



Ana Cristina Vicente

Uso de Ácido Peracético como Biocida em Tratamento de Água de Torre de Resfriamento

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E DE
MATERIAIS**

Programa de Pós-graduação em Engenharia de
Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos

Rio de Janeiro
Dezembro de 2018



Ana Cristina Vicente

Uso de Ácido Peracético como Biocida em Tratamento de Água de Torre de Resfriamento

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos.

Orientador: Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Co-Orientador: Prof. Marco Antônio Lemos Miguel

Rio de Janeiro
Dezembro de 2018



Ana Cristina Vicente

Uso de Ácido Peracético como Biocida em Tratamento de Água de Torre de Resfriamento

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. Marco Antônio Lemos Miguel

Co-Orientador

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Profa. Dalva Cristina Baptista do Lago

Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

Dra. Andrea Azevedo Veiga

Petróleo S.A.

Dra. Priscilla Lopes Florido

Petróleo S.A.

Prof. Marcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 11 de dezembro de 2018

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização do autor, do orientador e da universidade.

Ana Cristina Vicente

Graduou-se em Engenharia Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro em 2013. Ingressou no mestrado na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em agosto de 2016, desenvolvendo dissertação na linha de pesquisa de Tecnologias Ambientais.

Ficha Catalográfica

Vicente, Ana Cristina

Uso de ácido peracético como biocida em tratamento de água de torre de resfriamento / Ana Cristina Vicente; orientador: Luiz Alberto Cesar Teixeira; co-orientador: Marco Antônio Lemos Miguel. – 2018.

76 f.: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2018.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Biocida. 3. Ácido peracético. 4. Torre de resfriamento. 5. Corrosão. I. Teixeira, Luiz Alberto Cesar. II. Miguel, Marco Antônio Lemos. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

À Deus, que é digno de toda honra, gloria e Louvor!

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Luiz Alberto Cesar Teixeira, pelo conhecimento, incentivo e motivação; e Marco Miguel por todo conhecimento transmitido, na área de microbiologia, por permitir o uso do laboratório e dos equipamentos utilizados na análise microbiológica, sua contribuição foi fundamental para realização do trabalho.

Ao CNPq e à PUC-RIO, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos colegas do laboratório de Tratamento de Água e Efluentes (PUC-Rio) e do laboratório de Microbiologia de Alimentos (UFRJ) pela compreensão, assistência e auxílio durante os experimentos.

Ao Professor Mauricio Torem e todos os colegas do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental da PUC-Rio, pelo apoio na realização dos experimentos.

À Peróxidos Brasil Ltda (Grupo Solvay), em especial ao engenheiro Wagner Zerbini, ao químico industrial José Bonfatti e a química Pércia Patriarca, pelo apoio com os materiais utilizados nos experimentos.

Ao engenheiro Edivaldo Silva, da Kurita do Brasil pelas importantes informações técnicas, e ao engenheiro Cléber Fontes Filho, da Sumatex, pelos materiais fornecidos.

Ao amigo Juliano Dillenburg que foi o grande incentivador para o ingresso no curso.

À Renata Mitsuya pela colaboração dada em todas as etapas do trabalho.

Ao meu marido por ter me ajudado a superar todos os obstáculos, transformando as dificuldades em facilidades.

Aos meus pais pelo incentivo a prosseguir com os estudos.

Aos demais familiares e amigos pelo carinho e palavras de incentivo.

A todos os professores pelo tempo e pelos ensinamentos dedicados ao meu crescimento acadêmico.

Por fim, ao meu querido irmão Bruno que é corresponsável por todas as minhas conquistas, pelo amor e generosidade desprendidos a mim e a todas as pessoas que estão em sua volta, meu amigo e companheiro de todos os momentos.

Resumo

Vicente, Ana Cristina; Teixeira, Luiz Alberto Cesar. **Uso de Ácido Peracético como Biocida em Tratamento de Água de Torre de Resfriamento**. Rio de Janeiro, 2018. 74p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O crescimento microbiológico em águas de sistemas de resfriamento pode resultar na formação de biofilme, o qual pode causar problemas de biocorrosão, perdas de carga em tubulações, redução de taxa de transferência de calor e obstrução de fluxo. Os principais e tradicionais biocidas utilizados no controle microbiológico de águas de resfriamento são os compostos à base de cloro. Entretanto, nos últimos anos o ácido peracético tornou-se uma alternativa aos compostos clorados, uma vez que este biocida deixa como resíduo apenas o acetato o qual é biodegradável e não forma subprodutos organoclorados. Este trabalho analisou a aplicação do ácido peracético comparando-o com o hipoclorito de sódio no controle microbiológico e na corrosividade de materiais, empregando uma árvore de teste em escala de laboratório. Foi investigada a taxa de corrosão dos materiais metálicos de aço carbono, cobre e aço inoxidável, além da efetividade na redução da contagem bacteriana. Os experimentos foram realizados em condições de fluxo turbulento, pH 8 e temperatura de 32 °C empregando uma água de estudo real, carregada de matéria orgânica (DQO = 350 mg/L). As concentrações usadas de ácido peracético foram 0,75; 1,0 e 3,0 mg/L e de hipoclorito de sódio foram 1,0 e 3,0 mg/L. O ácido peracético na concentração de 3,0 mg/L reduziu a carga bacteriana de $1,5 \times 10^5$ UFC/mL para $5,24 \times 10^3$ UFC/mL. Comparado ao hipoclorito de sódio, o ácido peracético foi menos corrosivo para o aço carbono em todas as concentrações. Na concentração de 1,0 mg/L a taxa de corrosão do cobre em ácido peracético foi menor do que na solução de hipoclorito de sódio. Já na concentração de 3,0 mg/L ocorreu o inverso. Não foi observada corrosão significativa no aço inoxidável para os biocidas estudados.

Palavras-chave

Biocida; ácido peracético; torre de resfriamento; corrosão.

Abstract

Vicente, Ana Cristina; Teixeira, Luiz Alberto Cesar (advisor). Use of Peracetic Acid as Biocide in Cooling Tower Water Treatment. Rio de Janeiro, 2018. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Microbiological growth in cooling systems water may result in biofilm formation, which can cause problems of bio-corrosion, pressure drop in the pipes, reduction of heat transfer rate and flow obstruction. The main and traditional biocides applied in microbiological control of cooling waters are the chlorine based compounds. However, in recent years, peracetic acid has become an alternative to chlorinated compounds, since this biocide leaves as residue only the acetate, which is biodegradable and does not form chlorinated organic byproducts. This work analyzed the application of peracetic acid comparing to sodium hypochlorite in the microbiological control and material corrosivity using a laboratory scale test tree. The corrosion rate of carbon steel, copper and stainless steel alloys in addition to the effectiveness in reducing the bacterial count. The experiments were carried out under conditions of turbulent flow, pH 8 and temperature of 32 °C using a real industrial test water loaded with organics (COD = 350 mg/L). Peracetic acid concentrations used were 0.75, 1.0 and 3.0 mg/L and sodium hypochlorite were 1.0 and 3.0 mg/L. Peracetic acid at the concentration of 3.0 mg/L decreased the bacterial load from 1.5×10^5 UFC/mL to 5.24×10^3 UFC/mL. Peracetic acid compared to sodium hypochlorite was less corrosive to carbon steel at all concentrations. At the concentration of 1.0 mg/L the corrosion rate of copper in peracetic acid was lower than in sodium hypochlorite solution. At the concentration of 3.0 mg/L, the reverse occurred. No significant corrosion was observed in stainless steel for the biocides studied.

Keywords

Biocide; peracetic acid; cooling tower; corrosion.

Sumário

1. Introdução	17
1.1. Importância do trabalho	17
1.2. Sistemas de resfriamento.....	18
1.3. Microbiologia nas águas dos sistemas de resfriamento	23
1.4. Controle microbiológico com biocidas oxidantes e o ácido peracético	25
1.5. Corrosão nos sistemas de resfriamento	26
1.6. Objetivos	28
2. Revisão da literatura	29
2.1. Biofilmes em torres de resfriamento.....	29
2.2 Principais biocidas utilizados no tratamento de água de sistemas de resfriamento	31
2.2.1. Biocidas oxidantes.....	33
2.2.2. Biocidas não oxidantes	35
2.3. Corrosão	36
3. Materiais utilizados e metodologia experimental	39
3.1. Materiais utilizados.....	39
3.1.1. Biocidas utilizados.....	39
3.1.2. Características físico-química da água de teste.....	41
3.1.3. Aparato experimental	43
3.2. Metodologia experimental	45
3.2.1. Testes preliminares	45
3.2.2. Testes dinâmicos de controle microbiológico	49

3.2.3. Análise bacteriológica	50
3.2.4. Ensaio de corrosão	52
4. Resultados e discussão	54
4.1. Avaliação dos biocidas no controle microbiológico	54
4.2. Taxa de corrosão	62
4.2.1. Determinação da taxa de corrosão	62
5. Conclusões	68
6. Referências bibliográficas	70

Lista de Figuras

Figura 1: Sistema de resfriamento aberto (fonte: Mancuso, 2001 apud Santos, 2011)	18
Figura 2: Sistema de resfriamento fechado (fonte: Mancuso, 2001 apud Santos, 2011)	19
Figura 3: Sistema de resfriamento semiaberto (fonte: Mancuso, 2001 apud Santos, 2011)	19
Figura 4: Trocador de calor casco e tubo (Thomas, 2014 apud De Paula, 2015)	20
Figura 5: Trocador de calor tubular (fonte: http://www.ufjf.br/washington_irrazabal/files/2014/05/Aula-23_Trocadores-de-Calor.pdf . Acesso em 28 /11 /2018)	20
Figura 6: Trocador de calor de placas (fonte: https://betaeq.com.br/index.php/2015/09/08/trocadores-de-calor-do-tipo-placas/ . Acesso em 03/12/2018.	20
Figura 7: Torre se resfriamento e seus principais componentes	21
Figura 8: Tipos de torres de resfriamento (Fonte: https://engineeringinsider.org/cooling-tower-types/3/ . Acesso em 28/11/2018.	22
Figura 9: Torres de tiragem mecânica (fonte: https://www.electrical4u.com/cooling-tower/ . Acesso em 28/11/2018)	22
Figura 10: Torres de resfriamento do tipo de tiragem induzida (https://cooling-towers.com.tw/solution/cooling-tower-knowledge/closed-circuit-cooling-tower-technology/cross-flow-vs-counter-flow-how-about-mix-flow . Acesso em 28/11/2018)	23
Figura 11: Feixe de tubos de um trocador de calor obstruído por incrustações (https://www.inspection-for-industry.com/images/in-service-vessel.JPG . Acesso em 03/12/2018)	25

Figura 12: Avaliação da formação de biofilme em função da temperatura e velocidade de fluxo (Bott e Pinheiro, 1977).....	30
Figura 13: Número total de bactérias heterotróficas no biofilme nas superfícies do cobre e do aço galvanizado (Doğruöz et al. 2009).....	31
Figura 14: Quantidade bactéria no modelo da torre de resfriamento (Kramer, 1997)	35
Figura 15: Relação entre o HClO e o ClO^- em diferentes valores de pH (fonte: http://www.hydroinstruments.com/files/Basic%20Chemistry%20of%20Chlorination.pdf . Acesso em 28 /11/2018)	41
Figura 16: Representação esquemática da árvore de teste	44
Figura 17: Árvore de teste	44
Figura 18: Análise da demanda de biocida	45
Figura 19: Curva de decomposição do ácido peracético e do cloro	47
Figura 20: Teste estático para verificar a concentração de cloro e ácido peracético a serem utilizadas nos experimentos	48
Figura 21: Controle microbiológico do ácido peracético em condições estáticas	48
Figura 22: Controle microbiológico do cloro em condições estáticas	49
Figura 23: Rotina dos ensaios experimentais.....	50
Figura 24: placas de Petri com crescimento bacteriano	51
Figura 25: Esquema de incubação e diluições	51
Figura 26: Cupons de prova: aço carbono (a), cobre (b) e aço inoxidável (c)	52
Figura 27: Efeito do tratamento com 0,75 mg/L de ácido peracético na microbiota da água da torre de resfriamento.....	55
Figura 28: Efeito do tratamento com 1,0 mg/L de ácido peracético na microbiota da água de uma torre de resfriamento.....	55

Figura 29: Efeito do tratamento com 3,0 mg/L de ácido peracético na microbiota da água de torre de resfriamento.....	56
Figura 30: Efeito do tratamento com 0,75, 1,0 e 3,0 mg/L de ácido peracético na microbiota da água da torre de resfriamento.	56
Figura 31: Efeito do tratamento com 1,0 mg/L de cloro na microbiota da água de uma torre de resfriamento.	58
Figura 32: Efeito do tratamento com 3,0 mg/L de cloro na microbiota da água de uma torre de resfriamento.	58
Figura 33: Efeito do tratamento com 1,0 e 3,0 mg/L de cloro na microbiota da água da torre de resfriamento.....	59
Figura 34: Efeito do tratamento com 1,0 mg/L de cloro e ácido peracético na microbiota da água de uma torre de resfriamento	59
Figura 35: Efeito do tratamento com 3,0 mg/L de cloro e ácido peracético na microbiota da água de uma torre de resfriamento	60
Figura 36: Relação entre a quantidade de biocidas e a contagem de bactérias na água da torre de resfriamento.....	60
Figura 37: Efeito do tratamento periódico (durante 31 dias) imediatamente após quatro horas de contato com ácido peracético (T4) e antes do início do ciclo de tratamento do dia seguinte (T0) na microbiota de água de torre de resfriamento.....	61
Figura 38: Efeito do tratamento periódico (durante 31 dias) imediatamente após quatro horas de contato com ácido peracético (T4) e antes do início do ciclo de tratamento do dia seguinte (T0) na microbiota de água de torre de resfriamento.....	61
Figura 39: Efeito da corrosão em cupons de prova expostos à 1,0 mg/L de biocidas.	63
Figura 40: Efeito da corrosão em cupons de prova expostos à 3,0 mg/L de biocidas.	63
Figura 41: Cupons de prova submetidos à decapagem após exposição do ensaio de corrosão com 1,0 mg/L de biocidas.	64

Figura 42: Cupons de prova submetidos à decapagem após exposição do ensaio de corrosão com 3,0 mg/L de biocidas.	64
Figura 43: Taxa de corrosão do aço carbono (mpy).....	65
Figura 44: Taxa de corrosão do cobre (mpy)	65
Figura 45: Taxa de corrosão do aço inoxidável (mpy).....	65

Lista de Tabelas

Tabela 1: Biocidas oxidantes (adaptado de Paulus, 2005)	32
Tabela 2: Biocidas não oxidantes (adaptado de Paulus, 2005)	32
Tabela 3: Taxa de corrosão e máxima profundidade do pit (adaptado de Rohtash et al. 2014)	38
Tabela 4: Dados técnicos do hipoclorito de sódio ESP-340.....	39
Tabela 5: Composição do Proxitane 1512	40
Tabela 6: Dados técnicos do Proxitane 1512	40
Tabela 7: Parâmetros da água de teste utilizada nos experimentos	42
Tabela 8: Condições de referências do índice de Langelier.....	43
Tabela 9: Consumo de biocida.....	46
Tabela 10: Concentração de biocidas utilizada nos experimentos.....	50
Tabela 11: Unidades da taxa de corrosão.....	53
Tabela 12: Comparação do efeito dos biocidas em diferentes concentrações na água utilizada nos experimentos, utilizando os valores médios obtidos durante o período de 31 dias em (UFC/mL) ¹	57
Tabela 13: Taxas de corrosão do aço carbono, cobre e aço inoxidável	66

1. Introdução

1.1. Importância do trabalho

O sistema de resfriamento é essencial para diversos processos industriais e outros empreendimentos que necessitam de troca térmica. Nestes sistemas o elemento principal é a água, um recurso natural, nem sempre abundante para ser descartado após sua utilização. Porém as condições físico-químicas encontradas nesses sistemas favorecem o crescimento microbiano na água, o que leva à formação de biofilme.

Os biofilmes podem ser formados por bactérias, algas e fungos. Algumas destas bactérias são patogênicas e podem causar problemas para saúde humana. Além disso, o biofilme formado pode provocar corrosão, que é uma situação indesejável em todos os segmentos, pois pode causar falhas catastróficas com danos à vida e prejuízos materiais devido à reposição de equipamentos. Sendo assim é necessário realizar um tratamento na água para controle microbiológico, possibilitando a reutilização da mesma dentro do sistema. Normalmente o tratamento se faz através da adição de biocidas que eliminam ou inibem o crescimento de microrganismos.

Devido à sua alta eficiência e baixo custo, os biocidas à base de cloro são os mais utilizados. Esses compostos possuem um amplo espectro de atividade e tempo curto de ação. No entanto, podem formar produtos de decomposição nocivos para os seres vivos. Diante dessas afirmativas, o estudo de compostos não clorados tais como o ácido peracético como biocida alternativo ao cloro no tratamento de águas de torres de resfriamento, tornou-se um tema de interesse científico e tecnológico atual.

O ácido peracético é um forte bactericida em baixas concentrações, além de gerar resíduo (ácido acético) biodegradável e de fácil aplicação, podendo tornar-se competitivo em termos de custo, quando utilizado em grande escala. Portanto, o estudo do efeito da concentração de aplicação do ácido peracético no controle microbiológico e das taxas de corrosão de ligas metálicas em contato com soluções deste ácido oxidante são

importantes para avançar no desenvolvimento do uso do ácido peracético como alternativa aos compostos à base de cloro.

1.2. Sistemas de resfriamento

Os sistemas de resfriamento podem ser classificados como aberto, semiaberto e fechado. No sistema aberto (figura 1) a água que entra no processo é descartada após realizar a troca térmica. Os problemas ambientais e a elevada demanda de água são fatores limitantes dessa abordagem, sendo aplicada geralmente em instalações próximas a grandes volumes de água (plataformas de petróleo, navios, submarinos).

No sistema fechado (figura 2) a água é recirculada sem perdas dentro do processo. Após a troca térmica a água é resfriada em trocadores de calor e retorna para o processo. O sistema fechado requer uma quantidade de água menor e pode ser operado pressurizado, isso permite trabalhar em temperaturas maiores ou menores do que as temperaturas alcançadas nos sistemas abertos.

No sistema semiaberto (figura 3) a água aquecida nos trocadores de calor entra na torre de resfriamento onde é resfriada por uma corrente de ar. Neste tipo de sistema é necessária reposição de água, pois ocorre perda por evaporação, arraste e purga. Geralmente esse método de resfriamento é aplicado em refinarias de petróleo, instalações siderúrgicas, indústrias químicas e petroquímicas e em circuitos de refrigeração de ar condicionados centrais.

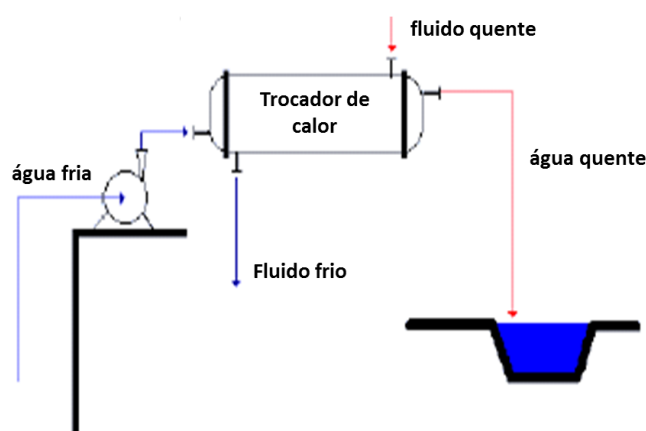


Figura 1: Sistema de resfriamento aberto (fonte: Mancuso, 2001 apud Santos, 2011)

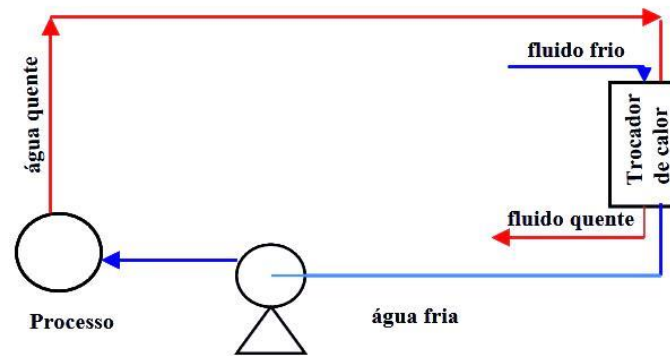


Figura 2: Sistema de resfriamento fechado (fonte: Mancuso, 2001 apud Santos, 2011)

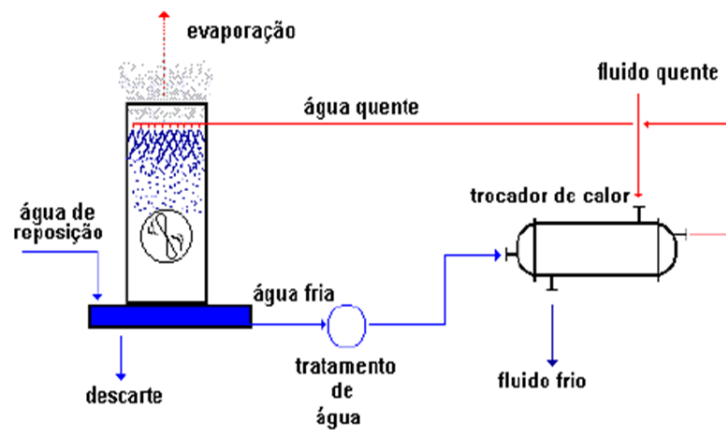


Figura 3: Sistema de resfriamento semiaberto (fonte: Mancuso, 2001 apud Santos, 2011)

Os sistemas de resfriamento são responsáveis pelo controle de temperatura de diversos processos industriais. Os principais componentes desses sistemas são as torres de resfriamento e os trocadores de calor. Os trocadores de calor possibilitam a troca térmica entre uma corrente fria e uma corrente quente sem contato direto entre elas. Os tipos de trocadores de calor mais comuns são: casco e tubo, tubulares e de placas (figuras 4-6).

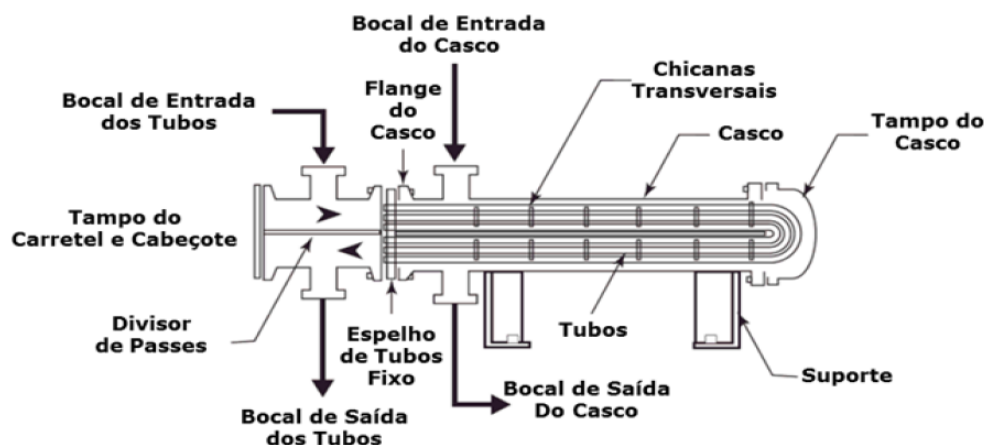


Figura 4: Trocador de calor casco e tubo (Thomas, 2014 apud De Paula, 2015)

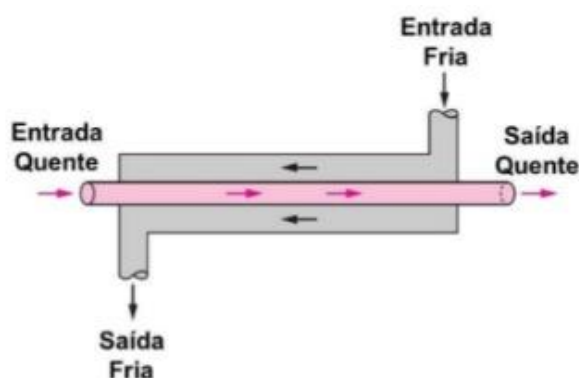


Figura 5: Trocador de calor tubular (fonte: http://www.ufjf.br/washington_irrazabal/files/2014/05/Aula-23_Trocadores-de-Calor.pdf. Acesso em 28/11/2018)

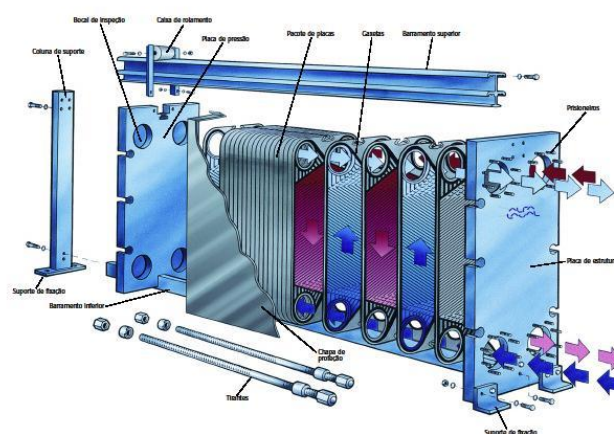


Figura 6: Trocador de calor de placas (fonte: <https://betaeq.com.br/index.php/2015/09/08/trocadores-de-calor-do-tipo-placas/>. Acesso em 03/12/2018)

As torres de resfriamentos são equipamentos utilizados para resfriar a água aquecida no processo, através da evaporação provocada pelo contato com ar mais frio, onde o calor latente é liberado pela água fazendo baixar sua temperatura. As torres são construídas com componentes que facilitam o contato entre os fluidos (figura 7).

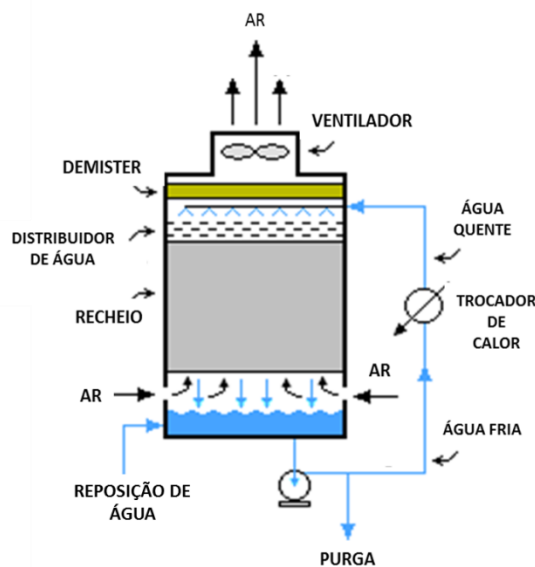
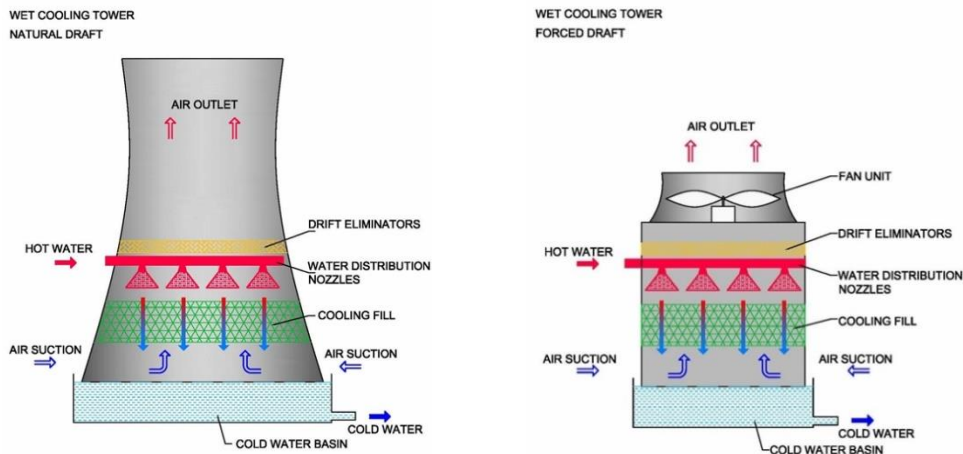


Figura 7: Torre de resfriamento e seus principais componentes (fonte: <https://www.electrical4u.com/cooling-tower>. Acesso em 03/12/2018)

As torres de resfriamento são classificadas de acordo com o seu funcionamento, podem ser do tipo tiragem natural (figura 8a), onde o ar entra na torre por convecção, ou do tipo tiragem mecânica (figura 8b), neste caso a entrada do ar na torre ocorre com o auxílio de um ventilador.

As torres do tipo tiragem natural são construídas com uma estrutura hiperbólica com abertura nas laterais para entrada do ar, como este tipo de torre não possui ventiladores, o local de instalação dever apresentar boa incidência de vento. Este modelo de torre opera com menor consumo de energia que as de tiragem induzida, contudo são projetadas com grandes dimensões, necessitando assim de amplos espaços para instalação.

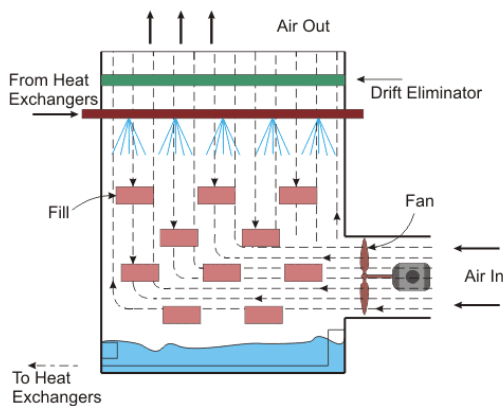


(a) Torres de tiragem natural

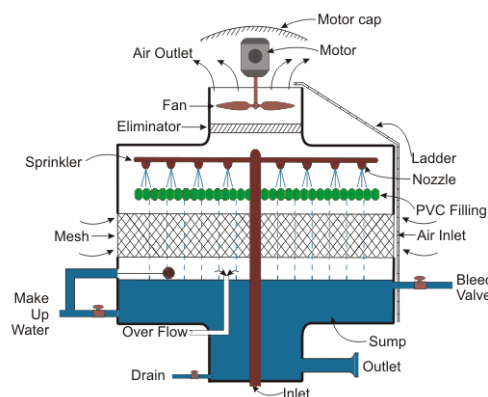
(b) Torres de tiragem mecânica

Figura 8: Tipos de torres de resfriamento (Fonte: <https://engineeringinsider.org/cooling-tower-types/3/>. Acesso em 28/11/2018)

As torres do tipo tiragem mecânica são denominadas de tiragem forçada (figura 9a) quando o ventilador está localizado na lateral da torre e tiragem induzida (figura 9b) quando o ventilador fica no topo da torre. As torres podem ser projetadas para operar com fluxo contracorrente (figura 10a) ou fluxo cruzado (figura 10b).



(a) Torres de tiragem forçada



(b) Torres de tiragem induzida

Figura 9: Torres de tiragem mecânica (fonte: <https://www.electrical4u.com/cooling-tower/>. Acesso em 28/11/2018)

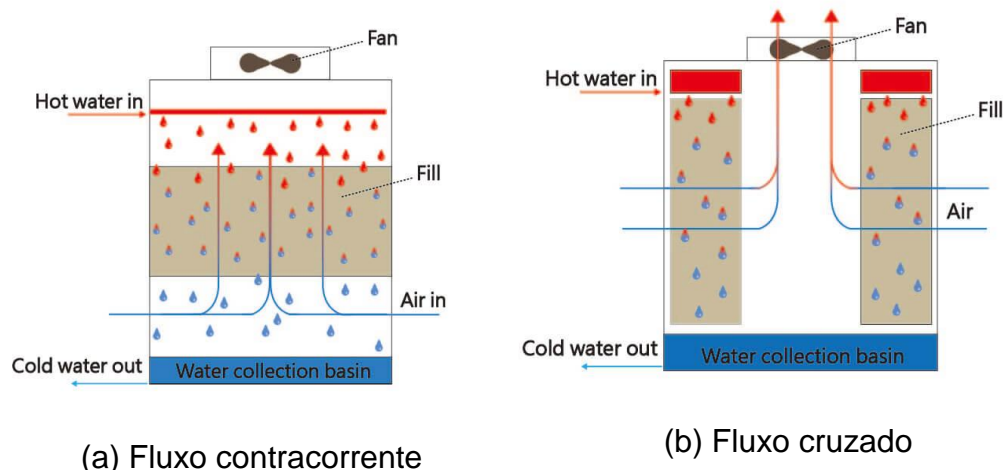


Figura 10: Torres de resfriamento do tipo de tiragem induzida (<https://cooling-towers.com.tw/solution/cooling-tower-knowledge/closed-circuit-cooling-tower-technology/cross-flow-vs-counter-flow-how-about-mix-flow>. Acesso em 28/11/2018)

A água utilizada no processo de resfriamento possui diversos constituintes como sólidos dissolvidos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SiO_2 , Fe^{2+} , etc.), sólidos suspensos (pó, poeira industrial e urbana) e gases dissolvidos (O_2 , CO_2 , SO_2 , etc.). O tratamento da água do sistema de resfriamento é essencial para evitar incrustações, corrosão, crescimento microbológico (bactérias, algas, fungos), arraste de materiais para trocadores de calor e enchimentos de torres, com isso aumenta-se a eficiência da troca térmica. No programa de manutenção das torres recomenda-se a limpeza periódica das superfícies (bacias, bicos injetores), filtração da água para retirada de partículas, tratamento com anticorrosivo, anti-incrustantes e biocidas para controlar as atividades microbológicas.

1.3. Microbiologia nas águas dos sistemas de resfriamento

Nos sistemas de resfriamento, devido à disponibilidade de nutrientes e temperatura apropriada, diversos microrganismos se desenvolvem. O crescimento descontrolado desses microrganismos ocasiona a formação de depósitos orgânicos, denominados biofilmes, que são isolantes térmicos (figura 11), e podem obstruir a passagem da água e criar condições para processos corrosivos. Os principais microrganismos encontrados nestes sistemas são as algas, bactérias e fungos.

A maioria das bactérias em sistema de resfriamento são do gênero *Pseudomonas* e *Aerobacter*, classificadas como sésseis e planctônicas. As bactérias sésseis, normalmente estão fixadas em uma superfície, enquanto as planctônicas se movimentam no meio (Dantas, 1988). O pH favorável para o crescimento bacteriológico varia entre 6,5 a 7,5. Contudo alguns tipos de bactérias se desenvolvem em pH mais ácidos ou mais alcalinos. A faixa de temperatura para o desenvolvimento dessas bactérias é de 10 até 70°C. Alguns tipos de bactérias são responsáveis por grandes prejuízos aos sistemas de resfriamento, como as sulfato-redutoras, cujo principal representante é a *Desulfovibrio Desulfuricans*. Essa bactéria obtém energia reduzindo o sulfato presente na água em sulfeto. Esses microrganismos produzem o ácido sulfídrico a partir do hidrogênio das áreas catódicas ocasionando a corrosão do ferro. As ferro-bactérias (*Crenothrix* e *Leptothrix*), oxidam o ferro e o depositam como óxido hidratado, favorecendo o processo corrosivo do metal (Hedrich et al. 2011).

As algas são consideradas plantas simples, fotossintetizantes. Os tipos mais encontrados em sistemas de resfriamento são as verdes, as azuis esverdeadas e as diatomáceas. Sobrevivem bem em temperaturas situadas entre 10 até 40° C e pH entre 5 e 9.

Os fungos são microrganismos eucariontes. Eles se reproduzem normalmente por esporos, resistentes a grandes variações de temperatura e pH. Como necessitam de matéria orgânica morta, por não efetuarem fotossíntese, os fungos dependem da existência de madeira ou outra fonte de alimento (Dantas, 1988).

O Processo de corrosão é acelerado quando o biofilme se adere na superfície do metal. A biocorrosão ocorre por diversos fatores, um deles envolve as bactérias anaeróbicas redutoras de sulfato.



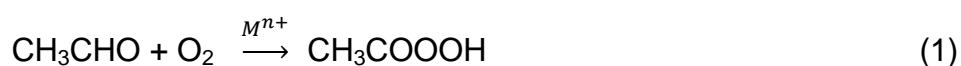
Figura 11: Feixe de tubos de um trocador de calor obstruído por incrustações (<https://www.inspection-for-industry.com/images/in-service-vessel.JPG>. Acesso em 03/12/2018)

1.4. Controle microbiológico com biocidas oxidantes e o ácido peracético

O ácido peracético (CH_3COOOH) é um ácido fraco com pK_a igual a 8,2, ele apresenta um odor semelhante ao do vinagre e cor levemente amarelada. Esse composto é extremamente efetivo no controle microbiológico devido ao seu alto poder de oxidação. Portanto, é amplamente utilizado como desinfetante.

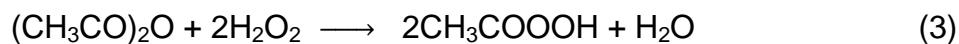
Devido à busca por produtos que sejam menos agressivos ao ser humano e ao meio ambiente o ácido peracético, que é biodegradável, surge como alternativa aos biocidas tradicionais como o hipoclorito de sódio e gás cloro que podem formar subprodutos com características cancerígenas.

O ácido peracético pode ser formado pela oxidação do acetaldeído utilizando um íon metálico (M^{n+}) como catalizador (Tengyun et al. 2007):



A oxidação do acetaldeído pode ocorrer na fase líquida em baixas temperaturas ou na fase gasosa em elevadas temperaturas. Uma outra alternativa para gerar o ácido acético é a reação entre o peróxido de hidrogênio com o ácido acético (equação 2) ou com o anidrido acético (equação 3) (Zhao et al. 2007).





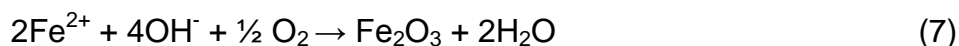
1.5. Corrosão nos sistemas de resfriamento

A corrosão pode ser definida como a degradação de um material (Gentil, 1982), no metal esse fenômeno ocorre espontaneamente na presença de oxigênio. Diversos componentes dos sistemas de resfriamento são construídos utilizando ligas metálicas. Geralmente as ligas de aço carbono, cobre e o aço inoxidável são aplicadas na construção desses componentes.

Nos sistemas de resfriamento a corrosão deve ser controlada pois ela pode causar danos precoces em equipamentos, paradas não programadas, além de acidentes colocando a vida humana e o meio ambiente em risco (Gentil, 1982).

O processo de corrosão pode ocorrer por mecanismos puramente químicos ou eletroquímicos. Na corrosão química não ocorre transferência de elétrons e pode ocorrer na ausência de água, nesse tipo de corrosão o composto ataca diretamente a superfície do material. Já a corrosão eletroquímica somente ocorre na presença de soluções contendo eletrólitos, formando uma pilha de corrosão. Nos sistemas de resfriamento o mecanismo de corrosão é o eletroquímico (Dantas, 1988).

Na corrosão do aço carbono os átomos de ferro do metal sofrem oxidação no ânodo (equação 4). Já o oxigênio dissolvido na água sofre redução (equação 5) formando íons hidroxila (OH^-) na superfície do metal. Os íons OH^- deslocam-se através do líquido para a região anódica, onde reagem com os íons Fe^{2+} formando hidróxido ferroso, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (equação 6). Na presença de oxigênio, o íon Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} através dos íons hidroxilas (equação 7), formando o óxido de Fe^{3+} hidratado que é o produto final de corrosão.



Na oxidação do cobre os íons Cu^{2+} é produzido no ânodo (equação 8) e os íons de OH^- são produzidos no catodo (equação 9). O hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) é reduzido na superfície de cobre, isso forma o óxido de cobre que é o produto final de corrosão (equação 9). Este óxido forma um filme aderente na superfície do cobre que inibe a corrosão do metal em meio neutro.



O aço inoxidável é bastante resistente a corrosão, isto se deve ao filme de óxido de cromo (Cr_2O_3) depositado no tratamento do metal. Este filme é estável na presença de oxigênio dissolvido na água. No entanto a corrosão localizada pode ocorrer quando existe a formação de depósitos, neste caso o oxigênio dissolvido não consegue penetrar na superfície do metal, a corrosão localizada também pode ocorrer na presença de oxidantes fortes em altas concentrações (Jessen, 2011).

Para manter o controle da corrosão em equipamentos industriais é importante identificar e quantificar esse fenômeno. Diversos métodos são empregados para identificar a corrosão. Esses métodos podem ser aplicados para estudos em laboratório, campo ou em serviço. Nos ensaios realizados no laboratório é possível controlar as variáveis e assim acelerar o processo para previsão dos resultados em menor tempo. Já nos ensaios realizados em campo os materiais ficam em contato com o fluido real, isso torna esse método mais preciso do que o de laboratório, porém o tempo do teste é longo. Os resultados mais precisos são os obtidos nos testes em serviço, esses experimentos são conduzidos nas condições reais de operação. Nesse tipo de teste os cupons de prova são inseridos diretamente nas linhas de processo. Entretanto, nessa abordagem os cupons de prova só podem ser retirados nas paradas de processo. Além disso, questões técnicas podem inviabilizar a aplicação desses testes.

Os principais métodos qualitativos para avaliar a corrosão são inspeção visual, observações macroscópicas e microscópicas. A taxa de corrosão é a principal variável medida nos métodos qualitativos. Essa

variável pode ser definida como a perda de massa do material em função do tempo. Os métodos mais utilizados para definir a taxa de corrosão de metais são: Método de Variação no Peso; Determinação da Quantidade de Oxigênio Consumido; Determinação de Hidrogênio Liberado; Medidas de Variações na Resistência Elétrica; Medidas de Variações na Refletividade; Análise da Solução; Ensaio Eletroquímico.

Devido à sua simplicidade, o método da perda de peso é muito aplicado para a determinação da taxa de corrosão de ligas metálicas. Nesse método a quantidade de metal consumido pela corrosão é determinada pela variação de massa do corpo de prova depois de remover os produtos de corrosão e o estado inicial. Métodos mecânicos, químicos ou eletroquímicos podem ser empregados na remoção dos produtos de corrosão. Entretanto, essa abordagem não pode ser usada se a corrosão é localizada.

1.6. Objetivos

Analisar a aplicabilidade do ácido peracético no tratamento de águas de torre de resfriamento em condições dinâmicas como alternativa aos biocidas clorados.

Objetivos específicos

- Determinar a eficiência dos biocidas ácido peracético e cloro no controle bacteriano de água de torre de resfriamento.
- Determinar a taxa de corrosão em cupons de aço carbono, aço inoxidável e cobre em diferentes concentrações de ácido peracético e hipoclorito de sódio em contato com esses materiais.

2. Revisão da literatura

A revisão da literatura abordará a formação de biofilmes em torres de resfriamento, aplicação de biocidas no controle microbiológico em águas de sistemas de resfriamento e a corrosão das ligas metálicas de aço carbono, cobre e aço inoxidável.

2.1. Biofilmes em torres de resfriamento

A formação de biofilmes é uma das principais causas de problemas em sistemas de resfriamento. Exemplos desses problemas são: perda de energia por causa da resistência ao atrito do fluido; aumento do custo por causa da substituição prematura de equipamentos com excesso de depósitos de corrosão; problemas com controle de qualidade e de segurança (Characklis, 1991).

O crescimento bacteriano em águas de sistemas de resfriamento está diretamente relacionado com a disponibilidade de nutrientes (Miller e Bott, 1982), temperatura da água (Bott e Pinheiro, 1977), velocidade do fluxo de água no sistema (Trueba, et al. 2015; Bott e Pinheiro, 1977), condições de pH (Samini, 2013), superfície em contato com água (Dogruoz, et al. 2009), entre outros.

Bott e Miller (1983) investigaram a formação de biofilmes na superfície de tubos de alumínio de um sistema fluxo contendo o microorganismo *Pseudomonas fluorescens*. O experimento foi realizado em temperatura ambiente (25 °C) com pH neutro. Nesse trabalho verificou-se que a espessura do biofilme dobrou de tamanho com a adição de 7 mg/L de nutriente (glicose) e atingiu o valor máximo na velocidade do fluxo de líquido de aproximadamente 1,0 m/s. Além dos nutrientes, a concentração de oxigênio desempenha um papel importante na formação de colônias de bactérias aeróbicas (Alvarez-Ortega e Harwood, 2007). Pattel e Boot (1991) estudaram a relação entre a disponibilidade de oxigênio e a espessura do biofilme para as velocidades de 0,7; 1,0 e 2,0 m/s na temperatura de 25 °C. Nos primeiros três dias a quantidade de oxigênio diminuiu aproximadamente 40%. Além disso, foi

verificado que o aumento da velocidade resulta em uma quantidade maior de oxigênio nas camadas inferiores de biofilmes.

A temperatura e a velocidade do fluxo de água em sistemas de resfriamento são parâmetros cruciais na modelagem da formação de biofilmes. Bott e Pinheiro (1977) mediram a espessura do filme de lodo nas placas de um sistema que simula um trocador de calor em contracorrente em diferentes temperaturas e números de Reynolds (N_{re}) (figura 12). Para N_{re} fixo em 6300 a espessura do filme estabilizou em 150 μm (depois de oito dias) e 250 μm (depois de sete dias) para as temperaturas de 30 e 35 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Quando a temperatura foi fixada em 35 $^{\circ}\text{C}$ a estabilização ocorreu em 100 μm (depois de oito dias) e 250 μm (depois de sete dias) para $N_{re} = 15300$ e $N_{re} = 6300$, respectivamente. O aumento da espessura de biofilme com o decréscimo da velocidade do fluxo em trocadores de calor também foi constatado no trabalho de Trueba et al. 2015. Recentemente, Araújo et al. 2016 mostraram que a coesão e a resistência à biocidas de biofilmes está relacionada com a velocidade na qual ocorre sua formação.

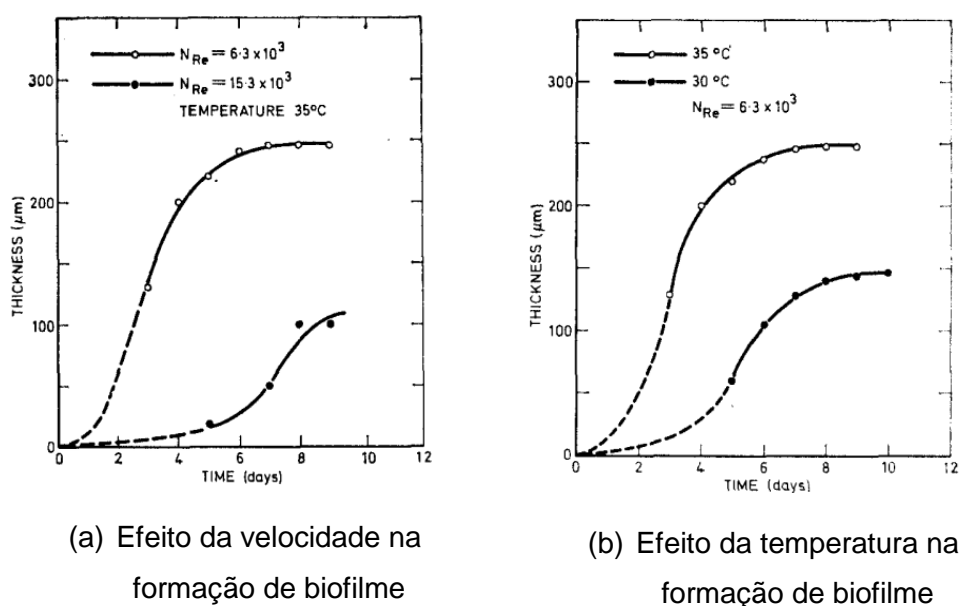


Figura 12: Avaliação da formação de biofilme em função da temperatura e velocidade de fluxo (Bott e Pinheiro, 1977)

A formação de biofilmes é um fenômeno que depende da superfície de contato. Lutterbach e de França (1996) monitoraram a formação de

biofilmes em cupons de aço inoxidável inseridos no sistema de resfriamento de uma planta petroquímica localizada no Rio de Janeiro, Brasil. A formação de biofilmes em cupons de cobre e aço galvanizado foi estudada por Doğruöz et al. 2009, os cupons foram inseridos no sistema de resfriamento de um hotel. Nesse trabalho foi observado uma quantidade maior de bactérias mesófilas heterotróficas na superfície do aço galvanizado do que na superfície do cobre (figura 14).

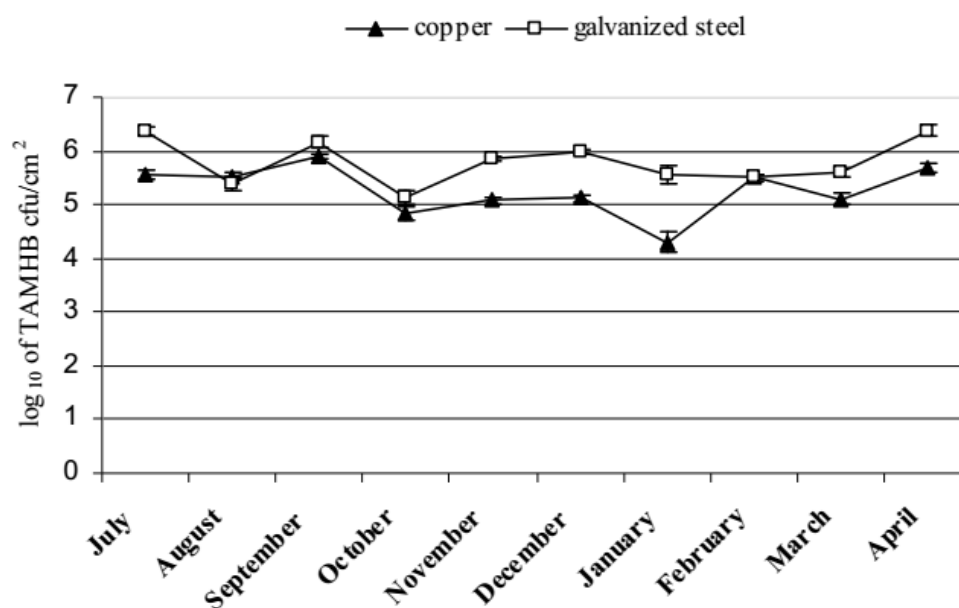


Figura 13: Número total de bactérias heterotróficas no biofilme nas superfícies do cobre e do aço galvanizado (Doğruöz et al. 2009)

2.2 Principais biocidas utilizados no tratamento de água de sistemas de resfriamento

A utilização de biocidas é um dos principais métodos empregados no controle microbiológico em torres de água de resfriamento. Os biocidas podem ser classificados em oxidantes e não-oxidantes de acordo com a sua atividade química (Paulus, 2005). Os biocidas oxidantes matam os microrganismos através de um processo eletroquímico que interfere no metabolismo das células e destrói as paredes celulares (Paulus, 2005).

A forma de atuação dos biocidas não-oxidantes é um fenômeno complexo, estudada em detalhe em Paulus (1993), esses biocidas reduzem a permeabilidade da parede celular alterando as atividades celulares dos microrganismos. As tabelas 1 e 2 mostram os principais

biocidas oxidantes e não oxidantes, respectivamente, utilizados em torres de água de resfriamento para o controle do crescimento microbiológico.

Tabela 1: Biocidas oxidantes (adaptado de Paulus, 2005)

Biocida	Forma	Incompatibilidades	Vantagens	Desvantagens
Cloro	Gás	Menos efetivo em pH elevado	Econômico, Eficiência	Gás tóxico; Baixa atividade.
Hipoclorito de sódio	Líquido	Menos efetivo em pH elevado	Econômico, Eficiência	Baixa atividade; Estabilidade limitada
Hipoclorito de cálcio	Sólido	Menos efetivo em pH elevado	Econômico, Eficiência	Adiciona cálcio ao sistema.
Hipoclorito de sódio + Brometo de sódio	Líquido	Ataca o bromo fosfonatos	Eficiência	Requer alimentação de dois produtos químicos
Cloreto de Bromo	Líquido	Ataca fosfonatos,	Forma mais econômica de bromo	Custo elevado, segurança e manuseio da carga
1-bromo-3-cloro-5,5-dimetil-hidantoína (BCDMH)/1,3-Dibromo-5, 5-Dimetil Hidantoína)	Sólido	Menos eficiente em pH> 9	Muito seguro, Fácil manuseio	Custo elevado
Bromo Estabilizado	Líquido	Ataca alguns aditivos	Boa estabilidade	Custo elevado
Dióxido de cloro	Gás	Aditivos de água de refrigeração	Eficiente em alta carga orgânica	Precisa ser gerado no local, alta volatilidade
Ácido peracético	Líquido	Ataca a maioria dos inibidores.	Biodegradável, degrada em água e oxigênio	Corrosivo
Peróxido de hidrogênio	Líquido	Ataca a maioria dos inibidores	Degrada em água e oxigênio	Atuação lenta
Ozônio	Gás	Pode atacar quase todos os aditivos	Eficiente contra fungos	Muito reativo e volátil, baixa solubilidade

Tabela 2: Biocidas não oxidantes (adaptado de Paulus, 2005)

Biocida	Organismos alvos	Incompatibilidades	Vantagens	Desvantagens
Quaternário de amônio	Bactéria, alga, molusco	Elevada quantidade de sólidos suspensos	Amplo espectro	Não é eficiente contra fungos
2,2-Dibromo-3-Nitrilopropionamida (DBNPA)	Bactérias	Instáveis em pH> 7,5	Alta eficiência	Não é persistente em pH elevado
Isotiazolona	Bactérias, algas e fungos	Instável em pH>9,3	Persistente em um amplo espectro	Sensibilização da pele
Glutaraldeído	Bactérias, Alga e Fungos	Amônia, aminas, alta temperatura e elevado pH	Alta eficiência	Toxicidade por inalação, odor
Ditiocarbamatos	Bactérias Fungos	Biocidas catiônicos, ferro dissolvido	Baixo custo	Biocidas catiônicas, Presença de ferro
2- (deciltio) etanamina. (DTEA)	Bactérias, Fungos e Algas	Alta turbidez	Muito persistente	Não é eficaz em pH> 8,5
tetrakis(hydroxy methyl)phospho	Bactérias Algas	Aniônicos, cloro e bromo	Atuação rápida, perfil de	Reage com aniônica

nium sulfate (THPS)			toxicidade muito bom	
Bronopol (BNPD)	Bactérias	pH elevado, Amônia e Aminas	Efetivo contra SRB	Libera formaldeído

2.2.1. Biocidas oxidantes

O cloro (Cl_2) é uma das substâncias mais utilizadas como biocida em torres de água de resfriamento (Carpenter et al. 1972; Fliermans et al. 1982; Kurtz, et al. 1982). Uma das principais vantagens desse composto é o baixo custo e sua eficiência no controle microbiológico. Entretanto, o cloro é um gás tóxico extremamente corrosivo e com baixa estabilidade (Paulus, 2005). O hipoclorito de sódio (NaClO) e hipoclorito de cálcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) são exemplos de outros biocidas de baixo custo aplicados em sistemas de resfriamento de água (Rubio et al. 2014; Xie et al. 2017).

O dióxido de cloro (ClO_2) também é usada no controle microbiológico, esse biocida é efetivo em um faixa ampla de pH e possui a capacidade de matar as bactérias rapidamente (Simpson et al. 2000). Petrucci e Rosellini (2005) compararam a eficiência do cloro e do dióxido de cloro no controle das atividades microbiológicas em uma planta petroquímica e em um sistema de resfriamento de uma estação de geração de energia. Para dosagens de tratamento menores do que 0,6 mg/L o dióxido de cloro (ClO_2) foi mais eficiente do que o cloro (Cl_2) e para concentrações maiores os dois apresentaram a mesma eficiência. Ventkatnarayana et al. 2017, mostraram que o dióxido de cloro também é adequado no controle das lavras das espécies *Amphibalanus reticulatus*. Porém, a aplicação desse gás possui restrições quanto a segurança e custo, além disso, o ClO_2 é um gás volátil e tóxico (Condie, 1986).

Compostos à base de bromo também são empregados como biocida em sistemas de água de resfriamento (Kurtz e Davis, 1988). Esses biocidas são mais eficientes do que os biocidas à base de cloro em elevados valores de pH ($\text{pH} > 7,5$). Por exemplo, em temperatura de 25 °C o HBrO tem pK_a igual a 8,69 já o HClO possui pK_a de 7,78, consequentemente em condições de pH normais encontrados em operações a porcentagem de biocida ativo será maior quando o HBrO é

utilizado (Elsmore, 1994). Entretanto, esses compostos são mais caros do que os biocidas à base de cloro.

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um biocida que pode ser usado tanto na fase líquida como na fase gasosa (Finnegan et al. 2010). Esse biocida decompõe-se em água e oxigênio, isso o torna extremamente atrativo do ponto de vista ambiental. Coughlin e Steimel (1997) avaliaram a utilização do peróxido de hidrogênio em uma planta piloto de torre de resfriamento. Nesse trabalho verificou-se que a adição contínua de 2,0 a 3,0 mg/L de H_2O_2 não foi suficiente para o controle microbiológico, entretanto, suprimiu o crescimento de organismos sésseis. Veiga (2010) estudou a eficiência do cloro e do peróxido de hidrogênio no controle de microrganismos em um sistema de resfriamento. Os dois biocidas apresentaram taxas de corrosão semelhantes. Entretanto, o cloro mostrou melhor desempenho no controle das bactérias planctônicas.

O controle microbiológico em sistemas de resfriamento de água também pode ser realizado utilizando o gás ozônio (O_3) (Viera et al. 1993; Viera, et al. 1999). Diversos trabalhos investigaram a eficiência do ozônio como biocida (Foarde et al. 1997; Thanomsub et al. 2002), esse composto mostrou ser extremamente eficiente no controle bacteriológico. Entretanto, o gás ozônio possui baixa solubilidade em água e pode aumentar a corrosão. Além disso, apresenta problemas de segurança, operacionais e elevado custo. Por isso, geralmente não são aplicados em condições normais de operação em sistemas de resfriamento de água.

O ácido peracético apresenta eficiência no controle de bactérias, vírus, fungos e esporos. É utilizado como biocida na esterilização de instrumentos cirúrgicos (Becker et. al., 2017), limpeza de frutas e verduras (Zoellner et al. 2018), sistemas de injeção de água em campos de petróleo (Johnson e Crane, 2017), entre outros (Kitis, 2004). Kramer (1997) investigou o uso do ácido peracético em um sistema de resfriamento de água. No trabalho de Kramer o controle dos seguintes microrganismos foi analisado: bactérias (*Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus cereus*, *Legionella pneumophila* e *Desulfovibrio desulfuricans*), fungos (*Aspergillus niger* e *Candida albicans*) e algas (*Phormidium*

inundatum e *Chlorella vulgaris*). Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente com pH 8,0. A eficiência do ácido peracético (concentração de 9 mg/L) foi comparada com a eficiência dos biocidas glutaraldeído (concentração de 40 mg/L) e isotiazolona (concentração de 2 mg/L) para injeção de concentrações isoladas. A figura 14 mostra o resultado dessa comparação, onde foi observado que o ácido peracético foi o único biocida que manteve 100% de sua eficácia depois do primeiro ciclo de injeção.

Um trabalho recente, Miysuya (2018), investigou a eficácia do ácido peracético em baixas concentrações (1 e 2 mg/L) no controle biológico em condições estáticas. Foi observado uma boa eficiência logo nos primeiros cinco minutos para pH 8,0 e 8,8. Entretanto os melhores resultados foram para o pH de 8,0.

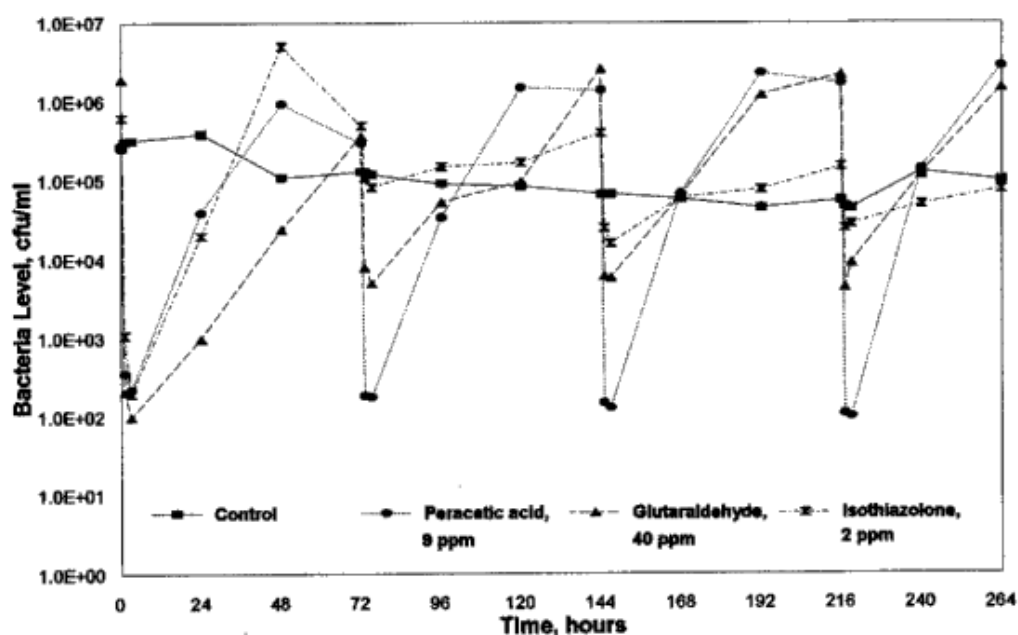


Figura 14: Quantidade bactéria no modelo da torre de resfriamento (Kramer, 1997)

2.2.2. Biocidas não oxidantes

Os biocidas não oxidantes são eficazes no controle de algas, bactérias e fungos uma vez que eles são mais persistentes e a atuação da maioria deles não depende das condições de pH (Kim et al. 2002). Romero et al. 2015 analisaram vinte cinco biocidas não oxidantes no

controle microbiológico de uma planta de injeção de água em reservatórios de petróleo. Os melhores resultados foram obtidos com os biocidas glutaraldeído (150, 200 e 240 mg/L) e tetra-hidroxi-metil-fosfônio (THPS) + sal quaternário de amônio (300 mg/L). Biocidas não oxidantes também têm sido aplicados na indústria do papel. Huber et al. 2010 mostraram que os biocidas glutaraldeído, DBNPA, isotiazolina com compostos organo-enxofre não afetaram o preenchimento do papel durante sua formação.

Os biocidas não oxidantes também são aplicados no controle microbiológico em torres de resfriamento (Jia et al. 2017). Sun et al. 2014 obteve sucesso no controle microbiológico em águas de torre de resfriamento combinando biocidas oxidantes (hidantoína) e não oxidantes (isotiazolina). A quantidade de bactérias heterotróficas foi mantida abaixo de 10^5 CFU/mL quando se utilizou concentrações de biocida variando de 100 a 200 mg/L.

2.3. Corrosão

O controle microbiológico realizado com biocidas em sistemas de resfriamento de água pode resultar na corrosão dos componentes metálicos associados ao sistema. Além dos biocidas, a formação de biofilme na superfície dos equipamentos é outra fonte de corrosão presente nos sistemas de resfriamento.

Os biocidas com compostos de cloro são oxidantes fortes das ligas metálicas presentes nos sistemas de resfriamento de água. Leiva-García et al. 2011 utilizaram métodos eletroquímicos (curvas potenciodinâmicas de polarização) para estudar a taxa de corrosão do cobre, chumbo e zinco quando em contato com soluções de hipoclorito de cálcio (concentração variando de 2 a 10 ppm) na temperatura de 25 °C. Verificou-se que a liga de cobre apresenta as menores taxas de corrosão (0,0061 mm/ano), o chumbo taxas de corrosão intermediárias (0,248 mm/ano) e o zinco as maiores (0,378 mm/ano) (tabela 3). Su et al. 2014 utilizaram curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica para investigar o efeito do NaClO na taxa de corrosão do aço carbono em quatro tipos de soluções (tabela 4). A partir desse trabalho verificou-se que na água com

microrganismos a taxa de corrosão do aço carbono foi menor na presença do biocida (figura 16). Isso mostra que a taxa de corrosão do metal está diretamente relacionada com as atividades microbiológica. Singh e Singh, 2002 estudaram a corrosividade do dióxido de cloro nas ligas de aço inoxidável (316L, 317L, 2205, 254SMO), onde observou-se que a corrosividade da solução aumenta com a diminuição do pH e com a quantidade de ClO_2 e Cl^- .

Poucos trabalhos na literatura reportaram o fenômeno de corrosão em ligas metálicas em contato com o ácido peracético. Qu et al. 2008 analisaram a corrosividade desse biocida em diferentes temperaturas e concentração para o aço laminado a frio. Observou-se que o íon Fe^{3+} foi o principal produto da corrosão encontrado na solução. A taxa de corrosão na temperatura de 20 °C ($240,46 \times 10^{-12} \text{m/s}$) foi menor do que na temperatura de 30 °C ($198,62 \times 10^{-12} \text{m/s}$) e maior do que na temperatura de 10 °C ($114,46 \times 10^{-12} \text{m/s}$). Posteriormente, Qu et al. 2009 mostraram que o tungstato de sódio (Na_2WO_4) é um inibidor de corrosão eficiente para o sistema (ácido peracético - aço laminado a frio) estudado por Qu et al. 2008. A concentração de cloreto de sódio é um parâmetro importante na corrosão do aço laminado a frio em contato com o ácido peracético. No trabalho de Li et al. 2012 constatou-se que a taxa de corrosão do aço laminado a frio em solução de ácido peracético cresce com o aumento da concentração de cloreto até um valor limite (0,005 M) e posteriormente decresce com o aumento da concentração de cloreto.

Rohtash et al. 2014 determinaram a taxa de corrosão de diversos tipos de aço inoxidável (654SMO, 265SMO, 2205, 317L e 316L) em diferentes soluções de ácido peracético com e sem inibidores de corrosão. Os resultados do trabalho de Rohtash mostram que a corrosividade do ácido peracético diminui quando o quelante é adicionado no sistema e aumenta com a concentração de Cl^- (tabela 3). Também foi verificado que o EDTA é um inibidor de corrosão melhor do que o MgSO_4 .

Tabela 3: Taxa de corrosão e máxima profundidade do pit (adaptado de Rohtash et al. 2014)

		Sem quelante			Com quelante			
Solution Metal	→				EDTA (0,2%)	MgSO ₄ (0,25%)	EDTA (0,2%)I	MgSO ₄ (0,25%)
↓		Taxa de corrosão (mpy)						
316L		0.11	0.23	0.28	0.056	0.056	0.082	0.09
317L		0.09	0.12	0.14	0.021	0.026	0.025	0.07
2205		0.06	0.12	0.15	0.022	0.029	0.016	0.019
254SMO		0.04	0.061	0.062	NT	NT	NT	NT
654SMO		0.035	0.043	0.045	NT	NT	NT	NT
Profundidade máxima do pit (µm)								
316L		87	153	193	90	105	120	133
317L		73	142	165	60	48	88	103
2205		55	139	173	42	34	72	95
254SMO		38	37	64	NT	NT	NT	NT
654SMO		31	40	53	NT	NT	NT	NT

3. Materiais utilizados e metodologia experimental

Este capítulo irá descrever os equipamentos/instrumentos, insumos e a metodologia utilizados na realização dos experimentos para verificar a eficiência do ácido peracético como biocida no tratamento de águas de torre de resfriamento em condições de fluxo. Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Tratamento de Águas e Efluentes Industriais do Departamento de Engenharia Química e de Materiais (DEQM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Já análise bacteriológica foi conduzida no Laboratório de Microbiologia de Alimentos do Instituto de Microbiologia Paulo de Góes da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

3.1. Materiais utilizados

3.1.1. Biocidas utilizados

Os biocidas utilizados nos experimentos foram o cloro na forma de hipoclorito de sódio e o ácido peracético (APA). O hipoclorito de sódio (12% em peso) ESP-340 (tabela 4) foi fornecido pela Sumatex Produtos Químicos (Rio de Janeiro, Brasil). O produto a base de ácido peracético – Proxitane 1512 (Tabelas 5 e 6) foi fornecido pela Peróxido do Brasil Ltda (Curitiba, Brasil). O pH (8,0) da solução foi controlado utilizando solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1M. Ambos os biocidas foram utilizados na forma de solução diluída à concentração de 1,0 g/L.

Tabela 4: Dados técnicos do hipoclorito de sódio ESP-340

Hipoclorito de Sódio ESP – 340	
Hipoclorito de Sódio (NaClO) (%m/m)	12,0 Mín
Teor de Cloro Ativo (%m/m)	11,4 Mín
Densidade a 20 °C (g/ml)	1,2
pH	12
Aspecto	Sol. Límpida
Cor	Amarelada
Prazo de Validade	Produto sujeito a degradação

Fonte: Fornecido pela empresa Sumatex Produtos Químicos

Tabela 5: Composição do Proxitane 1512

Proxitane 1512	
Ácido Peracético (%)	14
Peróxidos de Hidrogênio (%)	23
Ácido Acético (%)	16
Veículo Estabilizante (%)	100

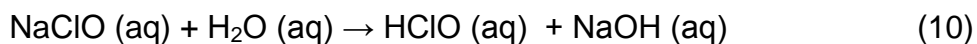
Fonte: <https://www.peroxidos.com.br/pt/binaries/ProductLine-AP-PROXITANE-Proxitane-1512-PT-202842.pdf>

Tabela 6: Dados técnicos do Proxitane 1512

Proxitane 1512	
Oxigênio dissolvido (%)	14,0
Densidade a 20 °C (g/ml)	1,12
Ponto de congelamento (°C)	-30,0
Aspecto	Límpido, isento de partículas em suspensão
Prazo de Validade	9 meses a partir da data de fabricação

Fonte: <https://www.peroxidos.com.br/pt/binaries/ProductLine-AP-PROXITANE-Proxitane-1512-PT-202842.pdf>

A adição de hipoclorito de sódio em água produz o ácido hipocloroso (HClO) e o íon hipoclorito (ClO⁻):



A disponibilidade do íon ClO⁻ na solução depende do pH (figura 15).

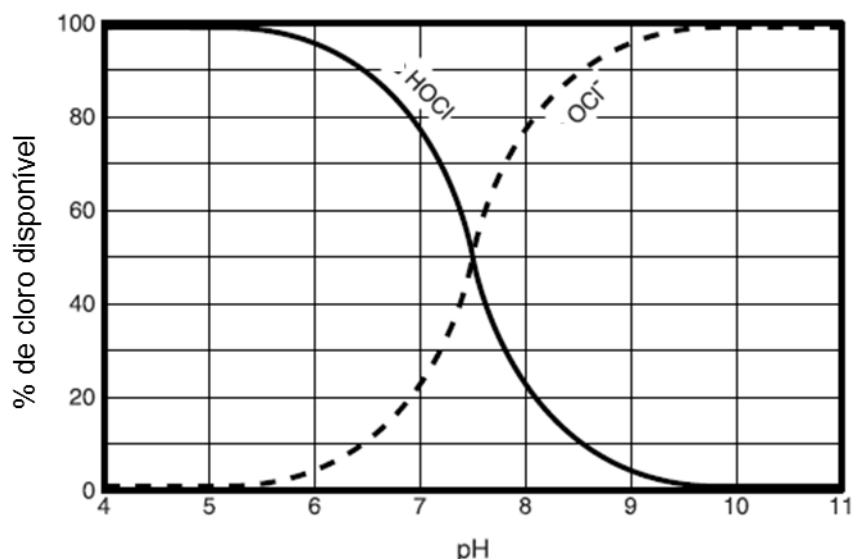
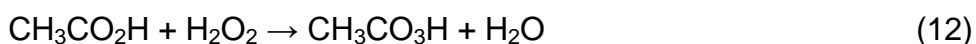


Figura 15: Relação entre o HClO e o ClO⁻ em diferentes valores de pH (fonte: <http://www.hydroinstruments.com/files/Basic%20Chemistry%20of%20Chlorination.pdf>. Acesso em 28/11/2018)

O produto comercial do ácido peracético é veiculado através de uma solução em equilíbrio de ácido peracético, ácido acético, peróxido de hidrogênio e água (equação 12). A característica oxidante do ácido peracético é atribuída a sua fórmula por possuir a combinação de uma molécula de ácido acético e um átomo de oxigênio ativo recebido do peróxido.



3.1.2. Características físico-química da água de teste

A água utilizada nos experimentos foi proveniente da bacia da torre de resfriamento da empresa Peróxidos do Brasil, localizada em Curitiba – PR. Os parâmetros da água (tabela 7) foram fornecidos pela empresa Kurita do Brasil que realiza o tratamento da água da torre de resfriamento. Essa água contém somente inibidor de corrosão para o cobre (5 mg/L de tiazol e dispersantes) e anti-incrustantes (fosfonato, polímero sulfônico e acrílico). Foi considerada que a perda das quantidades desses componentes não é significativa, e os mesmos não foram repostos ao longo dos experimentos.

Tabela 7: Parâmetros da água de teste utilizada nos experimentos

Parâmetros da água de teste	
Turbidez	17
Condutividade [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	5750
pH	8,5
Sílica [mg/L]	74
Alcalinidade -T [mg/L]	557
Dureza-Ca [mg/L]	546
Dureza-T [mg/L]	955,9
Cloreto [mg/L]	451
Ferro-T [mg/L]	0,5
Fosfato-T [mg/L]	1,6
Contagem bacteriana total [UFC/ml]	1000
DQO-Cr [mg/L]	349,6

O índice de Langelier (IL) é um parâmetro usado para indicar a tendência de corrosão e formação de incrustação de uma água de acordo com seu grau de saturação de carbonato de cálcio (Langelier, 1936). Esse índice pode ser expresso do seguinte modo

$$IL = \text{pH} - \text{pH}_s, \quad (13)$$

na eq. (13) pH_s representa o pH de saturação da solução e é dado por

$$\text{pH}_s = 9,3 + A + B - C - D, \quad (14)$$

onde,

$$A = \log (\text{SDT} - 1)/10, \quad (15)$$

$$B = -13,12 \log (T + 273) + 34,55, \quad (16)$$

$$C = \log (\text{Ca}^{2+} \text{ como } \text{CaCO}_3), \quad (17)$$

$$D = \log (\text{alcalinidade como } \text{CaCO}_3). \quad (18)$$

Quando $IL < 0$ a água não apresenta potencial para corrosão; quando $IL > 0$ a água apresenta potencial para corrosão e precipitação de CaCO_3 ; quando IL esteve próximo de zero a água é considerada neutra. A tabela 8 apresenta as características da água quanto à corrosão e incrustação de acordo com o índice de Langelier.

Tabela 8: Condições de referências do índice de Langelier

IL	Indicação
$-2,0 < IL < -0,5$	Corrosão severa
$-0,5 < IL < 0$	Corrosão leve sem formação de incrustação
$IL = 0,0$	Corrosão leve, mas possível
$0,0 < IL < 0,5$	Potencial fraco para formação de incrustações e corrosão
$0,5 < IL < 2$	Formação de incrustação sem potencial para corrosão

De acordo com as equações 14-18 e os parâmetros da água apresentados na tabela 7 o Índice de Langelier calculado foi 1,87 que pelas condições de referência da tabela 8 indica uma água com tendência à formação de incrustação sem potencial corrosivo.

3.1.3. Aparato experimental

Os experimentos foram realizados em duas árvores de testes montadas pela Peroxidos Brasil (figura 17). As árvores foram construídas com base na norma ASTM 2668. O aparato experimental é formado pelos seguintes componentes (figura 16): um recipiente de 90 litros que armazena a água de teste; uma bomba centrífuga para bombeamento do fluido; um controlador de vazão (rotâmetro); um aquecedor (termostato); um painel com indicador de temperatura; e um indicador de nível. Os tubos (diâmetro de 1 polegada), válvulas, drenos e o suporte para os cupons de prova são de PVC.

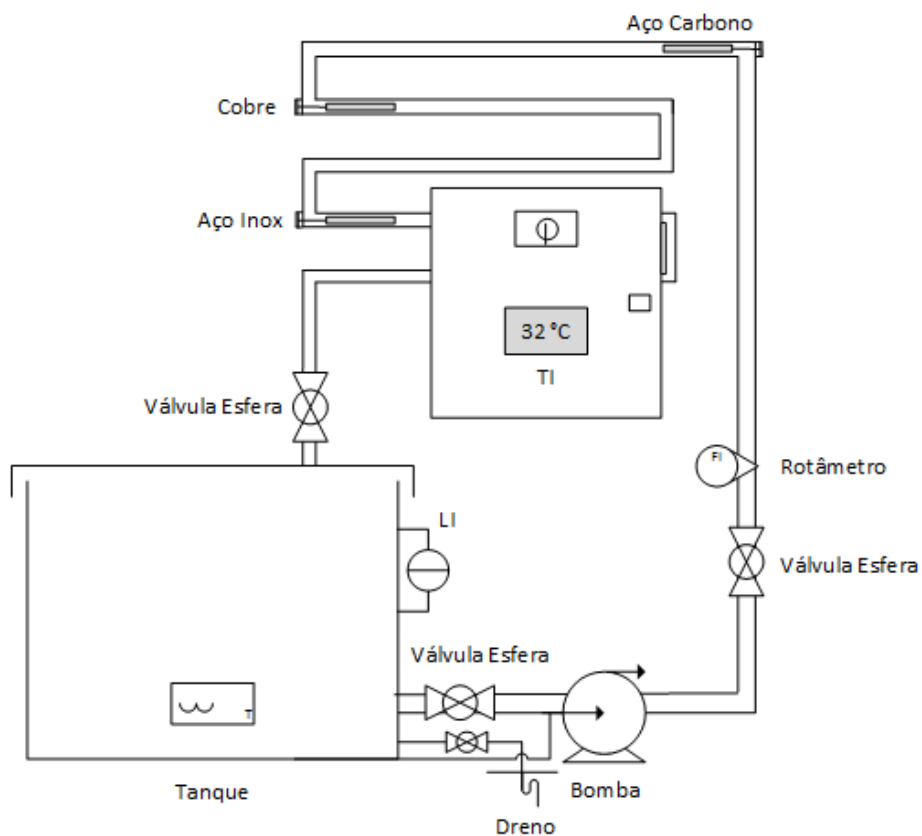


Figura 16: Representação esquemática da árvore de teste



Figura 17: Árvore de teste

3.2. Metodologia experimental

3.2.1. Testes preliminares

Antes de iniciar os experimentos foram realizados testes estáticos em bequer para determinar a relação entre o volume de biocida adicionado e a contração obtida, a decomposição dos biocidas ao longo do tempo e a concentrações de biocidas utilizadas nos experimentos. Todos os testes foram realizados utilizando água oriunda de uma torre de resfriamento, a mesma utilizada nos experimentos.

Determinação do volume de biocida adicionado e a contração obtida

A quantidade de biocida necessário para obter as concentrações de 0,75, 1,0 e 3,0 mg/L no sistema de circulação de água foi definida de acordo com as seguintes etapas:

1. Obter uma solução diluída do biocida de 1,0 g/L;
2. Adicionar sucessivos volumes de 1mL da solução diluída em 1,0 L de água;
3. Determinar a concentração residual dos biocidas na água.

Após realizar as três etapas descritas acima foi possível determinar a concentração final em 1,0 L de água para cada volume adicionado de biocida (figura 18).

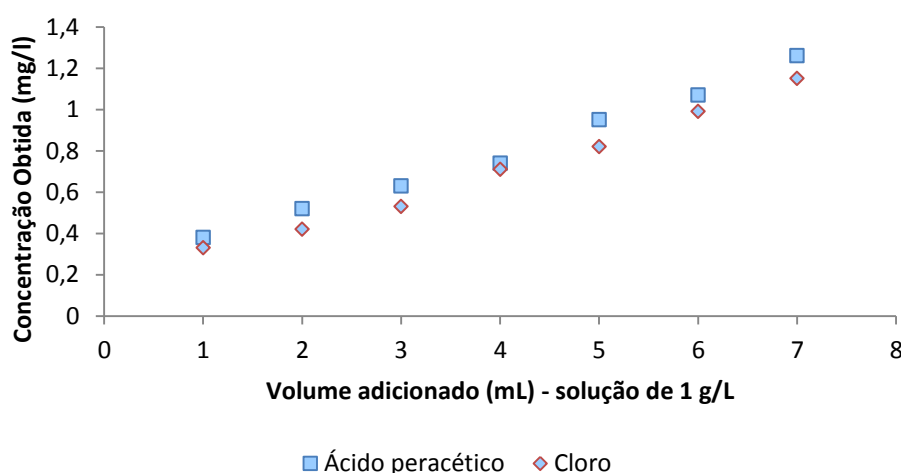


Figura 18: Análise da demanda de biocida

As concentrações do ácido peracético e do cloro foram calculadas utilizando Colorímetro digital DR 900 da HACH que utiliza o método

fotométrico. A concentração do cloro foi determinada por meio do agente revelador DPD Total e a concentração do ácido peracético por meio do kit Vacu-vials. A tabela 9 mostra a massa total de biocida em g de 100% de substância ativa efetivamente adicionada sobre os 40 L de água circulante, para cada experimento ao longo dos 31 dias

Tabela 9: Consumo de biocida

Concentração de biocida (a 100% de substância ativa)	Consumo de biocida durante 31 dias (g de substância ativa por 40 L de água circulante)	
	APA	Cloro
0,75	13,6	-
1	24,8	3,5
3	74,4	10,5

Decomposição do ácido peracético e do cloro

Para determinar o intervalo dos ciclos de injeção e a quantidade de biocida de reposição adicionado nas árvores de testes foram realizados ensaios de decomposição para o cloro e o ácido peracético (figura 19). Notamos que a decomposição do ácido peracético ocorre mais rápido do que a decomposição do cloro. Depois de 1 hora a concentração do ácido peracético diminui de 2,0 para 0,65 mg/L, que corresponde a uma redução de 67,5% da concentração inicial. Enquanto que para obter-se a mesma redução para o cloro são necessárias 24 horas.

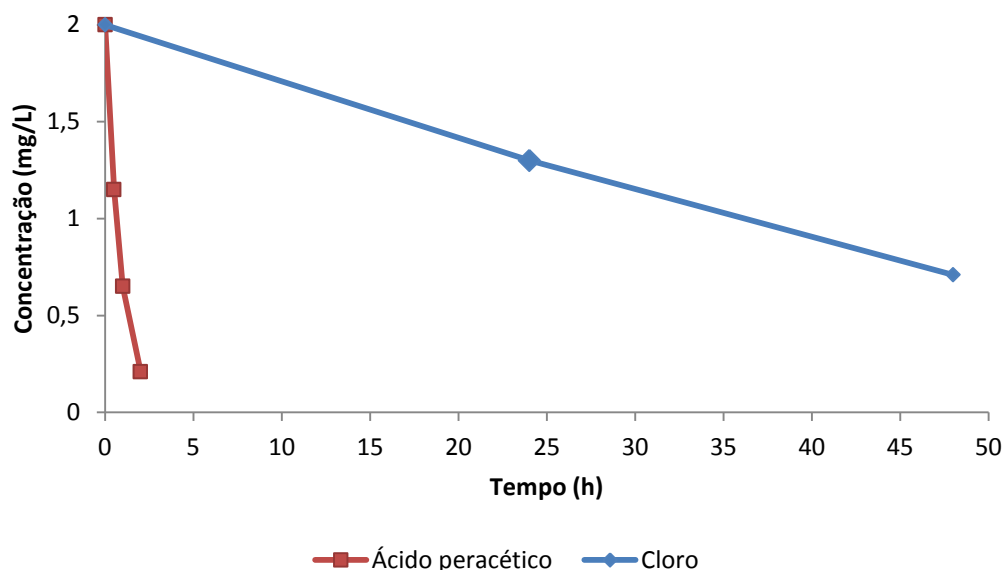


Figura 19: Curva de decomposição do ácido peracético e do cloro

Determinação das concentrações de cloro utilizadas nos testes

As concentrações do biocida injetado foram definidas após realizar um teste em triplicata com as concentrações de 1,0, 2,0, 3,0 e 4 mg/L. O ensaio foi realizado em condições estáticas dentro de um bequer (figura 20) em temperatura ambiente. O objetivo desse experimento era determinar a concentração mínima de biocida para manter a quantidade de colônia (UFC /mL) com ordem de grandeza de 10^3 . A contagem microbiológica foi realizada 30 minutos após a aplicação dos biocidas em 1L de água. Analisando as figuras 21 e 22 notamos que a concentração mínima de biocida deve ser de 3,0 mg/L. Entretanto, frequentemente o biocida cloro é utilizado em concentrações inferiores a 3,0 mg/L, por isso também conduzimos experimentos com concentrações de 0,75 e 1 mg/L com o biocida ácido peracético.

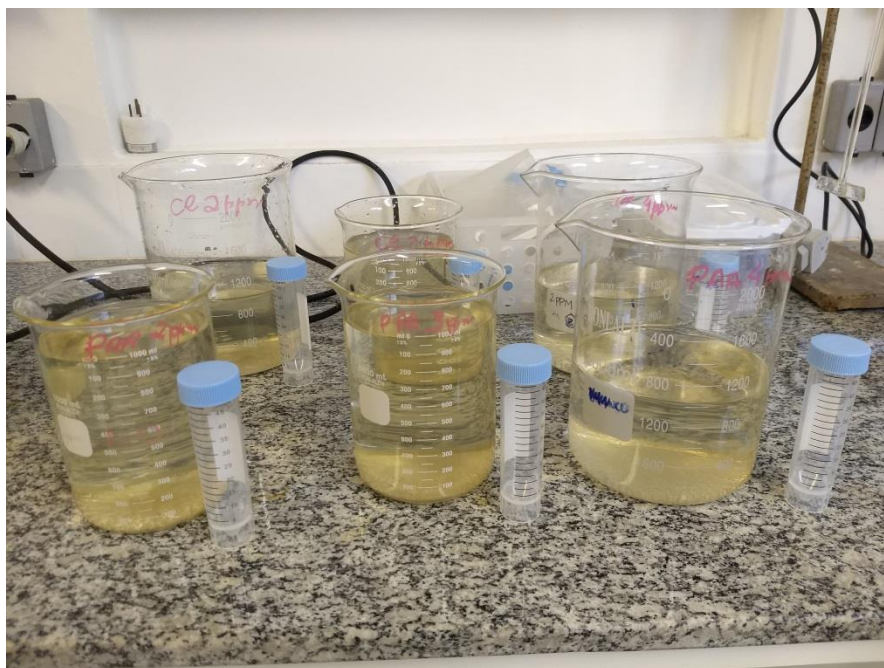


Figura 20: Teste estático para verificar a concentração de cloro e ácido peracético a serem utilizadas nos experimentos

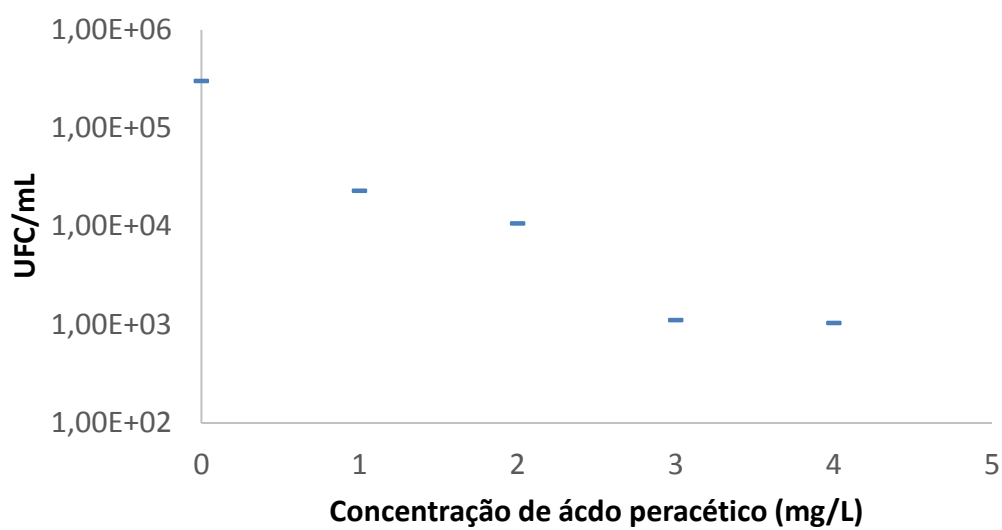


Figura 21: Controle microbiológico do ácido peracético em condições estáticas

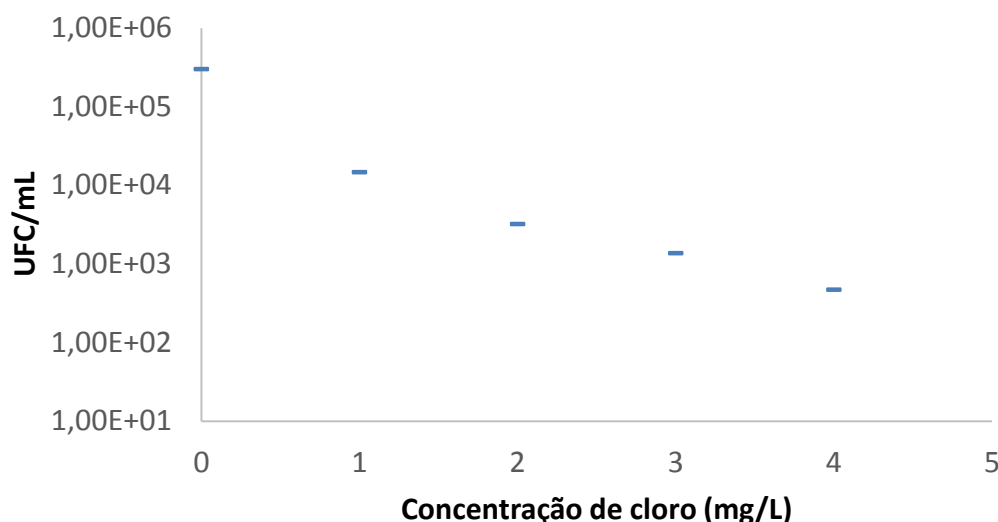


Figura 22: Controle microbiológico do cloro em condições estáticas

3.2.2. Testes dinâmicos de controle microbiológico

Os ensaios experimentais foram conduzidos em temperatura de 32 °C, essa temperatura normalmente é encontrada nas bacias das torres de resfriamento. A vazão na árvore de teste foi definida em 1 m³/h (regime turbulento, número de Reynolds de 29000) e o pH da água mantido em 8. Foi utilizado um volume total de água circulante de 40 litros.

Os cupons de prova foram pesados antes de serem inseridos na árvore de teste. A disposição dos cupons dentro da árvore é exibida na figura 16. A ordem utilizada para inserir os cupons de prova na árvore de teste evita a geração de pilhas eletroquímicas, uma vez que a sequência deles é do maior para o menor potencial de corrosão.

O tempo de duração dos ensaios experimentais realizados na árvore de teste foi de 31 dias. Os biocidas foram adicionados todos os dias, o cloro em dosagem única e o ácido peracético em quatro doses com intervalo de 60 minutos perfazendo 4 horas de tratamento por dia. A contagem microbiológica foi realizada duas vezes por semana antes e após o tratamento com os biocidas. Foram realizados um total de seis experimentos (tabela 10): três com o ácido peracético (concentração de 0,75, 1,0 e 3,0 mg /L); dois com o cloro (1,0 e 3,0mg /L); e um experimento sem adição de biocida (controle).

A eficiência dos biocidas (ácido peracético e cloro) foi verificada a partir das contagens bacteriológica antes de iniciar o tratamento diário (T0) e após o tratamento de 4 horas com os biocidas (T4). Essas medidas foram comparadas com o experimento realizado sem a adição de biocida, denominado controle. Durante os 31 dias de cada experimento, foram realizadas 11 contagens bacteriológicas. A figura 23 mostra a rotina de trabalho durante os 31 dias de experimento.

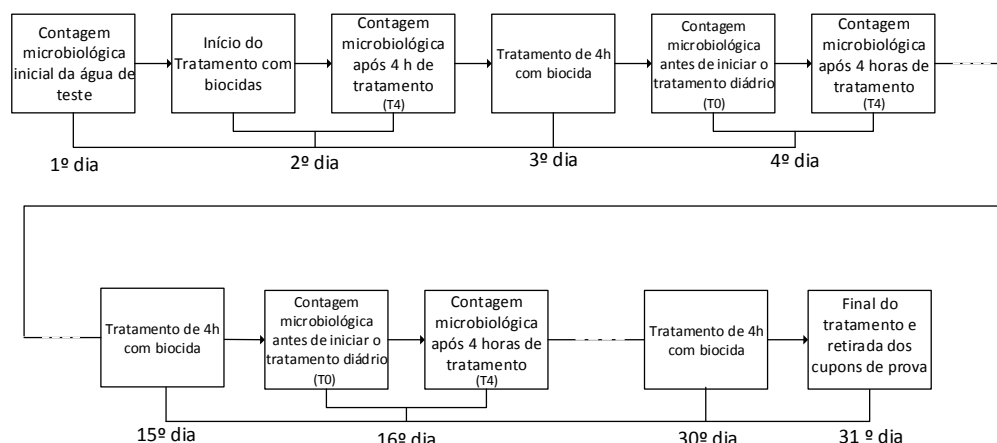


Figura 23: Rotina dos ensaios experimentais

Tabela 10: Concentração de biocidas utilizada nos experimentos

1º Mês		2º Mês		3º Mês	
Árvore 1	Árvore 2	Árvore 1	Árvore 2	Árvore 1	Árvore 2
Controle	[APA]	[APA]	[Cl]	[APA]	[Cl]
0,0	0,75 mg/L	1,0 mg/L	1,0 mg/L	3,0 mg/L	3,0 mg/L

3.2.3. Análise bacteriológica

A contagem das bactérias planctônicas foi realizada com amostras retiradas do tanque da árvore de teste em temperatura ambiente. Essas amostras foram inoculadas em placas de Petri contendo meio de cultura Agar Padrão para Contagem (APC) da marca Kasvi (figura 24). Após 48 horas foi realizada a contagem das colônias. O procedimento de incubação foi realizado em uma capela de fluxo laminar e a contagem foi realizada de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1999).

As análises microbiológicas foram realizadas antes de iniciar o ciclo diário de adição dos biocidas e após a conclusão do ciclo de 4 horas. Foram inoculados nas placas de petri 0,1 e 0,01 mL da amostra sem

diluição e 0,1 mL da amostra diluída. Para realização das diluições foi utilizado água peptonada. As placas foram incubadas em temperatura ambiente durante 48 horas, as análises foram realizadas duas vezes na semana dentro do período dos 31 dias. A figura 25 apresenta o esquema de incubação e diluições realizadas. A unidade formadora de bactéria foi calculada pela seguinte equação (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1990):

$$UFC = \frac{N^{\circ} \text{decol\~{o}nia}}{\text{In\~{o}culo (mL)}} \quad (19)$$



Figura 24: placas de Petri com crescimento bacteriano

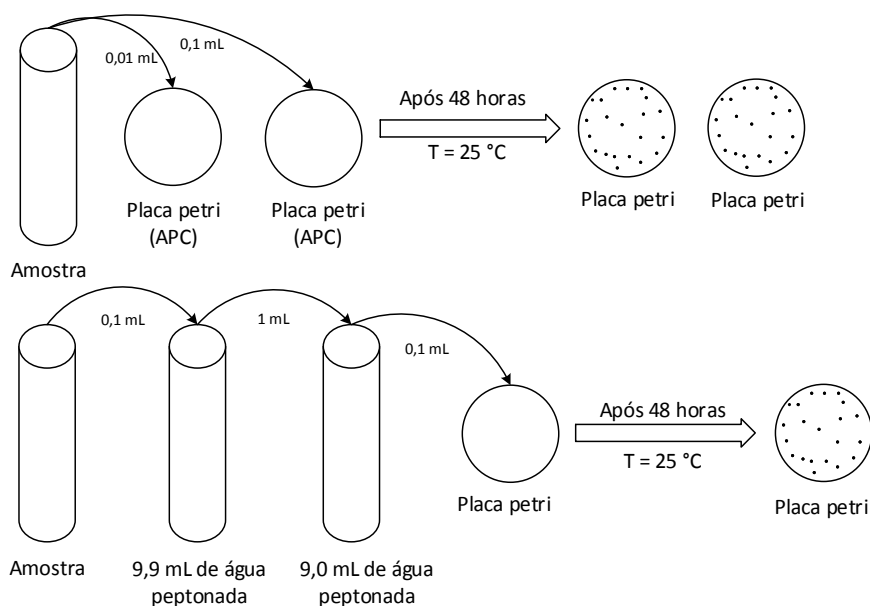


Figura 25: Esquema de incubação e diluições

Identificação dos microrganismos isolados: O espectrômetro de massa – Microflex LT (Brucker, Germany) foi utilizado para identificar as

bactérias presentes na água de teste. As cepas criopreservadas foram ativadas em placas de petri contendo Trypticase soy agar (TSA) (Biomérieux, Brasil) e incubadas à 37 °C por 18h. Uma fração da colônia de Bactérias Gram negativas totais ou *Staphylococcus* sp. foi depositada, em triplicata, em uma placa de metal, sendo adicionado 1 µL de matriz composta da solução saturada de ácido α -hidroxi-ciano-cinâmico (CHCA). O espectro de massa gerado foi analisado e comparado com banco de dados MALDI Biotyper (Bruker Daltonik, United Kingdom).

3.2.4. Ensaios de corrosão

A taxa de corrosão foi avaliada pela oxidação de três ligas metálicas, segundo a metodologia descrita pela norma ASTM D2688-05. Foram utilizados cupons de aço carbono AISI C1020 (figura 26a), cobre CDA 110 (figura 26b) e aço inoxidável AISI 316 (figura 26c). Os cupons de prova foram cedidos pela empresa Kurita do Brasil Ltda com as superfícies tratadas de acordo com a norma ASTM 2668. Eles foram embalados separadamente em embalagens com inibidores de corrosão voláteis.



Figura 26: Cupons de prova: aço carbono (a), cobre (b) e aço inoxidável (c)

A taxa de corrosão das ligas metálicas foi calculada utilizando o método da perda. Os cupons foram retirados da árvore de teste após 31 dias. Em seguida cada cupom foi limpo com auxílio de uma escova de

náilon e água destilada, logo após eles foram secos. Posterior esta limpeza foi realizada a decapagem (remoção de oxidação e impurezas inorgânicas) para retiradas de depósitos de óxidos e do provável biofilme formado. A decapagem do aço carbono foi realizada com a Solução de Clark composta de ácido clorídrico (HCl), óxido de antimônio III (Sb₂O₃) e cloreto estanhoso (SnCl₂), para o cobre foi utilizado solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e para o aço inoxidável solução de ácido nítrico (HNO₃). Depois da decapagem os cupons de prova foram enxaguados com água destilada, secos e pesados novamente.

A taxa de corrosão é calculada com a seguinte equação:

$$TaxadeCorrosão(TC) = \frac{K \times W}{A \times T \times \rho} \quad (20)$$

onde K é uma constante (tabela 11), W é a perda de massa (massa inicial menos a massa final) em grama, A é a área em cm², T é o tempo de exposição em hora e ρ é a massa específica em g/cm³. Nesse trabalho foi utilizado $K = 3,45 \times 10^6$.

Tabela 11: Unidades da taxa de corrosão

Unidade da taxa de corrosão	Constante (K) na equação da taxa de corrosão
Milímetro de polegada por ano (ppy)	$3,45 \times 10^6$
Polegadas por ano (ipy)	$3,45 \times 10^3$
Polegadas por mês (ipm)	$2,87 \times 10^2$
Milímetros por ano (mm/y)	$8,76 \times 10^4$
Micrometros por ano (um/y)	$8,76 \times 10^7$
Picômetros por segundo (pm/s)	$2,78 \times 10^6$
Gramas por metro quadrado por hora (g/m ² .h)	$1,00 \times 10^6 \times \rho$
Miligrama por decímetro quadrado por dia (mdd)	$2,40 \times 10^6 \times \rho$
Micrograma por metro quadrado por segundo (µg/m ² .s)	$2,78 \times 10^6 \times \rho$

4. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos experimentos realizados para verificar a eficiência do ácido peracético no controle microbiológico em águas de torres de resfriamento. Além disso, é apresentada a comparação das taxas de corrosão das ligas metálicas aço carbono, cobre e aço inoxidável para o cloro e o ácido peracético.

4.1. Avaliação dos biocidas no controle microbiológico

A amostra de água recebida apresentava uma contagem de bactérias heterotróficas mesófilas de $1,5 \times 10^5$ UFC/mL. Esses microrganismos foram identificados como pertencentes às espécies *Aeromonas hydrophila*, *Sphingopyxis terrae*, *Rhodococcus erythropolis*, *Microbacterium liquefaciens*, *Stenotrophomonas maltophilia*, *Bacillus cereus* e *Acinetobacter junii*.

Após o tratamento com o biocida a base de cloro a microbiota era dominada por *Bacillus megaterium*, *Bacillus cereus*. Já na análise realizada depois do tratamento com o ácido peracético foram identificadas as bactérias *Sttneotrophomonas maltophilia*, *Cinetobacter radioresistens*, *Pseudomonas stutzeri* e *Bacillus cereus*.

As figuras 27-29 comparam o comportamento da carga microbiana ao longo do tempo nas concentrações de 0,75, 1,0 e 3,0 mg/L com o experimento sem adição de biocida (controle). O tratamento com 0,75 mg/L de ácido peracético resultou em uma redução média da contagem de bactérias heterotróficas de $1,5 \times 10^5$ para $6,7 \times 10^4$ UFC/mL após 31 dias de tratamento. Quando foi utilizada a concentração de 1,0 mg/L de ácido peracético obteve-se uma redução média na contagem de $1,5 \times 10^5$ para $2,75 \times 10^4$ UFC/mL. Já na aplicação de 3,0 mg/L deste biocida a redução média foi a maior obtida de $1,5 \times 10^5$ para $5,24 \times 10^3$ UFC/mL. Como esperado, o aumento da concentração de ácido peracético diminui a microbiota na água de teste (figura 30).

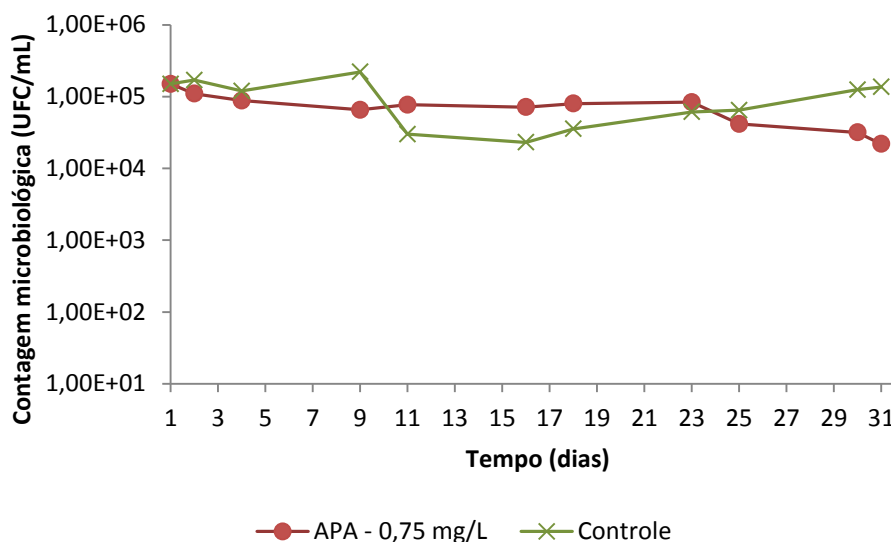


Figura 27: Efeito do tratamento com 0,75 mg/L de ácido peracético na microbiota da água da torre de resfriamento.

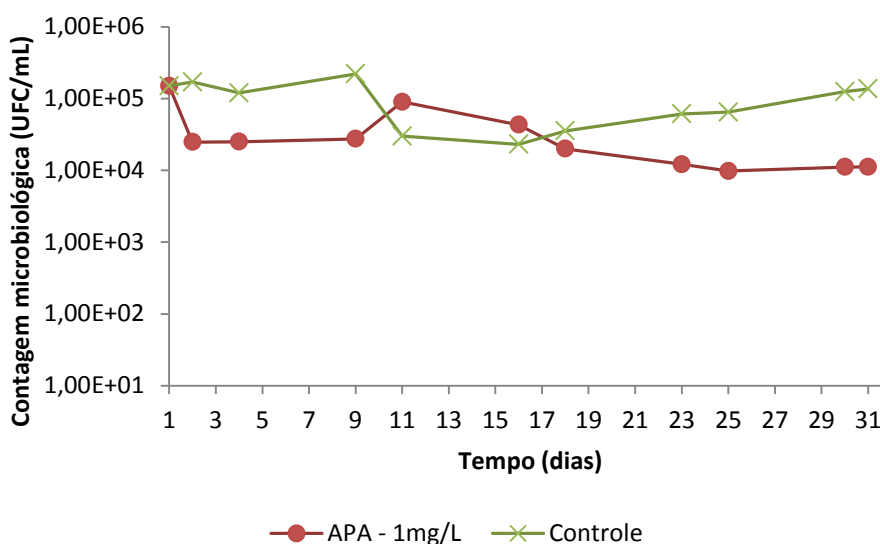


Figura 28: Efeito do tratamento com 1,0 mg/L de ácido peracético na microbiota da água de uma torre de resfriamento.

Contagem microbiana após o tratamento com ácido peracético (concentração de 1,0 mg/L)

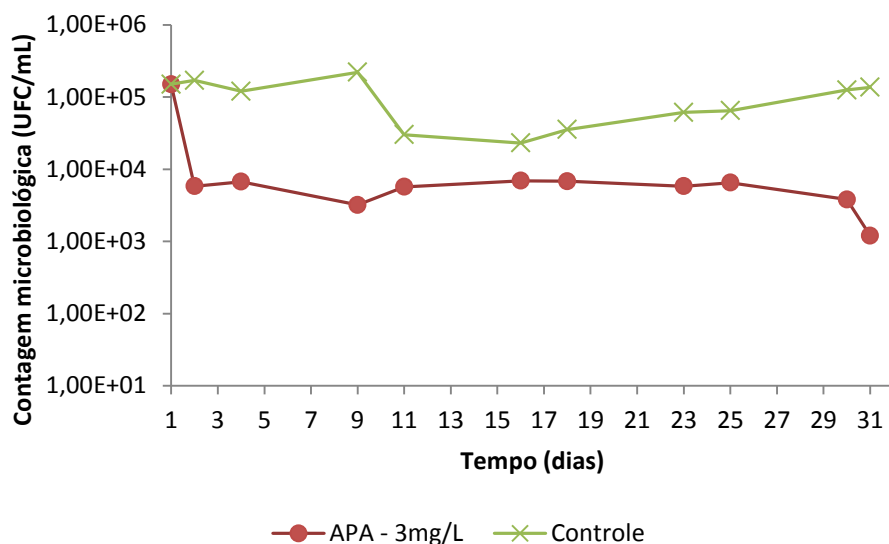


Figura 29: Efeito do tratamento com 3,0 mg/L de ácido peracético na microbiota da água de torre de resfriamento.

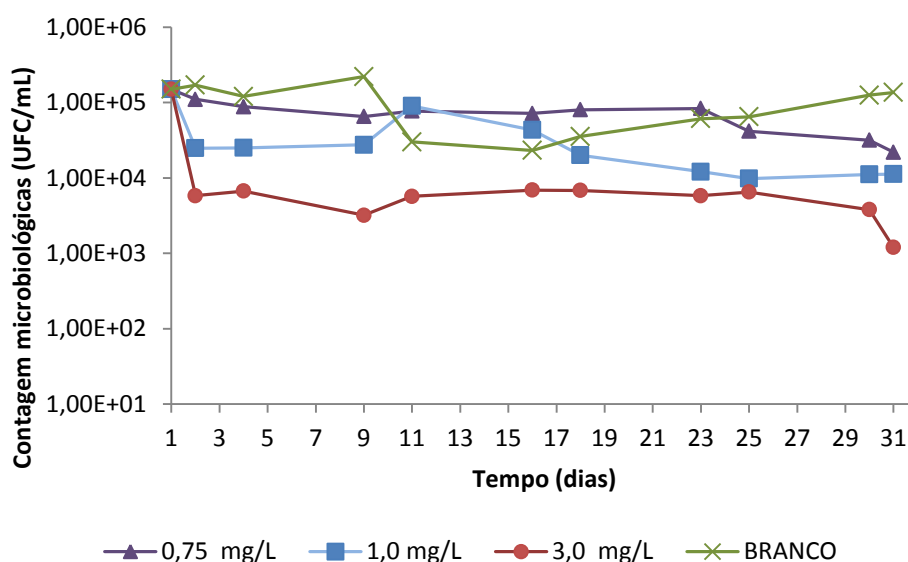


Figura 30: Efeito do tratamento com 0,0, 0,75, 1,0 e 3,0 mg/L de ácido peracético na microbiota da água da torre de resfriamento.

Observamos que para as concentrações de 0,75 e 1,0 mg/L em alguns pontos o valor de UFC do experimento sem biocida (controle) foi inferior aos experimentos com biocida. Isso pode ter ocorrido devido à decomposição do ácido peracético em ácido acético, que é um produto orgânico biodegradável, sendo assim contribui como matéria orgânica para o crescimento das bactérias.

Os testes realizados com o biocida cloro no controle bacteriológico são exibidos nas figuras (31) e (32). A adição de 1,0 mg/L e 3,0 mg/L de cloro na água de teste diminui a quantidade de média de bactérias de $1,5 \times 10^5$ para $1,59 \times 10^4$ e $1,5 \times 10^5$ para $1,08 \times 10^3$ UFC/mL, respectivamente. O aumento na concentração de cloro também reduziu a microbiota na água de teste (figura 33). A quantidade média de bactérias após o tratamento com biocida encontra-se na tabela 12.

A figura (34) compara o resultado no controle microbiológico dos biocidas na concentração de 1,0 mg/L. Notamos que a eficiência do ácido peracético e do cloro foi similar. Contudo, nos primeiros 16 dias o cloro obteve resultado melhor. Para o ácido peracético o número de UFC médio foi de $2,75 \times 10^4$ e para o cloro foi de $1,59 \times 10^4$.

Tabela 12: Comparação do efeito dos biocidas em diferentes concentrações na água utilizada nos experimentos, utilizando os valores médios obtidos durante o período de 31 dias em (UFC/mL)¹.

Concentração do biocida (mg/L)	Após 4 horas de tratamento (T4)		Controle
	APA	Cloro	Sem biocida
0,0	-	-	$1,03 \times 10^5$
0,75	$6,70 \times 10^4$	-	-
1,0	$2,75 \times 10^4$	$1,59 \times 10^4$	-
3,0	$5,24 \times 10^3$	$1,08 \times 10^3$	-

¹Unidade formadora de colônias por mililitro

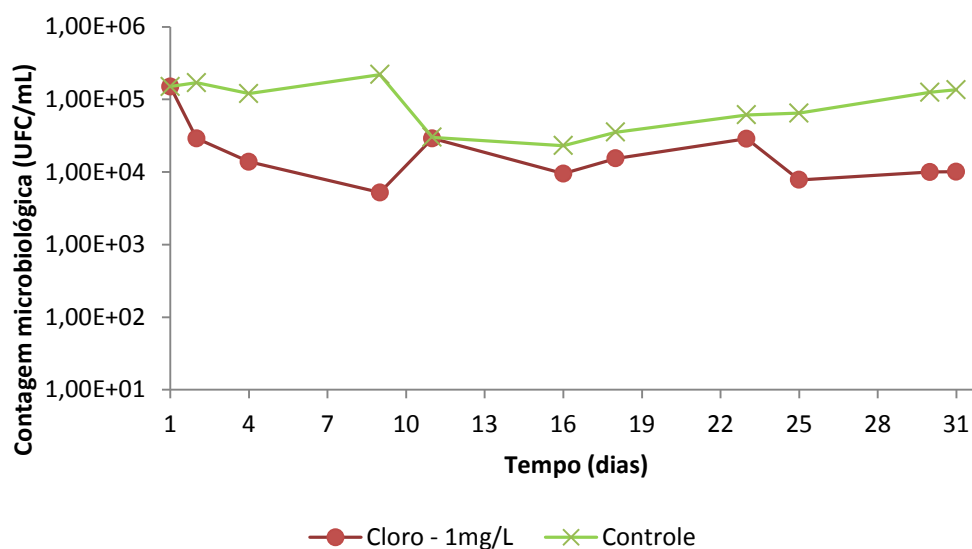


Figura 31: Efeito do tratamento com 1,0 mg/L de cloro na microbiota da água de uma torre de resfriamento.

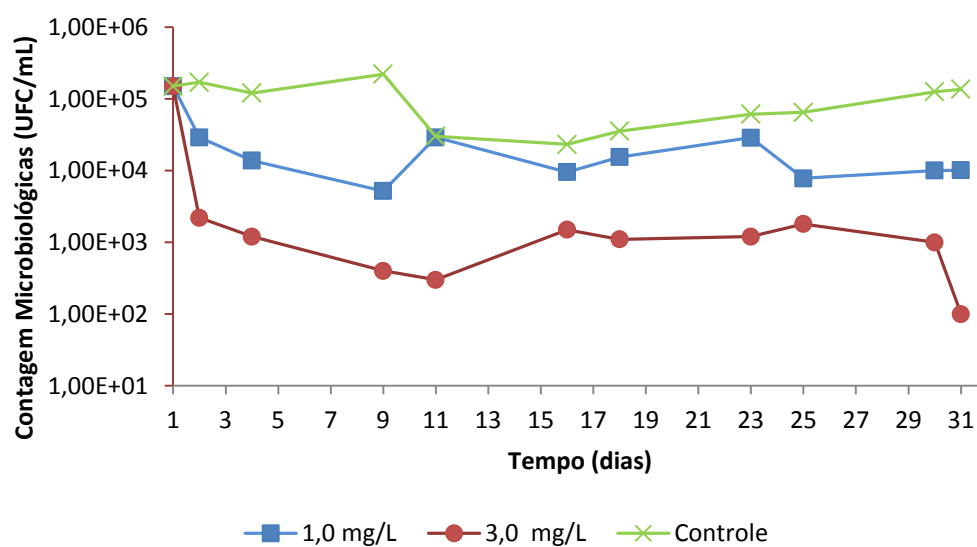


Figura 32: Efeito do tratamento com 3,0 mg/L de cloro na microbiota da água de uma torre de resfriamento.

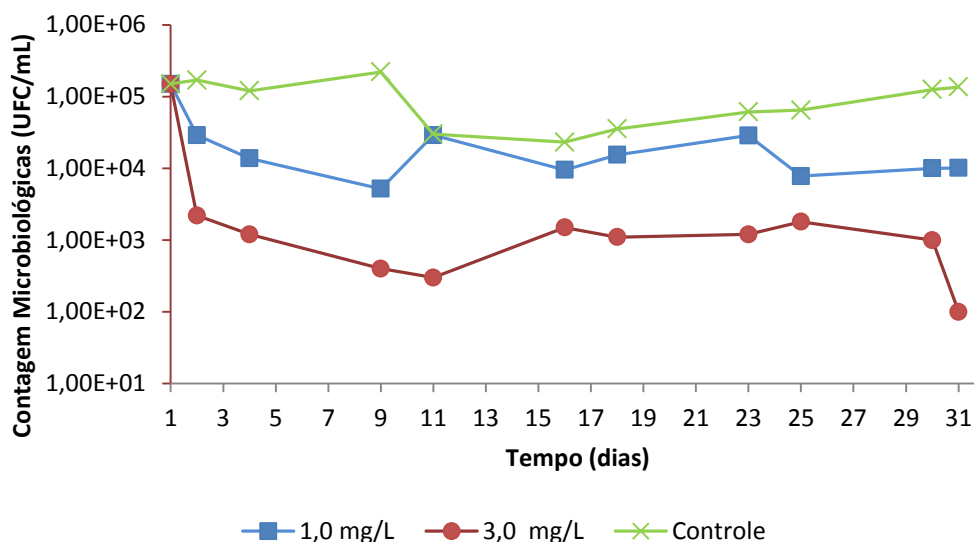


Figura 33: Efeito do tratamento com 1,0 e 3,0 mg/L de cloro na microbiota da água da torre de resfriamento.

Na concentração de 3,0 mg/L obteve-se a melhor eficiência para ambos os biocidas (figura 35). Nessa concentração a diferença entre as curvas de contagem microbiológica fica mais acentuada. Entretanto, o número de UFC médio dos biocidas ficou na ordem de 10^3 ($5,24 \times 10^3$ UFC/mL para o ácido peracético e $1,08 \times 10^3$ UFC/mL para o cloro). A relação entre a concentração de biocida e quantidade média de bactéria é exibida na figura 36.

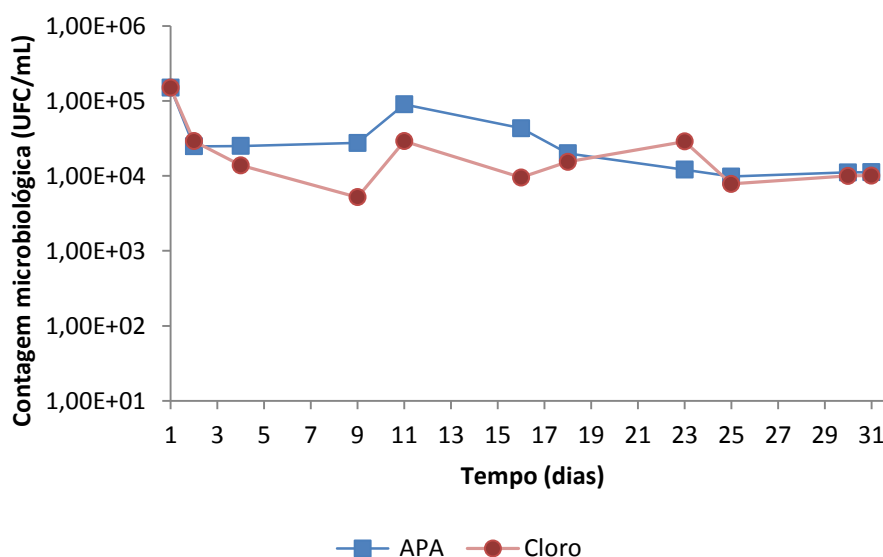


Figura 34: Efeito do tratamento com 1,0 mg/L de cloro e ácido peracético na microbiota da água de uma torre de resfriamento

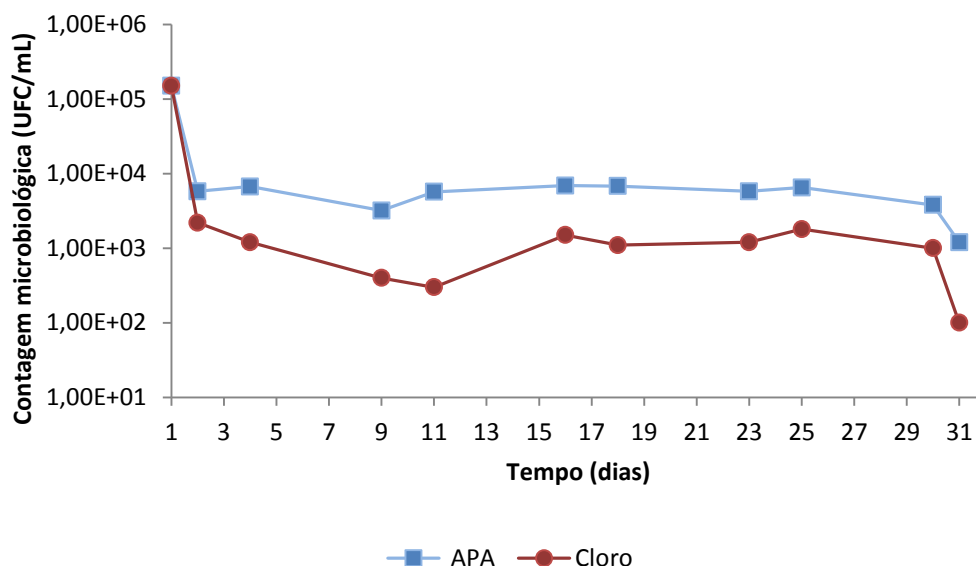


Figura 35: Efeito do tratamento com 3,0 mg/L de cloro e ácido peracético na microbiota da água de uma torre de resfriamento

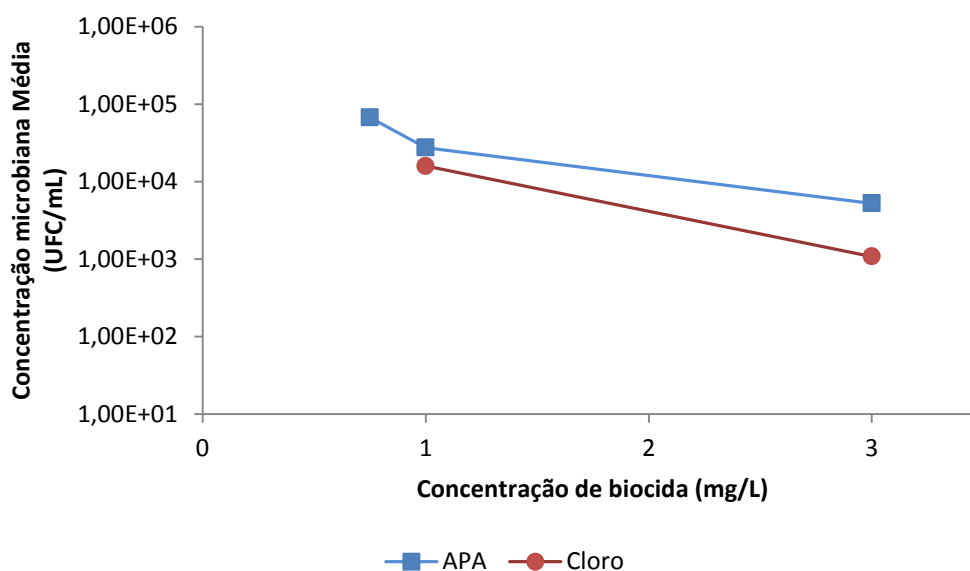


Figura 36: Relação entre a quantidade de biocidas e a contagem de bactérias na água da torre de resfriamento.

Para ambos os biocidas a carga microbiana aumentou no intervalo de tempo entre o final do tratamento do dia anterior (T4) até o início do tratamento diário (T0) (figuras 37 e 38).

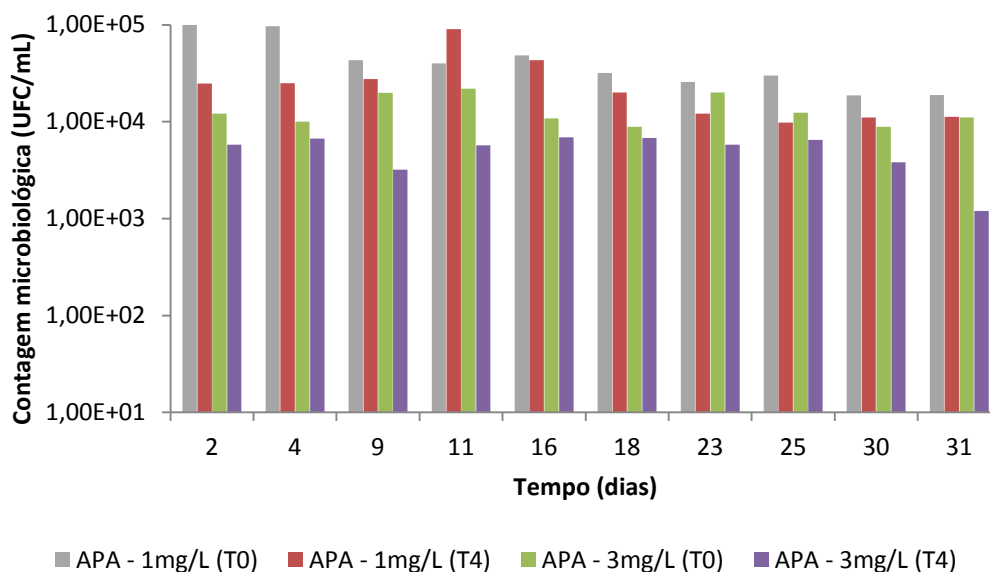


Figura 37: Efeito do tratamento periódico (durante 31 dias) imediatamente após quatro horas de contato com ácido peracético (T4) e antes do início do ciclo de tratamento do dia seguinte (T0) na microbiota de água de torre de resfriamento.

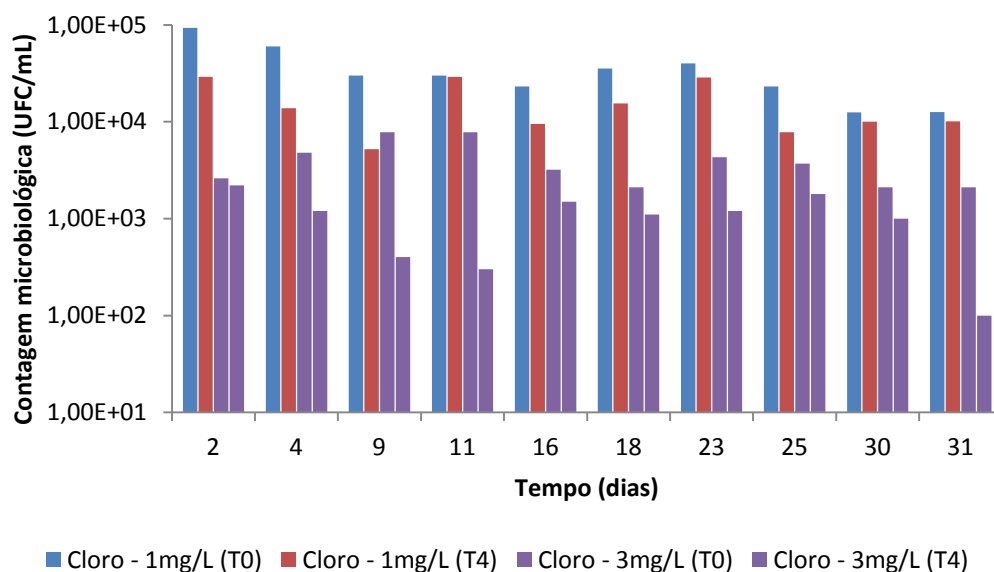


Figura 38: Efeito do tratamento periódico (durante 31 dias) imediatamente após quatro horas de contato com ácido peracético (T4) e antes do início do ciclo de tratamento do dia seguinte (T0) na microbiota de água de torre de resfriamento.

A água da torre de resfriamento utilizada, no momento dos testes, apresentou uma contagem de bactérias considerada alta ($1,5 \times 10^5$ UFC/mL) segundo os limites estabelecidos por algumas tratadoras. No entanto a caracterização da água no momento da retirada da bacia da

torre apontava para uma contagem em acordo com as especificações microbiológicas para água de resfriamento ($1,0 \times 10^3$ UFC/mL). O aumento da carga microbiana pode ser explicado devido ao armazenamento prolongado da água até o momento do uso.

De forma a manter sob controle os microrganismos na água de resfriamento, o uso de biocida é de extrema importância, apesar de resultar em efeitos colaterais como a corrosão. Neste estudo, entre as concentrações do biocida ácido peracético avaliadas, apenas a de 3 mg/L resultou em uma redução de acordo com os níveis preconizados.

Durante os experimentos para o controle microbiológico com o biocida ácido peracético houve a redução da contagem de bactérias mesófilas após cada tratamento. Neste período a microbiota da água apresentava como prevalência os seguintes microrganismos: *Stenotrophomonas maltophilia*, *Acinetobacter radioresistens*, *Pseudomonas stutzeri* e *Bacillus cereus*.

Desta forma, *acinetobacter*, *estrenotrofononas*, *pesudomonas* e *bacilos* foram mais prevalentes no tratamento com ácido peracético, enquanto apenas bactérias Gram positivas pertencentes ao gênero *Bacillus* foram detectadas após tratamento com cloro.

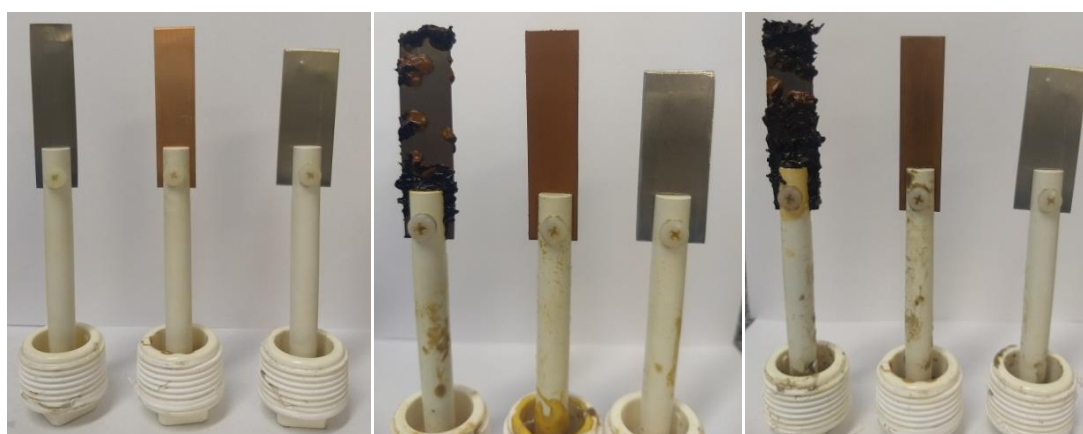
4.2. Taxa de corrosão

A partir do método de perda de massa, descrito na seção 3.2.4 foi possível determinar as taxas de corrosão das ligas metálicas (aço carbono, cobre e aço inoxidável) para as concentrações de 0,75, 1,0 e 3,0 mg/L para o ácido peracético e nas concentrações de 1,0 e 3,0 mg/L para o cloro. Também foi determinada a taxa de corrosão dos metais sem adição de biocida (controle).

4.2.1. Determinação da taxa de corrosão

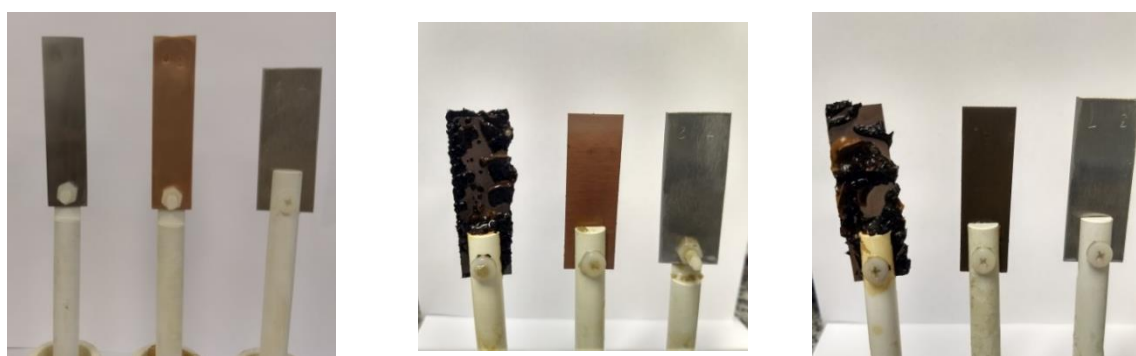
As figuras (39) e (40) mostram os cupons de prova antes e depois dos experimentos nas concentrações de biocida iguais a 1,0 mg/L e 3,0 mg/L, respectivamente. O resultado da limpeza química dos cupons de prova submetidos a concentração de biocida de 1,0 mg/L é exibido na figura (41) e a 3,0 mg/L é exibido na figura (42).

A taxa de corrosão do aço carbono, em todas as concentrações, foi menor para o ácido peracético do que para o cloro (figura 43). Já para o cobre na concentração de 3,0 mg/L a corrosividade do ácido peracético foi maior (0,390 mpy) do que a corrosividade do cloro (0,430 mpy) (figura 44). A taxa de corrosão do aço inoxidável foi desprezível para ambos os biocidas (figura 45). A taxa de corrosão dos metais em contato com a solução sem biocida foi menor do que as taxas de corrosão dos testes com biocida (figuras 46, 47 e 48; tabela 14).



a) antes do experimento b) após o experimento com ácido peracético c) após o experimento com cloro

Figura 39: Efeito da corrosão em cupons de prova expostos à 1,0 mg/L de biocidas.



a) antes do experimento b) após o experimento com ácido peracético c) após o experimento com cloro

Figura 40: Efeito da corrosão em cupons de prova expostos à 3,0 mg/L de biocidas.



a) ácido peracético



b) cloro

Figura 41: Cupons de prova submetidos à decapagem após exposição do ensaio de corrosão com 1,0 mg/L de biocidas.



(a) ácido peracético



(b) cloro

Figura 42: Cupons de prova submetidos à decapagem após exposição do ensaio de corrosão com 3,0 mg/L de biocidas.

Taxa de corrosão do aço carbono (mpy)

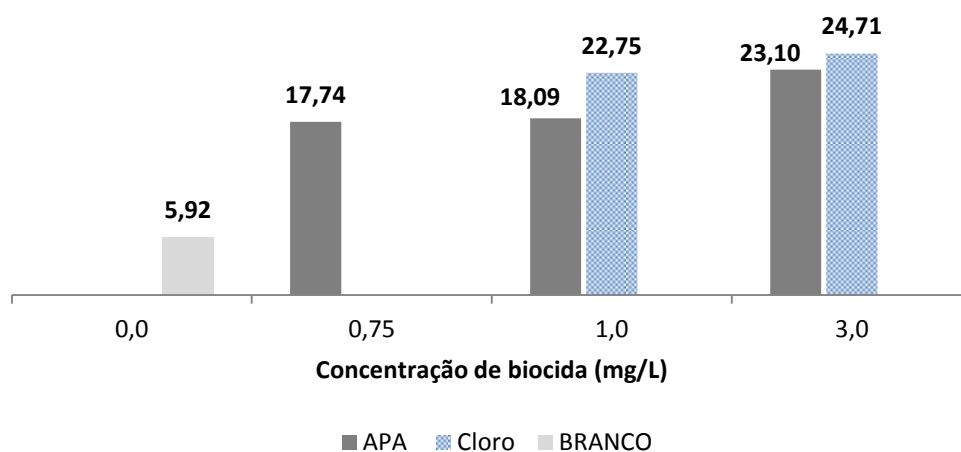


Figura 43: Taxa de corrosão do aço carbono (mpy)

Taxa de corrosão do cobre (mpy)

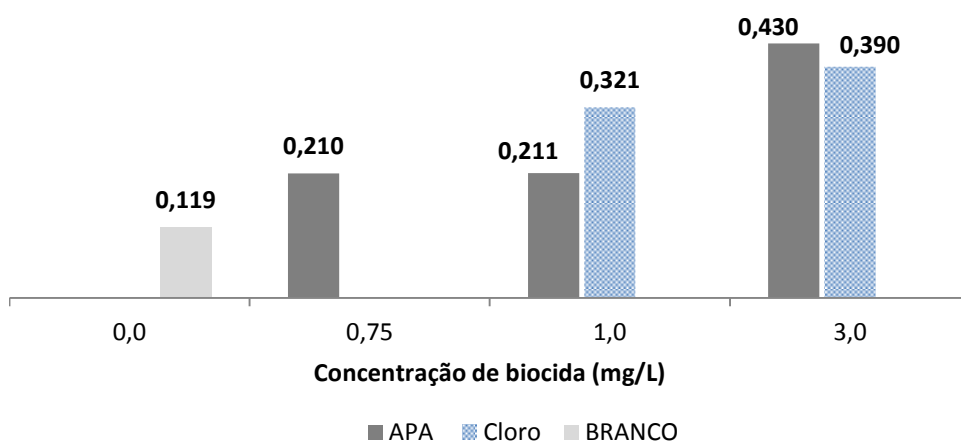


Figura 44: Taxa de corrosão do cobre (mpy)

Taxa de corrosão aço inoxidável (mpy)

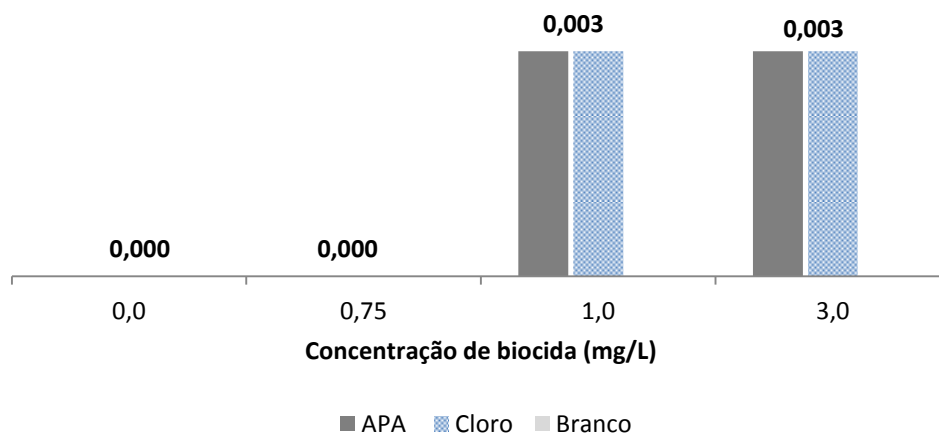


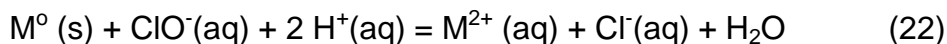
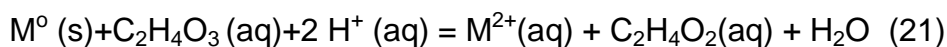
Figura 45: Taxa de corrosão do aço inoxidável (mpy)

Tabela 13: Taxas de corrosão do aço carbono, cobre e aço inoxidável

		Taxa de corrosão (mpy)				
Conc.→	s/ biocida	0,75 mg/L	1,0 mg/L		3,0 mg/L	
Metal	Controle	APA	APA	NaClO	APA	NaClO
Aço carbono	5,92	17,74	18,09	22,75	23,10	24,71
Cobre	0,12	0,21	0,21	0,32	0,43	0,39
Aço inox	0,000	0,000	0,003	0,003	0,003	0,003

O aço carbono apresentou elevados valores de taxas corrosão. Entretanto, é importante destacar que não foi utilizado inibidor de corrosão para esse metal nos ensaios experimentais. Já as taxas de corrosão do cobre ficaram em valores aceitáveis, vale ressaltar que continha inibidor de corrosão para o cobre. As taxas de corrosão do aço inoxidável nas concentrações de 1,0 e 3,0 mg/L foi desprezível ($\leq 0,003$ mpy) para os dois biocidas. A tabela 14 mostra os valores das taxas de corrosão encontradas para os cupons de prova utilizados nesse trabalho.

A corrosão para o aço carbono e para o cobre já eram esperadas, devido à exposição dos mesmos em fluido aquoso em meio oxidante, o que pode ser observado no experimento sem adição de biocida e com a adição dos biocidas a taxa de corrosão aumentou devido a ação oxidante dos mesmos. Considerando que as reações de oxidação do metal (Fe ou Cu) com ácido peracético em pH 8 ($< pK_a=8.2$) em sua forma associada ($C_2H_4O_3$) e hipoclorito de sódio (NaClO) em pH 8 ($> pK_a=7.5$), são:



A velocidade por unidade de superfície de contato solução / metal de cada uma dessas reações é dada por:

$$\text{Taxa de corrosão} = -dM/dt = k_1[C_2H_4O_2] \quad (23)$$

$$\text{Taxa de corrosão} = -dM/dt = k_2[ClO^-] \quad (24)$$

Assim, as taxas de corrosão dependerão da constante cinética k_i ($i=1,2$) e da concentração do agente oxidante – corrosivo (ácido peracético ou cloro ativo). Nota-se que para as concentrações de 1,0 e 3,0 mg/L aplicadas dos biocidas temos que as respectivas concentrações

molares são $1,31 \times 10^{-5}$ e $3,94 \times 10^{-5}$ mol/L para o ácido peracético e $1,94 \times 10^{-5}$ e $5,83 \times 10^{-5}$ mol/L para hipoclorito de sódio. Isso mostra que para a mesma concentração em mg/L dos biocidas temos uma maior concentração molar para o íon hipocloroso. Isso, apesar de não suficiente, poderia contribuir para as taxas de corrosão terem sido maiores para o cloro.

5. Conclusões

Este trabalho estudou a aplicação do ácido peracético comparada à do cloro no controle microbiológico de uma água de circuito de refrigeração com torre de resfriamento, empregando uma água de teste particular e atipicamente carregada de matéria orgânica (DQO = 350 mg/L). Foi avaliado a eficiência dos biocidas na concentração de 1,0 e 3,0 mg/L ao longo de 31 dias. Além disso, foi calculada a taxa de corrosão das ligas metálicas de aço carbono, cobre e aço inoxidável.

Com relação à eficiência de controle microbiológico concluiu-se que o ácido peracético na concentração de 3,0 mg/L foi mais eficaz (com redução média na contagem de $1,5 \times 10^5$ UFC/mL para $5,24 \times 10^3$ UFC/mL) quando comparado às outras concentrações de APA estudadas.

Da mesma maneira para o cloro a maior eficiência no controle microbiológico também foi observada na concentração de 3,0 mg/L (com redução média na contagem de $1,5 \times 10^5$ UFC/mL para $1,08 \times 10^3$ UFC/mL).

Já para a concentração de 1,0 mg/L de APA o resultado obtido na redução média da contagem foi semelhante ao obtido com o cloro nesta mesma concentração (redução de $1,5 \times 10^5$ UFC/mL para $2,75 \times 10^4$ UFC/mL com APA e de $1,5 \times 10^5$ UFC/mL para $1,59 \times 10^4$ UFC/mL com cloro).

Com relação à corrosividade sobre materiais construtivos típicos, aço carbono, cobre e aço inoxidável, concluiu-se que de maneira geral os valores das taxas de corrosão em cada concentração foram próximos e crescem à medida que as concentrações dos biocidas aumentam. No aço carbono as taxas de corrosão foram altas devido à ausência de aditivo anticorrosivo específico na água de teste.

Na concentração de 3,0 mg/L, no aço carbono, a taxa de corrosão foi de 23,10 mpy com o APA e de 24,71 mpy com o cloro. No cobre a taxa de corrosão foi de 0,32 mpy com o cloro e 0,43 mpy com o APA. No aço inoxidável a taxa de corrosão foi de 0,003 mpy para ambos os biocidas.

Na concentração de 1,0 mg/L, o aço carbono e o cobre apresentaram taxas de corrosão menores quando comparados a concentração de 3,0 mg/L. No aço carbono a taxa de corrosão foi de 18,09 mpy com APA e 22,75 com cloro. No cobre a taxa de corrosão foi de 0,21 com APA e 0,32 com o cloro. No aço inoxidável a taxa de corrosão foi de 0,003 mpy para ambos os biocidas.

Em todas as concentrações a taxa de corrosão foi maior do que as obtidas no experimento sem adição de biocida.

6. Referências bibliográficas

ASTM International. ASTM Standard G1-90, “**Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**”. West Conshohocken, PA: ASTM International; 1999

ALVAREZ-ORTEGA, C.; HARWOOD, C.S. Responses of pseudomonas aeruginosa to low oxygen indicate that growth in the cystic fibrosis lung is by aerobic respiration. **Molecular Microbiology**, v. 65, n. 1, p. 153-165, 2007.

ARAÚJO, P.A.; MALHEIRO, J.; MACHADO, I.; MERGULHÃO, F.; MELO, L.; SIMÕES, M. Influence of flow velocity on the characteristics of pseudomonas fluorescens Biofilms. **Journal of Environmental Engineering**, v. 142, n. 7, 2016.

BECKER, B.; BRILL F. H.H.; TODT, D.; STEINMANN, E.; LENZ, J.; PAULMANN, D.; BISCHOFF, B.; STEINMANN, J. Virucidal efficacy of peracetic acid for instrument disinfection. **Antimicrobial Resistance and Infection Control**, v. 6, p. 114, 2017.

BOTT, T.R.; PINHEIRO, M.M.V.P.S. Biological fouling - velocity and temperature effects. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 55, 1977.

BOTT, T.R.; MILLER, P.C. Mechanisms of biofilm formation on aluminium Tubes. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 33B, p. 177-184, 1983.

CARPENTER, E.J.; PECK, B.B.; ANDERSON, S.J. Cooling water and productivity of entrained phytoplankton. **Marine Biology**, v. 16, p. 37-40, 1972.

CHARACKLIS, W.G. **Biofouling: effects and control**. In____ Biofouling and biocorrosion in industrial water systems. Berlin: Springer-Verlag, 1991, p. 7-27.

CONDIE, L. W. Toxicological problems associated with chlorine dioxide. **American Water Works Association**, v.78, n. 6, p. 73-78, 1986.

COUGHLIN, M.F.; STEIMEL, L. Performance of hydrogen peroxide as a cooling water biocide and its compatibility with other cooling water inhibitors. NACE International: New Orleans, LA, USA, 1997.

DANTAS, E.; **Tratamento de água de refrigeração e caldeiras**. 1ª edição, Ecolab: Rio de Janeiro, 1988.

DE PAULA, P.C.O.; DAMASCENO, N.C.; BATISTA, J.; RÊGO, A. Otimização de controlador pi para um trocador de calor utilizando a metaheurística bat algorithm. Artigo apresentado na conferência SBAI, Natal, Rio Grande do Norte, 2015.

DOĞRUÖZ, N.D.; MINNOS, B.; ILHAN-SUNGUR, E.; ÇOTUK, A. Biofilm formation on copper and galvanized steel surfaces in a cooling-water system. **Journal of Biology**, v. 68, n. 2, p. 105-111, 2009.

ELSMORE, R. Development of bromine chemistry in controlling microbial growth in water systems. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 33, n. 3, p. 245-253, 1994.

FINNEGAN, M.; LINLEY, E.; DENYER, S.P.; MCDONNELL, G.; SIMONS, C. MAILLARD, J. Mode of action of hydrogen peroxide and other oxidizing agents: differences between liquid and gas forms. **Journal Antimicrobial Chemotherapy**, v. 65, p. 2108-2115, 2010.

FLIERMANS, C.B.; BETTINGER, G.E.; FYNSK, A.W. Treatment of cooling systems containing high levels of *Legionella Pneumophila*. **Water Research**, v. 15, n. 6, p. 903-909, 1982.

FOARDE, K.K.; VANOSDELL D.W.; STEIBER R.S. Investigation of gas-phase ozone as a potential biocide. **Applied Occupational and Environmental Hygiene**, V. 12, n. 8, p. 535-542, 2011.

GEORGE, R.P.; MUDALI, U.K. Characterizing biofilms for biofouling and microbial corrosion control in cooling water systems. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 63, n. 6, p. 477-489, 2016.

GENTIL, V. **Corrosão**. 1ª edição. LTC: Rio de Janeiro, 1982.

HEDRICH, S.; SCHLOMANN, M.; JOHNSON, D.B. The iron-oxidizing proteobacteria. **Microbiology**, v. 157, p. 1551-1564, 2011.

HUBER, P.; CARRÉ, B.; ZENO, E. The effect of several non-oxidizing biocides on fine paper wet-end chemistry. **BioResources**, v. 5, n.3, p. 1675-1688, 2010.

JESSEN, C.Q. **Stainless steel and corrosion**. 1ª edição. Denmark, 2011.

JIA, R.; LI, Y.; AL-MAHAMEDH, H.H.; GU, T. Enhanced biocide treatments with d-amino acid mixtures against a biofilm consortium from a water cooling tower. **Frontiers in Microbiology**, v. 8, p. 1-11, 2017.

JOHNSON, R.J.; CRANE, J. Combining advanced biocide evaluation and microbial monitoring to optimise microbial control, Society of Petroleum Engineers in Montgomery, Texas, USA, 2017.

KIM, B.R.; ANDERSON, J.E.; MUELLER, S.A.; GAINES, W.A.; KENDALL, A. M. Literature review—efficacy of various disinfectants against *Legionella* in water systems. **Water Research**, v. 36, n. 18, p. 4433-4444, 2002.

KITIS, M. Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review. **Environment International**, v. 30, n. 1, p. 47-55, 2004.

KRAMER, J.F. Peracetic acid: A new biocide for industrial water applications. Artigo apresentado em Corrosion, março 9-14, New Orleans, 1997.

KURTZ, J.B.; BARTLETT, C.L.R.; NEWTON, U.A.; WHITE, R.A.; JONES, N.L. *Legionella Pneumophila* in cooling water systems: report of a survey of cooling towers in London and a pilot trial of selected biocides. **Epidemiology & Infection**, v. 88, n. 3, p. 369-381, 1982.

KURTZ, J B.; DAVIS, V. Efficacy of bromine biocide in cooling-water systems. **The Lancet**, 1988.

LANGELIER, W.F. The analytical control of anti-corrosion water treatment. **American Water Works Association**, v. 28, n. 10, p. 1500-1521, 1936.

LEI, L.; QU, Q.; BAI, B.; CHEN, Y.; ZHANG, S.; GAO, G.; DING, Z. Effect of NaCl on the corrosion of cold rolled steel in peracetic acid solution. **Internatonal Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 3773-3786, 2012.

LEIVA-GARCÍA, R.; MUÑOZ-PORTERO, J.; GARCÍA-ANTON, J. Influence of calcium hypochlorite on the corrosion behaviour of metal components of residential water pipes. Artigo apresentado em International Conference on Energy Environment Entrepreneurship Innovation, 2011.

LUTTERBACH, M.T.S.; DE FRANÇA, F.P. Biofilm formation in water cooling systems. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 12, p. 391-394, 1996.

MILLER, P.C.; BOTT, T.R. Effects of biocide and nutrient availability on microbial contamination of surfaces in cooling-water systems. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 32, p. 538-546, 1982.

MITSUYA, R. T. **Tratamento biocida de águas de resfriamento com ácido peracético**. Rio de Janeiro, 2018. 80p. Dissertação de Mestrado - Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

PATEL, T.D.; BOTT, T.R. Oxygen diffusion through a developing biofilm of *Pseudomonas Fluorescens*. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 52, p. 187-199, 1991.

PAULUS, W. **Microbicides for the protection of materials: a handbook**. Springer, Netherlands: Dordrecht, 1993.

PAULUS, W. **Directory of microbicides for the protection of materials: a handbook**. Springer, Netherlands: Dordrecht, 2005.

PETRUCCI, G.; ROSELLINI, M. Chlorine dioxide in seawater for fouling control and post-disinfection in potable waterworks. **Desalination**, v. 182, p. 283-291, 2005.

QU, Q.; JIANG, S.; LI, L.; BAI, W.; ZHOU, J. Corrosion behavior of cold rolled steel in peracetic acid solutions. **Corrosion Science**, v. 50 p. 35–40, 2008.

QU, Q.; LI, L.; JIANG, S.; BAI, W.; DING, Z. Effect of sodium molybdate on the corrosion behavior of cold rolled steel in peracetic acid solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39 p. 569–576, 2009.

ROMERO, M.F.; OCANDO, L.; TURRIS, A.; MACHUCA, L.L. Evaluation of Non-oxidizing biocides to control sulfate-reducing bacteria on a produced water injection plant. Artigo apresentado em Corrosion, março 15-19, Dallas, 2015.

ROHTASH; SINGH, A. K.; KUMAR, R. Corrosion study of stainless steels in peracetic acid bleach media with and without chloride and chelant. **International Journal of Research and Innovations in Science and Technology**, v. 1, n. 1 p. 1-10, 2014.

RUBIO, D.; LÓPEZ-GALINO, C.; CASANUEVA, J.F.; NEBOT, E. Monitoring and assessment of an industrial antifouling treatment. Seasonal effects and influence of water velocity in an open once-through seawater cooling system. **Applied Thermal Engineering**, v. 67, p. 378-387, 2014.

SAMINI, A. Micro-organisms of cooling tower problems and how to manage them. **International Journal of Basic and Applied Science**, v. 1, n. 4, p. 705-715, 2013.

SANTOS, I.B. Tratamento e análise de água industriais. Projeto de Graduação, Universidade de Caxias do Sul, 2011.

SIMPSON, G.; MILLER, R.F.; LAXTON, G.D.; CLEMENTS, W.R. A focus on chlorine dioxide: the “ideal” biocide. Houston, Tex. Unichem Intl. Inc. Disponível em: www.clo2.com/reading/waste/corrosion.html. Acessado em Nov 13, 2019.

SINGH, A.K.; SINGH, G. Corrosion of stainless steels in chlorine dioxide solution. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 49, n. 6, p. 417-425, 2002.

SU, W.; TIAN, Y.; PENG, S. The influence of sodium hypochlorite biocide on the corrosion of carbon steel in reclaimed water used as circulating cooling water. **Applied Surface Science**, v. 315, p. 95-103, 2014.

SUN, C.; CHEN, Y.; CHENG, Y.; ZHANG, M.; WU, J.; HUANG, C. A research on bactericidal agent of heterotrophic bacteria in cooling water by

composite of non-oxidizing biocide and oxidizing biocide. **Advanced Materials Research**, v. 955-959, p. 1036-1040, 2014.

TRUEBA, A.; GARCÍA, S.; OTERO, F. M.; VEGAA, L. M.; MADARIAGA, E. Influence of flow velocity on biofilm growth in a tubular heat exchanger-condenser cooled by seawater. **Biofouling**, v. 31, n. 6, p. 527-534, 2015.

THANOMSUB, B.; ANUPUNPISIT, V.; CHANPHETCH, S.; WATCHARACHAIPONG, T.; POONKHUM, R.; SRISUKONTH, C. Effects of ozone treatment on cell growth and ultrastructural changes in bacteria. **Journal of General and Applied Microbiology**, v. 48, n. 4, p. 193–199, 2002.

VEIGA, A.A. **Estudo do efeito biocida do cloro e do peróxido de hidrogênio em sistemas de resfriamento com reúso de efluente como água de reposição**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

VAN HAUTE, S.; LÓPEZ-GÁLVEZ, F.; GÓMEZ-LÓPEZ, V.M.; ERIKSSON, M.; DEVLIEGHIERE, F.; ALLENDE, A.; SAMPERS, I. Methodology for modeling the disinfection efficiency of fresh-cut leafy vegetables wash. **International Journal of Food Microbiology**, v. 208, p. 102-103, 2015.

VENKATNARAYANAN, S.; MURTHY, P.S.; KIRUBAGARAN, R.; VENUGOPALAN, V. P. Chlorine dioxide as an alternative antifouling biocide for cooling water systems: Toxicity to larval barnacle *Amphibalanus reticulatus* (Utinomi). **Marine Pollution Bulletin**, v. 124, n.2, p. 803-810, 2017.

VIERA, M.R.; GUIAMET, P.S.; MELE, M.F.L.; Videla H.A. Use of dissolved ozone for controlling planktonic and sessile bacteria in industrial cooling systems. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 44, n. 4, p. 201-207, 1999.

VIERA, M.R.; GUIAMET, P.S.; MELE, M.F.L.; VIDELA, H.A. Use of ozone as a biocide in cooling water systems. **Corrosion Reviews**, v. 11, n. 3-4, p. 177-196, 1993

XIE, X-J.; ZHANG, Y-L.; ZHANG, Y., FU, H.; GONG, M-C, TIAN, L., FU, Q. Study on the application of biocides in the seawater cooling system and their killing effect in the laboratory. **Advances in Engineering**, v. 100, 2017.

TENGYUN, Z.; JINGLI, L.; CHUANG, K.; LI, Z. Peracetic Acid Synthesis by Acetaldehyde Liquid Phase Oxidation in Trickle Bed Reactor. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 15, n. 3, p. 320-325, 2007.

ZHAO X.; ZHANG, T.; ZHOU, Y.; LIU, D. Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide Part I: Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 271, p. 246-252, 2007.

ZOELLNER, C.; AGUAYO-ACOSTA, A.; SIDDIQUI, M. W.; DÁVILA-AVIÑA, J. E. **Peracetic acid in disinfection of fruits and vegetables**. In___ **Postharvest Disinfection of Fruits and Vegetables**. Amsterdam: Elsevier, 2018, p. 53-66.