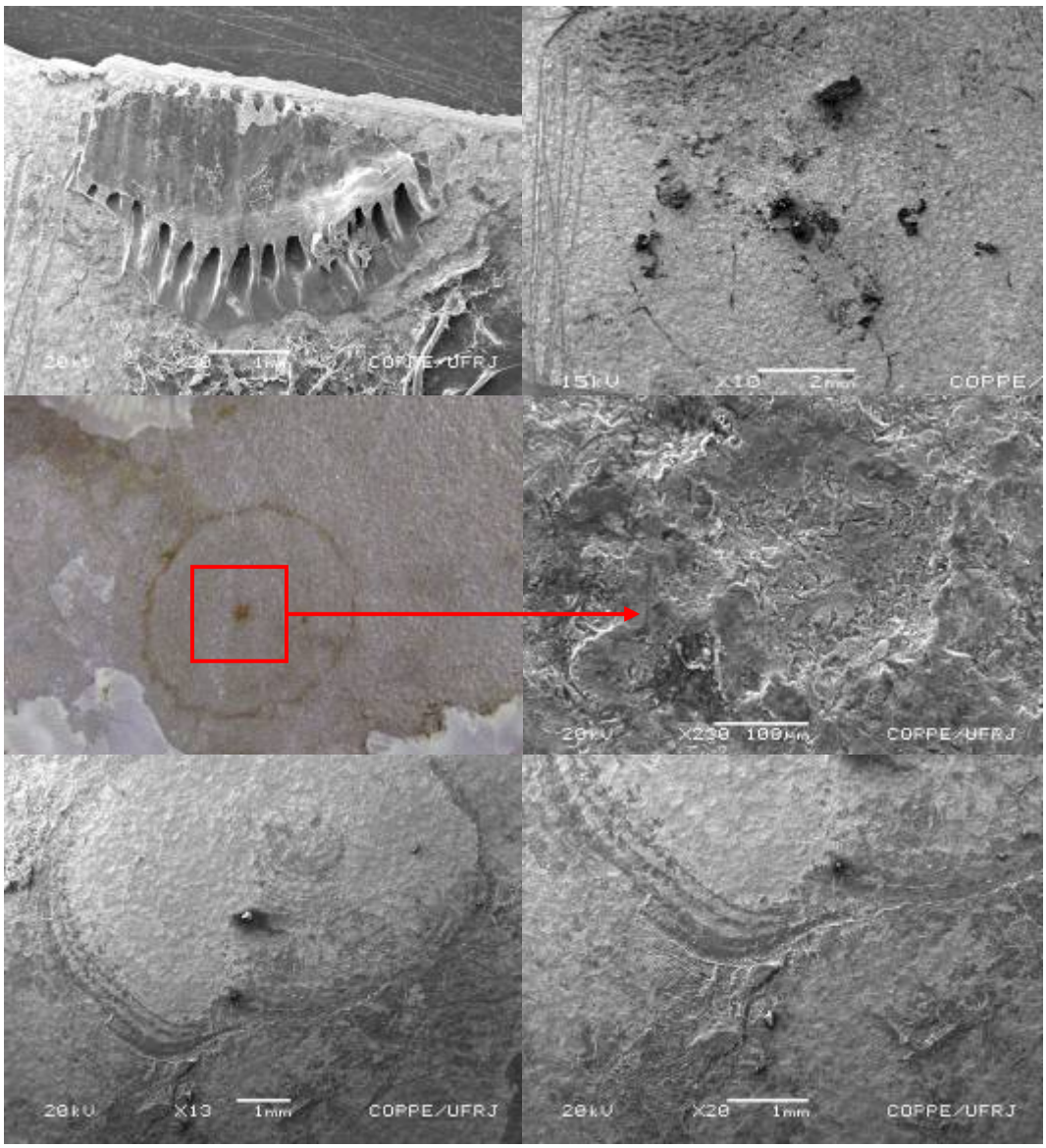


Figura 62 – Micrografias mostrando detalhes dos pontos de corrosão associados à presença de cracas no aço 904L (a) Base calcárea de um balanídeo e ao lado, após a limpeza em um corpo-de-prova do Tratamento “Comunidade” (T2), (b) Fotografia de um ponto de corrosão encontrado e ao lado o desnível no ponto central observado no MEV e (c) Marca da base calcárea no aço e ao lado, detalhe do desnível no contorno da carapaça em um corpo-de-prova do Tratamento “Balanídeos” (T3).

- Aço Zeron 100

(a)

(b)

(c)

(d)

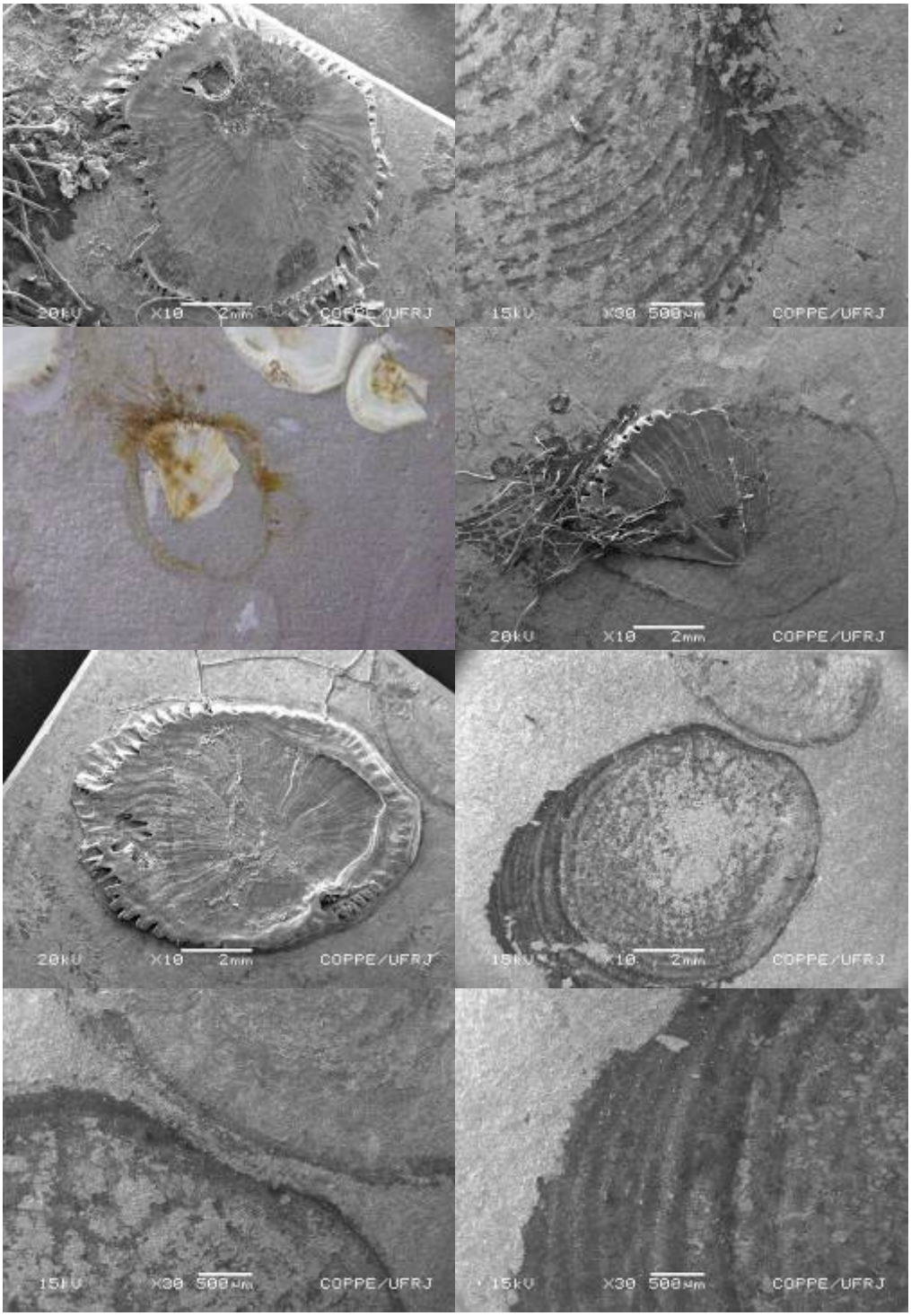


Figura 63 – Micrografias com detalhes dos pontos de corrosão associados à presença de cracas no aço Zeron 100 (a) Base calcárea de um balanídeo. Ao lado, após limpeza em um corpo-de-prova do T2, (b) Fotografia de um ponto de corrosão e ao lado detalhes na micrografia, (c) Marca da base calcárea no aço e ao lado, após a limpeza química e (d) Detalhe do desnível no contorno da carapaça em um corpo-de-prova do T3 e ao lado em maior aumento.

V.2 – EXPERIMENTO DE LABORATÓRIO

Os cultivos desenvolvidos produziram larvas cypris da espécie *Balanus amphitrite* competentes para o assentamento, fixação, metamorfose e crescimento nos corpos-de-prova dos dois aços. Não foi observada mortalidade de indivíduos em nenhuma das réplicas utilizadas em ambas as rodadas do experimento (Figura 64).

Figura 64 – Fotografia mostrando corpos-de-prova dos dois aços utilizados com os organismos fixados, à direita em detalhe e abaixo um indivíduo com o opérculo aberto.

Como já mencionado, os problemas com a alimentação do cultivo afetaram a quantidade de larvas viáveis (aptas à fixação) das 100 introduzidas (Tabela 7). Além disso, a taxa de crescimento dos indivíduos fixados também foi afetada durante as semanas de estudo. Os indivíduos no experimento 1, em 4 semanas, atingiram 2 mm em média, e no experimento 2 atingiram 7 mm em 3 semanas.

Tabela 7 - Número indivíduos fixados nos corpos-de-prova após três dias da introdução de 100 larvas cypris.

	Aço 904L		Aço Zeron 100	
Réplicas	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 1	Experimento 2
#1	13	35	27	12
#2	27	44	56	43
#3	15	59	36	64
#4	17	43	18	59

V.2.1 – EXPERIMENTO 1

V.2.1.1 – Densidade de juvenis

A densidade dos juvenis variou entre 0,24 e 0,50 inds/cm² no aço 904L. No aço Zeron 100, a densidade variou entre 0,38 e 1,10 inds/cm², a maior densidade desta rodada do experimento (Figura 65).

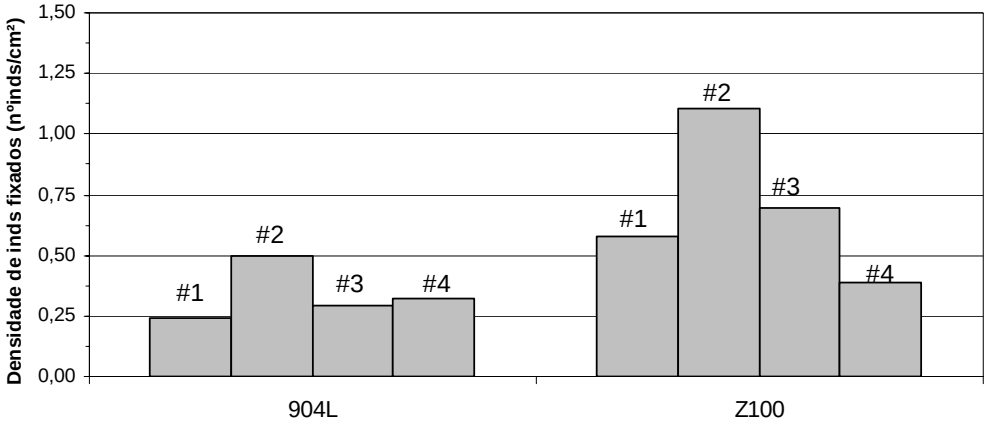


Figura 65 - Densidade de indivíduos de *B. amphitrite* fixados nas 4 réplicas de cada aço durante o Experimento 1.

V.2.1.2 – Estudos de Corrosão

- **<u>Aço 904 L</u>**

- Medidas do Potencial a Circuito Aberto

Como pode ser observado na figura 66, no Tratamento 1 ("Controle"), o potencial a circuito aberto variou em média entre -127 mV_{ECS} (no início do experimento), atingindo o valor mais nobre no 1° dia, –81 $mV_{ECS.}$ A partir daí, os valores mostraram uma tendência estável até o 12° dia, quando atingiu a média de -91$mV_{ECS.}$ A partir do 15° dia, os valores caíram, alcançando o menor valor -160 mV $_{ECS}$ no 25° dia. Por outro lado, no Tratamento 2 ("Controle Alimento"), o valor de potencial médio foi de -53 mV $_{ECS}$ (no início do experimento), oscilando nesse período

entre -93 mV $_{ECS}$ e -76 mV $_{ECS}$ e retornando ao valor de -54 mV $_{ECS}$ no 10° dia. A partir do 15° dia, os valores mostraram uma tendência crescente e o valor mais nobre, -37 $mV_{ECS,}$ foi atingido ao fim do experimento. Já no tratamento "*B. amphitrite*" os valores se mantiveram praticamente estáveis durante todo o experimento, oscilando entre -87 mV $_{ECS}$ e -26 mV $_{ECS}$.

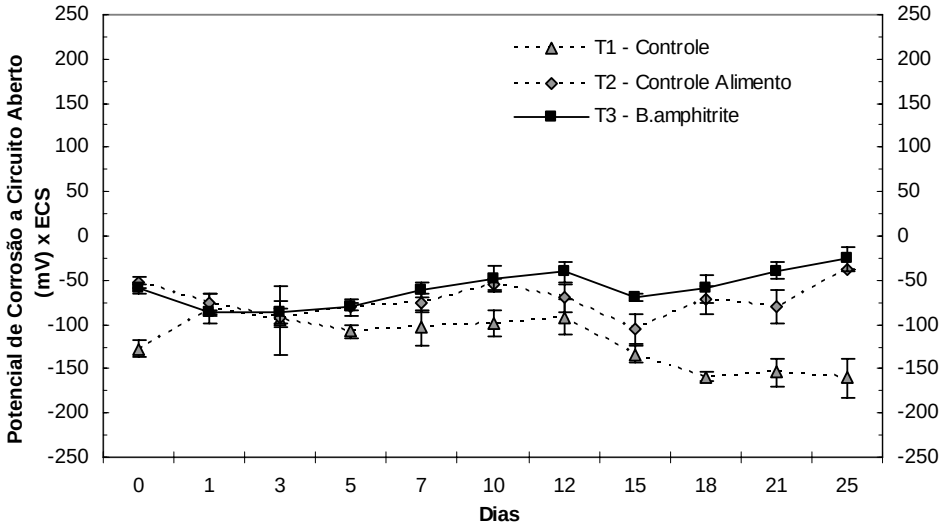
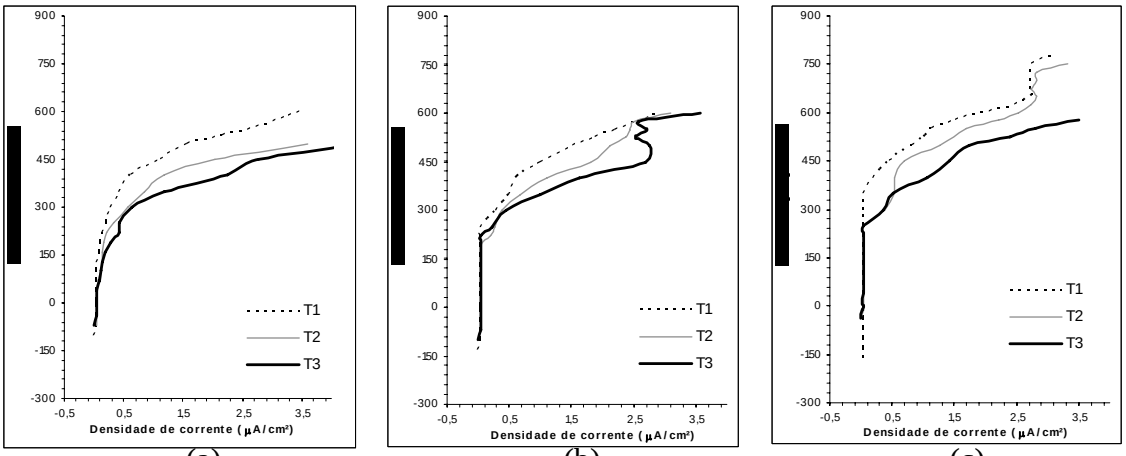


Figura 66 - Variação do potencial a circuito aberto do aço 904L em função do tempo nos três tratamentos ao longo do experimento 1.

- Polarização em Modo Potenciostático

As curvas de polarização obtidas durante o experimento mostraram uma variação no potencial de ruptura Erup (valor em que a corrente correspondente aumenta bruscamente) entre as semanas e entre os tratamentos. Com 7 dias, o potencial de ruptura Tratamento 1 foi de 350 mV $_{ECS}$, enquanto que nos Tratamentos 2 e 3 o potencial foi 250 mV $_{ECS}$. Com 14 dias, o potencial abaixou nos três tratamentos, e foi de 250 mV $_{ECS}$ no Tratamento 1, enquanto que nos Tratamentos 2 e 3 o potencial foi 220 mV $_{ECS}$. Com 21 dias, no Tratamento 1, o potencial de ruptura voltou para 350 mV $_{ECS}$ e nos Tratamentos 2 e 3 voltou para 250 mV $_{ECS}$ (Figura 67).



(a) (b) (c)

Figura 67 - Curvas de polarização anódicas do aço 904L obtidas durante o Experimento 1, com (a) 7 dias, (b) 14 dias e (c) 21 dias, nos três tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*).

- Ensaios utilizando o Equipamento Autolab PG30

- Curva de Polarização Anódica obtida em modo Potenciodinâmico

As curvas de polarização obtidas ao final do experimento indicaram que o potencial de ruptura entre os três tratamentos foi distinto. O Tratamento 1 apresentou potencial de 698 mV $_{ECS}$, enquanto que nos Tratamentos 2 e 3, o potencial foi praticamente o mesmo, 620 e 627 mV $_{ECS,}$ respectivamente (Figura 68).

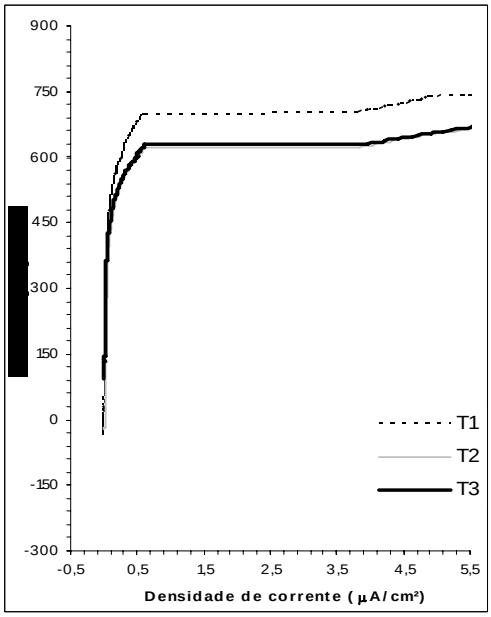


Figura 68 - Curva de polarização do aço 904L obtida ao final do Experimento 1 nos três tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*).

- Impedância Eletroquímica

Foram observados altos valores de impedância imaginária, da ordem de 10^4 e 10^5 ohm.cm², sem o fechamento do arco capacitivo, o que indica um comportamento típico de superfície passivada. Não foram observadas diferenças entre os tratamentos, e os valores no três estiveram em torno de 1,7 x10^5 ohm.cm² (Figura 69).

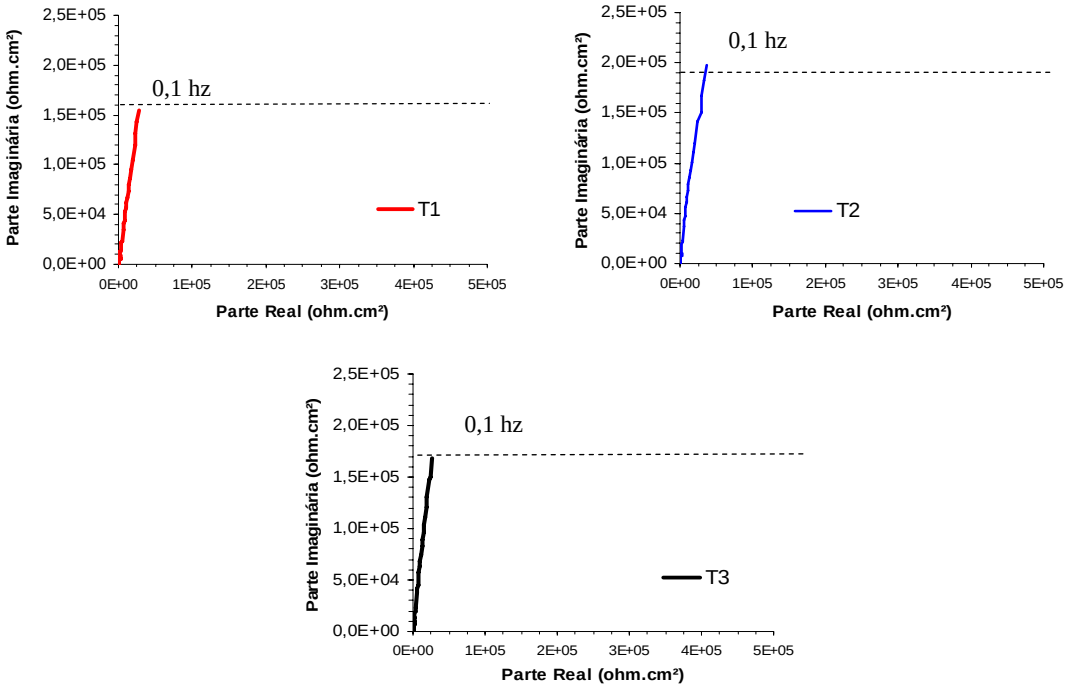


Figura 69 – Diagramas de Nyquist para o aço 904L obtidos nos três tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*).

- **<u>Aço Zeron 100</u>**

- Medidas do Potencial a Circuito Aberto

Como pode ser observado na figura 70, no Tratamento 1 (“Controle”), o potencial médio foi de –129 mV $_{ECS}$ (no início do experimento), atingindo valores mais nobres, –72 e -80 mV $_{ECS,}$ no 1° e 3° dias, diminuindo no 5° dia para -118 mV $_{ECS.}$ A partir daí, apresentou uma tendência estável até o 10° dia, quando atingiu -113 mV $_{ECS.}$ A partir do 15° dia, os valores caíram, alcançando nesse dia o menor valor médio, -189mV $_{ECS}$. Por outro lado, no Tratamento 2 (“Controle Alimento”), o valor inicial de

potencial médio foi de -74 mV $_{ECS}$, com uma queda para o 3° dia (-126 mV $_{ECS}$). A partir do 5° dia, os valores seguiram uma tendência estável até o 12° dia, variando entre -112 e -79 mV $_{ECS}$, quando diminuíram no 15° dia para - 177 mV $_{ECS}$. Nas três últimas medições, os valores voltaram a aumentar, atingindo -70 mV $_{ECS.}$ Já no tratamento "*B. amphitrite*" o valor médio inicial de potencial foi de -84 mV $_{ECS}$, apresentando uma tendência estável do 3° ao 7° dia, quando variou entre -114 e -75 mV $_{ECS}$. A partir do 15° dia, os valores diminuíram, alcançando – 122 mV $_{ECS}$ no 18° dia. Na última medição o valor foi o mais nobre, -50 mV $_{ECS.}$

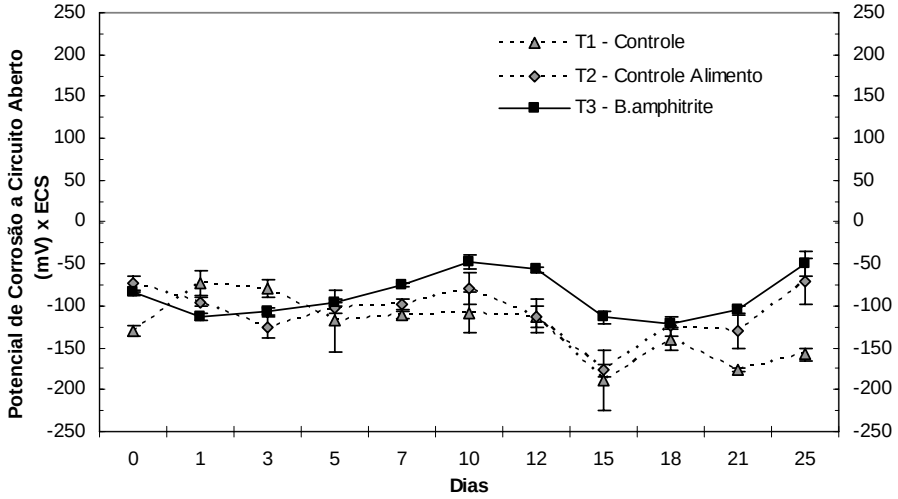
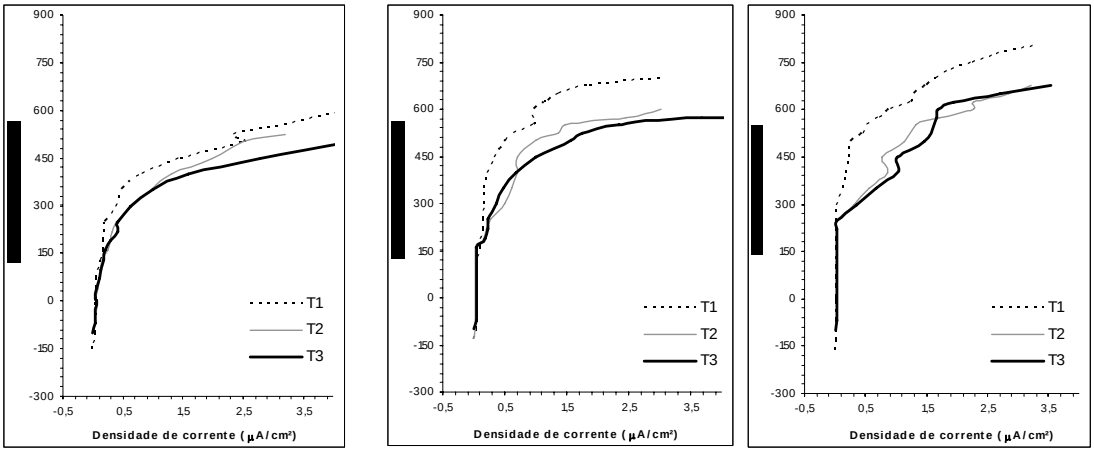


Figura 70 - Variação do potencial a circuito aberto do aço Zeron 100 em função do tempo nos três tratamentos ao longo do experimento 1.

- Polarização em Modo Potenciostático

As curvas de polarização do aço Zeron 100, obtidas durante o experimento, mostraram uma variação no potencial de ruptura entre as semanas apenas no Tratamento 1. Com 7 dias, o potencial de ruptura entre os três tratamentos foi o mesmo 250 mV $_{ECS}$. Com 14 dias, o potencial no Tratamento 1 foi 400 mV $_{ECS}$, enquanto que nos Tratamentos 2 e 3 se manteve em 250 mV $_{ECS}$. Com 21 dias, no Tratamento 1, o potencial de ruptura aumentou para 500 mV $_{ECS}$ e nos Tratamentos 2 e 3 permaneceu em 250 mV $_{ECS}$ (Figura 71).



(a) (b) (c)

Figura 71 - Curvas de polarização anódicas do aço Zeron 100 obtidas durante o Experimento 1, com (a) 7 dias, (b) 14 dias e (c) 21 dias, nos três tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*).

- Ensaios utilizando o Equipamento Autolab PG30

- Curva de Polarização Anódica obtida em modo Potenciodinâmico

As curvas de polarização obtidas no aço Zeron 100 ao final do experimento indicaram que o potencial de ruptura entre os três tratamentos foi distinto. O Tratamento 1 apresentou potencial de 792 mV $_{ECS}$, enquanto que no Tratamento 2, o potencial foi 664 mV $_{ECS.}$ No Tratamento 3 o valor do potencial foi 640 mV $_{ECS}$ (Figura 72).

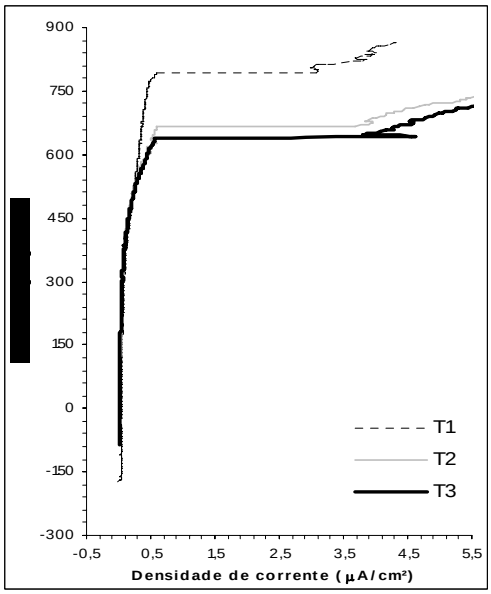


Figura 72 - Curva de polarização do aço Zeron 100 obtida ao final do Experimento 1 nos tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*).

- Impedância Eletroquímica

Foram observados altos valores de impedância imaginária, da ordem de 10^4 e 10^5 ohm.cm², sem fechamento do arco capacitivo, o que indica um comportamento típico de superfície passivada. Foram observadas ligeiras diferenças entre os tratamentos, com os valores do Tratamento 3 um pouco menores (≅ $1{,}0x10^5$ ohm.cm²), se comparados com os controles, cujos valores foram de aproximadamente $1{,}4 \times 10^5$ ohm.cm² (Figura 73).

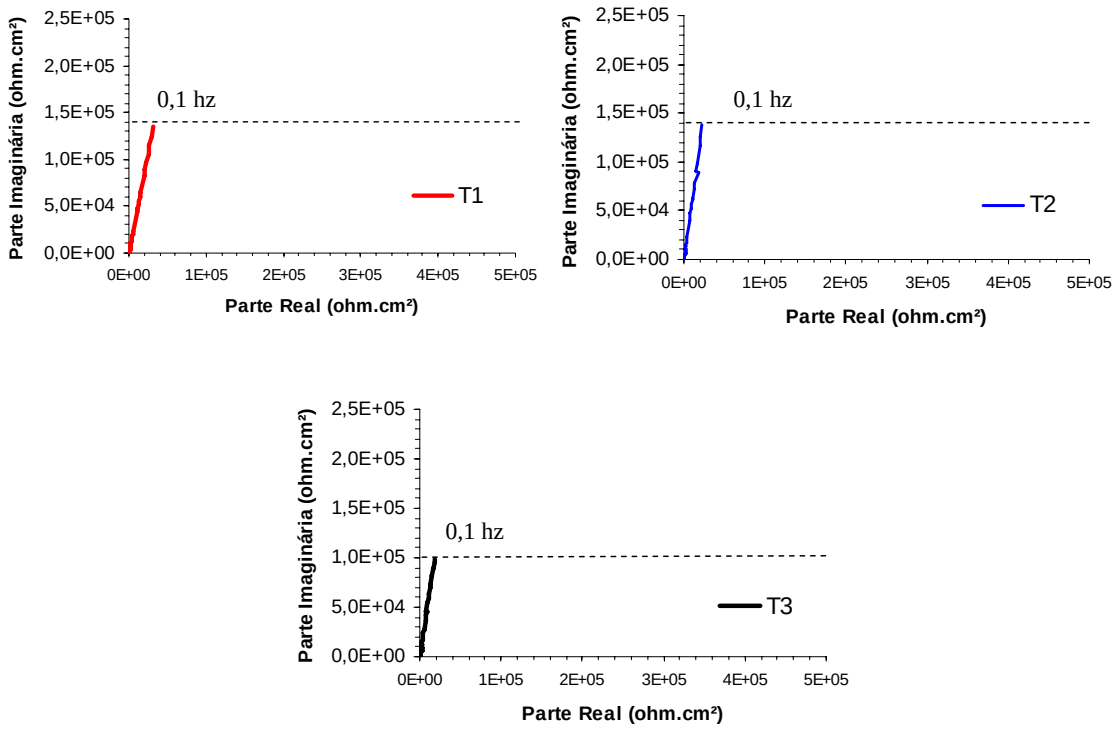


Figura 73 – Diagrama de Nyquist para o aço Zeron 100 obtidos nos três tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*).

V.2.2 – EXPERIMENTO 2

V.2.2.1 – Densidade de juvenis

A densidade dos juvenis variou entre 0,64 e 1,11 inds/cm² no aço 904L. No aço Zeron 100, a densidade variou entre 0,24 e 1,35 inds/cm², a maior densidade desta rodada do experimento (Figura 74).

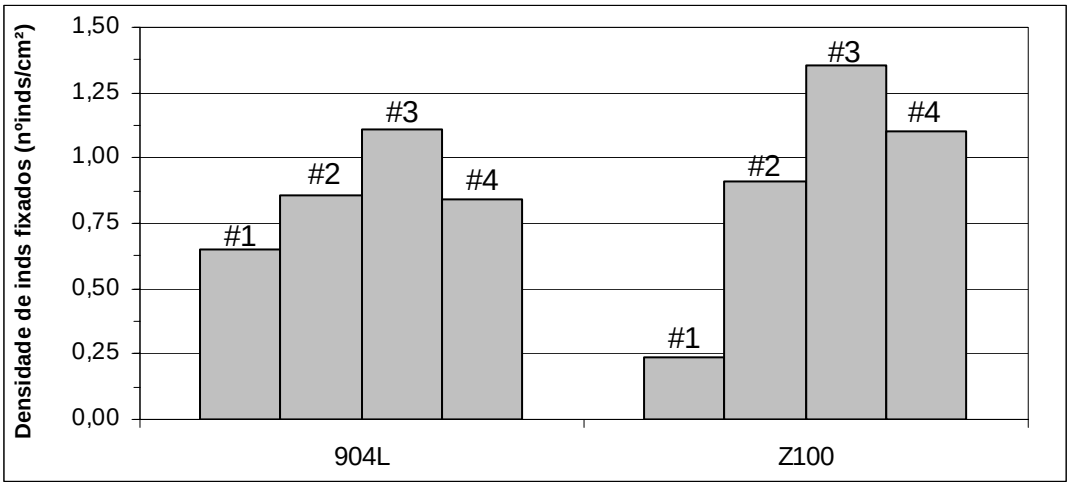


Figura 74 - Densidade de indivíduos de *B. amphitrite* fixados nas 4 réplicas de cada aço durante o Experimento 2.

V.2.2.2 – Estudos de Corrosão

- **<u>Aço 904L</u>**

- Medidas do Potencial a Circuito Aberto

Como pode ser observado na figura 75, no Tratamento 1 ("Controle"), o potencial médio inicial foi de –103 mV $_{ECS}$, com uma tendência estável até o 7° dia, quando atingiu novamente –103 mV $_{ECS.}$ A partir do 10° dia, os valores caíram, atingindo o mínimo de -169 mV$_{ECS}$ no 18° dia. Por outro lado, no Tratamento 2 ("Controle Alimento"), o valor de potencial médio foi de -92 mV $_{ECS}$ (no início do experimento) apresentando uma queda para o 1° dia (-125 mV $_{ECS}$). A partir do 3° dia, os valores seguem uma tendência estável até o final do experimento, variando entre -104 e -57 mV $_{ECS.}$ Já no tratamento "*B. amphitrite*" o valor de potencial médio inicial

foi de -83 mV $_{ECS}$ apresentando uma tendência estável até 10° dia, quando variou entre -120 e -83 mV $_{ECS}$. A partir do 12° dia os valores apresentaram uma tendência de queda, atingindo -131 mV $_{ECS}$ no 21° dia.

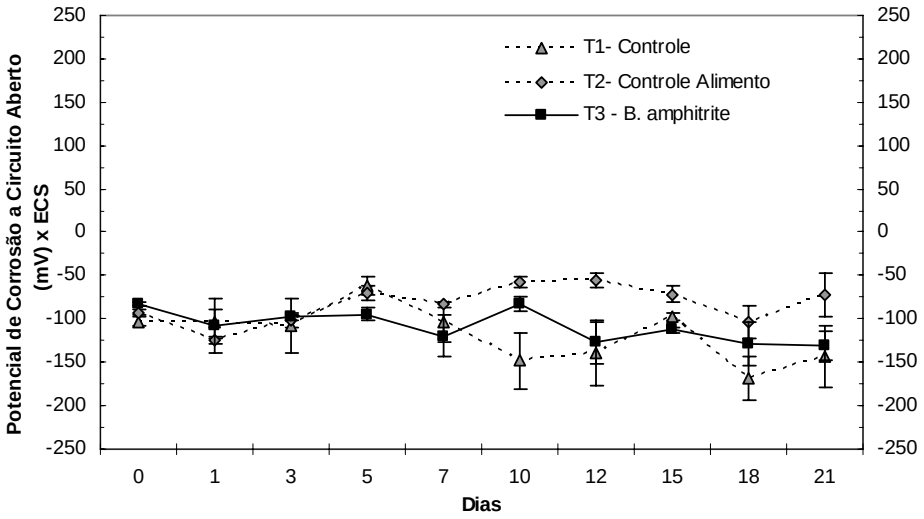
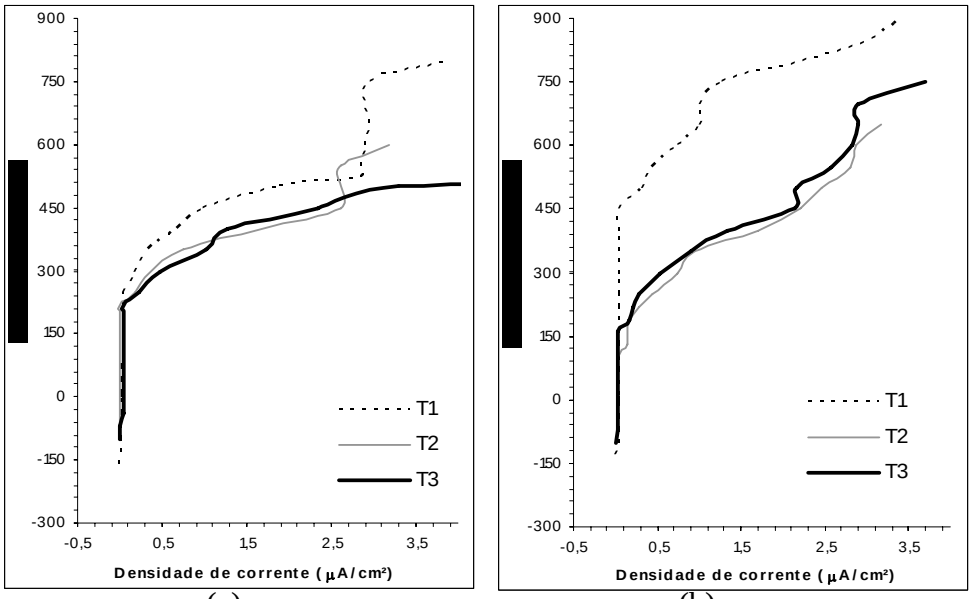


Figura 75 - Variação do potencial a circuito aberto do aço 904L em função do tempo nos três tratamentos ao longo do experimento 2.

- Polarização em Modo Potenciostático

As curvas de polarização do aço 904L obtidas com durante o experimento 2 mostraram uma variação no potencial de ruptura entre as duas semanas e entre os tratamentos. Com 7 dias, nos Tratamentos 1 e 2, o potencial de ruptura foi 250 mV $_{ECS}$ e no Tratamento 3 o potencial foi 220 mV $_{ECS}$. Com 14 dias, o potencial no Tratamento 1 subiu para 450 mV $_{ECS}$, no Tratamento 2 permaneceu em 250 mV $_{ECS,}$ enquanto que no Tratamento 3 o potencial abaixou para 190 mV $_{ECS}$ (Figura 76).



(a) (b)

Figura 76 - Curvas de polarização do aço 904L obtidas com (a) 7 dias, (b) 14 dias nos tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*).

- Ensaios no Equipamento Autolab PG30

- Curva de Polarização Anódica obtida em modo Potenciodinâmico

As curvas de polarização obtidas no aço 904L ao final do experimento, indicaram que o potencial de ruptura entre os três tratamentos foi distinto. O Tratamento 1 apresentou potencial de 925 mV $_{ECS}$, enquanto que no Tratamento 3 o potencial foi de 645 mV $_{ECS.}$ O Tratamento 2 não apresentou nenhum potencial onde a corrente aumentasse bruscamente (Figura 77).

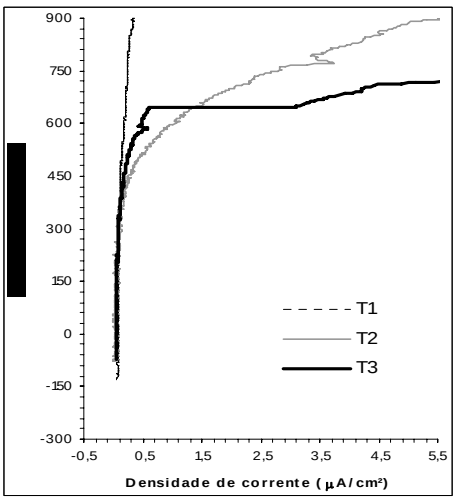


Figura 77 - Curva de polarização do aço 904L obtida ao final do Experimento 2 nos tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*).

▪ Impedância Eletroquímica

Foram observados altos valores de impedância imaginária, da ordem de 10^4 e 10^5 ohm.cm², sem fechamento do arco capacitivo, o que indica um comportamento típico de superfície passivada. Foram observadas diferenças entre os tratamentos, com os valores menores no Tratamento 3 (≅ 1,2 x10^5 ohm.cm²), enquanto nos controles, os valores foram de aproximadamente 2,3 x 10^5 ohm.cm² no Tratamento 2 e 9,96 x 10^5 ohm.cm² no Tratamento 1 (Figura 78).

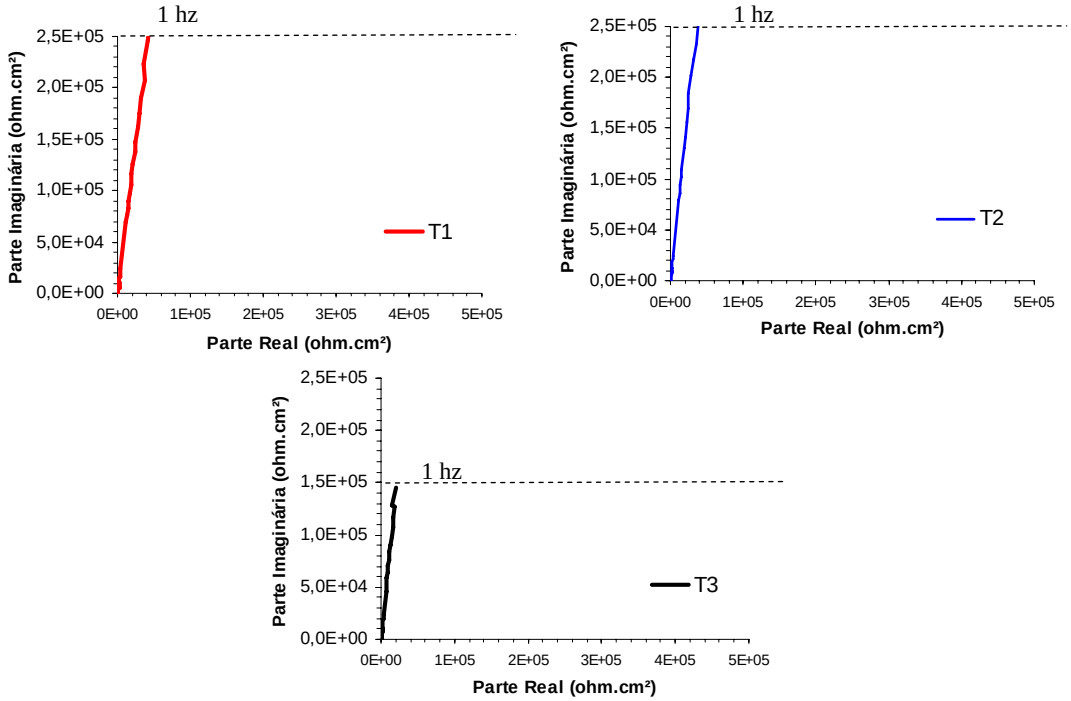


Figura 78 – Diagrama de Nyquist para o aço 904L obtidos nos três tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*).

▪ **<u>Aço Zeron 100</u>**

- Medidas do Potencial a Circuito Aberto

Como pode ser observado na figura 79, no Tratamento 1 (“Controle”), o potencial médio inicial foi de –104 mV $_{ECS}$, com uma tendência estável até o 5° dia, quando atingiu -78 mV $_{ECS.}$ A partir do 7° dia os valores caíram, atingindo -174 mV$_{ECS}$ ao final do experimento. Por outro lado, no Tratamento 2 (“Controle Alimento”), o

valor de potencial médio foi de -111 mV $_{ECS}$ (no início do experimento) apresentando uma diminuição o 1° dia (-135 mV$_{ECS}$). A partir do 3° dia, os valores seguem uma tendência crescente até o final do experimento, variando entre -120 e -72 mV $_{ECS.}$ Já no tratamento "*B. amphitrite*" o valor de potencial médio inicial foi de -100 mV $_{ECS,}$ apresentando uma tendência estável até o final do experimento, quando variou entre -91 e -135 mV $_{ECS}$.

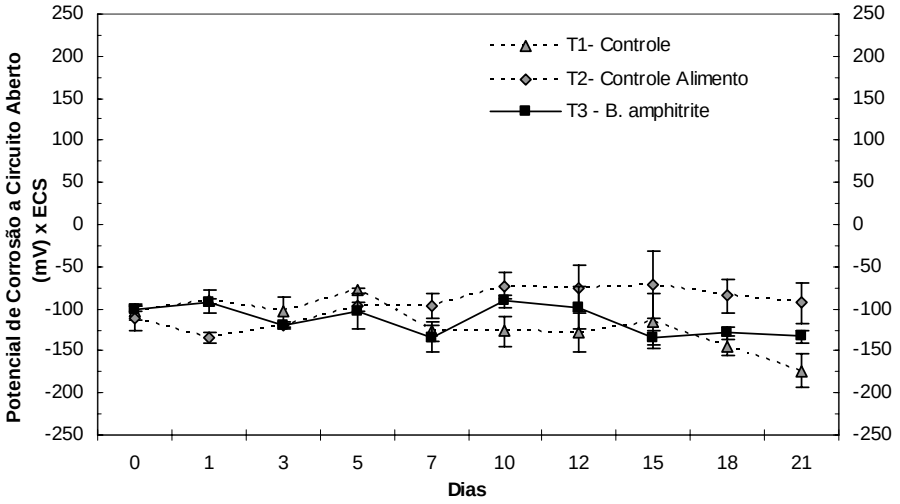
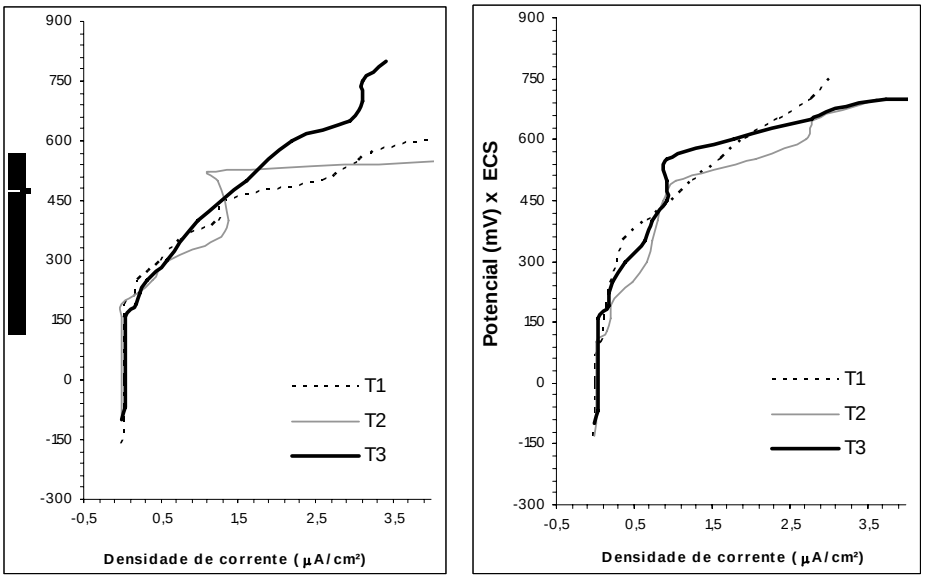


Figura 79 - Variação do potencial a circuito aberto do aço Zeron 100 em função do tempo nos três tratamentos ao longo do experimento 2.

- Polarização em Modo Potenciostático

As curvas de polarização do aço Zeron 100, obtidas durante o experimento mostraram uma variação no potencial de ruptura entre as duas semanas apenas no Tratamento 1. Com 7 dias, no Tratamento 1, o potencial de ruptura obtido foi 250 mV $_{ECS}$, no Tratamento 2 o potencial foi 220 mV $_{ECS}$ e no Tratamento 3 o potencial foi 190 mV $_{ECS.}$. Com 14 dias, o potencial no Tratamento 1 subiu para 300 mV $_{ECS}$, enquanto que nos Tratamentos 2 e 3 permaneceu em 220 mV $_{ECS}$ e 190 mV $_{ECS}$, respectivamente (Figura 80).



(a) (b)

Figura 80 - Curvas de polarização do aço Zeron 100 obtidas, com (a) 7 dias e (b) 14 dias nos tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*).

- Ensaios utilizando o Equipamento Autolab PG30

- Curva de Polarização Anódica obtida em modo Potenciodinâmico

As curvas de polarização obtidas ao final do experimento indicaram que o potencial de ruptura entre os três tratamentos foi distinto. O Tratamento 1 apresentou potencial de 690 mV $_{ECS}$, enquanto que no Tratamento 3 o potencial foi de 517 mV $_{ECS.}$ O Tratamento 2 não apresentou nenhum potencial onde a corrente aumentasse bruscamente (Figura 81).

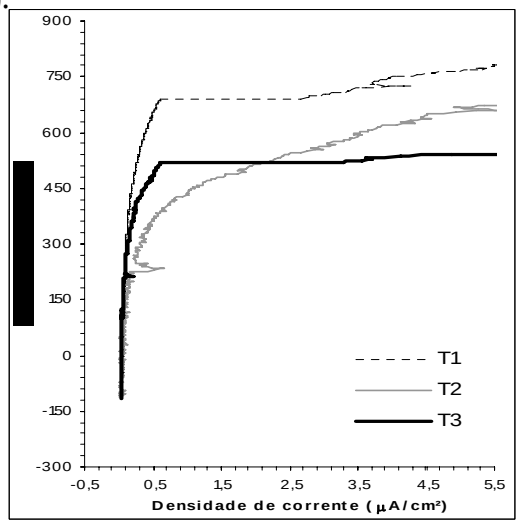


Figura 81 - Curva de polarização do aço Zeron 100 obtida ao final do Experimento 2 nos tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*).

▪ Impedância Eletroquímica

Foram observados altos valores de impedância imaginária, da ordem de 10^4 e 10^5 ohm.cm², sem fechamento do arco capacitivo, o que indica um comportamento típico de superfície passivada. Não forma observadas diferenças entre os tratamentos, com os valores em torno de 2,1 x10^5 ohm.cm² (Figura 82).

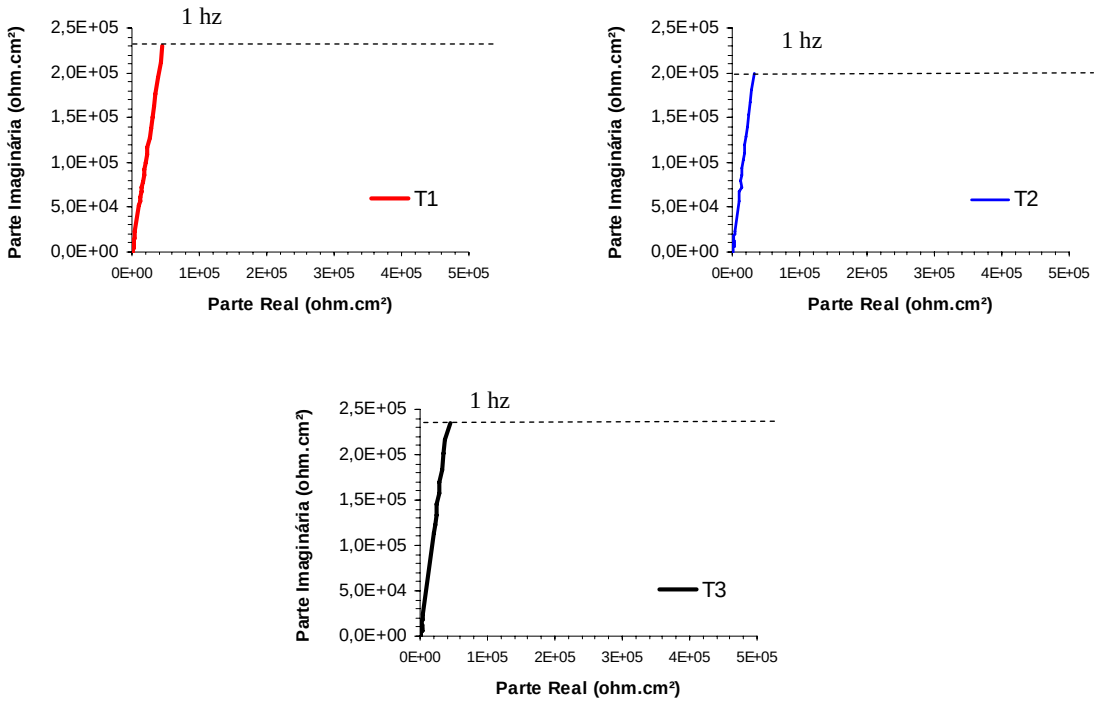


Figura 82 – Diagrama de Nyquist para o aço Zeron 100 obtidos nos três tratamentos (T1- Controle, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*).

V.2.3 - OBSERVAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Os corpos-de-prova dos dois aços observados no microscópio estereoscópico e no MEV apresentaram poucos pontos de corrosão localizada após o experimento, todos associados às bases calcáreas de *B. amphitrite*, mesmo estando esses organismos no estágio juvenil e com diâmetro basal de menos de 1 cm (Figura 83). Micrografias dos corpos-de-prova de cada aço após os experimentos são apresentadas na figura 84.

Figura 83 – Fotografia feita no microscópio estereoscópico mostrando os indivíduos e suas bases aderidas aos corpos-de-prova.

(a)

(b)

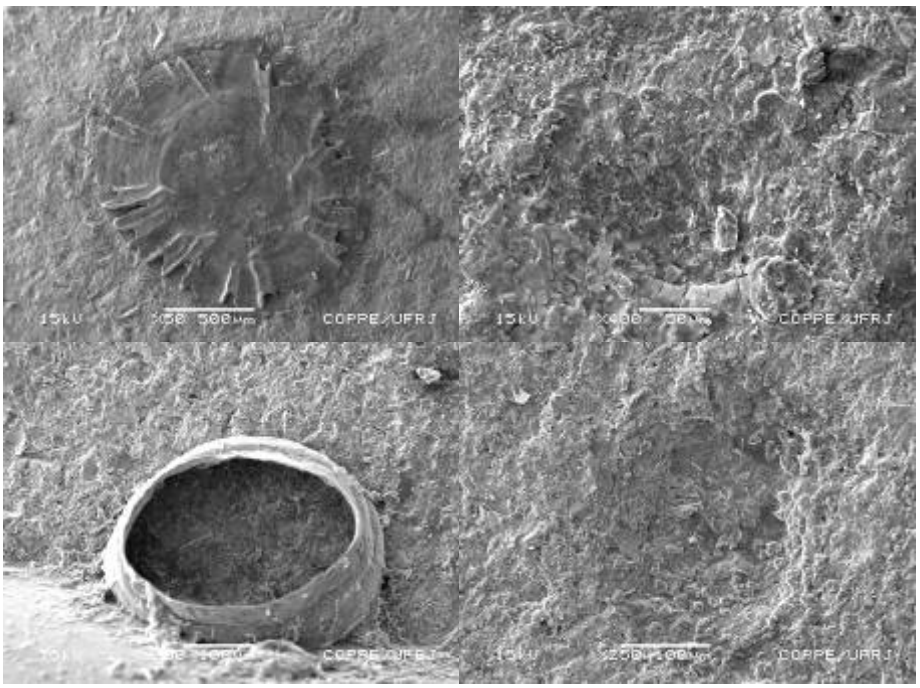


Figura 84 - Micrografias dos aços (a) 904L e (b) Zeron 100 utilizados no experimento, mostrando as carapaças aderidas e à direita detalhes dos pontos de corrosão localizada.

Algumas fotografias foram obtidas após os ensaios de polarização dos corpos-de-prova dos dois aços (Figura 85). Embora induzida pelos ensaios, foi possível observar que a corrosão se deu em crévice em volta das bases calcáreas dos organismos, não tendo sido encontrados outros pontos de corrosão na superfície dos corpos-de-prova, nem nos corpos-de-prova dos controles.

(a)

(b)

(c)

(d)

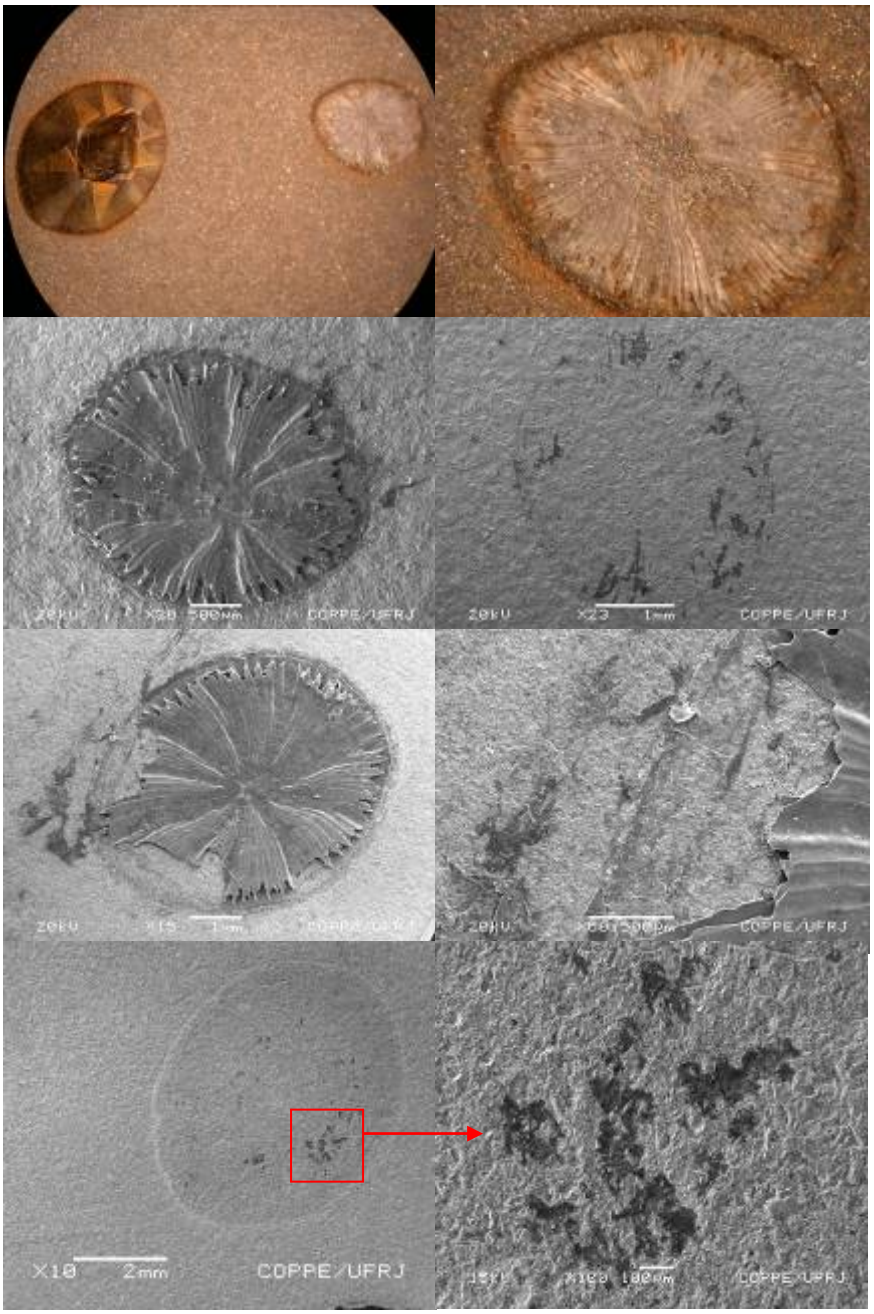


Figura 85 – Fotografias mostrando a corrosão em volta da base calcárea após a polarização (a); (b) corrosão no aço 904L; (c) corrosão no aço Zeron 100; (d) corrosão no aço Zeron 100 embaixo da base, em detalhe à direita.

CAPÍTULO VI - DISCUSSÃO

O presente estudo comparou o desempenho de três aços inoxidáveis quanto à resistência à corrosão em água do mar sob duas condições diferentes, em campo e em laboratório. Estudos comparando ligas de aços inoxidáveis comerciais são importantes para auxiliar na seleção apropriada dos materiais e verificar seu desempenho e durabilidade. Esses fatores são os mais importantes para que as indústrias operem de maneira eficiente, buscando uma relação custo-benefício adequada (Malik *et al.*, 1999).

Em ambientes agressivos, como o marinho, se fez necessária a utilização de aços inoxidáveis como materiais estruturais, em lugar do aço comum, principalmente do tipo AISI 316, que mostrou bastante eficiência. No entanto, com o avanço na tecnologia, novos aços inoxidáveis, mais resistentes à corrosão foram desenvolvidos para substituir o aço AISI 316, embora o custo da aplicação seja extremamente alto (Malik *et al*. 1999). Entre estes, estão os outros dois aços utilizados neste estudo: o aço superaustenítico 904L e o aço duplex Zeron 100, de alta liga, similar ao SAF 2507 (Ames *et al*., 2001), também nominado por UNS S32760. Desta forma, as indústrias (inclusive as de Petróleo e Gás), vêm substituindo o aço AISI 316 pelos aços inoxidáveis mais modernos, com o intuito de aumentar a vida útil dos equipamentos em água do mar e com isso diminuir os custos com a reposição (Ames *et al*., 2001), compensando assim a utilização de aços de custo mais alto.

A comparação do desempenho de aços inoxidáveis foi feita em vários estudos (Hassan e Malik, 1989; Mansfeld *et al*., 1992; Malik *et al*., 1995; Neville e Hodgkiess, 1998; Ahmad e Malik, 2001; Al-Malahy e Hodgkiess, 2003; Malik *et al*., 2004). No presente estudo, seguindo o proposto por Neville e Hodgkiess (2000), o aço inoxidável convencional AISI 316 foi incluído nos experimentos como base para verificar comparativamente o desempenho dos aços mais resistentes. Porém, no decorrer dos

experimentos, o aço AISI 316 não apresentou o comportamento esperado: praticamente não houve passivação e o aço sofreu corrosão em toda superfície. A causa mais provável foi o procedimento de preparação dos corpos-de-prova, quando foi feita uma laminação a quente para reduzir a espessura da chapa, o que possivelmente acarretou em defeitos na superfície, alterando as propriedades de passivação do aço. Este comportamento provavelmente interferiu no experimento de campo, pois não foi possível observar diferenças entre os tratamentos aplicados e impossibilitou sua utilização no experimento de laboratório, como já mencionado.

VI.1- EXPERIMENTO DE CAMPO

Os dados abióticos obtidos mostraram que não houve qualquer alteração importante no meio que pudesse influenciar de modo significativo no processo corrosivo dos aços inoxidáveis durante o período de estudo.

Quanto à comunidade incrustante, esta é amplamente reportada na literatura, tanto a nível microscópico quanto macroscópico.

A comunidade registrada nos primeiros 15 dias de estudo, foi composta por protozoários, cianofíceas, fungos e diatomáceas, grupos comumente descritos em vários trabalhos (Little, 1984; Scotto e Lai, 1998; Acuña *et al.*, 2005). Não foram encontradas bactérias no material coletado. As bactérias são descritas como as colonizadoras iniciais na sucessão, principalmente as cocóides e depois de alguns dias também são encontradas as bactérias pedunculadas e as filamentosas (Little, 1984).

O fato das bactérias não terem sido observadas, talvez se deva à perda de réplicas e/ou ao período de amostragem, que iniciou no 5° dia, quando a dominância já é do grupo das diatomáceas (Patil e Anil, 2005) e/ou a retirada do biofilme por escovação, já que segundo Cooksey *et al.* (1984), com esta técnica poucas bactérias são

observadas no material recolhido. Em corpos-de-prova de granito expostos também na Ilha de Cabo Frio durante o inverno de 2005 e coletados após 1 e 4 dias de exposição, a observação foi feita diretamente nos corpos-de-prova. Neste material foram encontradas bactérias como as dos gêneros *Myxococcus, Coccus, Rhodopseudomonas*, *Pseudomonas*, *Thiocapsa* e do gênero *Desulfovibrio* (Ignacio, dados não publicados). As bactérias do gênero *Desulfovibrio* são redutoras de sulfato e são descritas na literatura como um dos agentes causadores de biocorrosão (Videla, 2003).

Neste trabalho, as diatomáceas foram os organismos dominantes, principalmente as penadas, em altas densidades e grande diversidade como observado em outros estudos (Characklis e Cooksey, 1983; Cooksey *et al.*, 1984; Patil e Anil, 2005). Cooksey *et al.* (1984) destacam que os gêneros encontrados em substratos artificiais são poucos e são citadas como mais comuns as espécies dos gêneros *Amphora*, *Licmophora*, *Navicula*, *Nitzchia*, *Pleurosigma* e *Synedra*, todos registrados no presente estudo.

Não foi identificado um padrão sucessional claro entre as espécies dominantes na comunidade microincrustante, o que também foi observado por Redekar e Wagh (2000) e Patil e Anil (2005). No entanto, a seqüência na colonização da comunidade microincrustante, a partir do 5° dia, iniciou com a alta densidade da espécie de diatomácea cêntrica *B. paxillifer*, enquanto que a diversidade de diatomáceas penadas foi mais alta no 15° dia, mostrando um aumento na complexidade na estrutura comunidade ao fim do período. O domínio inicial de diatomáceas cêntricas em processos sucessionais, seguido da dominância das diatomáceas penadas é reportado na literatura para o sistema planctônico (Nogueira e Figueiras, 2005) e parece se aplicar aos resultados observados.

Na comunidade macroincrustante registrada, os grupos e tipos morfo-funcionais dominantes: balanídeos, macroalgas, hidrozoários, briozoários incrustantes e mexilhões

(*P. perna*), assim como os demais grupos, serpulídeos, esponjas e ascídias já foram descritos por outros autores em trabalhos sobre incrustação em painéis, tanto em áreas temperadas (Sutherland e Karlson, 1977; Field, 1982; Nandakumar *et al.*, 1993) quanto no Brasil (Zalmon, 1988; Chasilew, 1998; Nassar e Silva, 1999; Brito *et al*. 2007).

A abordagem em nível de tipos morfo-funcionais se mostrou bastante adequada. A organização dos organismos em grupos funcionais incluiu o aspecto da fixação dos organismos e sua relação com o substrato (Sutherland, 1978; Field, 1982), o que foi bastante relevante para este estudo e utilizado em outros estudos sobre sucessão ecológica (Field, 1982; Absalão, 1993; Nassar e Silva, 1999; Omena e Souza, 1999).

O domínio inicial de algas filamentosas como *H. mitchelliae*, *U. fasciata* e *Enteromorpha* spp., de *Obelia dichotoma* e outros hidrozoários, e de balanídeos é largamente reportado para o estudo do processo sucessional. São organismos solitários e oportunistas, de crescimento rápido e curto ciclo de vida e característicos de início de sucessão (Zalmon, 1988; Absalão, 1993; Skinner, 1997; Nassar e Silva, 1999; Omena e Souza, 1999).

Nas últimas semanas, foi registrada a presença de organismos como esponjas e ascídias coloniais e a dominância do briozoário colonial *S. errata*. Esta espécie é descrita como tardia em processos sucessionais (Sutherland, 1978; Zalmon e Forneris, 1997; Skinner, 1997; Chasilew, 1998), e um excelente competidor por interferência, ocupando grande parte do substrato disponível (Sutherland, 1978), em função de sua alta taxa de crescimento, o que é uma vantagem sobre os demais (Sutherland e Karlson, 1977; Dean e Hurd, 1980). O mexilhão *P. perna* também só foi registrado nas últimas semanas. Este organismo utiliza algas filamentosas e hidrozoários como sítio de fixação primário, seu crescimento é rápido e não há necessidade de espaço para fixação em

função de seus filamentos bissais. Este animal apresenta preferência por substratos já colonizados e é reconhecido como residente final na comunidade (Absalão, 1993).

Quanto às macroalgas, cabe destacar o alto percentual de cobertura do tipo morfo-funcional filamentoso durante todo o período de observação, inclusive no final do estudo, em comparação ao de macrófitas corticadas e calcárias articuladas. É reconhecido na literatura que geralmente, as macrófitas e calcárias dominam em estádios finais de sucessão (Nandakumar *et al.*, 1993), em função de suas diferentes estratégias ecológicas. O fato de termos incluído algas filamentosas polissifônicas (como *S. hypnoides*, por exemplo), que começaram a ser registradas nas últimas quinzenas, junto com as espécies de filamentosas unisseriadas (como as ectocarpáceas), iniciais de sucessão, explica a manutenção da cobertura elevada de filamentosas ao longo do estudo.

Cabe destacar ainda os altos percentuais de cobertura de balanídeos durante todo o estudo. Brito *et al.* (2007) em estudo que incluía a sucessão em corpos-de-prova de aço carbono, na mesma época do ano na Ilha de Cabo Frio, registrou uma queda na cobertura de cracas ao longo de período, quando atingiu o mínimo de 6,25% por volta do 65° dia de experimento, voltando a aumentar, e permanecendo em torno dos 20% de cobertura em média nos últimos dois meses de experimento. Esta variação não foi observada neste estudo. O percentual de balanídeos apresentou valores entre 34,67% e 84,17%, do 80° dia até o fim dos experimentos nos três aços. Os altos valores de cobertura de balanídeos também foram observados no tratamento seletivo. Os tratamentos aplicados foram definidos com base em Brito *et al.* (2007). Era esperado que o tratamento seletivo apresentasse uma diferença bem maior no percentual de cobertura que os valores obtidos neste trabalho.

Desta forma, é possível afirmar que o alto recrutamento de balanídeos nos corpos-de-prova do presente estudo provavelmente interferiu nos resultados dos tratamentos aplicados. Não houve diferenças significativas nem nos valores de potencial, nem entre as duas retiradas (com 185 e 285 dias), nem na morfologia dos pontos de corrosão localizada observados entre os tratamentos "Comunidade" e "Balanídeos". Assim sendo, os resultados obtidos serão discutidos daqui para frente, considerando o tratamento "Controle" (ausência de macroorganismos) e o tratamento "Bioincrustação" (presença de macroorganismos).

A medição do potencial a circuito aberto nos corpos-de-prova em campo evidenciou um aspecto bastante discutido na literatura: o enobrecimento do potencial de aços inoxidáveis na presença do "fator biológico". O deslocamento do potencial em centenas de milivolts para valores mais positivos em função do tempo de imersão é descrito em diversos trabalhos (Videla, 1996). Estes trabalhos relacionam o enobrecimento do potencial a circuito aberto ao metabolismo do biofilme, à excreção de enzimas e às substâncias extracelulares (Mansfeld *et al*., 1992; Beech e Sunner, 2004). Scotto e Lai (1998), em um experimento que utilizou a captação de água do mar natural, adicionaram um inibidor da respiração microbiana em corpos-de-prova com biofilme e comprovaram uma queda no potencial a circuito aberto que, enquanto o biofilme esteve inativo, voltou ao patamar dos testes realizados em água esterilizada.

Apesar dos vários estudos que abordaram o tema, não há na literatura conclusões definitivas sobre os fatores que aumentam o potencial a circuito aberto (Mattila *et al.*, 1997; Videla, 2003; Acuña *et al.*, 2005; Mansfeld, 2007). Outro ponto, destacado por Acuña *et al.* (2005), é que dos estudos realizados até o momento, poucos foram realizados em campo e dentre esses, a grande maioria foi desenvolvida em áreas temperadas e frias. De acordo com os autores, estudos em campo em áreas tropicais são

escassos e podem indicar diferenças na ocorrência do fenômeno e nos estudos relacionados com a comunidade micro e macroincrustante.

Neste trabalho, no tratamento “Controle”, o enobrecimento do potencial foi observado em todos os três aços no 5° dia e os valores de potencial se mantiveram até o final do experimento. Entretanto, o fenômeno foi mais acentuado nos aços 904L e Zeron 100. Nesses aços, no tratamento “Bioincrustação”, o aumento do potencial foi observado no 22° dia e não se manteve, mostrando uma queda ao longo do tempo para valores mais negativos.

O presente trabalho não tem por proposto analisar as possíveis causas de elevação do potencial a circuito aberto observado nos ensaios de campo. O enobrecimento é um fenômeno complexo de causas ainda não definidas e como destacado por Mansfeld e Little (1991), a simples medição do potencial a circuito aberto não fornece informações suficientes para a interpretação adequada. Contudo, o mesmo autor em revisão recente sobre o assunto (Mansfeld, 2007), sugere que apesar de envolver mecanismos ainda desconhecidos até o momento, é provável que o enobrecimento do potencial se deva ao aumento da taxa de redução do oxigênio.

Desta forma, a discussão atual em torno do assunto está concentrada na reação de redução envolvida no processo corrosivo em meios naturais, cujo agente oxidante mais importante, além da própria água, é o oxigênio. Este elemento quando presente na solução tem por efeito elevar o potencial para valores mais nobres e neste caso a redução do oxigênio se faz com a formação de água ou ainda de água oxigenada (Pourbaix, 1987). Sendo assim, mudanças na concentração de oxigênio ou no pH interfacial induzidas pelos organismos, poderiam aumentar o potencial reversível de oxigênio, causando o enobrecimento. No entanto, sabe-se que esses parâmetros contribuem muito pouco para os valores de potencial reversível. Com isso, a formação

de água oxigenada na reação de redução foi sugerida para explicar a elevação dos valores de potencial, pois neste caso o potencial reversível é maior e consequentemente aumentaria os valores observados em aços inoxidáveis, o que também ainda não foi comprovado (Mansfeld, 2007).

De qualquer modo, a condição necessária para estabilização do filme de passivação e conseqüente manutenção do potencial em valores elevados é a presença de oxigênio junto da interface do metal (Sedriks, 1979). Assim sendo, o que pode explicar os altos valores de potencial do tratamento "Controle" no ensaio de campo desenvolvido neste trabalho, talvez seja o fato de que os corpos-de-prova deste tratamento, pela ausência da macroincrustação, permaneceram durante todo o tempo com as superfícies expostas ao meio oxidante. A adesão do biofilme neste caso, seja qual tenha sido a composição específica e a abundância, provavelmente permitiu a difusão do oxigênio para junto da interface do metal, contribuindo para a estabilidade dos valores de potencial ao longo do ensaio. Como destacado por Neville e Hodgkiess (1998), um potencial a circuito aberto elevado é indicativo de superfícies não atacadas, protegida por um filme de passivação.

Todos os trabalhos relacionam o enobrecimento do potencial com a microincrustação e não com a macroincrustação. De fato, o enobrecimento do potencial sempre ocorre nos dias iniciais de imersão dos corpos-de-prova, coincidindo com o período de dominância do biofilme. Neste estudo, no tratamento "Bioincrustação", o fenômeno foi observado no período final de dominância do biofilme e na fase inicial da colonização dos macroincrustantes, cerca de 15 dias após os valores de potencial dos corpos-de-prova telados do "Controle" terem subido.

O lapso de tempo na ocorrência do enobrecimento entre um tratamento e outro, sugere que o artefato experimental, ou seja, a inclusão das telas interferiu no

estabelecimento e também na magnitude do potencial para valores mais altos no "Controle" comparado com o tratamento "Bioincrustação". A inclusão das telas foi a opção encontrada para impedir o desenvolvimento da comunidade incrustante de maneira eficiente e operacional e, assim, verificar como o material se comporta na ausência dos macroorganismos.

Dexter e Gao (1988) em experimento realizado em laboratório sob condições controladas, observaram o enobrecimento dos valores em um intervalo de 3 a 7 dias, que concorda com o tempo observado no tratamento "Controle" do presente estudo. Os autores sugeriram que o intervalo de tempo em que a elevação do potencial demora a acontecer pode estar relacionado ao tempo que leva para o biofilme atingir a maturidade. A maturação do biofilme resulta em alta diversidade de espécies e na geração de uma arquitetura complexa, função da redistribuição dos organismos (Stoodley *et al*., 2002), e como ressalta Little *et al*. (2007) a estrutura e composição do biofilme podem ser afetadas por pequenas perturbações, como fluxo e temperatura. É possível que as telas tenham criado um micro-ambiente "controlado" e protegido não só do fluxo, mas também das interações ecológicas com herbívoros e outros incrustantes, o que pode ter antecipado a maturação do biofilme em relação ao biofilme dos corpos-de-prova expostos, causando as diferenças observadas.

A escala de tempo de estudos que objetivam estudar o efeito do biofilme no processo corrosivo é de horas ou dias (no máximo 40 ou 60 dias). Como o objetivo do presente estudo era associar variações no processo aos macroorganismos, a evolução do potencial a circuito aberto foi acompanhada durante 285 dias. Como citado anteriormente, após o enobrecimento do potencial, os valores de potencial no tratamento "Bioincrustação" não se mantiveram constantes. Assim como no presente estudo, Neville e Hodgkiess (1998), apresentando os resultados de 250 dias de observação da

variação do potencial em aços inoxidáveis expostos em campo (dentre os quais o aço UNS S32760), mostraram que após o enobrecimento do potencial (que nesse trabalho ocorreu aos 12 dias de experimento), os valores de potencial também não se mantiveram ao longo do tempo. Os valores oscilaram nos primeiros seis meses e permaneceram em torno de valores negativos até o final do experimento.

No presente estudo, a alta variabilidade encontrada entre os valores de potencial medidos nas réplicas do mesmo tratamento (principalmente nos corpos-de-prova expostos), não era esperada. No entanto, outros trabalhos também observaram uma grande oscilação entre valores mais positivos e negativos no potencial a circuito aberto de corpos-de-prova de um mesmo material exposto em campo, dentre esses, Neville e Hodgkiess (1998) em estudo de longa duração, como citado anteriormente. Em estudos sobre os efeitos do biofilme, Brankevich *et al*. (1990) e Mattila *et al.* (2000) atribuíram a oscilação encontrada ao desenvolvimento de pontos de corrosão localizada, o que parece concordar com as observações feitas no presente estudo.

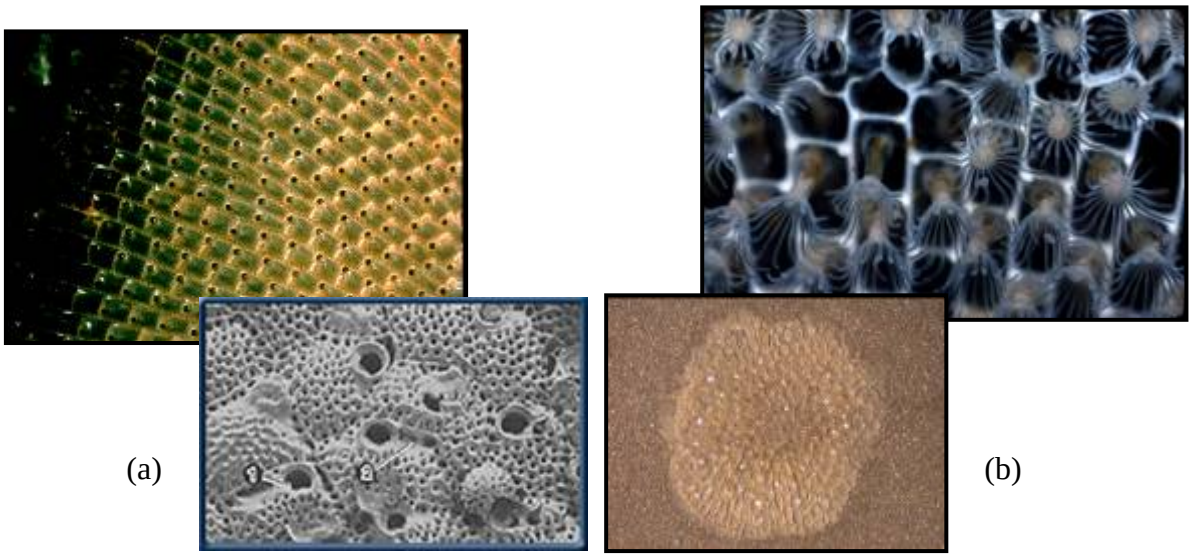
A queda gradual do potencial médio ao longo do tempo apresentou correlação negativa com alguns grupos de organismos incrustantes, ou seja, o potencial diminuiu conforme aumentou o percentual de cobertura dos grupos dominantes, como cracas, macroalgas e briozoários, indicando o aumento de áreas anódicas. Conseqüentemente, a sucessão da comunidade causou também uma diminuição gradual de áreas dos corpos-de-prova em contato com o oxigênio, que funciona como catodo.

O potencial medido é um valor médio entre o potencial das áreas anódicas e catódicas. Logo, o aumento de áreas anódicas leva a um abaixamento do valor do potencial. Os aços utilizados no estudo são ligas extremamente resistentes à corrosão. Porém, o aço 904L mostrou uma queda mais acentuada nos valores de potencial (cerca de 294 mV em relação ao valor mais alto para o final do estudo), comparado com os

valores do aço Zeron 100 (que diminuíram cerca 210 mV). Desta forma, os resultados obtidos mostram que os aços estão sujeitos ao ataque localizado nessas condições, e como sugerido na literatura, o aço 904L apresentaria maior susceptibilidade aos processos de corrosão sob depósito em comparação com o aço Zeron 100 (Zhang e Dexter, 1995).

Um outro indicativo foi fornecido pelos resultados da análise de regressão. Foram encontradas diferenças entre os aços quanto aos grupos correlatos. Os corpos-de-prova do aço 904L apresentaram correlação negativa com o grupo dos balanídeos, enquanto que para o aço Zeron 100 esta correlação não ocorreu, sugerindo que o aumento na cobertura desses organismos, agentes causadores de corrosão por crévices, influenciou na queda dos valores de potencial apenas para o aço 904L.

Por outro lado, o maior valor de correlação observado para o aço Zeron 100 foi em relação aos briozoários incrustantes, organismos coloniais de exoesqueleto poroso, produzido por cada indivíduo, como pode ser observado na figura 86.



(a) (b)

Figura 86 – Fotos mostrando em detalhes a morfologia dos briozoários incrustantes que ocorreram nos corpos-de-prova deste experimento, (a) *Schizoporella errata* e (b) *Membranipora membranacea*.

Cabe destacar que no aço Zeron 100, a cobertura de briozoários foi crescente ao longo do estudo e alcançou percentuais maiores que no aço 904L, o que pode explicar a correlação entre o aumento da cobertura e a queda do potencial ter sido encontrada somente para o aço Zeron100. Entretanto, a ocupação de mais áreas dos corpos-de-prova por briozoários, acompanhada da queda do potencial de mais de 200 mV (em relação ao controle telado) de um aço extremamente resistente indica, como já sugerido por Brito *et al*. (2007), que estes organismos também podem influenciar no processo de corrosão localizada.

Embora a forma de fixação dos briozoários seja distinta dos balanídeos, sua estrutura porosa pode favorecer a formação de células de aeração diferencial, principalmente do centro para área exposta ao redor da margem do exoesqueleto. Além disso, a base membranosa pode permear água e fluidos corporais para a interface metal/ solução, o que poderia modificar não só a concentração de oxigênio, como também o potencial e o pH.

Estes invertebrados são bastante conspícuos na comunidade incrustante e descritos como representativos em trabalhos que avaliaram a bioincrustação em tubulações de usinas nucleares (Sasikumar e Nair, 1997), em plataformas de petróleo (Relini *et al*., 1998; Stachowitsch *et al*., 2002) e cascos de navios (Gollasch, 2002), o que mostra a importância não só dos estudos ecológicos, como também de estudos sobre esses organismos aplicados às indústrias que utilizam sistemas marinhos. Estudos sobre a influência dos briozoários incrustantes no processo corrosivo aparentemente ainda não foram descritos na literatura.

Contudo, em relação aos pontos de corrosão localizada observados após as retiradas, estes estavam claramente associados às bases calcáreas dos balanídeos. Não foram encontrados outros pontos que pudessem ser associados aos briozoários, e nem

aos bissos dos mexilhões, nem a outro grupo bioincrustante, como também foi observado em outros trabalhos (Rowlands, 1976; Griffin *et al.*, 1989; Kaplin, *et al.*, 1998a; Koryakova *et al.*, 2001, 2002).

O mecanismo de formação de crévice pelos balanídeos em superfícies de aço inoxidável é bem descrito na literatura (Eashwar *et al*., 1992; Koryakova *et al.*, 1995, 1999; Kaplin *et al.*, 1998a; Neville e Hodgkiess, 2000). Os trabalhos sugerem que a menor difusão do oxigênio sob carapaças das cracas atua na formação da corrosão e destacam frestas circulares ao redor das bases calcáreas como o ataque mais comumente encontrado, o que também foi observado no presente estudo (Figuras 61, 62 e 63).

Alguns trabalhos afirmaram que os ataques localizados seriam encontrados exclusivamente sob cracas mortas (Ruimu *et al.*, 1984 *apud* Eashwar *et al*., 1992) ou seriam bem mais intensos nessas condições (Eashwar *et al*., 1992; Koryakova *et al.*, 1995). As bactérias associadas à decomposição da matéria orgânica e a conseqüente acidificação e perfuração das bases calcáreas são os principais fatores apontados como aceleradores do processo. No presente estudo, não descartamos que ao longo tempo, a mortalidade natural dos organismos tenha produzido alguns dos ataques que foram registrados. No entanto, acreditamos que as crévices encontradas foram causadas em sua maioria pelos organismos vivos, em condições naturais, o que é corroborado por Kaplin *et al*. (1998a) e Neville e Hodgkiess (2000). Essa premissa é reforçada pelo fato de terem sido encontradas crévices em forma de anéis concêntricos, como observado também por Kaplin *et al*. (1998a). Os autores atribuíram os crévices concêntricos ao crescimento dos organismos. Conforme o animal cresce, a base se expande perifericamente por acréscimo marginal (Anderson, 1994) e forma uma depressão correspondente àquele tamanho. Ao longo do tempo, crévices de diferentes tamanhos,

concêntricas podem ser observados. Naturalmente, este tipo de formação é causado apenas pelos organismos vivos.

Alguns estudos, como Koryakova *et al*. (1998), sugerem que a corrosão localizada causada pelos balanídeos se torna mais grave pela contribuição da comunidade bacteriana associada. Segundo Kaplin *et al.* (1998a), a interface entre o metal e as bases das cracas cria micro-ambientes, formados pelos canais radiais e os pontos de adesão do cimento, propiciando a proliferação de bactérias aeróbicas e anaeróbicas, o que pode inclusive formar pequenos pites embaixo das carapaças.

No presente trabalho, não foram observados pites nos materiais. Eashwar *et al.* (1992) destaca que este tipo de formação é bem menos freqüente nos casos de corrosão associada aos balanídeos. Griffin *et al*. (1989), descreve, além dos crévices, pites de pouca profundidade, marcados ao centro, embaixo das carapaças das cracas. Este tipo de morfologia também foi observado neste trabalho, como pode ser observado nas figuras 62, 63 e 64.

De fato, alguns ataques localizados nos corpos-de-prova estudados ficaram marcados na superfície, porém as micrografias não mostraram desníveis ou depressões associadas. Segundo Malik *et al.* (1999), isto pode ser atribuído ao alto grau de resistência das ligas estudadas à propagação de crévices, função da forte passivação dos aços, mostrando que a iniciação não está necessariamente relacionada à taxa de propagação.

Entretanto, conforme sugerem Nevillle e Hodgkiess (1998), a corrosão localizada causada por incrustantes pode não refletir nos parâmetros eletroquímicos, incluindo o potencial a circuito aberto, que no referido estudo permaneceu numa faixa indicativa de que o material não estaria apresentado corrosão localizada quando, no entanto, esta foi observada. Este aspecto corrobora o observado no presente estudo,

aonde os valores de potencial a que chegaram os aços em média no final de estudo, em torno dos -100 $mV_{Ag/AgCl}$, não foram valores característicos de materiais em água do mar natural sob efeito de corrosão localizada, que costumam ser bem mais negativos, da ordem de -400 $mV_{Ag/AgCl}$ para aços inoxidáveis (Dexter e Gao, 1988; Mansfeld *et al*. 1992).

Finalmente, pode-se afirmar que o experimento desenvolvido para testar os aços inoxidáveis em campo se mostrou eficiente, permitindo observar o comportamento dos materiais em diferentes condições de exposição ao ambiente marinho e à bioincrustação. Embora não tenha sido possível relacionar de forma clara as mudanças no potencial a circuito aberto com o desenvolvimento da comunidade, alguns aspectos observados foram bastante relevantes - como a elevação e queda do potencial durante o estudo, a observação de crévices em condições naturais, com os balanídeos vivos, e o fato de que, mesmo em ligas consideradas resistentes à corrosão, a corrosão localizada pode acontecer e não ser detectada pelos métodos eletroquímicos mais comuns de monitoramento da corrosão, dificultando o controle do processo em instalações industriais.

VI.2 – EXPERIMENTO DE LABORATÓRIO

Os cultivos de larvas do balanídeo *Balanus amphitrite*, desenvolvidos em laboratório são os mais utilizados em trabalhos que objetivam testar como o assentamento das larvas se comporta e/ou influencia nas mais variadas hipóteses (Ritschoff *et al*., 1984). Os cultivos de larvas desse balanídeo são considerados de simples execução devido à resistência e ao ciclo reprodutivo, embora, no presente trabalho, algumas dificuldades foram encontradas. Após várias tentativas para obtenção das larvas cypris. foi possível concluir que a aplicação do antibiótico é fundamental para

o sucesso do cultivo, se mostrando mais importante do que a quantidade ou qualidade de alimento, detalhe não explicitado em nenhum dos trabalhos consultados na literatura.

A qualidade nutricional do alimento também foi um ponto decisivo, porém na etapa seguinte ao cultivo, isto é, na viabilidade das larvas cypris obtidas e no crescimento dos indivíduos. Devido aos problemas na alimentação, os experimentos, ao invés de funcionarem como réplicas, forneceram condições distintas para análise dos parâmetros eletroquímicos, o que também foi interessante. Desta forma, foi possível observar que o primeiro experimento apresentou menor densidade de indivíduos de menor tamanho e o segundo maior densidade de indivíduos de maior tamanho.

A taxa de crescimento dos indivíduos não foi estimada durante os experimentos, mas as medidas obtidas dos parâmetros eletroquímicos em intervalos regulares de tempo, objetivando verificar a resistência à corrosão dos materiais, também estão relacionadas ao aspecto do crescimento dos indivíduos durante as semanas de observação. Em relação à influência do tamanho dos balanídeos, alguns trabalhos mencionam que as cracas só influenciariam no processo corrosivo quando atingem um tamanho mínimo, conforme sugerido por Relini *et al*. 1976 (Eashwar *et al.*, 1992; Koryakova *et al*., 1999; Neville e Hodgkiess, 2000).

A análise do potencial a circuito aberto mostrou que as diferenças no tamanho dos balanídeos, a densidade dos indivíduos e a introdução do alimento não influenciaram de modo marcante nos valores obtidos.

Por outro lado, algumas tendências na variação do potencial foram observadas. Nos dois experimentos, em ambos os aços, os valores de potencial a circuito aberto em T2 (Controle alimento) foram mais nobres que em T1 (Controle estéril). Observando o experimento 1 para os dois aços, é possível verificar que os valores de potencial em T3 (*B. amphitrite*) foram mais nobres, similares aos de T2 durante todo o experimento,

indicando que a fixação das cracas menores e em menor quantidade não causou modificações na interface que afetasse os valores de potencial dos aços em relação ao meio com alimento.

Entretanto, no experimento 2, os valores de potencial em T3 foram mais próximos de T1, com uma tendência de queda a partir do 15° dia, ligeiramente mais visível para o aço 904L . Esta diferença pode sugerir que a presença das cracas de maior tamanho e em maior quantidade contribuiu para um abaixamento do potencial medido na presença do alimento, principalmente a partir do 10° dia.

Porém, com base nos resultados obtidos não foi possível concluir que a presença dos animais tornou de fato os valores de potencial do aço mais negativos, pois somente na medição do 15° dia, o potencial foi mais baixo que o observado no T1, o controle em água do mar estéril. Contudo a tendência de queda observada nos valores de potencial pode ser indicativa de que com o tempo e conseqüentemente maior tamanho, a presença dos organismos poderia causar a diminuição dos valores de potencial em relação ao observado em água do mar, o que parece corroborar a hipótese de Relini *et al*. (1976), de que os balanídeos precisam atingir um tamanho mínimo para interferir no processo e com base no presente estudo maiores que 7 mm.

Apesar das tendências observadas, medidas do potencial a circuito aberto não fornecem informações sobre as taxas de corrosão. A medição do potencial de ruptura (Erup) tem se mostrado uma ferramenta útil para estudo dos materiais (Neville e Hodgkiess, 1998). Diferenças entre os valores de potencial de ruptura (Erup) foram encontradas ao longo deste trabalho. A tabela 8 mostra resumidamente os potenciais de ruptura medidos, tanto no modo potenciostático (realizado durante os experimentos), quanto pelo modo potenciodinâmico (realizado imediatamente antes do término). Cabe ressaltar, que os valores obtidos com os diferentes métodos não podem ser comparados

numericamente, porém com estes é possível corroborar algumas das tendências observadas.

Tabela 8 – Valores de potencial de ruptura (Erup) obtidos durante os experimentos nos modos potenciostático (com 7, 14 e 21 dias no Experimento 1 e 7 e 14 dias no Experimento 2) e potenciodinâmico (ao fim dos experimentos), e seus respectivos potenciais a circuito aberto (T1- Controle estéril, T2- Controle Alimento, T3- *B. amphitrite*).

		Experimento 1							**Experimento 2**						
			Ecorr (mV)			**Erup (mV)**				Ecorr (mV)			**Erup (mV)**		
Aço	**Modo**	**Dia**	T1	T2	T3	**T1**	**T2**	**T3**	**Dia**	T1	T2	T3	**T1**	**T2**	**T3**
904 L	*Potenciostático*														
		7	-103	-82	-71	**350**	**250**	**250**	7	-165	-54	-85	**250**	**250**	**220**
		14	-175	-111	-97	**250**	**220**	**220**	14	-135	-100	-98	**450**	**250**	**190**
		21	-192	-46	-25	**350**	**250**	**250**							
	Potenciodinâmico														
			-133	*-21*	*-93*	***698***	***620***	***627***		*-129*	*-77*	*-70*	***>900***	**-**	***645***
Z100	*Potenciostático*														
		7	-144	-96	-86	**250**	**250**	**250**	7	-163	-100	-127	**250**	**220**	**190**
		14	-140	-144	-116	**400**	**250**	**250**	14	-137	-124	-164	**300**	**220**	**190**
		21	-169	-109	-111	**500**	**250**	**250**							
	Potenciodinâmico														
			-172	*-79*	*-85*	***792***	***664***	***640***		*-157*	*-112*	*-145*	***690***	**-**	***517***

Como é possível observar na tabela 8, tanto no Experimento 1 quanto no Experimento 2, os valores sempre mais elevados de Erup no Tratamento 1 (Controle estéril) em comparação com aos outros dois tratamentos, comprovaram a integridade do filme de passivação após 3 semanas em água do mar e a resistência dos materiais na ausência de depósitos nessas condições, concordando com o descrito na literatura (Hassan e Malik, 1989; Malik *et al*., 1995; Malik *et al*., 1999; Ahmad e Malik, 2001; Malik *et al*., 2004).

Por outro lado, em relação aos Tratamentos 2 (Controle alimento) e 3 (*B. amphitrite*) os materiais apresentaram comportamento diferente.

No experimento 1, em ambos os aços, os valores de potencial de ruptura idênticos entre os tratamentos 2 e 3 durante todo o estudo, mostram que a fixação dos balanídeos não interferiu, provavelmente em função do tamanho diminuto dos organismos. Os valores depois de quatro semanas, obtidos no modo potenciodinâmico

e os valores de impedância imaginária corroboram esta hipótese, uma vez que os valores do T2 e do T3 foram muito próximos.

Entretanto, no experimento 2, foram observadas diferenças entre os tratamentos e entre os aços. No aço Zeron 100, os valores do potencial de ruptura no T3 (com as cracas fixadas) foram mais baixos que no meio com alimento (T2), o que pode indicar uma sensibilidade do aço aos balanídeos. Porém, os valores não se modificaram na segunda semana, indicando que o crescimento dos indivíduos não foi um diferencial. No ensaio potenciodinâmico, o valor do potencial de ruptura do T3 foi menor que o T1 (Controle estéril) cerca de 180 mV, ainda assim os valores de impedância imaginária foram praticamente iguais. As tendências observadas sugerem que o aço Zeron 100 foi pouco afetado pela presença dos indivíduos ainda jovens.

Já para o aço 904L, comparando com o concentrado de alimento, o valor de potencial de ruptura foi menor na presença das cracas (T3). Levando-se em consideração o tempo de ensaio, pode-se observar uma tendência de decaimento destes valores, indicando que o tamanho dos organismos também interferiu nas medições, concordando com a hipótese do "tamanho mínimo", como já mencionado (Relini *et al.*, 1976). Contudo, em se tratando de potencial de ruptura, o tamanho de 7 mm dos balanídeos no presente estudo já foi suficiente para causar as alterações observadas.

Os resultados sugeriram uma maior susceptibilidade à corrosão do aço 904L nos corpos-de-prova onde os balanídeos estavam fixados. A maior sensibilidade aos organismos, foi verificada também nos ensaios potenciodinâmicos, onde a diferença entre os valores do T1 (Controle estéril) e o T3, com os balanídeos fixados, foi da ordem de 300 mV. Além disso, os valores de impedância imaginária foram visivelmente menores nos corpos-de-prova onde as cracas estavam fixadas.

O aço 904L é reportado na literatura como um aço que apresenta alta performance em água do mar, se equiparando aos aços especiais que contém 6% de molibdênio, no que se refere à formação de pites e na ausência de depósitos (Ruijini *et al.*, 1989; Malik *et al.*, 1999). Desta forma, valores altos de potencial de ruptura são descritos na literatura, Ahmad e Malik (2001), por exemplo, encontraram valores entre 905 e 1016 mV, concordando com o valor encontrado no experimento 2, de 925 mV, nos corpos-de-prova do controle, em água do mar esterilizada. Porém o aço 904L é considerado como de resistência moderada à corrosão por crévice, comparando com outros aços de alta liga (Zhang e Dexter, 1995), o que pode explicar os resultados encontrados nos ensaios eletroquímicos dos outros tratamentos, onde os valores de potencial de ruptura foram da ordem de 600 mV.

No entanto, os pontos de corrosão localizada observados em T3, associados às bases calcáreas, após o término dos experimentos nos corpos-de-prova (tanto do aço Zeron 100, quanto do AISI 904L) foram poucos e incipientes por serem ambos aços altamente ligados. Este fato mostra a resistência dos materiais à propagação de crévices em água do mar, o que foi confirmado pelas curvas nos ensaios de impedância, de comportamento altamente capacitivo, sugerindo elevados valores de resistência de polarização (Rp), justificados pela manutenção da integridade do filme de passivação dos corpos-de-prova.

Em relação à observação dos corpos-de-prova após os ensaios de polarização, não foi detectado qualquer tipo de corrosão localizada nos corpos-de-prova dos controles (T1 e T2), nem crévices na interface metal/resina como observado por Neville e Hodgkiess (2000) em polarização de aços de alta liga. Entretanto, nos corpos-de-prova com os balanídeos fixados (T3) foram observados crévices nos materiais em torno das

bases calcáreas e pontos de corrosão embaixo dos organismos, sugerindo a potencialidade dos balanídeos como agentes causadores de corrosão localizada.

Neste experimento foram incluídos dois controles em função do fato já amplamente reportado na literatura de que a presença do "fator biológico" influencia o comportamento de aços inoxidáveis, elevando os potenciais de corrosão. Então, para verificar a influência dos balanídeos, era preciso confirmar e comparar o efeito do concentrado de microalgas no meio sobre o comportamento eletroquímico dos aços.

Após os experimentos foi observada uma espessa camada gelatinosa transparente recobrindo os corpos-de-prova em que o alimento foi adicionado (T2 (controle do alimento) e o T3 (com os indivíduos fixados)). Ao analisar o conteúdo do muco, observou-se a presença de matéria orgânica e fitoflagelados.

As microalgas utilizadas na alimentação dos indivíduos, *Skeletonema costatum* e *Phaeodactylum tricornutum* são diatomáceas planctônicas, ou seja, que vivem na coluna d´água e não são encontradas associadas ao biofilme de substratos artificiais. Esse grupo de microalgas é conhecido pela grande produção de mucilagem, formada de uma mistura complexa de macro-moléculas, como proteínas, polissacarídeos e lipídios (Beech *et al.*, 2005). A produção de mucilagem, que é transparente com a consistência de um gel (chamado de TEP (partículas exopoliméricas transparentes)), é função da necessidade dos organismos de adesão tanto celular quanto intercelular, incluindo a adesão às superfícies (Wetherbee *et al.*, 1998). Agregados de *Skeletonema* formados pela união das células por uma expressiva quantidade de mucilagem e suas funções ecológicas são descritos na literatura (Thornton e Trake, 1998).

A mucilagem estava presente na água do recipiente em que os corpos-de-prova foram imersos. O fato de que a adsorção de proteínas e outras macromoléculas nas superfícies é espontânea em água do mar, como descrito por Compére *et al.* (2001) em

estudo que utilizou um aço inoxidável como substrato, explica a camada gelatinosa observada na superfície dos corpos-de-prova. Além disso, a mucilagem serve de base para o desenvolvimento de bactérias e fitoflagelados, segundo Thornton e Trake (1998). Os fitoflagelados, por sua vez, foram observados no concentrado de *Skeletonema* e no conteúdo da camada que cobria a superfície. São descritos como grandes produtores de mucilagem (Throndsen, 1997) assim como as bactérias (Beech *et al.*, 2005). Ambos os grupos podem ter contribuído para aumentar e espessar a camada gelatinosa observada.

Como mencionado anteriormente, a literatura descreve um aumento do potencial a circuito aberto em aços inoxidáveis relacionado à formação de filmes de microorganismos. Foi observado um aumento dos valores de potencial a circuito aberto na presença do alimento em comparação com a água do mar estéril em ambos os aços. O aumento, porém, foi de pouca amplitude e sem mudanças acentuadas nos valores. Os trabalhos que observaram o enobrecimento dos valores de potencial a circuito aberto associam o fenômeno a um biofilme complexo, composto de vários grupos de microorganismos, o que não foi o caso do presente estudo, onde foram encontrados apenas fitoflagelados.

No entanto, o comportamento diferenciado dos materiais na presença da mucilagem foi claramente percebido nos ensaios de polarização no modo potenciodinâmico (no experimento 2) quando os materiais não apresentaram um valor característico de potencial de ruptura.

VI.3 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os experimentos desenvolvidos neste estudo tiveram como objetivo principal testar o desempenho de aços inoxidáveis especiais na presença da bioincrustação e em especial, enfocar a influência dos balanídeos. A obtenção de informações de um

experimento em campo e a complementação com outro em laboratório, só com os balanídeos, se mostrou fundamental para agregar à discussão dois aspectos, principalmente. O primeiro foi a verificação de forma isolada do efeito dos balanídeos para o processo, que só foi possível utilizando cultivos. A fixação das cracas nos corpos-de-prova foi obtida com sucesso, e desta forma, em trabalhos futuros, sugerimos a utilização de cultivos de outros organismos, como os briozoários incrustantes, aplicados aos estudos de corrosão, como sendo uma grande contribuição para o estudo da biocorrosão. O segundo ponto foi o fato de que o assentamento e crescimento de indivíduos jovens de balanídeos é uma fase que se perde em um experimento de campo sem retiradas dos corpos-de-prova em um curto espaço de tempo. Sendo assim, foi possível acompanhar, de certa forma, as três semanas em que os balanídeos não puderam ser observados em campo e ainda verificar se desde jovens os balanídeos atuam no processo corrosivo.

Entretanto, os aços inoxidáveis especiais que foram testados são de fato extremamente resistentes em água do mar. A resposta para perguntas como “em que momento da sucessão dos incrustantes o material foi mais atacado” ou “qual o tamanho mínimo dos balanídeos para que interfiram no processo” talvez tivessem sido respondidas com base nas observações do aço AISI 316. Este é um aço inoxidável convencional, menos resistente aos processos de corrosão localizada, e as medidas eletroquímicas poderiam ter apresentado uma relação direta com a observação de pites e crévices. Porém as observações e medidas feitas no presente trabalho não corresponderam ao comportamento normal do material e não puderem ser consideradas e sua utilização em estudos futuros é recomendada.

Como já mencionado, a base para o desenvolvimento de aços inoxidáveis mais resistentes à corrosão que os convencionais, foi a melhora na produção de métodos e o

conhecimento dos efeitos dos elementos ligantes nas diferentes propriedades dos aços introduzidos no mercado para aplicação industrial durante as últimas décadas (Liljas, 1995). Exemplos típicos são os aços super austeníticos como o aço 904 L e super duplex como o aço Zeron 100 (Kovach, 2000; Comer e Looney, 2006).

Com base nos resultados obtidos em ambos os experimentos, observou-se que o aço 904L apresentou maiores valores de potencial de ruptura na ausência de depósitos que o aço Zeron 100. Apresentou também maior elevação de potencial a circuito aberto, não só na ausência como também na presença de bioincrustação. Neville e Hodgkiess (1998) sugerem que, quanto mais resistente à corrosão localizada, maior a elevação do potencial a circuito aberto de aços de alta liga durante o período de enobrecimento.

No entanto, esta tendência não foi observada. Comparando o desempenho dos dois aços especiais utilizados neste estudo, foi possível observar que o aço Zeron 100 se mostrou mais eficiente que o aço 904L. Frente aos tratamentos aplicados, tanto no experimento de campo, quanto no de laboratório, as medidas dos parâmetros eletroquímicos do aço Zeron 100 se mostraram mais estáveis durante os ensaios, apresentando menor diferença entre as medidas obtidas na ausência e na presença da bioincrustação. Este fato sugere que o comportamento do aço Zeron 100 foi menos influenciado pela presença dos incrustantes. Este aço é uma das ligas mais modernas e apresenta mais cromo que o aço 904L em sua composição, o que aumenta a resistência do filme de passivação, principalmente neste caso, onde o pH da solução é levemente alcalino. Além disso, não só a adição de molibdênio na liga (Yang e Pourbaix, 1981; Olsson e Lindolt, 2003), mas também de outro elemento, o tungstênio (Olsson e Lindolt, 2003) contribui para impedir a propagação da corrosão localizada, o que de fato parece ter sido bastante eficiente.

VII- CONCLUSÕES

- Os procedimentos experimentais utilizados, tanto para os ensaios em campo quanto em laboratório, se mostraram adequados para o estudo proposto, embora o controle do experimento de campo (com as telas), precise ser aperfeiçoado em estudos futuros. Outro ponto que necessita ser investigado de forma mais aprofundada é a influência no processo de corrosão da camada de mucilagem encontrada nos corpos-de-prova utilizados no controle dos ensaios em laboratório.

- Na comunidade incrustante registrada no ensaio em campo, em nível microscópico, as bactérias não foram observadas e as diatomáceas foram os organismos dominantes entre o 5° e o 15° dia. Em nível macroscópico, a comunidade esteve composta principalmente por balanídeos, macroalgas, hidrozoários, briozoários incrustantes e mexilhões.

- Os valores do potencial a circuito aberto dos aços medidos ao longo do tempo de ensaio em campo mostraram um enobrecimento dos valores nas primeiras semanas de estudo. Os valores mais altos foram observados no "Controle" e estes foram estáveis durante todo o experimento. Nos corpos-de-prova com incrustantes, os valores caíram e oscilaram entre as réplicas e ao longo do tempo, indicando um provável estabelecimento de corrosão localizada nos corpos-de-prova.

- Os resultados da correlação sugeriram que os valores de potencial do aço 904L se tornaram mais negativos em função da colonização dos balanídeos e os do aço Zeron 100 pela colonização de briozoários incrustantes. Aparentemente, a influência de briozoários (como *S. errata* e *M. membranacea*) no processo corrosivo ainda não foi descrita na literatura.

- Os pontos de corrosão observados foram causados pelos organismos vivos e estiveram relacionados às bases calcáreas dos balanídeos. No entanto, não foi observada uma relação clara entre a variação do potencial e os ataques observados.

- No experimento em laboratório, os cultivos e a manutenção dos indivíduos jovens de *B. amphitrite* foram obtidos com sucesso, servindo de base para que em estudos futuros possam ser utilizados em testes com outros materiais e por um tempo mais longo. O aprimoramento de técnicas de cultivo de outros incrustantes será também de grande contribuição para estudos de biocorrosão.

- No ensaio com os balanídeos jovens não foram observadas diferenças no potencial a circuito aberto entre os tratamentos nos aços especiais. Já em relação ao potencial de ruptura, os valores foram mais baixos nos corpos-de-prova com as cracas fixadas, comparado com os obtidos em água do mar e/ou alimento, tanto para o aço 904L, quanto para o aço Zeron 100. Entretanto, o aço 904L foi mais sensível à presença dos indivíduos como pôde ser também observado a partir dos resultados de impedância eletroquímica. Embora os pontos de corrosão encontrados tenham sido poucos em ambos os aços, em sua maioria estavam associados às bases calcáreas, inclusive após a polarização, indicando a influência desses organismos no estabelecimento de corrosão localizada.

- Em relação aos aços utilizados, a confecção dos corpos-de-prova do aço AISI 316 prejudicou seu desempenho durante os experimentos, o que impossibilitou sua utilização como base para comparações com os aços especiais. O aço 904L se mostrou mais susceptível que o aço Zeron 100 à corrosão localizada nas condições fornecidas pelos ensaios.

CAPÍTULO VIII - REFERÊNCIAS BILBIOGRÁFICAS

ABARZUA, S., JAKUBOWSKI, S., 1995, "Biotechnological investigation for the prevention of biofouling. I. Biofouling and biochemical principles for the prevention of biofouling." *Marine Ecology Progress Series*, v.123, pp.301-312.

ABSALÃO, R. S., 1993. Colonização primária e sequência de substituições em substrato artificial na comunidade epibêntica da Baía de Guanabara, RJ, Brasil**.** Tese de D.Sc, Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, são Paulo, SP, Brasil.

ACUÑA, N., ORTEGA-MORALES, B.O., VALDEZ-GONZALEZ, A., 2006, "Biofilm colonization dynamics and its influence on the corrosion resistance of austenitic UNS S31603 stainless steel expose to Gulf of the Mexico seawater", *Marine Biotechnology*, v.8, pp. 62-70.

AHMAD, S., MALIK, A.U., 2001, "Corrosion behavior of some stainless steels of chlorinated Gulf seawater", *Journal of Applied Electrochemistry*, v.31, pp. 1009-1016.

AL-ARIFI, A., EL-DAHSHAN, M. E., HAZZA, M. I., 1994, "The effect of molybdenum on the corrosion behavior of steel alloy in sea water", *Desalination*, v. 97, pp. 77-86.

AL-MALAHY, K.S.E., HODGKIESS, T., 2003, "Comparative studies of the seawater corrosion behavior of a range of materials", *Desalination*, v.158, pp. 35-42.

AMES, N., RAMBERG, M., JOHNSON, M., *et al.*, 2001, "Comparison of austenitic, superaustenitic and super duplex weld proprieties produced using", *Stainless Steel World*, SSW 021202.doc, pp.1-14.

ANDERSON, D. T., 1994, *Barnacles. Structure, function, development and evolution*. London, Ed. Chapman and Hall.

ANIL, A. C., CHIBA, K., OKAMOTO, K., *et al*., 1995, "Influence of temperature and salinity on larval development of *Balanus amphitrite*: implication in fouling ecology", *Marine Ecology Progress Series*, v. 118, pp. 159-166.

ANIL, A. C., DESAI, D., KHANDEPARKER, L., 2001, "Larval development and metamorphosis in *Balanus amphitrite* Darwin (Cirripedia:Thoracica): significance of food concentration, temperature and nucleic acids", *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, v.263, pp.125-141.

BARNES, H., 1970, "A review of some factors affecting settlement and adhesion in the cyprids of some common barnacles", *In*: Manley, E. (ed), *Adhesion in Biological Systems*, cap. 5, New York, Academic Press, Inc.

BEECH, I. B., GAYLARDE, C.C., 1999, "Recent advances in the study of biocorrosion, an overview", *Revista de Microbiologia*, n.30, pp. 170-190.

BEECH, I. B., SUNNER, J., 2004, "Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals", *Current Opinion in Biotechnology,* v.15, pp.181-186.

BEECH, I. B., SUNNER, J.A., HIRAOKA, K., 2005, "Microbe surface interactions in the biofouling and the biocorrosion processes", *International Microbiology*, v.8, pp.157-168.

BENTO, F. M., GAYLARDE, C. C., 2001, "Biodeterioration of stored diesel oil studies in Brazil", *International Biodegradation and Biodeterioration*, v.47, n.2, pp. 107-112.

BEST, M. A., WITHER, A.W., COATES, S. et al., 2007, "Dissolved oxygen as a physico-chemical supporting element in the Water Framework Directive", *Marine Pollution Bulletin*, v.55 , pp.53–64.

BOLD, H.C., WYNNE, M. J., 1985, *Introduction to the Algae*. 2ª ed. New Jersey, Ed. Prentice- Hall.

BRANKEVICH, G. J., DE MELE, M. L. F., VIDELA, H. A., 1990, "Biofouling and corrosion in coastal power plant cooling water system", *Marine Tech. J.*, v.24, n.3, pp.18-28.

BRITO, L. V. R. de, COUTINHO, R., CAVALCANTI, E.H.S. *et al*., 2007, "The influence of macrofouling on the corrosion behavior of API 5L X65 carbon steel", *Biofouling*, v. 23, n.3-4, pp.193-201.

CALCAGNO, J. A., LOPÉZ-GAPPA, J., TABLADO, A., 1997, "Growth and production of the barnacle *Balanus amphitrite* in an intertidal area affected by sewage pollution", *Journal of Crustacean Biology*, v. 17, n. 3, pp.417-423.

CALLISTER, W. D., 2002, *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. 5ª ed. Rio de Janeiro, Ed. LTC.

CASTRO, C. B., ECHEVERRIA, C. A., PIRES, D. O., *et al.*, 1995. "Distribuição de Cnidaria e Echinodermata no infralitoral de costões rochosos de Arraial do Cabo, Rio de Janeiro, Brasil". *Revista Brasileira de Biologia,* v.55, n.3, pp. 471 – 480.

CHANDLER, H. E., 1979, "Corrosion-biofouling relationship of metals in seawater", *Metal Progress*, v.115, n.6, pp.47-49, 53.

CHARACKLIS, W. G., 1981, "Fouling biofilm Development: a process analysis", *Biotechology and Bioengeneering*, v. 23, pp. 1923-1960.

CHARACKLIS, W. G; COOKSEY, K. E., 1983, "Biofilms and Microbial Fouling", *Advances in Applied Microbiology*, v. 29, pp. 93-138.

CHASILEW, S., 1998. *Colonização, recrutamento e sucessão ecológica de organismos bentônicos sob diferentes densidades de cirrípedes.* Dissertação de Mestrado, Instituto de Biologia, Universidade Federal Fluminense, niterói, RJ, Brasil..

CHIANG, W. C., WU J. K., 2001, "Corrosion behavior and biofouling of carbon and stainless steels in Keelung Harbour", *Corrosion Prevention & Control*, v. 48, n.2, pp.71-78.

CLAPP, W. F., 1948, "Macro-organisms in sea water and their effects on the corrosion", *In*: Uhlig, H. H. (ed), *The Corrosion Handbook*, New York, USA, John Wiley and Sons, pp. 433-441.

CLARE, A.S., WARD, S. C., RITTSCHOFF, D., 1994, "Growth increments of the barnacle *Balanus amphitrite amphitrite* Darwin (Cirripedia)", *Journal of Crustacean Biology*, v.14, n.1, pp.27-35.

COMER, A., LOONEY, L., 2006, "Corrosion and fatigue characteristics of positively polarized Zeron 100 base and weld metal in synthetic seawater", *International Journal of Fatigue*, v. 28, pp. 826–834.

COMPÈRE, C., BELLON-FONTAINE, M.N., BERTRAND, P., *et al.*, 2001, "Kinetics of conditioning layer formation on stainless steel immersed in seawater", *Biofouling*, v.17, n.2, pp.129-145.

COOKSEY, B., COOKSEY, K. E., MILLER, C. et al., 1984, "The attachment of microfouling diatoms" *In*: Costlow, J. D., Tipper, R. C. (eds), *Marine Biodeterioration: an interdisciplinary study*, Annapolis, USA, Naval Institute Press, pp. 168-171.

COSTERTON, J.W., GEESEY, G.G., JONES, P. A., 1988, Bacterial biofilms in relation to internal corrosion monitoring and biocide strategies. *Materials Performance*, v. 27, pp.49-53.

CRISP, D. J., BOURGET, E., 1985, "Growth in Barnacles", *Advances in Marine Biology*, v.22, pp. 199-244.

DEAN, T. A., HURD, L. E., 1980, "Development in a estuarine fouling community: the influence of early colonist on later arrivals", *Oecologia*, v.43, pp.298-301.

DEXTER, S. C., 1993, "The role of microfouling organisms in marine corrosion", *Biofouling*, v. 7, pp.97-127.

DEXTER, S. C., GAO, G. Y., 1988, "Effect of seawater biofilms on corrosion potential and oxygen reduction of stainless steel", *Corrosion*, v. 44, n.10, pp.717-723.

EASHWAR, M., SUBRAMANIAN, G., CHANDRASEKARAN, P., *et al.*, 1995, "The interrelation of cathodic protection and marine macrofouling", *Biofouling*, v.8, pp.303-312.

EASHWAR, M., MARUTHAMUTHU, S., SATHIYANARAYANAN, S., *et al*., 1995, "The ennoblement of stainless alloys by marine biofilms: the neutral pH and passivity enhancement model", *Corrosion Science*, v. 37, n.8, pp. 1169-1176.

EASHWAR, M., SUBRAMANIAN, G., CHANDRASEKARAN, P., 1990, "Marine Fouling and Corrosion Studies in the Coastal Waters of Mandapam, India", *Bulletin of Electrochemistry*, v.6, n.8, pp. 699-702.

EASHWAR, M., SUBRAMANIAN, G., CHANDRASEKARAN, P., *et al*., 1992, Mechanism of Barnacle-Induced crevice corrosion in stainless steel, *Corrosion*, v.48, n.7, pp.608-612.

EFIRD, K. D., 1976, "The inter-relation of corrosion and fouling for metals in sea water", *Materials Performance*, v.15, n.4, pp.16-25.

EGAN, E. A., ANDERSON, D.T., 1986, "Larval development of *Balanus amphitirte* Darwin and *Balanus variegatus* Darwin (Cirripedia, Balanidae) from New South Wales, Australia", *Crustaceana*, v. 51, n.2, pp.188-207.

FAIMALI, A. U., GARAVENTA, M., TERLIZZI, F., et al.,2004, "The interplay of substrate nature and biofilm formation in regulating *Balanus amphitrite* Darwin, 1854 larval settlement", *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, v. 306, n.1, pp.37-50.

FIELD, B., 1982, "Structural analysis of fouling community development in the Damariscotta River Estuary, Maine", *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, v.57, pp. 25-33.

FLETCHER, R. L., 1980, "Marine algal fouling communities on floating structures in the Solent (South Coast of England)", V Congreso International de Corrosion Marina e Incrustaciones, *Biologia Marina*, pp. 329-370.

FLOWERDEW, M. W., 1985, "Indices of genetic identity and distance in three taxa within the *Balanus amphitrite* Darwin complex (Cirripedia, Thoracica)", *Crustaceana*, v.49, n.1, pp. 7 – 15.

FOSTER, M. S., HARROLD, C., HARDIN, D. D., 1991, "Point *vs.* photo quadrat estimates of the cover of sessile marine organisms", *J. exp. mar. Biol. Ecol.*, v. 146, pp.193-203.

GENTIL, V., 1996, *Corrosão*. 3ª ed. Rio de Janeiro, Ed. Livros Técnicos e Científicos S. A.

GIRONÉS, A., LLANES, L., ANGLADA, M., 2005, "Influence of artificial seawater on the cyclic response of superduplex stainless steel", *International Journal of Fatigue*, v. 27, pp. 197-202.

GOLLASCH, S., 2002, "The importance of ship hull fouling as a vector species introductions into the North Sea", *Biofouling*, v. 18, n. 2, pp. 105-121.

GRASSHOFF, K., EHRHARDT, M., KREMELING, K., 1983, *Methods of Seawater Analysis*. 2ª ed. Weinheim, Ed. Verlag Chemie.

GRIFFIN, R. B., CORNWELL, L. R., SEITZ, W., *et al.*, 1989, "Localized Corrosion under Biofouling", *Materials Performance*, v.28, n.3, pp. 71-74.

GU, J., MAKI J.S., MITCHELL, R., 1996, "Microbial Biofilms and Their Role in the Induction and Inhibition of Invertebrate Settlement". *In:* D'itri, F. (ed), *Zebra Mussels and Other Aquatic Nuisance Species*, Florida, Ann Arbor Press, pp.1-13.

GUIMARAENS, M. A., COUTINHO, R., 1996, "Spatial and temporal variation of benthic marine algae at the Cabo Frio upwelling region, Rio de Janeiro, Brazil", *Aquatic Botany*, v.52, pp. 283 - 299.

HARDING, J. P., 1962, "Darwin's type specimens of varieties of Balanus amphitrite", *Bulletin of the British Museum (Natural History)*, v. 9, n.7, pp. 274-296.

HARRIS, D. J., MAXSON, L. S., BRAITHWAITE, L. F., 2000, "Phylogeny of the thoracican barnacles based on 188 rDNA sequences", *Journal of Crustacean Biology*, v. 20, n.2, pp. 393-398.

HARRISON, P. J. H., SANDEMAN, D.C., 1999, "Morphology of the nervous system of the barnacle cypris larva (*Balanus amphitrite* Darwin) revealed by light and electron microscopy", *Biological Bulletin*, v. 197, pp. 158.

HASLE , G.R., SYVERTSEN, E.E., 1997, "Marine Diatoms", In: Thomas, C. R. (ed.), *Identifying Marine Phytoplankton*, capítulo 2, San Diego, USA, Academic Press.

HASSAN, A. M., MALIK, A.U., 1989, "Corrosion resistant materials for seawater RO plants", *Desalination*, v. 74, pp.157-70.

HEAD, R. M., BERNTSSON, K.M., DAHLSTRÖM, M., *et al*., 2004, "Gregarious settlement in cypris larvae: the effects of cyprid age and assay duration", *Biofouling*, v. 20, n.2, pp.123-128.

HELM, M. M., BOURNE, N., LOVATELLI, A., 2006, *Cultivo de bivalvos en criadero. Un manual práctico*. FAO Documento Técnico de Pesca. No. 471. Roma, Italia.

HOLM, E. R., 1990, "Effects of density–dependent mortality on the relationship between recruitment and larval settlement". *Marine Ecology Progress Series*, v. 60, pp.141-146.

ITIS - Integrated Taxonomic Information System. Acesso em: Jul/2007. Disponível em: http:// www. itis.usda.gov. United States Department of Agriculture (US), Natural Resources Conservation Serv., Washington (DC) [atualizado 7 de junho de 2007].

JACKSON, J. B. C., 1977, "Competition on marine hard substrata: the adaptive significancy of solitary and colonial strategies", *Am. Nat.*, v.111, n.980, pp.743-767.

KAPLIN, I. M., KORYAKOVA, M. D., NIKITIN, B. M., *et al*. 1998a, "Mechanism of the steel corrosion under Balanus improvisus footing", *Protection of Metals*, v. 34, n.1, pp.89-93.

KAPLIN, I. M., RUDNEV, S., ZORINA, L. G. 1998b, "Investigation of the adhesion of the balanus cement to different surface", *Protection of Metals*, v. 34, n.2, pp.215-218.

KIRK, W. W., PIKULL, S. J., 1990, "Seawater Corrositivity around the World: Results from three years of testing". *In*: Baloun, C. H. (ed), *Corrosion in Natural Waters*, Philadelphia, USA, American Society for Testing and Materials, pp. 2-36.

KOHLER, K. E., GILL, S.M., 2006, "Coral point count with excel extensions (CPCE): a visual basic program for the determination of coral and substrate coverage using random point count methodology", *Computers & Geosciences*, v.32, pp. 1259–1269.

KOLARI, M., MATTILA, K., NIKKOLA, R., et al., 1998, "Community structure of biofilms of ennoblement stainless steel in the Baltic seawater", *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 21, pp.261-274.

KORYAKOVA, M. D., FILONENKO, N. Y., KAPLIN, Y. M., 1995, "Barnacle-induced corrosion of high–alloyed steels", *Protection of Metals*, v. 31, n.2, pp. 200-202.

KORYAKOVA, M.D., NIKITIN, V.N., SPESHNEVA, N. V., 1999, "Local corrosion of high alloy steel under biodeposits", *Protection of Metals*, v. 35, n.1, pp.72-75.

KORYAKOVA, M. D., NIKTIN, V. M., SPESHNEVA, N. V., 2001, "Fouling and Corrosion of High-Alloyed Steel in Seaport Water", *Protection of Metals*, v.37, n.3, pp.249-253.

KORYAKOVA, M. D., NIKTIN, V. M., SUPONINA, A. P. *et al.*, 2002, "Fouling and biocorrosion of the high alloy steel in the Golden Horn Bay", Protection of Metals, v. 38, n.5, pp. 544-548.

KOVACH, C.W., 2000, *High Performance Stainless Steels*. Report n.11021. Nickel Development Institute, Pittsburg, USA.

KUO, R., KUS, E., MANSFELD, F., *et al.*, 2005, "The importance of live biofilms in corrosion protection", *Corrosion Science*, v.47, pp.279-287.

LACOMBE, D., 1965, *Observações sobre corrosão biológica em placas de aço na Baía de Guanabara*. Nota Técnica n°22/65, Instituto de Pesquisa da Marinha, Rio de Janeiro, RJ.

LACOMBE, D., MONTEIRO, W.,1972, "Desenvolvimento larvário de balanídeos em laboratório – *Balanus amphitrite* (var. *amphitrite*)", *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz*, v. 70, n.2, pp. 175-206.

LAGERSSON, N. C., HOEG, J. T., 2002, "Settlement behavior and antennulary biomechanics in cypris larvae of *Balanus amphitrite* (Crustacea: Thecostraca: Cirripedia)", *Marine Biology*, v. 141, pp. 513-526.

LaQUE, F. L., 1975, *Marine Corrosion*. New York, Ed. Wiley and Sons.

LaQUE, F. L., 1982, "Topics for Research in Marine Corrosion", *Materials Performance*, v.21, n.4, pp.13-18.

LEITE, N. F., 1999. *Efeitos da incrustação de macroorganismos sobre materiais de centrais nucleares que utilizam água do mar nos sistemas de refrigeração.* Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

LITTLE, B., 1984, "Sucession in microfouling". *In*: Costlow, J. D., Tipper, R. C. (eds), *Marine Biodeterioration: an interdisciplinary study*, Annapolis, USA, Naval Institute Press, pp. 63-69.

LITTLE, B., 2004, "Recent development in Microbiologically Influenced Corrosion: A series of paradoxes". *In*: *Proceedings of the 12th Congress on Marine Corrosion and Fouling*, Southampton, UK, Jul.

LITTLE, B., STAEHLE, R., DAVIS, R., 2001, "Fungal influenced corrosion of post-tensioned cables", *International Biodegradation and Biodeterioration*, v.47, n.2, pp. 910-920.

LITTLE, B., LEE, J., RAY, R., 2007, "A review of 'green' strategies to prevent or mitigate microbiologically influenced corrosion", Biofouling, v. 23, n.2, pp.87-97.

LILJAS, M., 1995, "Development of superaustenitic stainless steels", Report n. 2 -1995, Avesta Sheffield Corrosion Management and Application Engineering, Avesta, Sweden.

LUO, J. S., LEE, H. H., 2001. "Influence of marine organisms upon corrosion of carbon steel." *Corrosion/2001*. NACE. Houston, Texas. Paper n° 1460.

MALIK, A. U., SIDDIQI, N. A., AHMAD, S., et al.,1995, "The effect of dominant alloy additions on the corrosion behavior of some conventional and high alloy stainless steels in sea water", *Corrosion Science*, v. 37, n. 10, pp. 1521-1535.

MALIK, A. U., AHMAD, S., ANDIJANI, I., AL-FOUZAN, S., 1999, "Corrosion behavior of steels in Gulf seawater environment", Desalination, v.123, pp. 205-213.

MALIK, A.U., ANDIJANI, I., JAMALUDDIN, A. M. *et al*., 2004, "Crevice corrosion behavior of high-alloy stainless steels in a SWRO pilot plant", *Desalination*, v. 171, pp. 289-298.

MANSFELD, F., LITTLE, B., 1991, "A technical review of electrochemical techniques applied to Microbiologically Influenced Corrosion", *Corrosion Science*, v. 32, n. 3, pp. 247-272.

MANSFELD, F., LIU, G., XIAO, H., et al., 1994, "The corrosion behaviour of copper alloys, stainless steel and titanium in seawater", Corrosion Science, v.36, n.12, pp. 2063-2095.

MANSFELD, F., TSAI, R., SHIH, H., et al., 1992, "An electrochemical and surface analytical study of stainless steel and titanium exposed to natural seawater", *Corrosion Science*, v.33, n.3, pp. 445-456.

MANSFELD, F., 2007. "The interaction of bacteria and metal surfaces", *Electrochimica Acta*, v. 52, pp. 7670-7680.

MATSUMURA, K., MORI, S., NAGANO, M., *et al.*, 1998, "Lentil lecithin inhibits adult extract-induced settlement of the barnacle, *Balanus amphitrite*", *Journal of Experimental Zoology*, v. 280. pp. 313-219.

MATTILLA, K., CARPEN, L., HAKKARAINEN, T. *et al.*, 1997, "Biofilm development during ennoblement of stainless steel in Baltic sea water: a microscopy study", *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 40, n.1, pp.1-10.

MATTILA, K., CARPEN, L., RAASKA, L., *et al.*, 2000, "Impact of biological factors on the ennoblement of stainless steel in Baltic seawater". *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v.24, pp. 410-420.

NANDAKUMAR, K., TANAKA, M., KIKUCHI, T., 1993, "Interespecific competition among fouling organisms in Tomioka Bay, Japan", *Marine Ecology Progress Series*, v.94, pp.43-50.

NASSAR, C.A.G., SILVA, S. H. G., 1999, "Comunidade incrustante em quatro profundidades na Ilha Guaíba – Rio de Janeiro (Brasil)", In: Silva, S. H. G. & Lavrado, H. P. (eds.). *Ecologia dos ambientes costeiros do Estado do Rio de Janeiro*, v. 7, *Série Oecologia Brasiliensis*, PPGE – UFRJ, pp. 195 – 211.

NEVILLE, A., HODGKIESS, T., 1996, "An assessment of the corrosion behavior of high-grade alloys in seawater at elevated temperature and under a high velocity impinging flow", *Corrosion Science*, v. 38, n.6, pp.927-956.

NEVILLE, A., HODGKIESS, T., 1998, “Comparative study of stainless steel and related alloy corrosion in natural seawater”, *British Corrosion Journal*, v.33, n.2, pp.111-119.

NEVILLE, A.; HODGKIESS, T., 2000, “Localized effects of macrofouling species on electrochemical corrosion of corrosion resistant alloys”, *British Corrosion Journal*, v.35, n. 1, pp. 54-59.

NOGUEIRA, E., FIGUEIRAS, F. G., 2005, “The microplankton succession in the Ría de Vigo revisited: species assemblages and the role of weather-induced, hydrodynamic variability”, *Journal of Marine Systems*, v. 54, pp. 139-155.

OLSSON, C. O. A., LANDOLT, D., 2003, “Passive films on stainless steels chemistry, structure and growth”, *Electrochimica Acta*, v.48, pp.1093-1104.

OMENA, E. P., SOUZA, M. M., 1999, **“**Efeito da predação no desenvolvimento inicial da comunidade incrustante da região da Urca, Baía de Guanabara, RJ”. In: Silva, S. H. G. & Lavrado, H. P. (eds.). *Ecologia dos ambientes costeiros do Estado do Rio de Janeiro*,v. 7, *Série Oecologia Brasiliensis*, PPGE – UFRJ, pp.213- 227.

PATIL, J.S., CHANDRASHEKAR, A., 2005, “Biofilm diatom community structure: influence of temporal and substratum variability”, Biofouling, v. 21, n. 3-4, pp.189-206.

PALRAJ, S., VENKATACHARI, G., 2006, “Corrosion and biofouling characteristics of mild steel in Mandapam waters”, *Materials Performance*, v. 45, n. 6, pp. 46-50.

PECHENIK, J. A.,1999, “On the advantages and disadvantages of larval stages in benthic marine invertebrate life cycles”, *Marine Ecology Progress Series*, v. 177, pp. 269-297.

PICKARD, G. L., 1974, Oceanografia *Física Descritiva: uma introdução*. 2ª ed. Rio de Janeiro, Ed. Carioca/ FEMAR.

PLANTE, R., Le LOEUFF, P., 1983, “Le benthos marin et les stratégies d'échantillonnage”. *In*: Frontier, S. (ed), *Stratégies d'échantillonnage en Écologie* n.17, *Collection d'Écologie*, chp.8, Québec, Canada, Les Press de l'Université Laval.

POPE, D. H., ZINTEL, T. P., 1989, “Methods for investigation under deposit microbiologically influenced corrosion”, *Materials Performance*, v.28, n.11, pp.46-51.

POURBAIX, M., 1974,”The Electrochemical Basis for Localized Corrosion”, In: Stahele, R. W. et al., (eds), Localized Corrosion, National Association of Corrosion Engineers, v. 3, pp.12-33.

POURBAIX, M., 1987, *Lições de Corrosão Eletroquímica*. 3ª ed. Bruxelas, CEBELCOR.

PUNCKT, C., BÖLSHER, M., ROTERMIND, H. H., *et al.*, 2004, "Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon", *Science*, v. 305, pp.1133-1136.

QUI, J. W., QUIAN, P. Y., 1997, "Effects of food availability, larval source and culture method on larval development of *Balanus amphitrite amphitrite* Darwin: implication for experimental design", *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, v. 217, pp. 47-61.

REDEKAR, P. D., WAGH, A.B., 2000, "Studies on fouling diatoms from the Zuari estuary, Goa (West coast of India)". *Seaweed Re. Utiln*, v.22, n.1-2, pp.113-119.

RELINI, G., TIXI, F., RELINI, M., *et al.*, 1998, "The macrofouling on offshore platforms at Ravenna". *International Biodeterioration and Biodegradation*, v.41, pp. 41-55.

RICHMOND, M. D., SEED, R., 1991, "A review of marine macrofouling communities with special reference to animal fouling", *Biofouling*, v. 3, pp. 151-168.

RILEY, J. P., CHESTER, R., 1971, *Introduction to Marine Chemistry*. London, Academic Press.

RITSCHOFF, D., BRANSCOMB, E. S., COSTLOW, J. D., 1984, "Settlement and behavior in relation to flow and surface in larval barnacles, *Balanus amphitrite* Darwin", *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, v. 82, pp. 131-146.

RITSCHOFF, D., CLARE, A.S., GERHART, D. J., *et al.*, 1992, "Barnacle in vitro assays for biologically active substances: toxicity and settlement inhibition assays using mass cultured *Balanus amphitrite amphitrite* Darwin", *Biofouling*, v. 6, pp.115-122.

ROWLANDS, J. C., 1976, "Crevice corrosion of stainless steels and nickel alloys under marine conditions", *British Corrosion Journal*, v.11, n.4, pp.195-198.

RUIJINI, G., SRIVASTAVA, S. C., IVES, M. B., 1989, "Pitting corrosion behavior of UNS N08904 stainless steel in a chloride/sulfate solution", *Corrosion*, v. 45, n. 11, pp.874-882.

RUPPERT, E. E., BARNES, R. D.,1994, *Invertebrate Zoology*. 6ª ed. New York, Saunders College Publishing.

SASIKUMAR, N., NAIR, K., 1997, "Biofouling surveillance at a power station seawater intake gates", *Corrosion Prevention and Control*, v. 44, n.2, pp. 35-41/48.

SCOTTO, V., LAI, M. E., 1998, "The ennoblement of stainless steel in seawater: a likely explanation coming from the field", *Corrosion Science*, v. 40, n. 6, pp. 1007-1018.

SEDRIKS, A. J., 1979, *Corrosion of Stainless Steel*. New Jersey, Ed Jonh Wiley and Sons.

SEDRIKS, A. J., 1994, "Advanced Materials in marine environments", *Materials Performance*, v. 33, n.2, pp. 56-63.

SHIFLER, D. A., "Understanding materials interactions in marine environments to promote extended structural life" *Corrosion Science*, v.47, n.10, pp. 2335-2352.

SKINNER, L. F., 1997. *Efeito da salinidade na estruturação das comunidades de organismos perfurantes de madeira e de organismos incrustantes na região do estuário do Rio Brachuy, Angra dos Reis, RJ*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Biologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

STACHOWITZ, M., KIKINGER, R., HERLER, J., *et al.*, 2002, "Offshore oil platforms and fouling communities in the southern Arabian Gulf (Abu Dhabi)", *Marine Pollution Bulletin*, v.44, pp. 853-860.

STENECK, R. S., DETHIER, M. N., 1994, "A functional group approach to the structure of algal dominated community", *Oikos*, v. 69, pp. 476-498.

STEVENSON, M. R., STECH, J. L., TANAKA, K., 1989, "Water characteristics and circulation in the Cabo Frio upwelling area during Cabo Frio VI Cruise, november 3-14, 1981", *Proc. Siuec.*, v. 2., pp. 437-453.

STOODLEY, P., SAUER, K., DAVIES, G. *et al.*, 2002, "Biofilms as complex differentiated communities", *Ann. Rev. Microbiol.*, v.56, pp. 187-209.

STUBBINGS, H. G., 1975, *Balanus balanoides*. Liverpool Marine Biological Comitee Memoir n° 37. Liverpool, Liverpool University Press.

SUTHERLAND J. P., 1974, "Multiple stable points in natural communities", *American Naturalist*, v.108, pp.859-873.

SUTHERLAND, J. P., 1978, "Functional roles of *Schizoporella* and *Styela* in the fouling community at Beaufort, North Caroline", *Ecology*, v. 59, n.2, pp. 257-264.

SUTHERLAND, J. P., KARLSON, R. H. Y., 1977, "Succession and seasonal progression in the fouling community at Beaufort, North Carolina", *Ecol. Monogr.*, v.47, pp. 425–446.

SZÉCHY, M. T. M., PAULA, E. J., 1997. "Macroalgas epífitas em *Sargassum* (Phaeophyta - Fucales) do litoral dos estados do Rio de Janeiro e São Paulo, Brasil", *Leandra*, v.12:1-10.

TERRY, L. A., EDYVEAN, R. G. J., 1981, "Microalgae and Corrosion", *Botanica Marina*, v. 24, pp.177-183.

TERRY, L. A., EDYVEAN, R. G. J., 1986, "Recent Investigation into the Effects of Algae on Corrosion". *In*: Evans, L. V., Hoagland, K.D. (eds), *Algal Biofouling*, Amsterdam, Elsevier, pp. 211-229.

THIYAGARAJAN , V., VENUGOPALAN, V. P., NAIR, K. V. K., *et al.*, 1999, "Fouling barnacles: Larval development, settlement behavior and control technology**",** *Journal of the Indian Institute of Science (India)*, v. 79, n. 5, pp. 399-414.

THIYAGARAJAN , V., HARDER, T., QIU, J. W., *et al*., 2003, "Energy content at metamorphosis and growth rate at early juvenile barnacle *Balanus amphitrite*", *Marine Biology*, v. 143, pp. 543-554.

THRONDSEN, J., 1997, "The phytoplankton marine flagellates", In: Thomas, C. R. (ed.), *Identifying Marine Phytoplankton*, capítulo 4, San Diego, USA, Academic Press.

THORNTON, D.C.O., TRAKE, B., 1998, "Effect of temperature on the aggregation of *Skeletonema costatum* (Bacillariophyceae) and the implication for carbon flux in coastal waters", *Marine Ecology Progress Series*, v. 174, n.223-231.

UNDERWOOD, A. J., 2000, "Experimental ecology of rocky intertidal habitats: what are we learning?", *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, v. 250, pp. 51-76.

VALIELA, I., 1984, *Marine Ecological Processes*. New York, Ed. Springer- Verlag.

VIDELA, H. A., 1993, *Corrosão Microbiológica*. 3ª ed. Série Biotecnologia, v. 4. São Paulo, Ed. Edgard Blüncher Ltda.

VIDELA, H. A., 1996, *Manual of Biocorrosion*. 1ª ed. Florida, CRC Press.

VIDELA, H. A., 2001, "Microbially Induced Corrosion: an update overview", *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 48, pp. 176-201.

VIDELA, H. A., 2002, "Prevention and control of biocorrosion", *International Biodeterioration and Biodegradation*, v.49, pp.259-270.

VIDELA, H. A., 2003, *Biocorrosão, biofouling e biodeterioração de materiais*. 1ª ed. São Paulo, Ed. Edgard Blücher.

VIDELA, H. A., CHARACKLIS, W. G., 1992, "Biofouling and microbially influenced corrosion", *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 29, p.195-212.

VIDELA, H. A.; DEMELE, M. F. L. & BRANKEVICH, G., 1988, "Assessment of corrosion and microfouling of several metals in polluted seawater". *Corrosion*, v.44, n.7, pp.423-426.

VIDELA, H. A., HERRERA, L.K., 2005, "Microbiologically influenced corrosion: looking to the future", *International Microbiology*, v. 8, pp. 169-180.

WAHL, M., 1989, “Marine Epibiosis. I. Fouling and antifouling some basics aspects”, *Marine Ecology Progress Series*, v. 58, pp. 175- 189.

WALKER, G., 1995, “Larval settlement: Historical and future perspectives”, *In*: Schram, F. R. (ed), *New frontiers on barnacle evolution – Crustacean Issues 10*, Rotterdam, AA Balkema.

WETHERBEE, R., LIND, J. L., BURKE, J. et al., 1998, “The first kiss: establishment and control of the initial adhesion by raphid diatoms”, *Journal of Phycology*, v.34, pp. 9-15.

WOLYNEC. S., 2003, *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo, EDUSP.

WOODS HOLE OCEANOGRAPHIC INSTITUTION – WHOI, 1952, *Marine fouling and its preventions*. Annapolis, Maryland, U. S. Bureau of Ships.

YANG, W., POURBAIX, A., 1981, *Effect of chromium and molybdenum on the propagation of localized corrosion of steels*, Rapports Techniques, E 174, RT. 262, CEBELCOR, Bruxelas, Bélgica.

YONESHIGUE, Y., 1985, *Taxonomie et écologie des algues marines dans la region de Cabo Frio - Rio de Janeiro, Brésil*. Ph.D. Thesis, Faculté de Sciences de Luminy, Université d’Aix Marseille II, Marseille, France.

YOUNG, P., 1998, “Maxillopoda. Thecostraca”. *In*: Young, P. (ed), *Catalogue of crustacea of Brazil*, n. 6, *Série de Livros*, Rio de Janeiro, Museu Nacional, pp. 263-285.

ZALMON, I. R., 1988. *Estudo das comunidades incrustantes sobre painéis experimentais em três áreas da Baía de Guanabara, RJ, Brasil***.** Dissertação de Mestrado, Instituto de Biologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ZALMON I. R. & FORNERIS, L., 1997. “Organização da comunidade incrustante na Baía de Guanabara (Rio de Janeiro, Brasil): o papel relativo de forças estocásticas e determinísticas”. In: *Anais do 2° Encontro de Bioincrustação, Ecologia Bêntica e Corrosão*, Arraial do Cabo, RJ, v.1: p.38, Jul/Ago.

ZHANG, H. J., DEXTER, S. C., 1995, “Effect of biofilms on crevice corrosion of stainless steels in coastal seawater”, *Corrosion*, v.51, n.1, pp.56-66.