2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Sistemas de resfriamento

A água é utilizada em diversas aplicações como agente de resfriamento, absorvendo calor de uma grande variedade de equipamentos e processos industriais. A água de resfriamento aplica-se às mais variadas indústrias, como as petrolíferas, petroquímicas, químicas, siderúrgicas, frio industrial e ambiental. Aplica-se também no resfriamento de motores, compressores e condensadores de vapor.

Basicamente, os sistemas de resfriamento de água são classificados em três tipos:

2.1.1. Sistemas abertos sem recirculação de água

Também chamado de sistema de uma só passagem, é empregado quando existe grande disponibilidade de água com qualidade e temperatura satisfatórias para as necessidades do processo. Neste tipo de sistema, a água é captada de sua fonte, circula pelo processo e é imediatamente descarregada após a absorção de calor. Devido ao grande consumo de água, somente indústrias localizadas junto a grandes mananciais têm condição de usá-lo.

Neste tipo de sistema, nem sempre há como efetuar um tratamento químico conveniente da água, uma vez que grandes volumes de água estão envolvidos. Além disso, este processo causa poluição térmica, uma vez que a água é devolvida à sua fonte ainda aquecida, podendo comprometer a qualidade do curso d' água onde é despejada.

2.1.2. Sistemas fechados

Este sistema normalmente é empregado em processos nos quais a água deve ser mantida em temperaturas muito baixas, geralmente menores do que as obtidas pelos outros tipos de sistemas. A água (ou outro fluido) é resfriada em um trocador de calor e não entra em contato com o fluido de resfriamento, que geralmente é um gás (amônia, freon, etc.), ou outro circuito de água, não ocorrendo evaporação da água.

Alguns exemplos que utilizam este sistema são: instalações de ar condicionado, turbinas a gás, instalações de água gelada e alguns circuitos fechados para resfriamento de compressores.

2.1.3. Sistemas abertos com recirculação de água

Também chamado de sistema semi-aberto, é utilizado com a finalidade de economizar água através de recirculação. A água aquecida em trocadores de calor tem seu calor dissipado em torres de resfriamento de diferentes tipos e é reaproveitada no sistema.

Na maioria dos sistemas de torre de resfriamento, a água quente é bombeada para o topo da torre onde é distribuída por tubos ou calhas sob o material de enchimento interno, chamado de colméia, como podemos observar na **Figura 1**. A colméia permite que água aquecida seja espalhada de forma uniforme por toda área da torre. O ventilador da torre puxa o ar através da água que está caindo sobre a colméia para provocar a evaporação. O ar pode ser puxado, pelo ventilador, através das venezianas em um fluxo contrário, transversal ou paralelo ao fluxo da água aquecida que está caindo na torre. Quanto maior for a mistura entre o ar e a água, mais eficiente será o resfriamento.

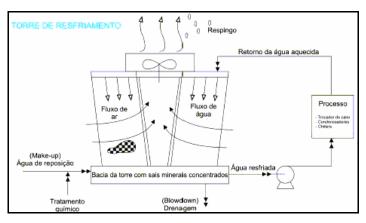


Figura 1 – Esquema simplificado de uma torre de resfriamento. (Dantas, 1988)

2.1.3.1. Purga

Purga é um termo utilizado para identificar a água que é drenada da bacia da torre de resfriamento visando reduzir o acúmulo de poluentes na água circulante. Com a evaporação, ocorre a concentração dos contaminantes na água, como os sólidos dissolvidos. Promovendo a purga e adicionando água nova, o nível de sólidos dissolvidos na água pode ser controlado, reduzindo assim a formação de incrustação mineral e corrosão na torre e nos trocadores de calor do processo. A eficiência térmica e a vida útil do equipamento são itens diretamente relacionados com a qualidade da água circulante na torre.

2.1.3.2. Água de Reposição

Água de reposição é a água adicionada na torre de resfriamento destinada a repor a água perdida por evaporação, purga e respingo. A qualidade da água de reposição adicionada afeta diretamente eficiência da torre de resfriamento. Caso não seja submetida a um tratamento químico adequado, certamente ocorrerão problemas de corrosão, incrustações e acúmulo biológico nos materiais da torre.

2.2. Presença de microrganismos em águas de resfriamento

O desenvolvimento microbiológico é um dos grandes problemas encontrados durante a operação de uma torre de resfriamento, causando uma série de prejuízos de ordem econômica e técnica. Segundo Trovati (2005), pode-se citar os seguintes problemas causados pelo acúmulo de microrganismos nas águas de resfriamento:

2.2.1. Depósitos

Ocorrência de depósitos sobre superfícies de troca térmica (trocadores de calor, serpentinas, etc.) que podem diminuir as taxas de transferência de calor no sistema.

2.2.2. Entupimento

Obstrução de tubos, bicos aspersores, válvulas, equipamentos, acessórios, entre outros, podem diminuir a eficiência do processo, restringindo a vazão. O crescimento exagerado no enchimento das torres diminui a eficiência de resfriamento da água e em alguns casos, pode até causar ruptura e deterioração no material interno da torre.

2.2.3. Corrosão

Os depósitos de microrganismos sobre as superfícies metálicas aumentam a incidência de processos corrosivos, favorecendo as reações que os constituem e algumas classes de microorganismos são causadores diretos de corrosão, tais como as bactérias redutoras de sulfatos.

2.2.4. Biofouling

Algumas substâncias orgânicas excretadas por alguns seres podem combinar-se com material inorgânico (sais, incrustações e produtos de corrosão) e formar incrustações aderentes (biofouling) em tubulações e equipamentos.

2.3. Tipos de microrganismos encontrados nas águas de resfriamento

Cada classe de microrganismos presente nas águas de resfriamento apresenta peculiaridades em sua morfologia e fisiologia, gerando diferentes problemas. No **Tabela 1** são mostrados os principais tipos de microrganismos e alguns detalhes sobre os mesmos.

Organismo	Classificação	Fontes de energia e Nutrientes	Principais problemas
Bactérias aeróbias ou anaeróbias	actérias aeróbias ou Formadoras de	Depósitos densos e aderentes.	
	Depositantes de ferro	Diversos compostos orgânicos e	Oxidação do ferro e deposição de óxidos insolúveis.
	Redutoras de Sulfatos	inorgânicos; fazem quimiossíntese.	Reduzem sulfatos a sulfetos causando severa corrosão.
	Anaeróbias corrosivas		Secretam substâncias corrosivas.
Fungos	Leveduras e fungos filamentosos	Material orgânico	Degradação da madeira e obstrução de tubos de válvulas; degradam matéria orgânica gerando odor.
Algas	Unicelulares e superiores	Luz solar	Obstrução de tubos e válvulas; deposição sobre os recheios.

Tabela 1 – Classes de microrganismos, nutrientes e danos causados. (Trovati, 2005)

De acordo com a fonte de carbono utilizada em seu metabolismo, produção energia e síntese de matéria orgânica, os microorganismos podem ser classificados em autotróficos (utilizam o dióxido de carbono como fonte de carbono) ou heterotróficos (utilizam matéria orgânica como fonte de carbono). Os primeiros podem ser quimiosintéticos (obtêm energia da oxidação de compostos inorgânicos; um exemplo é a *Gallionella*, uma das bactérias oxidantes do ferro) ou fotossintéticos, obtendo energia da radiação solar; sintetizam matéria orgânica e material celular a partir do dióxido de carbono e da água, produzindo o oxigênio molecular; um exemplo são as algas que causam problemas em torres de resfriamento (Videla, 2003).

De acordo com a necessidade de oxigênio, os microorganismos podem ser divididos em aeróbios (utilizam o oxigênio dissolvido para o seu metabolismo) e anaeróbios (desenvolvimento em ambientes isentos de oxigênio). Existe ainda uma outra categoria, a dos microorganismos chamados facultativos, capazes de crescer em meios anaeróbios e aeróbios (Videla, 2003).

2.4. Fatores que influenciam o crescimento microbiano

Diversos fatores físicos e químicos contribuem para a formação de condições propícias para o crescimento de microorganismos de várias classes em águas de resfriamento. Os fatores mais influentes neste processo são:

2.4.1. Nutrientes

Inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos, como açúcares, aminoácidos, amônia, fosfatos, nitratos, potássio, sódio, etc. podem ser utilizados no metabolismo e reprodução dos microrganismos.

2.4.2. pH

A maioria das bactérias crescem em pH neutro ou ligeiramente alcalino, enquanto as algas tendem a se desenvolver em valores de pH ligeiramente ácido.

O pH em águas de resfriamento situa-se na faixa de 6,5 a 8,5, favorecendo o metabolismo destes seres.

2.4.3. Temperatura

É um fator de grande influência para o desenvolvimento de qualquer ser vivo. Nos processos de resfriamento, são encontrados vários gradientes de temperatura ao longo do circuito, o que favorece o crescimento de certas espécies de modo localizado. As bactérias, de um modo geral, preferem temperaturas na faixa de 35 a 40°C.

2.4.4. Luz solar

A incidência de luz solar contribui para o desenvolvimento de seres clorofilados, como as algas. Certas áreas das torres de resfriamento, como as bacias, estão constantemente expostas à luz solar.

2.4.5. Oxigênio dissolvido

O oxigênio dissolvido favorece a proliferação de seres aeróbios nas águas de resfriamento. Além disso, é comum a existência de áreas estagnadas no sistema, tais como áreas sob depósitos, colônias de microorganismos aeróbios ou locais com pouca circulação de água onde se criam zonas com ausência de oxigênio; estas áreas podem alojar microorganismos anaeróbios, como as bactérias redutoras de sulfatos, que causam corrosão.

2.5. Biofilmes

Os microrganismos podem entrar na torres de resfriamento por diferentes meios, como por exemplo: água de reposição, poeira, solo ou ar.

Como resultado da atividade microbiológica na água de resfriamento, ocorre o acúmulo de limo bacteriano (biofilme), que com o decorrer do tempo causará

uma série de problemas operacionais no sistema, como já foi mencionado anteriormente.

Um biofilme é constituído por células imobilizadas sobre um substrato, incluídas em uma matriz orgânica de polímeros extracelulares produzidos pelos microrganismos, e genericamente denominada de MPE (material polimérico extracelular) (Videla, 2003).

Denomina-se genericamente fouling, ou acumulação, a formação de depósitos sobre a superfície de equipamentos ou instalações industriais. Estes depósitos têm como efeito negativo uma importante diminuição da eficiência e da vida útil do equipamento. A palavra biofouling refere-se ao acúmulo indesejável de depósitos biológicos sobre uma suprefície (Characklis, 1990).

De acordo com o conceito mais moderno, os biofilmes podem ser definidos como estruturas complexas constituídas de grupamentos celulares, ou seja: agregados de células microbianas inseridas numa matriz exopolissacararídica e canais intersticiais, por onde há a passagem do fluido circulante (Lewandowski et al., 1995).

Os biofilmes são ecossistemas microbianos extremamente complexos, podendo ser constituídos de bactérias, fungos, algas e protozoários. A complexidade das populações microbianas presentes no biofilme, bem como a sua espessura, criam um gradiente de aeração através das várias camadas de sua estrutura. Deste modo, condições adequadas são estabelecidas para o desenvolvimento de microrganismos anaeróbios. Os ambientes anaeróbios são criados através do metabolismo microbiano, quer pelo consumo de oxigênio, quer pela secreção de exopolímeros, limitando a difusão do oxigênio até a base do biofilme (Gonçalves, 2002).

As bactérias em água de resfriamento podem ser classificadas como sésseis e planctônicas. Todas as bactérias sésseis são envolvidas por uma cápsula gelatinosa, basicamente formada de polissacarídeos. Este material por elas elaborado tem alta adesividade a diferentes substratos, tais como metais, madeira,

plástico, concreto e vidro, formando o biofilme. As bactérias sésseis estão sempre fixas, não se movendo na água.

As bactérias planctônicas têm elevada mobilidade e permanecem sempre flutuando nas águas dos sistemas, e por não serem envolvidas por cápsulas gelatinosas, não formam biofilme.

Das bactérias presentes nos sistemas de resfriamento, aproximadamente 70% pertencem aos gêneros *Pseudomonas* e *Aerobacter*.

Segundo Dantas (1988), as *Pseudomonas* obtêm sua energia para crescimento oxidando compostos orgânicos para dióxido de carbono. Elas possuem a forma de bastonetes e se movem por um flagelo polar. Desenvolvem-se preferencialmente em águas frias, com valores de pH neutro ou ligeiramente alcalino e na sua maioria, não são patogênicas. O biofilme está fortemente associado as *Pseudomonas*, não só porque elas são bactérias do tipo capsulado, mas por serem predominantes em sistemas de resfriamento.

As *Aerobacter* são bactérias na forma de bastonete reto, contendo pigmentos laranja ou amarelo. A maioria dessas espécies são capsuladas e formadoras de biofilme. A espécie *Aerobacter aerogenes* pode crescer em meio anaeróbio (Dantas, 1988).

As **Figuras 2 e 3** mostram exemplos de acúmulo de biofilme na parte interna de torres de resfriamento:



Figura 2 – Crescimento de microrganismos em torre de resfriamento. (Trovati, 2005)



Figura 3 – Trocador de calor com acúmulo de biofilme. (Trovati, 2005)

2.6. Corrosão

Gentil (1982) define a corrosão como sendo a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração representa alterações prejudiciais e indesejáveis sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas e estruturais.

Em sistemas de resfriamento, a corrosão ocorre através de um processo eletroquímico. Temos neste caso a imersão dos metais em uma solução eletrolítica (água de resfriamento), determinando uma diferença de potencial entre as duas fases, a sólida e a líquida. Esta diferença de potencial é, simultaneamente, de natureza elétrica e de natureza química, e por isso se denomina diferença de potencial eletroquímico.

De acordo com Gentil (1982), na corrosão eletroquímica observa-se uma transferência dos elétrons das regiões anódicas para as regiões catódicas pelo circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução.

Deve-se notar que os processos anódicos e catódicos são rigorasamente equivalentes: a passagem de um cátion para uma solução no anodo é acompanhada da descarga simultânea de um cátion no catodo, não havendo acúmulo de eletricidade.

Para melhor explicar a corrosão eletroquímica, podemos esquematizar a situação que ocorre quando temos o ferro imerso em água, supondo que o meio é neutro ou básico e aerado:

Ocorre a oxidação a oxidação do ferro no anodo, conforme a reação (1):

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e \tag{1}$$

No catodo, ocorre a redução:

$$H_2O_{(aq)} + 1/2 O_{2(g)} + 2e \rightarrow 2 OH_{(aq)}$$
 (2)

Os íons metálicos Fe²⁺, migram em direção ao catodo e os íons hidroxila, OH⁻, migram em direção ao anodo, e numa região intermediária esses íons se encontram formando Fe(OH)₂, hidróxido ferroso:

$$\operatorname{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2 \operatorname{OH}_{(aq)} \to \operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{2(s)} \tag{3}$$

Se o meio for aerado, que é o caso mais freqüente, teremos a oxidação do $Fe(OH)_2$, gerando $Fe(OH)_3$, hidróxido férrico, produto de corrosão. O $Fe(OH)_3$ formado apresenta-se na superfície do metal como óxido de ferro hidratado (Fe_2O_3 . H_2O) de coloração alaranjada ou castanho avermelhada.

Os problemas de corrosão costumam ser graves na torres de resfriamento, principalmente nos de trocadores de calor, onde a presença de tubos de cobre, aço carbono e aço inox dão ensejo ao aparecimento de grandes focos de corrosão. Nas torres de resfriamento, observa-se com grande freqüência os seguintes tipos de corrosão:

2.6.1. Corrosão microbiológica

Os microrganismos induzem, aceleram ou mantém a reação de corrosão, em uma interface metal/solução, biologicamente condicionada pelos biofilmes. Os mecanismos associados à corrosão microbiologicamente induzida se devem à presença física das células microbianas na superfície do metal ou pela sua própria atividade metabólica.

De acordo com Souza (1999), a participação microbiana nos processos de corrosão pode caracterizar-se pela produção de substâncias corrosivas, como produtos dos microrganismos sésseis, tais como ácidos orgânicos e inorgânicos, álcalis ou sulfetos.

A prevenção da corrosão em sistemas de resfriamento vai depender muito do sucesso do tratamento de desinfecção da água, que visa reduzir e/ou eliminar os microrganismos da água por meio da adição de biocidas.

De acordo com as características do crescimento e do metabolismo dos microrganismos, podemos citar os seguintes casos de biocorrosão que podem ocorrer em torres de resfriamento:

2.6.1.1. Pilhas de aeração diferencial

Este caso é um dos tipos de corrosão mais frequentes nos sistemas de resfriamento. Vários microrganismos como algas, bactérias e fungos formam depósitos insolúveis que ficam aderidos na superfície metálica sob a forma de biofilmes ou tubérculos. Abaixo desse depósito, pode ocorrer a corrosão por aeração diferencial ou o desenvolvimento de bactérias anaeróbias, que também causarão corrosão no metal.

A área coberta pelo biofilme, ou seja, a área menos aerada, funcionará como anodo, provocando a oxidação do metal. Enquanto isso, a área limpa que está em contato com a água, será o catodo.

A área abaixo do biofilme, deficiente em oxigênio, favorece a proliferação de seres anaeróbios. Estabelece-se assim uma relação de simbiose entre bactérias aeróbias e anaeróbias sobre a superfície do metal, como mostrado na **Figura 4**.

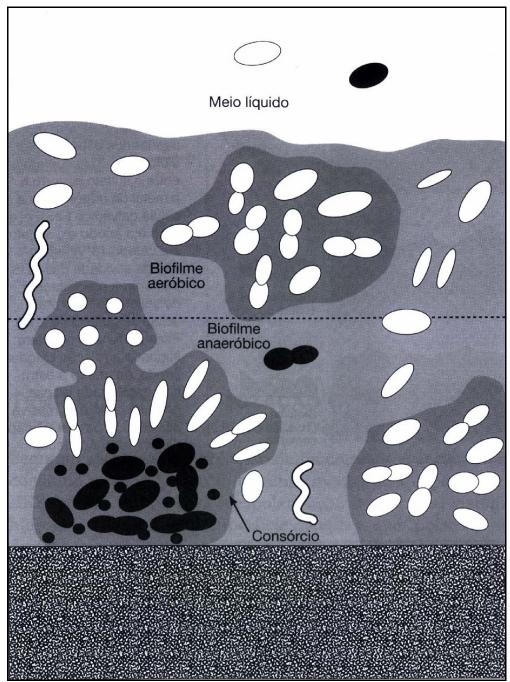


Figura 4 – Consórcios microbianos no interior de um biofilme. (Costerton & Geesey, 2003)

2.6.1.2. Corrosão por bactérias oxidantes de ferro

Essas bactérias, de grande diversidade estrutural, apresentam em comum a capacidade de oxidar o ferro ferroso a férrico, produzindo depósitos de Fe(OH)₃ ou Fe₂O₃ .H₂O, insolúveis. Entre as bactérias oxidantes de ferro normalmente associadas ao processo de corrosão, podemos citar os gêneros *Gallionella* e *Siderocaspa*. Essas bactérias desenvolvem-se em uma faixa de temperatura de 0 a 40° C e em valores de pH em torno de 5,5 e 8,2 (Gentil, 1982).

O óxido, ou hidróxido de ferro (III), insolúvel, pode ficar aderido em forma de tubérculos, com coloração castanha, nas paredes da tubulação. Caso se tenha tubulações com grande quantidade destes tubérculos, esses são quase que exclusivamente gerados da presença na água de Fe²⁺ que foi oxidado pelas bactérias de ferro, e não provenientes da corrosão da tubulação.

Os tubérculos formados causam inconvenientes como diminuição da capacidade de vazão da tubulação e interferência na troca de calor e criam condição para a corrosão por aeração diferencial, ocorrendo corrosão abaixo dos tubérculos com consequente formação de resíduo preto de Fe(OH)₂ ou Fe₃O₄.

2.6.1.3 Corrosão por bactérias redutoras de sulfatos (BRS)

As BRS constituem um grupo taxonomicamente variado de bactérias, relacionadas por aspectos fisiológicos e ecológicos. Originalmente foram classificadas em dois gêneros, o *Desulfovibrio* (cinco espécies) e o *Desulfotomaculum* (sete espécies), segundo a capacidade de formar esporos, respectivamente (Postgate, 1984).

O gênero *Desulfovibrio* consiste em um pequeno grupo de bactérias estritamente anaeróbias, que são caracterizadas pela por sua capacidade de reduzir sulfato a sulfeto. O crescimento destas bactérias depende de um pH normalmente entre 5,5 e 8,5, presença de sulfato e nutrientes, incluindo matéria orgânica e temperatura entre 25 e 44°C (Dantas, 1988).

Estas bactérias produzem o sulfeto de hidrogênio, que dissolvido em água, atacará o ferro formando depósitos de sulfeto ferroso (FeS), de coloração escura, como se pode observar na **Figura 5**:

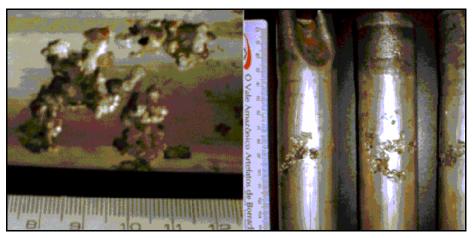


Figura 5: Depósitos negros de FeS em tubos de aço carbono. (Trovati, 2005)

2.6.1.4. Corrosão por bactérias oxidantes de enxofre

Trata-se de um grupo de bactérias do gênero *Thiobacillus* que oxidam enxofre ou compostos de enxofre a sulfato, com simultânea produção de ácido sulfúrico, que funciona como agente corrosivo. Os compostos de enxofre envolvidos são geralmente: sulfito (SO_3^{2-}) , tiosulfato $(S_2O_3^{2-})$ e diversos politionatos como o tetrationato $(S_4O_6^{2-})$.

As três espécies mais envolvidas nos processos de corrossão são: *Thiobacillus thioparus*, *Thiobacillus thioparus*, *Thiobacillus thioparus*. Essas bactérias são aeróbias e autotróficas, sintetizando seu material celular de compostos inorgânicos e nitrogênio. A energia para essa síntese é proveniente da oxidação do enxofre, ou seus compostos. A temperatura ótima para crescimento dessas bactérias está na faixa de 25°C a 30°C. Seus processos metabólicos ocasionam diminuição do pH, que às vezes chega a valores em torno de 2 (Davis, 1967).

2.6.2. Corrosão por "pites"

É um tipo de corrosão localizada, puntiforme e altamente destrutiva; muito comum em águas contendo altas concentrações de íons cloreto. Ocorre com grande freqüência em sistemas de resfriamento que utilizam compostos clorados para desinfecção da água.

Segundo Trovati (2005), um caso particular deste tipo de corrosão ocorre nos aços inoxidáveis, sendo observada em regiões onde ocorreram depósitos e/ou submetidas a tensões e esforços, expostas a ambientes com certa concentração de cloretos. A resistência à corrosão apresentada pelo aço inox deve-se a uma fina película de passivação (normalmente um óxido, como o Cr_2O_3), existente sobre a superfície metálica.

Qualquer deformação ou esforço realizado sobre a superfície do metal (corte, soldagem, dobramento, etc.), bem como a formação de algum depósito (tanto de origem inorgânica quanto de origem microbiológica), pode ocasionar o rompimento desta película de proteção, expondo o metal base ao processo corrosivo e gerando uma área anódica e positivamente carregada.

Nesta região anódica, o ferro sofre oxidação de acordo com a reação:

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e \tag{4}$$

O processo anódico vai ocasionar a migração de íons cloreto (Cl⁻) para dentro do "pite" positivamente carregado, já que estes íons apresentam grande mobilidade e carga negativa. Como consequência, ocorrerá a formação do sal, FeCl₂. Este sal sofre hidrólise, gerando ácido clorídrico, HCl. O aumento da concentração de íons H⁺ acelera o processo corrosivo, pois haverá um ataque do material metálico pelo HCl formado.

Pela **Figura 6** pode-se observar com detalhes alguns "pites" formados em um tubo de aço carbono.



Figura 6 - Tubo de aço carbono corroído por "pites". (Trovati, 2005)

2.7. Desinfecção de águas de resfriamento

O meio usualmente empregado para combater os microrganismos nas águas de resfriamento dá-se através da desinfecção direta da água, o que normalmente é feito através da adição de produtos químicos denominados biocidas. Os biocidas podem ter ação específica sobre determinado tipo de microrganismo, sendo denominados fungicidas, algicidas e bactericidas respectivamente; ou podem ter amplo espectro de ação, eliminando vários tipos de seres indistintamente.

O mecanismo de ação dos biocidas está baseado na supressão do crescimento e/ou atividade metabólica microbiana, com o objetivo de controlar ou eliminar os microrganismos responsáveis pela formação de biofilme e corrosão microbiológica.

Os biocidas são classificados em oxidantes e não oxidantes. Biocidas não oxidantes atacam seletivamente alvos particulares dentro da célula. Enquanto que biocidas oxidantes agem, normalmente, oxidando a matéria orgânica presente nas células (Telang et al., 1998).

Na sequência, detalhes sobre as duas categorias de biocidas e seus mecanismos de ação:

2.7.1. Biocidas oxidantes

Seu princípio de ação está baseada na oxidação da matéria orgânica presente nos seres vivos, destruindo suas estruturas vitais e assim causando a sua morte. Os principais representantes desta classe de produtos são:

2.7.1.1. Cloro

O cloro é o desinfetante mais comumente empregado no tratamento de águas industriais e no tratamento de água para fins potáveis. Trata-se de um produto de fácil aplicação e de custo relativamente baixo. A desinfecção normalmente é feita usando-se cloro gasoso (Cl₂), hipoclorito de sódio ou de cálcio (NaClO ou Ca(ClO)₂) e dióxido de cloro (ClO₂).

A ação biocida dos compostos clorados, exceto para o caso do dióxido de cloro, está baseada na formação do ácido hipocloroso (HClO), que é a substância responsável pela ação oxidativa destes compostos. Podemos analisar o mecanismo de ação dos biocidas clorados observando as reações do cloro em água:

$$Cl_{2(g)} + H_2O_{(aq)} = HCl_{(aq)} + HClO_{(aq)}$$
 (5)

O ácido hipocloroso formado, dependendo do pH, dissocia-se gerando H⁺ e íon hipoclorito ClO⁻:

$$HClO_{(aq)} = H^{+}_{(aq)} + ClO^{-}_{(aq)}$$

$$\tag{6}$$

Para a desinfecção com hipoclorito de sódio, temos os mecanismos descritos pelas reações (7) e (8).

$$NaClO_{(aq)} + H_2O_{(aq)} = HClO_{(aq)} + NaOH_{(aq)}$$
(7)

$$HClO_{(aq)} = H^{+}_{(aq)} + ClO^{-}_{(aq)}$$

$$\tag{8}$$

O hipoclorito de cálcio é muito utilizado no tratamento de água potável e em piscinas. No tratamento de águas industriais, apresenta a desvantagem de aumentar a concentração de íons cálcio (Ca²⁺) na água, o que pode gerar problemas de incrustações já que irá interferir na dureza da água (Macedo, 2004).

O mecanismo de ação do hipoclorito de cálcio também é baseado na ação do ácido hipocloroso, como podemos observar pelas reações (9) e (10):

$$Ca(ClO)_{2(aq)} + 2 H_2 O_{(aq)} = 2 HClO_{(aq)} + Ca(OH)_{2(aq)}$$
 (9)

$$HClO_{(aq)} = H^{+}_{(aq)} + ClO^{-}_{(aq)}$$
 (10)

A eficiência do processo de cloração é extremamente dependente do pH, o que restringe a operação a valores menores do que 8,5, como se pode observar pelo gráfico da **Figura 7**.

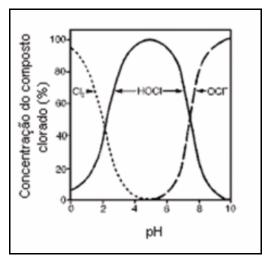


Figura 7 – Diagrama de distribuição do cloro em meio aquoso. (Dantas, 1988)

O processo de cloração deve ser efetuado numa faixa de pH onde predomina o ácido hipocloroso. O íon hipoclorito também possui ação biocida, porém em escala muito menor. De acordo com Gray (1994), o ácido hipocloroso possui pelo menos 80 vezes maior poder de oxidação e desinfecção do que o íon hipoclorito.

Logo, à medida que o pH da água aumenta, o poder do cloro de oxidar e desinfetar diminui.

De acordo com Drew (1976), o ácido hipocloroso é um agente oxidante extremamente poderoso. Difunde-se com facilidade através das paredes celulares dos microrganismos e reage com as proteínas celulares. Oxida pontos ativos de certos grupos orgânicos essenciais à respiração celular.

O cloro apresenta uma excelente ação bactericida, entretanto algumas variedades de *Aerobacter*, *Pseudomonas* e *Desulfovibrio* podem desenvolver resistência ao produto.

O ácido hipocloroso e o íon hipoclorito apresentam efeito corrosivo. Normalmente, em águas dosadas com biocidas clorados, ocorre corrosão por cloretos, podendo gerar deterioração do material por "pites", como se pode observar na **Figura 8**:



Figura 8 – Vasilhame de aço inoxidável exposto a biocida clorado. (Trovati, 2005)

A soma das quantidades de ácido hipocloroso e íon hipoclorito é denominada "Cloro Residual Livre". Devido à sua grande reatividade, os compostos clorados oxidam vários compostos presentes na água, tais como amônia, aminoácidos, proteínas, ferro, manganês, enxofre, etc. A quantidade de

cloro necessária para reagir com todas estas espécies é chamada de "Demanda de Cloro". Ao reagir com a amônia, o cloro forma compostos chamados de cloroaminas, que também possuem ação biocida, porém com menos eficiência; o cloro presente nesta forma é chamado de "Cloro Residual Combinado". Enfim, a soma do "Cloro Residual Livre" com o "Cloro Residual Combinado" resulta no "Cloro Total".

Apesar de bastante eficiente e de custo relativamente baixo, os compostos clorados apresentam algumas desvantagens no uso em sistemas de resfriamento, tais como a corrosão, a atuação em faixa limitada de pH e a geração de subprodutos como cloroaminas e organoclorados.

Algumas pesquisas mostram que a concentração efetiva do cloro diminui consideravelmente quando este deve penetrar biofilmes bacterianos. Medidas com microeletrodos específicos permitiram determinar que a concentração de cloro dentro do biofilme é 20 % daquela presente na solução em contato com este. Isto pode explicar a resistência aos biocidas oxidantes desenvolvida por diversas espécies de BRS ou consórcios microbianos mistos (Videla, 2003).

O dióxido de cloro (ClO₂) possui uma ação biocida diferente dos outros compostos clorados. O composto não hidrolisa em meio aquoso, permanecendo em água como gás dissolvido, desinfetando por oxidação e sem gerar ácido hipocloroso; sendo assim, a sua ação independe do pH e a sua ação biocida é associada apenas à sua molécula.

O dióxido de cloro é uma combinação neutra do cloro no estado de oxidação +IV. O processo de desinfecção ocorre por oxidação e sua molécula é relativamente pequena, volátil e muito energética (Drew, 1976).

Uma propriedade importante do dióxido de cloro é a sua alta solubilidade em água, ao contrário do cloro gasoso, sendo cerca de 10 vezes mais solúvel do que o gás cloro.

Outro fator que influencia a atividade do dióxido de cloro é a temperatura de operação. A diminuição de temperatura geralmente diminui a sua capacidade de ação como biocida (Macedo, 2004).

Como principais vantagens do dióxido de cloro pode-se citar a sua capacidade como agente biocida, que não é afetada pelo pH da água e a sua estabilidade muito maior do que o cloro, sofrendo pouca decomposição ao longo do tempo.

A principal desvantagem do dióxido de cloro é o custo envolvido na em sua geração. Os investimentos numa instalação produtora de dióxido de cloro são tão elevados que somente são justificáveis para uma produção superior a 1 tonelada por dia. O seu custo quando comparado ao cloro e a outros biocidas pode ser 5 a 10 vezes mais elevado.

2.7.1.2. Ozônio

O ozônio (O₃) é uma forma alotrópica do oxigênio. Apresenta odor peculiar, é muito volátil, pouco solúvel e pouco estável. Devido a sua baixa estabilidade, a sua produção deve ocorrer no próprio local de utilização. O ozônio é um excelente oxidante, o que o torna extremamente efetivo contra a maioria das bactérias e biofilmes bacterianos em sistemas industriais.

Pode-se generalizar que concentrações entre 0,01 e 0,05 ppm já são suficientes para evitar a formação de biofilmes. Para superfícies com depósitos biológicos, são necessárias concentrações entre 0,2 e 1,0 ppm de ozônio para desprender o biofilme (Videla, 2003).

Dentre as vantagens do ozônio, pode-se citar a sua baixa agressividade à maioria dos metais estruturais (inclusive aço carbono), o que o torna não corrosivo e o fato de não gerar subprodutos tóxicos. A principal desvantagem é o seu custo operacional, que inclui energia elétrica e instalações geradoras, o que o torna pouco competitivo quando comparado aos biocidas tradicionais.

2.7.1.3. Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um potente oxidante muito empregado no tratamento de efluentes. É um reagente de estocagem e dosagem simples, totalmente miscível em água e com boa ação bactericida e algicida.

As soluções comerciais de peróxido de hidrogênio são usualmente encontradas na forma de soluções aquosas contendo cerca de 35 a 50 % de peróxido de hidrogênio.

Apesar de ser um oxidante eficiente, a ação biocida do peróxido de hidrogênio é considerada inferior quando comparada ao cloro, ao ozônio e ao dióxido de cloro. Porém, quando combinado com outros compostos, pode apresentar uma melhor performance como método de desinfecção, como por exemplo, os processos ozônio/peróxido, ultravioleta/peróxido e mais recentemente o ácido peracético, que resulta da mistura de peróxido de hidrogênio com ácido acético. O ácido peracético é utilizado em concentrações que variam em torno de 5% a 15% e apresenta um bom desempenho quando aplicado para fins de desinfecção e esterilização, podendo ser utilizado de forma eficiente no tratamento de águas de resfriamento.

O peróxido de hidrogênio apresenta como vantagens o menor custo em relação aos biocidas líquidos e o fato de não gerar subprodutos tóxicos na água. A sua aplicação é mais simples e mais segura quando comparada ao cloro, podendo ser aplicado diretamente na água através de bombas dosadoras.

Em meio aquoso, o peróxido de hidrogênio decompõe-se rapidamente liberando moléculas de oxigênio e água, o que se traduz em uma vantagem ambiental do produto.

Vários fatores influenciam a decomposição do peróxido de hidrogênio, tais como temperatura, pH e a presença de impurezas na água, como traços de cobre,

manganês e ferro. Normalmente observa-se uma maior tendência de decomposição em valores de pH alcalino (US Peroxide Report, 2005).

O peróxido de hidrogênio apresenta efeito tóxico em relação a bactérias e vírus. Esta ação está relacionada à produção de radicais hidroxilas, no meio intracelular, conduzindo à incapacidade de sobrevivência microbiana. Estes radicais livres atacam componentes celulares essenciais, incluindo lipídeos, proteínas e DNA (Penna et al., 2001).

O produto possui um bom espectro de atividade frente a vírus, bactérias, leveduras e esporos bacterianos, como se pode observar na **Tabela 2**.

Organismo	Concentração (ppm)	Tempo de letalidade (minutos)
Bactérias		
Staphylococus aureus	1.000	60
Aerobacter aerogenes	500	10 – 30
Escherichia coli	1.000	60
Micrococus spp.	30	10
Staphylococus epidermis	30	10
Leveduras		
Torula spp.	500	180 - 210
Oidium spp.	500	180 - 210
Vírus		
Orthinosis virus	30	180
Rhinovirus tipos 1A, 1B e 7	7.5	50 - 60

Tabela 2 – Ação do peróxido de hidrogênio em relação a diferentes microrganismos. (Block, 2001)

A eficiência do peróxido de hidrogênio e o seu mecanismo de ação quando aplicado em concentrações muito baixas como as que são utilizadas na desinfecção de águas de resfriamento ainda não está completamente elucidado e pesquisas estão sendo realizadas pelos principais fabricantes visando a aplicação do produto para este fim.

2.7.2. Biocidas não oxidantes

Esta classe de biocidas é representada por uma série de produtos químicos distintos, que apresentam mecanismos de ação peculiares e específicos para cada grupo de microrganismos. As características dos sistemas a tratar, os materiais de construção e as condições operacionais determinarão o produto a ser usado e a melhor forma de dosagem.

Entre os biocidas não oxidantes mais utilizados em águas de resfriamento tem-se o glutaraldeído, os sais quaternários de amônio, as isotiazolinas e o sulfato de tetrakis fosfônio (THPS), todos descritos a seguir:

2.7.2.1. Glutaraldeído

É o ingrediente ativo de uma grande variedade de biocidas comerciais empregados no controle de fungos, algas, e bactérias. Atua em amplos intervalos de pH.

O grupo funcional aldeído reage com os constituintes das proteínas (como, por exemplo, os grupos - OH, - NH₂, - COOH e - SH) nas membranas das células, na parede celular e no citoplasma (Dantas, 1988).

As formulações com glutaraldeído podem conter água, metanol, isopropanol ou combinações de ambos. Esses álcoois são adicionados com o propósito de melhorar a capacidade de penetração e para evitar o congelamento durante a armazenagem. É incompatível com substâncias alcalinas ou com ácidos fortes,

mas reage com amoníaco e com substâncias contendo aminas. As aminas podem promover a polimerização exotérmica do glutaradeído (Videla, 2003).

2.7.2.2. Sais quaternários de amônio (Quats)

São compostos altamente catiônicos que tendem a se adsorver nas superfícies (negativamente carregadas) das células dos microrganismos, afetando a permeabilidade celular e causando a sua destruição.

De acordo com Dantas (1988), os sais quaternários de amônio possuem uma ação detergente que dissolve lipídios, causando perda de material celular vital. As propriedades detergentes desses compostos fornecem uma proteção adicional contra a formação de material polissacarídeo produzido durante a colonização bacteriana.

Os biocidas formulados com sais quaternários de amônio podem ser formulados com uma grande variedade de aditivos, como hidróxido de potássio, álcoois, água, etc. O álcool confere algumas propriedades biocidas adicionais e maior capacidade de penetração.

Os quats são incompatíveis com agentes oxidantes fortes como cloro, peróxidos, cromatos, percloratos e permanganatos (Videla, 2003).

2.7.2.3. Isotiazolinas

São compostos relativamente modernos e atualmente têm sido muito bem sucedidos no tratamento de águas de resfriamento, com amplo espectro de atuação contra fungos, bactérias e algas. Estas substâncias contém enxofre, nitrogênio e oxigênio e, em formulações de biocidas, normalmente são cloradas, metiladas e solúveis em água. Estes compostos reagem no citoplasma da células com o grupo "tiol" (-SH), presente nas enzimas e proteínas estruturais. As isotiazolinas atuam satisfatoriamente em pH entre 6.0 e 9.0 e a principal desvantagem é a sua desativação por formas reduzidas do enxofre.

2.8. Métodos de aplicação dos biocidas

A aplicação de um biocida depende de alguns fatores, tais como presença de biofilme, necessidade de um controle de longo prazo e a relação custo-benefício do tratamento. Contudo, deve-se considerar também os riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

Normalmente, o tratamento com biocidas pode ser feito de duas maneiras distintas: adição contínua em pequenas concentrações ou adição periódica de grandes quantidades de biocida. Este último tratamento é chamado de tratamento de choque e é necessário quando já ocorreu um grande acúmulo de biofilme no sistema.

De acordo com Gonçalves (2002), o tratamento contínuo é mais caro do que empregar biocidas quando necessário. O tratamento por choque normalmente funciona pela morte das células presentes, em função das altas concentrações de biocida empregadas, reduzindo a possibilidade de surgimento de formas resistentes. O melhor desempenho desse tratamento é obtido pela aplicação alternada de diferentes biocidas ou pela utilização de dois ou mais biocidas combinados. Nos casos em que tal tratamento em combinação é utilizado, torna-se importante assegurar que os compostos químicos não possuam ações antagônicas.

2.9. Mecanismo de ação dos Biocidas

A associação de um biocida reativo com um microrganismo envolve várias etapas: (a) difusão até a superfície da célula, (b) interação e, possivelmente reação, com os componentes das estruturas de superfícies, (c) permeação através da parede celular (d) e da membrana citoplasmática, e, por fim (e) difusão no citoplasma até o sítio "alvo", onde haverá reação específica. Dependendo do biocida, cada etapa pode resultar em potencialização ou redução de sua atividade (Gonçalves, 2002).

Os biocidas podem atuar sobre os microrganismos através de diferentes modos. Alguns modificam a permeabilidade da parede celular, alterando processo vitais que permitem a sua reprodução. Outros reagem irreversivelmente com enzimas do microrganismo, interferindo em todo o seu metabolismo, até provocar a sua morte (Faust, 1998).

Os processos pelos quais os biocidas se associam com os microrganismos são de grande importância prática. O seu entendimento permitirá aumentar o potencial do biocida, através da remoção ou alteração de barreiras, favorecendo uma maior interação microrganismo/biocida. Isto também servirá de base para determinar a resistência do microrganismo ao biocida e para identificar possíveis rotas que impeçam tal resistência (Souza, 1999).

No **Quadro 1** encontram-se alguns exemplos de biocidas comumente empregados industrialmente e os "sítios" sobre os quais eles atuam.

DI 11	15.1.1	
Biocida	Modo de ação	
Ácidos orgânicos	Inibição metabólica, na maioria das vezes	
	afetando fungos; ação não relacionada à acidez	
	dos mesmos.	
Aldeídos (formaldeído e glutaraldeído)	Desnaturação de proteínas.	
, , ,	, .	
Cloro	Rompimento da membrana plasmática e	
	inativação de enzimas; oxida constituintes	
	celulares.	
Quaternários de amônio	Inibição enzimática; desnaturação de proteínas;	
A	rompimento da membrana plasmática.	
	Tompinion de monorale presidente	
Fenol	Desnaturação de proteínas e inativação de	
2 0.101	enzimas.	
	VIIZIII (II).	
Isotiazolinas	Reação com proteínas contendo grupos tióis.	
isottazonitas	reação com protentas contenão grapos nois.	
Óxido de etileno	Ação alquilante.	
CARO de Chieno	rição diquitane.	
	Ação oxidante; oxida constituintes celulares.	
Ozônio	Ação oxidante, oxida constituintes ceitia es.	
Одощо		
	A año avidanto, avida constituintos actulanas	
Donámido do biduomôni-	Ação oxidante; oxida constituintes celulares.	
Peróxido de hidrogênio		

Quadro 1 – Sítios e mecanismos de ação de alguns agentes antimicrobianos. (Pelczar et al., 1993; Atlas, 1995; Madigan et al., 1997; Tortora et al., 1997)

2.10. Biocidas e impactos ambientais

Por se tratarem de agentes potencialmente poluidores, deve haver um rigoroso critério na escolha do biocida e sua dosagem, de modo a evitar o descarte de poluentes da água que vai ser rejeitada pelas purgas do sistema no corpo receptor.

Alguns biocidas são de difícil degradação, permanecendo perigosamente no meio ambiente ou podendo, segundo as propriedades físico-químicas, acumular-se em diversos substratos, contaminando zonas próximas (subsolo, águas subterrâneas, ar, etc.).

Dentre os biocidas oxidantes, os compostos clorados podem gerar subprodutos tóxicos. O ácido hipocloroso reage com compostos nitrogenados presentes na água formando as cloroaminas, uma classe de compostos que causam odor e sabor na água e que são tóxicos aos organismos aquáticos e persistentes, como pode-se observar pelas reações (11), (12) e (13):

$$NH_{3(aq)} + HClO_{(aq)} \rightarrow NH_2Cl_{(aq)} + H_2O_{(aq)}$$
(11)

$$NH_2Cl_{(aq)} + HClO_{(aq)} \rightarrow NHCl_{2(aq)} + H_2O_{(aq)}$$
(12)

$$NHCl_{2(aq)} + HClO_{(aq)} \rightarrow NCl_{3(aq)} + H_2O_{(aq)}$$
(13)

O ácido hipocloroso também pode reagir com substâncias orgânicas e gerar organoclorados tóxicos. Aproximadamente 1% do cloro aplicado em águas de resfriamento reage formando sub-produtos como clorofenóis, ácido tricloroacético, hexaclorofenóis e triclorometano (Jenner et al., 1997).

O triclorometano é gerado pela reação do ácido hipocloroso com substâncias precursoras, as substâncias húmicas, que são compostos de coloração escura, elevada massa molecular e com uma estrutura complexa e indefinida. São

resultantes da decomposição de vegetais e animais, causando elevada turbidez quando estão presentes em grande quantidade na água (Macedo, 2004).

O triclorometano é considerado potencialmente carcinogênico e a importância de sua detecção também reside no fato de que este composto é um indicador da possível presença de outros compostos organoclorados (ácido acético clorado, cloropicrin, clorofenóis, cloropropanonas) também resultantes do processo de cloração de águas e mais perigosos que o próprio triclorometano.

Segundo Di Bernardo & Costa (1993), o uso do dióxido de cloro, em determinadas condições, pode levar à formação de íons cloritos e cloratos, subprodutos tóxicos à saúde humana, por sua ação inibidora da tireóide e pela possibilidade de causar efeitos hematológicos e mutagênicos.

O peróxido de hidrogênio é considerado um biocida limpo já que não reage na água formando subprodutos tóxicos, o que o torna vantajoso quando comparado aos compostos clorados no tratamento de águas. Em meio aquoso, o peróxido de hidrogênio sofre decomposição gerando moléculas de oxigênio e água, compostos inócuos ao meio ambiente e à saúde humana.

O ozônio também apresenta a vantagem de ser não poluente e inócuo aos organismos aquáticos, pois decompõe-se fotoquimicamente formando oxigênio e radicais livres:

$$O_{3(g)} \rightarrow O_{2(g)} + O^{-} \tag{14}$$

Alguns biocidas não oxidantes também podem causar impactos no meio ambiente e também devem obedecer à regulamentação ambiental. Para o glutaraldeído, a concentração máxima permitida atualmente pela USEPA (United States Environmental Protection Agency) em efluentes líquidos é de 50 ppm. Quanto aos compostos quaternários de amônio, a maioria é biodegradável e não requerem desativação química após a sua aplicação.

O THPS (sulfato de tetrakis hidroximetil fosfônico) é um composto que tem sido aplicado recentemente na desinfecção de águas de resfriamento. Assim como o peróxido de hidrogênio e o ozônio, esta substância pode ser considerada um biocida inócuo, devido à sua baixa toxicidade aos animais, plantas e seres humanos e à sua biodegradabilidade, decompondo-se rapidamente em produtos não poluentes.