

UFRJ- UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Viviane Nascimento da Silva

Biocidas Alternativos em Sistemas de Resfriamento Industrial

Rio de Janeiro

2013

Viviane Nascimento da Silva

Biocidas Alternativos em Sistemas de Resfriamento Industrial

**Dissertação Apresentada Ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia Ambiental, como
requisito parcial para Obtenção do Título de
Mestre em Ciências.**

Orientadora: Fabiana Valéria Fonseca De Araújo

Co-Orientadora: Leila Yone Reznik

Rio de Janeiro

2013

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Viviane Nascimento da

Biocidas Alternativos em Sistemas de Resfriamento Industrial - Rio de Janeiro: UFRJ / Viviane Nascimento da Silva.- Rio de Janeiro, 2013. PEA/UFRJ 2013.

70 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ – Escola Politécnica, Rio de Janeiro, 2013.

Orientadoras: Fabiana Valéria da Fonseca Araújo e Leila Yone Reznik

1. Biocorrosão. 2. Peróxido de Hidrogênio. 3.Ácido Peracético. 4. Torre de Resfriamento – Dissertação. I. Araújo, Fabiana V. F; Reznik, Leila Y. (Orient). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola Politécnica.III. Título

FOLHA DE APROVAÇÃO

Viviane Nascimento da Silva

Biocidas Alternativos em Sistemas de Resfriamento Industrial

Rio de Janeiro

Dissertação Apresentada Ao Programa de Pós Graduação Em Engenharia Ambiental, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Aprovada em, abril de 2013.

Prof^a Dr^a. Fabiana Valéria da Fonseca Araújo – EQ/UFRJ (Orientadora)

Prof^a Dr^a. Leila Yone Reznik - EQ/UFRJ (Co-orientadora)

Examinador 1

Examinador 2

Examinador 3

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha avó Rita José, que no início deste ano se despediu, mas que sem dúvida, segue a orar por mim.

“As dificuldades são próprias dos seres humanos. Saber erguer-se e retomar o caminho é próprio dos filhos de Deus”.

Pe. Fábio de Melo

AGRADECIMENTOS

- Agradeço a Deus acima de tudo, pois tudo posso Naquele me fortalece.
- A professora Fabiana Valéria, que me auxiliou na condução deste trabalho, desde o início, que com paciência soube entender minha falta de tempo por motivos de trabalho e com muita sabedoria, nos meus momentos de dúvida, sempre dizendo para eu ter calma;
- A professora Leila Reznik que com sua disponibilidade e disposição sempre me atendeu, me orientando e muitas vezes me dizendo qual o próximo passo. Muito afinco, no meio de tantas atividades e fins de semana, e mesmo assim, sempre esteve presente. “Você fez toda a diferença”;
- A professora Eliana Flávia que permitiu a utilização do laboratório de microbiologia industrial E-107, muito obrigada.
- Ao colega Msc, Lindomar, por estar sempre disponível a me ajudar, tirando dúvidas e ensinando mesmo a parte prática deste experimento;
- A colega Mariana Marroig, que conduziu este trabalho comigo, neste último ano, chegando muito cedo e saindo muito tarde do laboratório, sem dúvida, parte desses resultados, também são seus;
- Ao meu marido, Alvaro Sá, pela sua compreensão nas minhas ausências e por ter me ajudado nos cálculos, gráficos e afins; sempre me estimulando e dizendo: vai dar tudo certo!
- A minha mãe, meus irmãos e minha sobrinha amada, e a família Nascimento, acho que talvez agora, eu tenha um “tempinho” maior;
- Aos parceiros do LABTARE: Larisse Maria (amiga e muitas vezes confidente, via de mão dupla), Natasha, Ysrael, Maria Jullyana, Kleby, Luciano.
- Aos técnicos do laboratório: Maria Júlia e Hélio; e ao Daniel que ajudou muito no início destes experimentos;
- Aos amigos do trabalho, que tantas vezes trocaram de horário comigo para que eu pudesse estar no laboratório;

RESUMO

SILVA, Viviane Nascimento da. **Biocidas Alternativos em Sistemas de Resfriamento Industrial** – Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

A corrosão microbiologicamente induzida é um dos grandes e importantes problemas do setor industrial. Neste estudo, foi avaliada a ação dos biocidas ácido peracético e peróxido de hidrogênio, na concentração de 50 mg/L, na taxa de corrosão de corpos de prova de aço carbono AISI 1020, por serem os mais comumente utilizados na indústria. Foram dosados inibidores comerciais de corrosão a base de polifosfato e zinco, nas concentrações de 81,25 e 1,3 ppm respectivamente. Foram realizados ensaios comparativos na presença e ausência dos inibidores, biocidas e microorganismos, a fim de avaliar sua interação, com obtenção da taxa de corrosão por perda de massa e avaliação do potencial de circuito aberto. Foram introduzidas 10^7 células/mL de BRS e *Pseudomonas aeruginosa*. A adição dos biocidas foi realizada a cada 24 horas e o tempo total do experimento foi 165 horas. O acompanhamento do crescimento microbiológico, para *Pseudomonas aeruginosa* na fase planctônica e na fase sésil, na ausência de biocidas sem inibidor, revelou que o meio testado favoreceu o crescimento de bactérias e na presença do inibidor, tanto na fase planctônica quanto na fase sésil, este valor permaneceu praticamente o mesmo. Para BRS, na fase planctônica sem inibidor e com inibidor apresentou valores que indicaram redução do Número Mais Provável; na fase sésil, esta redução também foi observada e na presença do inibidor não foi detectada. Para os experimentos com biocidas houve redução de Unidades Formadoras de Colônia, na fase planctônica e na fase sessil para *Pseudomonas aeruginosa* e para BRS, tanto na fase planctônica como na fase sessil não foi detectada a presença de bactérias. Os biocidas foram eficientes no controle do crescimento dos microorganismos utilizados. Embora tenha sido observado um aumento na taxa de corrosão com a adição de biocidas, os valores obtidos mantiveram-se na faixa de classificação moderada, de acordo com a NACE-RP-07-75.

Palavras-chave: Biocorrosão, Torre de Resfriamento, Peróxido de Hidrogênio, Ácido Peracético.

ABSTRACT

SILVA, Viviane Nascimento da. **Biocidas Alternativos em Sistemas de Resfriamento Industrial** – Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

The microbiologically induced corrosion is a major and important problems of the industrial sector. In this study, we evaluated the biocidal action of peracetic acid and hydrogen peroxide at a concentration of 50 mg / L, the corrosion rate of coupons of carbon steel AISI 1020, for being the most commonly used in industry. Were dosed commercial corrosion inhibitors base polyphosphate and zinc in the concentrations of 81.25 mg/L and 1.3 mg/L respectively. Comparative tests were performed in the presence and absence of inhibitors, biocides and microorganisms in order to evaluate their interaction with obtaining the corrosion rate of mass loss and evaluating the open circuit potential. Were introduced 10^7 cells / mL of SRB and *Pseudomonas aeruginosa*. The addition of biocides was done every 24 hours and the total time of the experiment was 165 hours. The monitoring of microbiological growth to *Pseudomonas aeruginosa* in phase planktonic and sessile phase, in the absence of biocides without inhibitor, showed that the tested medium favored the growth bacteria and the presence of the inhibitor in both the planktonic phase and in the sessile phase, this value remained practically the same. For BRS in phase planktonic and without inhibitor with inhibitor showed values indicated that reduction of NMP; sessile phase, this reduction was also observed in the presence of the inhibitor was not detected. For the experiments with biocides was reduced UFC in phase planktonic and sessile stage for *Pseudomonas aeruginosa* and BRS, both in the planktonic and sessile phase was not detected the presence of bacteria. The biocides were effective in controlling the growth of microorganisms used. Although there has been an increase in corrosion rate with the addition of biocides, values obtained remained in the range of moderate classification according to NACE-RP-07-75.

Keywords: Biocorrosion, Cooling Tower, Hydrogen Peroxide, Peracetic Acid.

SUMÁRIO

Capítulo 1 INTRODUÇÃO	15
Capítulo 2 Objetivos	17
2.1) Objetivo geral	17
2.2) Objetivos específicos	17
Capítulo 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Torres de resfriamento	18
3.2 Demanda e qualidade de água em torres de resfriamento	23
3.2.1 Uso de inibidores	26
3.2.2 Uso de Biocidas	28
3.2.3. Resistência aos biocidas	29
3.3 Ação biocida do Ácido Peracético	30
3.4 Ação Biocida do Peróxido de Hidrogênio	32
3.5 Problemas encontrados em sistema de resfriamento	33
3.5.1 Depósito e incrustação	34
3.5.2 Corrosão	35
3.5.2.1 Classificação dos tipos de corrosão	36
3.5.2.2 Materiais metálicos e os custos da corrosão	36
3.5.3 Desenvolvimento microbiológico	38
3.5.4 Microorganismos que influenciam a biocorrosão	41
3.5.5 Monitoramento da Corrosão	43
Capítulo 4 METODOLOGIA	44
4.1 Fluido experimental	44
4.2 Montagem do experimento	45
4.3 Desenvolvimento experimental	46
4.3.1 Testes preliminares	46
4.3.1.1 Medidas de potencial de circuito aberto	48

4.3.1.2 Cultura Microbiológica _____	48
4.3.1.3 Quantificação dos microorganismos _____	48
4.3.1.4 Introdução dos biocidas no teste _____	51
4.3.1.5 Perda de massa/ taxa de corrosão _____	53
Capítulo 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO: _____	54
5.1 Testes preliminares _____	54
5.2 Avaliação da taxa de corrosão – Eficiência do Inibidor _____	55
5.2.1 Avaliação da taxa de corrosão – Eficiência do Inibidor na presença de microorganismos _	57
5.2.2 Avaliação da taxa de corrosão na presença do Peróxido de Hidrogênio _____	59
5.2.3 Avaliação da taxa de corrosão na presença do Ácido Peracético _____	60
5.2.4 Avaliação do uso dos biocidas na ausência dos microorganismos _____	61
5.2.5 Avaliação do uso dos biocidas na presença de microorganismos _____	62
5.3 Avaliação do consumo dos biocidas _____	63
5.4 Avaliação do potencial de circuito aberto, experimentos sem biocidas _____	63
5.4.1 Avaliação do potencial de circuito aberto, experimentos sem biocidas, na presença de microorganismos _____	65
5.4.2 Avaliação do potencial de circuito aberto, experimentos com Peróxido de Hidrogênio ____	66
5.4.3 Avaliação do potencial de circuito aberto, experimentos com Ácido Peracético _____	67
5.5 Avaliação do crescimento microbiológico _____	69
5.5.1 Avaliação do crescimento microbiológico – experimentos sem biocidas _____	69
5.5.2 Avaliação do crescimento microbiológico – experimentos com biocidas _____	71
Capítulo 6 CONCLUSÕES _____	73
Capítulo 7 SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES _____	74
Capítulo 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de torre de resfriamento (Fonte: Revista Meio Filtrante, 2002)	19
Figura 2 - Equipamentos participantes dos sistemas de troca térmica - (a) Trocador de calor tipo U; (b) bomba centrífuga. (Fonte: www.wikipédia, 03/03/2012); (c) – Equipamentos constituintes de torres de resfriamento (Fonte: www. Alfaterm.com.br, 24/02/12).....	20
Figura 3 - Circuito aberto de torre de resfriamento (Cabral, 2008)	21
Figura 4 - Sistemas de circuitos Semi-aberto com recirculação de água (Flynn, 2009)	22
Figura 5 - Sistemas de circuitos fechado com circulação de água (Flynn, 2009).....	23
Figura 6 - Utilização de Peróxido de Hidrogênio em meio contendo sulfato (Adaptado de Jones, W. 1999)	33
Figura 7 - Obstrução de feixes de trocadores (a) e ruptura de tubulação (b). (Gentil, V. 2011).....	34
Figura 8 - Tipo de corrosão (a) corrosão generalizada (b) corrosão por pites. (Gentil, 2011).....	36
Figura 9 - Etapas de formação do biofilme. Descrição no texto abaixo. (Videla, 2003)	40
Figura 10 - As Figuras Indicam os corpos de prova para teste- (a) perda de massa e acompanhamento microbiológico (b) Acompanhamento do potencial de circuito aberto.....	45
Figura 11 - Esquema de montagem do experimento.....	46
Figura 12 - Diagrama das etapas de experimento.....	47
Figura 13 - Placas com colônias de pseudomonas	49
Figura 14 - Contagem de NMP para microorganismos sésseis.....	50
Figura 15 - <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (a) coloração de Gram - bactérias Gram negativas; (b) coloração esverdeada típica, após 24 horas).....	51
Figura 16 - Experimentos sem biocidas	55
Figura 17 - Cupons de perda de massa após sete dias de experimento. Cupom (a) com inibidor, cupom (b) sem inibidor.....	56
Figura 18 - Taxa de Corrosão na presença de microorganismos.....	57

Figura 19 - Cupons de perda de massa após sete dias de experimento. O cupom (a) da esquerda, com inibidor e o cupom (b) da direita sem inibidor, ambos na presença de microorganismos.	57
Figura 20 - Experimento com Peróxido de Hidrogênio	59
Figura 21 - Uso de Peróxido de Hidrogênio (a) sem inibidor (b) com inibidor.....	60
Figura 22 - Experimento com Ácido Peracético	60
Figura 23 - Uso do Ácido Peracético (a) na ausência do inibidor (b) na presença do inibidor.....	61
Figura 24 - Consumo de biocidas	63
Figura 25 - Experimento sem microorganismos na ausência de biocidas.....	64
Figura 26 - Experimento com microorganismos na ausência do biocida	65
Figura 27 - Comparação do Uso do Peróxido de Hidrogênio	66
Figura 28 - Utilização do biocida Ácido Peracético	67
Figura 29 - Experimento com microorganismos; meio com inibidor (a); meio sem inibidor (b)	70
Figura 30 – As figuras indicam a turvação como possível presença de EPS.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Controle de pH na torre de resfriamento (Adaptado de Machado, 2004).....	24
Tabela 2 - Qualidade de água de reposição e seus limites ideais para funcionamento do sistema de Resfriamento do tipo semi-aberto, com recirculação de água (Adaptado de Mancuso & Manfredini, 2002)	25
Tabela 3 - Capacidade de oxidação dos oxidantes mais comuns (Negro A. & Buschamann, 2008).....	29
Tabela 4 - Perdas econômicas da corrosão (Adaptado de Gentil, 2011).....	38
Tabela 5 - Principais microorganismos encontrados em torres de resfriamento (Trovati, 2005)	42
Tabela 6 - Composição do fluido de processo	44
Tabela 7 - Soluções utilizadas para acompanhamento microbiológico	50
Tabela 8 - Concentrações dos residuais dos biocidas testados	52
Tabela 9 - Classificação da taxa de corrosão NACE-RP-07-75	53
Tabela 10 - Resultados dos testes preliminares	54
Tabela 11 - Quantificação de pseudomonas por UFC (Unidades Formadoras de Colônias).....	69
Tabela 12 - Quantificação de BRS por NMP (Número Mais Provável).....	70
Tabela 13 - Quantificação de Pseudomonas por UFC (Unidades Formadoras de Colônias).....	71
Tabela 14 - Quantificação de BRS (NMP)	71

LISTA DE ABREVIATURAS

HP	Peróxido de Hidrogênio
APA	Ácido Peracético
Mo	Microorganismos

Capítulo 1 INTRODUÇÃO

Distintos sistemas industriais utilizam torres de resfriamento para absorver e conduzir calor de um equipamento como responsáveis pela troca térmica - em função das características operacionais dos sistemas de refrigeração, como por exemplo, pH, temperatura, matéria orgânica, umidade, exposição a luz solar, o ambiente da torre se torna favorável a instalação de microorganismos que poderão originar o fouling (deposição) (GENTIL, 2011). Ao longo do tempo, a conservação apropriada dos sistemas de água de resfriamento tem se tornado cada dia mais difícil e onerosa, até mesmo pela diminuição freqüente da qualidade da água de reposição. Isso porque, devido a economia de água, muitas empresas tem utilizado efluentes tratados, ou mesmo a água de purga, que podem apresentar concentrações maiores de sólidos dissolvidos, sais e íons (BUCHARD, 1970).

Um dos problemas associados ao uso (ou reuso) da água em sistemas de resfriamento está relacionado com a formação de incrustações e corrosão, causada por agentes químicos ou biológicos, devido à formação de biofilme. Esta expressão pode ser caracterizada pela adesão de microorganismos em superfícies bióticas ou abióticas, tendo como consequência a produção extracelular de substâncias poliméricas, favorecendo os processos de corrosão, neste caso, a biocorrosão. A biocorrosão indica a participação dos microorganismos através da produção de substâncias corrosivas ou originando pilhas de aeração diferencial (VIDELA, 1981).

Após a formação do biofilme, a consequente corrosão associada são problemas comuns aos sistemas de resfriamento que prejudicam os equipamentos de troca térmica, originando a perda de eficiência e o aumento dos custos de manutenção (HAMILTON, 2003). No entanto, de acordo com alguns autores, o biofilme forma uma camada protetora que tende a reduzir a exposição da superfície ao ataque do ambiente externo, como por exemplo, o sulfeto de ferro que se forma no processo anódico de corrosão, quando a concentração dos íons ferro e sulfetos estabelecem que o filme formado seja aderente, uniforme e protetor (VIDELA, 2003).

O controle de depósitos de microorganismos estabeleceu-se como essencial no controle da água de reposição da torre resfriamento. Com o objetivo de atenuar as causas e consequências dos processos de deposição e corrosão, são dosados diversas classes de produtos químicos inibidores e biocidas, que deverão ser selecionados em função da superfície a tratar (CHELOSSI,

2006). Devido à importância econômica e ambiental apresentada pela corrosão microbiana, têm sido apresentadas propostas diferentes nas pesquisas com o objetivo de combater e /ou minimizar os efeitos deletérios deste processo. De acordo com Videla (2003), os estudos aplicados à biocorrosão se dão somente a partir das duas últimas décadas, com a utilização de novas técnicas e metodologias atualizadas.

Embora os biocidas empregados apresentem tendência em reduzir o número de bactérias, a simples aplicação não garante a redução da origem do *biofouling*. São essenciais a dosagem correta e aplicação freqüente, e o monitoramento das condições operacionais, pois aplicações incorretas além não eliminar os microorganismos podem maximizar o processo de corrosão (VIDELA, 2003).

Em função da conhecida e relatada eficiência, bem como baixo custo, biocidas a base de cloro são os mais comumente utilizados. Devido a seu amplo espectro de atividade e tempo curto de ação, este agente tem permanecido ao longo dos anos. No entanto, apresentam alguns problemas, como produtos de decomposição que podem diminuir a eficiência no controle do crescimento microbiano e afetar a qualidade do corpo hídrico que irá receber as águas de purga.

Diante dessas afirmativas, este trabalho estudou o uso de biocidas alternativos ao cloro, entre eles o ácido peracético e o peróxido de hidrogênio e a investigou da interação entre esses biocidas com inibidores de corrosão aplicados em torres de resfriamento, tais como inibidores a base de polifosfato e zinco.

A organização deste trabalho foi dividida em capítulos; no capítulo 1, é apresentada uma introdução e objetivos do tema proposto. O capítulo 2 constitui uma revisão bibliográfica sobre o tema sistemas de resfriamento, tratamento de água, corrosão, biocorrosão e uso dos biocidas. No capítulo 3, são descritas a metodologia experimental e analíticas usadas. No capítulo 4, estão apresentados os resultados e discussões com avaliação da taxa de corrosão, o acompanhamento do potencial de circuito aberto e crescimento microbiológico. No capítulo 5, são apresentadas as conclusões e sugestões futuras.

Capítulo 2 Objetivos

2.1) Objetivo geral

Avaliar e comparar o efeito dos biocidas Peróxido de Hidrogênio e Ácido Peracético na inibição do crescimento microbológico nas águas de resfriamento, estabelecendo a dosagem ótima, bem como sua interação com os inibidores a base de polifosfato e zinco.

2.2) Objetivos específicos

Avaliar os efeitos dos biocidas testados através de:

- Medição da taxa de corrosão em corpos de prova de Aço Carbono AISI 1020 verificando a compatibilidade com os biocidas testados;
- Monitoramento do potencial de circuito aberto;
- Acompanhamento do efeito biocida;

Capítulo 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Torres de resfriamento

Os sistemas de resfriamento são utilizados em função da necessidade de remoção de calor de produtos e processos de industriais. A água é meio o mais usual para remover o calor indesejado, em função da sua abundância e alto calor específico (TROVATI, 2005). Através da liberação de calor para atmosfera com arrefecimento da água com temperatura elevada pelos processos de troca térmica, de maneira inicial por uma temperatura maior até uma temperatura menor, trocando o calor da água com uma corrente de ar.

De acordo com CTI (cooling water institute), torre de resfriamento é um termo genérico e, portanto, pode ser utilizado tanto para os sistemas abertos como fechados de rejeição de calor.

A água após trocar calor com equipamentos a serem resfriados, retorna, passando por bicos tipo difusores e é pulverizada por esses bicos que aumentam a área exposta com o contato com o ar. O resfriamento ocorre, quando o vapor de água, pela evaporação de um baixo percentual de água aquecida cai pela torre e entra em contato com o ar por certo tempo, até ser coletada na bacia de água fria, localizada na parte inferior da torre de resfriamento. (ASHRAE Handbook, 2012).

A corrente de ar frio favorece que as forças atrativas da água no estado líquido sejam superadas e então as moléculas mais superficiais se vaporizam. Esse fenômeno de vaporização é um processo físico e acontece porque na água restante apresenta uma energia correspondente a 9,72 Kcal por molécula grama de água (18g). Essa energia é chamada de calor latente de vaporização. O calor retirado da água, de acordo com Dantas (1988), corresponde a 75 a 90% do calor total perdido. O remanescente do calor perdido ocorre pela diferença entre a temperatura da água e a temperatura de bulbo úmido do ar. A água da bacia é bombeada de volta ao processo para absorver mais calor, mantendo a troca térmica com os equipamentos a jusante da torre de resfriamento. O calor da corrente de água, transferido para a corrente de ar, aumenta a temperatura do ar e eleva a sua umidade relativa a 100% (no caso ideal). O ar é então aliviado para a atmosfera. A força motriz desse fenômeno é a diferença entre a temperatura de bulbo úmido do ar ambiente e a temperatura da água.

Quando ocorre a evaporação, somente água pura, sem impurezas, é liberada do meio, os sólidos dissolvidos/suspensos permanecem no meio (neste caso, na bacia da torre de resfriamento). Entretanto, a água que será usada para repor essa parcela de água que evaporou, também contém sólidos e outras impurezas. Na maioria dos casos, o ciclo de concentração (número de vezes que uma água se concentra num sistema) se eleva e, portanto, e os sólidos dissolvidos presentes na água poderão provocar corrosão e incrustações nos sistemas, portanto suas concentrações devem ser reduzidas, com objetivo de atenuar/evitar tais transtornos. De acordo com Mancuso & Santos, (2003) o ciclo de concentração pode ser avaliado pelo quociente entre as concentrações de um determinado íon no descarte e na água de reposição. Cada sistema de resfriamento apresenta particularidades, mas na maioria dos casos o ciclo fica entre 5 e 10 (KEEN E PUCHORIUS, 1987).

Por este motivo são realizadas purgas periódicas (blowdown), que é a descarga de água contendo sólidos e outras impurezas do circuito de água de resfriamento (CTI), que mantém o ciclo ideal de concentração, sua otimização, garantem o controle de qualidade da água circulante, bem a conservação do volume, evitando perdas por desperdício.

Associada à água evaporada, gotículas de água do sistema são arrastadas com o ar (arraste). Para compensar as perdas de volume pela água evaporada, a água arrastada, as purgas e os respingos, uma nova quantidade de água deverá entrar no sistema, como água de reposição (make-up), mantendo assim o ciclo de concentração no valor desejado, como exemplo segue a Figura 1.

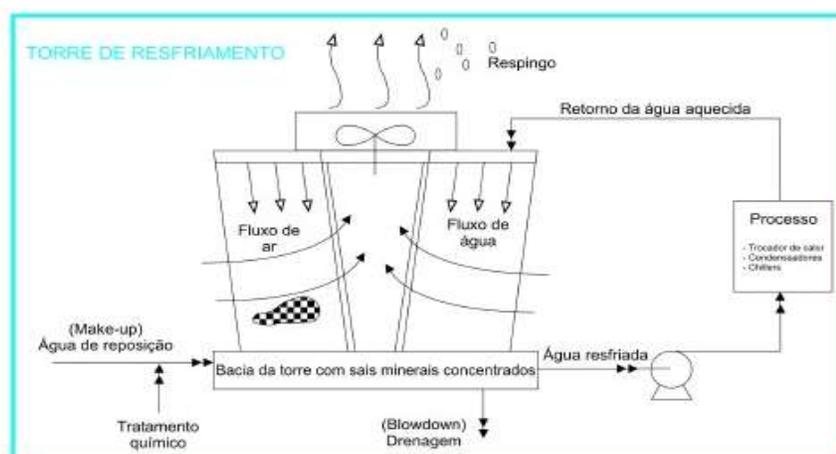


Figura 1 - Esquema de torre de resfriamento (Fonte: Revista Meio Filtrante, 2002)

Os sistemas de água de resfriamento são compostos basicamente por: trocadores de calor, compressores, bombas e equipamentos que absorvam calor como ventiladores e exautores (STOCKER & JABARDO, 1994). Embora o entendimento de torre de resfriamento, se dê muitas vezes como um dispositivo de contato direto com sistemas abertos de rejeição de calor, a torre de resfriamento indireto, por vezes referido como um "circuito fechado de torre de resfriamento" não deixa de ser também uma torre de resfriamento. A Figura 2 exemplifica os equipamentos que participam dos sistemas de troca térmica (a e b) e os equipamentos constituintes das torres de resfriamento (c)

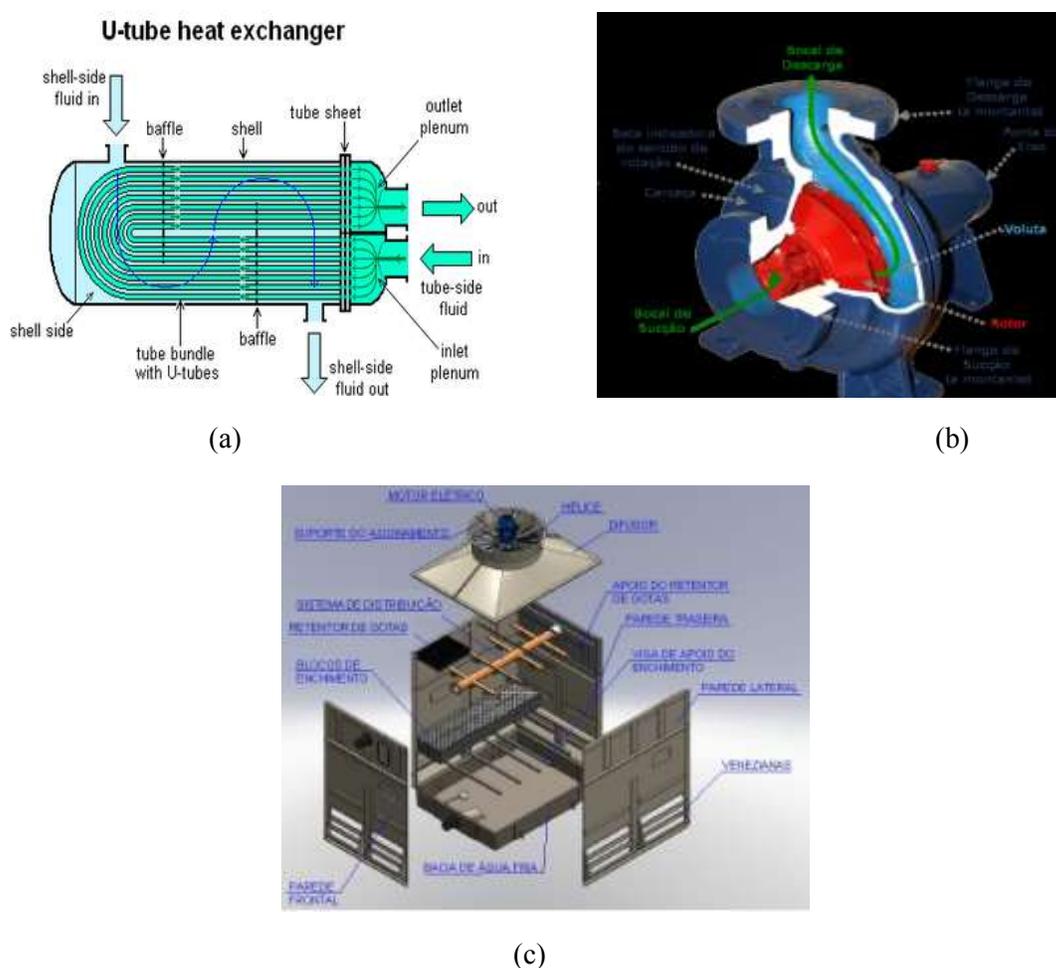


Figura 2 - Equipamentos participantes dos sistemas de troca térmica - (a) Trocador de calor tipo U; (b) bomba centrífuga. (Fonte: www.wikipédia, 03/03/2012); (c) – Equipamentos constituintes de torres de resfriamento (Fonte: [www. Alfaterm.com.br](http://www.Alfaterm.com.br), 24/02/12)

A escolha do melhor circuito de sistemas de refrigeração se dará em função dos seguintes aspectos:

- Volume de água disponível;
- Qualidade de água a ser usada no sistema;
- Temperatura da água;
- Tipo de operação;
- Capacidade do equipamento;
- Limitação na qualidade/volume do efluente industrial.

Os sistemas de resfriamento são classificados basicamente de acordo com o circuito das águas conforme segue:

A) Sistemas de circuitos abertos, sem circulação de água.

São sistemas não evaporativos onde a água não é reaproveitada, uma vez que é descartada após ter sido utilizada na troca térmica, conforme apresentado na Figura3.

Este sistema é utilizado quando existe disponibilidade de grande água com baixo custo para captação e tratamento, com uma qualidade satisfatória e baixa temperatura, a água é bombeada, atravessa os trocadores de calor e, em seguida, é encaminhada a um ponto de descarte(GENTIL, 2001; CABRAL2008).

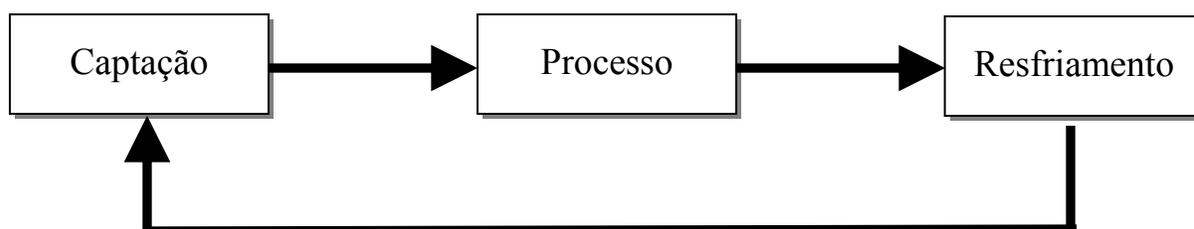


Figura 3 - Circuito aberto de torre de resfriamento (Adaptado de Flynn, 2009)

B) Sistemas de circuitos Semi-aberto com recirculação de água

Nesses sistemas todo calor absorvido pela água é dissipado em forma de calor latente e calor sensível nas torres de refrigeração, à razão de 75 a 90% sob a forma de calor latente e o resto sob a forma de calor sensível. Assim sendo, parte da água é evaporada e parte é arrastada pelo vapor e pelo fluxo de ar. Este tipo de sistema é utilizado também em sistemas de ar condicionado e/ou quando há necessidade de vazões de água elevadas e somente uma pequena disponibilidade de água existente. A temperatura da água de circulação é reduzida fazendo com que a mesma entre em contato direto com o ar. A água, ao passar pelos condensadores das centrífugas, é bombeada para a entrada das torres de resfriamento onde o calor é liberado para a atmosfera, este calor é dissipado através da evaporação de uma pequena porcentagem de água que após resfriada, é recirculada para o sistema. (GENTIL,2001; CABRAL, 2008).

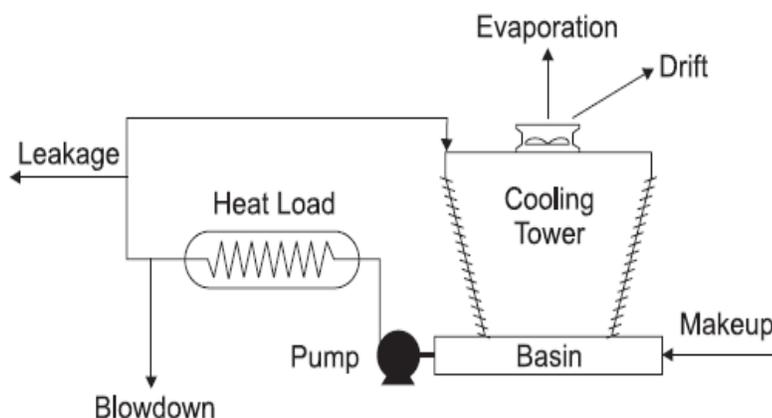


Figura 4 - Sistemas de circuitos Semi-aberto com recirculação de água (Flynn, 2009)

C) Sistemas de circuitos fechado com circulação de água

Neste tipo de sistema a água é recirculada de forma contínua absorvendo e rejeitando calor em pontos distintos no sistema, a água aquecida é refrigerada em um trocador de calor secundário onde e a água não entra em contato com o meio refrigerante, a perda de água é muito baixa(GENTIL 2001; SOUZA,2007).

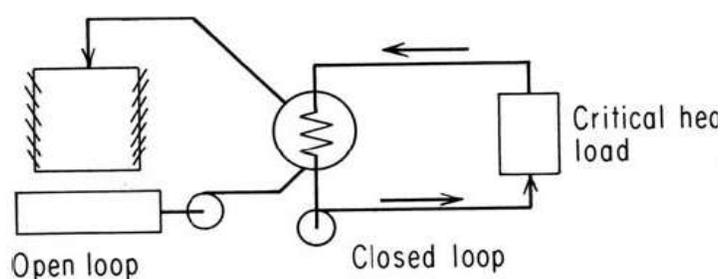


Figura 5 - Sistemas de circuitos fechado com circulação de água (Flynn, 2009)

3.2 Demanda e qualidade de água em torres de resfriamento

A demanda de água nas indústrias tem requerido cada dia mais, o uso racional deste recurso. Assim sendo, os indicadores de consumo de água, objetivam a melhoria e minimização do consumo nas etapas dos processos produtivos. A água para uso industrial deve apresentar determinadas características de acordo com a finalidade. Para que essas características sejam alcançadas, é necessário um sistema de tratamento que dependem além das necessidades do usuário, das características da água de reposição (KRAEMER, 2009).

De acordo com Frayne(1999), a escolha da água como meio de refrigeração se dá por alguns fatores: custo relativamente é barato, dependendo da região, grande capacidade de troca térmica, e em alguns casos, pode ser descarregada diretamente nos corpos hídricos.As maiores dificuldades associadas no uso da água nos sistemas de resfriamento é a manutenção da qualidade, geralmente identificadas pelos depósitos na superfície dos equipamentos como

trocadores de calor, diminuindo o fluxo nesses pontos, originando o aumento dos custos com energia e equipamentos. A qualidade de água requerida pela indústria é variada e dependente dos usos, que requerem tratamentos específicos.

Uma das características importantes da água para uso em torres de resfriamento é o pH, parâmetro de grande importância para o controle. Geralmente, este deve ser mantido na faixa de controle entre 6,5 e 8,5. Machado (2004), a tabela 1 aponta os diversos problemas oriundos do descontrole de pH:

Tabela 1 - Controle de pH na torre de resfriamento (Adaptado de Machado, 2004)

pH maior que 8,5	pH menor que 6,5
<ul style="list-style-type: none"> • Aumentam os riscos de incrustações e deposições, tornando o sistema mais sensível a falhas de dosagens dos anti-incrustantes e dispersantes; • Reduzem a eficiência dos biocidas de maneira geral; • Tornam incompatível o uso do zinco como inibidor catódico, transformando-o em fonte de depósitos, reduzindo o controle da corrosão. 	<ul style="list-style-type: none"> • Aumentam drasticamente o potencial corrosivo da água do sistema de resfriamento; • Reduzem fortemente a eficiência dos inibidores de corrosão utilizados, dificultando o controle de corrosão.

Embora o pH seja um fator a ser considerado no tratamento de água de resfriamento, outros parâmetros também podem ser destacados, quanto a influência corrosiva da composição da água de reposição. Gentil (2011) e Frayne (1999) estabelecem destaque sobre alguns destes parâmetros:

- A presença de íons e sais, pois além de conferir dureza a água, no caso carbonatos, bicarbonatos, cloretos, sulfato de magnésio podem formar precipitados e ainda o alumínio e o ferro, que tem ação floculante da mesma maneira pode precipitar em zonas de baixo fluxo;
- Temperatura que está diretamente ligada a solubilidade dos compostos presentes na água;
- A presença de sólidos suspensos, que podem formar depósitos nos equipamentos a jusante da torre;
- A presença de material orgânico (provenientes, por exemplo de hidrocarbonetos) que pode favorecer o crescimento microbiológico, uma vez presente, os microorganismos podem

se depositar nos recheios da torres e outras partes e equipamentos resultando numa diminuição de fluxo e por consequência, perda de troca térmica.

- Um fator considerado primário por Frayne (1999) é o controle dos ciclos de concentração (tempo de retenção), pois seu acompanhamento e eficácia podem representar também a diminuição do consumo de produtos químicos inibidores;

Devido aos problemas discutidos anteriormente, os sistemas de resfriamento exigem tratamento adequado. A tabela extraída de Mancuso, (2002) aponta os parâmetros de qualidade de água de reposição para a bacia da torre.

Tabela 2 - Qualidade de água de reposição e seus limites ideais para funcionamento do sistema de Resfriamento do tipo semi-aberto, com recirculação de água (Adaptado de Mancuso & Manfredini, 2002)

PARÂMETROS	LIMITE
pH	7,0 – 8,0
TURBIDEZ NTU	50
ALCALINIDADE M mg/L	100
DUREZA TOTAL mg/L	200
SÓLIDOS TOTAIS mg/L	800
CONDUTIVIDADE $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C	1.000
CLORETOS mg/L	200
SULFATOS mg/L	200
SÍLICA mg/L	50
CALCIO	50
FERRO TOTAL mg/L	1,0
ALUMINIO mg/L	0,1
DBO mgO_2/L	25
DQO mgO_2/L	-

O tratamento prévio da água de resfriamento reduz, antecipadamente, grande parte dos problemas que normalmente ocorrem nas torres e trocadores de calor. Entretanto, faz-se necessário um tratamento químico para manutenção da água de reposição, que visa combater o desenvolvimento de incrustações, crescimento microbiológico e a ocorrência de processos corrosivos. Esse tratamento é realizado com a adição produtos químicos com funções específicas, que serão detalhadas a seguir.

3.2.1 Uso de inibidores

Gentil (2011) classifica inibidor de corrosão como uma substância ou um composto que, quando presente em concentrações balanceadas no meio a ser tratado, reduz ou elimina a corrosão. Essas substâncias tem demonstrado grande eficiência quanto a proteção dos materiais metálicos, sendo um método econômico de proteção. Sua atuação é direta na cinética da reação, e está ligada a natureza do metal além de outros fatores físicos, químicos e a presença de microorganismos (pH, dureza, temperatura, oxigênio dissolvido, bactérias produtoras de ácido, bactérias redutoras de sulfato). Os inibidores de corrosão são classificados de acordo com a região a ser protegida do metal e no controle das reações eletroquímicas envolvidas; sendo anódicos, catódicos ou inibidores mistos, formando uma película protetora (filme inerte);

- Inibidores Anódicos: agem no controle de reações de oxidação através da formação de um filme de forma contínua, com propriedade bastante insolúvel, evitando a reação anódica.
- Inibidores Catódicos: O filme formado pelo uso do inibidor restringe a ação oxidativa. Desta forma, impedindo ou desacelerando a reação do oxigênio nas áreas catódicas do metal, reduzindo a probabilidade de corrosão localizada. Alguns exemplos de inibidores catódicos: polifosfatos, fosfonatos, íons de zinco, azóis e os estéres de fosfatos.

De forma atual, é proposta a combinação de inibidores diversos com o objetivo de aumentar sua proteção, com frequência são misturados para que seja favorecida sua ação sinérgica, que em caso de mistura de inibidores catódicos para favorecer a polarização do catodo e para mistura de inibidores anódicos, aumentar a passivação. Essa aplicação oferece a diminuição dos custos em função de melhores desempenhos alcançados (SHREIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BURSTEIN, G.T. 1994).

De SOUZA (2007), utilizou uma mistura de Molibdato de Sódio, Ortofosfato de Sódio, HEDP e íons Zinco (Zn^{2+}), obtendo taxa de corrosão em níveis moderados (0,12mm/ano), para aço carbono em torres de resfriamento. Gogoi & Bahrai, (2010) utilizaram misturas de inibidores a base de ortofosfato e zinco para aço carbono e obtiveram a eficiência de 91,45% quando utilizada 150 ppm da mistura do que 30 ppm que anuma eficiência de 76.9%.

Em razão deste experimento ter utilizado inibidor catódico, seu mecanismo de ação demanda uma maior atenção. Estes inibidores tem sua ação baseada na realização da polarização catódica, onde o metal não se dissolve na solução, mesmo que não tenha havido o total recobrimento, estas áreas estão protegidas retardando o processo corrosivo (GENTIL, 2011). A ação do inibidor catódico, é capaz de produzir compostos insolúveis através de sua reação com a alcalinidade catódica, na presença de bicarbonato de cálcio ou magnésio. A reação 1 exemplifica a reação ocorrida no catodo:



Reação 1 - Há formação do precipitado de $CaCO_3$, que recobre a área catódica.

Entre diversos inibidores utilizados, o polifosfato tem apresentado excelentes resultados quanto a proteção metálica. O uso de polifosfatos requer atenção uma vez que pode se decompor em ortofosfato, podendo, em altas concentrações de cálcio, precipitar e originar em alguns casos pontos de depósitos. O ortofosfato é considerado um inibidor anódico e sua inibição se dá através do filme de óxido de ferro, acelerando o crescimento do filme e prevenindo a atuação de íons ferrosos na superfície do metal (SHREIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BURSTEIN, G.T. 1994).

A adição de zinco como inibidor catódico se dá porque seus íons (Zn^{2+}) formam uma reação nas áreas catódicas com as Hidroxilas (OH^-), o $Zn(OH)_2$ insolúvel, desacelera o processo corrosivo (GENTIL,2011).

A proteção dos materiais metálicos está ligada diretamente a sua composição, ou seja, um tipo de inibidor pode oferecer proteção específica para uma determinada natureza metálica, um mesmo inibidor pode ser muito eficiente num caso e em outro, pode apresentar reações adversas. A composição da água, conforme já citado, interfere diretamente na ação dos inibidores, íons como cloreto, cálcio, sulfato e de acordo com a concentração podem requerer outro tipo de

tratamento. O uso de inibidores requer também uma faixa específica de pH, bem como uma concentração mínima destes inibidores na água tratada, visto que as vezes, concentrações inadequadas, podem afetar muito mais a taxa de corrosão, do que ausência do inibidor. Isto se dá porque inicialmente, a concentração pode cair rapidamente devido a sua reação com o sistema metálico, e como resultado da formação do filme de proteção. Em alguns casos, inibidores como polifosfatos, quando dosados em concentração menor do que a requerida, podem originar depósitos na forma de ortofosfatos, sendo utilizados como nutrientes (FRAYNE, 1999) e desta maneira na sínteses de ácidos nucléicos e fosfolípidos (MADIGAN et al 2010). Circuitos diferentes de sistemas de refrigeração (abertos, semi-abertos ou fechados), podem requerer uso de inibidores de diferentes composições. A ação dos polifosfatos, normalmente é mais eficaz quando associada a presença de íons de cálcio, magnésio ou zinco. O uso de 2-10 ppm de polifosfato associado ao zinco tem um bom efeito, porém, nestas concentrações não garantem a inibição da corrosão. (SHREIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BURSTEIN, G.T. 1994).

3.2.2 Uso de Biocidas

A ação dos biocidas na vida microbiana é influenciada por um processo físico que ocorre entre a superfície da célula e principio ativo dosado. Grande parte da química e fisiologia funcional da célula microbiana, incluindo a produção de energia, a síntese de proteínas, e adsorção de nutrientes ocorre na membrana celular, em função disto, na dosagem destes produtos, deve ser considerado seu mecanismo de ação de modo a garantir a eficácia e a duração do seu efeito, podendo resultar em respostas diferentes, quando o mesmo biocida é dosado para microorganismos diferentes. Estes produtos são considerados de acordo com sua toxicidade seletiva podendo ser classificados como bacteriostáticos, bactericidas e bacteriolíticos. Os bacteriostáticos inibem a síntese proteica e na sua ausência, os microorganismos voltam a ter atividade. Os bactericidas promovem a morte celular, mas não a destruição da célula, e na contagem celular o número não diminui, mantendo-se constante, porém a número de células viáveis diminui. Os bacteriolíticos conseguem atuar na célula de maneira que seu conteúdo citoplasmático seja liberado através da lise da membrana (MADIGAN, et al, 2010; PAULUS, 2005). A Tabela indica o potencial de oxidação de alguns biocidas.

Tabela 3 - Capacidade de oxidação dos oxidantes mais comuns (Negro A. & Buschamann, 2008)

Oxidantes	eV (elétron volts)
Ozônio	2,07
Ácido Peracético	1,81
Dióxido de cloro	1,57
Hipoclorito de Sódio	1,36
Peróxido de Hidrogênio	1,33

3.2.3. Resistência aos biocidas

Diversos microorganismos desenvolveram resistência a ação dos biocidas. Muitos fatores podem afetar a eficiência dos agentes químicos, por exemplo, podendo ter seu espectro de ação reduzido pela presença de matéria orgânica. Alguns microorganismos adquiriram essa capacidade de resistir e outros apresentam propriedades inerentes da sua própria forma de vida. As razões deste tipo de resistência são: a estrutura na qual o antibiótico se liga para promover sua ação pode não existir, o organismo pode não apresentar permeabilidade ao antibiótico - como bactérias gram-negativas, que apresentam muita resistência - o organismo pode ser capaz de modificar o antibiótico para uma forma não ativa, o organismo pode desenvolver uma bioquímica resistente e ainda ter a capacidade do efluxo, bombeando o agente para fora. A formação dos biofilmes, é uma forma de adaptação que oferece proteção intrínseca a atividade biocida, desta forma, oferecendo maior resistência que as formas planctônicas (MANDIGAN, et al 2010; PAULUS 2005). Diversas indústrias utilizam diferentes alternativas para prevenir a formação do biofilme como o uso de desinfetantes (biocidas) como pré-tratamento ou aplicação contínua de produtos químicos e ainda instrumentos mecânicos para remoção do biofilme já formado (PIG de limpeza). No entanto, os microorganismos que compõe o biofilme podem desenvolver certa tolerância aos produtos utilizados com o objetivo de inibir o seu crescimento e os biofilmes maduros persistem de maneira que sua remoção dificulta o processo de limpeza, permanecendo na forma de depósitos (KIEREK-PEARSON AND KARATAN, 2005; FLEMMING, 2002). Videla (2003) classifica dois tipos principais de depósito:

- Incrustações (scaling) - são depósitos cristalinos, duros, produzidos pela precipitação do material dissolvido, como carbonato, sulfato e silicato de cálcio;
- Sedimentos - são depósitos formados por material em suspensão que se acumula ou adere as superfícies metálicas

Acredita-se que a habilidade de desinfecção por ruptura da parede celular do microorganismo e interferência nas atividades celulares, sejam o principal fator limitante na escolha do biocida mais eficiente. A inativação ou a morte microbiana tende a perder a eficiência com o tempo em função da adaptação microbiológica aos efeitos biocidas (PROSAB 2001).

O Cloro e seus produtos são os biocidas mais utilizados no tratamento de água, por sua relatada eficiência e baixo custo. Entretanto, este produto tem um impacto negativo causado pela purga no lançamento direto dos corpos receptores e ainda por formar subprodutos indesejados, como os trihalometanos (THM's). Sua formação se dá em razão da reação de algumas substâncias que estão presentes nas águas dos mananciais, que são originárias de decomposição dos materiais orgânicos vegetais (PERRY, 1982; MADIGAN, 2010). O destaque negativo dos THM's se dá porque além de serem considerados carcinogênicos, podem indicar a presença de outros compostos organolclorados que merecem importância (haloacetoneitros, cloropicrin, clorofenóis, cloropropanonas) que tem sua origem de processos de tratamento que utilizam o cloro, oferecendo igualmente riscos a saúde do homem e a vida aquática (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

3.3 Ação biocida do Ácido Peracético

O Ácido Peracético, também conhecido como Ácido Peroxiacético, tem características altamente oxidantes e esterilizantes, e pode ser explosivo, quando em contato com materiais inflamáveis. Sua obtenção se dá através da reação do ácido acético ou anidrido acético com o peróxido de hidrogênio. Sua fórmula molecular é $C_2H_4O_3$, e se decompõe em ácido acético, peróxido de hidrogênio e água. Pode causar sérias irritações em contato com pele e mucosas necessitando cuidados e equipamentos adequados ao seu manuseio, utilizando sistemas automáticos para transferência e dosagem. Sua dose letal para humanos está entre 50-500mg/Kg (LEWIS, 2007; POHANISH, R. 2008).

Trata-se de um excelente biocida pela grande capacidade de oxidar componentes celulares dos microrganismos, oferecendo uma ação mais rápida em baixas concentrações sobre um amplo espectro de microrganismos. É esporicida em baixas temperaturas e segue sua ação na presença de material orgânico sendo, portanto, um biocida efetivo sem se decompor em produtos tóxicos. Sua ação biocida é influenciada pela concentração, temperatura e tipo de microrganismos (BLOCK, 1991). Seu mecanismo se dá através da desnaturação de proteínas, alteração da permeabilidade das células, oxidação das enzimas via radical $\cdot\text{OH}$ (JORGE, A., 2012), combinando a ação do oxigênio ativo, que é característico dos peróxidos, dentro de uma molécula de ácido acético. A compatibilidade do ácido peracético sobre alguns materiais pode ser minimizada quando utilizados com a adição de produtos como inibidores de corrosão e com controle de pH (BLOCK, 1991).

Muitos trabalhos encontrados na literatura utilizam o ácido peracético como biocidas. Baldry & French (1991) estudaram utilização em do ácido peracético em tratamento de esgotos devido ao seu alto poder virucida; pode ainda utilizado nas indústrias de alimentos (SREBERNICH, 2007; NASCIMENTO, 2010), farmacêuticas, bebidas, tratamento de água potável (SACHETTI, R. et al, 2009, SOUZA & DANIEL, 2005), equipamentos médicos (AMATO, 2008) e odontológicos (CERETTO, 2008) e devido a sua eficácia já comprovada como agente biocida, foi estendido para outros setores industriais, sendo utilizado em soluções de diversas concentrações mesmo apresentando uma ação efetiva na eliminação de um amplo espectro de microorganismos, incluindo bactérias gram-positivas e gram-negativas, devido a sua tolerância maior que a maioria dos biocidas para pH, temperatura. O efeito da ação deste agente é relatado por diversos autores com tempos de contato e concentrações diversas, até mesmo como esporicida. Twedy (2005) na concentração 0,2% (v/v) no tempo de 45 min e em 0,1 a 0,5 mg/L em equipamentos cirúrgicos.

No entanto, de acordo Silva (2010), sua decomposição está diretamente relacionada a concentração de matéria orgânica no meio a ser desinfetado ou esterelizado. Os produtos de decomposição da solução de do Ácido Peracético são ácido acético, oxigênio e água, evitando a poluição ambiental (BALDRY,1983; BALDRY & FRENCH, 1983).

3.4 Ação Biocida do Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um oxidante forte, apresentando a forma molecular H_2O_2 . Sua decomposição libera oxigênio e água. Apresenta miscibilidade em água e álcool em diversas proporções; mesmo não sendo considerado explosivo, sob certas condições em que estejam presentes substâncias orgânicas pode apresentar reações adversas (LEWIS, 2007; MATOS, et al 2002).

A ação deste biocida está relacionado a produção de radicais hidroxilas no meio intracelular, esses radicais livres atacam os seguintes componentes celulares: lipídios, proteínas e DNA. (PERES, 2005). A inativação da vida microbológica está relacionada com a concentração do Peróxido, faixa de pH, tempo de exposição e temperatura. Além disso, o peróxido de hidrogênio apresenta amplo espectro de ação e rápida eficácia sobre bactérias gram-positivas e negativas, bacilos da tuberculose; vírus, leveduras e fungos. Na literatura valores diversos de concentrações de peróxido de hidrogênio para o controle do crescimento microbiano foram estudados, principalmente no controle da desinfecção, sendo reportada para a área alimentícia, onde foi utilizada a combinação peróxido de hidrogênio e ácido peracético, em concentrações variáveis de 0,05% até 0,4 % (v/v), com redução do número de células de 10^9 para 10^5 UFC/ml (BRINEZ et al, 2006). Flynn (2009) apresenta a necessidade de manutenção de concentrações de peróxido de hidrogênio, no controle do crescimento microbiano em águas de torres de resfriamento, ainda consideradas elevadas. Sachetti (2009), utilizou ácido peracético e peróxido de hidrogênio, nas concentrações de 10% e 3% (v/v) respectivamente como agente biocida para distribuidores de filtros de água potável e obteve o resultado de que em 40 minutos de tempo de contato o Peróxido de Hidrogênio foi mais efetivo que o Ácido Peracético. Este agente pode ter seu poder de oxidação aumentado quando combinado com outros processos oxidativos de tratamento como radiação UV ou Ozonização. O peróxido de hidrogênio pode ser utilizado em águas que contenham concentrações de sulfeto de hidrogênio, mantendo condições aeróbias. Esta reação, ocorre em condições específicas de pH, conforme as reações 2,3 e 4; esta adição favorece condições de aerobiose prevenindo a presença de espécies que utilizam compostos de enxofre em seu metabolismo, por exemplo, Bactérias redutoras de sulfato. (JONES W., 1999).

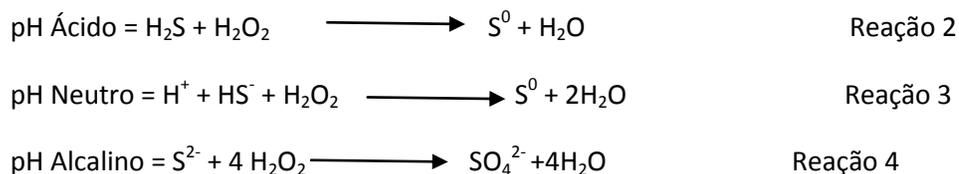


Figura 6 - Utiliza\u00e7\u00e3o de Per\u00f3xido de Hidrog\u00eanio em meio contendo sulfato (Adaptado de Jones, W. 1999)

3.5 Problemas encontrados em sistema de resfriamento

A import\u00e2ncia da qualidade da \u00e1gua de reposi\u00e7\u00e3o na bacia da torre se d\u00e1 em fun\u00e7\u00e3o dos problemas oriundos de um tratamento inadequado para este fim. Este tratamento pode ser realizado por t\u00e9cnicas diversas, tais como: m\u00e9todos f\u00edsicos, qu\u00edmicos ou at\u00e9 mesmo combinados. Em fun\u00e7\u00e3o da dificuldade de estabelecer o m\u00e9todo mais apropriado na maioria das vezes, este tratamento torna-se oneroso. Assim o objetivo do tratamento dever\u00e1 proporcionar a minimiza\u00e7\u00e3o dos efeitos diversos atrav\u00e9s da otimiza\u00e7\u00e3o do m\u00e9todo e acompanhamento visando menores perdas materiais, por exemplo, \u00e9 poss\u00edvel citar: paradas de sistemas por troca de trechos de tubula\u00e7\u00f5es, furos em linhas. Desta maneira, visando uma condi\u00e7\u00e3o de processo onde custo-benef\u00edcio seja adequado, o controle do tratamento de \u00e1gua tende:

- Evitar a forma\u00e7\u00e3o de dep\u00f3sitos e incrusta\u00e7\u00f5es;
- Minimizar os processos corrosivos de origens diversas;
- Controlar o desenvolvimento microbiol\u00f3gico.

Usualmente, o tratamento de \u00e1gua de sistemas de refrigera\u00e7\u00e3o, consiste em dosagens de inibidores, dispersantes e biocidas. Os dep\u00f3sitos que podem ser ocasionados por carbonatos ou outros sais, produtos de corros\u00e3o ou microorganismos, causam uma redu\u00e7\u00e3o da taxa de troca t\u00e9rmica dos equipamentos constituintes dos sistemas (trocadores de calor, torres, evaporadores).

3.5.1 Depósito e incrustação

Em função da elevação da temperatura ocorrida nos sistemas de resfriamento, os sais que se encontram solubilizados na água, tendem a apresentar uma condição de saturação e podem depositar-se em superfícies, onde haja uma diminuição do fluxo de escoamento, seja por curvas, ou locais mais distantes do ponto de bombeio. Gentil (2011) aponta a diversas causas para a origem dos depósitos em sistemas de resfriamento. Quando do início do processo corrosivo, os íons (Fe^{2+}) que são liberados desta reação podem depositar-se iniciando a condição de incrustação e depósitos de sais (FIGURA 7 a); principalmente nos pontos frágeis que poderão se romper, ocasionando vazamentos (FIGURA 7 b)



(a)



(b)

Figura 7 - Obstrução de feixes de trocadores (a) e ruptura de tubulação (b). (Gentil, V. 2011)

3.5.2 Corrosão

“A corrosão é um processo eletroquímico no qual se estabelece uma diferença de potencial elétrico entre dois metais ou entre diferentes partes de um mesmo metal. Esta diferença de potencial permite a passagem de corrente através do metal causando reações em áreas anódicas e catódicas. Qualquer metal imerso em água desenvolverá em breve um potencial mensurável”. (Buchard, 1979)

De forma resumida, mas esclarecedora, de acordo com Smacher, no capítulo 16, (E-book Science) a corrosão pode ser definida de forma generalista como a deterioração do material metálico através da reação do meio por via química, eletroquímica ou por processos físicos. A corrosão é um processo espontâneo e sendo uma reação superficial o óxido formado como produto de corrosão, age como uma barreira entre o meio corrosivo e o metal diminuindo a velocidade da corrosão (GENTIL, 2011).

Os impactos da corrosão são frequentes e acontecem nas mais diversas áreas industriais e ainda em obras de arte como monumentos e esculturas, porém no meio aquoso a incidência é relatada com frequência. Cerca de 80% dos relatos, dão conta de corrosão por origem eletroquímica, sendo mais frequente que corrosão química, dada a sua severidade. Para que a corrosão eletroquímica ocorra, acontece o fenômeno denominado de pilha de corrosão, que pode ser descrito pelas seguintes etapas (GENTIL, 2007):

- **Etapa anódica:** passagem dos íons para a solução (região onde ocorre a reação de oxidação);
- **Etapa de deslocamento dos elétrons e íons:** ocorre o transporte da corrente elétrica da região anódica para a catódica ou a difusão de ânions e cátions pela solução;
- **Etapa catódica:** recepção dos íons (região onde ocorre a redução a partir dos íons positivos na solução).

3.5.2.1 Classificação dos tipos de corrosão

Existem diversos tipos de corrosão em função da origem - de maneiras simples, este processo pode ser dividido em dois grupos: corrosão uniforme (Figura 8 a) e corrosão localizada (Figura 8 b). A primeira acontece quando o ataque ocasiona a perda de espessura de metal em contato com o eletrólito e a segunda ocorre quando a reação de corrosão acontece em pontos localizados ou em pequenas áreas da superfície produzindo os pites.



(a)



(b)

Figura 8 - Tipo de corrosão (a) corrosão generalizada (b) corrosão por pites. (Gentil, 2011)

3.5.2.2 Materiais metálicos e os custos da corrosão

A importância do emprego de materiais metálicos em equipamentos utilizados em stores industriais distintos, que operam com variações de temperaturas, como sistemas de resfriamento, justifica a necessidade da otimização de estudos sobre o processo de corrosão, objetivando a minimização de perdas por deterioração de metais.

Do ponto de vista econômico, os altos prejuízos causados pela corrosão, com perdas diretas e indiretas, resultam em consideráveis desperdícios de investimento; citando ainda os acidentes em estruturas e equipamentos, que provocam contaminações e paralisações. As fontes que citam os custos da corrosão para sistemas de águas, são poucas, mas sem dúvida, a corrosão é realmente um dos maiores problemas da indústria, desde o investimento em pesquisas e materiais. Os custos implicam na aquisição de novos materiais, em substituição ao antigo,

principalmente quando a troca do trecho comprometido não é suficiente, acarretando a troca de todo o material, é cerca de vinte a cinquenta vezes mais caro (MAINER & LETA, 2001; AWWA, 2004). Segundo Gentil (2011) estima-se que o custo da corrosão, no Brasil, corresponda a cerca de 3,5% do PIB, enquanto nos Estados Unidos o custo anual da corrosão fica em torno de U\$ 300 bilhões.

Existem diversos metais que irão variar nas propriedades de composição e obviamente no custo, que está relacionada a resistência do material. Dentre os materiais mais utilizados o aço carbono, apresenta-se como o mais utilizado, em função do seu custo, quando comparado a outros materiais e suas características, a saber: resistência a impactos e ductibilidade como exemplo. Estes são compostos de liga (ferro-carbono), apresentando ferro, carbono (0,008 a2%), Manganês, Silício, Fosforo e Enxofre – representando 2% na composição da liga. Quanto maior a quantidade de carbono, maior a dureza. Desta forma a composição do aço é determinante para a aplicação que será dada, como em 90% do ambiente industrial, no caso das tubulações, é utilizado o aço carbono é preciso manter os programas de controle da corrosão de forma efetiva como forma de proteção desta liga. Não existe nenhuma liga ou metal adequado que atenda de maneira eficaz as condições requeridas dos sistemas de água (AWWA, 2004).

Existem dois fatores essenciais que devem ser considerados nos projetos, o primeiro é minimizar os custos iniciais e aceitar maiores custos de manutenção e da vida útil de equipamentos e o segundo seria de aumentar o investimento inicial, principalmente com estudos que sejam específicos e aplicados para cada sistema, com dados empíricos, definindo procedimentos de controle que irão reduzir o tempo de manutenção e aumentar a vida útil dos componentes (AWWA, 2004).

De acordo com Gentil (2011), as perdas econômicas que envolvem essas atividades podem ser classificadas como diretas e indiretas, estando expostas na Tabela4.

Tabela 4 - Perdas econômicas da corrosão (Adaptado de Gentil, 2011)

Perdas Diretas	Perdas Indiretas
Custos de substituição de peças ou equipamentos que sofrerão corrosão, incluindo-se energia e mão de obra;	Paralisações Acidentais para limpeza e substituição de tubos corroídos;
Custos de manutenção dos processos de proteção (proteção catódica, revestimentos metálicos e não metálicos, pinturas, etc);	Perda de Produto e contaminação de produtos e processos por furos;
	Perda de eficiência
	Poluição ambiental

3.5.3 Desenvolvimento microbiológico

Por diversos fatores físico-químicos como: temperatura, matéria orgânica, luminosidade, pH, velocidade de fluxo, sais dissolvidos, etc, os sistemas de resfriamento apresentam condições favoráveis ao crescimento microbiológico (HERRO & PORT 1993). A reação de oxidação no processo corrosivo, pode ser influenciada pela presença de microorganismos que alterem a velocidade das reações anódicas ou catódicas, através dos produtos de seu metabolismo.

Este processo, não está relacionado à única espécie de microorganismos, mas de um consórcio de microorganismos, aeróbicos e anaeróbicos, como algas, bactérias e fungos. A espessura dos depósitos de microorganismos origina o gradiente de aeração diferencial e condições anaeróbicas são criadas pelo consumo de oxigênio nas reações e pela secreção de polissacarídeos, limitando a difusão do oxigênio até a parte inferior do biofilme (GONÇALVES, 2002).

Quando a corrosão é mediada por processos microbiológicos, é denominada corrosão microbiologicamente induzida (CIM) ou biocorrosão. Este tipo de corrosão não difere do processo de degradação do material metálico por vias químicas e eletroquímicas, pois não é um processo isolado, mas de interação entre si favorecido pelas condições ambientais. Embora os microorganismos participem do processo, não modificam a natureza eletroquímica da reação (COETSER e CLOETE, 2005).

A reação de biocorrosão está diretamente relacionada com a adesão microbiológica na superfície metálica e por consequência é estabelecida uma colonização. As estruturas denominadas de biofilmes são constituídas de material orgânico e inorgânico, um agregado de células, material polimérico extracelular (MPE), que resulta do próprio metabolismo microbiológico e água. (O'TOOLE, G.A., et al., 2000). Além de favorecer a fixação em superfícies, estes adotam esta estratégia a fim de utilizarem as substâncias poliméricas extracelulares (EPS) como fonte de alimento beneficiando-se do acúmulo de nutrientes sobre as superfícies (CHARACKLIS E MARSHALL,1990). As reações que ocorrem na superfície metálica, com os depósitos biológicos, acontecem embaixo do biofilme, ou através dele, o que altera o conceito de interfase metal/solução empregados nos diferentes processos de corrosão na ausência de microorganismos. De acordo com Videla (2003) a interação entre os depósitos pode modificar o comportamento passivo do metal das seguintes maneiras:

- 1- Dificultando o transporte de espécies químicas desde e até o metal;
- 2- Facilitando a remoção de filmes protetores quando se produz o desprendimento do biofilme;
- 3- Gerando condições de aeração diferencial quando a distribuição do biofilme sobre a superfície metálica não é uniforme;
- 4- Mudando a condição redox da interface;
- 5- facilitando a dissolução ou remoção mecânica de filmes de produtos de corrosão.

Segundo Characklis e Marshall (1990), os processos de formação ocorrem de acordo com uma seqüência de eventos, iniciada entre o contato imediato do meio líquido e do metal. As etapas de formação do biofilme foram descritas na literatura por diversos autores (LEWANDOWSKI, 2000; BEECH e SUNNER, 2004; JANNING et al., 2005), e em Videla (2003) é apresentado um esquema básico conforme a Figura 9.

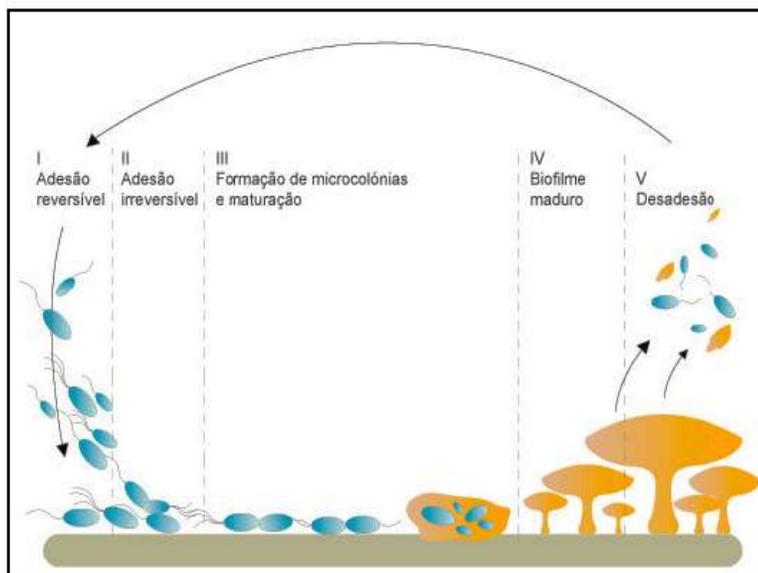


Figura 9 - Etapas de formação do biofilme. Descrição no texto abaixo. (Videla, 2003)

A adesão se dá por diversas etapas, com interações inespecíficas, quando se trata de microorganismos e superfícies abióticas, no entanto quando a superfície é um tecido vivo é mediada por interações específicas de fixação. A adesão na primeira fase é um processo que pode ser revertido (fase I), ocorrendo de forma aleatória, tratando da aproximação a superfície, neste estudo, a metálica. Inicialmente é formado um filme de origem orgânica ou inorgânica, modificando as cargas na superfície do metal. Os microorganismos a aderirem inicialmente a superfície são os planctônicos e posteriormente os sésseis. Na segunda fase de adesão estes produzem substâncias poliméricas (EPS), que complexam os materiais na superfície, que na ausência de qualquer interferente químico ou mecânico, formando uma adesão irreversível (fase II). Após essa etapa, os microorganismos são agregados entre si e na superfície de adesão, iniciando então o processo de maturação (fase III e IV). A densidade e a complexidade do biofilme estão ligadas a medida da divisão e morte celular. O crescimento do biofilme é dependente das condições do meio, como disponibilidade de nutrientes, pH, difusão do oxigênio, que controlam a maturação.

Nos biofilmes ocorrem processos de cooperação fisiológica e eficiência metabólica específica a este processo. Ao atingir um determinado estágio de maturação, sendo o equilíbrio alcançado, as camadas mais externas do biofilme são desprendidas, podendo se dispersar e iniciar uma nova fase de colonização primária em outros pontos da superfície metálica (fase V).

3.5.4 Microorganismos que influenciam a biocorrosão

Muitos microorganismos participam do processo de biocorrosão (CIM). Os processos de CIM se dão pela alteração quantitativa e qualitativa nos parâmetros físico-químicos e ainda pela alteração na superfície metálica e o fluido que passa por ela. Este processo ocorre em ambientes na presença ou ausência de oxigênio, causando diferentes tipos de corrosão associadas aos microorganismos. Quanto ao desenvolvimento e à capacidade para resistir aos agentes biocidas, os microorganismos que estão presentes em biofilmes exibem um comportamento diverso dos microorganismos na forma planctônica. Os mecanismos responsáveis pela resistência das bactérias dos biofilmes aos agentes antimicrobianos podem estar relacionados com limitações em relação à difusão dos agentes dosados pela matriz extracelular, com alterações fenotípicas das células no biofilme e ainda com o aumento de mecanismos de resistência por modificação do genótipo das células (DONLAN & COSTERTON, 2002; GILBERT *et al*, 2003). A biocorrosão é um nome que generaliza os diversos processos que ocorrem de forma ativa, passiva ou induzida por microorganismos. O crescimento microbiano se dá pela associação em forma de consórcio, desta forma, este processo pode ocorrer por uma única espécie ou ainda por espécies associadas, tanto o efeito negativo (corrosão), quanto o efeito da inibição do ataque corrosivo pela formação do biofilme estão relacionadas com a interação ocorrida na superfície metálica.

A formação do biofilme pode ocorrer em minutos ou horas, conforme as condições ambientais em que o metal está exposto. A instabilidade inicial do biofilme em formação e sua composição não-uniforme, pode originar pontos de aeração diferencial, que favorecem o processo corrosivo (JAVAHERDASHTI, R., 2008). Este trabalho utilizou culturas enriquecidas de *Pseudomonas aeruginosa* e BRS, por este motivo a descrição a seguir:

- ***Pseudomonas aeruginosa***: São bactérias aeróbicas, gram-negativas, conhecidas como pioneiras no processo de formação dos biofilmes, por ter motilidade. Tem capacidade de afetar a saúde humana, afetando diversos tecidos. Produzem pigmentos fluorescentes. A formação do biofilme é uma maneira de proteger as células do ambiente externo. Seus processos metabólicos produzem EPS (polímeros extracelulares) no qual a produção é acelerada na presença de oxigênio. Desta forma, a produção de EPS irá promover um

gradiente de concentração de oxigênio, favorecendo o crescimento de BRS (bactérias redutoras de sulfato).

- **Bactérias redutoras de sulfato:** São bactérias anaeróbicas e estão difundidas entre os mais diversos substratos, em zonas anaeróbicas, como solo, águas doces e salgadas e intestino de diversos animais. Constituídas por um variado grupo de bactérias que utilizam o sulfato nas suas atividades metabólicas, por redução desassimilativa do íon sulfato, que participa da oxidação da matéria orgânica, agindo como agente oxidante. A maior parte das BRS são anaeróbias estritas, podendo ser flageladas (planctônicas) ou sésseis, participando da formação do biofilme. Por esta capacidade, a BRS é objeto deste e de outros estudos demandando especial atenção. Esta reação gera sulfeto de hidrogênio, que além de apresentar toxicidade, é altamente corrosivo, o que afeta a integridade de sistemas com materiais metálicos que tenham a presença destas bactérias (MARQUES & SOARES, 2002). A Tabela 5 mostra os principais microorganismos encontrados em sistemas de resfriamento.

Tabela 5 - Principais microorganismos encontrados em torres de resfriamento (Trovati, 2005)

Organismo	Classificação	Fontes de Energia e Nutrientes	Principais Problemas
Bactérias anaeróbias ou aeróbias	Formadores de biofilme Depositantes de Ferro Redutoras de sulfato Anaeróbias corrosivas	Diversos compostos orgânicos e inorgânicos; fazem quimiossíntese	Depósitos densos e aderentes Oxidação do ferro e depósitos de óxidos insolúveis Redução de sulfato a sulfeto, originando a corrosão Secretam substâncias corrosivas
Fungos	Leveduras e fungos filamentosos	Material orgânico	Obstrução de tubulação e sede de válvulas, degradação material de orgânico e geração de odor
Algas	Unicelulares e Superiores	Luz solar	Obstrução de tubulação e sede de válvulas e deposição sobre os recheios

3.5.5 Monitoramento da Corrosão

A origem e a extensão da corrosão podem variar muito de acordo com a superfície metálica e o meio ao qual está exposto. Para caracterização da corrosão são realizados ensaios de campo ou de laboratório. A taxa de corrosão teórica obtida em laboratório tem a função de prever o mecanismo do processo corrosivo, ou ainda para fabricação de novos materiais. As condições dos testes de laboratório se reaalizam em condições semelhantes às de campo, embora possam variar um pouco, devido as variáveis de processo, os experimentos de laboratório são essenciais para o monitoramento (AWWA, 2004; GENTIL, 2011,ROBERGE, 2007).

Os métodos de monitoramento são classificados como: não destrutivos, analíticos e os métodos de engenharia de corrosão. Ensaio não destrutivo são aqueles que são realizados de maneira que não comprometam a integridade física ou mecânica do material. Ensaio analítico são aqueles controlados através de parâmetros do meio como por exemplo, pH, dureza e a qualidade de água. Método de engenharia de corrosão pode ser por métodos não eletroquímicos como monitoramento por cupons e os métodos eletroquímicos como potencial de corrosão, potencial redox, polarização linear, entre outros. Os métodos indicam os parâmetros que são diretamente afetados ou afetem os processos de corrosão, pela corrosividade do meio ou por produtos de corrosão. As técnicas de monitoramento isoladas podem não fornecem dados confiáveis, em função dos diversos de existentes de corrosão, sendo necessário ampliar a investigação para técnicas complementares (GENTIL, 2011; ROBERGE, 2007).

No caso da biocorrosão são requeridas técnicas que indiquem a presença dos microorganismos na água ou nas superfícies metálicas combinadas as técnicas de acompanhamento eletroquímico.

Capítulo 4 METODOLOGIA

4.1 Fluido experimental

Em função da natureza comparativa do experimento foi necessário preparar a água de estudo no laboratório de maneira a garantir a reprodutibilidade da qualidade da água, sob condições controladas com a composição. Foi adicionada a água destilada os produtos e concentrações que estão descritos na Tabela 6. O pH foi ajustado entre 6,8 e 7,0 com adição de Hidróxido de Sódio 0,1 M. com auxílio de pHmetro da marca Quimis modelo: Q400AS. As variáveis estudadas foram as dosagens de Peróxido de Hidrogênio e Ácido Peracético, com e sem inibidor e ainda com e sem microorganismos.

Tabela 6 - Composição do fluido de processo

Item	Componente	Concentração (g/L)
1	Na ₂ SO ₄	0,03
2	CaCl ₂	0,44
3	Glicose	10
4	Lactato	2,8 (mL)
5	Peptona de carne	5,0
6	Extrato de Levedura	0,5
7	Hidróxido de Sódio	1,0 M
8	Inibidor de Corrosão a base de Zinco	1,3 mg/L
9	Inibidor de Corrosão a base de Hexametapolifosfato	81,25 mg/L
10	Peróxido de Hidrogênio	50 mg/L
11	Ácido Peracético	50 g/L

Os itens de composição do 1 ao 7 foram comuns a todos os experimentos. Os itens 8 e 9 estiveram presentes nos experimentos com inibidor e os itens 10 e 11, estiveram presentes nos experimentos com biocidas.

4.2 Montagem do experimento

Foram realizados experimentos de perda de massa e monitoramento microbiológico que utilizaram corpos de prova de aço carbono AISI 1020 com medidas de 39 mm x 11 mm x 3 mm, com furo de 3 mm de diâmetro com uma área total de 11,72 mm² (considerando as duas faces do cupom). Foram desengordurados em acetona, jateados com óxido de alumínio, pesados em balança analítica e até o momento do uso, foram mantidos em dessecador. A Figura 10 indica o corpo de prova utilizado para este teste; já para os testes com acompanhamento eletroquímico via potencial de corrosão, os cupons foram embutidos em resina epóxi e soldados a uma haste metálica de cobre, revestida de fio de isolamento. Apenas uma face foi exposta ao meio. Estes cupons foram lixados com lixa de 200 a 600, foi utilizado esmalte sintético para revestimento da borda de inserção. Da mesma maneira, foram mantidos em dessecador até o momento do uso.



(a)



(b)

Figura 10 - As Figuras Indicam os corpos de prova para teste- (a) perda de massa e acompanhamento microbiológico (b) Acompanhamento do potencial de circuito aberto

4.3 Desenvolvimento experimental

Com a finalidade de manter uma suspensão celular, os ensaios foram realizados com agitação constante em cubas de capacidade de 800 mL e o volume utilizado foi de 700 mL, por meio de agitador magnético (IKA LAB DISK). Os cupons de perda de massa foram presos com fios de nylon e identificados com numeração e os de eletroquímica presos em roldas de borracha com vedação de algodão cardado, para permitir a passagem de ar. A Figura 11 demonstra a montagem do experimento. Cada experimento teve duração de 7 dias, sendo acompanhado o potencial de circuito aberto durante este período .



Figura 11 - Esquema de montagem do experimento

4.3.1 Testes preliminares

Esta etapa foi realizada no intuito de avaliar a condição de inibição à corrosão de maneira a conduzir melhor os experimentos, já que foram utilizados inibidores comerciais a base de hexametapolifosfato e zinco. Foram realizados diferentes ensaios com alteração nas concentrações de cálcio, sulfato e inibidores. Para estes ensaios foi utilizada água destilada, e onde não houve variação na concentração de sulfato, foram utilizados 10 ppm (H_2SO_4 1,0 M) e no caso do cálcio 60 ppm. Todos os ensaios foram realizados com concentração de cloreto em

100 ppm. Após a obtenção da melhor combinação entre a composição do meio (em relação aos sais) e a dosagem dos inibidores, foram definidas as etapas de teste conforme elencadas no diagrama 1:

Diagrama 1- Etapas dos testes

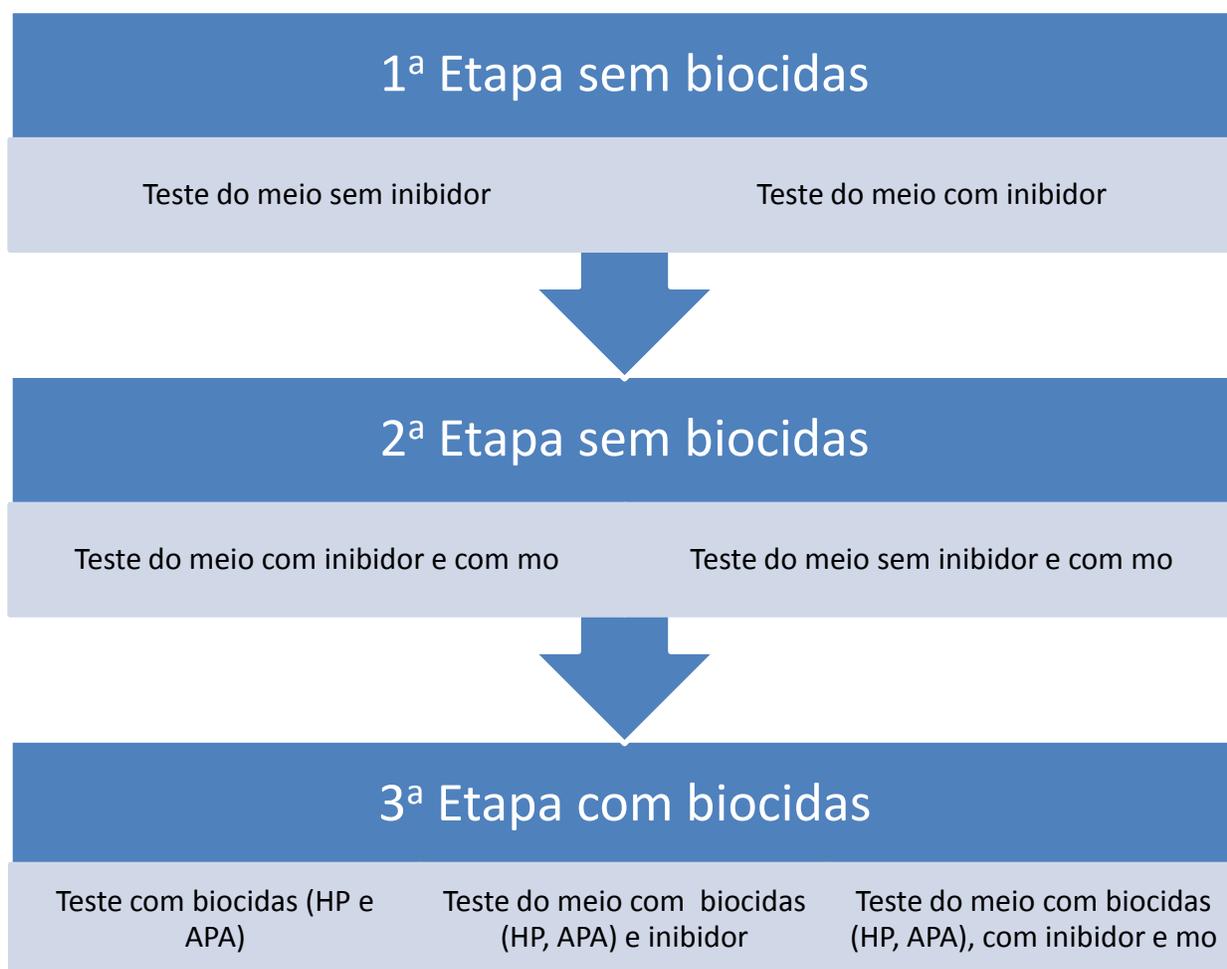


Figura 12 - Diagrama das etapas de experimento

Onde: HP = Peróxido de Hidrogênio

APA = Ácido Peracético

Mo= microorganismos

4.3.1.1 Medidas de potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto foi medido utilizando-se um multímetro portátil (Minipa Et 20 33), com leitura diárias ao longo dos sete dias de experimento, menos sábado e domingo. A variação do potencial de circuito aberto em função das diferentes condições estudadas acompanhamento do potencial medido em função do tempo foi determinado através da média de 2 (dois) corpos de prova. No primeiro dia do teste, o potencial foi medido em intervalos curtos de tempo, com o passar do tempo e com a estabilização dos valores no decorrer dos experimentos o intervalo entre as leituras foi maior. Os ensaios foram conduzidos em cubas de vidro, dotadas de um eletrodo de referência de Calomelano.

4.3.1.2 Cultura Microbiológica

Os ensaios foram conduzidos com culturas de BRS e *Pseudomonas* cedidas gentilmente pelo INT. Nesta etapa com auxílio de uma seringa, foram introduzidos 10 mL de cultura enriquecida BRS (10^7 células/mL) e com o auxílio de uma pipeta, 2 mL de *psdeudomonas* (10^7 células/mL) estes microorganismos foram previamente cultivados em estufa 48h/ $30^{\circ}\text{C}\pm 1$.

4.3.1.3 Quantificação dos microorganismos

Os corpos de prova de aço carbono foram retirados assepticamente do sistema e raspados com o auxílio de uma espátula estéril em solução redutora com o objetivo de obtenção de uma suspensão de células. A partir deste volume inicial, foram realizadas séries de diluições de 1 mL e inoculadas no meio de crescimento.

Os métodos de quantificação utilizados foram diferenciados em função do microorganismo:

- Para fase planctônica: Para quantificação celular nesta fase, alíquotas da amostra contida no cuba foram inicialmente diluídas (10^{-1} 10^{-8}) em solução salina (3,5 g/L de NaCl) sendo então introduzidas nas placas e adicionado caldo nutriente com gelose. As bactérias foram incubadas por 48 horas em temperatura de 30°C , quando se procedeu a leitura. A Figura 13 demonstra a placa de contagem microbiológica.



Figura 13 - Placas com colônias de pseudomonas

- *Para fase séssil:* para esta fase, foi utilizada a técnica NMP (número mais provável), em meio POSTGATE modificado, conforme Tabela, para manter a condição de anaerobiose, foi realizado o borbulhamento de Nitrogênio (N₂) no meio e vedação dos frascos tipo penicilina com tampa de borrachas e lacres metálicos. Para determinação quantitativa da fase séssil, os corpos de prova foram retirados assepticamente do sistema, em câmara de fluxo laminar e raspados uma espátula que foi previamente esterilizada e colocada num frasco de vidro estéril e com solução redutora (TABELA 7), sendo realizada diluições sucessivas (10^{-1} até 10^{-8}) em solução redutora. Também foi retirada da cuba, uma alíquota e diluída conforme descrito anteriormente, e posteriormente introduzidas nos tubos de penicilina, já contendo o meio POSTGATE modificado. A determinação do crescimento celular foi feita após microorganismos sésseis.



Figura 14 - Contagem de NMP para microorganismos sésseis

Tabela 7 - Soluções utilizadas para acompanhamento microbiológico

Meio Postgate modificado	g/L	Solução redutora	g/L
KH_2PO_4	0,5	Tioglicolato de Sódio	0,124
NH_4Cl	1,0	Ácido Ascórbico	0,1
Na_2SO_4	1,0	NaCl	5
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,67	Rezasurina (0,025%)	4mL
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,68		
Extrato de levedura	1,0	Solução Salina	g/L
Ácido Ascórbico	0,1	NaCl	8,5
Ágar-Ágar	1,9		
Lactato de Sódio	7 mL	O pH de todos os meios foram ajustados para 7,6 com adição de Hidróxido de Sódio 1,0 M	
Rezasurina (0,025%)	4 mL		
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,5		

4.3.1.4 Introdução dos biocidas no teste

Os biocidas testados foram adicionados manualmente com uso de micropipeta, na solução teste nas concentrações de 10 ppm para Ácido Peracético e Peróxido de Hidrogênio e posteriormente em 50 ppm, no intervalo de 24 horas (TABELA 8). Após cada adição, foi verificado o pH e corrigido para aproximadamente 7,0 com adição de Hidróxido de Sódio 1,0 M, uma vez que foram utilizados uma combinação de inibidores polifosfato-zinco que requerem uma faixa específica de pH, entre 6-7 (SHREIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BURSTEIN, G.T. 1994). O residual inicial de Peróxido de Hidrogênio foi realizado pelo método de colorimetria com metavanato de amônio (Standard Methods for the examination of water and wastewater, 2005) no espectrofotômetro da marca Hach, modelo DR 2800 e as seguintes foram medidas pelo método refletométrico com tiras indicadoras Merck® (para peróxido e para ácido peracético). Para acompanhamento da ação biocida, após 2 horas, foi realizado o teste de coloração de GRAM (Figura 15) e também coletado 1 mL de amostra e inoculado em caldo nutriente (Figura 15), para observação em 24 horas. No fim do experimento, foram realizadas as quantificações conforme descrição no item 4.3.1.3.

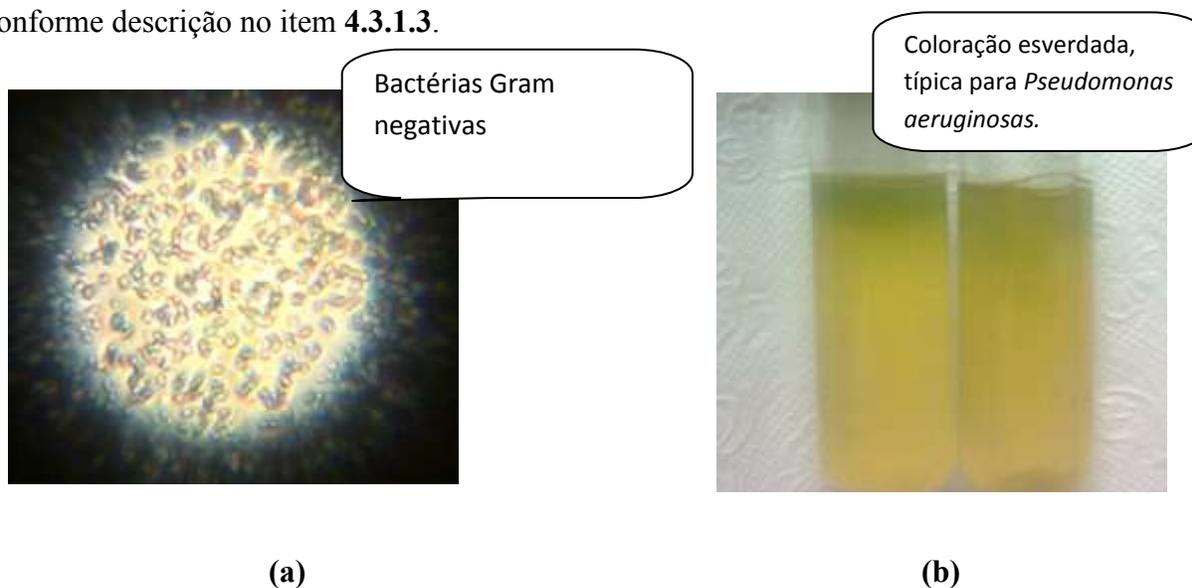


Figura 15 - *Pseudomonas aeruginosa* (a) coloração de Gram - bactérias Gram negativas; (b) coloração esverdeada típica, após 24 horas)

A Tabela 8 configura as concentrações utilizadas e consumo dos biocidas testados nas diferentes etapas do experimento. Para os experimentos com biocidas + inibidores + microorganismos, como a partir da 2ª hora, o residual ficou em zero, foram adicionadas maiores concentrações até que este permanece o mesmo ou caísse pela metade em até 1 hora. Por este motivo, na Tabela é verificado que há a progressão da concentração dosada, conforme a condição estudada, principalmente quando introduzidos microorganismos no teste.

Tabela 8 - Concentrações dos residuais dos biocidas testados

Experimentos						
Consumo	HP	APA	HP + Inibidor	APA + Inibidor	HP + Inibidor + Mo	APA + Inibidor + Mo
1ª hora	10	10	10	10	10	10
2ª hora	5	5	5	5	0	0
3ª hora	10*	10*	10*	10*	0*	0*
4ª hora	5	5	5	5	20*	20*
5ª hora	2	2	2	2	30*	30*
6ª hora	10*	10*	0,5	0,5	50*	50*
24ª hora	10*	10*	10*	10*	50*	50*
168ª hora	5	5	2	2	38	30

***Realizadas reposições**

4.3.1.5 Perda de massa/ taxa de corrosão

Decorridos sete dias, para os cupons de perda de massa foi realizada a decapagem com Solução de Clark (de ácido clorídrico (HCl), óxido de antimônio III (Sb₂O₃) e cloreto estanhoso (SnCl₂), rinsados com água destilada, secos com jatos de ar e pesados em balança analítica até que não houvesse variação na massa. Esta limpeza, promove a decapagem do corpo de prova, eliminando os produtos de corrosão e biofilme que possam estar aderidos, já que foram utilizados cupons separados para este fim. O valor obtido na balança, foi subtraído do valor inicial, resultando na perda de massa. O resultado desta diferença foi utilizado no cálculo da taxa de corrosão. As equações utilizadas são descritas a seguir:

$$\text{Equação 1-Taxa de corrosão (mm/ano)} = \frac{\text{perda de massa (g)} \times K (87600)}{\text{densidade do metal (g/cm}^3\text{)} \times \text{área(cm}^2\text{)} \times \text{tempo (horas)}}$$

Os resultados obtidos são a média de três cupons utilizados; os valores apresentados neste trabalho estão em mpy (milímetro de penetração por ano), por este motivo foram utilizadas as equações abaixo (Equação 2 e Equação 3) para conversão:

$$\text{Equação 2- Taxa de corrosão (mdd)} = \text{TC(mm/ano)} \times 7,89/0,365$$

$$\text{Equação 3- Taxa de corrosão (mpy)} = \text{TC (mdd)} \times 1,44/7,89$$

Para avaliação da intensidade do processo corrosivo foi utilizada a tabela o NACE-RP-07-75 (GENTIL,2011).

Tabela 9 - Classificação da taxa de corrosão NACE-RP-07-75

Classificação	mm/ano	mpy
Baixa	<0,025	0,98
Moderada	0,025 a 0,120	0,98 a 4,73
Alta	0,130 a 0,250	5,12
Severa	>0,250	9,86

Capítulo 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO:

5.1 Testes preliminares

Nos testes preliminares, foram ajustadas as condições que favoreceram a menor taxa de corrosão, nos meio testados. Quando introduzido zinco no sistema, houve uma significativa melhora no efeito do inibidor. Dentre as etapas preliminares estudadas a que apresentou melhor resultado foi a condição de polifosfato em 81,35 ppm e zinco com 50 ppm, que apresentou uma taxa de corrosão de 1,65 mpy. Na Tabela 10 a zona em destaque serviu como base para elaboração do fluido experimental. Conforme citado anteriormente, as variáveis foram: concentração de cálcio, zinco e sulfato.

Tabela 10 - Resultados dos testes preliminares

Condição teste	Concentração	Taxa de corrosão
Variação da concentração de cálcio	60 ppm	10,45 mpy
	70 ppm	13 mpy
	80 ppm	18,45 mpy
Variação da concentração do inibidor Zinco	Polifosfato 81,35 ppm	1,65 mpy
	Polifosfato 81,35 ppm + zinco 30 ppm	0,61 mpy
	Polifosfato 81,35 ppm + zinco 50 ppm	0,08 mpy
Variação da concentração de sulfato	10 ppm	10,62 mpy
	50 ppm :	13 mpy
	100 ppm :	15,40 mpy

Mesmo que as condições ótimas tenham sido polifosfato em 81,35 ppm e o zinco em 50 ppm, visando minimizar os custos de aplicação e como a taxa de corrosão somente com polifosfato se apresentou na faixa baixa, essa condição serviu como parâmetro das próximas etapas. O zinco foi utilizado na concentração de 1,3 ppm de maneira a auxiliar no controle da corrosão ocasionado pelo teste; a concentração de zinco de 1,3 ppm foi baseada em sistemas de tratamento de torre industriais. Estes ensaios foram realizados com água destilada e

posteriormente, por haver necessidade de utilização dos microorganismos, foi utilizada a concentração obtida na taxa ótima para o fluido experimental em estudo.

5.2 Avaliação da taxa de corrosão – Eficiência do Inibidor

A seguir, são apresentados os resultados correspondentes as taxas de corrosão obtidas nas diferentes etapas dos ensaios sem inibidor e com inibidor (Figura 16), no fim dos sete dias de experimento. Estes valores nos permitem inferir a extensão da deterioração.

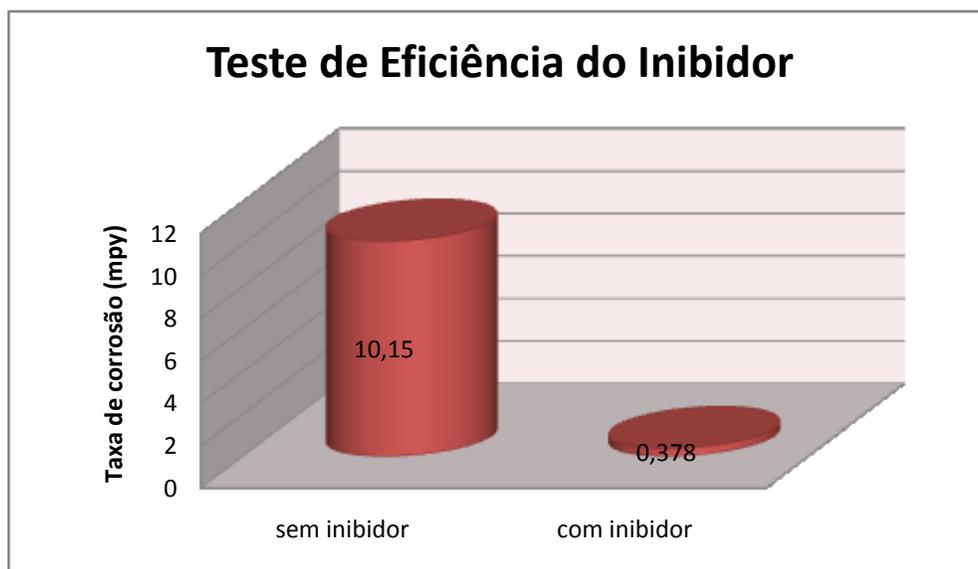


Figura 16 - Experimentos sem biocidas

A Figura 17 mostra a aparência do cupom na presença e ausência do inibidor, é possível verificar através das Figuras o comprometimento da superfície do cupom, na sua aparência visual, corroborado pelas taxas de corrosão obtidas.



(a)



(b)

Figura 17 - Cupons de perda de massa após sete dias de experimento. Cupom (a) com inibidor, cupom (b) sem inibidor.

O experimento sem adição dos inibidores, na ausência de microorganismos, apresentou em 7 dias de acompanhamento taxas de corrosão consideradas severas pela NACE-RP-07-75, pois no meio havia sais de cálcio, cloreto, sulfato, entre outros contribuintes do processo de corrosão (PINHEIRO, et al; CUN-DONG XU et al, 2011). No caso do cloreto, pode interferir na formação do filme de óxido ou ainda causando ruptura do filme de óxido já formado modificando as características do filme que estaria originando uma camada passivante (CICEK, et al 2011). No caso do cálcio, este se liga aos carbonatos presentes na água, precipitando na superfície metálica, podendo agravar este processo; o CaSO_4 , quando formado, ao precipitar pode propiciar mecanismos de aeração diferencial que também favorece a corrosão (NALCO, guide). Em comparação com meio que havia inibidor que nos mesmos 7 dias apresentou taxa de corrosão considerada excelente. É importante citar que a proteção proporcionada pelos inibidores é reversível (PCTILOVA, N. et al 1960), e que neste estudo, não houve reposição da concentração inicial dos inibidores (81,25 ppm de hexametapolisfosfato e 1,3 ppm de zinco) e no fim deste experimento o residual de fosfato era de 1,8 ppm.

5.2.1 Avaliação da taxa de corrosão – Eficiência do Inibidor na presença de microorganismos

Avaliado o efeito do uso do inibidor sobre os cupons, foram repetidos os testes, desta vez na presença de microorganismos. A Figura 18 indica a taxa de corrosão obtida na presença de microorganismos

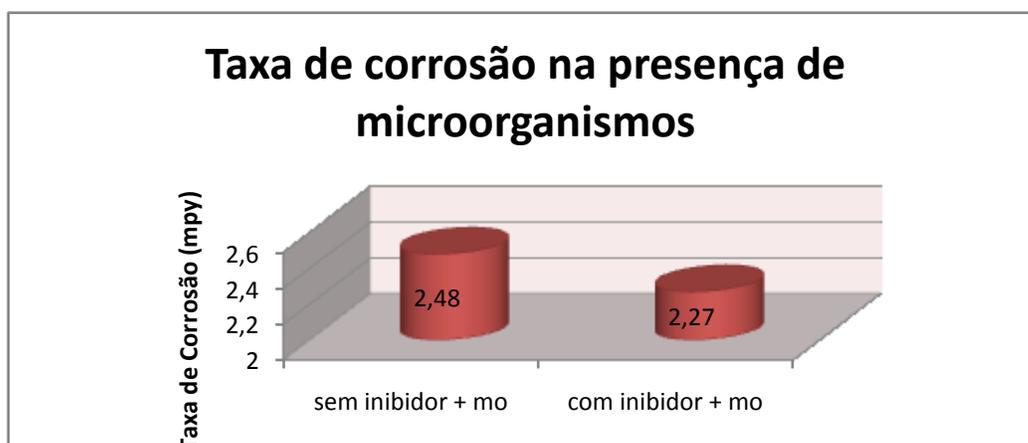
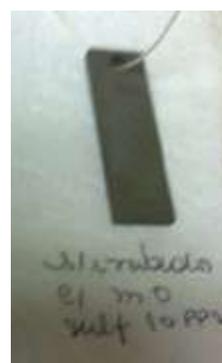


Figura 18 - Taxa de Corrosão na presença de microorganismos

A Figura 19 mostra a aparência dos cupons na presença dos microorganismos, com e sem inibidor. É possível observar que a aparência dos cupons está muito semelhante, mais indicativo da taxa de corrosão obtida, que na presença de microorganismos, não apresentou maiores variações.



(a)



(b)

Figura 19 - Cupons de perda de massa após sete dias de experimento. O cupom (a) da esquerda, com inibidor e o cupom (b) da direita sem inibidor, ambos na presença de microorganismos.

Embora no experimento anterior, a ausência do inibidor tenha contribuído para o aumento da taxa de corrosão, a presença de microorganismos, embora fosse esperada uma contribuição para o aumento da corrosão, no entanto, parece ter influenciado este processo de forma positiva, pois os valores encontrados ficaram muito próximos, mesmo que ainda sem inibidor tenha apresentando um valor levemente maior (Figura 18). Algumas bactérias produzem polissacarídeos extracelulares que irão contribuir no processo de formação do biofilme (NALCO WATER HANDBOOK, 2009). A presença visual de exopolissacarídeos (caracterizada pela turvação do meio, conforme FIGURA), onde a taxa de corrosão do meio pode ser afetada e pode ocorrer a inibição da corrosão metálica, quando as condições para as atividades metabólicas dos microorganismos são mantidas, fazendo com que os metabólitos produzidos se tornem menos agressivos. A presença de bactérias plantônicas não indicam necessariamente que houve corrosão e quanto a extensão desta (ROBERGE, 2007). No caso de BRS, pode ocorrer a formação de um filme altamente aderente de sulfeto de ferro, dependente das concentrações de sulfato no meio protegendo assim a superfície metálica (VIDELA, 2003).

De acordo dos resultados das taxas de corrosão com (0,348 mpy) e sem inibidores (10, 13 mpy), expostos na Figura 16, foi possível determinar-se a eficiência da inibição cujo valor pode ser calculado através da fórmula no Quadro 2.

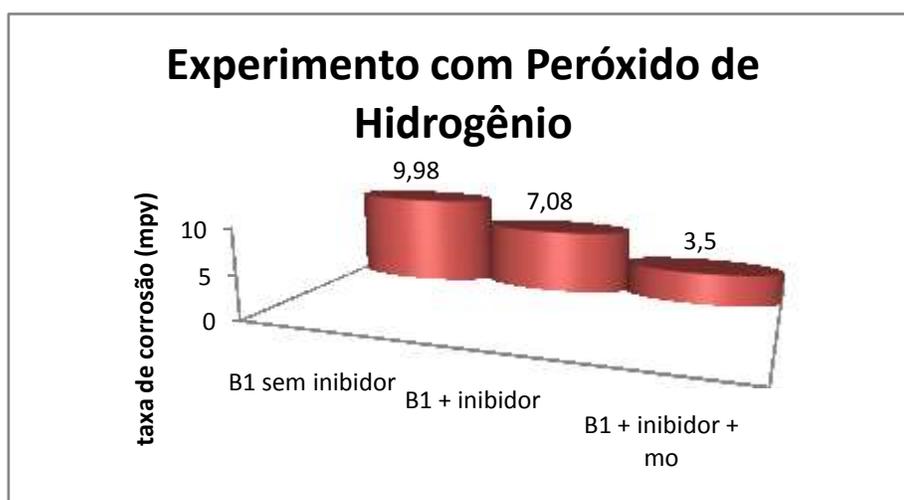
Quadro 1- Eficiência do Inibidor de Corrosão Testado

$EF = TS - TC / TS \times 100$
Onde:
Ef: Eficiência em percentagem; TS: taxa de corrosão com inibidor; TC: taxa de corrosão sem inibidor.

Através deste cálculo, foi obtido o valor de 89,94% de eficiência do inibidor na ausência de microorganismos; a taxa de corrosão encontrada para inibidores para inibidores de polifosfato-zinco é citada em testes com inibidores comerciais (50 ppm) apresentando-se também na faixa de moderada (Burchard, 1979).

5.2.2 Avaliação da taxa de corrosão na presença do Peróxido de Hidrogênio

O teste com biocidas foi realizado individualmente de maneira que pudesse ser avaliada a contribuição na taxa de corrosão em cada etapa. As etapas realizadas foram: Somente o fluido experimental com Peróxido de Hidrogênio, depois o fluido com o inibidor e com o biocida e no fim foram introduzidos microorganismos no teste. A Figura 20 aponta o acompanhamento da taxa de corrosão.



Onde: B1 = Peróxido de Hidrogênio; mo = microorganismos

Figura 20 - Experimento com Peróxido de Hidrogênio

A Figura 21 mostra a aparência visual dos cupons na presença de microorganismos com e sem inibidor.



(a)



(b)

Figura 21 - Uso de Peróxido de Hidrogênio (a) sem inibidor (b) com inibidor

5.2.3 Avaliação da taxa de corrosão na presença do Ácido Peracético

O teste com Ácido Peracético assim como o Peróxido de Hidrogênio, foi realizado individualmente de maneira que pudesse ser avaliada a contribuição na taxa de corrosão em cada etapa. As etapas realizadas foram iguais: Somente o fluido experimental com Ácido Peracético, depois o fluido com o inibidor e com o biocida e no fim foram introduzidos microorganismos no teste. A Figura 22 aponta o acompanhamento da taxa de corrosão.

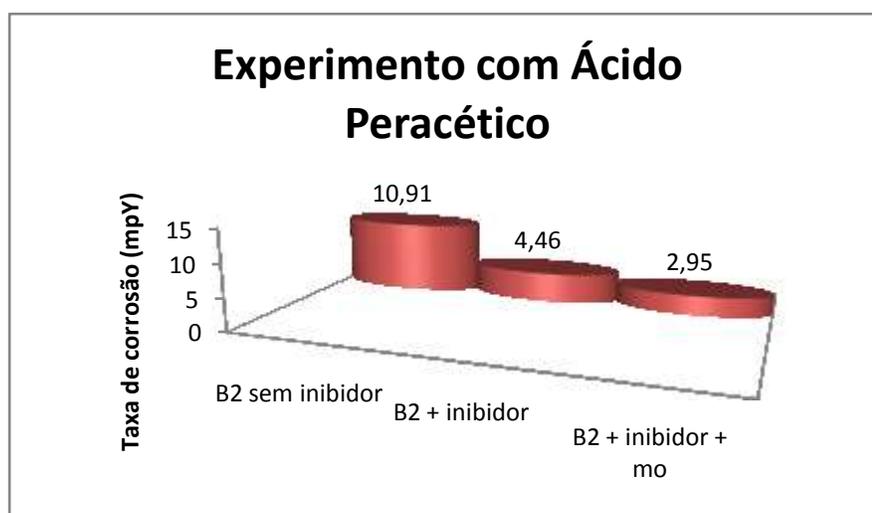


Figura 22 - Experimento com Ácido Peracético

A Figura 23 mostra a aparência visual dos cupons na presença de microorganismos com e sem inibidor, na presença de Ácido Peracético.

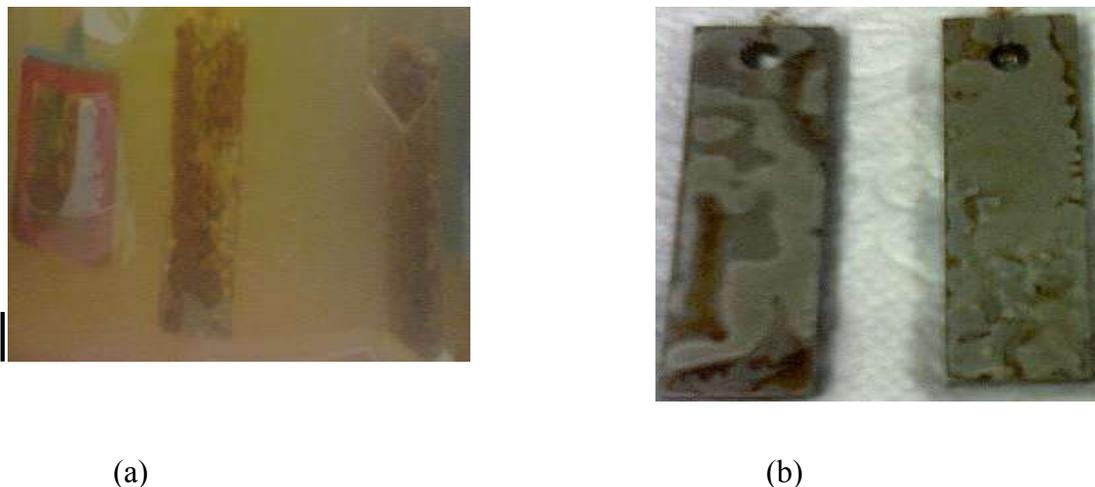


Figura 23 - Uso do Ácido Peracético (a) na ausência do inibidor (b) na presença do inibidor

5.2.4 Avaliação do uso dos biocidas na ausência dos microorganismos

Os biocidas testados tem o caráter oxidante, desta maneira, já era esperada sua contribuição no aumento da taxa de corrosão. Mesmo estando na faixa de severa, a presença do HP (Peróxido de Hidrogênio) não ofereceu, neste caso, um aumento considerável a taxa já apresentada na ausência destes. Outros estudos com uso do HP, com condições diferentes de pH, apresentaram uma faixa entre 7,10 e 7,42 mpy (PERES, et al 2008) e ainda 1,77 a 1,80 mpy (VEIGA A., 2010). No caso do APA (Ácido Peracético), foi observada uma maior elevação na taxa de corrosão, já que o ácido peracético, reage com o materiais metálicos, como o aço carbono (POHANISH, RICHARD P.; GREENE, STANLEY A. 2009). A presença do inibidor, demonstrada mais uma vez pela diminuição da corrosão pode ser verificada, embora não tenha sido tão eficiente. Kemmer (1988), cita que uma perda aceitável para sistemas de resfriamento é entre 10 e 15 mpy; já Dantas (1988) que nesta faixa de operação o controle da corrosão é fraco, com previsão de 14 a 17 anos nestas condições. Ramesh, et al (2003) utilizaram diversas misturas de inibidores a base de amins e fosfatos, mantendo fixo somente o biocida que foi brometo de cetil trimetil, bem como metodologias alternadas de inserção do biocida ou do inibidor e obtiveram respostas diferentes em relação ao efeito inibitório que foi verificado

através da taxa de corrosão, obtendo a melhor resposta no caso em que após 24 horas da adição do biocida, o inibidor foi adicionado.

Na metodologia aplicada a este estudo foi sempre mantida a ordem de dosar primeiramente o inibidor e após 5 a 10 minutos, foi introduzido o biocida. Talvez essa metodologia não tenha permitido ou tenha interferido a formação adequada do filme protetor de inibidor.

5.2.5 Avaliação do uso dos biocidas na presença de microorganismos

Neste caso, a taxa de corrosão foi menor do APA, quando comparado com o HP isto pode ser devido ao fato de que o Ácido Peracético tem maior potencial de oxidação do que HP (FIG), desta maneira, a atividade microbiana pode ter sido inibida, minimizando o efeito da biocorrosão. No entanto, na presença de microorganismos, embora a taxa de corrosão encontrada seja classificada como moderada, quando comparado os valores, essa eficiência decai. Na Figura 2, embora a presença dos biocidas tenha elevado a taxa de corrosão em relação aos meios isentos destes, é possível concluir que existe compatibilidade destes, com os inibidores testados. Assim como no experimento sem biocidas (Figuras 16 e 18), a presença dos microorganismos favoreceu a manutenção da taxa moderada de corrosão, mesmo com biocidas (Figuras 20 e 22). É possível supor que neste caso, tenha ocorrido a formação de um biofilme que possa ter protegido o metal, já que era esperado que a taxa de corrosão aumentasse com a presença de microorganismos. Os ensaios de corrosão, foram conduzidos sob agitação, desta maneira mantendo uma aeração no meio, o que pode influenciar, uma vez que o ferro sofre ataque do oxigênio, formando Hidróxido de Ferro (GENTIL,2011), podendo ser verificada também pelo aumento da turvação do meio e ainda a camada avermelhada no cupom (Figuras 18 e 22). Outro ponto de atenção é que embora tenha sido utilizada como água experimental um meio diluído, o comportamento dos biocidas e inibidores podem ter sofrido alteração, já que alguns dos componentes do meio nutricional, podem conferir maior carga orgânica. Há estudos (SOUZA & DANIEL, 2005) que apontam comportamento diferente em relação ao decaimento da concentração de APA na presença material orgânica de origem diversa e outros no entanto, que mesmo com presença de material orgânico elevado, não houve interferência na ação APA.

5.3 Avaliação do consumo dos biocidas

Foi avaliado o consumo dos biocidas testados em cada etapa do experimento e foi verificado que na presença dos microorganismos houve um maior consumo de biocidas, conforme Figura 24.

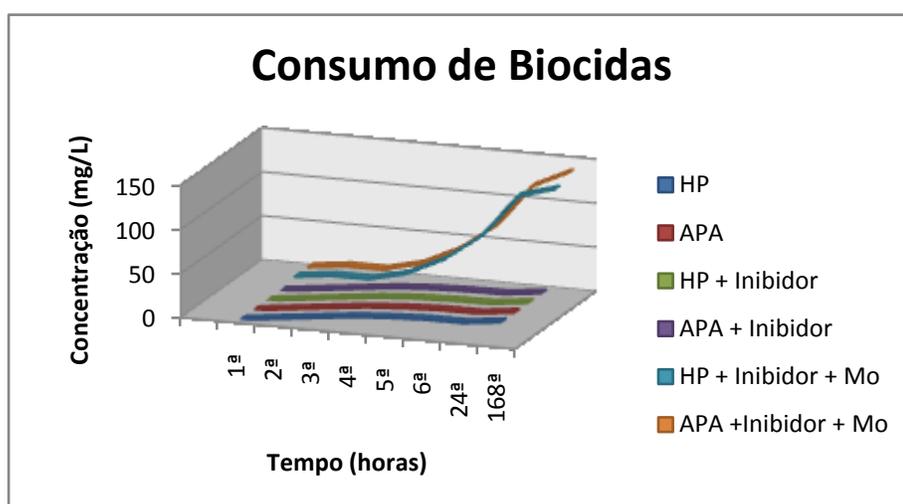


Figura 24 - Consumo de biocidas

Block (1991), cita a instabilidade na decomposição do APA em relação ao HP. Quando uma solução de 40% de APA, perde de 1 a 2% do seus ingredientes ativos por mês, enquanto que uma solução de 30 a 90%, perde menos de 1% ao ano. Soluções diluídas se decompõem mais facilmente, no entanto, as soluções comerciais são apresentadas em concentrações maiores o que as torna mais estáveis por maiores períodos de tempo. Como nos testes sem microorganismos as concentrações utilizadas foram menores, talvez este fato tenha colaborado para diminuição do residual x consumo.

5.4 Avaliação do potencial de circuito aberto, experimentos sem biocidas

Pelo fato dos valores de perda de massa revelarem apenas a corrosão generalizada, foi realizado o acompanhamento do potencial de circuito aberto.

Os valores dos potenciais de circuito aberto para os corpos de prova, foram acompanhados ao longo dos sete dias. A Figura 25, mostra evolução do potencial neste período,

na ausência de microorganismos com inibidor sofreram alteração para valores mais positivos em relação ao meio sem inibidor. O potencial inicial dos experimentos para o meio com inibidor (Figura 25) foi de -401 mV e na solução sem inibidor (Figura 25) foi de -397 mV, de maneira que a presença do inibidor favorece o enobrecimento do potencial. Ao fim do experimento a solução sem inibidor resultou num potencial de -729 mV, e a solução com inibidor, resultou num potencial de -575 mV. Na 2ª hora, foi observado um decaimento do potencial de -592 mV para -663 mV; alguns autores inferem que esta variação brusca pode estar relacionada com a formação de *pite* ou ainda com o desprendimento de camada de óxido formada, para o experimento sem inibidor (REF). No decorrer do experimento, de maneira geral não houve variações maiores, mas permaneceu com tendência de queda. Para o experimento com inibidor, a partir da 2ª hora, no entanto o potencial tende a estabilizar-se, e no fim o potencial foi de -579 para -575 mV. Estes resultados corroboram os valores obtidos para taxa de corrosão observada nas Figuras 16 e 18.

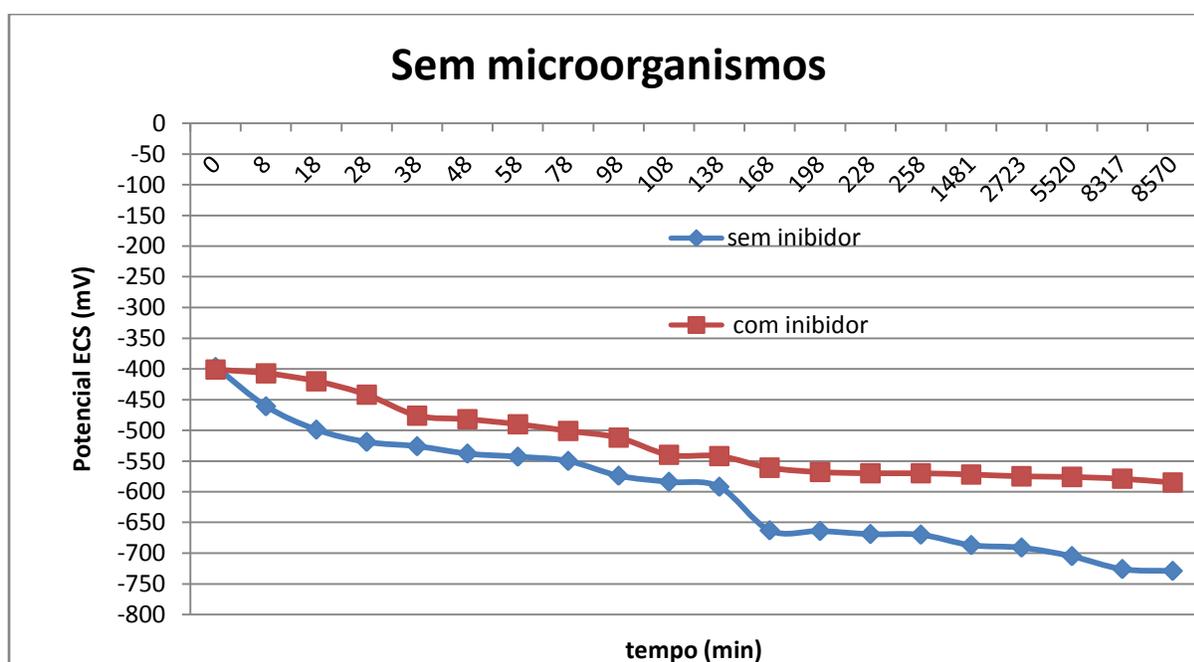


Figura 25 - Experimento sem microorganismos na ausência de biocidas

5.4.1 Avaliação do potencial de circuito aberto, experimentos sem biocidas, na presença de microorganismos

Para os experimentos com microorganismos (Figura 26), na presença do inibidor, é possível notar que os valores variam muito desde os primeiros minutos do experimento o que não ocorre na ausência do inibidor (Figura 26). Embora, tenha uma grande variação no potencial inicial do experimento sem inibidor e microorganismos que vai de -372 até -722 mV e com inibidor com microorganismos vai de -578 até -732 mV, no decorrer do experimento, estes valores tenderam a ficar muito próximos, resultando numa taxa de corrosão semelhante conforme verificada na Figura 26. Embora os inibidores utilizados sejam classificados como mistos, (FERNANDEZ, J. 1989) outros autores os classificam com catódicos (GENTIL, 2011), a mistura pode ter adquirido um potencial anódico, visto que os potenciais se estabilizaram em valores menos nobres. “O potencial de circuito aberto oferece dificuldade de interpretação quando relacionado a corrosão microbiologicamente induzida” (LITTER & WAGNER, 2001, retirado de LITTLE & LEE, 2007).

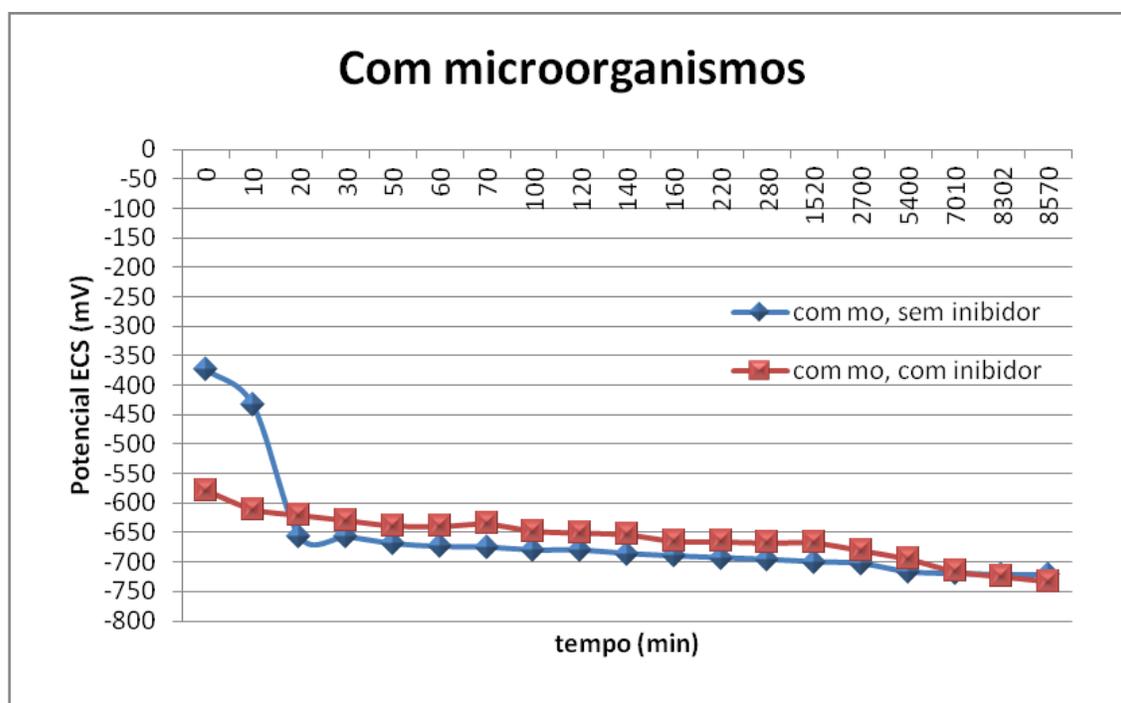


Figura 26 - Experimento com microorganismos na ausência do biocida

5.4.2 Avaliação do potencial de circuito aberto, experimentos com Peróxido de Hidrogênio

O acompanhamento do potencial de circuito aberto também se deu na presença dos biocidas. Na figura 27 é apresentada a evolução para o Peróxido de Hidrogênio, as diferentes combinações do Peróxido de hidrogênio com o fluido na presença e ausência de inibidor e de microorganismos foram avaliadas.

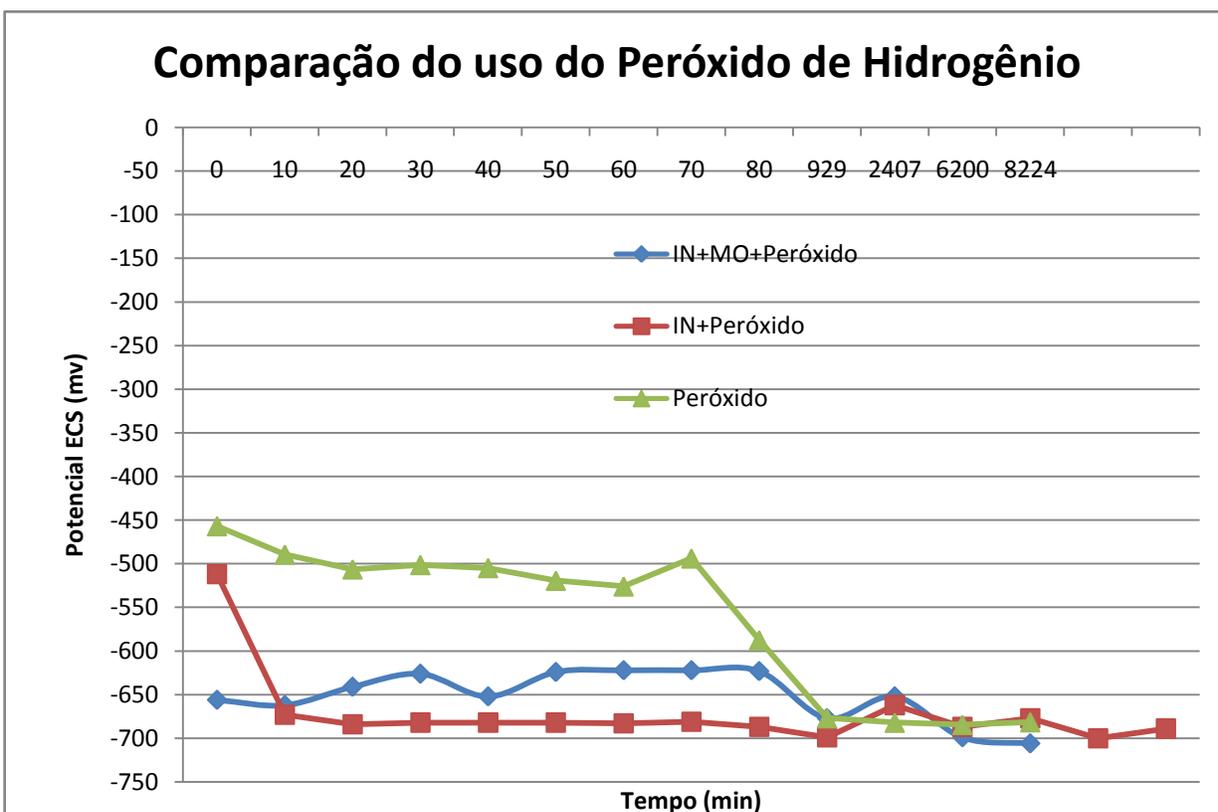


Figura 27 - Comparação do Uso do Peróxido de Hidrogênio

5.4.3 Avaliação do potencial de circuito aberto, experimentos com Ácido Peracético

O acompanhamento do potencial de circuito aberto também se deu na presença dos biocidas. Na figura 28 é apresentada a evolução para o Ácido Peracético, as diferentes combinações do Ácido Peracético com o fluido experimental na presença e ausência de inibidor e de microorganismos foram avaliadas.

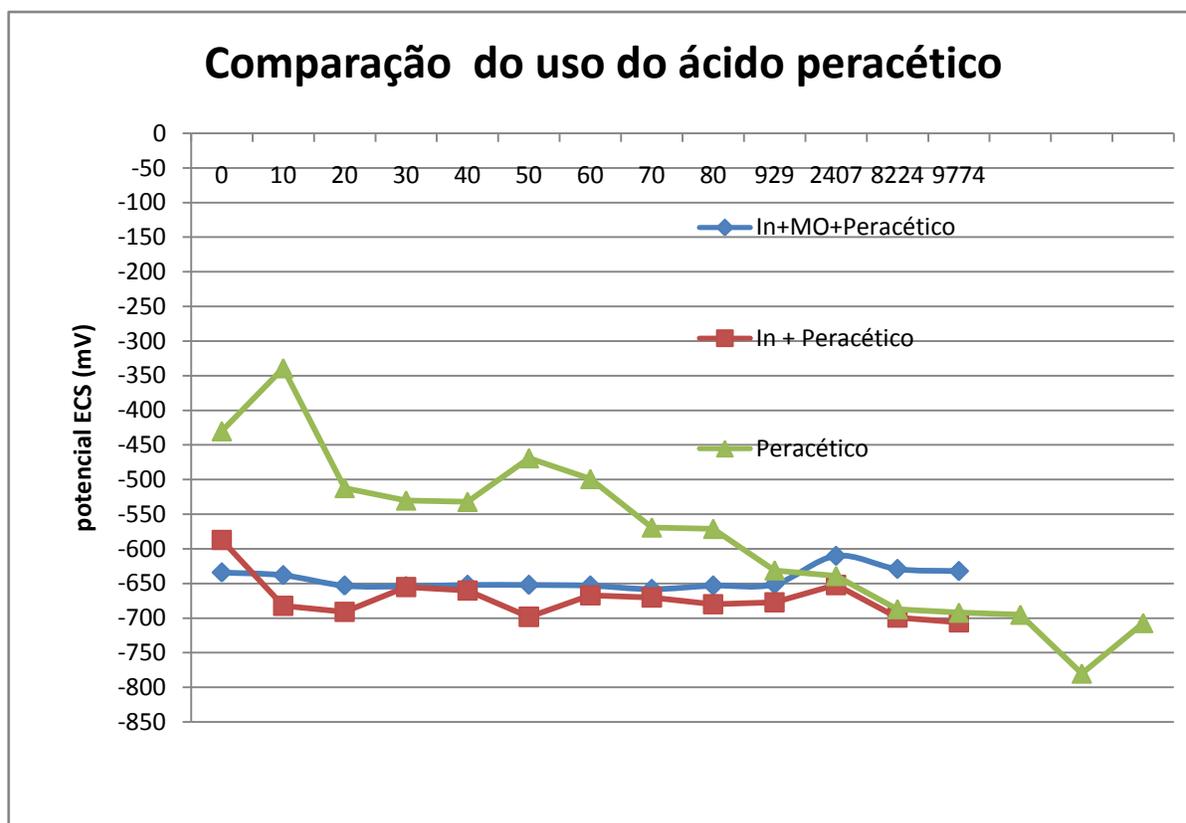


Figura 28 - Utilização do biocida Ácido Peracético

A utilização dos biocidas testados isoladamente apresentou variações maiores de potencial, iniciando-se com medidas de potencial de -457 mV para a HP (Peróxido de Hidrogênio) e -430 mV para o APA (Ácido Peracético). Terminando com valores de -682 mV para o HP e -707 mV para o APA. Com a adição dos inibidores, é possível verificar que esses valores inicialmente são mais baixos, para o -512 mV para HP e -587 mV APA, possivelmente, como citado anteriormente a mistura utilizada, pode ter apresentando um comportamento anódico, finalizando com valores de -707 e -689 mV. Ao inserir os microorganismos junto com o inibidor e HP, este comportamento é alterado inicialmente com valores de -634 a -632 mV, com picos de -658 nas primeiras horas, mantendo praticamente constante no decorrer do experimento. Já para o APA, este potencial varia de iniciais -512 até -689 mV, mas como pode ser observado no gráfico, apresenta uma leve tendência ao enobrecimento. Nos primeiros instantes do processo de corrosão a camada de óxido não é contínua (SMITH & HASHEMI, 2012), o que pode justificar as variações iniciais.

O acompanhamento dos potenciais de circuito aberto, quando comparados aos valores obtidos na taxa de corrosão, apresentados na Figura 16 indicam que mesmo que a eficiência do inibidor tenha sido comprometida pela introdução do biocida no meio, comparado aos valores sem inibidor, essa taxa cai para classificação de severa para moderada. Como os biocidas utilizados são oxidantes, era esperado um comportamento mais catódico (FERNANDEZ, J. 1989). Com essa taxa de corrosão, pode ser indicada sua utilização em partes que podem ser mais facilmente monitoradas ou que a manutenção seja mais fácil, ou que ainda as peças possam ser substituídas como tubulações e válvulas – considerando que o ataque tenha sido uniforme (GENTIL, 2011). Na maioria dos casos, o APA não é recomendado para aplicações em materiais de aço carbono, porém em função de seu amplo espectro de ação, podem ser utilizados volumes/concentrações menores que o cloro, por exemplo. Com a combinação adequada do inibidor é possível sua utilização seja viável. Neste estudo, HP e APA, apresentaram taxas de corrosão, quando associados aos microorganismos valores menores que 5 mpy, desta maneira, sendo considerada uma condição que favorece sua utilização em metais que compõe a parte crítica de equipamentos, pois oferecem boa resistividade (GENTIL, 2011).

5.5 Avaliação do crescimento microbiológico

Foi realizado o acompanhamento do crescimento microbiológico para os experimentos na presença e ausência dos inibidores, e ainda com e sem biocidas. Os itens seguintes apresentam de forma separada os resultados obtidos na presença dos microorganismos.

5.5.1 Avaliação do crescimento microbiológico – experimentos sem biocidas

A Tabela 11 apresenta os resultados da quantificação de *Pseudomonas aeruginosa* na presença e na ausência de inibidores, tanto para fase planctônica como para a fase sésil. É possível observar que nestes testes os valores se mantiveram acima das condições esperadas para sistemas de resfriamento que é de 10^4 UFC/ mL. Na presença do inibidor, estes valores mantiveram-se próximos – em ordem de grandeza – à quantidade de células iniciais, já na ausência dos inibidores, o meio pode ter apresentado uma condição favorável, não só para manter as condições mínimas de sobrevivência das células, como até mesmo aumentar seu crescimento.

Tabela 11 - Quantificação de pseudomonas por UFC (Unidades Formadoras de Colônias)

Pseudomonas aeruginosas	Sem Inibidor	Com Inibidor
Planctônicas	$2,96 \times 10^9$	$6,9 \times 10^7$
Sésseis	$1,74 \times 10^9$	$2,6 \times 10^8$

A tabela 12 apresenta os resultados obtidos na presença e ausência dos inibidores para BRS; não é possível inferir que os inibidores possam ter influenciado o decaimento de BRS, pois mesmo valores para fase planctônica e sésil de apresentaram muito próximos, conforme pode ser visto na Tabela 12.

Tabela 12 - Quantificação de BRS por NMP (Número Mais Provável)

BRS	Sem inibidor	Com inibidor
Planctônicas	$4,6 \times 10^1$	Não detectado
Sésseis	$1,2 \times 10^2$	Não detectado

Observa-se na figura 29 uma diferença de coloração no meio com inibidor e sem inibidor na presença de microorganismos. O meio sem inibidor, tem aparência mais escura e no meio com inibidor apresenta-se mais claro, embora nos dois casos tenha havido a turvação do meio. A presença do inibidor pode ter influenciado de alguma maneira a atividade metabólica dos microorganismos, pois de acordo com a Tabela 12 é possível verificar que no meio com inibidor não foi detectada a presença de BRS, tanto na fase planctônica como na sessil.



Figura 29 - Experimento com microorganismos; meio com inibidor (a); meio sem inibidor (b)

5.5.2 Avaliação do crescimento microbiológico – experimentos com biocidas

Nesta etapa, foi avaliada ação biocidas dos oxidantes testados. A avaliação do crescimento microbiológico é apresentada nas Tabelas 13 e 14, onde é possível visualizar a eficiência dos biocidas testados, principalmente na fase sésil. Para os sistemas de resfriamento, no caso de BRS, quando são encontradas na água de circulação, provavelmente estão na forma de depósitos (NALCO WATER HANDBOOK, 2003); neste caso como na fase plantônica, já apresentou um número reduzido, na fase sésil sem inibidor o número de células foi baixo e com inibidor, não foi detectado.

Tabela 13 - Quantificação de Pseudomonas por UFC (Unidades Formadoras de Colônias)

Pseudomonas aeruginosas	Com biocidas	
	HP	APA
Planctônicas	$1,07 \times 10^5$	$8,3 \times 10^5$
Sésseis	$2,4 \times 10^4$	$5,2 \times 10^4$

Tabela 14 - Quantificação de BRS (NMP)

BRS	Com biocidas	
	HP	APA
Planctônicas	Não detectado	Não detectado
Sésseis	Não detectado	Não detectado

Como os biocidas foram dosados junto com os inibidores e no caso das bactérias sésseis, também não foi detectado pelo método de leitura, para BRS não foi possível afirmar, a eficiência deste.

O efeito dos inibidores, principalmente no caso de orgânicos, ao serem utilizados com biocidas podem ter ação alterada, e , como já foi citado anteriormente, sendo utilizado como nutrientes, aumentando desta maneira a corrosão microbiologicamente induzida. Foram realizados estudos em sistemas de torre quanto ao uso de biocidas e inibidores diversos, apresentando resultados as vezes contraditórios, no caso do uso de Trimitileno Diamina e outros casos o número de bactérias foi igual sem e com inibidor, mas em alguns casos o número de

bactérias planctônicas diminuiu e de sessil aumentou (BRS). Em testes com glutaraldeído, e um inibidor a base de diamina, o inibidor não teve efeito sobre as bactérias redutoras de sulfato na fase planctônica ou na fase sessil. No caso do polifosfato e do hexametapolifosfato, foi realizado um estudo durante 8 semanas em bacias de torre, e a taxa de corrosão não aumentou, no entanto, a população bacteriana aumentou durante este período (DAVIES, MICHAEL; SCOTT, P.J.B. 2003).

No entanto, para pseudomonas, dado a sua relatada resistência (principalmente por ser Gram negativas) a agentes antimicrobianos (SACHETTI, 2009; PAULUS, 2005), degradando os biocidas, há casos em que a enzima catalase neutraliza a ação do Peróxido de Hidrogênio, impedindo que sua ação seja eficaz (PAULUS, 2005). Os biofilmes são formados através da adesão celular na superfície (MADIGAN, et al 2010), desta maneira, embora sua ação fase planctônica, tenha sido pouco efetiva é importante ressaltar que na presença de microorganismos a taxa de corrosão (Figuras 16 e 18), manteve-se mais baixa do que na ausência, junto com os inibidores e biocidas (Figuras 20 e 22. Como foi citado anteriormente, a produção de polímeros extracelulares (Figura 32) e o próprio biofilme podem dificultar o mecanismo de ação dos biocidas, portanto deve ser revista a relação dosagem do biocida x eficácia do biocida x dosagem do inibidor x eficácia do inibidor (BOTT T. 2011).



(a)



(b)

Figura 30 – As figuras indicam a turvação como possível presença de EPS

Diversos autores citam diferentes concentrações de eficácia para ação APA (CERETTA, 2008; DANIEL & SOUZA, 2005; NASCIMENTO et al, 2010; FRACARO, 2005) com concentrações maiores e tempo de contato menores. Mesmo porque, comumente, é utilizado em indústrias alimentícias, farmacêuticas, materiais odontológicos e outros que necessitam de um grau de diminuir o número de microorganismos na formação do biofouling na superfície (PAULUS, 2005) que possam ser diluídas pelo make-up ou com as purgas contínuas e ainda que não afetem a saúde do trabalhador. Podem ser propostas dosagens menores de forma contínua, visando a manutenção de residual dos biocidas em teste. Isto também porque as células que possam ter sobrevivido ao tratamento de choque inicial (no caso de dosagens descontínuas), no intervalo entre uma dosagem e outra poderão adquirir resistência ao agente biocida e doses cada vez maiores poderão ser exigidas do sistema para controle do crescimento microbiano (PAULUS, 2005). Não existe fórmula ideal para tratamento da água, e sim propostas que se adequem a cada caso, de acordo com as características iniciais da água a ser tratada.

Capítulo 6 CONCLUSÕES

- Para os ensaios realizados com microorganismos, embora fosse esperado um aumento da taxa de corrosão (ocasionada pela corrosão induzida microbiologicamente) aparentemente, como houve o decréscimo de microorganismos, mesmo que considerado baixo, na ausência de biocidas, a atividade microbiana neste caso pode ter formado um biofilme que protegeu as reações seguintes na superfície metálica;
- A presença de exopolissacarídeos pode interferir diretamente na ação dos biocidas, diminuindo sua eficácia (CHELOSSI & FAIMALI, 2006), Diversos autores citam a resistência a ação de ácido peracético (RASIMUS et al 2011, RAMESH, et al, 2003) e do peroxide de hidrogênio em diferentes concentrações, mesmo este sendo um biocida de amplo espectro; neste caso, os resultados obtidos estão de acordo com Veiga (2010) (1×10^4 UFC/mL) para quantidade adequadas de microorganismos presentes em sistemas resfriamento industrial;
- Através dos resultados obtidos, é possível concluir que os biocidas testados, embora afetem a taxa de corrosão, ainda sim, são possíveis de serem utilizados em sistemas de

resfriamento; Não foi alcançada no entanto, a eficiência da mistura inibidor x biocida conforme objetivo proposto.

Capítulo 7 SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES

- É necessário rever a metodologia de dosagem para que a proteção seja mais efetiva. Outros autores avaliaram diferentes biocidas e diferentes concentrações de inibidores, para determinação do melhor caso (RAMESH, et al 2003; GOPI et al 2007);
- É necessário realizar previamente o teste de concentração inibitória mínima para cada biocida testado, pois mesmo a literatura oferecendo diversos valores de utilização, para esta aplicação

Capítulo 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- _____ REVISTA MEIO FILTRANTE, “Água, porque mantê-la limpa” Ano II – 6ª Edição, jul-set 2003.
- AMATO A., Procedimentos Médicos, Técnica e Tática, Ed: Roca, São Paulo, 2008.
- American Water Works Association (AWWA), **External Corrosion - Introduction to Chemistry and Control - Manual of Water Supply Practices**, M27 (2nd Edition), 2004
- ASHRAE Handbook - Heating, Ventilating, and Air-Conditioning Systems and Equipment (I-P Edition). American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc.. 2012.
- BLACK & VEATCH CORPORATION., **White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants** (5th Edition). John Wiley & Sons (2010).
- BLOCK, S. S. Peroxygen compounds. In: BLOCK, S. S. **Disinfection, sterilization and preservation**. 4th ed. Philadelphia: Lea Febiger, 1991. p. 167- 181.
- BOTT, T. Reg (2011). Industrial Biofouling. Elsevier.
- BUCHARD T. J, **Princípios de tratamento de águas industriais**. São Paulo: Drew Produtos Químicos, 331p, 1979.

- CABRAL. U.S., **Avaliação da proteção do inibidor de corrosão através do estudo comparativo entre o sinergismo do Zn+2 e Ca+2, com o ácido hidroxieditilideno difodfônico. Dissertação de Mestrado, UFRJ. Rio de Janeiro, 2008.**
- CAIRNS, W.L. UV technology for water supply treatment.V.13, nº3, p.211-214. Water Supply, 1995.
- CAVALINNI G. et al, Utilização do ácido peracético na desinfecção de esgoto sanitário: uma revisão.Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 33, n. 1, p. 27-40, jan./jun. 2012.
- CERETTA, **Avaliação da eficiência do ácido peracético na esterilização de equipamentos odontológicos**, Revista Brasileira De Odontologia. **2008.**
- CHAPMAN, J. **Biocide resistance mechanisms**.International Biodeterioration & Biodegradation, 2002.
- CHELOSSI E., FAIMALI M. **Comparative assessment of antimicrobial efficacy of new potential biocides for treatment of cooling and ballast waters**. Science of total environmental, 356 (1-10), 2006.
- CICEK, VOLKAN; AL-NUMAN, BAYAN ,**Corrosion Chemistry**.Wiley – Scrivener, 2011.
- Cun-dong Xu, **Corroded Mechanism and Repair Technology of Concrete Buttress of Irrigation District, Advanced Building Materials**. Trans Tech Publications Ltd. 2011.
- DANTAS, E. **Tratamento de Água de Refrigeração e Caldeiras. 2ª ed., Rio de Janeiro: Ecolab Química LTDA, 1988. p. 123-237.**
- DEGUSSA, **II Encontro sobre aplicações ambientais de processos oxidativos avançados**, 25 a 27 de agosto de 2003. Degussa Brasil Ltda, Campinas São Paulo.
- DIAS, L. et al, **Modelo experimental de desinfecção de esgoto sanitário usando ácido peracético**;Revista de ciências ambientais, Canoas, v.3, n.2, p. 5 a 14, 2009.
- FLYNN, DANIEL J. (2009). **Nalco Water Handbook (3rd Edition)**. McGraw-Hill.
- FRACARO,2005.
- FRAYNE C.,**Cooling Water Treatment: Principles and Practice**. Chemical Publishing Book – Hardback, 1999.
- GENTIL, V. **Corrosão**, 5ª ed - LTC: Rio de Janeiro, 2007.
- GENTIL, V. **Corrosão**, 6ª ed – LTC:Rio de Janeiro, 2011.

- GOGOI, P.K & B. BAHAI, **Corrosion Inhibition of carbon steel by a multi-component blend containing zinc diethylcarbamate complex in combination with trisodium orthophosphate**, *Internacional Journal Of Electrochemical Science*, **6**,136-145 .2011.
- HAMILTON W.A., **Microbially influenced corrosion as a model system for the study of the microbe interactions: a unifying electron transfer hypothesis biofouling - Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems**, 2003, 65-76.
- HERRO, H.M.; PORT, R.D. **NALCO Guide to Cooling Water System Failure Analysis**. McGraw-Hill. 1993;
- JORGE, A. **Microbiologia e Imunologia Oral**, Elsevier, 2012.
- KEEN, S. J. PUCKORIUS,P.R. **Municipal wastewater reuse for foundation, implications and proper treatment**. In: AWWA Research Foundation Implementing Water Reuse, Proceedings Of Water Reuse Symposium IV, Denver, 1987.
- KIEREK-PEARSON, K., KARATAN, E., 2005. **Biofilm development in bacteria**. *Advances in Applied Microbiology* 57, 79–111.
- KRAEMER,C.F. **Construção e operação de uma planta piloto de osmose reversa e nanofiltração na indústria**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio do Sul. 183 P. Porto Alegre, 2009.
- LITTLE, B. **Microbiologically influenced corrosion**, Ed: Wiley & Sons, EUA, 2007.
- MAINIER & LETA, **O ensino de corrosão e de técnicas anticorrosivas compatíveis com o meio ambiente**, COBENGE, Porto Alegre, 2001.
- Mancuso, P.C.S; Manfredini, B. **Reuso De Água Em Sistema De Resfriamento. Estudo De Caso: Subestação Conversora De Energia Furnas Centrais Elétricas**_____.
- MANCUSO, P.C.S; **Reúso de água para torres de resfriamento**, 2001. disponível em: <http://www.bvs-sp.fsp.usp.br/tecom/docs/2001/man001.pdf>, 20/09/2011.
- MANCUSO, P.C.S; SANTOS M.F. **Reúso de Água, Coleção Ambiental. USP, 550p.Baruei, SP: Manole, 2003**.
- MARQUES, L. C. C.; Soares, S. H. G. – Bactérias Redutoras de Sulfato – O que há de novo no front? – I Encontro de Engenharia de Poços da UN-BC, Macaé, Junho 2002.
- O'TOOLE, G.A., KAPLAN, B., KOLTER, R., “**Biofilm formation as microbial development**”, *Annu Ver Microbiol*, v. 54, pp. 49-79, 2000.

- PAULUS, W. **Directory of Microbicides for the Protection of Materials - A Handbook**. Springer - Verlag. 2005
- PERES, F. A. S. **Tratamento de Águas de Resfriamento com Peróxido de Hidrogênio** – Dissertação de Mestrado: Programa de Pós- Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. 94 p. 2006
- PICTILOVA, N.; BALEZIN, S. A.; BARANEK, V. P.; New York, Pergamon Press, 1960.
- PINHEIRO, G. L. et al. **Influência do íon sulfato na corrosão do aço-carbono**, 48^o CBQ, Rio de Janeiro, 2008.
- POHANISH, RICHARD P.; GREENE, STANLEY A. **Wiley Guide to Chemical Incompatibilities (3rd Edition)**. John Wiley & Sons, 2009.
- PROSAB, **Tratamentos alternativos para água de abastecimento**. Luiz Antonio Daniel (coordenador). Cap 2, Desinfecção com agentes químicos, pag 27-43.1 ed . São Paulo, 2001.
- ROBERGE, R. **Corrosion Inspection and Monitoring**. John Wiley & Sons. 2007.
- SANCHEZ-RUIZ C; ROYANO M.S.; MONZÓN I.T. **An evaluation of efficiency and impact of raw wastewater disinfection with peracetic acid prior to ocean discharge**. Water Science Technology, V. 32, n7 p.159-166.
- SHREIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BURSTEIN, G.T.. **Corrosion** (3rd Edition) Volume 2. Elsevier, 1994
- SILVA, S. M. **Estudo da cinética de decomposição de soluções ácido peracético na contaminadas com matéria orgânica** - Dissertação de Mestrado, Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, São Paulo. 2010.
- SMITH & HASHEMI, **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. ED: McGrawHill, 5^a edição, 2012.
- SOUZA, B. J; DANIEL, L.A; **Comparação entre hipoclorito de sódio e ácido Peracético na inativação de e. Coli, colifagos e. Perfringens em água com elevada concentração de matéria orgânica**. Revista Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Vol.10 - Nº 2 - abr-jun, 111-117, 2005.
- STOECKER W.F; JABARDO J.M.Saiz(tradução)- **Refrigeração industrial**. 453 p. São Paulo: Edgard Blücher.1994.

- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), **Guidance Manual- Alternative Disinfectants and Oxidants**. Washington, D.C Report n 815 – R99- 014, 1999.
- VIDELA, Corrosão Microbiológica – Série Biotecnologia – Vol 4, **1981**.
- (DAVIES, MICHAEL; SCOTT, P.J.B. (). **Guide to the Use of Materials in Waters..** NACE International.2003
- POHANISH, RICHARD P. **Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens** (5th Edition).. William Andrew Publishing. (2008).