

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Efeito da aplicação de campo elétrico pulsado para tratamento de fluido contaminado por bactérias. Um estudo preliminar.

^aWalter Barreiro Cravo Junior, ^bLuiz A. P. Gusmão, ^cAna Carla Cruz de Albuquerque Barbosa, ^dSaulo Alves Monteiro, ^eIvani de Souza Bott

Abstract

The use of chemical biocides in systems for exploitation and petroleum production has showed limited efficiency. The well known microorganism's resistance to different products contributes to the necessity of new technologies for disinfection of contaminated systems. In this work it was studied the application of pulsed electric field (PEF) in seawater contaminated with sulfate reducing bacteria (SRB). The PEF has been used in food industry since 1970 for food treatment such as fruit juices. In this work it was developed, in laboratory scale, a prototype system to treat contaminated fluids. This system was projected using a high pulse generator, an amplifier and a treatment chamber. The main electric characteristics were: field strength (4 kV/cm), pulse frequency (1 at 10 kHz) and pulse duration (20 ns at 20µs). The preliminary experiments were carried out using contaminated fluid with the same microorganism type present in exploitation of petroleum system. The preliminary results showed low efficiency to the applied experimental conditions used for the PEF. However, when using PEF in association with biocide there was an enhancement of the efficiency of the biocide, allowing the reduction of the bacterial metabolism.

Keywords: Biocorrosion, SRB, Pulsed electric field, disinfection

Resumo

A aplicação de agentes biocidas utilizados para controlar a ação de microrganismos nos diversos sistemas de exploração e produção de petróleo tem apresentado eficiência limitada tendo em vista os diversos mecanismos de resistência dos microrganismos envolvidos. Face a este cenário, o presente trabalho apresenta um estudo preliminar para a aplicação da tecnologia do pulso elétrico visando o controle de microrganismos causadores da biocorrosão na indústria do petróleo (CIM). A técnica de Campo Elétrico Pulsado (CEP) tem sido utilizada desde a década de 1970 com o objetivo de tratar alimentos líquidos contaminados por microrganismos. Vários projetos pilotos foram desenvolvidos ao longo das últimas quatro décadas e mais recentemente esse tratamento já vem sendo disponibilizado em escala industrial. As principais características elétricas desses sistemas pilotos variam dentro dos seguintes limites: intensidade do campo (4 a 40kV/cm, unipolar ou bipolar), frequência dos pulsos (1 a 10kHz) e duração dos pulsos (20ns a 20µs). O Laboratório de Biocorrosão da PUC-Rio em parceria com o Cenpes/Petrobras iniciou um trabalho de pesquisa em escala de laboratório com o objetivo de aplicar a tecnologia do campo elétrico pulsado para tratamento

^a Dsc, Engenheiro Químico – Puc-Rio

^b Engenheiro Eletrico - Puc-Rio

^c Mestre, Química de Petróleo – Cenpes/Petrobras

^d Tecnico Ambiental - Puc-Rio

^e Dsc, EngenhariaMetalurgica – Puc-Rio

de fluidos contaminados. Para a primeira etapa do projeto foi projetado um sistema de tratamento capaz de aplicar ao fluido campos elétricos de até 4kV/cm, e composto por um gerador de pulso, um amplificador de sinal e uma câmara de tratamento. Para os primeiros testes os resultados obtidos revelaram que para os parâmetros aplicados não houve inativação dos grupos bacterianos testados. Foram realizados, então, experimentos coadjuvando as tecnologias de PEF e aplicação de biocida. Neste caso o PEF aumentou a eficiência biocida proporcionando uma diminuição do metabolismo bacteriano.

Palavras-chave: biocorrosão, BRS, campo elétrico pulsado, desinfecção

Introdução

Campo Elétrico Pulsado (CEP) tem sido mencionado na literatura (1-4) como uma tecnologia promissora no processo de pasteurização de alimentos líquidos, em virtude de preservar características importantes desses alimentos (sabor, cor, nutrientes, etc) que são afetadas por outros tratamentos utilizados na inativação de bactérias e micro-organismos. Embora resultados satisfatórios já tenham sido obtidos em testes de laboratório, a utilização de CEP em diferentes processos para aplicação em escala industrial ainda apresenta problemas de engenharia não satisfatoriamente resolvidos. O processo de inativação está relacionado aos danos causados na membrana celular. Quando um campo elétrico é aplicado, um potencial transmembrana é induzido. Quando este potencial atinge um valor crítico a membrana rompe. Cessando o campo, a membrana é regenerada e a célula retorna ao estado inicial, porém, se o campo elétrico aplicado exceder o valor crítico por um período de tempo, o dano na membrana torna-se irreversível e o processo de desinfecção é eficiente. Este trabalho objetivou adaptar esta tecnologia para tratamento da água do mar contaminada por bactéria redutora de sulfato (BRS), um grupo microbiano que tanto tem causado problemas de corrosão na indústria do petróleo, além de produzir H₂S, um gás altamente tóxico. Para esta finalidade, a aplicação de CEP apresenta algumas implicações não encontradas no tratamento de fluidos não salinos, como a maior condutividade do fluido, o que leva a necessidade de alterações nos parâmetros que estão estabelecidos para o tratamento de alimentos líquidos. No presente trabalho foi confeccionado um sistema, em escala de laboratório, para tratamento de água do mar contaminada com BRS. Realizou-se preliminarmente testes para estabelecer os parâmetros a serem aplicados, bem como o modelo da câmara de tratamento. Posteriormente realizou-se um teste, coadjuvando a tecnologia do CEP com a aplicação de biocidas a fim de avaliarmos uma possível melhora do processo de desinfecção.

Metodologia

Foram realizados experimentos que visaram o tratamento de fluidos contaminados com BRS, a fim de ser avaliada a eficiência da aplicação dos pulsos elétricos para o sistema de tratamento empregado. A geração do campo elétrico foi obtida com a utilização de um gerador de pulsos convencional, seguido de um amplificador de alta tensão cuja saída é aplicada à câmara onde o fluido será tratado. A figura 1 apresenta esquematicamente o sistema de tratamento empregado.

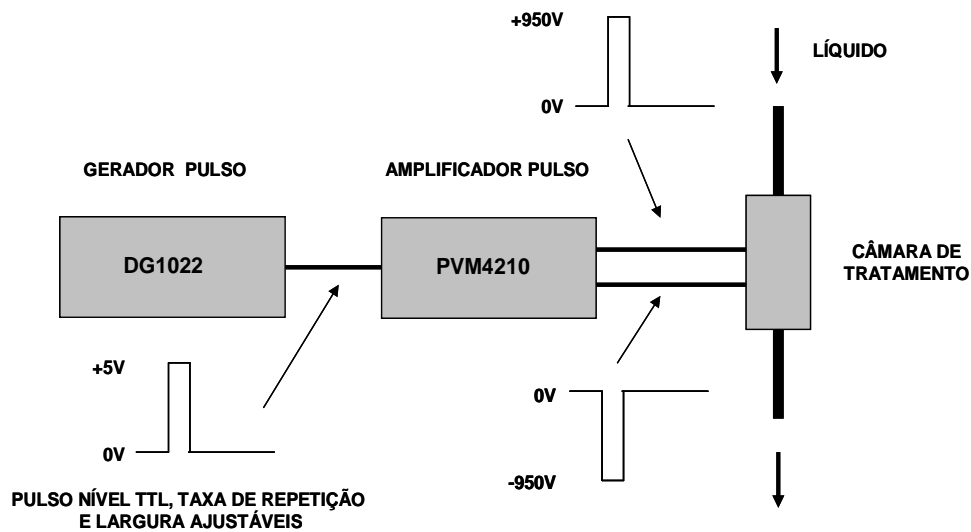


Figura 1 - Sistema de CEP Proposto

O projeto do protótipo do dispositivo para aplicação dos pulsos (câmara de tratamento) foi baseado em algumas premissas. Optou-se pela utilização de uma estrutura simples, que pudesse ser modificada facilmente em função de necessidades e/ou conveniências observadas ao longo dos ensaios. A câmara projetada é desprovida de recursos para refrigeração, já que (ao contrário dos processos que tratam alimentos líquidos) o efeito de elevação da temperatura da água do mar não deve ter efeitos danosos às investigações pretendidas. Estuda-se, entretanto, equipar o sistema com dispositivos que permitam a leitura da temperatura da água antes e depois de sua passagem pela câmara. Por imposição das características do amplificador de pulso utilizado (tensão máxima de saída $\pm 950V$), a câmara foi projetada com pequenas dimensões, de forma a permitir que o campo elétrico pulsado atinja, na região de passagem da água, valores (de pico) dentro da faixa de 4 a 40kV/cm citada anteriormente.

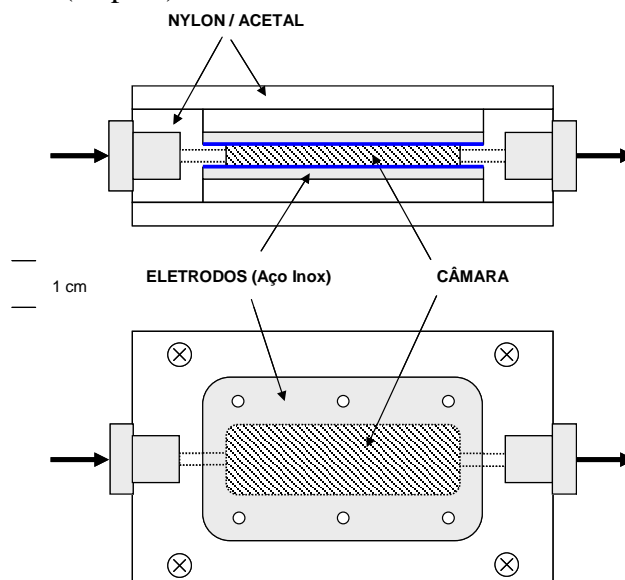


Figura 2 - Projeto da Câmara de Tratamento

No projeto do protótipo mecânico apresentado na figura 2, se destaca (na região hachurada) a câmara de tratamento da água propriamente dita. Este modelo foi utilizado nos primeiros

testes com água do mar contaminada com BRS. Devido aos resultados iniciais não terem sido satisfatórios, foram realizadas algumas transformações do protótipo original de tratamento. No primeiro modelo a câmara continha duas camadas dielétricas de filme de Kapton com 0,134mm de espessura, cujo objetivo era propiciar um desacoplamento CC para as saídas do amplificador de pulso. Esse desacoplamento evitava que as correntes (e, conseqüentemente, as potências) das duas saídas simétricas do amplificador ultrapassassem os seus valores limites, mas, ao mesmo tempo, impedia que a tensão efetivamente aplicada à camada de água pudesse ser medida diretamente. Estimativas dos valores de pico dessa tensão foram realizadas por simulações (via SPICE) do modelo elétrico da câmara. Embora não muito precisas, devido, principalmente, à dificuldade de se modelar com exatidão a impedância $Z(j\omega)$ da camada de água, essas simulações indicaram a existência de uma perda de tensão muito elevada nos dois capacitores C_{IN} formados pela combinação das camadas açodielétrico-água, uma vez que seus valores eram muito baixos ($\sim 0,3nF$).

O projeto original do sistema foi então alterado, eliminando-se as camadas dielétricas e substituindo-se os capacitores C_{IN} por dois capacitores externos, C_{EXT} , conforme ilustrado na figura 3.

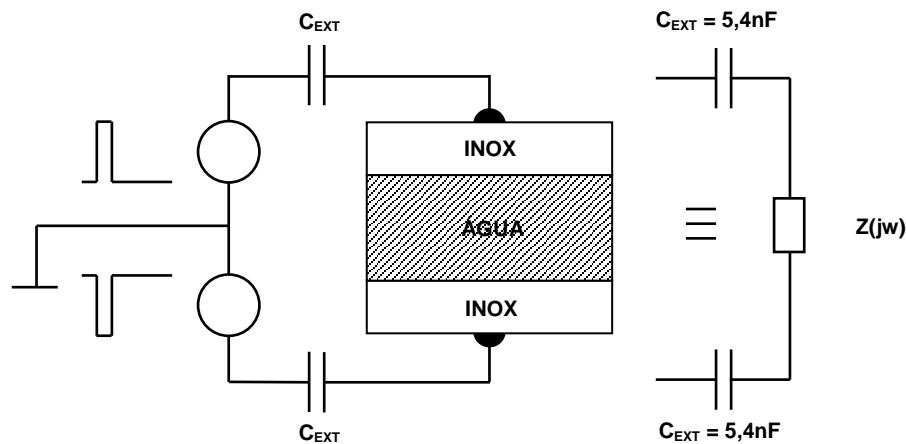


Figura 3 – Novo modelo do sistema de tratamento

Além de propiciar o aumento da tensão aplicada à camada d'água, a utilização desses capacitores externos permitiu também a medição direta dessa tensão. Os valores de pico até aqui obtidos para o campo pulsado (aproximadamente 0,84kV/cm) são ainda inferiores aos usualmente mencionados na literatura. A dificuldade em se obter valores mais elevados de CEP está associada à condutividade da água do mar, que é muito maior do que a dos alimentos líquidos em geral.

Antes do início de cada tratamento o sistema era acionado e, posteriormente, o fluido a ser tratado era bombeado, com o auxílio de uma bomba peristáltica a uma vazão de 10 mL/min. Após a passagem pela câmara o fluido tratado era recolhido em frascos estéreis para posterior análise. Realizou-se um primeiro experimento com o modelo modificado (figura 3), onde foram quantificadas as BRS contaminantes da água do mar, antes e após o tratamento. Para o segundo teste foi avaliada a técnica de aplicação do pulso elétrico coadjuvada com a adição de produto biocida. Neste experimento foi verificado se a ação do campo elétrico potencializaria a atuação dos produtos biocidas utilizados atualmente na indústria do petróleo. A tabela 1 apresenta a composição das formulações testadas

Tabela 1 – Características dos experimentos realizados

Experimentos	Biocida (princípio ativo)	Concentração	Tempo de contato com o biocida
Sem biocida - anterior CEP	x	x	x
Sem biocida - Logo após CEP	x	x	x
Sem biocida - 4 horas após CEP	x	x	x
Sem biocida - 24 horas após CEP	x	x	x
Sem CEP, biocida contínuo	A	10,00 µL/L	24 h
CEP + biocida contínuo	A	10,00 µL/L	24 h
Sem CEP, biocida de choque	B	100,00 µL/L	4 h
CEP + biocida de choque	B	100,00 µL/L	4 h

Para este segundo estudo o fluido contaminado foi submetido primeiramente ao tratamento por pulso elétrico. Posteriormente o fluido tratado foi recolhido em frascos estéreis para tratamento com os produtos biocidas. Cada formulação foi submetida a um tempo de contato com o produto, correspondente a forma de aplicação (tratamento contínuo - 24 horas, tratamento de choque - 4 horas). Foram também realizados testes sem a aplicação de biocida e sem aplicação de CEP (controle), sem a aplicação de biocida com aplicação de CEP (controle biocida) e com aplicação de biocida sem aplicação de CEP (controle CEP). A tabela 2 apresenta a molécula ativa de cada produto biocida testado

Tabela 2 – Composição em molécula ativa dos biocidas testados

Identificação	Molécula ativa	Característica de aplicação em campo
A	Cloreto de Alquil C12-C16 diMetil Benzeno Amônio (50%)	Contínuo
B	Sulfato de Tetra-kis(Hidroximetil)Fosfônico (75%)	Choque

Após os tempos de contato inoculou-se (inóculo de 10%) os frascos contendo meio de cultura Postgate-E modificado. Estes frascos foram acoplados a frascos lavadores contendo solução de NaOH (5M) para recolhimento do H₂S produzido e posterior quantificação. Foi realizada uma avaliação da cinética de produção de H₂S e consumo de sulfato com medidas diárias por um período de 360 horas (15 dias). Realizou-se também a quantificação das BRS para as 10 formulações testadas após os tratamentos. O H₂S produzido foi medido através da técnica de titulação potenciométrica utilizando-se um equipamento da Metrohm/Pensalab modelo Titrino plus 848, o sulfato foi quantificado por cromatografia de íons utilizando-se um cromatógrafo da Metrohm de especificação 761Compact IC equipado com uma coluna de ânions de especificação Metrosep A SUPP 5 e um detetor condutimétrico 732 IC da Metrohm, sendo usada como fase móvel uma solução contendo 3,2mM de carbonato de sódio e 1,0 mM de bicarbonato de sódio a uma vazão de 0,70 mL/min. As BRS foram quantificadas através da técnica das diluições sucessivas, em meio Postgate-E modificado, para obtenção do número mais provável (NMP/mL).

Resultados e discussão

Para o primeiro teste realizou-se apenas o tratamento com CEP do fluido (água do mar) contaminado com cultura mista de BRS. Os resultados deste experimento estão representados na figura 4 a seguir:

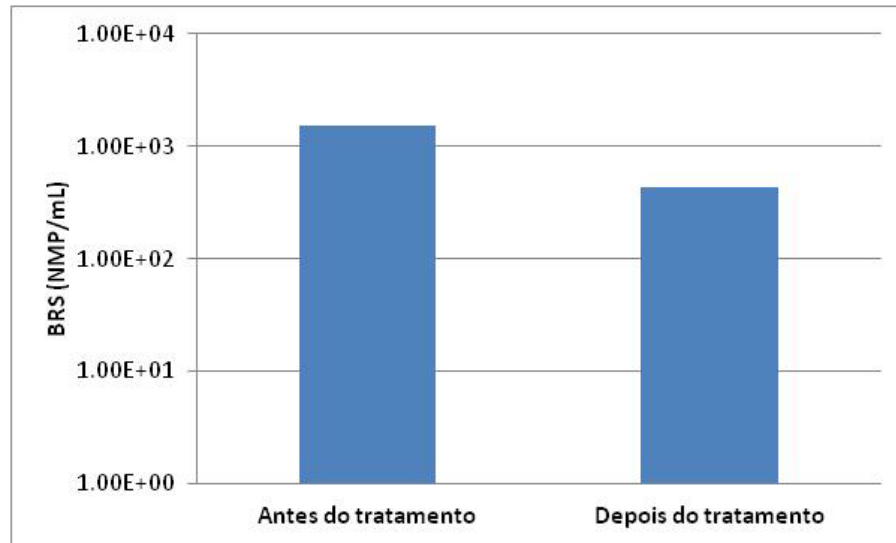


Figura 4 – Avaliação da eficiência da aplicação do CEP para tratamento de fluido contaminado com BRS

Pode-se observar que a aplicação do CEP, na câmara de tratamento com capacitores externos, possibilitou a diminuição do número mais provável de células viáveis cultiváveis em uma ordem de grandeza. Este resultado demonstra que, mesmo com a intensidade do campo elétrico abaixo dos valores especificados na literatura, a tecnologia sensibilizou as células bacterianas submetidas ao CEP.

Para o segundo teste foram coadjuvadas as tecnologias de aplicação de campo elétrico pulsante (CEP) e a adição de produtos biocidas como especificado na descrição da metodologia. Os resultados estão apresentados a seguir:

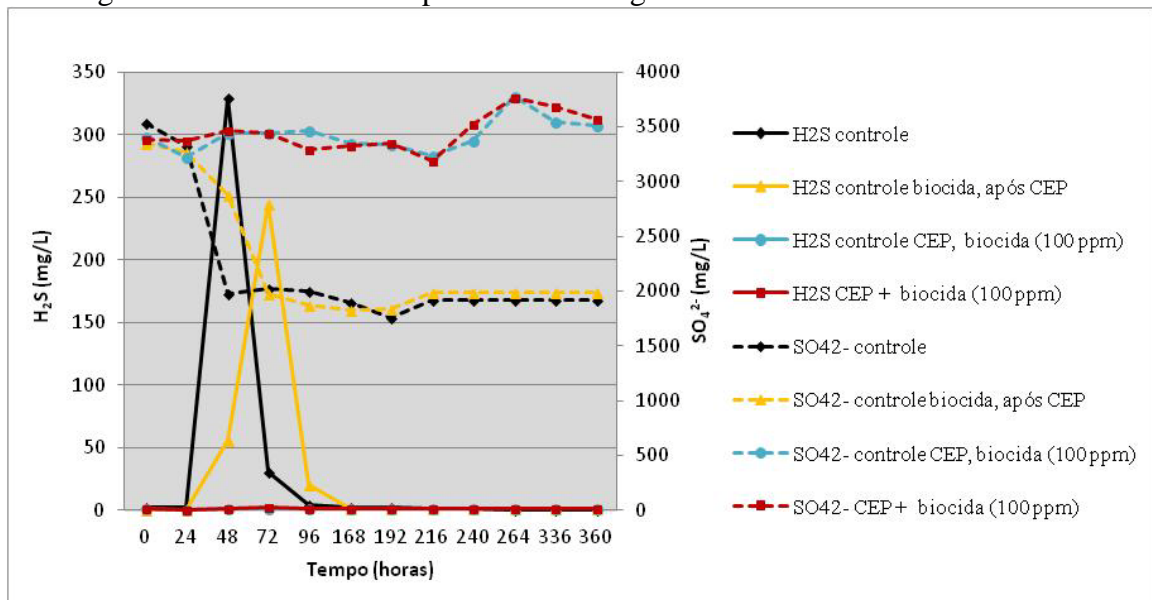


Figura 5 – Monitoramento de analitos após tratamento coadjuvado de CEP e biocida de choque

Pelos resultados apresentados na figura 5 pode-se verificar que a ação do produto biocida na concentração de 100 ppm possibilitou um controle do metabolismo da produção de H₂S mesmo sem a aplicação do CEP, não sendo possível verificar a eficiência deste tratamento.

Este perfil é corroborado pelo monitoramento da concentração de sulfato que se mantém praticamente constante ao longo de todos os experimentos onde foi adicionado o produto biocida. Convém ressaltar que a geração metabólica de H_2S pelas BRS é proveniente da redução do sulfato presente. Para os experimentos onde não houve adição de biocida pode-se observar a eficiência do tratamento com CEP. Comparando-se o teste controle, onde não houve aplicação de CEP e nem adição de produto biocida, com o teste controle biocida, onde houve apenas a aplicação de CEP, verifica-se um retardo de 24 horas na produção de H_2S , sendo, ainda, o pico de produção para este teste 25% menor que para o teste sem a aplicação do CEP. Este resultado evidencia que a aplicação de CEP proporcionou uma perturbação do metabolismo das BRS envolvidas, possibilitando um melhor controle da produção de H_2S .

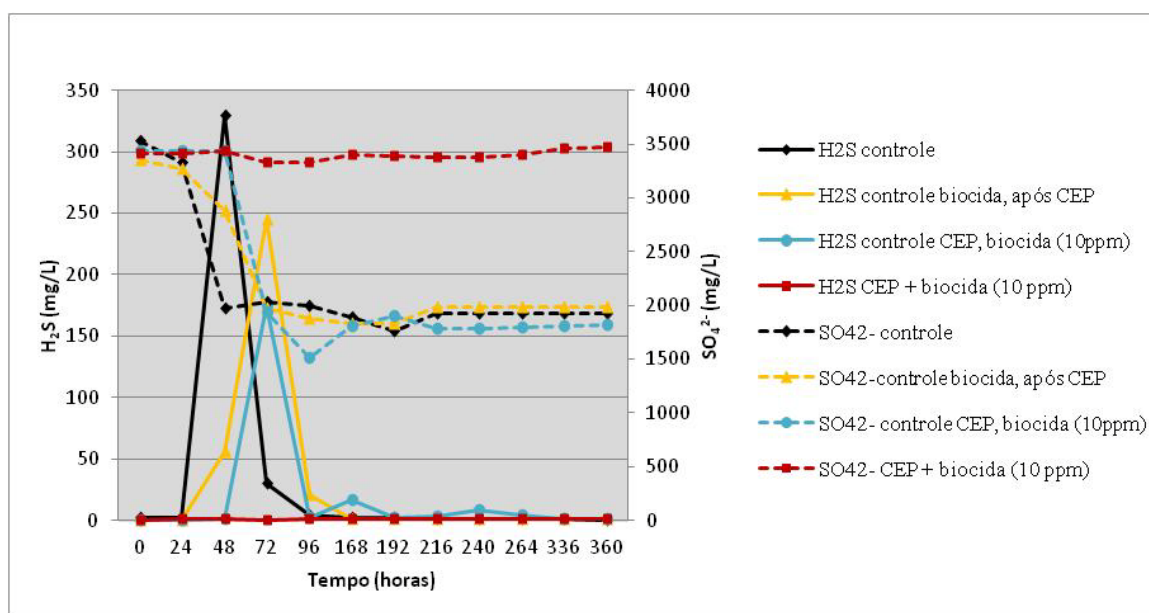


Figura 6 – Monitoramento de analitos após tratamento coadjuvado de CEP e biocida contínuo

Para o teste com biocida de adição contínua, o efeito do tratamento coadjuvado com CEP é bastante significativo, comparativamente ao experimento apenas com adição do produto biocida. Observa-se que após 72 horas de experimento, para o tratamento apenas com biocida, houve produção de 174 mg/L de H_2S e conseqüente redução de sulfato, fato não observado para o experimento com tratamento coadjuvado, onde não houve nenhuma produção de H_2S . Para este experimento, o controle da produção de H_2S se manteve até o final do monitoramento (360 horas), evidenciando que a aplicação do CEP potencializou a ação do produto biocida.

Como já reportado, a ação do CEP sobre a membrana celular tende a abrir espaços na membrana. Este processo é reversível até o limite de recuperação de cada microrganismo. Com a adição do produto biocida logo após o tratamento com CEP há a possibilidade de penetração do produto na célula, tendo uma maior eficiência na eliminação da viabilidade celular.

Conclusões

Os resultados obtidos revelaram que a aplicação da tecnologia do campo elétrico pulsado (CEP), nas condições operacionais estabelecidas para o tratamento da água do mar contaminada com BRS apresentou moderada eficiência, promovendo uma diminuição da produção de H₂S biogênico entorno de 12%. Coadjuvando-se as tecnologias do CEP com a aplicação de produtos biocidas, concluiu-se que a ação do CEP potencializou a ação do produto biocida de aplicação contínua onde não houve produção de H₂S ao longo do período de experimento. Esta observação não foi possível de ser feita quando foi testado o produto biocida de choque, tendo em vista a sua total eficiência mesmo sem a aplicação do CEP. Estes resultados demonstram a potencialidade desta tecnologia no controle da produção biogênica de H₂S.

Referências bibliográficas

- (1) V. HEINZ, I. ALVAREZ, A. ANGERSBACH & D. KNORR. Preservation of liquid foods by high intensity pulsed electric fields—basic concepts for process design. **Trends in Food Science & Technology**, Volume 12, Issues 3-4, 4 March 2001, pgs. 103-111
- (2) BAI-LIN QIN, Q. ZHANG, G.V. BARBOSA-CÁNOVAS, B.G. SWANSON & P.D. PEDROWEEE. Inactivation of microorganisms by pulsed electric fields of different voltage waveforms. **Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, Volume 1, No. 8, December 1994
- (3) Q. ZHANG, G.V. BARBOSA-CÁNOVAS & B.G. SWANSON Engineering aspects of pulsed electric field pasteurization. **Journal of Food Engineering**, Volume 25, Issue 2, 1995, pgs. 261-281
- (4) K. HUANG & J. WANG. Designs of pulsed electric fields treatment chambers for liquid foods pasteurization process: A review. **Journal of Food Engineering**, Volume 95, 2009, pgs. 227-239

* * *