

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Controle Microbiológico em Águas de Reúso em Torres de Resfriamento

Andréa Azevedo Veiga¹, Lídia Yokoyama², Juacyara Carbonelli Campos³, Luiz Alberto Cesar Teixeira⁴, Vânia Maria Junqueira Santiago⁵

Abstract

The goal of this work was to evaluate the effect of maintaining either free residual chlorine or H₂O₂, related with the increase of biofouling control and the rates of its corrosion, mainly when we intend to reused effluent in cooling tower, in an oil refinery. Commercial solutions of NaOCl and residual H₂O₂ were added to the tower basins (BT) keeping free residual chlorine concentration of zero, 0,2 mg/L (BT 01) and 0,5 mg/L (BT 02), and H₂O₂ residual concentration of 0,5 mg/L (BT 04) and 2,0 mg/L (BT 05). Mass loss measurements in carbon steel coupons 1020 (AC), copper and stainless steel (AI), to the temperature and flow velocity constantly (40°C and 1,56 m/s, respectively), show that corrosion rates, products in the presence of corrosion inhibitors dispersants, reach values between 2 and 3 mpy to AC, smaller than 0,3 mpy to copper, and very low to the AI for all BT's. The count of planktonic bacteria (BHT) in the recirculating water of BT's 01 and 02, showed, for both free residual chlorine concentrations, presented values below the limit of 10⁴ UFC/mL, recommended for reuse waters in towers. However, for the both residual concentrations of hydrogen peroxide, higher values of planktonic bacteria counting (10⁴ UFC/mL). Monitoring the sessile bacterial counting on biocupons, after 31 days, showed growth rating and similar to the AC with the increase of the density of the biofilm formed, for any residual concentration of the two biocide; reduction to the copper and increase to the AI were obtained.

Key-words: reuse, chlorine, hydrogen peroxide, biofouling, corrosion control, cooling tower.

Resumo

Este estudo teve como objetivo avaliar o efeito da manutenção da concentração de cloro residual livre e de H₂O₂, sobre o controle do crescimento microbiano e as taxas de corrosão associadas, quando aplicados em águas de reúso em torres de resfriamento em escala piloto, em uma refinaria de petróleo. Soluções comerciais de NaOCl e de H₂O₂ foram adicionadas às bacias de torres (BT) mantendo-se concentrações de cloro residual livre de zero ("sistema

¹ Mestre, Engenheiro de Meio Ambiente – CENPES/PETROBRAS

² DSc., Engenheiro Químico – Escola de Química/UFRJ

³ DSc., Engenheiro Químico – Escola de Química/UFRJ

⁴ PHD, Engenheiro Metalúrgico, PUC-Rio e Consultor da Solvay e Peróxidos do Brasil Ltda.

⁵ Mestre, Engenheiro Químico, Consultor Sênior – CENPES/PETROBRAS

controle” – BT 03), 0,2 mg/L (BT 01) e 0,5 mg/L (BT 02), e concentrações residuais de peróxido de 0,5 mg/L (BT 04) e 2,0 mg/L (BT 05). Medidas de perda de massa em cupons de aço carbono 1020 (AC), cobre e aço inox 316 (AI), à temperatura e velocidades de escoamento constantes (40 °C e 1,56 m/s, respectivamente), revelaram taxas de corrosão, na presença de produtos inibidores de corrosão e dispersantes, entre 2 e 3 mpy ao AC, menores que 0,3 mpy ao cobre, e inexpressíveis ao AI para todas as BT's. O monitoramento da contagem de bactérias planctônicas (BHT) nas águas recirculantes das BT's 01 e 02 revelou que para ambas as concentrações mantidas para cloro residual livre obteve-se valores abaixo do limite de 10^4 UFC/mL, recomendado para águas de resfriamento utilizando reúso. Entretanto, para ambas as concentrações de peróxido de hidrogênio avaliadas, observou-se valores superiores a 10^4 UFC/mL para contagem de BHT. O monitoramento da contagem de bactérias sésseis sobre biocupons, após 31 dias de estudo e independentemente da concentração residual mantida para ambos os biocidas, indicou taxas de crescimento semelhantes para o AC com aumento da espessura do biofilme formado; redução, para o cobre e incremento para o AI.

Palavras chave: reúso, cloração, peróxido de hidrogênio, biofilme, corrosão, torres de resfriamento.

Introdução

Uma vez que a vida microbiana em sistemas de refrigeração pode afetar a eficiência de troca térmica e de operação, seja por processos de corrosão associados ou pela produção de metabólicos e/ou formação de depósitos, favorecendo o acúmulo de material biológico sobre superfícies (biofilme), objetivou-se avaliar os efeitos da utilização do cloro e H_2O_2 (peróxido de hidrogênio), sobre o controle microbiano e taxas de corrosão envolvidas, nas águas de reúso de refinarias em torres de refrigeração. Com potencial para substituição a ampla utilização do cloro como biocida nestes sistemas, o peróxido de hidrogênio apresenta maior segurança, quando comparada ao cloro, pela não geração de subprodutos potencialmente tóxicos, traduzindo-se em uma grande vantagem ambiental.

Cinco sistemas foram construídos e operaram paralelamente durante 31 dias consecutivos simulando as condições de trabalho de torres de resfriamento, utilizando água de reúso como “make-up”, sendo um deles considerado como “unidade controle”, onde não foi adicionado biocida. Os sistemas foram operados de forma a manter concentrações residuais de cloro e de peróxido de hidrogênio em 0,2 e 0,5 mg/L para cloro livre e 0,5 e 2,0 mg/L para H_2O_2 .

Realizou-se ao longo dos estudos, o monitoramento do crescimento de bactérias planctônicas e sésseis, nas diferentes concentrações dos biocidas empregados nos sistemas, através da quantificação de bactérias heterotróficas totais (BHT) sobre biofilmes formados em biocupons de aço carbono - C1020, cobre e aço inox -316. Paralelamente, também foram acompanhadas taxas de corrosão em cupons de prova para os diferentes metais.

Revisão Bibliográfica

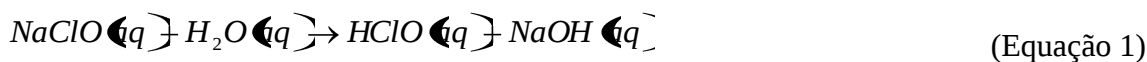
Nas indústrias, em geral, diversos são os processos industriais que utilizam a água como agente de resfriamento. Absorvendo calor de uma grande variedade de equipamentos e

processos, as águas perdidas pela evaporação e perdas líquidas em torres de resfriamento representam cerca de 55% de todo o consumo de águas em uma refinaria (Santiago, 2009). Portanto, por serem as torres de resfriamento as principais demandantes de águas em refinarias, os processos de tratamento de efluentes para fins de reúso têm como objetivo principal atingir os padrões de qualidade requeridos para este fim.

Nas condições de operação, a água na torre de resfriamento oferece condições ambientais ideais de temperatura, pH, luminosidade, substratos e nutrientes para o favorecimento do crescimento ilimitado de microorganismos. Segundo Peres (2006), a presença microbiana nestes processos, pode afetar a eficiência de troca térmica e de operação, seja pela produção de metabólitos ou pela formação de depósitos, favorecendo o acúmulo de material biológico sobre superfícies (biofilme).

Além da adição de produtos dispersantes e inibidores de corrosão, a utilização de biocidas para o controle do crescimento biológico em águas de resfriamento visa à eliminação e/ou inibição da reprodução de microorganismos em águas de resfriamento, visto que nestes sistemas, estes fatores são responsáveis pela redução de cerca de 50% da capacidade de troca térmica a cada 1mm de biofilme formado sobre trocadores de calor (Rivera *et al*, 2008).

Por apresentar elevada eficiência no controle microbiano e custo reduzido, o hipoclorito de sódio (líquido) tem sido mais largamente aplicado em águas de torre de resfriamento, sendo comum a prática de manutenção de cloro residual livre entre 0,3 e 0,8 mg.L⁻¹, as quais mantém a contagem de Bactérias Heterotróficas Totais (BHT) no limite máximo de 10⁴ UFC.mL⁻¹ (Nalco, 2009). O hipoclorito de sódio, quando adicionado à água, reage formando ácido hipocloroso (HOCl) que se dissocia em OCl⁻ (íon hipoclorito) e H⁺, conforme os mecanismos descritos pelas reações das Equações I e II (Metcalf & Eddy, 2007).



Entretanto, o cloro, seja na forma líquida ou gasosa, apresenta como inconveniente a geração de subprodutos capazes de reduzir a eficiência no controle do crescimento microbiano, podendo ser tóxicos aos corpos hídricos receptores das purgas oriundas das torres de resfriamento e potencialmente carcinogênicos (Daniel *et al*, 2000). Além disso, na utilização de cloro como agente biocida em águas de torres de resfriamento, a presença de contaminantes nitrogenados, a incidência de luz e a temperatura elevada da água em recirculação tornam seu consumo bastante elevado e, por vezes, antieconômico (Dantas, 1988) podendo, em concentrações elevadas, acelerar processos corrosivos em equipamentos e tubulações metálicas envolvidos no sistema.

Como biocida alternativo, o peróxido de hidrogênio tem sido aplicado como bactericida e algicida, apresentando alta eficiência no tratamento de águas e efluentes industriais, principalmente quando associados a outros produtos tais como ozônio e ácido peracético (Peres, 2008). O peróxido de hidrogênio apresenta ainda a vantagem da não geração de subprodutos tóxicos.

O mecanismo de ação do peróxido de hidrogênio confere 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. Tais radicais livres atacam componentes celulares essenciais, incluindo lipídeos, proteínas e DNA (Penna *et al.*, 2001).

Como vantagens, o peróxido de hidrogênio apresenta o menor custo em relação aos biocidas líquidos e o fato de não gerar subprodutos tóxicos na água (Peres, 2008). Sua aplicação apresenta maior segurança quando comparada ao cloro, uma vez que ao decompor-se rapidamente em meio aquoso, libera moléculas de oxigênio e água, traduzindo-se em uma grande vantagem ambiental. Aliado às questões de segurança e ambientais, o peróxido de hidrogênio, combinado ou não com outros processos oxidativos, vem sendo aplicado com sucesso em águas de sistemas de resfriamento.

No monitoramento do controle da vida útil de trocadores de calor envolvidos em sistemas de resfriamento, o acompanhamento das taxas de corrosão por medidas de perda de massa de cupons de prova são praticados, sendo estas classificadas em função da previsão da vida útil dos materiais e metalurgias dos equipamentos. Alguns autores classificam as taxas de corrosão para aço carbono em águas de resfriamento, atribuindo a este, limites máximos esperados (**Tabela 1**), não havendo, entretanto, valores de consenso ou estipulados por normas (Dantas, 1988), principalmente quando envolve águas de reúso. Para cobre e aço inox, limites de 0,3 mpy e 0,1 mpy, respectivamente, têm sido praticados por empresas tratadoras de águas quando na avaliação de águas recirculantes em torres de resfriamento (Nalco do Brasil, 2009 e Kurita do Brasil, 2009).

Tabela 1 – Classificação da corrosão em função do tempo de vida do material e em função da intensidade da taxa de corrosão (Dantas (1988), Machado *et al* (2005)).

Taxa de Corrosão em aço Carbono			Taxa de Corrosão em Cobre		
Taxa (mpy)	Previsão de Vida (anos)	Taxa (mpy)	Previsão de Vida (anos)	Previsão de Vida (anos)	Controle Corrosão
0 a 2	Acima de 70	Excelente	0 a 1	Acima de 65	Excelente
2 a 5	De 28 a 70	Bom	1 a 2	De 32 a 65	Bom
5 a 8	De 17 a 28	Fraco	2 a 3	De 21 a 32	Fraco
8 a 10	De 14 a 17	Pobre	3 a 4	De 16 a 21	Pobre
Acima de 10	Abaixo de 14	Intolerável	Acima de 4	Abaixo de 16	Intolerável

Fonte: Dantas (1988) e Machado *et al* (2005).

No controle do crescimento microbiano, e como alternativa ao uso do cloro, em águas de resfriamento, pesquisas têm sido conduzidas com outros biocidas oxidantes, tais como o peróxido de hidrogênio, ozônio, dióxido de cloro e ácido peracético, tendo alguns destes, inclusive, já aplicação industrial tanto no Brasil como no exterior. Embora previsões de empresas tratadoras de tais águas sugiram que haverá um incremento do uso de cloro como biocida, quando na aplicação em águas de reúso de efluentes em torres de resfriamento, são poucos os estudos técnico-científicos avaliando a concentração mínima necessária deste e/ou de outros biocidas oxidantes, de forma a promover o controle do crescimento microbiano nestes sistemas.

Metodologia

Para a realização dos experimentos deste estudo, 05 (cinco) sistemas de resfriamento foram construídos, em escala piloto, na área industrial de uma refinaria de petróleo. Com capacidade de 85L cada, a **Figura 1** mostra as bacias de torre (BT's) dos cinco sistemas construídos para os experimentos.



Figura 1- Vista das bacias de torre (BT's) construídos para os experimentos.

Duas águas de reposição com características diferentes foram utilizadas nos estudos: água desmineralizada, para reposição contínua das perdas por evaporação, e água de alimentação dos circuitos, denominada de água sintética, para reposição das purgas diárias efetuadas.

A água de alimentação dos circuitos foi sintetizada a partir da adição de sais em concentrações pré-definidas (**Tabela 2**) em água desmineralizada e, de forma a simular as características da futura água de reuso do efluente da refinaria, foi adotado um ciclo de concentração igual a 5. O efluente a que se deseja simular seria o obtido após o tratamento terciário por Eletrodiálise Reversa.

Tabela 2 - Parâmetros pré-definidos, nas suas respectivas concentrações, referentes à composição da água sintética.

Parâmetros	Unidade	Valor
Condutividade	$\mu\text{mhos/cm}$	2000
Cálcio	$\text{mg Ca}^{2+}/\text{L}$	56
Magnésio	$\text{mg Mg}^{2+}/\text{L}$	22
Dureza Total	$\text{mg CaCO}_3/\text{L}$	230
Cloretos	$\text{mg Cl}^-/\text{L}$	500
pH	-	7
COT (diesel)	mg/L	80
Alcalinidade M	mg/L	150

O tempo de residência hidráulico fixado neste trabalho foi 140 horas, simulando o tempo de residência existente em um sistema de resfriamento de refinaria. A vazão de recirculação de água em cada sistema foi fixada em 1,6 m³/h e monitorada através de rotâmetros instalados na linha de cada sistema. Para o volume das bacias de torre (BT's) constante de 85 L e diâmetro de tubulação nas árvores de teste de ¾", manteve-se a velocidade de escoamento no interior das tubulações em 1,56 m/s, de forma a promover um Reynolds (Re) na faixa turbulenta, conforme especificações recomendadas pela Norma ASTM D2688-05. Todos os experimentos foram conduzidos à temperatura controlada, constante e igual a 40°C.

No momento das purgas diárias, calculadas em 14,6 L/d, cada bacia da torre recebeu como reposição o mesmo volume purgado em água sintética. Diesel de destilação foi diariamente adicionado aos sistemas, como fonte de carbono orgânico, num volume de 4 mL, de forma a simular contaminações orgânicas promovidas por eventuais vazamentos de óleos em trocadores de calor.

A concentração de oxigênio dissolvido nas águas circulantes dos sistemas manteve-se dentro da faixa de saturação (entre 6 a 7 mg/L). O pH da água dos sistemas fora fixado em 7,0 uma vez que para as condições pré-definidas para a água sintética, a mesma apresentava-se dentro de equilíbrio de saturação, quando avaliada segundo o Índice de estabilidade de Langelier (ISL).

Como biocidas, soluções comerciais de hipoclorito de sódio (12%) e de peróxido de hidrogênio (50%) foram empregadas, de forma a manter concentrações residuais de 0,2 e 0,5 mg/L de cloro livre nas bacias de torre (BT) 01 e 02, respectivamente, e 0,5 e 2,0 mg/L de H₂O₂ (BT's 04 e 05, respectivamente). O sistema da BT 03 foi utilizado como controle nos experimentos, e, portanto, sem biocida.

As dosagens dos biocidas foram realizadas através de bombas dosadoras peristálticas ("Coleparmer") e o controle dos valores residuais, realizado em função dos resultados obtidos por leituras em kits específicos da MERCK. Paralelamente, produtos químicos comerciais da empresa CLARIANT, denominados "inibidores", com características dispersantes e inibidoras de corrosão para aço carbono, cobre e suas ligas, foram diariamente adicionados aos sistemas mantendo-se concentrações residuais de produtos ativos em 8 mg/L de sais de fosfato, 3 mg/L de sais de zinco e 2 mg/L de ativo de dispersante em cada sistema.

Resultados e Discussões

A seguir são apresentados os resultados experimentais obtidos através destes estudos avaliando-se:

- Taxas de corrosão em cupons de prova em aço carbono– C1020, cobre – CDA110 e aço inox – 316;
- Análise semi-quantitativa dos elementos químicos depositados sobre os cupons de prova nas respectivas metalurgias;
- Quantificação de bactérias planctônicas;
- Quantificação de bactérias sésseis formadas em superfícies de biocupons nas metalurgias de aço carbono– C1020, cobre – CDA110 e aço inox – 316.

- Corrosão

Os resultados das taxas de corrosão médias obtidos para os cupons metálicos avaliados durante os experimentos deste estudo encontram-se na **Tabela 3**. Os cálculos de taxas de corrosão basearam-se em normas do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - APHA - AWWA - WEF - 20º Ed.. Os cupons de teste para medições de taxas de corrosão, assim como os seus respectivos suportes, foram confeccionados dentro das especificações definidas pela Norma ASTM D2688-05.

Tabela 3 – Taxas de corrosão médias obtidas para os 05 sistemas, mantendo-se concentrações residuais de 0,2 mg/L, 0,5 mg/L e 0 mg/L de cloro livre, e 0,5 mg/L e 2,0 mg/L de H₂O₂, na presença¹ de inibidores após 31 dias de experimentos em cada condição.

TAXAS DE CORROSÃO (mpy)						
Metalurgia	BT 01	BT 02	BT 03	BT 04	BT 05	Limites (mpy)*
	Cloro Residual Livre 0,2mg/L	Cloro Residual Livre 0,5 mg/L	Cloro Residual Livre 0 mg/L (Branco)	H ₂ O ₂ Residual 0,5mg/L	H ₂ O ₂ Residual 2,0 mg/L	
AÇO CARBONO 1020	2,09±0,05	2,61±0,54	2,08±0,67	1,80±0,12	1,73±0,23	< 3,0
COBRE	0,22±0,02	0,22±0,10	0,21±0,02	0,18±0,02	0,23±0,01	< 0,3
AÇO INOX 316	0,01±0,01	0,01±0,01	0,01±0,01	0,003±0,002	0,008±0,007	< 0,1

(*) Limites sugeridos como válidos para águas de reúso.

As taxas de corrosão médias para os materiais metálicos avaliados, obtidas após 31 dias de estudos, apresentaram-se inferiores aos valores máximos pré-estabelecidos e sugeridos como limites máximos para águas de reúso para todas as concentrações avaliadas de ambos biocidas empregados. Para o aço carbono, taxas de corrosão classificadas no limiar entre “excelentes” e “boas” por Dantas (1988) e Machado *et al* (2005) (**Tabela 1**), foram obtidas para todas as BT's. Para os cupons de cobre na presença de inibidores, o controle da corrosão foi considerado “excelente” para todas as BT's. Vale ressaltar ainda que as taxas de corrosão para o aço inox 316 em todas as BT's mantiveram-se abaixo do limite estipulado, sem a presença de corrosão por “pites”, mesmo em condições de salinidade elevadas, indicando o elevado grau de nobreza do metal, proporcionados pelos principais elementos constituintes da liga (mínimos de 16% para Cr, 10% para Ni e 2% para Mo).

- Depósitos

¹ Para fins de validação e comprovação da reprodutibilidade dos experimentos utilizando os inibidores, estes foram realizados durante dois períodos de 31 dias, sendo lançadas as médias dos resultados obtidos, com seus respectivos desvios.

Para os depósitos formados sobre os cupons metálicos foram realizadas análises para identificação semi-quantitativa dos elementos químicos presentes, após raspagem superficial dos cupons, ao término do período do ensaio. A **Tabela 4** apresenta o percentual de cada elemento encontrado sobre os cupons de aço carbono nas condições das respectivas BT's.

Tabela 4 – Resultado de análises semi-quantitativas para os elementos químicos presentes nos cupons de aço carbono, para as BT's 01, 02, 03, 04 e 05 após 31 dias dos experimentos do estudo.

Elemento Químico	Massa depositada (%)				
	BT 01	BT 02	BT 03	BT 04	BT 05
Fe	30	51	42	41	54
Cl	2,4	2,4	0,7	1	0,8
S	0,2	0,1	1,0	0,6	0,3
Ca	6,3	1,4	3,3	1,5	0,8
P	6,7	4,0	8,2	7,9	4,1
Zn	20	7,8	6,4	12	7,1
Si	0,6	0,4	0,7	0,9	0,3

A presença do elemento Zn, adicionado na forma de sais como inibidor catódico às águas recirculantes, foi evidenciada pela formação de película protetora de hidróxido e/ou carbonato de Zn, de coloração esbranquiçada, sobre a superfície dos cupons de aço carbono das BT's 01, 02, 03, 04 e 05 (figura indisponível), conforme visualizado por intermédio da **Figura 2**.

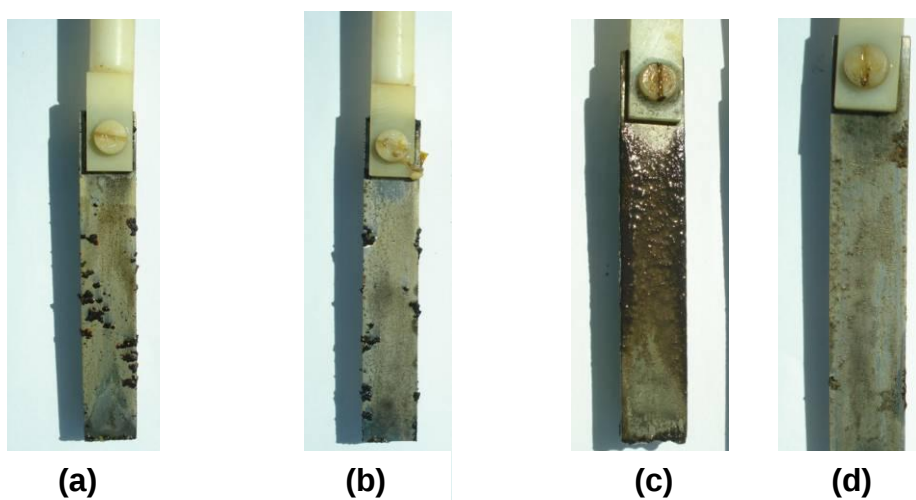


Figura 2 – Alguns dos cupons de aço carbono, após 31 dias de exposição às condições das BT's 01 (a), 02 (b), 03 (c) e 04 (d) nos experimentos conduzidos.

Comparativamente, apesar da presença do elemento zinco na concentração semi-quantitativa com percentual de 20 % nos depósitos avaliados dos cupons de aço carbono submetidos às condições da BT 01, sugerir menores taxas de corrosão para o aço carbono nestas condições do que nos das BT 02 (7,8%), BT 03 (6,4%), BT 04 (12%) e BT 05 (7,1%), tal fato não pode ser afirmado baseando-se apenas nos dados da **Tabela 4**, uma vez que os respectivos percentuais de Fe, também ali apresentados, não distinguem se estes se encontram devido a formação de filmes de FeO ou Fe₂O₃ (óxido mais protetor). Tal observação confirma os resultados dos estudos, uma vez que as taxas de corrosão obtidas para as BT's 01, 02, 03, 04 e 05 foram semelhantes.

Observa-se, pelo acompanhamento da variação das concentrações de ferro total nas águas das BT's durante os experimentos (gráfico da **Figura 3**), que entre o 10º e 20º dia dos estudos há a tendência de incremento na concentração de ferro total para os sistemas com cloro residual (BT's 01 e 02), ocorrendo o inverso para as BT's com peróxido de hidrogênio residual (BT 04 e 05) e a BT controle (BT 03). Entretanto, a concentração de ferro total após os 31 dias de experimento prevalece, e semelhante para todos os sistemas, indicando um provável equilíbrio na formação de óxidos de sais de ferro.

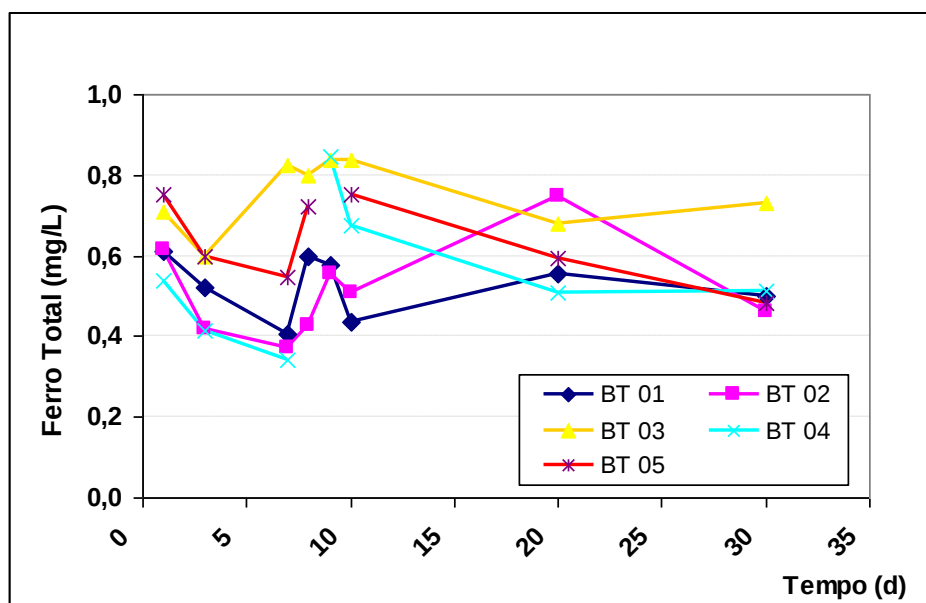


Figura 3 – Evolução das concentrações de ferro solúvel nas BT's 01, 02, 03, 04 e 05, durante os estudos do experimento.

Paralelamente, o decréscimo observado nas concentrações de ferro solúvel durante aproximadamente 17 dias de estudos, podem indicar uma maior tendência a formação de tubérculos de ferro sobre as superfícies de aço carbono para as BT's 01 e 02 que às demais BT's (**Figura 4**).

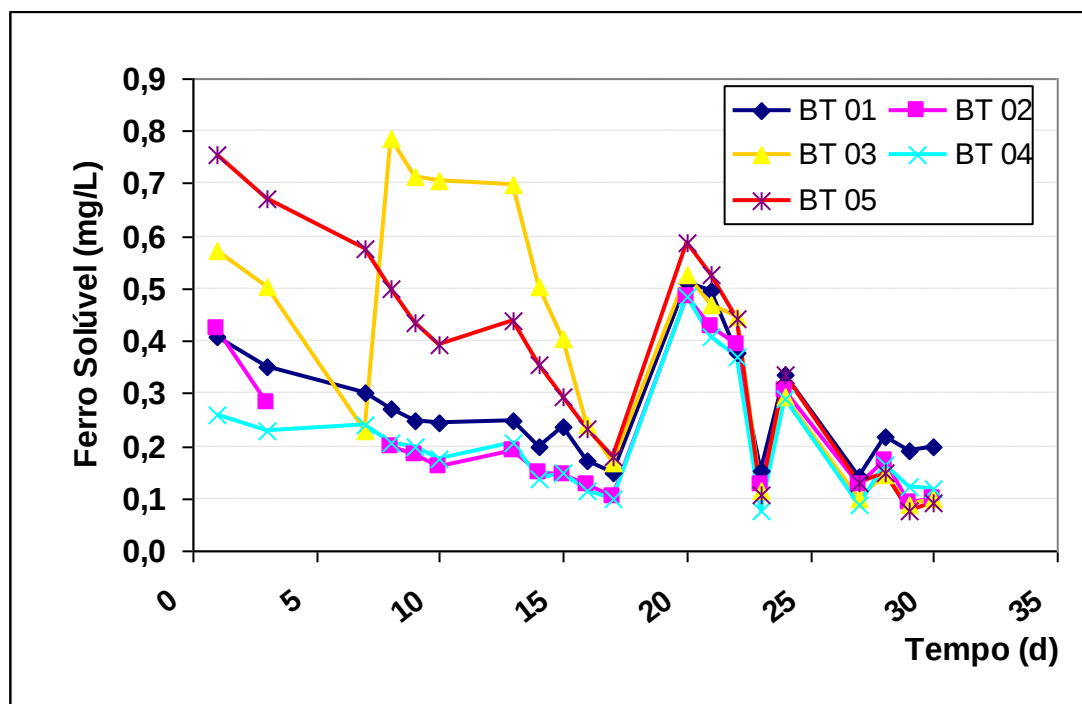


Figura 4 – Evolução das concentrações de ferro solúvel nas BT's 01, 02, 03, 04 e 05 durante os estudos do experimento.

A partir do 17º dia dos experimentos, o ferro solúvel apresentou decréscimo nas suas concentrações em todos os sistemas, estabilidade esta provavelmente proporcionada pela formação de filme protetor de fosfato de zinco. Entretanto, a tendência das concentrações de ferro total e solúvel ser semelhante, após 31 dias, está de acordo com as taxas de corrosão semelhantes obtidas para AC, nas diferentes concentrações e produtos biocidas avaliados.

- Contagem de Bactérias Planctônicas

A contagem de bactérias planctônicas foi realizada após inoculação das amostras em Petrifilm – MERCK, e incubação por 48 horas em estufa a 37 °C. As amostras foram obtidas ao fim de 31 dias de operação, promovendo-se o desprendimento por ultra som em solução salina a 1% (v/v), do material aderido à superfície de cada biocupom exposto às diferentes concentrações residuais de cloro livre e de peróxido de hidrogênio.

A **Figura 5** apresenta os resultados das Contagens de Bactérias Heterotróficas Totais (BHT) plotados em gráfico ao longo do estudo para as BT's 01, 02, 03, mantidas com 0,2 mg/L, 0,5 mg/L e zero mg/L de residual de cloro livre, respectivamente, e 0,5 mg/L e 2,0 mg/L de H₂O₂ para as BT 04 e 05, respectivamente. Observa-se que para ambas as concentrações de cloro residual livre nas BT's 01 e 02, foram obtidos valores muito próximos da contagem de bactérias BHT durante todo o período do experimento, e abaixo do limite máximo de 10⁴ UFC/mL, preconizados pelas empresas tratadoras de águas de resfriamento para águas tratadas (Ludenski, 2003), e não de reúso. A proximidade dos valores de contagem de BHT nos sistemas das BT's 04 e 05 também foi observada.

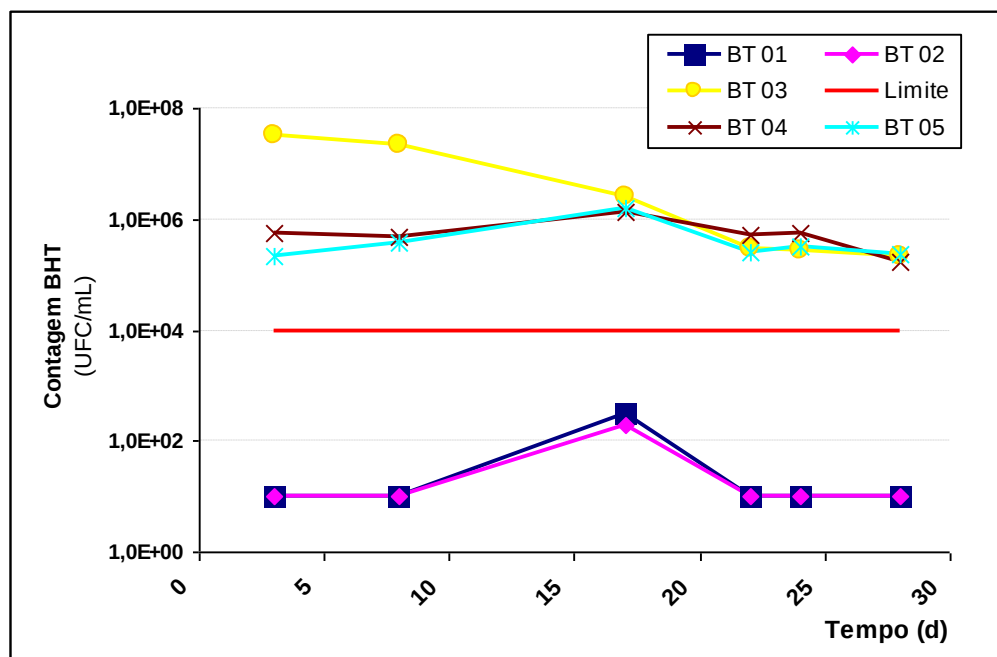


Figura 5 – Resultado das contagens de BHT para as águas recirculantes nas BT's 01, 02 e 03 ao longo dos experimentos do estudo posterior.

Na **Figura 5**, observa-se que aproximadamente a partir do décimo dia, houve um incremento do número de colônias bacterianas presentes nas BT's 01, 02, 04 e 05 na ordem de 10^2 UFC/mL. Tal crescimento pode ser atribuído à alguma contaminação microbiológica e/ou orgânica, captados da atmosfera industrial no entorno. Entretanto, a manutenção dos residuais dos biocidas nos sistemas foram capazes de restabelecer a contagem anteriormente apresentada, indicando que mesmo em residuais mais baixos de cloro livre e de peróxido de hidrogênio (0,2 e 0,5 mg/L, respectivamente), houve o controle do crescimento microbiano para as águas de reúso em recirculação. Para a BT 03, a presença do possível agente contaminante ambiental não afetou a ordem de grandeza da quantificação bacteriana no mesmo período, mantendo-se ainda a tendência de queda na contagem bacteriana observada para o sistema ao longo dos estudos. Vale ressaltar que apesar da manutenção de concentrações residuais de 0,5 e 2,0 mg/L de peróxido de hidrogênio durante os experimentos, nos sistemas das BT's 04 e 05, respectivamente, as contagens de BHT, tanto para estes sistemas quanto para o sistema "controle" (BT 03 – sem biocida), apresentaram valores de contagem de BHT sempre acima de 10^4 UFC/mL, limite estipulado para águas de torres de resfriamento.

- Contagem de Bactérias Sésseis

Ao longo e ao término do período dos experimentos em estudo, biocupons foram removidos de seus suportes e, no período de até 24 horas, o produto das respectivas remoções por ultra som, foram inoculados em Petrifilm por 48 horas em estufa. O resultado das contagens de BHT obtidas por cm^2 de área exposta para os biocupons dos materiais metálicos usados, durante os estudos aqui apresentados, com cloro e peróxido de hidrogênio, encontram-se no gráfico da **Figura 6** e **Figura 7**, respectivamente.

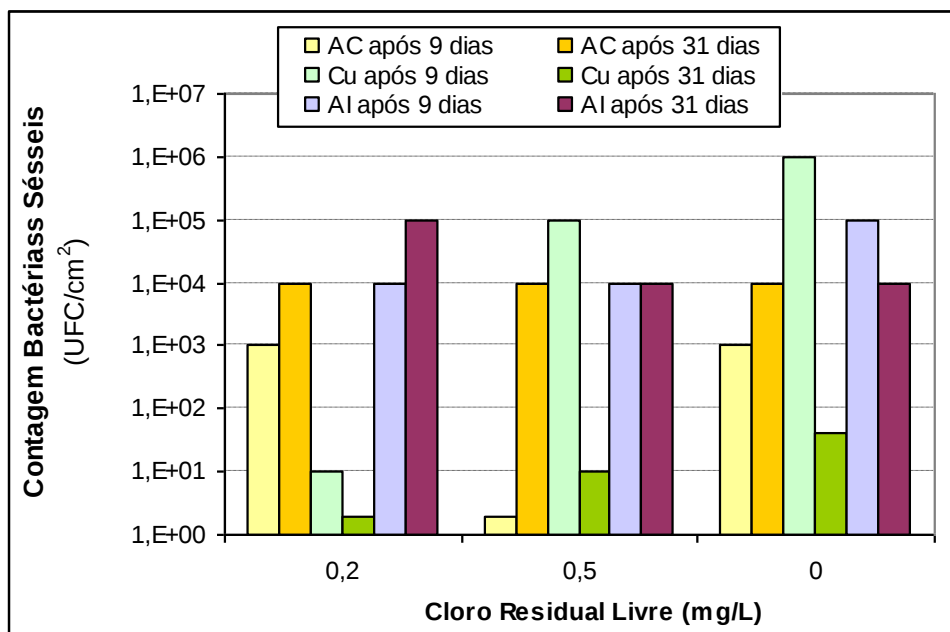


Figura 6 - Resultado de contagens de bactérias sésseis em cupons de aço carbono C1020 (AC), cobre CDA110 (Cu) e aço inox 316 (Al) para as BT's 01, 02 e 03, com 0,2 mg/L e 0,5 mg/L de cloro residual livre, e na ausência de biocida, respectivamente, ao longo dos experimentos do estudo.

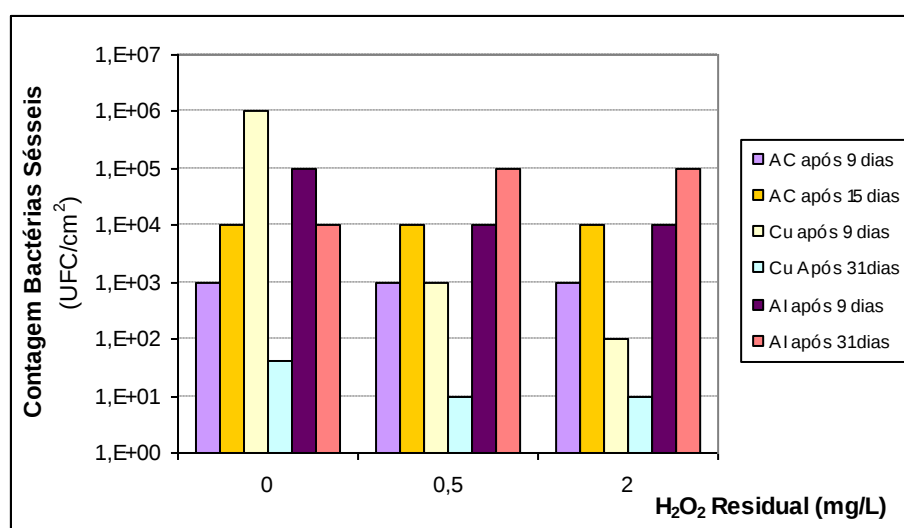


Figura 7 - Resultado de contagens de bactérias sésseis em cupons de aço carbono C1020 (AC), cobre CDA110 (Cu) e aço inox 316 (Al) para as BT's 03, 04 e 04, na ausência de biocida e presença de 0,5 mg/L e 2,0 mg/L de H₂O₂ residual, respectivamente, ao longo dos experimentos do estudo.

Contagem de bactérias sésseis – Aço carbono

Inicialmente, a presença de 0,5 mg/L de residual de cloro livre (BT 02) promoveu uma taxa de crescimento microbiano na superfície dos biocupons de AC deste sistema menor

do que a das demais BT's, conforme observado pelo resultado de contagem de bactérias sésseis após 9 dias de estudos apresentado no gráfico da **Figura 6**. Por outro lado, a manutenção de 0,2 mg/L de cloro residual livre na BT 01 fora insuficiente para manter a mesma taxa de crescimento das bactérias no mesmo período, sendo as contagens para tal sistema muito próximas daquelas obtidas para o sistema “controle” (BT 03). Para os sistemas com peróxido de hidrogênio residual, a taxa de crescimento de consórcios microbianos para ambas as concentrações residuais mantidas (0,5 e 2,0 mg/L de H₂O₂) foi semelhante; após 9 dias de estudo apresentou um número de contagem na ordem de 10³ UFC/cm², e após os 31 dias, havendo um incremento de uma ordem de grandeza. Observa-se que após o período de 31 dias de estudo, obteve-se para todas as BT's um crescimento semelhante de bactérias na superfície dos biocupons de aço carbono, e na ordem de 10⁴ UFC/cm², indicando a formação de um biofilme de espessura semelhante, independente do biocida empregado e das concentrações residuais mantidas nos sistemas. As taxas médias de crescimento microbiológico para as bactérias sésseis em AC após 31 dias, para as BT's mantidas com cloro residual, foram superiores às das planctônicas, e está de acordo com o observado por Ellwood et al (1982) e İlhan-Sungur (2010). Entretanto, para as BT's mantidas com residuais de peróxido de hidrogênio, tal fato não foi observado.

Contagem de bactérias sésseis – Cobre

Para todos os cupons de cobre instalados nos sistemas, observou-se que o efeito bactericida promovido pelo contato do cobre sobre as bactérias constituintes do biofilme é o principal promovedor do controle do crescimento das bactérias sésseis, uma vez que após 31 dias de ensaio, dos experimentos com adição de inibidores, houve a redução da contagem das mesmas para os biofilmes formados sobre tal metal em todas as BT's, independentemente da concentração e do biocida empregado.

Contagem de bactérias sésseis – Aço Inox

A contagem microbiana nos biofilmes provenientes dos biocupons de aço inox indicou que ao longo de todo o período dos experimentos houve uma tendência ao crescimento microbiológico, independentemente do tipo de biocida empregado. Para os cupons submetidos ao biocida peróxido de hidrogênio, a diferença de concentração residual mantidas entre as BT's 04 e 05 não apresentou influência na concentração de bactérias sésseis observadas em seus respectivos biofilmes formados, apresentando ambos, após 31 dias de experimento, contagens na ordem de 10⁴ UFC/cm². O sistema da BT 02, com cloro na concentração residual de 0,5 mg/L, manteve a concentração no biofilme inalterada na ordem de 10³ UFC/cm², indicando um efeito parcial da ação deste biocida na superfície do biofilme.

A configuração morfológica e estrutural do aço inox parece ter contribuído para a elevada taxa de adesão e crescimento microbiano nos cupons de aço inox.

Conclusões

A manutenção de concentrações residuais de cloro livre de 0,2 e 0,5 mg/L, assim como de peróxido de hidrogênio de 0,5 e 2,0 mg/L, na presença de inibidores utilizando

água de reúso, apresentaram taxas de corrosão similares e dentro de limites aceitáveis daquelas encontradas quando foi utilizada água clarificada.

O emprego do cloro como biocida em ambas as concentrações residuais, apresentou contagens de bactérias heterotróficas totais (planctônicas) abaixo da concentração limite de 10^4 UFC/mL e semelhantes para as duas concentrações estudadas. Por outro lado, para concentrações residuais de peróxido de hidrogênio mantidas em 0,5 e 2,0 mg/L, os valores de contagens de bactérias planctônicas foi na ordem de 10^5 UFC/cm², e, portanto acima do limite indicado.

Os resultados obtidos a partir da quantificação de bactérias sésseis sugerem a existência de um sistema dinâmico e constante envolvido no processo de formação do biofilme sobre os metais, onde taxas difusivas, iônicas e de cisalhamento superficiais se fazem presentes. O estudo permitiu comprovar a possibilidade de controle das taxas de corrosão e de crescimento microbiano quando foi utilizado cloro residual livre em baixas concentrações e, portanto, com a redução de impactos econômicos, empregando reúso de efluentes em sistemas de resfriamento. Da mesma forma, possibilitou viabilizar a introdução da aplicação de um biocida limpo (peróxido de hidrogênio) como um possível substituto futuro ao uso do cloro. Entretanto, devido à grande complexidade do assunto, mais estudos ainda devem ser conduzidos para uma melhor avaliação e compreensão dos mecanismos de atuação do peróxido de hidrogênio sobre o controle microbiano.

Referências Bibliográficas

1. **APHA - AWWA – WEF**, “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”, 20th ed. Washington: American Public Health Association, 2000.
2. **CLARIANT**, *Método de Aplicação Técnica – Teste de Corrosão e Deposição*, Laboratório de Aplicação Técnica/Analítico Funcional Chemicals, Water Treatment, Rev. 01, 2006.
3. **DANIEL, L. A.; BRANDÃO, C. C. S.; GUIMARÃES, J.R.; LIBÂNIO, M.; DE LUCA, S.J.**, *Métodos Alternativos para Desinfecção de Águas de Abastecimento*, Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, RJ, v.5, No 1 e No 2, p.41, 2000.
4. **DANTAS, E. V.**, *Tratamento de água de Refrigeração e Caldeira*, José Olympio Editora S.A., 370 p, 1988.
5. **KURITA do BRASIL**, *Proposta Técnica-Comercial – Reúso de águas – Tratamento de Água no Sistema de Refrigeração U223 – Coque – Refinaria Gabriel Passos – REGAP*, Betim, MG, 2009.
6. **LUDESKY, M.**, *Control and Monitoring of Biofilms in Industrial Applications*, International Biodeterioration & Biodegradation, 51, 255-263, 2003.
7. **MACHADO, I. A., VEIGA, M. M., ROQUE, O. C. C., SILVA, D. M.**, *Reúso de Efluente de Estação de Tratamento de Esgoto em Lodo Ativado em alimentação de Circuitos de Resfriamento Semi-Abertos – Estudo de Caso*,

Trabalho apresentado no 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, MS, I-353, 2005.

8. **METCALF & EDDY**, *Water Reuse – Issues, Technologies and Applications*, Mc Graw-Hill, 2007.
9. **PERES, F. A. S., TEIXEIRA L. A. C., YOKOYAMA, L., CAMPOS, J. C., MIGUEL, M. A. L.**, *Tratamento de Águas de Refrigeração com Peróxido de Hidrogênio*, Química Nova, Vol. 31, Nº 7, 1851-1855, 2008.
10. **NALCO**, *Latin American Water Treatment Technology Seminar*, Naperville, Illinois, EUA, 2009.
11. **NALCO do BRASIL**, *Proposta Técnica-Comercial – Tratamento de Água de Torre de Resfriamento U-223*, Refinaria Gabriel Passos – REGAP, Betim, MG, 2009.
12. **RIVERA, S. B., GILL, P., HERRINGTON, P. E.**, *A Low-cost, Safe, Effective Halogen Disinfectant for Cooling Towers*, Cooling Technology Institute 2008 Annual Conference, February 3-7, 2008.
13. **SANTIAGO, V. M. J.**, *Reúso de Efluentes em Refinarias*, V Workshop de Gestão e Reúso de Água na Indústria, Florianópolis, SC, 2009.