

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos.

Inicialmente são apresentados os resultados referentes aos ensaios de corrosão, mostrando as taxas de corrosão encontradas nos ensaios com e sem adição dos biocidas e a interpretação dos valores obtidos.

Finalmente, serão apresentados os resultados obtidos através das análises bacteriológicas efetuadas na água de resfriamento, bem como a sua interpretação e relação com os resultados obtidos nas experiências de corrosão.

4.1. Ensaio de corrosão

Para o cálculo da taxa de corrosão foi verificada a perda de massa ocorrida durante o ensaio de corrosão, subtraindo-se da sua massa original a massa após o ensaio. Como a perda de massa é influenciada pela área exposta e tempo de exposição, essas variáveis são combinadas e expressas em taxa de corrosão.

Os cupons foram pesados em balança analítica com precisão de milésimo de grama e o cálculo foi efetuado de acordo com a Norma NACE TM 0193-2000, através da seguinte fórmula:

$$CR = 87,6 W/dat$$

Onde: CR = Taxa de corrosão (mm/y), W = perda de massa (mg), d = densidade do cupom de prova (g/cm^3), a = área exposta do cupom de prova (cm^2), t = tempo de exposição (horas).

De acordo com a Norma NACE TM 0193-2000, a densidade do aço carbono AISI 1020 é 7,86 g/cm³.

As taxas de corrosão foram obtidas em mmy (milímetros de penetração por ano). De acordo com Gentil (1982), esta unidade indica a penetração e profundidade do ataque corrosivo e pode ser convertidas em mdd (miligramas por decímetro quadrado de área exposta por dia), que é a unidade mais utilizada no meio industrial, através da seguinte fórmula:

$$\text{mdd} = \text{mmy} \cdot d / 0,036.$$

Para cada dosagem aplicada do biocida, calculou-se a perda de massa média nos cupons de prova e obteve-se assim a taxa de corrosão média em cada condição.

Para cada valor médio da taxa de corrosão obtida, foi calculado o desvio-padrão experimental, o qual é definido por Triola (1999) como sendo a medida da variação dos valores experimentais em relação à média e pode ser calculado pela fórmula:

$S = [\sum(X_i - X_m)^2 / n - 1]^{1/2}$, onde S é o desvio padrão, X_i o valor experimental, X_m a média e n é o número de valores experimentais.

Para verificar a homogeneidade dos valores, foi calculado o coeficiente de Variação de Pearson (CVP), que é definido por Triola (1999) como sendo a razão entre o desvio-padrão e a média e fornece uma estimativa da dispersão e variabilidade dos dados. Quanto menor for o valor de CVP, maior será a homogeneidade dos valores obtidos. O CVP pode ser determinado pela fórmula:

$$\text{CVP} = S / X_m \times 100.$$

Os resultados obtidos estão descritos nas **Tabelas 4 e 5**.

Concentração do biocida (ppm)	Taxa de corrosão média em pH = 5,5 (mdd)	Desvio padrão em pH = 5,5 (mdd)	CVP (%) em pH = 5,5	Taxa de corrosão média em pH = 8,5 (mdd)	Desvio padrão em pH = 8,5 (mdd)	CVP (%) em pH = 8,5
0	31	4,6	15	31	1,7	5,5
2	36	1,6	4,4	36	3,5	9,7
6	41	5,0	12	40	1,1	2,7

Tabela 4 – Efeito corrosivo do peróxido de hidrogênio em pH 5,5 e 8,5.

Concentração do biocida (ppm)	Taxa de corrosão média em pH = 5,5 (mdd)	Desvio padrão em pH = 5,5 (mdd)	CVP (%) em pH = 5,5	Taxa de corrosão média em pH = 8,5 (mdd)	Desvio padrão em pH = 8,5 (mdd)	CVP (%) em pH = 8,5
0	31	4,6	15	31	1,7	5,5
2	34	1,5	4,4	31	1,2	3,9
6	39	4,0	10	35	1,6	4,5

Tabela 5 – Efeito corrosivo do cloro em pH 5,5 e 8,5.

Colocando os dados da tabela em gráficos, é possível analisar com mais detalhes os resultados obtidos e comparar as taxas de corrosão causadas pela adição de cloro e peróxido de hidrogênio na água.

Através das **Figuras 12 e 13**, é possível observar que os resultados obtidos sugerem que os efeitos corrosivos do cloro e do peróxido de hidrogênio no material testado são muito próximos, não permitindo afirmar qual é o produto mais corrosivo e que a diferença entre as taxas de corrosão obtidas com a adição

dos dois biocidas foi pequena em relação aos valores de taxa de corrosão encontrados quando não houve adição de biocida.

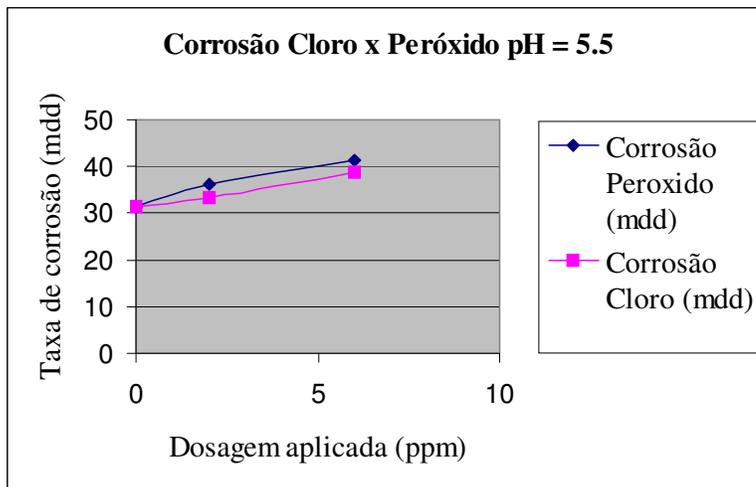


Figura 12 – Comparação das taxas de corrosão em pH = 5.5

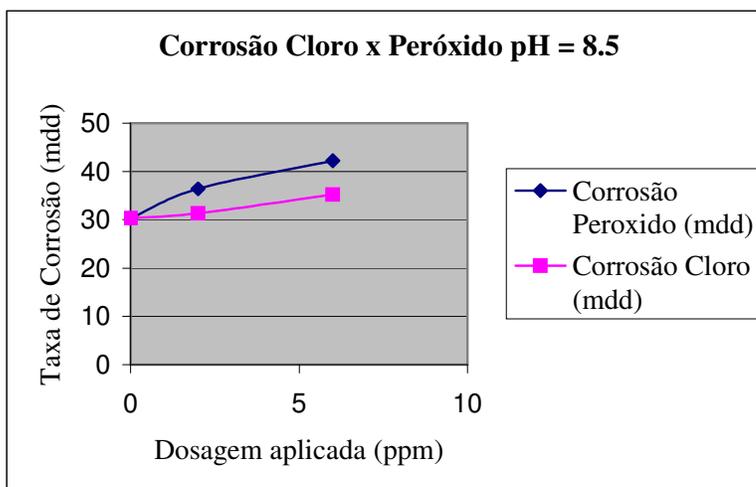


Figura 13 – Comparação das taxas de corrosão em pH = 8.5.

Deve-se levar em consideração que o período de exposição do aço ao meio corrosivo foi curto (96 horas). Na indústria, o monitoramento da taxa de corrosão em cupons de prova é efetuado em períodos que variam de 30 a 40 dias. Caso fosse adotado um tempo de exposição maior nos experimentos e fosse possível efetuar uma reposição contínua de cloro e peróxido de hidrogênio na água com o objetivo de manter constantes as concentrações dos biocidas, seria provável observar taxas de corrosão maiores.

Apesar de ter sido adotado um tempo de exposição curto, os resultados fornecem uma estimativa da tendência corrosiva dos biocidas e permitem descrever os mecanismos de corrosão observados no aço carbono durante os testes.

Segundo Gentil (1982), verifica-se que em valores de pH entre 4 e 10, em água aerada e em temperatura ambiente, a taxa de corrosão do ferro independe do pH e depende apenas da rapidez com que o oxigênio difunde para a superfície metálica. Indiferente ao pH observado para a água, a superfície do ferro estará sempre em contato com uma camada de óxido ferroso (FeO) hidratado, cujo pH observado é cerca de 9,5. Em região ácida, $\text{pH} < 4.0$, a película de FeO é dissolvida ocorrendo uma redução do pH na superfície, e o ferro fica em contato direto com o meio aquoso.

Em $\text{pH} > 10$, o aumento da alcalinidade do meio eleva o pH na superfície do ferro e a taxa de corrosão diminui, pois o ferro fica passivado em presença de álcalis e oxigênio dissolvido. O efeito do pH na taxa de corrosão do ferro, em água aerada e em temperatura ambiente pode ser verificada pela **Figura 14**:

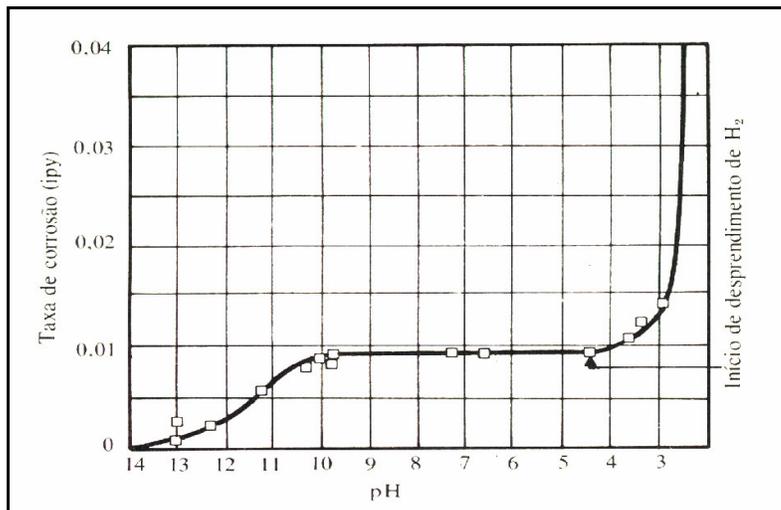


Figura 14 – Efeito do pH na taxa de corrosão do ferro. (Gentil, 1982)

O peróxido de hidrogênio decompõe-se em meio aquoso de acordo com a seguinte reação:



De acordo com a reação (15), pode-se concluir que o peróxido de hidrogênio quando dosado na concentração de 6,0 ppm gera aproximadamente 2,8 ppm de oxigênio dissolvido e quando dosado na concentração de 2,0 ppm, gera cerca de 1,0 ppm de oxigênio. Este aumento na quantidade de oxigênio dissolvido no meio aquoso pode acelerar o processo corrosivo. Este fato pode explicar os valores mais altos de taxa de corrosão observada nos testes envolvendo o peróxido de hidrogênio, podendo-se concluir que o efeito corrosivo deste composto pode estar em parte associado ao teor de oxigênio liberado em sua decomposição. Além disso, o fluxo de íons ferro no meio aquoso decorrente do processo corrosivo aceleram a decomposição do peróxido de hidrogênio, liberando mais oxigênio dissolvido e conseqüentemente aumentando a corrosão. Além disso o peróxido de hidrogênio é um oxidante mais potente do que o oxigênio e também capaz de causar corrosão no ferro.

O oxigênio dissolvido teve um papel importante no mecanismo de corrosão observado nos testes. Para melhor explicar o efeito do oxigênio no processo corrosivo, devemos analisar a teoria eletroquímica da corrosão e estudar os seus mecanismos.

Quando o ferro está exposto em meio aquoso com presença de oxigênio dissolvido, o processo corrosivo ocorrerá de acordo com os seguintes mecanismos:

Oxidação do ferro no anodo:



Em meio neutro ou básico e aerado, ocorrerá redução no catodo de acordo com a reação (17):



Em meio ácido e aerado, ocorrerá redução no catodo de acordo com a reação (18):



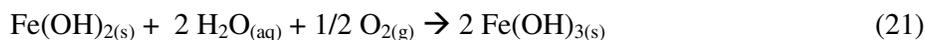
Verifica-se, em meio neutro ou básico, que a região catódica torna-se básica devido à formação de hidroxila, OH^- , com conseqüente elevação de pH. Em meio ácido pode ocorrer uma diminuição do valor do pH, devido à reação de neutralização:



Os íons metálicos Fe^{2+} migram em direção ao catodo e os íons hidroxila, OH^- , migram em direção ao anodo, e numa região intermediária, esses íons se encontram formando o $\text{Fe}(\text{OH})_2$, hidróxido ferroso.



O $\text{Fe}(\text{OH})_2$ formado, na presença de oxigênio, pode sofrer oxidação:



A formação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ foi observada durante a exposição dos cupons de prova ao meio corrosivo, tanto nos testes com adição de cloro e peróxido de hidrogênio como nos testes sem adição de biocida, sendo caracterizado por um precipitado de cor castanha avermelhada, como se pode observar nas **Figuras 15, 16 e 17**:



Figura 15 – Cupom antes da exposição ao meio corrosivo.



Figura 16 – Cupom após 24 horas de exposição.



Figura 17 – Cupom após 96 horas de exposição.

Segundo Braga (2002), considerando o ar seco e à temperatura ambiente, a pressão parcial do oxigênio é de 0,21 atm, o que corresponde a uma solubilidade em água pura de aproximadamente 8,5 ppm. Considerando a densidade do oxigênio como sendo 1,42 g/L, a concentração de 8,5 ppm equivale ao valor 6,0 mL/l de oxigênio dissolvido na água.

A **Figura 18** mostra que, em água destilada, 6,0 mL/l de oxigênio dissolvido causa uma taxa de corrosão de aproximadamente 50 mdd no ferro, ou seja, independente da adição de cloro ou peróxido de hidrogênio na água, já se esperava obter uma certo grau de corrosão no aço carbono em virtude da absorção do oxigênio atmosférico pela água.

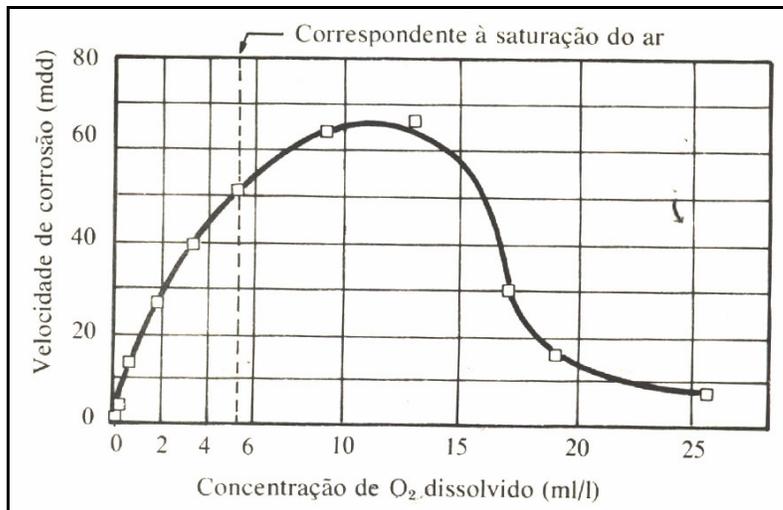


Figura 18 – Taxas de corrosão esperadas em função da concentração de oxigênio dissolvido em meio aquoso. (Gentil, 1982)

Analisando a **Figura 18**, pode-se observar que em água destilada, a concentração crítica de oxigênio acima da qual a corrosão decresce, é de cerca de 12 mL/l, concentração que gera uma taxa de corrosão de aproximadamente 65 mdd.

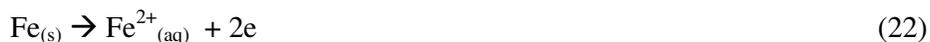
Esta concentração crítica tende a aumentar com sais dissolvidos presentes na água e diminuir com o aumento do pH. Com pH em torno de 10, a concentração crítica de oxigênio atinge o valor de 6 mL/l para água saturada de ar, sendo ligeiramente menor para soluções mais alcalinas.

Observa-se que os valores de taxa de corrosão obtidos com adição de cloro, peróxido de hidrogênio e sem biocida estão próximos aos valores de taxa de corrosão mostrados na **Figura 18**, ressaltando a influência do oxigênio dissolvido nos mecanismos de corrosão observados nos testes.

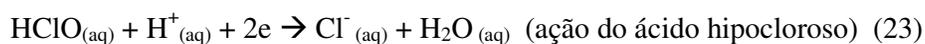
As taxas de corrosão encontradas indicam que o principal fator causador da corrosão no ferro parece ser o oxigênio presente na água. A amostra sem adição de biocida apresentou taxas de corrosão muito próximas às encontradas com a adição de cloro e peróxido em todas as concentrações aplicadas e valores de pH utilizados nos ensaios.

Com a adição do cloro na água, houve somente um ligeiro aumento da taxa de corrosão, em decorrência da ação oxidante do ácido hipocloroso sobre o ferro, como se pode observar nos mecanismos de corrosão descritos abaixo:

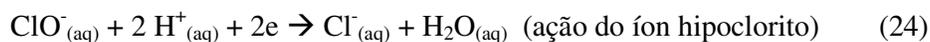
A.- Anodo:



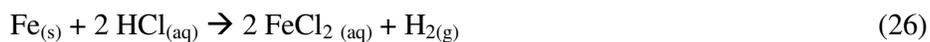
B.- Catodo:



ou



Em ambos os casos, há geração de íon cloreto, que ataca o ferro gerando FeCl_2 . Este sal hidrolisa, gerando ácido clorídrico, que atacará o ferro, como se pode observar pelas reações (25) e (26):



O processo corrosivo prossegue com a hidrólise do FeCl_2 , gerando mais HCl, que atacará o ferro gerando “pites” em sua superfície.

Os resultados para o cloro demonstraram que a taxa de corrosão diminuiu com o aumento do pH, conforme mostrado na **Figura 19**:

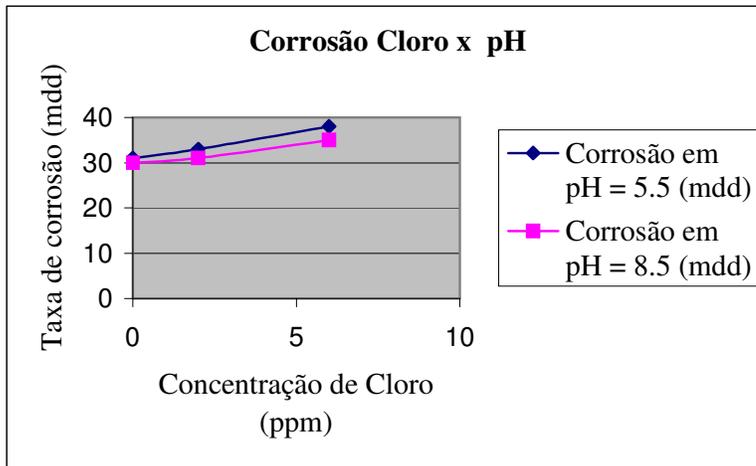


Figura 19 – Corrosão do cloro em diferentes valores de pH.

A diminuição da taxa de corrosão em pH alcalino já era um resultado esperado. Através do diagrama de distribuição do cloro em água mostrado na **Figura 7**, pode-se constatar que em pH 5,5, cerca de 90 % de todo o cloro presente na água está sob a forma de HClO, enquanto que em pH 8,5, praticamente todo o cloro presente está na forma de íon hipoclorito.

O ácido hipocloroso é um oxidante mais forte do que o íon hipoclorito, fato que justifica a tendência em se obter valores mais altos para a taxa de corrosão em pH = 5,5.

Para o ensaio realizado com peróxido de hidrogênio em pH 8,5, observou-se uma taxa de corrosão um pouco mais elevada do que em pH 5,5, na concentração de 6,0 ppm. Na concentração de 2,0 ppm, não foi observada diferença na taxa de corrosão em função do pH. Estes resultados podem ser observados na **Figura 20**.

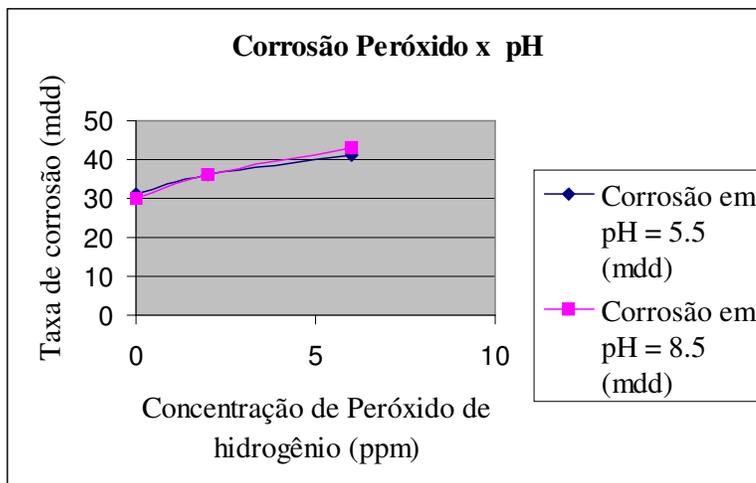


Figura 20 – Corrosão do peróxido de hidrogênio em diferentes valores de pH.

Em pH 8,5, o peróxido de hidrogênio apresenta uma maior taxa de decomposição do que em pH 5,5, aumentando a concentração de oxigênio dissolvido no meio e conseqüentemente acelerando a corrosão do ferro. Obteve-se também taxas de corrosão mais elevadas com o peróxido na concentração de 6,0 ppm, tanto em pH 8,5 como em pH 5,5, pois ocorreu uma maior liberação de oxigênio no meio em virtude da maior concentração do peróxido de hidrogênio dosado.

Na concentração de 2,0 ppm, esperava-se obter uma maior taxa de corrosão em pH 8,5 do que em pH 5,5, uma vez que em meio alcalino, o peróxido apresenta uma maior decomposição e liberação de oxigênio. Porém, o resultado nos dois valores de pH foi o mesmo. Na concentração de 2,0 ppm, a taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio é aproximadamente três vezes menor do que em 6,0 ppm. Deve-se também levar em consideração que as superfícies dos cupons metálicos não são idênticas e algumas podem apresentar fraturas e defeitos em sua película de proteção. Quando há fraturas na superfície metálica, podem ser formadas pilhas locais e severa corrosão localizada nas áreas onde há fraturas de películas.

A corrosão observada nos cupons de aço carbono quando a água foi dosada com peróxido de hidrogênio pode ter sido causada pelo oxigênio liberado em sua decomposição, porém o próprio peróxido, por ser um agente oxidante, causou

ataque no ferro, como se pode observar nos mecanismos descritos nas reações a seguir:

A.- Anodo:



B.- Catodo:



C.- Reação global:



Uma vez dosados em água, ambos os biocidas decompõe-se espontaneamente. O íon hipoclorito sofre decomposição de acordo com a reação (30):



Sendo assim, os resultados não permitem afirmar que o peróxido de hidrogênio seja mais corrosivo do que o íon hipoclorito. Através da reação (30), pode-se observar que a decomposição do íon hipoclorito, assim como a decomposição do peróxido de hidrogênio, também libera oxigênio na água.

4.2. Ensaio de análise bacteriológica

Não existe, até o presente momento, nenhuma legislação ou norma internacionalmente aceita que estabeleça um padrão de qualidade para águas utilizadas em processos de resfriamento. Porém alguns autores e empresas na área de tratamento de águas adotam critérios de qualidade a serem seguidos para evitar danos causados pela corrosão, incrustações e crescimento microbiológico. Normalmente adota-se como limite máximo de carga microbiana em águas de resfriamento a especificação microbiológica de $1,0 \times 10^4$ UFC/mL, sendo este valor um consenso entre a maioria dos autores da área. Na indústria, este valor é medido pela mesma técnica que foi utilizada nesta pesquisa, ou seja, colocando-se uma amostra da água do sistema em contato com um meio de cultura não seletivo e calculando-se a quantidade de unidades formadoras de colônia por mililitros da amostra.

Como o principal problema em um sistema de resfriamento são os organismos sésseis (que crescem aderidos às superfícies), às vezes a contagem de bactérias na água pode não fornecer resultados confiáveis sobre o grau de contaminação do sistema, sendo necessário o emprego de outros métodos de avaliação para detectar bactérias sésseis.

A flutuação natural e a distribuição irregular dos microrganismos em meios líquidos pode dificultar a correta avaliação do seu número em uma amostra de água. As populações planctônicas podem apresentar mudanças quantitativas e qualitativas enquanto a amostra está no recipiente. Isso pode ser causado pela morte seletiva de certos membros da população (que provê nutrientes para o crescimento de outros) e pela adsorção seletiva de alguns organismos às paredes do recipiente. A população muda qualitativa e quantitativamente quando as células aderem ao recipiente.

Apesar do método utilizado para contagem bacteriana apresentar estas limitações, foi possível obter resultados satisfatórios e que podem elucidar o mecanismo de ação do cloro e do peróxido de hidrogênio quando aplicados como biocidas.

Os resultados permitem comparar ação biocida dos dois produtos testados e avaliar a sua eficiência em função do pH e do tempo de contato.

4.2.1. Temperatura de incubação

O experimento para determinação da temperatura de incubação resultou em um crescimento de 9×10^6 UFC/mL na temperatura de 25°C e 2×10^7 UFC/mL na temperatura de 37°C , após 48 horas de incubação. Obteve-se assim um maior crescimento na temperatura de 37°C , sendo então esta condição aplicada nos demais testes.

4.2.2. Avaliação da microbiota presente na água de resfriamento

A estrutura das bactérias pode ser observada através de coloração de Gram que divide as bactérias em dois grupos: Gram-positivas e Gram-negativas. A reação das bactérias à técnica de Gram expressa diferentes características no que diz respeito à estrutura, permeabilidade da parede celular, fisiologia e metabolismo das bactérias.

A parede da célula Gram-negativa é constituída por estruturas de múltiplas camadas, que não retêm o corante quando submetidas a solventes nos quais o corante é solúvel, sendo descoloradas e, quando acrescentado um outro corante, adquirem nova coloração. Já a parede da célula Gram-positiva consiste de uma única camada que retém o corante aplicado, não adquirindo a coloração do segundo corante.

Dentre as bactérias Gram-positivas, pode-se citar como exemplo as bactérias dos gêneros *Bacillus* e *Micrococcus*. Bactérias dos gêneros *Pseudomonas* e

Aerobacter, muito encontradas em águas expostas a contaminação do ar, são do tipo Gram-negativas.

Através de uma avaliação visual das colônias presentes na placa de petri, foi constatado que a microbiota presente na água de resfriamento era constituída basicamente de bactérias Gram-negativas e Gram-positivas, sendo possível observar nitidamente uma grande predominância de bactérias Gram-positivas, na forma de bastonetes.

A água de resfriamento ficou exposta à atmosfera industrial durante um longo período de tempo. Ao longo deste tempo, sofreu contaminação por bactérias presentes no meio ambiente. Através da avaliação visual, foi possível constatar a presença de bactérias Gram-positivas do gênero *Bacillus*, que são encontradas principalmente no ar e na poeira.

Através da **Figura 21** é possível observar a presença de colônias de bactérias Gram-positivas no experimento realizado. Estas colônias são representadas pelas manchas brancas na placa de petri.



Figura 21 – Crescimento de bactérias Gram-positivas na água de resfriamento.

4.2.3.

Análise físico-química da água de resfriamento

A análise foi efetuada pelo Laboratório Analytical Solutions S.A., revelando os seguintes resultados, apresentados na **Tabela 6**:

Parâmetro	Unidade	Valores
Sulfato	mg/L	47.59
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	126.72
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	< 100
Turbidez	UNT	0.5
Condutividade	μS/cm	198
Dureza Total	mg/L	25.57
Alcalinidade Total	mg CaCO ₃ /L	56
Carbono Orgânico Dissolvido	mg/L	< 0.3

Tabela 6 – Análise Físico-Química da água de resfriamento.

4.2.4.

Comparação entre ação biocida do cloro e do peróxido de hidrogênio

Os resultados de contagem bacteriana, obtidos com a aplicação de cloro e peróxido de hidrogênio, em diferentes dosagens, nos dois valores de pH e nos dois tempos de contato adotados, encontram-se nas **Tabela 7 e 8**:

Dosagem do Biocida (ppm)	Contagem Bacteriana H ₂ O ₂ pH 8.5 (UFC/mL)	Contagem Bacteriana H ₂ O ₂ pH 8.5 (UFC/mL)	Contagem Bacteriana Cloro pH 8.5 (UFC/mL)	Contagem Bacteriana Cloro pH 5.5 (UFC/mL)
0	1.2 x 10 ⁶	6.5 x 10 ⁵	1.2 x 10 ⁶	6.5 x 10 ⁵
2	4.6 x 10 ⁵	4.5 x 10 ⁴	1.1 x 10 ³	8.0 x 10 ³
6	1.3 x 10 ⁵	1.2 x 10 ⁴	5.0 x 10 ²	2.0 x 10 ³

Tabela 7 – Resultados obtidos com a aplicação de cloro e peróxido em tempo de contato de 20 minutos.

Dosagem do biocida (ppm)	Contagem bacteriana H ₂ O ₂ pH 8.5 (UFC/mL)	Contagem bacteriana H ₂ O ₂ pH 5.5 (UFC/mL) 5 horas	Contagem bacteriana Cloro pH 8.5 (UFC/mL)	Contagem bacteriana com Cloro pH 5.5 (UFC/mL)
0	8.0 x 10 ⁵	3.4 x 10 ⁵	8.0 x 10 ⁵	3.4 x 10 ⁵
2	6.2 x 10 ³	1.1 x 10 ³	3.3 x 10 ³	3.8 x 10 ²
6	1.4 x 10 ³	7.6 x 10 ²	2.2 x 10 ³	1.1 x 10 ²

Tabela 8 – Resultados obtidos com a aplicação de cloro e peróxido em tempo de contato de 5 horas.

Para efeito de comparação, optou-se em colocar os valores de UFC/mL em escala logarítmica e lançá-los em um gráfico. A **Figura 22** mostra o gráfico referente aos resultados obtidos com tempo de contato de 20 minutos e a **Figura 23** mostra o gráfico referente a 5 horas de contato dos biocidas na água.

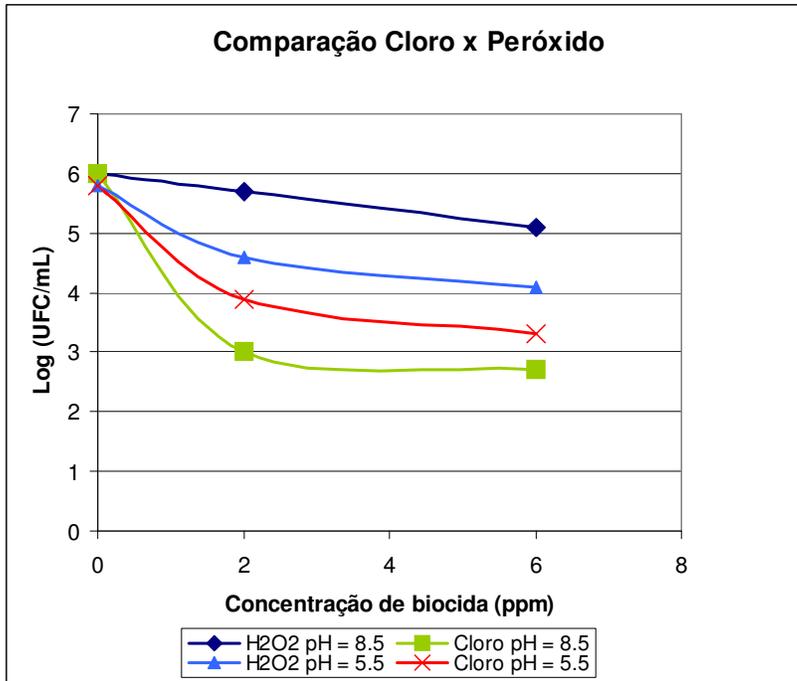


Figura 22 - Resultados de UFC/mL em escala logarítmica no tempo de contato de 20 minutos.

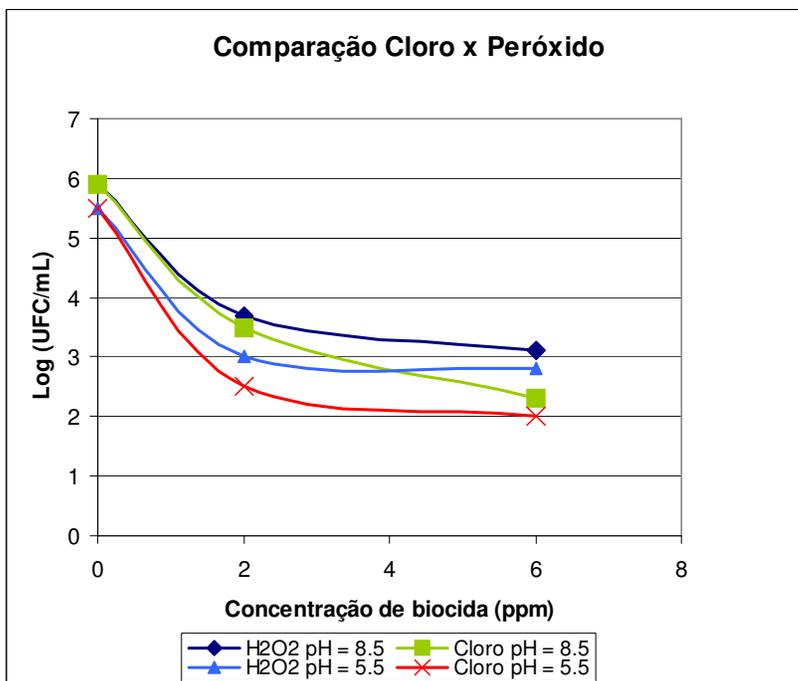


Figura 23 - Resultados de UFC/mL em escala logarítmica em tempo de contato de 5 horas.

Pelas **Tabelas 7 e 8**, pode-se observar que ocorreu um crescimento bacteriano ligeiramente maior nas amostras sem adição de biocida em pH 8,5, tanto em 20 minutos como em 5 horas. Este resultado já era esperado, pois a maioria das bactérias apresentam um maior crescimento em pH neutro ou ligeiramente alcalino.

Pelos resultados obtidos, observa-se que o peróxido de hidrogênio apresenta um efeito biocida mais limitado do que o cloro, independente do tempo de ação do produto. Nos experimentos realizados em tempo de contato de 20 minutos, somente com a adição de cloro foi possível reduzir a quantidade de bactérias na água para um valor menor que o limite máximo de $1,0 \times 10^4$ UFC/mL. Em 20 minutos de ação, a aplicação do cloro em pH 8,5 resultou em uma redução da de 10^3 UFC/mL na concentração de 2,0 ppm e de 10^4 UFC/mL na concentração de 6,0 ppm, obtendo-se uma contagem final inferior à especificação microbiológica utilizada nas indústrias. Os resultados para o cloro em pH 5,5 também foram satisfatórios, revelando uma redução na população bacteriana de 10^2 UFC/mL tanto na concentração de 2,0 ppm como na concentração de 6,0 ppm, atingindo-se um valor final da ordem de 10^3 UFC/mL.

O tratamento da água de resfriamento com peróxido de hidrogênio resultou em uma limitada redução da carga microbiana com 20 minutos de ação do produto. Obteve-se uma redução de 10 UFC/mL em relação ao valor encontrado na água sem adição de biocida, nos dois valores de pH adotados e nas concentrações de 2,0 e 6,0 ppm. Entretanto, caso a população bacteriana inicialmente presente na água fosse menor do que a encontrada no experimento realizado, o peróxido de hidrogênio poderia exercer um efeito satisfatório no controle microbiológico e a com a sua aplicação seria possível atingir uma redução bacteriana inferior ao limite máximo adotado em sistemas de resfriamento.

Em 5 horas de ação, com a as dosagens mantidas constantes, tanto o cloro como o peróxido de hidrogênio apresentaram um melhor desempenho como biocidas. A aplicação do peróxido de hidrogênio resultou em uma redução de 10^2 UFC/mL na população bacteriana presente na água, nos dois valores de pH em

que foi aplicado. Em pH 5,5 e na dosagem de 6,0 ppm, o peróxido de hidrogênio apresentou o seu melhor desempenho, reduzindo de 10^5 para 10^2 UFC/mL a carga bacteriana presente na água de resfriamento. Para o cloro, obteve-se uma redução de 10^2 UFC/mL em pH 8,5 e uma redução 10^3 UFC/mL em pH 5,5.

Em relação aos resultados envolvendo o peróxido de hidrogênio, observa-se que não houve uma diferença significativa na redução da contaminação bacteriana em função do pH da água, tanto no ensaio realizado em 20 minutos como no ensaio realizado em 5 horas. Segundo Penna et al., (2001), a ação antimicrobiana do peróxido de hidrogênio é pouco sensível ao pH e à presença de matéria orgânica presente na água. O produto apresenta uma menor reatividade e melhor seletividade em relação a compostos orgânicos presentes na água do que o cloro.

Os resultados sugerem que o peróxido de hidrogênio necessita de um maior tempo de ação para que sua aplicação leve a uma redução satisfatória da contaminação bacteriana na água de resfriamento. Os valores obtidos mostram claramente que a sua ação é mais lenta do que o cloro.

O peróxido de hidrogênio mostra uma atividade eficaz frente a amplo espectro de microrganismos, porém a presença das enzimas catalase e peroxidase ou de outras enzimas no ambiente intracelular podem aumentar a tolerância do microorganismo na presença deste agente em baixas concentrações, como as utilizadas nos experimentos.

A atividade do peróxido de hidrogênio pode ser inativada na presença de catalase produzida nos sistemas citocrômicos de microrganismos aeróbios e anaeróbios, o que resulta na degradação do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio (Donnel & Russell, 1998). Este fator consiste em uma limitação do peróxido de hidrogênio quando utilizado como biocida em baixas concentrações, pois estas enzimas conferem ao microorganismo uma resistência ao produto.

Impurezas presentes na água podem interferir na atividade do peróxido de hidrogênio. A ação do peróxido de hidrogênio é sensível à presença de metais na água. Durante o período em que foi exposta à atmosfera industrial, a amostra ficou

próxima a uma unidade de produção de aço, denominada Aciaria. Este processo gera um grande volume de material particulado, contendo vários tipos metais. O **Quadro 2** mostra alguns compostos geralmente encontrados nos pós de Aciaria de algumas indústrias siderúrgicas do mundo.

Elemento	Concentração (% massa ou ppm)
Ferro (Fe)	1,35 – 16,55 %
Zinco (Zn)	1,44 – 24,8 %
Cádmio (Cd)	9 – 714 ppm
Chumbo (Pb)	0,07 – 3,22 %
Cromo (Cr)	1340 ppm
Cálcio (Ca)	0,7 – 11,5 %
Magnésio (Mg)	0,75 %
Manganês (Mn)	1,55 %
Silício (Si)	1,3 %
Sódio (Na)	4,75 %
Potássio (K)	1,9 %
Enxofre (S)	4000 ppm

Quadro 2 – Composição química típica de pós de Aciaria em indústrias siderúrgicas
(Fonte: Marroquín & Benique, 2004)

Alguns ensaios preliminares revelaram uma alta decomposição do peróxido de hidrogênio quando aplicado nas concentrações de 2,0 e 6,0 ppm na amostra de água de resfriamento coletada. Aplicou-se o produto nas duas concentrações em duas amostras da água em pH neutro e após uma hora de ação, foi realizada uma medida da sua concentração na água. Este ensaio mostrou uma redução de 50 % na concentração de 2,0 ppm e uma redução de 62 % na concentração de 6,0 ppm. As mesmas experiências foram feitas dosando cloro nas mesmas concentrações e foram observadas reduções menores do que 10 %. Em água destilada, supostamente isenta de impurezas metálicas, não foi observada decomposição do peróxido de hidrogênio e do cloro no período de 1 hora.

A presença de traços de alguns destes metais na água pode ter influenciado na baixa eficiência do peróxido de hidrogênio quando comparado ao cloro nos

experimentos realizados em menor tempo de contato. A presença de íons metálicos na água acelera a decomposição do peróxido de hidrogênio.

A condutividade é uma expressão numérica da capacidade de uma água conduzir corrente elétrica, sendo determinada pela presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em cátions e ânions. Permite estimar a quantidade de sais dissolvidos existentes na água, e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes.

O valor encontrado para a condutividade na análise físico-química da água de resfriamento (**Tabela 6**) pode ser considerado elevado se comparado com os valores de condutividade em águas com alto teor de pureza, ou seja, com baixa concentração de íons dissolvidos. Segundo Hermes & Silva (2004), a água destilada e a água desmineralizada apresentam valores de condutividade que variam de 0,5 a 3,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Os resultados obtidos na análise físico-química da água de resfriamento, principalmente o teor de sólidos dissolvidos totais e a condutividade, sugerem que a contaminação da água de resfriamento pode ter sido em parte provocada por impurezas liberadas no processo siderúrgico e fortalecem a hipótese de que íons metálicos presentes na água podem acelerar a decomposição do peróxido de hidrogênio, uma vez que quando o produto é dosado em água com baixa condutividade, não sofre rápida decomposição.

Os resultados do cloro foram satisfatórios, porém, no ensaio realizado com tempo de contato de 20 minutos, esperava-se obter uma maior redução da carga bacteriana em pH 5,5 do que em pH 8,5, uma vez que neste valor de pH praticamente todo o cloro presente está na forma de ácido hipocloroso, que é a forma mais ativa para desinfecção. No pH 8,5, o cloro está presente em sua maior parte na forma de íon hipoclorito, que possui baixa eficiência biocida.

O cloro, por ser um oxidante extremamente potente, não possui uma atuação muito seletiva, oxidando rapidamente todo o material que entra em contato. É muito sensível à presença de matéria orgânica, degradando-a rapidamente através

de oxidação. A água foi estocada e armazenada em laboratório para ser utilizada nos experimentos. Durante este período de armazenamento, é possível que tenha ocorrido um acúmulo de matéria orgânica decorrente do desenvolvimento microbiano e que pode ter aderido às paredes do recipiente.

O cloro aplicado na água pode ter sido em parte consumido na degradação de alguns compostos orgânicos presentes na água, o que pode ter influenciado a sua eficácia mais baixa quando foi aplicado em pH 5.5, uma vez que este teste foi realizado após um grande período de armazenamento da água. Sendo consumido durante a oxidação de outros compostos presentes na água, a quantidade de cloro ativo disponível para desinfecção diminui.

Alguns compostos inorgânicos presentes na água também interferem na ação do cloro. Segundo Faust (2001), alguns íons como Fe^{2+} e Mn^{2+} reagem rapidamente e consomem o cloro ativo presente na água. A contaminação por estas substâncias ocorreu devido à origem da água de resfriamento coletada, uma vez que a mesma é proveniente de uma indústria siderúrgica.

Ainda que na presença de uma grande quantidade de microrganismos sésseis e planctônicos e pelo acúmulo de matéria orgânica decorrente da estagnação da água durante o período de armazenamento, o cloro apresentou um desempenho satisfatório em pH 5,5 no teste realizado em 20 minutos, reduzindo a população bacteriana a um valor abaixo da especificação de $1,0 \times 10^4$ UFC/mL.

Nos ensaios realizados no tempo de 5 horas, o cloro mostrou o seu melhor desempenho em pH 5,5, como já era esperado. Neste valor de pH, a espécie predominante é o ácido hipocloroso, cuja ação permitiu uma desinfecção mais satisfatória do que em pH 8,5.

Ao comparar os dois produtos, deve-se levar em conta que ambos possuem uma ação biocida distinta em relação a grupos de microrganismos específicos e o objetivo do estudo era comparar a eficiência dos biocidas sob um aspecto quantitativo, não sendo levado em consideração o poder de ação dos produtos em relação a gêneros e espécies específicas de microrganismos. É possível constatar

através da literatura que alguns tipos de microrganismos são mais resistentes à ação do peróxido de hidrogênio do que em relação ao cloro, e vice e versa, como se pode observar pelo **Quadro 3**.

Microrganismo	Grau de atividade com peróxido	Grau de atividade com cloro
Bactérias Gram positivas	+++	+++
Bactérias Gram negativas	++-	+++
Fungos e Leveduras	++-	++-
Esporos bacterianos	+++	++-

Quadro 3 – Comparação da atividade biocida do cloro e do peróxido de hidrogênio

(Fonte: Block, 2001).

+++ Eficaz

++- Moderadamente eficaz

+-- Baixa eficácia

--- Ineficaz

Portanto, seriam necessários outros estudos com o objetivo de comparar ação biocida destes compostos frente a grupos bacterianos específicos. Estes ensaios iriam requerer a utilização de meios de cultura seletivos a determinados grupos de bactérias, como por exemplo, a contagem de bactérias do gênero *Pseudomonas*, que são organismos representativos da população bacteriana encontrada em águas de resfriamento.