

# TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE ÁGUAS DE LASTRO

André Luiz Cirne Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Aprovada por:

---

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

---

Prof. Rupen Adamian, Dr. 3<sup>ème</sup> Cycle

---

Prof. Flávio Teixeira da Silva, D.Sc.

---

Prof. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2006

CIRNE, ANDRÉ LUIZ SILVA

Tratamento Eletroquímico de Águas de Lastro [Rio de Janeiro] 2006

XXIII, 95 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2006)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Água de Lastro
2. Eletroquímica
3. Bioinvasão
4. Poluição Marinha

I. COPPE/UFRJ II. Título ( série )

Vivemos o resultado de nossa  
complexa interação na biosfera  
e compreender essa rede de  
interesses e necessidades nos  
reverterá suavemente ao  
desenvolvimento sustentável.

André Luiz C. Silva

A Deus, primeira e última  
realidade de todas as coisas.

A Mahatma Ghandi, por ter estabelecido um novo marco na evolução espiritual humana, ao enunciar: “melhor que perdoar é não se sentir ofendido”.

Aos Mestres Ibn Sina e Ibn Hayyan,  
precursores da ciência alquímica,  
berço da química e suas diversas  
disciplinas.

Aos meus pais, Walter Silva  
(**in memorian**) e Maria do  
Carmo pelas lições de amor e  
de vida.

Ao inesquecível Pai e Irmão  
Walter Lima Silva  
**(in memorian)**, pelas lições de  
solidariedade, o que tem me  
propiciado caminhar mais feliz  
através da vida.



À Lucíola, Luíza e Monalisa,  
esposa e filhas exemplares, pelo  
amor, abnegação e inspiração  
constantes.

Ao Professor Agenor Miranda Rocha  
**(in memorian)**, pelas aulas do  
mestrado da vida.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu Orientador, Professor Achilles Junqueira Bourdot Dutra, pela minha iniciação na ciência bioeletroquímica, pelo apoio integral e a sincera amizade, além do privilégio de ter sido seu aluno.

Ao Professor Rupen Adamian, pelas lições ambientais, sempre baseadas numa admirável cultura científica e social.

Aos professores Giulio Massarani (**in memorian**), Geraldo Lippel e Márcia Dezotti, do Programa de Engenharia Química da COPPE, pelos ensinamentos, apoio e incentivo.

Aos professores Gerson e Maria Lúcia, do Instituto de Química da UFRJ, pelas aulas valiosas de Química Analítica.

Aos meus irmãos José Fernando, Alexandre Emmanuel e Marcus Vinicius, pelo amor fraternal.

Ao meu irmão milenar Giordano Henriques Palma e esposa, pelo incentivo e apoio incondicionais.

Aos inesquecíveis irmãos amigos Fábio e Nelcira, pela ajuda nos momentos mais difíceis.

A todos os meus familiares e amigos que sempre me incentivaram na busca deste objetivo.

À minha irmã Tânia Rezende, que sempre presente, apoiou e incentivou.

Aos meus colegas de Laboratório, o Químico Carlos Falcão, o Engenheiro Metalúrgico Felipe Pombo, a Química Iranildes dos Santos, a Engenheira Química Maria Dias, a Engenheira Química Izaura Almeida e a Química Genilda Pressato, pelo apoio e incentivo.

À Michelli Siqueira, pela dedicação na análise microbiológica.

À minha amiga Maria de Fátima da Roza Gonçalves, pelo inestimável amor fraternal.

Ao Roberto e ao “Beguinha”, pela ajuda na preparação de material acrílico.

À Empresa De Nora, que gentilmente cedeu os eletrodos utilizados na pesquisa.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE ÁGUAS DE LASTRO

André Luiz Cirne Silva

Agosto/2006

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O transporte de espécies exóticas e bacterianas por meio das águas de lastro de navios é um problema ambiental de escala mundial, cuja solução definitiva ainda não está estabelecida. Neste trabalho, foi desenvolvida uma célula eletrolítica com catodo de titânio e anodo de titânio revestido de óxido de rutênio, com a finalidade de desinfetar águas de lastro poluídas com elevada carga bacteriana, na faixa de  $10^6$  a  $10^8$  UFC/100mL, através da geração de hipoclorito de sódio por eletrólise da água do mar.

Foram realizados testes eletrolíticos com solução 0,5 M de cloreto de sódio, água do mar e água do mar poluída. O processo eletroquímico de geração de  $\text{ClO}^-$  a partir de solução NaCl 0,5 M em regime de batelada simulando a salinidade da água do mar mostra-se viável. O consumo energético específico para geração de hipoclorito, com uma eletrólise de 45 minutos, foi de 3,62 kWh/kg, com eficiência de corrente de 77,9%.

Na célula de fluxo contínuo, a água do mar poluída foi esterilizada, com relação às espécies analisadas, a partir da aplicação de uma densidade de corrente de  $61,90\text{mA/cm}^2$  e tempo de residência médio de 6 min. Neste regime, a eficiência de corrente foi de 46% e o consumo energético específico foi de 7,9 kWh/kg.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

# ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF BALLAST WATER

André Luiz Cirne Silva

August/2006

Advisor: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The transport of exotic species and bacteria by ships in their ballast water is a worldwide environmental problem to be solved. In this work, an electrolytic cell with a titanium cathode and ruthenium oxide covered titanium anode was developed to disinfect ballast water polluted with a high bacteria load, in the range of  $10^6$  to  $10^8$  CFU/100mL, through the generation of sodium hypochlorite from seawater electrolysis.

Electrolytic tests with a 0.5M sodium chloride solution, seawater and polluted sea water were carried out. The electrochemical  $\text{ClO}^-$  generation process from a 0.5 M solution of NaCl, simulating the salinity has shown to be feasible. The specific energy consumption for hypochlorite generation, through a 45-minutes batch electrolysis, was 3.62 kWh/kg, with a current efficiency of 77.9%.

In the continuous flow cell, the polluted seawater was sterilized, in relation to the analyzed species, with an electrolysis at  $61.90\text{mA}/\text{cm}^2$  in a matter of 6 minutes of mean residence time. The specific energy consumption was 7.9kWh/kg and the current efficiency 46%.

## SUMÁRIO

<b>I - INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>II - REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>11</b>
II.1 - Composição química da água do mar	14
II.2 - Classificação dos processos de desinfecção	17
II.3 - Características ideais de um desinfetante	18
II.4 - Resistência dos microorganismos aos métodos e soluções germicidas	19
II.5 - Dosagens de diferentes desinfetantes para inativação de microorganismos	21
II.6 - Solução desinfetante e toxicidade relativa ao meio ambiente	22
II.7 - Comparação entre diferentes tipos de soluções germicidas	22
II.8 - Tratamento eletroquímico	23
II.8.1 - Radical hidroxila	24
II.8.2 - Radical oxigênio	25
II.8.3 - Íon ferrato	26
II.8.4 - Ozônio	27
II.8.5 - Peróxido de hidrogênio	28
II.8.6 - Íon permanganato	28
II.8.7 - Radicais peridróxi e radical superóxido	29
II.8.8 - Dióxido de cloro	29
II.8.9 - Geração eletroquímica de cloro , hipoclorito e ácido hipocloroso	30
<b>III - FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>34</b>
III.1 - Fundamentos eletroquímicos	34

III.1.1 - A dupla camada elétrica (DCE)	34
III.1.2 - As Leis de Faraday, a eficiência de corrente e o consumo energético	37
III.2 - Fundamentos bioeletroquímicos	39
III.2.1 - Estrutura celular	40
III.2.2 - Principais mecanismos de desinfecção	51
<b>IV - MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>53</b>
IV.1 - Testes de voltametria de varredura linear	53
IV.2 - Testes de geração eletrolítica de $\text{ClO}^-$ em regime de batelada	55
IV.3 - Testes de geração eletrolítica de $\text{ClO}^-$ em regime de fluxo contínuo em reator de bancada de fluxo ascendente alimentado com solução salina	56
IV.4 - Testes de geração eletrolítica de $\text{ClO}^-$ em regime de fluxo contínuo em reator de bancada de fluxo ascendente alimentado com água do mar	59
IV.5 - Testes de desinfecção em regime de fluxo contínuo em reator de bancada de fluxo ascendente alimentado com água do mar poluída	60
IV.6 - Teste comparativo de desinfecção entre água do mar poluída tratada com solução de $\text{ClO}^-$ gerada no reator eletrolítico e tratada com solução de $\text{ClO}^-$ comercial	61
<b>V - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>62</b>
V.1 - Testes de voltametria de varredura linear	62
V.2 - Testes de geração eletrolítica de $\text{ClO}^-$ em regime de batelada	65
V.3 - Testes de geração eletrolítica de $\text{ClO}^-$ em regime de fluxo contínuo em reator de bancada de fluxo ascendente alimentado com solução salina	70

V.4 - Testes de geração eletrolítica de $\text{ClO}^-$ em regime de fluxo contínuo em reator de bancada de fluxo ascendente alimentado com água do mar	74
V.5 - Testes de desinfecção em regime de fluxo contínuo em reator de bancada de fluxo ascendente alimentado com água do mar poluída	76
V.6 - Teste de desinfecção comparativo entre água do mar poluída tratada com solução de $\text{ClO}^-$ gerada no reator eletrolítico e tratada com solução de $\text{ClO}^-$ comercial	81
<b>VI - CONCLUSÃO</b>	<b>85</b>
<b>VII - SUGESTÕES</b>	<b>87</b>
<b>VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>88</b>



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela I.1:</b> Sinopse dos principais eventos legais e normativos em escala mundial	2
<b>Tabela I.2:</b> Fatos e valores referentes ao transporte de espécies exóticas em águas de lastro	7
<b>Tabela II.1:</b> Classificação das comunidades aquáticas, segundo Sieburth e Levine	12
<b>Tabela II.2:</b> Tamanho de grupos de organismos e eficiência dos métodos de filtração e de coagulação e flotação	13
<b>Tabela II.3:</b> Composição da água do mar: principais íons (mg/L)	15
<b>Tabela II.4:</b> Condutividades típicas da água	15
<b>Tabela II.5:</b> Relação prática entre condutividade, STD e $STD_{NaCl}$	16
<b>Tabela II.6:</b> Classificação das águas quanto à salinidade, de acordo com o CONAMA	16
<b>Tabela II.7:</b> Relação entre os tipos de água com base na Resolução CONAMA nº 375/05	17
<b>Tabela II.8:</b> Processos de desinfecção, principais métodos e soluções germicidas	18
<b>Tabela II.9:</b> Valores de C (concentração em mg/L) vs. t (tempo de contato em minutos) para inativação de microorganismos (C x t)	21
<b>Tabela II.10:</b> Principais agentes infecciosos por grupo em águas contaminadas	21
<b>Tabela II.11:</b> Soluções desinfetantes: toxicidade relativa ao meio ambiente	22
<b>Tabela II.12:</b> Comparação entre desinfetantes de alto nível	23
<b>Tabela II.13:</b> Potencial de eletrodo padrão dos principais oxidantes	23
<b>Tabela II.14:</b> Processos oxidativos avançados	24
<b>Tabela III.1:</b> Camadas formadas na superfície de um eletrodo	34
<b>Tabela V.1:</b> Variação da concentração de hipoclorito, eficiência de corrente e consumo energético em função do tempo de eletrólise com densidade de corrente de $32 \text{ mA/cm}^2$	66

<b>Tabela V.2:</b> Variação da concentração de hipoclorito, eficiência de corrente e consumo energético em função do tempo de eletrólise com densidade de corrente de 64 mA/cm <sup>2</sup>	66
<b>Tabela V.3:</b> Comparação entre configurações com um anodo e dois catodos e com um anodo e um catodo, em quatro níveis de densidade de corrente	73
<b>Tabela V.4:</b> Comparação entre eletrólise de solução NaCl 0,5 M e água do mar poluída com tempos de residência em torno de 6 min	75
<b>Tabela V.5:</b> Comparação da água do mar poluída bruta e após tratamento com cinco níveis de densidade de corrente	77
<b>Tabela V.6:</b> Comparação da água do mar poluída bruta e após tratamento com cinco níveis de densidade de corrente com tempo de residência de 20 min.	80
<b>Tabela V.7:</b> Resultados dos experimentos considerando aplicação de solução de ClO <sup>-</sup> comercial e solução NaCl 0,5 M eletrolisada com tempos de contato de 8 min	81

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura II.1:</b> Ordem decrescente de resistência dos microorganismos	20
<b>Figura II.2:</b> Concentrações de ferrato (VI) com distintos anodos, em NaOH 10M e temperatura de 30 °C	27
<b>Figura II.3:</b> Representação da eletrólise de uma solução de NaCl	31
<b>Figura II.4:</b> a) Micrografia de <i>E. coli</i> antes do tratamento, e) Desinfecção eletroquímica com 16 mA/cm <sup>2</sup> , f) Desinfecção eletroquímica com 25 mA/cm <sup>2</sup>	31
<b>Figura II.5:</b> Diagrama Eh x pH do sistema Cl - H <sub>2</sub> O - 1 M - 1atm - 25 °C	32
<b>Figura II.6:</b> Equilíbrio HClO/ClO <sup>-</sup> : Concentração (%) vs. pH	33
<b>Figura III.1:</b> (a) Esquema simplificado da estrutura da DCE (b) Perfil da variação do potencial em função da distância	35
<b>Figura III.2:</b> Esquema da parede celular de bactérias Gram-negativas	40
<b>Figura III.3:</b> Esquema ilustrando o espesso peptidoglicano de bactérias Gram-positivas	40
<b>Figura III.4:</b> Transporte de substâncias através da membrana plasmática	43
<b>Figura III.5:</b> Tipos de proteínas transmembrana relacionados ao transporte	46
<b>Figura III.6:</b> Relação entre sistemas e tipos de transporte	47
<b>Figura III.7:</b> A exposição de uma célula a um campo elétrico	48
<b>Figura IV.1:</b> Espectro de raio X do eletrodo de trabalho de Ti/RuO <sub>2</sub> obtido com sistema de microanálise por dispersão de energia	54
<b>Figura IV.2:</b> Visão geral do arranjo experimental	57
<b>Figura IV.3:</b> Reator eletrolítico	58
<b>Figura IV.4:</b> Desenho do reator eletrolítico dividido em três placas acrílicas	58

<b>Figura V.1:</b> Influência da concentração de NaCl e agitação na polarização anódica do eletrodo de titânio recoberto com óxido de rutênio	62
<b>Figura V.2:</b> Comparação das curvas de polarização anódica, com eletrodo de titânio recoberto com óxido de rutênio, de NaCl 0,5M, com e sem agitação com duas amostras de água do mar	63
<b>Figura V.3:</b> Comparação das curvas de polarização anódica, com eletrodo de titânio recoberto com óxido de rutênio, de NaCl 0,5 M, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M e água do mar	64
<b>Figura V.4:</b> Comparação das curvas de geração de ClO <sup>-</sup> nas densidades de corrente de 32 mA/cm <sup>2</sup> , no intervalo de 15 a 90 minutos e 64 mA/cm <sup>2</sup> entre 7,5 e 45 minutos	67
<b>Figura V.5:</b> Curvas de eficiência de corrente referentes à geração de ClO <sup>-</sup> nas densidades de corrente de 32 mA/cm <sup>2</sup> , no intervalo de 15 a 90 minutos e 64 mA/cm <sup>2</sup> entre 7,5 e 45 minutos	68
<b>Figura V.6:</b> Curvas de consumo de corrente referentes à geração de ClO <sup>-</sup> nas densidades de corrente de 32 mA/cm <sup>2</sup> , no intervalo de 15 a 90 minutos e 64 mA/cm <sup>2</sup> entre 7,5 e 45 minutos	69
<b>Figura V.7:</b> Variação da concentração de ClO <sup>-</sup> com diferentes tempos de residência em cinco níveis de densidade de corrente	71
<b>Figura V.8:</b> Variação da eficiência de corrente com diferentes tempos de residência em cinco níveis de densidade de corrente	71
<b>Figura V.9:</b> Variação do consumo energético com diferentes tempos de residência em cinco níveis de densidade de corrente	72
<b>Figura V.10:</b> Concentração de ClO <sup>-</sup> por configuração de reator e densidade de corrente para um tempo de residência médio de 6,5 min	74

**Figura V.11:** Aspecto visual das membranas utilizadas na análise microbiológica da água do mar poluída antes e após tratamento, com  $i = 95,24 \text{ mA/cm}^2$ ,

$\kappa = 18,6 \text{ mS/cm}$  e tempo de residência de 6 min

78

**Figura V.12:** Aspecto visual das membranas utilizadas na análise microbiológica da água do mar poluída antes e após tratamento, com  $i = 95,24 \text{ mA/cm}^2$ ,

$\kappa = 35,0 \text{ mS/cm}$  e tempo de residência de 20 min

79

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ADP – Difosfato de Adenosina

APHA – *American Public Health Association*

ATP – Trifosfato de Adenosina

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BWM/CONF/36 – *Ballast Water Management/Conference/36*

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DCE – Dupla Camada Elétrica

DPC – Diretoria de Portos e Costa – órgão da Marinha do Brasil

DNA – *Deoxyribose Nucleic Acid*

ECO 92 – Ecologia - Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento, ocorrida no Rio de Janeiro, em 1992.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio

EPI – Equipamento de Proteção Individual

GEF – *Global Environment Facility*

GloBallast – *Global Ballast Water Management Programme*

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IMO – *International Maritime Organization*

HBV – Virus da Hepatite do tipo B

JPOTS – *Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards*

ONU – Organização das Nações Unidas

MARPOL – *Marine Pollution*

MEPC – *Marine Environmental Protection Committee*

MMA – Ministério do Meio ambiente

NORMAM – Normas de Marinha Mercante

PEQ/UFRJ – Programa de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S/A.

POA – Processos Oxidativos Avançados

PSS – *Practical Salinity Scale*

PSU – *Practical Salinity Unit*

STD – Sólidos Totais Dissolvidos

STD<sub>NaCl</sub> – Sólidos Totais Dissolvidos medindo-se apenas o teor de NaCl

UFC – Unidade Formadora de Colônia

UNESCO – Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura

UNPD – *United Nations Development Programme*

## I – INTRODUÇÃO

Embora a água de lastro usada pelos navios, que dela precisam para manter suas condições de equilíbrio e, por conseguinte, sua navegabilidade, seja utilizada há bastante tempo, foi somente a partir de 1970 que se observaram, com mais intensidade, os danos ocasionados pela transferência de espécies exóticas<sup>1</sup> contidas na mesma.

Com a intensificação do uso de água como lastro para as embarcações, em substituição a cargas sólidas (metais, minerais e sílica), espécies de vida aquática passaram a ser transportadas em grandes quantidades, promovendo, assim, o desequilíbrio dos ecossistemas aquáticos onde essas águas são descarregadas. Inúmeras ocorrências de espécies invasoras com características predadoras sobre espécies locais e/ou com alto poder de reprodução, em razão do novo ambiente com fatores abióticos<sup>2</sup> mais favoráveis, passaram a provocar danos e impactos ambientais de diversas extensões e com graves conseqüências para a economia, o meio ambiente e a saúde humana. É importante frisar que o impacto, embora se dê inicialmente na água, muitas vezes atinge espécies características de outros ecossistemas, devido à integração entre os mesmos. Um bom exemplo são as doenças humanas causadas por bactérias transportadas na água de lastro.

Em 2002, a ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária desenvolveu estudos sobre patógenos, em águas de lastro em nove portos brasileiros, identificando a presença de diversos microorganismos patogênicos, dentre esses, a bactéria *Vibrio cholerae*. Este resultado apenas confirma o que estudos realizados em diversos portos do mundo já haviam constatado. Existe atualmente uma forte tendência de se relacionar

---

<sup>1</sup> **Espécies exóticas:** Espécies de origem estranha ao habitat em observação. Também chamadas de espécies estrangeiras ou xenocenas.

<sup>2</sup> **Fatores abióticos:** Compreendem os fatores tais como os climáticos, as características do solo e a composição química da água.



os surtos de cólera ocorridos na América Latina nos anos 90 ao transporte da bactéria causadora em águas de lastro. Na tabela I.1 podemos identificar os principais eventos relacionados ao estabelecimento de medidas normativas e legais para reduzir a transferência de espécies e, por conseguinte, promover a redução de impactos ambientais, danos à saúde humana e prejuízos econômicos e sociais aos países e continentes atingidos.

Tabela I.1: Sinopse dos principais eventos legais e normativos em escala mundial.

<b>Ano</b>	<b>Evento</b>
<b>1958</b>	Convenção sobre os Mares
<b>1972</b>	Conferência de Estocolmo
<b>1972</b>	Convenção sobre a Prevenção da Poluição Marinha por Lançamento de Resíduos e outras matérias. Também conhecida como Convenção de Londres.
<b>1973</b>	Convenção Internacional para Prevenção da Poluição por Navios (IMO) - MARPOL
<b>1978</b>	Protocolo MARPOL 73/78 – alterou a Convenção de 1973
<b>1982</b>	Convenção das Nações Unidas sobre Direito do Mar (Jamaica).
<b>1984</b>	Emenda MARPOL 73/78.
<b>1990</b>	MEPC (31ª Sessão - IMO) – Determina desenvolvimento de normas sobre espécies invasoras.
<b>1991</b>	Adotada a Resolução MEPC 50, elaborada em 1990, na 31ª Sessão da IMO.
<b>1992</b>	MEPC (33ª Sessão - IMO) – ECO 92/RJ – Aprovado Grupo internacional de cooperação para conduzir levantamento sobre águas de lastro e estender as normas implementadas em 1991.
<b>1993</b>	MEPC (34ª Sessão - IMO) – Austrália mostra os resultados de estudos recomendados em 1992. Adoção da Resolução IMO A. 774 (18).
<b>1996</b>	Criado o Protocolo para a Convenção de Londres.(1972)
<b>1997</b>	IMO adota a Resolução A. 868 (20): “Diretrizes para o Controle e Gerenciamento da Água de Lastro dos Navios, para minimizar a transferência de organismos aquáticos nocivos a agentes Patogênicos”.
<b>1998</b>	IMO, UNPD e GEF na 42ª Sessão do MEPC lançaram o Programa Global de Gerenciamento de Água de Lastro (GloBallast). O Brasil foi convidado a participar desse projeto, juntamente com China, Índia, África do Sul, Irã e Ucrânia.
<b>2000</b>	Início dos primeiros estudos decorrentes do GloBallast realizados no Porto de Sepetiba, no Rio de Janeiro, estendendo-se até 2004.
<b>2004</b>	IMO lança a Nova Convenção Internacional para Controle e Gestão da Água de Lastro e Sedimento de Navios. A Nova Convenção estabelece padrões de controle de espécies invasoras, além de exigências de controle de patogênicos, vírus e bactérias.

Fonte: Compilação de dados do autor obtida a partir de diversas fontes: MMA, ANVISA, IBAMA, IMO e Senado Federal Brasileiro.

O GloBallast foi criado com a finalidade de prestar assistência técnica, difundir, e permitir o gerenciamento adequado da água de lastro, em seis países em desenvolvimento (Brasil, China, Irã, África do Sul, Índia e Ucrânia), de modo a assegurar aos mesmos proteção adequada contra a transferência de espécies exóticas. Assim, cada país integrante deve adotar medidas que ampliem as pesquisas sobre o assunto, normas de controle, programas de monitoramento marinho, além da elaboração de uma política nacional para o enfrentamento do problema.

Segundo BAX *et al.* (2003), diversas espécies exóticas tornam-se parte da biocenose de destino, enquanto outras transformam-se em espécies predadoras das espécies endêmicas, alcançando densidades de cerca de 1000 espécies/m<sup>2</sup>. Tais espécies passam, assim, a predominar sobre a flora e fauna nativas.

Segundo RUIZ *et al.* (2001), o impacto econômico dessas invasões é considerável, sendo apenas o mexilhão zebra (*Dreissena polymorpha* - Pallas, 1771) nos EUA, responsável por prejuízos acima de US\$ 500 M/ano.

No Brasil, dois casos de invasão chamam a atenção: - a da espécie *Limnoperna fortunei* (Dunkner, 1857), conhecida como mexilhão dourado, e a da espécie *Charybdis hellerii* (Milne Edwards, 1867), vulgarmente denominada siri-de-espinho.

No primeiro caso, trata-se de um molusco bivalve com comprimento médio aproximado de 3 a 4 cm, de forma larval livre, que fixando-se a um substrato rígido na vida adulta e forma extensas colônias na forma de cobertura do substrato, característico originariamente de rios da China. Sua invasão no Brasil deu-se através da água de lastro descarregada de navios que cobrem o comércio entre os países do continente asiático e a Argentina, que contaminaram o estuário do rio da Prata, na Argentina, em 1991. Posteriormente, o alastramento alcançou o Brasil pelos rios Paraná e Paraguai, sendo

que o primeiro registro da sua presença ocorreu em 1998, na área do Delta do Jacuí, em frente ao porto de Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

Segundo o Ministério do Meio Ambiente, levantamento realizado por pesquisadores de Universidades de Porto Alegre e Paraná, e por pesquisadores da EMBRAPA/ Pantanal, confirmou a invasão em Porto Alegre, Paraná e Pantanal (Rio Paraguai, na Cidade de Corumbá, no Canal do Tamengo - ligação da Bolívia ao Rio Paraguai - nas Baías do Castelo, Zé Dias e Gaíva, e na altura de Bela Vista do Norte, nas proximidades do Parque Nacional do Pantanal - Rio Cuiabá, e no Rio Miranda, na localidade de Passo da Lontra, ameaçando a região de Bonito). O referido estudo constatou que o mexilhão vem reduzindo o diâmetro e obstruindo as tubulações das companhias de abastecimento de água potável, entupindo filtros de sistemas de arrefecimento de turbinas no setor de geração de energia, demandando manutenções específicas e mais freqüentes, com custos extraordinários, forçando mudanças nas práticas de controle ambiental, na rotina de pesca de populações tradicionais e prejudicando o sistema de refrigeração de pequenas embarcações, além de fundir motores.

A dimensão do problema é de tal ordem, que foi instituída, pelo Ministério do Meio Ambiente, uma Força Tarefa Nacional através da Portaria nº 294, de 22 de dezembro de 2003, congregando o esforço de 21 órgãos do Governo, entre ministérios, secretarias e empresas estatais, além de organismos e instituições internacionais, com o propósito de estudar e estabelecer procedimentos adequados ao controle da bioinvasão.

O segundo caso foi detectado em 1995, em Mangaratiba, litoral sul do Rio de Janeiro, e posteriormente em fevereiro de 2003, na paia de Tamandaré, litoral sul de Pernambuco (JORNAL DO COMÉRCIO/PE, 2004).

O crescimento e a maturação do siri-de-espinho são rápidos, ocorrendo em pouco menos de um ano, contribuindo para gerações mais curtas e promovendo o crescimento populacional mais rápido. Possui aptidão de estocar esperma e produzir desovas múltiplas e de alta fecundidade em sucessões rápidas, favorecendo a expansão de populações fundadoras. A dieta é carnívora generalista e permite a exploração oportunista de recursos alimentares variados. Há evidências de que as fêmeas da espécie alcançam maturidade sexual precocemente, com apenas 35 mm de largura da carapaça.

As conseqüências ecológicas de sua introdução em habitats sensíveis como os recifes coralinos brasileiros poderiam ser graves. O *C. hellerii* é um hospedeiro potencial do vírus WSSV (vírus da síndrome da mancha branca), que ocorre naturalmente em *Charybdis feriatus* e *C. natator*, assim como em diversas outras espécies de caranguejos e camarões. A espécie colonizou o Mediterrâneo oriental e, na década de 1990, migrou para o Atlântico, possivelmente a bordo dos compartimentos de água de lastro de embarcações que fizeram escala em portos israelenses. Também na década de 1980, exemplares da espécie foram registrados em Cuba, na Venezuela e no Caribe colombiano.

O nome popular da espécie deste siri tem origem na abundância de espinhos na parte anterior da sua carapaça: são vinte pontas afiadas. Verde, com manchas vermelhas, o maior animal capturado em Tamandaré foi um macho com 8,5 centímetros de largura de carapaça e 100 gramas. Uma das fêmeas ovadas tinha a metade desse tamanho (JORNAL DO COMÉRCIO/PE, 2004).

Como parte integrante do Programa de Gerenciamento de Água de Lastro foram definidas diversas ações destinadas ao inventário de espécies nos países integrantes do mesmo. Essas ações tornam-se necessárias à medida que, para se acompanhar e

controlar a ocorrência de espécies exóticas é necessário conhecer adequadamente a biota nativa, especialmente no entorno ou zona de influência dos portos em todo o mundo. No Brasil, o local escolhido para o projeto piloto de inventário foi o Porto de Sepetiba, no Rio de Janeiro, abrangendo o fitoplâncton da baía de Sepetiba. O inventário foi publicado em dezembro de 2004, sob a forma de Atlas, o qual se encontra devidamente indexado na bibliografia do presente trabalho. Um pouco antes, porém, em outubro de 2004, foi publicado através do GloBallast e do MMA o trabalho intitulado Biota da área sob influência do Porto de Sepetiba – Levantamento de dados pretéritos. O referido trabalho abrangeu a pesquisa qualitativa da documentação científica disponível, incluindo publicações em revistas científicas, trabalhos acadêmicos (monografias, dissertações e teses), resumos de congressos, relatórios técnicos (inclusive alguns de circulação restrita), dados originais não publicados e comunicações pessoais, estando organizado em oito capítulos destinados especificamente a microorganismos (bactérias, fungos e protozoários, de água e de sedimento), fitoplâncton, zooplâncton, ictioplâncton, fitobentos, zoobentos de substrato consolidado, zoobentos de substrato inconsolidado e nécton (peixes). Desta forma, a confrontação das informações do inventário atual e do levantamento de dados pretéritos possibilitará uma avaliação da alteração da biota da baía de Sepetiba ao longo dos anos, especialmente a partir do ano de 1998, pois até então o Porto de Sepetiba era exportador de água de lastro, já que apenas importava carvão, alumina e coque, além de outros granéis em menor quantidade, o que implicava apenas em lastreamento de navios. Assim, os possíveis impactos decorrentes do deslastro de navios, no Porto de Sepetiba, deverão ser objeto de medidas de controle e gerenciamento adequado, visando minimizar seus efeitos adversos.

De acordo com o Programa de Gerenciamento Global de Água de Lastro, da IMO - Organização Marítima Internacional, os fatos e valores relacionados na tabela I.2 dão uma idéia da relevância dos problemas decorrentes das espécies invasoras através da água de lastro.

Tabela I.2: Fatos e valores referentes ao transporte de espécies exóticas em águas de lastro

A navegação transporta mais de 80% das commodities mundiais, sendo essencial a economia global.	A cada nove semanas uma espécie marinha invade um novo ambiente em algum lugar do mundo.
Um simples navio de carga líquida de 200.000 toneladas pode carregar 60.000 toneladas de água de lastro.	É estimado que o prejuízo causado por espécies invasoras gira em torno de US\$ 138 bilhões/ano, somente nos EUA.
A água de lastro é essencial para o equilíbrio, estabilidade e integridade estrutural de um navio quando ele não está carregado. Navios têm que usar água de lastro.	A navegação está aumentando e maiores quantidades de água de lastro estão sendo transportadas mais rapidamente e mais freqüentemente para um crescente número de novas destinações.
É estimado que cerca de 3 a 10 bilhões de toneladas de água de lastro seriam transportadas em todo o mundo anualmente. Estudos estão em curso para precisar melhor este valor.	Uma das quatro maiores ameaças aos nossos oceanos são as espécies marinhas invasoras.
Estima-se que, em qualquer momento, 7000 diferentes espécies estejam sendo transportadas em todo o mundo em águas de lastro.	O Programa de Gerenciamento Global de Água de Lastro visa à minimização desta ameaça.

Fonte: Unidade de Coordenação do Programa de Gerenciamento Global de Água de Lastro da Organização Marítima Internacional (2002).

Em 2003 a IMO recomendou a troca da água de lastro em mar aberto como forma de controle para evitar a introdução de espécies exóticas. A troca de água de lastro em alto-mar pode ser efetuada através dos seguintes métodos:

**a) Método Seqüencial.**

Também conhecido como deslastro total com subsequente lastro, consiste em trocar a água de lastro do navio, por tanque ou por pares de tanque, com posterior lastreamento do mesmo, repetindo-se a operação em todos os tanques na seqüência adequada à carga transportada. Do ponto de vista da eficiência de remoção de espécies vivas, trata-se do método mais eficaz, entretanto, do ponto de vista da segurança

estrutural do navio e, por consequência, da sua tripulação, o método é considerado arriscado, principalmente para navios com idade avançada.

**b) Método de Transbordamento.**

A troca da água de lastro, por este método, é realizada através do transbordamento dos tanques, sendo considerado menos eficiente que o método seqüencial, pela dificuldade de eliminação dos organismos de fundo, além de expor a tripulação ao risco de doenças, em razão do contato com a água de lastro no convés. Este método apresenta condições mais seguras para a estrutura do navio e para a tripulação, muito embora os tanques possam ser submetidos à pressão excessiva.

**c) Método do Fluxo Contínuo.**

Este método é baseado na troca da água de lastro, sem esvaziar os tanques, enchendo-os ao mesmo tempo com água oceânica, numa quantidade equivalente a três vezes o volume de cada tanque, mantendo, assim, a estabilidade do navio. Mas, como no método de transbordamento, a tripulação pode entrar em contato com a água contaminada no convés do navio, aumentando o risco de doenças.

**d) Método da Diluição.**

Este método, que também é conhecido como método de diluição brasileiro, foi desenvolvido pela PETROBRAS e testado no navio petroleiro N/T Lavras, tendo sido recomendado à IMO pelo Brasil.

O método de diluição consiste no carregamento do tanque de lastro pelo topo e o simultâneo descarregamento pelo fundo, sob condições de mesma vazão, de tal modo que o nível do tanque seja mantido constante, minimizando, os esforços estruturais. Assim, a descarga dos sedimentos do fundo dos tanques é amplamente facilitada. Este método possui as seguintes vantagens:

- É o método mais seguro para a tripulação, pelo fato da mesma não entrar em contato com a água de lastro no convés, além de não provocar tensão na estrutura do navio, em função da manutenção do nível constante do tanque de lastro, durante a troca;
- mostra-se mais eficiente que o método de transbordamento e mais viável, do ponto de vista operacional, que o método seqüencial;
- mantém inalterada a condição de carregamento de lastro do navio durante a viagem, evitando problemas de estabilidade;
- simples e econômico, em termos de construção de navios, e prático para armadores e operadores de navios.

Com exceção do método do transbordamento, os demais métodos estão previstos no anexo C da norma da autoridade marítima brasileira para o gerenciamento da água de lastro de navios (NORMAM 20/DPC).

ENDRESEN *et al.* (2004), estimaram a quantidade de água de lastro não descarregada por navios no comércio internacional em 2000, como sendo de 2200 Mton/ano. A quantidade de água de lastro descarregada sem tratamento é de aproximadamente 3500 Mton/ano. Além disso, estimaram como sendo de 2788 Mton/ano a quantidade de água de lastro descarregada em mar aberto, representando um custo de aproximadamente US\$ 50 M/ano. Ainda, segundo o mesmo autor, é importante reconhecer que a troca de água de lastro em mar aberto nem sempre é possível por razões operacionais e de segurança. Essas restrições indicam que a porção de água de lastro transportada anualmente e não trocada em oceano aberto deverá ser tratada por outros métodos ou descarregada como água de lastro não tratada.

Assim exposto, é evidente a necessidade do desenvolvimento e adoção de metodologias de tratamento de águas de lastro eficazes e de baixo custo, objetivando



reduzir a possibilidade de transferência de espécies exóticas e suas conseqüências danosas à saúde, ao meio ambiente e à economia mundial.

Este trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência da desinfecção de águas de lastro, com base no processo eletrolítico, através da geração *in situ* de espécies oxidantes, tais como, ânion hipoclorito, cloro e radicais hidroxila de vida curta, entre outros, utilizando, além de energia elétrica, apenas o próprio conteúdo de NaCl presente nas águas de lastro. A eficiência do processo será medida por comparação com a letra e do item D-2 da nova Convenção Internacional sobre Água de Lastro (BWM/CONF/36), de 16/02/04, da qual o Brasil é signatário.

A convenção estabelece na sua Seção D, item D-2, os seguintes padrões para descarga de águas de lastro:

- a) < 10 organismos viáveis / m<sup>3</sup>, com dimensão mínima  $\geq 50 \mu\text{m}$
- b) < 10 organismos viáveis / mL, com dimensão mínima  $\geq 50 \mu\text{m}$
- c) < 10 organismos viáveis / mL, com dimensão mínima  $\leq 50 \mu\text{m}$

Além disso, deverá obedecer aos seguintes padrões, relacionados aos seguintes microrganismos patogênicos:

- d) < 1 UFC (Unidade Formadora de Colônia) de *Vibrio Cholerae* (O1 e O139) / 100 mL, ou, < 1 UFC de *Vibrio Cholerae* (O1 e O139) / g de zooplâncton (úmido).
- e) < 250 UFC de *Escherichia coli* / 100 mL.
- f) < 100 UFC de *Enterococci sp* intestinal / 100 mL.

Os prazos limites para adequação dos navios deverão ser cumpridos de forma diferenciada, levando-se em conta diversos aspectos relacionados à sua capacidade de água de lastro e o seu ano de construção. Considerando todas as situações, o prazo mais longo para adequação da frota é o ano de 2016.

Como objetivos adicionais, espera-se determinar parâmetros eletroquímicos do processo, tais como: concentração de hipoclorito, eficiência de corrente, consumo energético específico em função da densidade de corrente e tempo de detenção do eletrólito.

## II - REVISÃO DA LITERATURA

Em 2004, o Programa Global de Gerenciamento de Água de Lastro (GloBallast) publicou o resultado do segundo Seminário de Pesquisa e Desenvolvimento de Métodos e Processos de Tratamento de Águas de Lastro. Tais pesquisas abrangiam métodos e processos diversos de tratamento físico e químico, visando à inativação de espécies, além da remoção de poluentes em geral.

Os métodos normalmente propostos para tratamento da água de lastro são baseados nos processos físicos de separação, em operações unitárias usuais da engenharia química, na aplicação de processos oxidativos avançados<sup>3</sup> e na ação combinada dos vários processos, com vistas à melhoria da eficiência dos sistemas de tratamento.

O meio marinho, ambiente predominante na contribuição das espécies transportadas nas águas de lastro, corresponde a cerca de 71% da superfície do planeta, ou seja, aproximadamente  $3,61 \times 10^8$  km<sup>2</sup>. A profundidade média dos oceanos é de cerca de 3,6 km e o seu volume médio é de aproximadamente  $1,37 \times 10^9$  km<sup>3</sup> (MILLERO, 1996).

Os oceanos constituem o maior repositório de organismos do planeta, uma vez que existe vida em maior ou menor abundância, em todos os domínios do meio marinho. A altitude média das terras emersas é de 840m e a maior profundidade oceânica é de 11,5 km (fossa de Mariana, oceano Pacífico).

A adoção de qualquer forma de tratamento da água de lastro deve levar em conta os diversos grupos de seres vivos da comunidade aquática. Outro aspecto relevante refere-se a formas biológicas resistentes, sob a condição de cistos. Tais formas revelam-

---

<sup>3</sup> **Processos Oxidativos Avançados (POAs)** – A expressão já estabelecida correntemente na literatura. Refere-se aos processos que tem por base a geração de radicais hidroxilas, que, oxidando a matéria orgânica, resultam em água e dióxido de carbono.

se muitas vezes recalcitrantes ao tratamento, e podem manter-se biologicamente viáveis por longos períodos de tempo, quando em ambientes desfavoráveis, tornando-se ativas, entretanto, quando ocorrem condições ambientais mais propícias ao desenvolvimento do seu ciclo biológico. Observa-se ainda que, no caso das espécies vivas, é de fundamental importância a inativação da estrutura reprodutiva das mesmas, sem o que, torna-se inócuo o processo de tratamento. É preciso ainda, ter atenção especial sobre agentes infectantes não biológicos, como os príons<sup>4</sup>, que possuem alta resistência à degradação.

Existem diversas classificações empregadas para as comunidades aquáticas, entretanto, as variações entre elas são de pequena importância. Neste trabalho usaremos a classificação baseada em SIEBURTH *et al.* (1978) e LEVINE *et al.* (1985), com adaptações da ROYAL HASKONING (2001).

Assim, as comunidades aquáticas podem ser classificadas conforme a tabela II.1:

Tabela II.1: Classificação das comunidades aquáticas, segundo Sieburth e Levine.

Plâncton	Virioplâncton
	Bacterioplâncton
	Fitoplâncton
	Protozooplâncton
	Metazooplâncton
Nécton	
Benton	Microbenton
	Mesobenton
	Macrobenton
	Megabenton

Fonte: SIEBURTH *et al.* (1978) e LEVINE *et al.* (1985), com adaptações da ROYAL HASKONING (2001).

O plâncton é formado por animais e vegetais que não possuem movimentos próprios suficientemente fortes para vencer as correntes aquáticas, daí a origem de sua

<sup>4</sup> **Príons** - Proteínas que causam doenças degenerativas do sistema nervoso central em animais e no homem.

denominação grega, *plagktón*, que significa errante. Os animais que constituem o nécton podem, do contrário, deslocar-se ativamente e vencer a força das correntes. O plâncton e o nécton são englobados na designação de organismos pelágicos. Por oposição, os organismos bentônicos são aqueles cuja vida está diretamente relacionada com o fundo, sejam de vida sésil ou livre. As subdivisões adotadas para o plâncton guardam certa similaridade com a classificação dos seres vivos. No caso do benton, a classificação adotada, por questões práticas, é meramente dimensional.

Na tabela II.2 é mostrada uma escala dimensional, por grupos característicos do ambiente marinho e estuarino, normalmente encontrados em águas de lastro, bem como alguns processos convencionais de filtração e de coagulação e flotação.

Tabela II.2: Tamanho de grupos de organismos e eficiência dos métodos de filtração e de coagulação e flotação

Escala Dimensional							
Grupos	Femto	Pico	Nano	Micro	Meso	Macro	Mega
	0,02 - 0,2 fm	0,2 - 2 pm	2 - 20 nm	20 - 200 µm	0,2 - 20 mm	2 - 20 cm	20 - 200 cm
Virioplâncton	██████████						
Bacterioplâncton		██████████					
Fitoplâncton			██████████	██████████	██████████		
Protozooplâncton			██████████	██████████	██████████		
Metazooplâncton				██████████	██████████	██████████	██████████
Nectons						██████████	██████████
Microbentos		██████████	██████████	██████████			
Mesobentos				██████████	██████████		
Macrobentos						██████████	██████████
Megabentos						██████████	██████████
<b>Técnicas Baseadas Tamanho</b>							
Microseixos				██████████	██████████		
Sedimentação				██████████	██████████		
Filtração ultra rápida			██████████	██████████	██████████		
Nano filtração	██████████						
Ultrafiltração		██████████	██████████				
Micro filtração			██████████	██████████			
Flotação / Coagulação			██████████	██████████	██████████		
(m)	10 <sup>-15</sup>	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>
							10 <sup>0</sup>

Fonte: Global Market Analysis of Ballast Water Treatment Technology - ROYAL HASKONING (2001), com adaptações.

O tamanho das espécies invasoras está distribuído numa larga faixa de valores, o que torna evidente a dificuldade de obter-se eficiência pelos métodos tradicionais de separação. Assim, a desinfecção torna-se imperativa.

## II.1 - Composição química da água do mar

As amostras de água do mar, tomadas em vários pontos do mundo, têm composição química muito similar. Mais de 99,5% dos sólidos dissolvidos na água do mar vêm exatamente de seis espécies químicas ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ ) (LIBES, 1992). A concentração total de sais dissolvidos pode variar de lugar para lugar, mas a proporção dos componentes mais abundantes permanece aproximadamente constante. Este fato é conhecido como princípio de Marcet ou da constância de composição da água do mar.

A salinidade é a medida da quantidade total de sal dissolvido na água. Ela é normalmente expressa em partes por mil (‰) e pode ser entendida como o número de gramas de sólidos por quilograma de água do mar. Por causa da constância da água do mar, os pesquisadores têm medido a salinidade, através da determinação do teor de seu principal constituinte, o íon cloreto. Daí resulta que o valor do cloro é inserido dentro da fórmula de salinidade,  $S = 1,80655 \times [\text{Cl}^-]$ , baseado na consistente relação entre a concentração de íon cloreto com o total de espécies dissolvidas.

Há algum tempo as medidas de salinidade são obtidas através da condutividade ( $\kappa$ ), a qual depende do número de íons dissolvidos por volume e da mobilidade dos mesmos. Suas unidades são expressas normalmente em mS/cm.

Atualmente, a forma convencionada de expressar a salinidade é dada pela escala de salinidade prática, a qual estabelece a salinidade como um número adimensional. Assim, por exemplo, salinidade 35 significa o mesmo que 35‰. Esta convenção foi adotada em 1978 pelo JPOTS - *Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards* (PSS<sup>5</sup> – *Practical Salinity Scale*, 1978). Apesar da convenção, é comum encontrarmos

---

<sup>5</sup> A salinidade 35 da água do mar, com base na escala prática de salinidade tem uma condutividade que corresponde a um padrão de 32,4356 g de KCl por kg de solução, na temperatura de 15 °C e 1atm.(Lewis, 1980 e UNESCO *Technical Papers* n° 37, 1981)

na literatura as formas ‰ (partes por mil) e PSU (*Practical Scale Unit*), o que não está de acordo com o convencionado.

Na tabela II.3 é apresentada a composição da água do mar, apenas os seus principais íons.

Tabela II.3: Composição da Água do Mar: principais íons (mg/L).

Espécies	Água do Mar (Típica, S= 35)	Leste do Mediterrâneo	Mar Vermelho
Cl <sup>-</sup>	18980	21200	22219
Na <sup>+</sup>	10556	11800	14255
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2694	2950	3078
Mg <sup>2+</sup>	1262	1403	742
Ca <sup>2+</sup>	400	423	225
K <sup>+</sup>	380	463	210
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	140	ND	146
Sr <sup>2+</sup>	13	ND	ND
Br <sup>-</sup>	65	155	72
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	26	72	ND
F <sup>-</sup>	1	ND	ND
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	ND	ND
<b>Total Sólidos Dissolvidos</b>	<b>34518</b>	<b>38466</b>	<b>40947</b>

Fonte: Millero (1996), Lenntech (2005), com adaptações.

Na tabela II.4 são apresentadas as condutividades características das águas pura, potável e do mar.

Tabela II.4: Condutividades típicas da água.

Amostra (25 °C)	Condutividade (κ) μS cm <sup>-1</sup>
Água pura	0,055
Água potável	50
Água doméstica	500 a 800
Água salobra	750 a 45000
Água do mar (S=35)	53000

Fonte: <http://www.thermorussell.com/techcond.htm>

Com a aplicação prática das medidas de condutividade da água do mar, observou-se uma consistente relação entre a salinidade, os sólidos totais dissolvidos (STD) e o STD<sub>NaCl</sub> (Sólidos totais dissolvidos medindo-se apenas o teor de NaCl).

Da tabela II.5 podemos inferir que a condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) é aproximadamente 1,5 vezes o valor de STD e cerca de 2,0 vezes o valor de STD<sub>NaCl</sub>.

Tabela II.5: Relação prática entre condutividade, STD e STD<sub>NaCl</sub>.

Condutividade ( $\kappa$ ) $\mu\text{S}/\text{cm}$	STD (ppm)	STD NaCl (ppm)	Condutividade ( $\kappa$ ) $\mu\text{S}/\text{cm}$	STD (ppm)	STD NaCl (ppm)
15000	10000	8400	750	500	365
10000	6660	5500	600	400	285
7500	5000	4000	375	250	175
6000	4000	3200	150	100	71
4500	3000	2350	100	66	47
3000	2000	1550	75	50	35
1500	1000	750	60	40	28
1125	750	560	37,5	25	17,5
1000	666	490	10	6,6	4,7

Fonte: GLI *International – Technical Bulletin* (2001), <http://www.gliint.com/library/tb-c1.pdf>

No Brasil, a Resolução recentemente baixada pelo CONAMA - Conselho Nacional do Meio ambiente, nº 375, de 17/03/05, em substituição à Resolução CONAMA, nº 20/86, estabelece em seu capítulo I, art. 2º a classificação das águas quanto à salinidade em partes por mil (‰), de acordo com a tabela II.6.

Tabela II.6: Classificação das águas quanto à salinidade, de acordo com o CONAMA.

Tipo de Água	Salinidade (S) em partes por mil (‰)
Água Doce	$S \leq 0,5$
Água Salobra	$0,5 < S < 30$
Água Salina	$\geq 30$

Fonte: Resolução CONAMA nº 375/05, de 17/03/05.

Com base na tabela acima, e considerando as relações práticas da tabela II.5, podemos inferir os dados da tabela II.7.



Tabela II.7: Relação entre os tipos de água com base na Resolução CONAMA

nº 375/05.

<b>Tipo de Água</b>	<b>S (‰)</b>	<b>STD (ppm)</b>	<b><math>\kappa</math> (<math>\mu\text{S/cm}</math>)</b>
Água Doce	$S \leq 0,5$	$STD \leq 500$	$\kappa \leq 750$
Água Salobra	$0,5 < S < 30$	$500 < STD < 30000$	$750 < \kappa < 45000$
Água Salina	$\geq 30$	$STD \geq 30000$	$\kappa \geq 45000$

Fonte: Valores calculados a partir das relações entre salinidade (S), sólidos totais dissolvidos (STD) e condutividade ( $\kappa$ ).

## II.2 - Conceito e classificação dos processos de desinfecção

Desinfecção é o processo capaz de eliminar parte significativa ou todos os microorganismos patogênicos, com exceção dos esporos. Quando a eliminação é total, denomina-se esterilização.

O processo de desinfecção pode ser influenciado por diferentes fatores, tais como: a limpeza prévia do material; o período de exposição ao desinfetante; a concentração da solução desinfetante e a temperatura e o pH do processo.

Embora apenas em torno do ano de 1880 tenha ficado demonstrado que determinadas bactérias eram causadoras de doenças específicas, a partir de 1823, passaram a ser utilizadas soluções de cloro como desinfetante em hospitais, ocorrendo então uma larga utilização de cloro durante a grande epidemia de cólera na Europa, em 1831. Nos Estados Unidos, a primeira aplicação do cloro em sistemas de distribuição ocorreu em 1908, por G. A. Johnson, que utilizou cal clorada no sistema de abastecimento de Bubbly Creek, de Union Stock Yards, de Chicago.

Os processos de desinfecção são classificados por níveis, em função do poder dos métodos e soluções desinfetantes. Na tabela II.8, encontra-se uma classificação e os principais métodos associados. No Rio de Janeiro, uma das cidades brasileiras pioneiras na desinfecção de águas de abastecimento, a utilização de cloro iniciou-se no sistema de

abastecimento da Serra de Petrópolis (Linhas Pretas), no início da década de 1920, sistema este que já abastecia a cidade desde o século passado.

Tabela II.8: Processos de desinfecção, principais métodos e soluções germicidas.

<b>Classificação dos processos</b>	<b>Métodos e soluções desinfetantes</b>
<p><b>Desinfecção de baixo nível:</b> São destruídas as bactérias em forma vegetativa, alguns vírus e alguns fungos. O <i>Mycobacterium tuberculosis</i>, os esporos bacterianos, o vírus da Hepatite B (HBV) e os vírus lentos sobrevivem.</p>	<p>Álcool etílico e isopropílico Hipoclorito de Sódio (100ppm) Fenólicos Iodóforos* Quaternário de amônia Obs.: tempo de exposição ≤ 10 minutos.</p>
<p><b>Desinfecção de médio nível:</b> Além dos microorganismos destruídos na desinfecção de baixo nível são atingidas o <i>Mycobacterium tuberculosis</i>, a maioria dos vírus (inclusive o HBV) e a maioria dos fungos. Ainda sobrevivem os <i>Mycobacterium intracelulare</i>, os esporos bacterianos e os vírus lentos.</p>	<p>Álcool etílico e isopropílico (70 a 90%) Fenólicos Iodóforos* Hipoclorito de Sódio (&gt;100ppm) Pasteurização 75 °C por 30 minutos. Obs.: Depende da concentração e/ou período de exposição.</p>
<p><b>Desinfecção de alto nível:</b> Sobrevivem apenas alguns tipos de esporos bacterianos mais resistentes e os vírus lentos.</p>	<p>Glutaraldeído Ozônio Solução de Peróxido de Hidrogênio Hipoclorito de sódio (1000 ppm) Cloro e demais compostos clorados Ácido peracético Ortoftaldeído Água super oxidada Pasteurização 75 ° C por 30 minutos. Obs.: Tempo de exposição ≥ 20 minutos.</p>
<p><b>Não definido:</b> O nível de desinfecção dependerá de variáveis como temperatura e / ou concentração de germicidas adicionados no processo.</p>	<p>Calor seco (passar a ferro) Fervura em água por 30 min Formaldeído, pastilhas termo-desinfetantes.</p>

Fonte: [http:// www.cih.com.br/desinfetantes.htm#d2](http://www.cih.com.br/desinfetantes.htm#d2).

\*Disponíveis apenas como anti-sépticos. Não disponíveis como desinfetantes no mercado nacional.

Obs.: algumas das soluções germicidas são classificadas de alto, médio ou de baixo nível, dependendo do tempo de exposição.

### II.3 - Características ideais de um desinfetante

Um bom desinfetante deve possuir diversas características para garantir a efetividade de sua ação. Entre elas podemos destacar:

- Amplo espectro;

- Ação rápida;
- Não ser afetado por fatores ambientais (ex: luz);
- Ser compatível com sabões, detergentes e outros produtos químicos;
- Atóxico (não deve ser irritante para o usuário ou meio ambiente) e inodoro;
- Compatível com diversos tipos de materiais (não corrosivo em superfícies metálicas não devendo causar deterioração de borrachas, plásticos e outros materiais);
- Efeito residual na superfície ou em solução aquosa;
- Fácil manuseio e econômico;
- Não poluente e solúvel em água;
- Estável em concentração original ou diluído;

#### **II.4 - Resistência dos microorganismos aos métodos e soluções germicidas**

A forma como um microorganismo ou proteína infectante reage ao processo de desinfecção varia largamente. Considerando a vasta diversidade microbiológica do ambiente marinho e dos ambientes estuarinos, qualquer que seja o processo de tratamento empregado, ele deverá possuir capacidade de inativação de espécies de origens bastante distintas e de alta valência ecológica<sup>6</sup>.

Assim, é possível perceber que existem espécies menos ou mais resistentes aos processos de desinfecção, possibilitando identificar uma certa ordem ou grau de dificuldade de inativação dos processos, relacionados à resistência dos microorganismos ou proteínas infectantes.

---

<sup>6</sup> **Valência Ecológica** – Chama-se valência ecológica de uma espécie a possibilidade que uma espécie tem de povoar meios diferentes caracterizados por variações substanciais dos fatores ecológicos (Dajos, 1983).

Na figura II.1 mostramos proteínas infectantes e microorganismos em ordem decrescente de dificuldade de inativação.

<b>Resistência de agente infectante e patógenos em ordem decrescente</b>
Proteína Infectante (Prions)
Esporo não bacteriano
<i>Bacillus subtilis</i>
<i>Clostridium difficile</i>
Micobactéria
<i>Mycobacterium tuberculosis</i>
Micobactéria atípica
Vírus não lipídico
Poliovírus
Rinovírus
Fungo
<i>Candida sp</i>
<i>Criptococcus sp</i>
Bactéria vegetativa
<i>Pseudomonas</i>
<i>Salmonella sp</i>
Vírus lipídico
HBV/HIV/Herpes vírus

Figura II.1: Ordem decrescente de resistência dos microorganismos.

Fonte: <http://www.cih.com.br/desinfetantes.htm>, com adaptações

Obs.: Existem variações nesta suscetibilidade, dependendo do germicida

Como pode ser observado, a proteína infectante (Príon) apresenta um alto grau de resistência aos processos de desinfecção. Especificamente sobre este aspecto é importante salientar que, segundo DARBORD (1999), entre os métodos de desinfecção de instrumentos médicos considerados seguros na prática hospitalar, destacam-se os seguintes:

- Autoclave a 134 °C - 138 °C por 18 min.
- Imersão em solução de NaOH 1N por 1h a 20 °C.
- Imersão em solução clorada de 2,5 a 12,5% por 1h, a 20 °C.

FICHET *et al.* (2004) publicaram um estudo no qual são mostrados diversos processos de desinfecção de materiais de uso médico contaminados por príons. Entre estes diversos métodos estão o uso de soluções de hidróxido de sódio e soluções concentradas de cloro, o que está de acordo com a aplicação proposta por Darbord, exceto pelas diferenças de concentração.

## II.5 - Dosagens de diferentes desinfetantes para inativação de microorganismos

Na tabela II.9 temos os valores do produto da concentração pelo tempo de exposição do organismo ao desinfetante, bem como o percentual de inativação alcançado.

Tabela II.9: Valores de C (concentração em mg/L) vs. t (tempo de contato em minutos) para inativação de microorganismos (C x t).

Microorganismo	Cl <sub>2</sub> Livre pH 6 a 7	Cloramina pH 8 a 9	Dióxido de Cloro pH 6 a 7	Ozônio pH 6 a 7
<i>Escherichia coli</i>	0,034 a 0,05	95 a 180	0,4 a 0,75	0,02
Poliovírus 1	1,1 a 2,5	768 a 3.740	0,2 a 6,7	0,1 a 0,2
Rotavírus	0,01 a 0,05	3806 a 6476	0,2 a 2,1	0,006 a 0,06
Cisto de <i>Giardia lamblia</i>	47 a 150	2200	26	0,5 a 0,6
Cisto de <i>Giardia muris</i>	30 a 630	1400	7,2 a 18,5	1,8 a 2,0
<i>Cryptosporidium parvum</i>	7200	7200	78	5 a 10

Fonte: CRAUN, 1996, In: DI BERNARDO, 2002. Inativação superior a 90%.

Os principais agentes infecciosos encontrados mundialmente em águas contaminadas são listados na tabela II.10.

Tabela II.10: Principais agentes infecciosos por grupo em águas contaminadas.

Bactéria	Vírus	Protozoários	Helmintos
<i>Campylobacter jejuni</i>	Adenovírus (31 tipos)	<i>Balantidium coli</i>	<i>Ancylostoma duodenale</i>
<i>Escherichia coli</i>	Enterovírus (71 tipos)	<i>Entamoeba histolytica</i>	<i>Ascaris lumbricoides</i>
<i>Salmonella</i> (1.700 espécies)	Hepatite A	<i>Giardia lamblia</i>	<i>Echinococcus granulosus</i>
<i>Shigella</i> (45 espécies)	Norwalk	<i>Cryptosporidium</i>	<i>Necator americanus</i>
<i>Cryptosporidium parvum</i>	Reovírus		<i>Fasciolopsis buski</i>
Yersina enterolítica	<i>Coxsackie</i>		<i>Strongyloides stercoralis</i>
	Rotavírus		<i>Taenia solium</i>
			<i>Trichuris trichiura</i>

Fonte: GELDREICH, 1996, In: DI BERNARDO, 2002.

Segundo KELLER (2000), a *Giardia* e o *Cryptosporidium* estão associados a diversos tipos de surtos de doenças gastrintestinais em vários países, representando o principal problema de saúde pública em países desenvolvidos. Isto se deve ao fato de serem resistentes à cloração, de serem produzidos em larga escala em matéria fecal, e de serem de difícil detecção na água, além de infectarem diferentes espécies de animais.

## II.6 - Solução desinfetante e toxicidade relativa ao meio ambiente

Atualmente, uma das maiores preocupações na formulação de soluções desinfetantes é a sua toxicidade em relação ao meio ambiente, em vista dos evidentes riscos para a cadeia trófica, para os recursos hídricos e para a saúde como um todo.

Na tabela II.11 mostramos algumas soluções germicidas comuns agrupadas por suas características de alta ou baixa toxicidade relativa ao meio ambiente. Vale ressaltar que, o hipoclorito, apesar da toxicidade, é um ânion instável e, portanto, degradável a substâncias inócuas ao meio ambiente marinho, conforme o diagrama Eh x pH apresentado na figura II.5.

Tabela II.11: Soluções desinfetantes: toxicidade relativa ao meio ambiente.

<b>Baixa</b>	<b>Alta</b>
Oxidantes (Ex: Ácido peracético)	Compostos de Quaternário de Amônia
Álcool	Fenólicos
Ácidos Orgânicos	Hipoclorito de Sódio
Aldeídos	Biguanidas

Fonte: [http:// www.cih.com.br/desinfetantes.htm#d2](http://www.cih.com.br/desinfetantes.htm#d2)

## II.7 - Comparação entre diferentes tipos de soluções germicidas

Na tabela II.12 temos uma comparação entre ações de alguns desinfetantes de alto nível. Entretanto, é preciso notar que um mesmo tipo de solução germicida, em

concentrações diferentes, poderá estar enquadrado como desinfetante de alto nível (alta concentração) ou de baixo nível (baixa concentração).

Tabela II.12: Comparação entre desinfetantes de alto nível.

Fatores de Comparação	Peróxido de Hidrogênio	Ácido Peracético	Glutaraldeído	Peróxido de Hidrogênio + A. Peracético	Ortoftaldeído**
Esterilizante	6h-20 °C /20 min - 50 °C	30 min - 50 °C	10h-20/25 °C	8h-20° C	10h-25 °C
Ativação	Não	Não	Sim (alcalina)	Não	Não
Reuso	21 dias	Uso único	14-30 dias	14 dias	21 dias
Estabilidade	2 anos	6 meses	2 anos	2 anos	2 anos
Resistência Matéria Orgânica	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim

Fonte: RUTALLA (1999), com adaptações. \*\*Não disponível no mercado nacional.

## II.8 - Tratamento eletroquímico

O tratamento eletroquímico de efluentes tem sido descrito na literatura para diversas finalidades, inclusive para fins de desinfecção. O ponto de partida destes estudos se baseia no fato de que diversos oxidantes são também bons desinfetantes, podendo uma grande parte deles ser gerada por processos eletroquímicos.

Na tabela II.13 encontramos uma lista de oxidantes com os seus respectivos potenciais de eletrodo padrão.

Tabela II.13: Potencial de eletrodo padrão dos principais oxidantes.

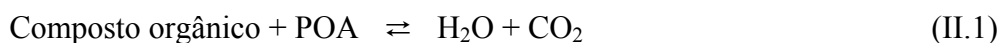
Oxidante	Potencial de Eletrodo Padrão (V)
•OH (Radical Hidroxila)	2,80
O• (Radical Oxigênio)	2,42
FeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Íon Ferrato)	2,20
O <sub>3</sub> (Ozônio)	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Peróxido de Hidrogênio)	1,77
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (Íon Permanganato)	1,67
HO <sub>2</sub> • (Radical Peridróxi)	1,65
ClO <sub>2</sub> (Dióxido de Cloro)	1,51
ClO <sup>-</sup> (Hipoclorito)	1,49
Cl <sub>2</sub> (Cloro)	1,36
O <sub>2</sub> (Oxigênio)	1,23

Fonte: DE LUCA (2003); BERTAZOLLI (2001); BARD *et al.* (1985).

## II.8.1 - Radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ )

Existem divergências na literatura sobre o valor do potencial de eletrodo padrão do radical hidroxila, podendo ser encontrados valores variando entre 1,55 V (BARD *et al.*, 1985) a 2,80 V (SHEN *et al.*, 1995), entretanto o mais comum é o valor de 2,8 V.

A geração deste radical para aplicação em tratamento de águas, efluentes e solos contaminados é conhecida como processo oxidativo avançado (POA). Assim, o POA é um processo pelo qual compostos orgânicos complexos são levados à moléculas simples, ou até mesmo à mineralização, tendo por base a geração de radical hidroxila, segundo a reação (II.1):



A obtenção do radical hidroxila pode ser feita de variadas maneiras e o sucesso do processo está baseado no fato de que as constantes de velocidade para as reações entre os radicais  $\bullet\text{OH}$  e muitos poluentes orgânicos são altas.

A tabela nº II.14 mostra a convergência de diversos processos para a geração de radicais ( $\bullet\text{OH}$ ), constituindo o conjunto dos processos oxidativos avançados

Tabela II.14: Processos oxidativos avançados.

Plasmas Não-Térmicos	$\bullet\text{OH}$ ( $E^0 = 2,80 \text{ V}$ )	Feixe de elétrons
$\text{O}_3/\text{UV}$		Raios $\gamma$
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$		Oxidação supercrítica da água
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$		Cavitação e Sonólise
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$		Reativo Fenton e Foto - Fenton
Processo fotocatalítico		Processos eletroquímicos (eletrodos inertes)

Fonte: Dezotti, 2004 - Apostila da Disciplina COQ 780 do PEQ/UFRJ, com adaptações.



COMNINELLIS e PULGARIN (1991) e COMNINELLIS (1994), propuseram um mecanismo de formação de radicais livres hidroxilas. A água sob eletrólise e catálise anódica produz radicais hidroxilas adsorvidos, conforme a reação (II.2):



A obtenção de radicais  $\cdot\text{OH}$  a partir de processos eletroquímicos também foi descrita mais recentemente por KRAFT *et al.* (1999a) e por DIAO *et al.* (2004). Estes últimos fizeram uma comparação entre o processo eletroquímico de desinfecção, a cloração, a ozonização e a aplicação de Fenton. No mesmo, é mostrado que na desinfecção eletroquímica, a geração de radicais hidroxilas têm papel preponderante na inativação de microorganismos, especialmente na destruição de suas membranas, liberando para o meio reacional seus materiais intracelulares. Também é formulada a hipótese de que os íons cloreto em solução realizam a catálise das reações em cadeia, que envolvem a produção de  $\cdot\text{OH}$ . Segundo esse autor, as reações em cadeia levam a estender o tempo de vida de  $\cdot\text{OH}$  por um fator de 10 vezes ou mais, o que dá a esses radicais muito mais efetividade na destruição das células. Isso aparentemente contraria KRAFT *et al.* (1999a), entretanto, é bom lembrar que, no respectivo trabalho, eles investigam soluções diluídas, o que não pode ser comparado às soluções salinas concentradas do trabalho de Diao *et al.* (2004).

### II.8.2 - Radical Oxigênio ( $\text{O}\cdot$ ).

Segundo KRAFT *et al.* (1999b), em soluções diluídas ocorre a geração de radicais de vida curta, entre eles o oxigênio atômico. Vale lembrar que o oxigênio atômico possui o segundo maior potencial de eletrodo padrão da tabela II.13.

DA SILVA (2003) investigou a produção eletroquímica de ozônio. O mecanismo por ele descrito na produção oxigênio/ozônio usando eletrodos inertes

possui diversas etapas. Na etapa de controle por transferência de carga surge a formação de oxigênio atômico, que tem papel análogo ao do radical  $\bullet\text{OH}$ . Tais passos são mostrados através das reações (II.3) e (II.4):



A geração eletroquímica de  $(\text{O}\bullet)$  também é citada por DIAO *et al.* (2004), o qual postula a poderosa ação desta espécie química em conjunto com  $\bullet\text{OH}$ , na destruição das células.

### II.8.3 - Íon ferrato ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ).

A obtenção do íon ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ), bem como a sua utilização em processos de desinfecção e oxidação de poluentes orgânicos persistentes, tem sido largamente estudada nos últimos anos. DE LUCA (2003) descreve a síntese eletroquímica do ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ) como de grande potencial para uso *in loco*. A formação eletrolítica do íon em questão está baseada na oxidação de um eletrodo de ferro de acordo com a reação (II.5):



Na figura II.2 são mostradas as concentrações obtidas durante as sínteses eletroquímicas do ferrato (VI), com o que se conclui que o ferro gusa fornece a maior concentração deste desinfetante. Tal resultado, segundo o mesmo autor, pode ser debitado ao maior teor de carbono e a estrutura do ferro gusa, ou seja, o mesmo apresenta veios grandes e irregulares de grafite que facilitam a dissolução do anodo.

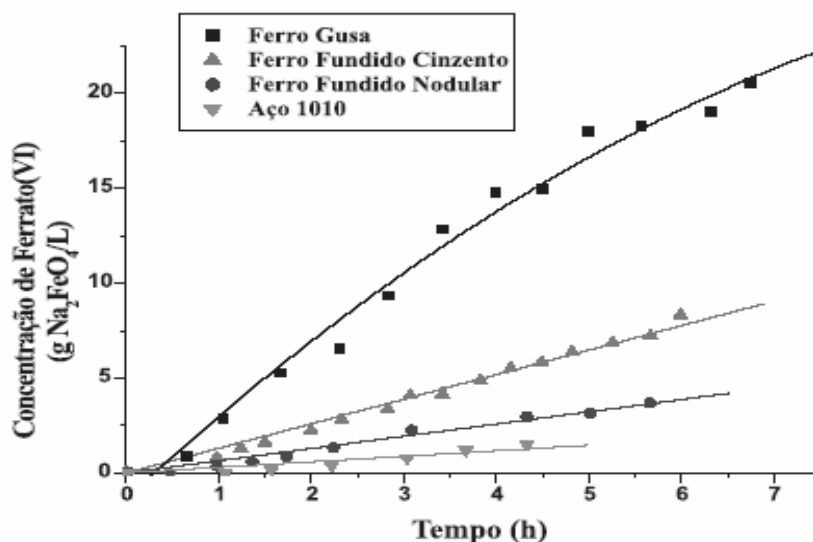
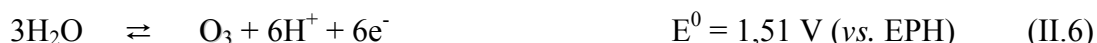


Figura II.2: Concentrações de ferrato (VI) com distintos anodos, em NaOH 10 M e temperatura de 30 °C.

Fonte: DE LUCA, 2003

#### II.8.4 - Ozônio (O<sub>3</sub>).

Com potencial de eletrodo padrão de 2,07 V, o ozônio é um forte desinfetante. DIAO *et al.* (2004) observaram a ação tanto oxidante quanto germicida sobre *E. coli*. Eles constataram a desintegração da parede bacteriana provocando a lise celular. Na presença de ozônio, as macromoléculas liberadas do interior da célula, através da lise, foram oxidadas a moléculas muito menores. DA SILVA *et al.* (2003) estudaram a geração eletroquímica de ozônio, mostrando que o referido processo permite obter maiores concentrações que nos processos convencionais, tornando possível a completa degradação de diversos poluentes orgânicos persistentes. De acordo com este último, durante a decomposição eletrolítica da água, o ozônio é formado no compartimento anódico da célula eletrolítica, de acordo com a reação (II.6):



A oxidação do oxigênio também pode gerar ozônio através da reação (II.7):



Entretanto, do ponto de vista prático, somente o processo representado pela reação (II.6) tem sido considerado pela literatura.

#### II.8.5 - Peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Trata-se de um desinfetante de alto nível, principalmente para materiais termo-sensíveis. Sua ação provoca desnaturação protéica e ruptura da permeabilidade da membrana celular.

Segundo DORÉ (1989), o peróxido de hidrogênio é uma molécula metaestável com potencial de eletrodo padrão de 1,77 V, sendo suas propriedades desinfetantes decorrentes da ação molecular direta.

DROGUI *et al.* (2001) produziram peróxido de hidrogênio através do processo eletroquímico, sem a adição de qualquer substância química, utilizando uma célula com dois eletrodos, sendo o catodo de carbono vítreo e o anodo de titânio recoberto com óxido de rutênio (Ti/ RuO<sub>2</sub>).

Segundo BERTAZOLLI (2001), a produção de peróxido de hidrogênio pode ser feita através de uma reação catódica, na qual se faz a redução do oxigênio em meio aquoso podendo ser representada pela reação (II.8):



#### II.8.6 - Íon permanganato (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>).

Com potencial de eletrodo padrão de 1,67 V, o MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> tem poder bactericida, fungicida e algicida para tratamento de águas de abastecimento, efluentes, águas de torres de resfriamento e similares. É empregado no tratamento de água potável como desinfetante e desodorizante superficial. Pode ser obtido segundo a reação (II.9):



### II.8.7 - Radical peridróxi ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) e Radical superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ).

Segundo BARD *et al.* (1985), o radical peridróxi existe em soluções ácidas e o radical superóxido em meio alcalino. O maior potencial de eletrodo padrão do radical peridróxi ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) é de 1,65 V, com base na reação (II.10):



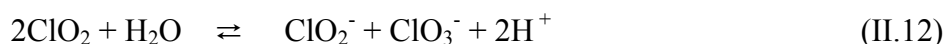
O potencial de eletrodo padrão do radical superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), de acordo com a reação (II.11) é de 0,645 V:



Tais radicais possuem poder desinfetante e são citados freqüentemente na literatura (FENG, 2004; UEMURA e ISOBE, 2002; DIAO *et al.*, 2004; COMNINELLIS e PULGARIN, 1991; KRAFT *et al.* 1999a) como gerados em processos eletrolíticos que utilizam eletrodos dimensionalmente estáveis, sendo, entretanto, de vida curta. Os reais mecanismos de suas respectivas gerações carecem ainda de maior elucidação.

### II.8.8 - Dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ).

De acordo com POURBAIX (1966), o  $\text{ClO}_2$  representa um estado intermediário entre os íons clorito e clorato. Sua solução aquosa não é muito estável em razão da relativa facilidade com que pode ser reduzido a clorito. Em meio alcalino, e na ausência de substâncias oxidáveis, dissolve-se em água e decompõe-se com formação lenta de clorito e clorato, de acordo com a reação (II.12):



O dióxido de cloro deve ser manufaturado no local onde está sendo aplicado, em razão de seu caráter explosivo.

Diversos métodos de produção eletroquímica de dióxido de cloro usando membranas seletivas são encontrados na literatura de patentes (TATAPUDI e FENTON, 1994).

Segundo POURBAIX (1966), uma das alternativas eletroquímicas para obtenção de ClO<sub>2</sub> pode ser viabilizada através da reação (II.13):



#### II.8.9 - Geração eletroquímica de cloro, hipoclorito e ácido hipocloroso.

Segundo KRAFT *et al.* (1999b) as espécies geradas na eletrólise de água potável num reator com sais residuais são de dois tipos:

- Radicais Livres de vida curta: O<sup>•</sup> e <sup>•</sup>OH
  
- Espécies mais estáveis: HClO, OCl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, entre outras.

Entretanto, segundo o autor, na desinfecção eletroquímica de soluções muito diluídas, as espécies mais importantes no processo são o ácido hipocloroso e o ânion hipoclorito. Numa desinfecção eletroquímica de soluções muito diluídas, a principal reação é a eletrólise da água. O hidrogênio é produzido no catodo e o oxigênio no anodo, sendo a produção anódica de hipoclorito uma reação secundária. Uma das observações mais importantes que o autor faz para a medição e dosagem correta da concentração de cloro ativo é levar em conta que o mesmo será consumido em reações que não são de interesse, como por exemplo, a oxidação de matéria orgânica presente, que não constitui microorganismo. A figura II.3 indica, de forma simplificada, os

principais movimentos de íons e gases em relação ao anodo e ao catodo, na eletrólise de uma solução de NaCl, que objetiva a produção de cloro:

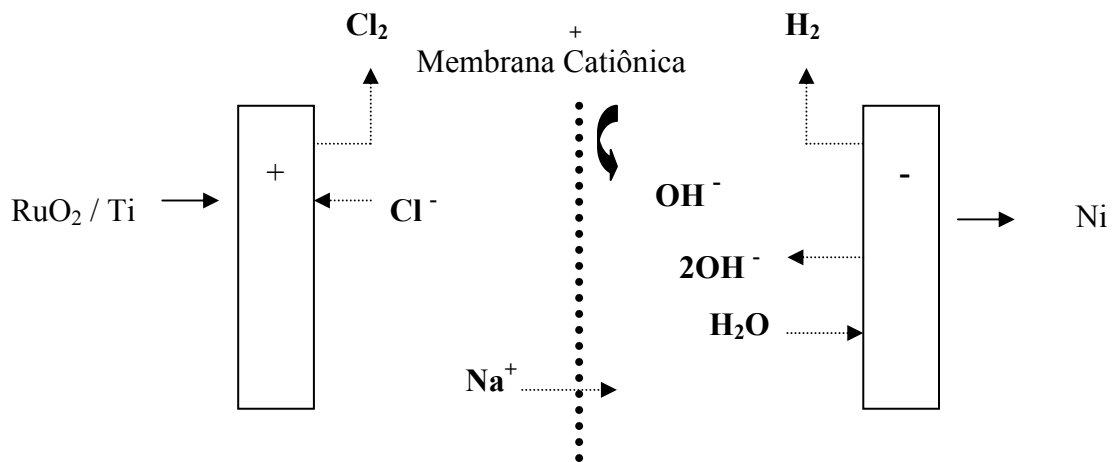
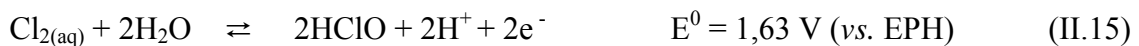


Figura II.3: Representação da eletrólise de uma solução de NaCl.  
Fonte: WALSH (1993).

De acordo com WALSH (1993) e BRETT e CHRISTOPHER (1993), as reações (II.14), (II.15) e (II.16) no anodo, e (II.17) no catodo, representam o processo:

Anodo:



Catodo:



Na figura II.4 é possível ter noção da ação eletroquímica na desinfecção:



Figura II.4: a) Micrografia de *E. coli* antes do tratamento, e) Desinfecção eletroquímica com  $16 \text{ mA/cm}^2$ , f) Desinfecção eletroquímica com  $25 \text{ mA/cm}^2$ .

Fonte: DIAO *et al.*, 2004.

Na eletrólise da água do mar, não havendo periodicamente a reversão da polaridade da célula eletrolítica, é comum ocorrer o fenômeno de passivação do catodo, aumentando o consumo energético e diminuindo a eficiência de corrente, o que pode ser melhor entendido através das reações (II.18) e (II.19).

Reações de passivação do catodo:



Para a produção de hipoclorito, a célula eletrolítica tem a mesma configuração da célula destinada à produção de cloro, exceção feita pela ausência da membrana catiônica, o que permite a reação (II.20):



No diagrama de Pourbaix da figura II.5 temos uma noção termodinâmica das espécies predominantes do sistema Cl/H<sub>2</sub>O, nas condições de 1M, 25°C e 1 atm.

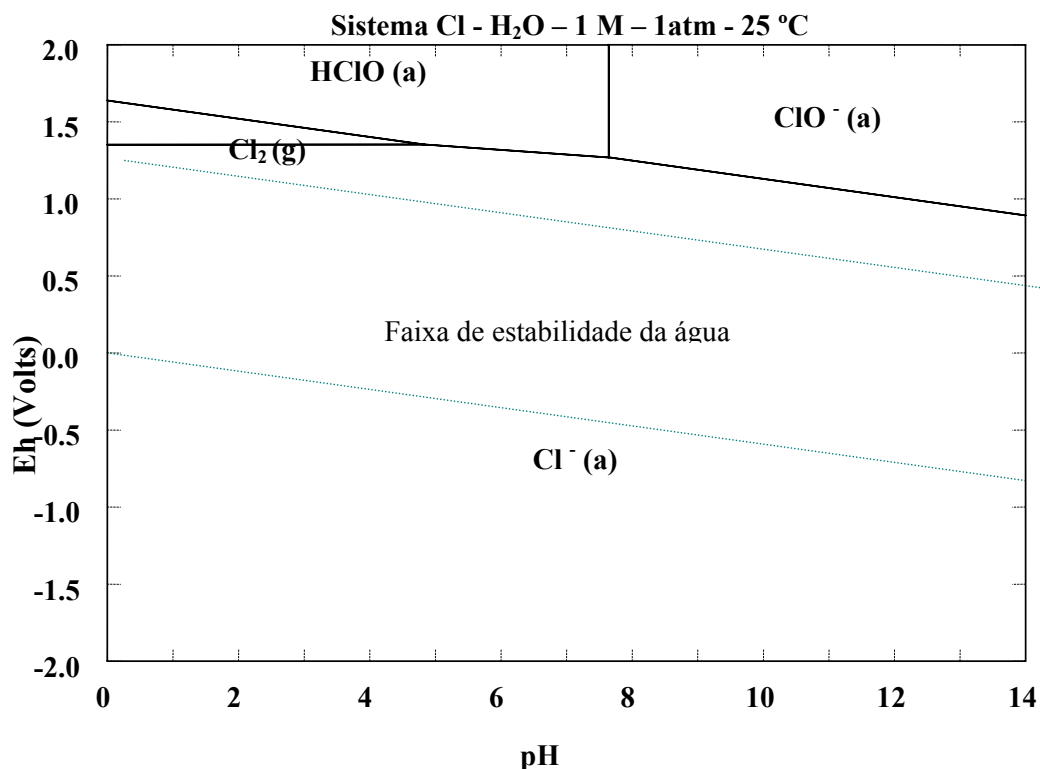


Figura II.5: Diagrama Eh x pH do sistema Cl - H<sub>2</sub>O - 1 M - 1 atm - 25 °C.



O ácido hipocloroso tem constante de ionização ( $K_a = 2,95 \times 10^{-8}$ ) e seu  $pK_a = 7,53$ , que o caracteriza como ácido fraco. Com base no seu  $K_a$  a 25 °C, foi obtido o diagrama de predominância da figura II.6, que nos mostra a variação das concentrações das espécies  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$  em função do pH.

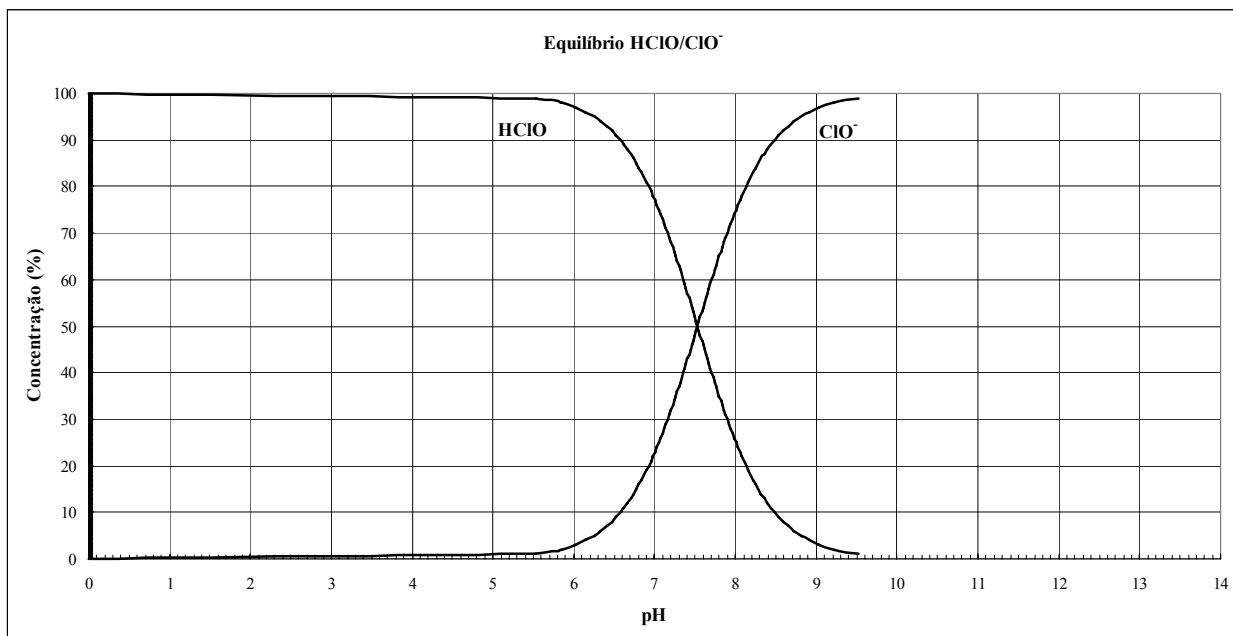


Figura II.6: Equilíbrio  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$ : Concentração (%) vs. pH.

### III – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### III.1 – Fundamentos eletroquímicos

A ciência eletroquímica, pela sua própria essência, tem características e fundamentos multi e interdisciplinares, abrangendo um conjunto de conceitos básicos da física e da química. No presente trabalho, abordaremos os conceitos essenciais ligados diretamente à natureza da nossa pesquisa.

##### III.1.1 - A dupla camada elétrica (DCE)

Na interface eletrodo/eletrólito as reações são de caráter heterogêneo. Assim, a região entre as fases eletrodo e eletrólito, especialmente nas vizinhanças da superfície eletródica, tem grande importância nas reações eletroquímicas.

Essa região interfacial possui algumas características diferentes das duas fases, em função da distância do eletrodo, tais como velocidade dos íons e diferenças nas concentrações das espécies eletroativas e, conseqüentemente, no potencial elétrico, sendo que cada um desses gradientes caracteriza uma camada específica nas proximidades da superfície do eletrodo. Na tabela III.1, são relacionadas à camada a variável envolvida, a força motriz e suas respectivas dimensões:

Tabela III.1: Camadas formadas na superfície de um eletrodo.

Camada	Variável	Força Motriz	Dimensões Típicas
Dupla Camada Elétrica (DCE)	Potencial Elétrico	Separação de Cargas	$<5 \times 10^{-9}$ m
Camada Difusiva	Concentração	Difusão	$<10^{-4}$ m
Camada Hidrodinâmica	Velocidade do Eletrólito	Convecção	$<10^{-3}$ m

Fonte: WALSH, 1993.

A dupla camada se caracteriza por possuir dimensões moleculares na interface eletrodo/eletrólito. Ela surge devido à separação de cargas de sinais contrários entre as duas fases. A figura III.1 mostra um modelo simplificado de dupla camada elétrica.

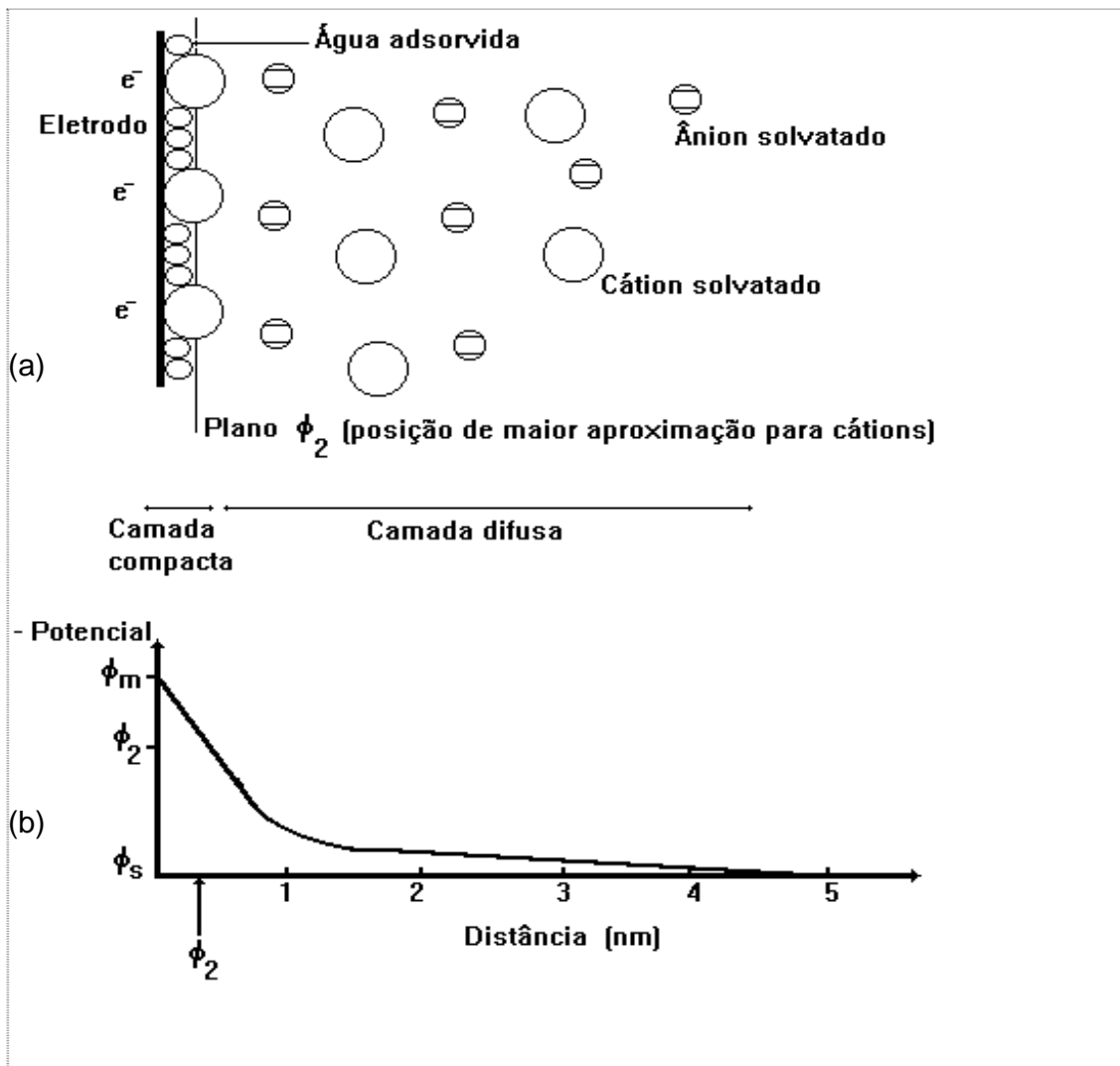


Figura III.1: (a) Esquema simplificado da estrutura da DCE (b) Perfil da variação do Potencial em função da distância.  
Fonte: WALSH, 1993.

Como pode ser visto na figura III.1 (a), duas camadas estão evidentes: a camada mais próxima à superfície do eletrodo ou interna, também denominada de camada compacta, apresenta cátions e moléculas de solvente (geralmente água) adsorvidos fisicamente (eletrostaticamente). Exteriormente a essa camada altamente ordenada

existe uma camada difusa, onde os íons ainda possuem um grau de ordenação superior ao do seio da solução (que seria totalmente randômico). Como pode ser visto na figura III.1 (b), o potencial decresce linearmente através da camada compacta e exponencialmente através da camada difusa. O sistema se comporta como dois capacitores em série: um para a camada compacta e outro para a camada difusa. De acordo com WALSH (1993), a existência da DCE implica em conseqüências importantes:

1. a transferência de elétrons através da interface ocorre como conseqüência da diferença de potencial entre as fases metal e solução ( $\phi_{\text{metal}} - \phi_{\text{solução}}$ ), constituindo essa diferença de potencial, a força motriz para a referida transferência;
2. a adsorção de espécies (reagentes, produtos, íons, solvente, contaminantes) na superfície do eletrodo pode afetar substancialmente a força motriz necessária para a transferência de elétrons. Como conseqüência do exposto acima, a velocidade ou taxa da reação de interesse poderá ser alterada;
3. a diferença de potencial através da interface está restrita a distâncias moleculares. Por isso, o gradiente de potencial é muito grande. Como exemplo, se  $\phi_{\text{metal}} - \phi_{\text{solução}}$  for 2 V em 0,2 nm, o gradiente de potencial será de  $10^{10}$  V/m; esta força motriz extremamente forte e localizada permite a ocorrência de reações eletroquímicas energeticamente difíceis de acontecer.

É importante notar que, em decorrência do item 2 acima, a adsorção de contaminantes, muito comum nas aplicações eletrolíticas para oxidação de substâncias orgânicas poluentes, pode causar passivação na superfície dos eletrodos, provocando

aumento na tensão da célula eletrolítica e, conseqüentemente, diminuição na eficiência de corrente.

### III.1.2 - As Leis de Faraday, a eficiência de corrente e o consumo energético específico

Em 1834 Michael Faraday enunciou as leis quantitativas da eletrólise. Ele estabeleceu dois princípios básicos:

- a quantidade de eletricidade que atravessa uma solução é diretamente proporcional à massa eletrolisada, de acordo com a equação (III.1):

$$m = K^* \cdot Q \quad (III.1)$$

onde:

$m$  = massa da substância, em gramas (g);

$K^*$  = constante de proporcionalidade =  $1/F$ , onde  $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

$Q$  = carga elétrica, em Coulombs.

- substâncias diferentes eletrolisadas pela mesma carga elétrica serão proporcionais aos seus respectivos equivalentes-gramas, conforme equação (III.2).

$$m = K^* \cdot \text{Eq-g} \quad (III.2)$$

$m$  = massa da substância, em gramas (g);

$\text{Eq-g}$  = equivalente-grama em g/mol

Combinando os dois princípios, obtemos a equação (III.3):

$$M = K^* \cdot \text{Eq-g} \cdot Q \quad (III.3)$$

Como  $Q = I t$ , temos a equação (III.4):

$$M = K^* \cdot \text{Eq-g} \cdot I \cdot t \quad (III.4)$$

Sendo  $\text{Eq-g} = \text{Massa Molecular} / n^\circ \text{ elétrons envolvidos na reação}$  e  $K^* = 1/F$ , podemos expressar a equação (III.5):

$$m = M \cdot I \cdot t / n \cdot F \quad (III.5)$$

onde:

$m$  = massa de substância

$I$  = corrente elétrica

$t$  = tempo

$n$  = número de elétrons envolvidos na reação

$F$  = constante de Faraday, que vale  $96485 \text{ C. mol}^{-1}$  ou  $26,8 \text{ A.h}$

Esta é a expressão que resume os dois princípios de Faraday, tendo larga aplicação na eletroquímica. Adicionalmente, é importante saber que a razão entre a massa molecular e o produto da constante de Faraday e o  $n^\circ$  de elétrons envolvidos na reação é denominado de equivalente eletroquímico ( $\alpha_e$ ), ou seja,  $\alpha_e = M/nF$ . Assim a equação (III.5) pode ser reescrita na forma da equação (III.6):

$$m = \alpha_e \cdot I \cdot t \quad (\text{III.6})$$

A aplicação prática da lei de Faraday pode levar a valores diferentes dos obtidos através da equação (III.6), sem que isto constitua uma imprecisão. A razão para esta diferença é a ocorrência simultânea de outras reações eletroquímicas, além da reação de interesse, que ocorrem no eletrodo. A lei se aplica a cada uma delas individualmente, o que implica que parte da corrente elétrica será gasta em reações paralelas. Para contornar este problema, surgiu o conceito de eficiência de corrente, que corresponde ao percentual da corrente gasta na reação principal ou desejada. Assim, a eficiência de corrente pode ser obtida através da relação entre a massa obtida no processo e a massa teórica calculada a partir da lei de Faraday. A equação (III.7) mostra isso.

$$E_c = (\text{massa obtida} / \text{massa teórica}) \cdot 100 \quad (\text{III.7})$$

$E_c$  = Eficiência de corrente em %

A eficiência de corrente influi diretamente na determinação do consumo energético específico de um determinado processo, sendo este parâmetro um dos mais importantes no mesmo. O consumo energético específico é dado pela equação (III.8):

$$CE = Vit / E_c \quad (III.8)$$

onde:

CE = consumo energético específico em kWh/kg

V = Tensão aplicada entre os eletrodos em V

I = intensidade de corrente em A

t = tempo em horas

### **III.2 - Fundamentos bioeletroquímicos**

Nos últimos anos tem crescido o interesse pelas pesquisas no campo da bioeletroquímica. Tal fato se deve à crescente demanda pelo desenvolvimento de técnicas de manipulação de células e respectivas organelas e núcleo. Isto se torna necessário em vista das necessidades dos estudos de terapia gênica, desenvolvimento de organismos geneticamente modificados e difusão de fármacos através de membranas, entre outras aplicações.

De forma ainda mais acentuada que a eletroquímica, a bioeletroquímica demanda conhecimento de várias disciplinas, que até bem pouco tempo eram estudadas de forma bastante autônoma. A bioeletroquímica representa a visão mais integrada da célula viva, sendo, portanto, mais realista e, por conseguinte, mais adequada às aplicações práticas, posto que leva em conta não somente as disciplinas isoladamente, mas também suas complexas interações.

Desta forma, abordaremos adiante os aspectos bioeletroquímicos mais importantes da célula viva, visando com isso ao entendimento do comportamento

celular e, no nosso caso, mais especificamente das bactérias e, de forma mais abrangente, dos microorganismos.

### III.2.1 - Estrutura celular

A estrutura de envoltórios e membranas dos microorganismos pode variar, mas, em geral, nas bactérias gram-negativas e gram-positivas, apresenta a disposição mostrada nas figuras III.2 e III.3:

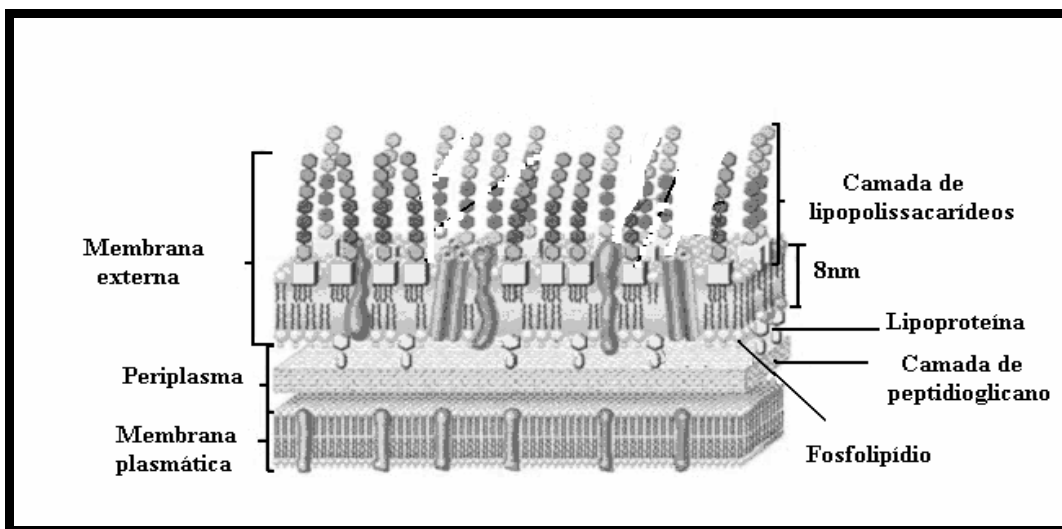


Figura III.2: Esquema da parede celular de bactérias Gram-negativas.  
Fonte: MADIGAN *et al.*, 2003.

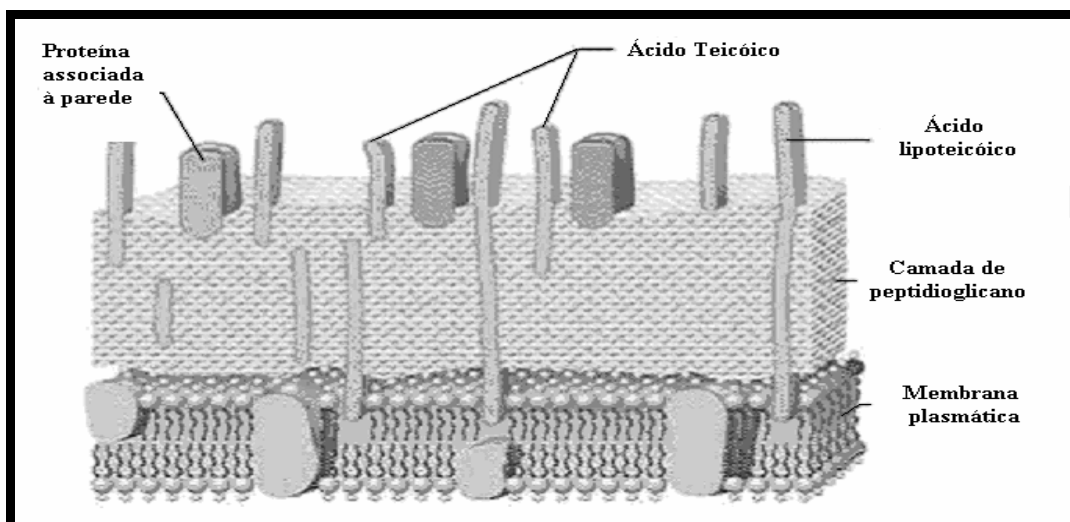


Figura III.3: Esquema ilustrando o espesso peptidoglicano de bactérias Gram-positivas.  
Fonte: MADIGAN *et al.*, 2003.



A estrutura morfológica de bactérias típicas, com as suas principais funções, é descrita abaixo:

a) Cápsula: é encontrada principalmente nas bactérias patogênicas, protegendo-as contra a fagocitose. Situa-se no lado externo da parede celular, possui funções antigênica e adesiva e é formada, em sua maioria, por polissacarídeos (dextrina e celulose), embora também possa ser constituída por polipeptídeos. A cápsula está relacionada com a patogenicidade da bactéria, de modo que, em uma mesma espécie, as amostras capsuladas são mais patogênicas que as não capsuladas.

b) Parede celular: é constituída diferentemente nas bactérias Gram-positivas e Gram-negativas.

b.1) Gram-positivas: a parede é formada por múltiplas camadas de peptidoglicano (cadeias peptídicas ligadas a hidratos de carbono), proporcionando grande resistência à tensão. Situa-se entre a cápsula e a membrana citoplasmática. Este tipo de parede normalmente está ligado covalentemente ao ácido lipoteicóico, que é uma exotoxina de aderência formada por polímeros do fosfoglicerol com um glicolípido terminal.

b.2) Gram-negativas: a parede celular destas bactérias é formada por quatro camadas típicas, assim descritas de fora para dentro:

- Camada de lipopolissacarídeos (LPS): camada impermeável que está em contato com a cápsula. Em vista dessa impermeabilidade, existem proteínas denominadas porinas que formam canais de trânsito entre os meios intra e extracelular, através dos quais passam os nutrientes e resíduos metabólicos bacterianos.

- Camada de membrana externa: tem estrutura análoga à da membrana citoplasmática, funcionando como barreira molecular, que será objeto de descrição mais adiante.

- Camada de lipoproteínas: Está ligada covalentemente ao peptidoglicano, de modo a mantê-lo aderido à membrana externa.

- Camada de peptidoglicano: Envolve a membrana citoplasmática e tem função conformacional e protetora da bactéria, conferindo-lhe resistência face às diferenças de pressão osmótica entre os meios interno e externo. É importante ressaltar que, segundo JUNQUEIRA *et al.* (1997), as bactérias, em função do transporte ativo de íons e moléculas, têm pressão osmótica interna de 5 a 20 atmosferas.

c) Membrana citoplasmática: A membrana citoplasmática dos microorganismos procariontes possui estrutura análoga (trilaminar) à das células eucariontes.

Situam-se na membrana dos eucariontes, receptores, proteínas ligadas ao transporte transmembrana e moléculas da cadeia respiratória, que no caso dos eucariontes estão localizadas na membrana mitocondrial.

As partes hidrófobas (apolares) estão voltadas para o interior da membrana; já as partes hidrofílicas (polares), estão voltadas para o meio externo e para o citoplasma.

A membrana possui tipos variados de proteínas, que são divididos classicamente em dois grandes grupos:

- Proteínas Periféricas: Podem ser isoladas ou extraídas da membrana com o uso de soluções salinas. Elas interagem apenas com a parte polar dos lipídios ou das proteínas integrais.

- Proteínas Integrais: Essas proteínas só podem ser isoladas da membrana através de técnicas mais drásticas, como uso de detergentes ou aplicação de uma sobretensão eletroforética. Normalmente a parte apolar dessas proteínas está ligada à região hidrófoba dos lipídios, no terço médio da membrana, enquanto as extremidades polares encontram-se voltadas para o meio extracelular ou para o citoplasma.

Assim, as proteínas desempenham papel preponderante no transporte de substâncias necessárias ao metabolismo bacteriano, principalmente macromoléculas polares carregadas e não carregadas. O principal alvo de estudo para desenvolvimento

de drogas medicamentosas é exatamente o sistema de envoltórios bacterianos. Um exemplo prático é o mecanismo de ação dos antibióticos, quase todos atuantes sobre a permeabilidade da membrana bacteriana, podendo agir sob a forma bacteriostática ou bactericida.

O transporte de substâncias através do sistema de envoltórios de uma bactéria se realiza sob diversas formas. Na figura III.4 é apresentado um esboço que mostra a permeabilidade seletiva do sistema bacteriano, aí representado sob a forma de uma membrana citoplasmática, já que, tanto a cápsula quanto a parede bacteriana são impermeáveis e o trânsito através desses envoltórios se dá através de proteínas que a atravessam, denominadas porinas.

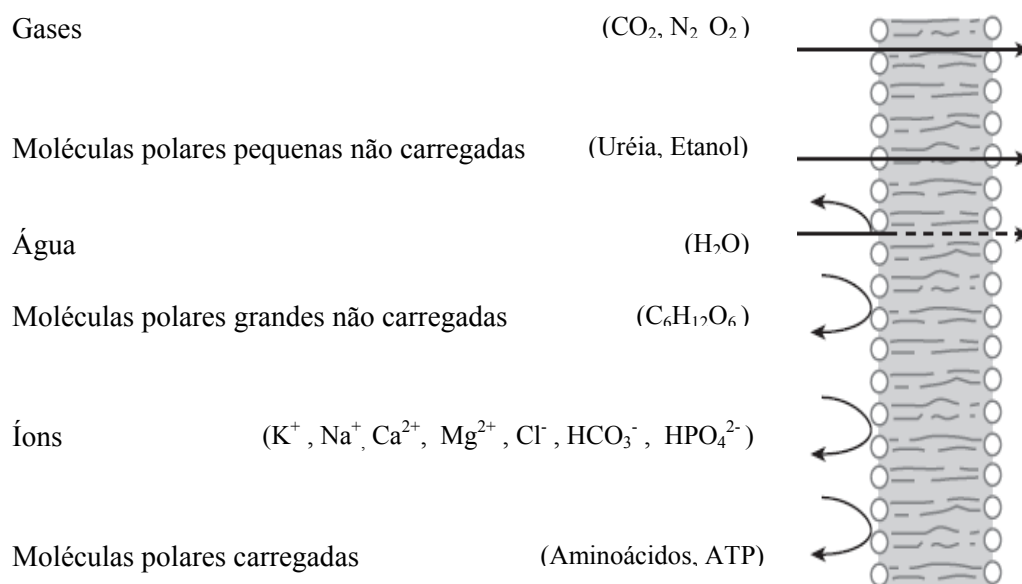


Figura III.4: Transporte de substâncias através da membrana plasmática.

Fonte: BORKHOLDER, 1998.

Algumas dessas proteínas atravessam inteiramente a membrana, sendo chamadas então de proteínas transmembrana. Esse mesmo tipo de proteína pode atravessar a membrana diversas vezes, recebendo a denominação de proteína transmembrana de passagem múltipla.

O transporte através da membrana citoplasmática pode ser efetuado de diversas formas:

- Difusão passiva: O transporte de moléculas decorre apenas do gradiente de concentração, não havendo gasto de energia, e pode ser quantificado pela lei de Fick, conforme equação (III.9):

$$dn / dt = - DA dc / dt \quad (III.9)$$

onde:

n = número de moléculas

t = tempo

D = coeficiente de difusão (o sinal negativo indica que o fluxo é no sentido da maior para a menor concentração)

A = área da membrana

c = concentração

- Transporte ativo: Neste tipo de transporte há gasto de energia metabólica, pois o transporte é efetuado contra um gradiente de concentração.

Neste último caso, recorreremos ao exemplo de transporte de  $\text{Na}^+$  do citoplasma (concentração mais baixa) para o meio externo (concentração mais alta). Há uma barreira química (concentração dos íons  $\text{Na}^+$ ) e uma barreira elétrica representada pela maior carga elétrica do meio externo, alterações essas ocasionadas por transporte passivo. Quanto ao suprimento de energia, o mesmo é comumente originado pela reação de  $\text{ATP}^1$  em  $\text{ADP}^2$ .

O transporte ativo de íons pode ser quantificado pela equação de Nernst (III.10):

$$\Delta E^\circ = (RT / nF) \ln [S_A] / [S_B] \quad (III.10)$$

sendo:

---

<sup>1</sup> **ATP** - Adenosina trifosfato.

<sup>2</sup> **ADP** - Adenosina difosfato.

$\Delta E^\circ$  = diferença de potencial entre os compartimentos separados pela membrana, expressa em mV

$R$  = constante universal dos gases = 8,315 J / °C

$T$  = temperatura absoluta = 298 K = 25 °C

$n$  = número de elétrons envolvidos no processo

$F$  = constante de Faraday = 96485 C. mol<sup>-1</sup>

$[S_A]$  = concentração molar no compartimento A expresso em moles

$[S_B]$  = concentração molar no compartimento B expresso em moles

A equação final (III.11) é assim expressa:

$$\Delta E^\circ = 59 \log [S_A] / [S_B] \quad (\text{III.11})$$

Percebe-se pela equação (III.11) que, até uma concentração 10 vezes maior, num dos compartimentos em relação ao outro temos o transporte passivo.

Por conseqüência, uma tensão superior a 59 mV indica o transporte ativo, com fonte adicional de energia, que procede normalmente da transformação de ATP em ADP, como já exposto.

Para realizar os transportes passivo e ativo a bactéria possui em seu sistema proteínas transmembrana especializadas, tais como proteínas canais e proteínas carreadoras. As proteínas canais mudam sua estrutura para permitir a passagem de íons em resposta a um sinal. Quando respondem a um sinal elétrico recebem a denominação de proteínas canais de portão voltaico, ou seja, a abertura ou fechamento do canal se dá em razão de alterações do potencial da membrana. Por outro lado, se, respondem ao sinal de um ligante, denominam-se então, proteínas canais de portão ligante, pois este ligante promove uma mudança na conformação do canal protéico, abrindo-o ou fechando-o, de acordo com a necessidade homeostática da bactéria.

As proteínas carreadoras transportam moléculas, sendo também chamadas de portadoras, translocases e bombas. As proteínas carreadoras guardam alguma similaridade com as proteínas canal portão ligante, já que também mudam sua conformação durante o transporte da molécula de interesse.

Na figura III.5 são mostrados os tipos de proteína transmembrana e sua relação com o transporte ativo ou passivo:

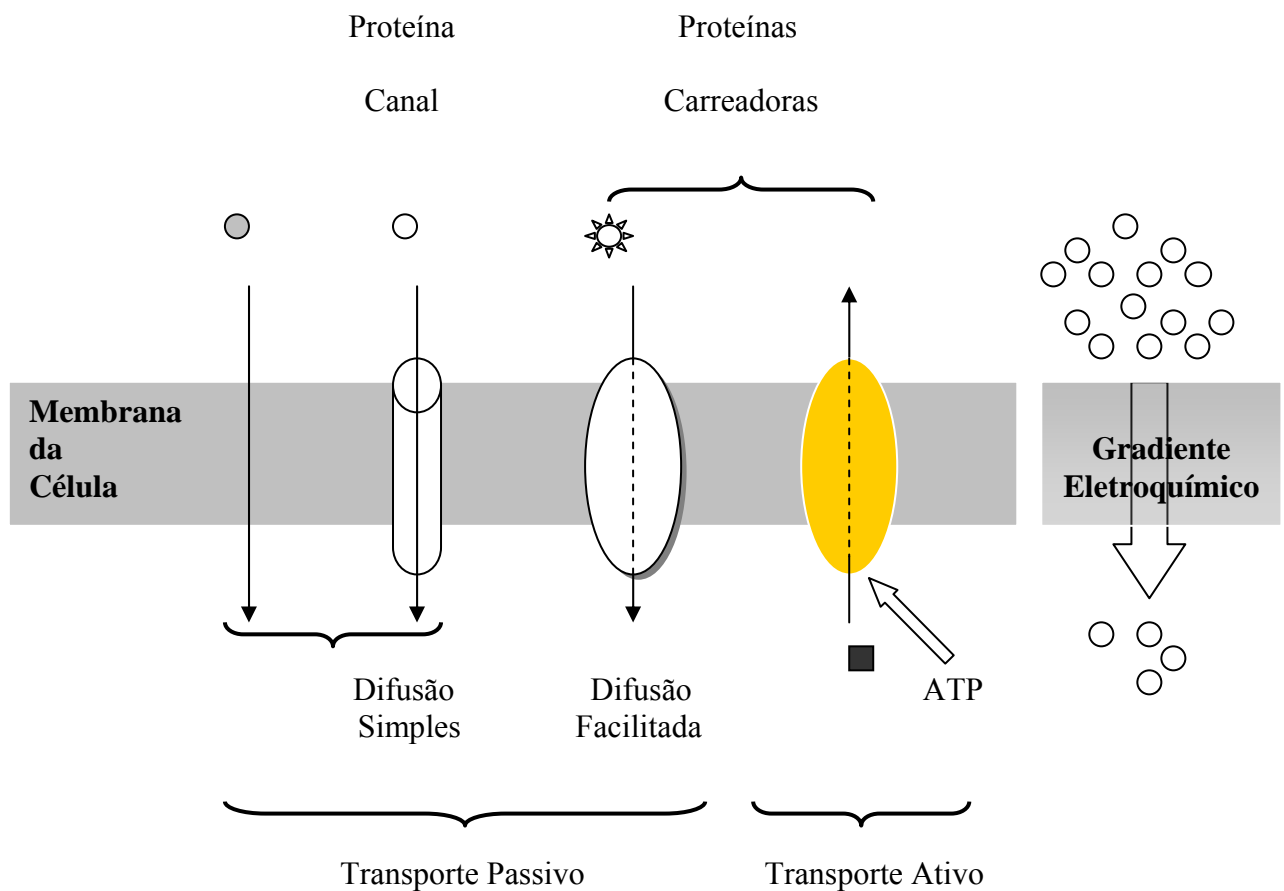


Figura III.5: Tipos de proteínas transmembrana relacionados ao transporte.  
 Fonte: MADIGAN *et al.*, 2003, com adaptações.

Cabe ainda ressaltar que todos os sistemas de transporte são integrados, sem o que a bactéria não conseguiria manter seu equilíbrio eletroquímico e osmótico, podendo sofrer turgência, crenação e plasmólise.

Tais sistemas de transporte através de proteínas carreadoras ainda são classificados quanto ao mecanismo de simultaneidade e direção da passagem de

moléculas. O sistema é denominado uniporte quando a proteína carreadora transporta uma única molécula por vez, de um lado para outro da membrana sob um gradiente de concentração, sendo típico da difusão facilitada. Denomina-se simporte quando a proteína carreadora transporta simultaneamente duas substâncias através da membrana na mesma direção. Por fim, temos o sistema antiporte, que se diferencia do simporte apenas pelo fato de transportar substâncias em direções opostas, como o próprio nome sugere.

Na figura III.6 podemos relacionar tais sistemas aos tipos de transporte:

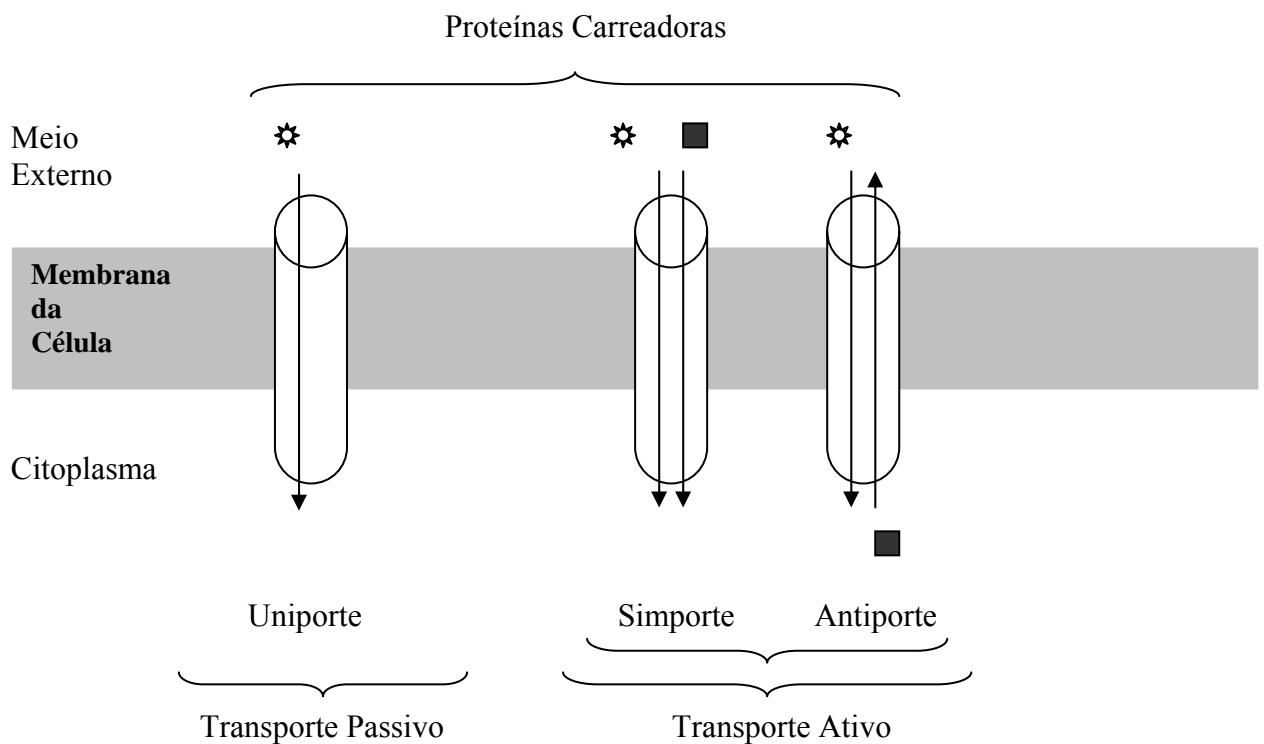


Figura III.6: Relação entre sistemas e tipos de transporte.

Fonte: MADIGAN *et al.*, 2003, com adaptações.

Estes conceitos deram origem, há bastante tempo, à pesquisa sobre eletroporação ou eletropermeabilização, que trata do desenvolvimento de técnicas para aumento da permeabilidade da membrana plasmática, através do aumento dos poros, por decorrência de um estímulo elétrico externo. Dependendo da intensidade do estímulo elétrico, é possível aumentar o tamanho do poro, sem inviabilizar o microorganismo,

possibilitando, assim, alterar a seletividade de sua respectiva membrana. A figura III.7 apresenta uma célula submetida a um campo elétrico.

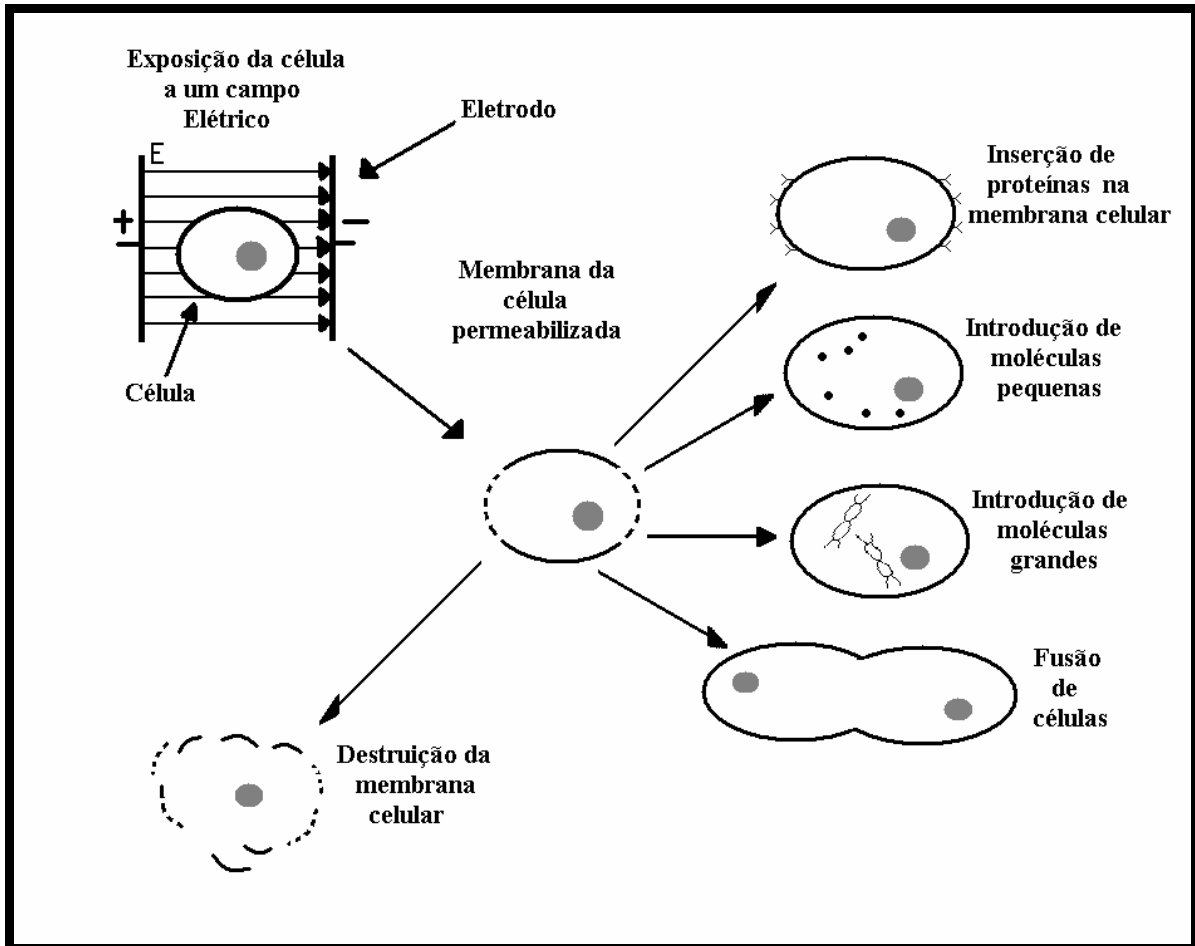


Figura III.7: A exposição de uma célula a um campo elétrico.  
Fonte: PUC *et al.*, 2004.

A exposição de uma célula a um campo elétrico pode resultar na permeabilização ou destruição da sua membrana. Neste processo, os parâmetros do campo elétrico desempenham o principal papel. Se estes parâmetros estão dentro de certo intervalo, a permeabilização é reversível. Assim, a eletropermeabilização pode ser usada na introdução de pequenas ou grandes moléculas no citoplasma, na inserção de proteínas na membrana celular, e na fusão de células, entre outras aplicações.



Como pode ser visto, o aumento da magnitude do estímulo elétrico pode levar a falência do sistema de envoltórios e membranas da bactéria, em razão de suas deformações irreversíveis, levando-o por consequência à lise, isto é, à ruptura ou dissolução do sistema de envoltórios da mesma, aí incluídos cápsula, parede celular e membrana plasmática.

WEAVER e CHIZMADZHEV (1996); LUBICKI e JAYARAM (1997); NONNER e EISENBERG (2000); PUC *et al.* (2004); ELLAPPAN e SUNDARARAJAN (2005) e, KAKORIN *et al.* (2005) abordam com muita propriedade o processo de eletroporação, dando extenso tratamento matemático e elétrico ao mesmo.

A aplicação de um campo elétrico pode se dar através de corrente alternada (ca) ou corrente contínua (cc). Segundo ELLAPPAN e SUNDARARAJAN (2005), o potencial de membrana  $V_m$  é dado pela equação (III.12):

$$V_m = 1,5 E R \cos \delta / \{ [1 + R G_m (\rho_i + 0,5 \rho_e)] [ 1 / (1 + j\omega t)] \} \quad \text{(III.12)}$$

onde:

$E$  = Tensão aplicada à célula em V

$R$  = Raio da célula

$\delta$  = Ângulo formado entre a célula e o campo elétrico

$G_m$  = Condutância da membrana em  $\Omega^{-1}$

$\rho_i$  = Resistividade interna da célula em  $\Omega \cdot \text{cm}$

$\rho_e$  = Resistividade externa à célula (eletrólito) em  $\Omega \cdot \text{cm}$

$j$  = Densidade de corrente em  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

$\omega$  = Frequência angular =  $2\pi f$ , sendo  $f$  a frequência em Hertz (Hz) =  $\text{s}^{-1}$

$t$  = Tempo em segundos

Supondo que o citoplasma e o meio são puramente resistivos, então as influências de suas constantes dielétricas podem ser desprezadas. Caso a condutância seja também desprezada, o potencial da membrana pode ser dado pela equação (III.13):

$$V_m = 1,5ER \cos \delta / (1 + j\omega t) \quad (\text{III.13})$$

A equação (III.13) representa a equação geral para o potencial da membrana plasmática em corrente alternada. Se  $\omega t \ll 1$  ou  $f = 0$ , como no caso da corrente contínua, a equação (III.14) torna-se a conhecida expressão independente da frequência:

$$V_m = 1,5E R \cos \delta \quad (\text{III.14})$$

Quando um potencial externo é aplicado, gera-se um campo de tal magnitude que, provoca uma tensão de cerca de 0,5 a 1V, tornando a membrana permeável à passagem de macro e xenomoléculas.

Embora seja possível manipular bactérias através da imposição de campos elétricos, seu comportamento ainda não é completamente entendido.

ELLAPPAN e SUNDARARAJAN (2005) estudaram a simulação de um modelo elétrico de uma célula biológica usando circuito elétrico.

No estudo, eles mostram que quando a célula se encontra sob estímulo elétrico, decorrente de corrente alternada, o efeito da frequência torna-se importante. Ou seja, em baixas frequências a membrana é significativamente afetada pelo fato da sua capacitância sustentar praticamente todo potencial aplicado, enquanto que em altas frequências, isso não ocorre. Assim, o potencial aplicado torna-se diretamente disponível no citoplasma, podendo causar danos irreversíveis às organelas e ao núcleo, em especial ao DNA/RNA. Isto é explicado pelo fato de que a célula funciona como um duplo capacitor, que tende a armazenar energia em baixa frequência na membrana, e em alta frequência no citoplasma e núcleo celulares.

Esclarecidas essas questões, percebe-se que a corrente aplicada pode degenerar o sistema de envoltórios dos microorganismos, expondo o citoplasma e demais estruturas, inclusive as de formas esporuladas, liberando todo seu conteúdo orgânico para as ações de oxirredução em curso no reator e provocando a falência do sistema de informação vital do microorganismo, expressa pelo DNA e pelo RNA.

É de se notar, então, que o papel da corrente elétrica na desinfecção é de vital importância, podendo ocorrer simultaneamente às ações de oxidação acima mencionadas. Em outras palavras, caso não houvesse geração de espécies oxidantes na eletrólise, a desinfecção ocorreria da mesma forma, em função da elevada corrente a que são expostos os microorganismos.

### III.2.2 - Principais mecanismos de desinfecção

Embora os mecanismos de desinfecção não tenham sido ainda totalmente esclarecidos, há evidência que a maioria dos desinfetantes atua na destruição da proteína da célula pela inativação de sistemas enzimáticos críticos, enzimas estas, essenciais para a vida microbiológica. A destruição ou inativação enzimática pode ser realizada de diversas maneiras, dependendo do tipo de desinfetante e/ou processos de desinfecção.

A presença e a geração de enzimas dentro da célula bacteriana sugere que um dos mecanismos de desinfecção envolva pelo menos duas etapas (RUTALLA, 1999):

- Penetração do desinfetante através da parede celular;
- Reação com enzimas dentro da célula, postulado sustentado pela observação geral de que moléculas neutras normalmente são bactericidas mais eficientes do que íons, aparentemente porque elas podem penetrar mais facilmente nas paredes celulares, enquanto a passagem de ânions através das paredes celulares pode ser dificultada pela

repulsão eletrostática. Observações experimentais da absorção de cátions por bactérias é um outro suporte desta hipótese.

Outro mecanismo é a ação direta na parede celular, causando sua ruptura. O ozônio e o campo / tensão elétrica atuam através deste mecanismo sendo, por isso, de efeito mais rápido, pois não dependem do processo difusivo através da membrana. Um terceiro mecanismo refere-se à ação de desnaturação protéica provocada pela aplicação de temperaturas elevadas. Um quarto mecanismo consiste na utilização de radiação UV, na faixa de 250 nm, radiação essa que age diretamente sobre o DNA do microorganismo inativando-o, sendo também de ação rápida.

## IV – MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho constou de seis etapas experimentais, tendo sido realizadas no Laboratório de Eletroquímica Aplicada do PEMM/COPPE, com exceção das análises microbiológicas, que foram processadas no Laboratório de Análise Ambiental e Mineral (LAM), do Instituto de Química da UFRJ. As referidas etapas experimentais estão identificadas a seguir:

1ª Etapa: Testes de voltametria de varredura linear.

2ª Etapa: Testes de geração eletrolítica de  $\text{ClO}^-$  em regime de batelada.

3ª Etapa: Testes de geração eletrolítica de  $\text{ClO}^-$  em regime de fluxo contínuo em reator de bancada de fluxo ascendente alimentado com solução salina.

4ª Etapa: Testes de geração eletrolítica de  $\text{ClO}^-$  em regime de fluxo contínuo em reator de bancada de fluxo ascendente alimentado com água do mar.

5ª Etapa: Testes de desinfecção em regime de fluxo contínuo em reator de bancada de fluxo ascendente alimentado com água do mar poluída.

6ª Etapa: Teste de desinfecção comparativo entre água do mar poluída tratada com solução de  $\text{ClO}^-$  gerada no reator eletrolítico e tratada com solução de  $\text{ClO}^-$  comercial.

A descrição detalhada dos materiais e métodos empregados é feita imediatamente adiante, para cada etapa, seguindo a seqüência anteriormente mencionada.

### IV.1 – Testes de voltametria de varredura linear

Para os testes de voltametria foram utilizados o Potenciostato/Galvanostato PAR EG&G, modelo 273A, ligado a um microcomputador para controle e aquisição de

dados, um bécher de 200 mL, um eletrodo de referência Ag/AgCl Orion e um eletrodo de trabalho Ti/RuO<sub>2</sub>, com área superficial de 1cm<sup>2</sup>; um contra-eletrodo de titânio, e um agitador magnético Lab-Line Instruments, Inc., modelo Magnestir 1250. Estes testes visaram obter informações sobre a influência da concentração de eletrólitos no perfil de variação do potencial do eletrodo de trabalho e respectiva densidade de corrente.

A confirmação da composição do eletrodo de Ti/RuO<sub>2</sub> foi feita através de sistema de microanálise acoplado a microscópio eletrônico de varredura, cujo resultado é apresentado na figura IV.1:

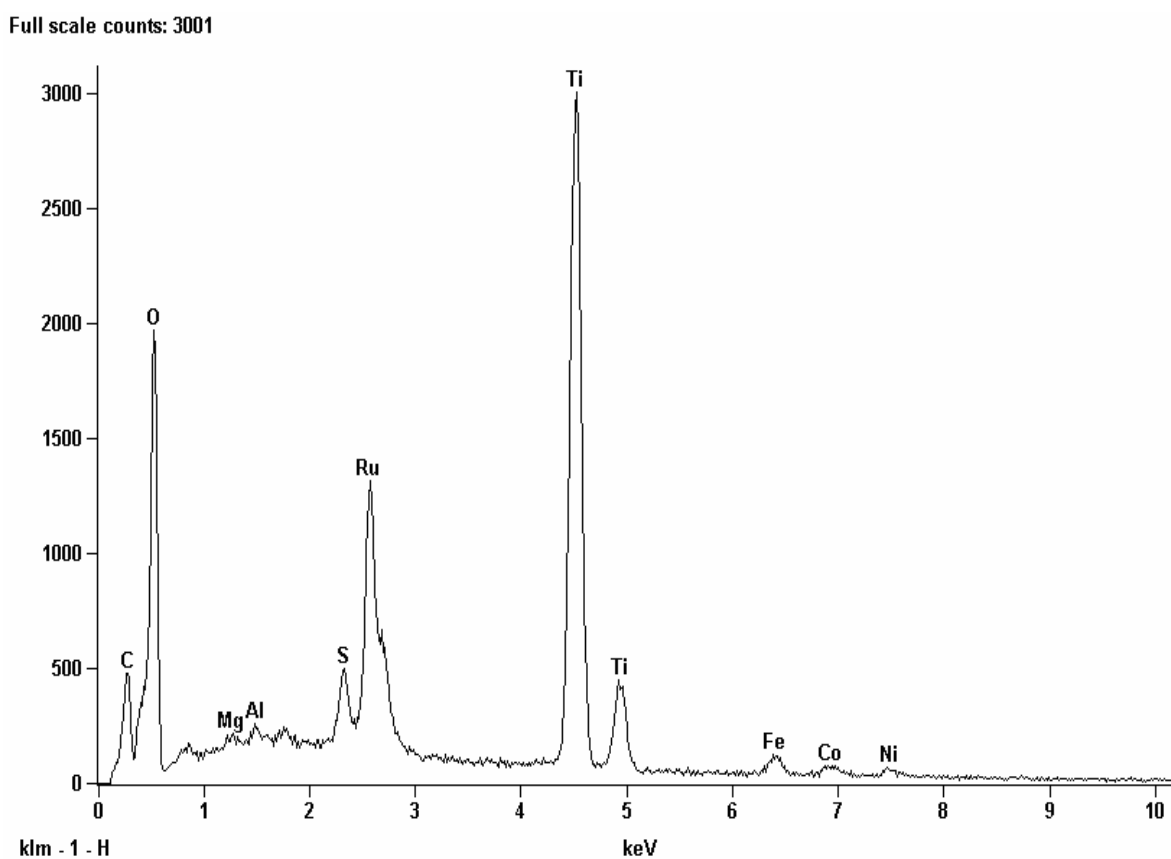


Figura IV.1: Espectro de raio X do eletrodo de trabalho de Ti/RuO<sub>2</sub> obtido com sistema de microanálise por dispersão de energia.

As soluções utilizadas nos testes voltamétricos foram as seguintes:

- NaCl 0,1 M

- NaCl 0,5 M
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M
- Água do mar amostras 01, 02 e 03, coletadas na costa do Espírito Santo, seguindo os procedimentos estabelecidos pela APHA (2005).

Com exceção das amostras de água do mar, todas as soluções foram preparadas utilizando-se reagentes PA e água bidestilada. A pesagem dos reagentes foi feita numa balança analítica Mettler modelo H54AR. Os experimentos foram feitos na temperatura de 25 °C, sendo esta monitorada por um termômetro marca Arba.

#### **IV.2 – Testes de geração eletrolítica de ClO<sup>-</sup> em regime de batelada**

Esta etapa teve a finalidade de mostrar o comportamento da geração de ClO<sup>-</sup> diante das variações do produto i.t, o qual indica a produtividade da célula eletrolítica.

A geração eletrolítica de ClO<sup>-</sup> em batelada foi realizada utilizando-se um bécher de 400 mL, contendo 200 mL de solução NaCl 0,5 M, correspondente ao teor deste sal na água do mar, de salinidade 35, considerada a salinidade média dos oceanos, como já foi explicitado no capítulo II.

Utilizou-se como catodo um eletrodo de titânio e como anodo um eletrodo de titânio recoberto com RuO<sub>2</sub> (DSA).

Foram feitos experimentos com densidades de corrente de 32 e 64 mA/cm<sup>2</sup>, com durações que variaram de 7,5 a 90 minutos. A solução salina na concentração acima mencionada foi preparada com reagente PA e água bidestilada.

A temperatura dos experimentos variou de 25 °C a 38 °C, sendo atingido o limite superior em regimes de densidade de corrente mais alta e maior tempo de eletrólise.

Ao término de cada corrida foi determinada a concentração do ClO<sup>-</sup> através do método iodométrico. Todas as titulações foram feitas em duplicata. Na presença de

divergência maior que 0,2 mL entre duas titulações da mesma amostra foi realizada uma terceira titulação para maior precisão.

No início e término de cada corrida foram monitorados o pH da solução, através do medidor de pH marca Procyon modelo SA 720, a condutividade pelo condutivímetro marca Digimed CD 21 e a tensão da célula eletrolítica, pelo multímetro Icel modelo MD 9000. O consumo energético específico e a eficiência de corrente foram calculados ao término de cada corrida experimental.

### **IV.3 – Testes de geração eletrolítica de $\text{ClO}^-$ em regime de fluxo contínuo em reator de bancada de fluxo ascendente alimentado com solução salina**

O objetivo principal destes testes foi o de identificar os melhores regimes de corrente e tempo de eletrólise para geração de  $\text{ClO}^-$  em regime de fluxo contínuo. O reator utilizado, com volume útil de 120 mL, foi montado utilizando-se placas de acrílico, cortadas e furadas nas dimensões desejadas, e posteriormente polidas para permitir a observação do meio reacional durante os testes.

Entre as placas foi aplicado um filme de PVC transparente para funcionar como junta de vedação.

A figura IV.2 apresenta uma visão geral do arranjo experimental, incluindo:

- 01 fonte de alimentação estabilizada Tectrol 25Vcc / 30 A;
- 01 multímetro;
- medidor de pH marca Procyon;
- bomba peristáltica Diacti modelo 520;
- potenciômetro de controle da bomba Miki modelo CM4A2;
- frasco de solução estoque para alimentação do reator;
- reator eletrolítico de fluxo ascendente;



- frasco para solução eletrolisada na saída do reator;
- agitador magnético e bureta usada nas titulações;
- Anodo Ti/RuO<sub>2</sub> com área de 210 mm;
- catodo Ti com área de 210 mm



Figura IV.2: Visão geral do arranjo experimental.

O desenho e a imagem detalhada do reator podem ser visualizadas nas figuras IV.3 e IV.4:



Figura IV.3: Reator eletrolítico.

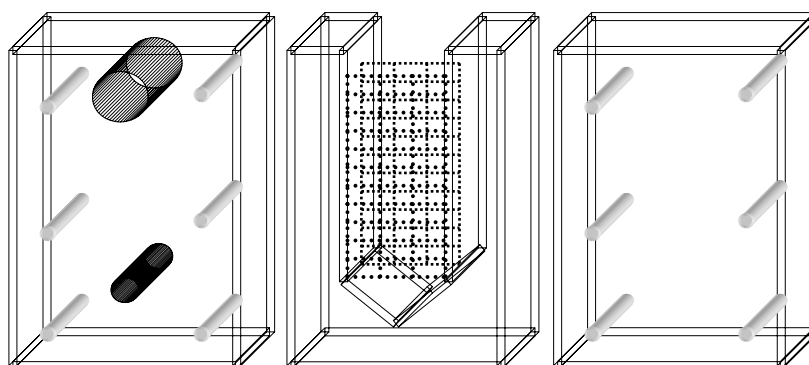


Figura IV.4: Desenho do reator eletrolítico dividido em três placas acrílicas.

Foram testadas duas configurações de reator: uma utilizando dois catodos laterais e um anodo central, com espaço entre eletrodos de 0,5 cm, e outra com apenas um catodo e um anodo, com distância entre os eletrodos de cerca de 1,0 cm.

Para alimentação do reator foi utilizada uma bomba peristáltica com ajuste de vazão através do potenciômetro já especificado. A solução estoque de NaCl 0,5 M foi preparada com reagente PA e água bidestilada. Nesta série de experimentos foram realizados testes com densidades de corrente que variaram de 23,81 a 95,24 mA/cm<sup>2</sup> e tempos de residência de 4 a 10 min.

A concentração de ClO<sup>-</sup> foi determinada, após cada eletrólise, através do método iodométrico, sendo também calculados o consumo energético específico e a eficiência de corrente. O monitoramento do pH, da condutividade e da tensão da célula eletrolítica foram feitos através dos mesmos equipamentos e de forma análoga ao descrito na segunda etapa dos experimentos.

#### **IV.4 – Testes de geração eletrolítica de ClO<sup>-</sup> em regime de fluxo contínuo em reator de bancada de fluxo ascendente alimentado com água do mar**

Esta etapa teve a finalidade de verificar a influência da elevada carga bacteriana (média de 10<sup>6</sup> a 10<sup>8</sup> UFC<sup>9</sup> /100mL) contida na água do mar na taxa de geração ClO<sup>-</sup>. Os testes seguiram os mesmos regimes de eletrólise praticados na terceira etapa de experimentos.

As corridas experimentais foram feitas logo após a coleta das amostras visando evitar alterações substanciais na carga bacteriana bem como de teor de matéria orgânica.

Nesta etapa foram monitorados os mesmos fatores da fase anterior.

A análise microbiológica foi feita no início dos testes, apenas para confirmar se o valor da carga bacteriana encontrava-se próximo ao valor médio de 10<sup>6</sup> a 10<sup>8</sup> UFC /100mL. A análise foi realizada através de método de filtração em membrana milipore /

---

<sup>9</sup> UFC – Unidades Formadoras de Colônias: número de bactérias.

cultura em meio Chromocult (Merck). Foram identificados e contados os totais de coliformes, coliformes fecais (*Escherichia coli*), salmonelas e enterobactérias.

#### **IV.5 – Testes de desinfecção em regime de fluxo contínuo em reator de bancada de fluxo ascendente alimentado com água do mar poluída**

O objetivo desta etapa foi o de investigar a eficiência de desinfecção com densidades de corrente e tempos de residência baseados nos resultados obtidos na quarta etapa experimental, ou seja, foi escolhido para cada densidade de corrente o tempo de residência em que se obteve a maior concentração de  $\text{ClO}^-$ . A eficiência de inativação de microorganismos ( $\alpha$ ), dada em %, foi determinada pela equação (IV.1):

$$\alpha = [(N_0 - N) / N_0] \cdot 100 \quad (\text{IV.1})$$

sendo:

$N_0$  = número de UFC/100 mL antes da desinfecção eletroquímica

$N$  = número de UFC/100 mL depois da desinfecção eletroquímica

Nesta fase, depois de cada corrida de desinfecção, a amostra foi imediatamente desclorada com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (tiosulfato de sódio) em excesso, sendo o pH ajustado para a faixa de neutralidade com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (carbonato de sódio) para evitar efeitos de desinfecção do cloro residual e pH alcalino, respectivamente.

Além do monitoramento dos parâmetros de condutividade, pH e tensão de célula eletrolítica, na forma e condições da etapa anterior foi monitorado o potencial de oxirredução da solução através de eletrodo combinado (Pt - Ag/AgCl).

A análise microbiológica foi feita através de método de filtração em membrana milipore / cultura em meio Chromocult (Merck). Foram identificados e contados os totais de coliformes e coliformes fecais (*Escherichia coli*), cabendo esclarecer que o meio Chromocult permite detectar não apenas as bactérias do tipo coliforme, mas também

discriminar salmonelas e enterobactérias, através das cores das colônias, as quais apresentam maior resistência à desinfecção.

#### **IV.6 – Teste comparativo de desinfecção entre água do mar poluída tratada com solução de $\text{ClO}^-$ gerada no reator eletrolítico e tratada com solução de $\text{ClO}^-$ comercial**

Esta série experimental teve a finalidade de demonstrar a diferença de eficiência entre os dois processos de desinfecção.

##### **IV.6.1 – Água do mar poluída tratada com solução de $\text{ClO}^-$ obtido por eletrólise**

Num primeiro momento, uma solução de NaCl 0,5 M foi eletrolisada, de modo a gerar o equivalente a uma solução a 5%. Em seguida, cerca de 200 mL desta solução foram colocados num bécher contendo 100 mL de água do mar poluída, deixando-se pelo tempo de oito minutos. Na seqüência, a solução foi desclorada e encaminhada para análise bacteriológica.

##### **IV.6.2 – Água do mar poluída tratada com solução de $\text{ClO}^-$ comercial**

Neste experimento, 200 mL de  $\text{ClO}^-$  comercial 5%, foram colocados num bécher contendo 100 mL de água do mar poluída, mantendo-se assim por cerca de oito minutos. Em seguida, a solução foi desclorada e encaminhada para análise bacteriológica

Cabe ressaltar que as alíquotas de água do mar poluída foram tiradas da mesma solução estoque.

## V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para facilitar a organização dos resultados, optamos por apresentá-los e discutí-los na mesma seqüência das etapas experimentais que foram realizadas.

### V.1 - Testes de voltametria de varredura linear

A influência da concentração de NaCl e da agitação na polarização anódica de eletrodo de titânio recoberto com óxido de rutênio são apresentadas na figura V.1.

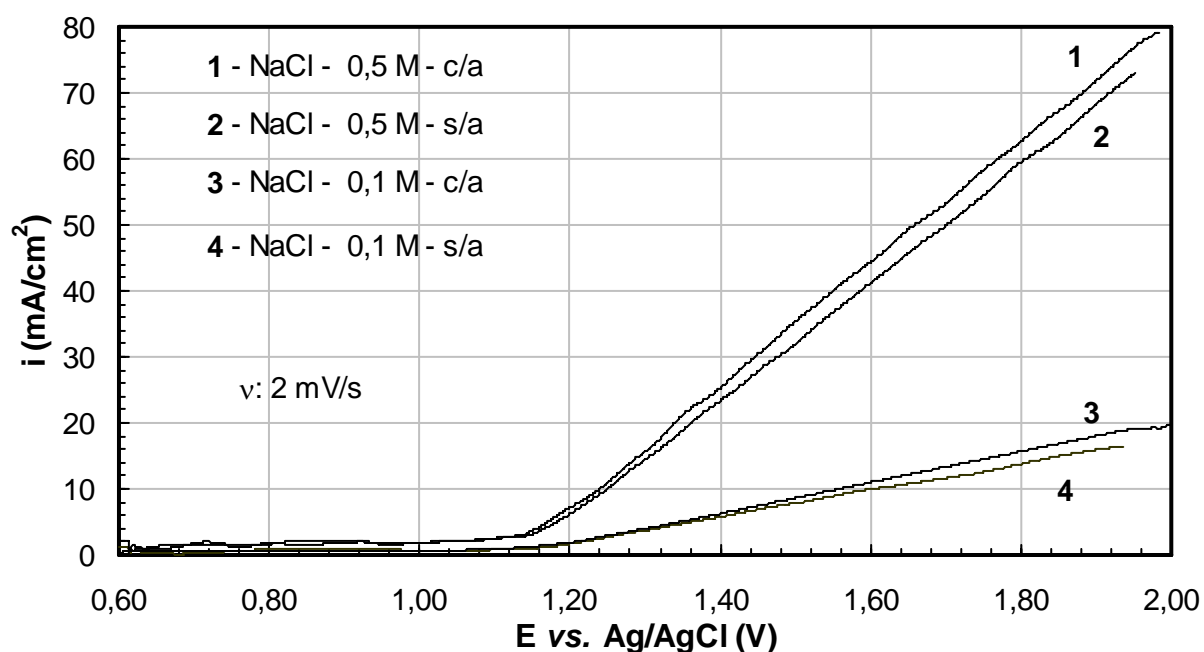


Figura V.1: Influência da concentração de NaCl e da agitação na polarização anódica do eletrodo de titânio recoberto com óxido de rutênio.

Pode ser observado que a agitação leva a um pequeno aumento na densidade de corrente, que se acentua em potenciais anódicos mais elevados. Esta densidade de corrente está associada à oxidação do íon cloreto e à geração de oxigênio. Pode ser observado também que o aumento da concentração de NaCl de 0,1 M para 0,5 M leva a densidades de corrente substancialmente mais elevadas, atingindo valores de cerca de

40 mA/cm<sup>2</sup>, para um potencial de 1,60 V, contra cerca de 10 mA/cm<sup>2</sup> com a solução mais diluída.

Para efeito de comparação, foram levantadas também curvas de polarização correspondentes às soluções de NaCl 0,5 M, com e sem agitação, e água do mar coletada na Ilha do Fundão, além de água do mar coletada em Vila Velha/ES, em mar aberto, ambas sem agitação, como mostra a figura V.2. Como pode ser observado, as curvas apresentam comportamento semelhante, porém, a água coletada em Vila Velha/ES é a que produz corrente mais elevada, com melhor cinética de reação em relação à solução NaCl 0,5 M sem agitação e a água do mar coletada na Ilha do Fundão. As diferenças apresentadas entre as águas do mar de Vila Velha/ES e da Ilha do Fundão decorrem principalmente da diferença de condutividade apresentada, que pode ser consequência do teor de matéria orgânica (poluição) e/ou da concentração de espécies eletroativas.

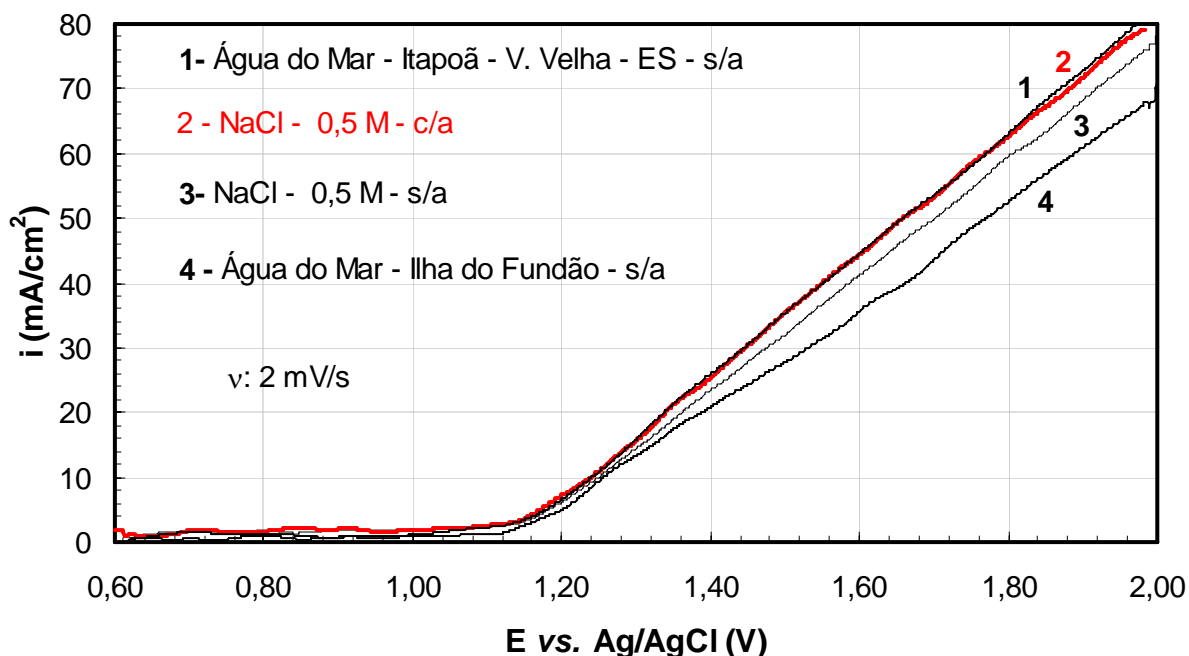


Figura V.2: Comparação das curvas de polarização anódica, com eletrodo de titânio recoberto com óxido de rutênio, de NaCl 0,5M, com e sem agitação com duas amostras de água do mar.

Com base nas curvas de polarização, os testes subsequentes foram realizados com solução de NaCl 0,5 M, sem agitação, e água do mar da ilha do Fundão sem agitação. No primeiro caso, a opção foi em razão de sermos mais conservadores utilizando uma solução correspondente à água do mar, mas com condutividade inferior à condutividade média da água do mar, cerca de 53 mS/cm, que corresponde à salinidade 35, conforme abordado no capítulo II deste trabalho. No segundo caso, a escolha teve por base nosso interesse em utilizar água do mar com condutividade inferior à média e com teor mais elevado de carga orgânica, por considerar estas condições mais difíceis do que as da água de lastro com salinidade 35.

Além destes testes, investigamos a geração de O<sub>2</sub> utilizando uma solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para efeito de comparação com as soluções contendo cloreto. As respectivas curvas de polarização, sem agitação do eletrólito, são apresentadas na figura V.3.

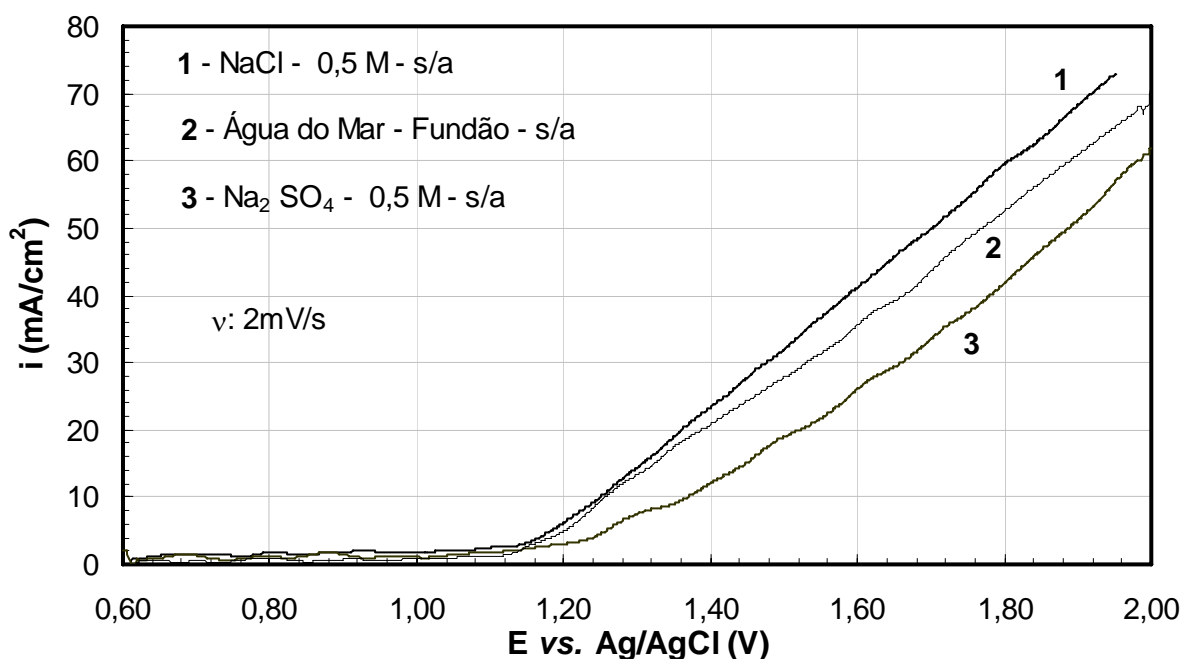


Figura V.3: Comparação das curvas de polarização anódica, com eletrodo de titânio recoberto com óxido de rutênio, de NaCl 0,5 M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M e água do mar.



Pode ser observado que a curva de polarização relativa à solução de sulfato de sódio é a que produz menor corrente, indicando que a reação de geração de hipoclorito/cloro deve ser preferencial em relação à reação de geração de oxigênio.

As reações anódicas envolvidas no processo para o caso de solução contendo cloreto podem ser representadas pelas reações (V.1) a (V.3), enquanto que para a solução de sulfato de sódio, apenas a reação (V.3) deve estar envolvida.



## V.2 - Testes de geração eletrolítica de $\text{ClO}^-$ em regime de batelada

De posse dos dados resultantes do levantamento das curvas de polarização e definida a concentração da solução de NaCl e da água do mar representativa da água de lastro a ser utilizada, foram iniciados os testes com o intuito de investigar a influência da densidade de corrente e tempo de eletrólise sobre a geração de  $\text{ClO}^-$  em regime de batelada em bécher com solução salina.

As tabelas V.1 e V.2 resumem os resultados das eletrólises realizadas com 200 mL de solução 0,5 M de NaCl e anodo com área superficial de  $12,5\text{ cm}^2$ , nas densidades de corrente constante de 32 e  $64\text{ mA/cm}^2$ .

Tabela V.1: Variação da concentração de hipoclorito, eficiência de corrente e consumo energético específico em função do tempo de eletrólise com densidade de corrente de 32 mA/cm<sup>2</sup>.

Tempo (t)	Condutividade (mS/cm)		pH		Tensão (V)		[ClO <sup>-</sup> ]	Eficiência de Corrente	Consumo Energético
	(min)	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	(mg/L)	(%)
15,00	45,20	45,70	5,60	10,80	4,10	4,00	581	87,90	0,46
30,00	45,20	45,10	5,60	10,80	4,10	3,90	1060	80,40	1,00
45,00	44,90	44,00	5,60	10,40	4,10	3,80	1495	75,40	1,60
60,00	44,90	44,40	5,60	10,00	3,90	3,80	1971	74,50	2,06
75,00	46,50	46,20	5,60	9,50	3,90	3,80	2219	67,11	2,91
90,00	44,70	44,70	5,60	9,30	3,80	3,70	2637	66,46	3,43

Tabela V.2: Variação da concentração de hipoclorito, eficiência de corrente e consumo energético específico em função do tempo de eletrólise com densidade de corrente de 64 mA/cm<sup>2</sup>.

Tempo (t)	Condutividade (mS/cm)		pH		Tensão (V)		[ClO <sup>-</sup> ]	Eficiência de Corrente	Consumo Energético
	(min)	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	(mg/L)	(%)
7,50	45,20	45,10	5,60	11,20	4,80	4,80	610	92,19	0,52
15,00	45,20	45,00	5,60	11,10	4,90	4,80	1184	89,51	1,07
22,50	45,20	45,00	5,60	10,60	4,90	4,80	1730	87,19	1,69
30,00	45,40	45,10	5,60	10,40	4,80	4,80	2141	80,94	2,37
37,50	45,40	45,10	5,60	10,10	4,80	4,70	2623	79,33	3,03
45,00	44,90	45,00	5,60	9,80	4,70	4,60	3091	77,90	3,62

Analisando as tabelas V.1 e V.2 verifica-se que a condutividade e a tensão da célula eletrolítica praticamente não variam, permanecendo sempre próximas dos valores iniciais. Em ambas as densidades de corrente, o pH aumenta após a eletrólise, em razão da geração do ClO<sup>-</sup>. Entretanto, percebe-se um decréscimo da eficiência de corrente quando se aumenta o tempo da eletrólise. Isto se deve provavelmente a redução do ClO<sup>-</sup> no catodo, já que não há divisão do bécher em compartimentos anódico e catódico.

Além disso, a formação de clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ) é improvável em temperatura inferior a  $40^\circ\text{C}$  e pH maior do que oito (KHELIFA *et al.*, 2004).

Na figura V.4 observa-se o comportamento da geração de  $\text{ClO}^-$  nas densidades de corrente de  $32\text{ mA/cm}^2$  e  $64\text{ mA/cm}^2$ .

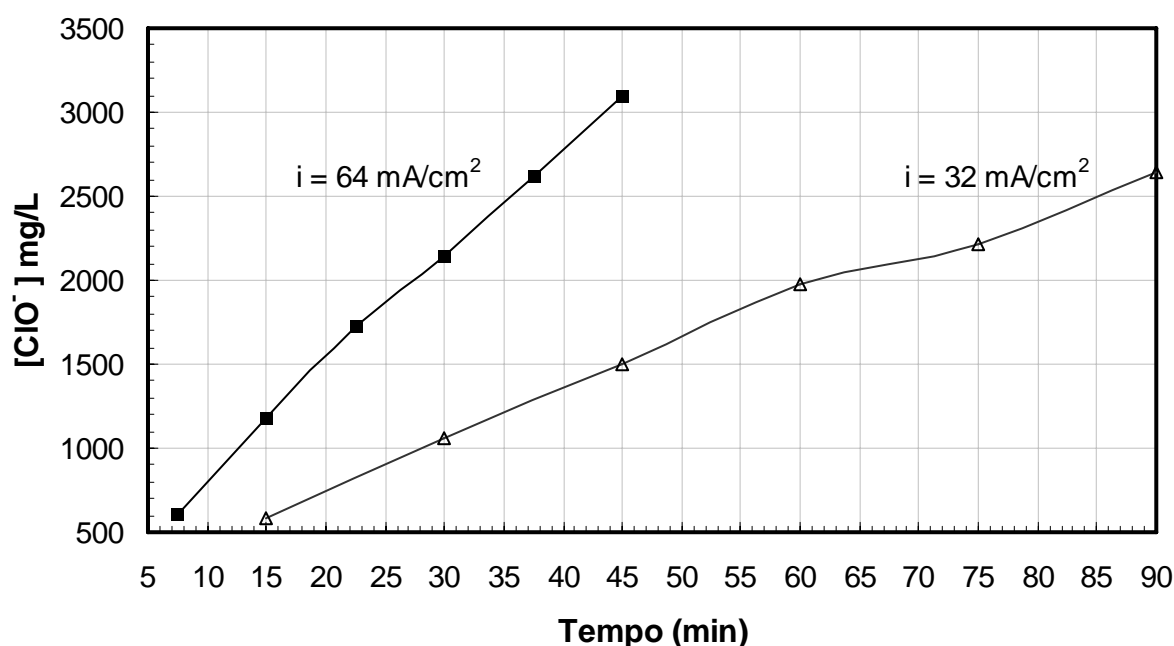


Figura V.4: Comparação das curvas de geração de  $\text{ClO}^-$  nas densidades de corrente de  $32\text{ mA/cm}^2$ , no intervalo de 15 a 90 minutos e  $64\text{ mA/cm}^2$  entre 7,5 e 45 minutos.

Como pode ser visto, quando se dobra a densidade de corrente e reduz-se o tempo de eletrólise à metade, ou seja, para um mesmo produto i.t, a produção de  $\text{ClO}^-$  aumenta entre 5% e 18%. Pela Lei de Faraday, os resultados deveriam ser idênticos. Este comportamento se deve principalmente ao fato de que em densidades mais altas a corrente relativa à geração de hipoclorito é maior que aquela associada à geração de oxigênio, aumentando a eficiência de corrente. Cabe ressaltar que nesta série de experimentos não se utilizou agitador magnético. Por outro lado, em eletrólises mais longas, a disponibilidade do íon  $\text{Cl}^-$  diminui e a probabilidade de perda de  $\text{ClO}^-$  por

redução no catodo aumenta. Assim, tempos de eletrólise mais curtos tendem a aumentar a produtividade da célula eletrolítica.

Na figura V.5 apresentamos o comportamento da eficiência de corrente em dois níveis de densidade de corrente:

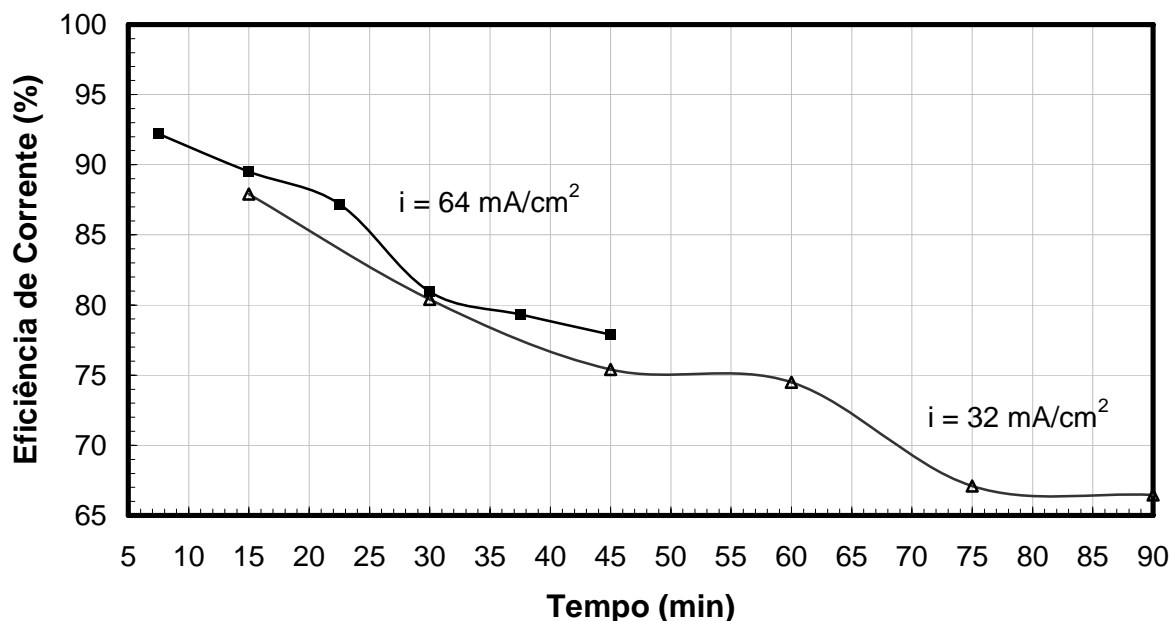


Figura V.5: Curvas de eficiência de corrente referentes à geração de  $\text{ClO}^-$  nas densidades de corrente de  $32 \text{ mA/cm}^2$ , no intervalo de 15 a 90 minutos e,  $64 \text{ mA/cm}^2$  entre 7,5 e 45 minutos.

Observa-se na figura V.5 que a eficiência de corrente diminui de forma consistente nas duas densidades de corrente. Esta queda de eficiência decorre da perda de  $\text{ClO}^-$  no catodo e da diminuição da oferta de reagente no decorrer da eletrólise. Entretanto, podemos constatar que, dobrando a densidade de corrente e reduzindo o tempo de eletrólise à metade, a eficiência de corrente é melhor. Isto se deve a melhor produtividade da célula.

Na figura V.6 é apresentado o consumo energético específico da célula eletrolítica nas densidades de corrente de 32 e  $64 \text{ mA/cm}^2$  :

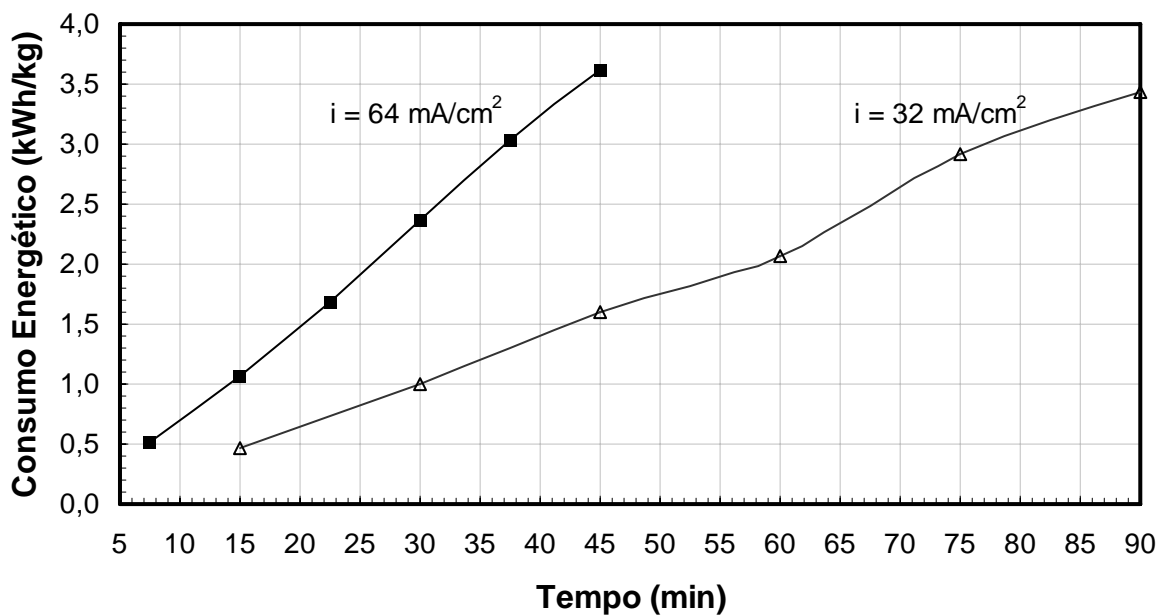


Figura V.6: Curvas de consumo energético específico referentes à geração de  $\text{ClO}^-$  nas densidades de corrente de  $32 \text{ mA/cm}^2$ , no intervalo de 15 a 90 minutos e,  $64 \text{ mA/cm}^2$  entre 7,5 e 45 minutos.

Como seria de se esperar, os consumos energéticos específicos deveriam ser semelhantes, já que, os produtos i.t são idênticos, entretanto isso não se verifica experimentalmente, conforme mostrado na figura V.6. As diferenças apresentadas são decorrentes principalmente do aumento da tensão da célula, este, por sua vez, provocado pelo aumento da densidade corrente.

Segundo TATAPUDI E FENTON (1994), as células de produção industrial de  $\text{ClO}^-$  têm consumo energético específico situado na faixa de 3,7 a 7,0 kWh/kg, incluindo células eletrolíticas divididas por membranas e células não divididas. No nosso caso a ausência de membrana e, a proximidade entre o catodo e o anodo, ajudou sobremaneira a reduzir o consumo, apesar da concentração da solução de NaCl utilizada, 0,5 M, ser muito menor que a das salmouras utilizadas na indústria cloro-álcali.. O consumo nesta fase experimental mostrou-se um pouco menor que o limite inferior de consumo das células eletrolíticas comerciais de  $\text{ClO}^-$ .

### **V.3 - Testes de geração eletrolítica de $\text{ClO}^-$ em regime de fluxo contínuo em reator de bancada de fluxo ascendente alimentado com solução salina**

Esta etapa visou investigar a geração de  $\text{ClO}^-$  em regime de fluxo contínuo, de modo a se identificar as maiores concentrações de  $\text{ClO}^-$  produzido, as maiores eficiências de corrente e os menores consumos energéticos específicos, considerando cinco níveis de densidade de corrente e usando a configuração de reator com um anodo e dois catodos, com tempos de residência médios (tempo para fluir um volume da célula (120mL)) variando de 4 a 10 min. Foi utilizado como eletrólito uma solução de NaCl 0,5 M. Na figura V.7 é mostrada a concentração de  $\text{ClO}^-$  em função dos tempos de residência e sob diferentes densidades de corrente.

Como pode ser observado, a concentração de  $\text{ClO}^-$  nas diversas densidades de corrente cresce suavemente com o aumento do tempo de residência, exceto pela pequena oscilação entre 5,5 e 7,5 min, que pode ser atribuída à redução catódica do hipoclorito, a qual é posteriormente compensada.

A figura V.8 apresenta a variação da eficiência de corrente com o tempo de residência para diversas densidades de corrente. Percebe-se comportamento análogo ao da figura V.7, ou seja, a eficiência de corrente sofre uma queda na mesma faixa de tempo de residência, o que indica uma perda de hipoclorito por redução catódica.

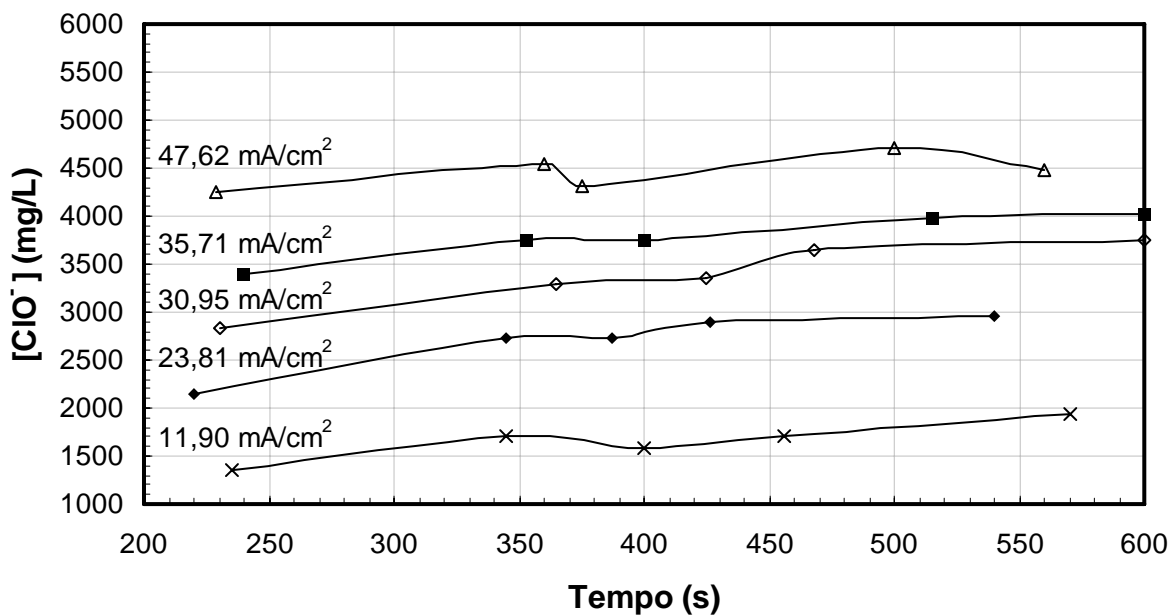


Figura V.7: Variação da concentração de  $\text{ClO}^-$  com diferentes tempos de residência em cinco níveis de densidade de corrente.

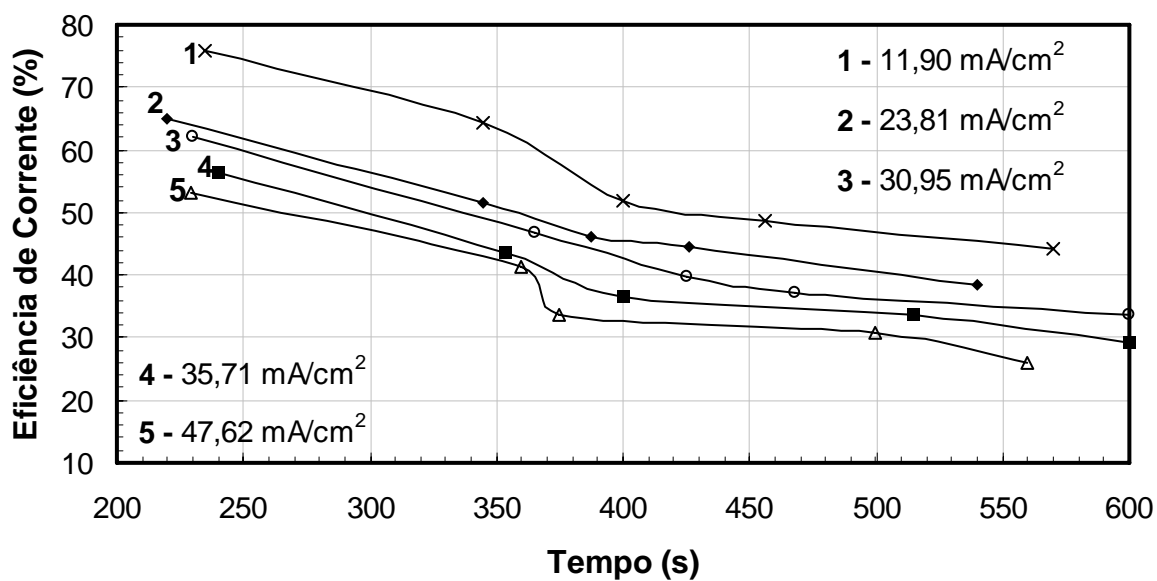


Figura V.8: Variação da eficiência de corrente com diferentes tempos de residência em cinco níveis de densidade de corrente.

A variação do consumo energético com o tempo de residência para diversas densidades de corrente é apresentada na figura V.9. Como o mesmo é função da

eficiência de corrente, variando de forma inversamente proporcional, percebe-se que a queda na eficiência implica no aumento do consumo energético específico. Pode ser observado ainda que os menores consumos energéticos estão associados às menores densidades de corrente. Isto pode ser constatado através da equação (III.8), já apresentada no capítulo III:

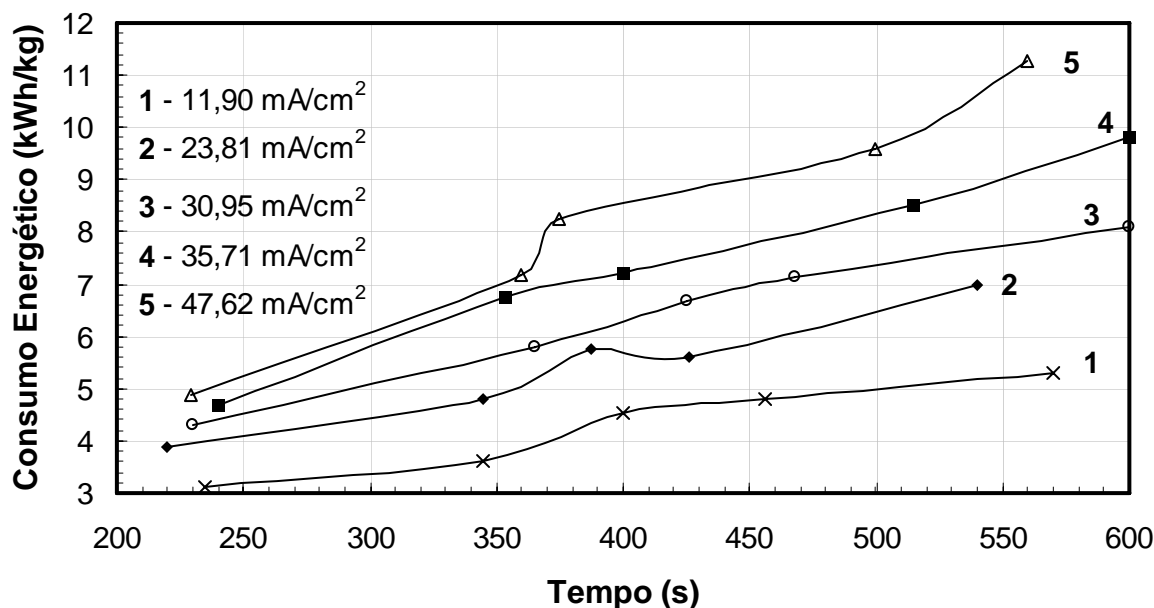


Figura V.9: Variação do consumo energético específico com diferentes tempo de residência em cinco níveis de densidade de corrente.

Analisando os resultados encontramos as maiores concentrações de  $\text{ClO}^-$ , as maiores eficiências de corrente e os menores consumos energéticos específicos nos menores tempos de residência de cada densidade de corrente, ou seja, cerca de 4 min.

Visando melhorar a eficiência de corrente da célula eletrolítica, mudamos a configuração do reator para um anodo e um catodo, aumentando, assim, o espaçamento entre eletrodos de 0,5 cm para cerca de 1,0 cm. Esta manobra, em tese, aumentaria a geração de hipoclorito e a eficiência de corrente, visto que, em função da maior distância entre o anodo e o catodo, a perda por redução catódica deveria diminuir consideravelmente.



Assim, feita a alteração, realizou-se uma série experimental considerando-se quatro níveis de corrente num tempo de residência aproximado de 6,5 min.

Os resultados desta série de experimentos encontram-se na tabela V.3, sendo comparados àqueles da configuração anterior do reator.

Tabela V.3: Comparação entre configurações com um anodo e dois catodos e com um anodo e um catodo, em quatro níveis de densidade de corrente:

Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Tempo (segundos)	[ClO <sup>-</sup> ] (mg/L)	Eficiência de Corrente (%)	Consumo Energético (kWh/kg)	Configuração do Reator
11,90	400	1588	51,89	4,52	1a e 2c
23,81	393	1928	64,13	4,48	1a e 1c
23,81	387	2723	45,97	5,76	1a e 2c
47,62	364	3403	61,09	5,57	1a e 1c
35,71	400	3403	37,06	7,96	1a e 2c
71,43	400	4424	48,18	7,69	1a e 1c
47,62	375	4311	37,56	8,25	1a e 2c
95,24	387	5672	47,89	8,84	1a e 1c

Como pode ser constatado, através da tabela, a configuração com apenas um catodo e um anodo apresentou melhor desempenho. Este aumento na geração de ClO<sup>-</sup> mostra-se de 20 a 30% maior na configuração com um anodo e um catodo. Isto pode ser justificado pelo fato de que, com uma maior distância entre os eletrodos, a perda de produto por redução no catodo é menor, o que compensa com sobras o aumento da tensão decorrente da maior distância entre os eletrodos. Isto também pode ser visualizado através da figura V.10.

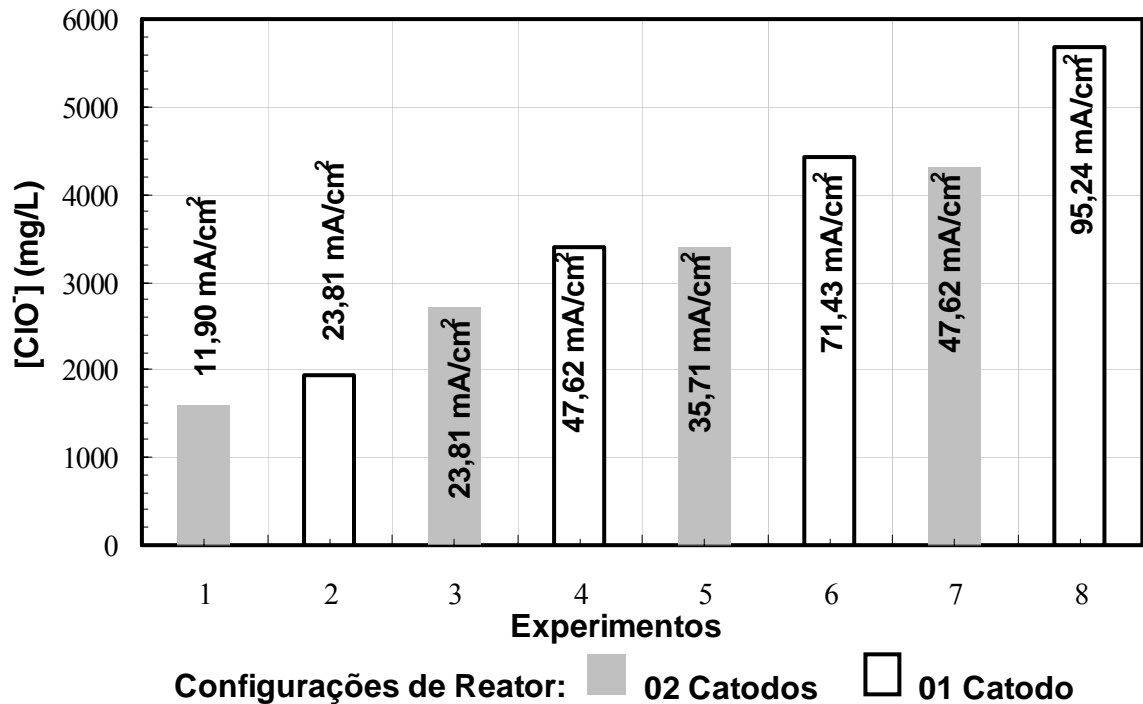


Figura V.10: Concentração de  $\text{ClO}^-$  por configuração de reator e densidade de corrente para um tempo de residência médio de 6,5 min.

#### V.4 - Testes de geração eletrolítica de $\text{ClO}^-$ em regime de fluxo contínuo em reator de bancada de fluxo ascendente alimentado com água do mar

Com base nas evidências da fase experimental anterior, adotamos a configuração de reator com apenas 01 catodo, visto que a geração de  $\text{ClO}^-$  é cerca de 20 a 30% mais alta.

Desta feita, os testes foram realizados com água do mar poluída com o objetivo de conhecermos o comportamento do reator na geração de  $\text{ClO}^-$  em presença de elevada concentração bacteriana (média de  $10^6$  a  $10^8$  UFC/100 mL).

Na tabela V.4 podemos comparar a geração de hipoclorito a partir de solução de NaCl 0,5 M e de água do mar poluída.

Tabela V.4: Comparação entre eletrólise de solução NaCl 0,5 M e água do mar poluída com tempos de residência em torno de 6 min.

Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Tempo (segundos)	[ClO <sup>-</sup> ] (mg/L)	Eficiência de Corrente	Consumo Energético (kWh/kg)	Tipo de Solução
23,81	393	1928	64,13	4,48	NaCl 0,5 M
23,81	360	1702	61,55	4,65	AMP
47,62	364	3403	61,09	5,57	NaCl 0,5 M
47,62	371	2836	49,95	7,27	AMP
71,43	400	4424	48,18	7,69	NaCl 0,5 M
71,43	368	4141	49,01	7,71	AMP
95,24	387	5672	47,89	8,84	NaCl 0,5 M
95,24	366	5445	48,61	8,09	AMP

Observação: AMP – Água do Mar Poluída

Observamos que para os níveis de densidade de corrente de 23,81 e 47,62 mA/cm<sup>2</sup>, a geração de ClO<sup>-</sup>, a partir de água do mar poluída, é menor, enquanto que, para os níveis de densidade de corrente de 71,43 e 95,24 mA/cm<sup>2</sup>, a geração é da mesma ordem de grandeza. Isto se deve provavelmente à influência do teor de matéria orgânica presente na água do mar poluída. Mas este resultado é aparente, porque, na realidade, a geração é idêntica nos diversos níveis. O que ocorre é que nos níveis mais baixos fica mais evidente o consumo de ClO<sup>-</sup> na oxidação da matéria orgânica. Nos níveis mais altos de densidade de corrente a oxidação da matéria orgânica já não é tão relevante. Além disso, é importante lembrar que as concentrações de ClO<sup>-</sup> informadas são menores, visto que na água do mar temos presente íons I<sup>-</sup> e Br<sup>-</sup>, os quais são também oxidados no anodo, formando no seio da solução os íons IO<sup>-</sup> e BrO<sup>-</sup>, que através do método iodométrico são quantificados como ClO<sup>-</sup>. Cabe ressaltar que esta interferência não é tão significativa assim, posto que os teores de íons I<sup>-</sup> e Br<sup>-</sup> na água do mar são relativamente baixos.

## **V.5 - Testes de desinfecção em regime de fluxo contínuo em reator de bancada de fluxo ascendente alimentado com água do mar poluída**

Com base nos resultados da série experimental anterior, configuramos o reator com um volume de 120 mL e apenas um anodo e um catodo, já que esta permite maior geração de hipoclorito. Durante os testes, utilizamos água do mar coletada na vila residencial da Ilha do Fundão, onde existe uma considerável concentração bacteriana (média de  $10^6$  a  $10^8$  UFC/100 mL), em decorrência do lançamento de esgoto sanitário produzido pela comunidade. Inicialmente, foram realizados testes com baixo tempo de residência em cinco níveis de densidade de corrente, cujos resultados são mostrados na tabela V.5.

Esta série de experimentos mostra uma certa instabilidade nos resultados, principalmente entre os níveis de 23,81, 47,62 e 61,90 mA/cm<sup>2</sup>, muito embora, no conjunto, indiquem uma tendência de queda no número de unidades formadoras de colônias.

Observando-se o perfil de geração de hipoclorito na figura V.8, percebemos que este comportamento corresponde a faixa que há queda na taxa de geração de hipoclorito. Por outro lado, se compararmos a redução do número total de bactérias do experimento no nível de 23,81 mA/cm<sup>2</sup> e a do experimento de 47,62 mA/cm<sup>2</sup> notamos que neste último nível há um suave incremento no número total de bactérias, especialmente do grupo das salmonelas, quando o resultado deveria ser o contrário. Este comportamento anômalo pode estar relacionado ao fato de que a condutividade no nível de 47,62 mA/cm<sup>2</sup> é quase a metade da condutividade do nível de 23,81 mA/cm<sup>2</sup>, o que diminui a geração de hipoclorito e a geração de radicais de vida curta, além de aumentar a evolução de oxigênio influenciando negativamente, assim, o processo de desinfecção.

Tabela V.5: Comparação da água do mar poluída bruta e após tratamento com cinco níveis de densidade de corrente

Parâmetros	Densidades de Corrente e Tempos de Residência									
	i = 23,81 mA/cm <sup>2</sup> t = 4 min		i = 47,62 mA/cm <sup>2</sup> t = 4 min		i = 61,90 mA/cm <sup>2</sup> t = 6 min		i = 71,43 mA/cm <sup>2</sup> t = 6 min		i = 95,24 mA/cm <sup>2</sup> t = 6 min	
	Bruto mS/cm	Tratado	Bruto mS/cm	Tratado	Bruto mS/cm	Tratado	Bruto mS/cm	Tratado	Bruto mS/cm	Tratado
Total de Coliformes	4,0 x 10 <sup>8</sup>	8,5 x 10 <sup>5</sup>	2,2 x 10 <sup>7</sup>	1,6 x 10 <sup>7</sup>	1,0 x 10 <sup>7</sup>	0,00	2,7 x 10 <sup>7</sup>	1,0 x 10 <sup>2</sup>	2,7 x 10 <sup>7</sup>	1,2 x 10 <sup>3</sup>
Coliformes Fecais	2,0 x 10 <sup>8</sup>	5,0 x 10 <sup>4</sup>	3,0 x 10 <sup>6</sup>	1,6 x 10 <sup>7</sup>	2,0 x 10 <sup>6</sup>	0,00	4,0 x 10 <sup>6</sup>	1,0 x 10 <sup>2</sup>	4,0 x 10 <sup>6</sup>	1,0 x 10 <sup>3</sup>
Salmonelas	2,0 x 10 <sup>5</sup>	2,0 x 10 <sup>5</sup>	1,0 x 10 <sup>6</sup>	4,8 x 10 <sup>7</sup>	1,0 x 10 <sup>6</sup>	0,00	4,0 x 10 <sup>6</sup>	2,0 x 10 <sup>3</sup>	4,0 x 10 <sup>6</sup>	3,0 x 10 <sup>3</sup>
Enterobactérias	2,0 x 10 <sup>8</sup>	1,1 x 10 <sup>6</sup>	1,2 x 10 <sup>7</sup>	3,0 x 10 <sup>7</sup>	8,0 x 10 <sup>6</sup>	0,00	2,7 x 10 <sup>7</sup>	2,0 x 10 <sup>5</sup>	2,7 x 10 <sup>7</sup>	2,9 x 10 <sup>4</sup>
Total de Bactérias	6,0 x 10 <sup>8</sup>	2,2 x 10 <sup>6</sup>	3,5 x 10 <sup>7</sup>	9,4 x 10 <sup>7</sup>	1,9 x 10 <sup>7</sup>	0,00	5,8 x 10 <sup>7</sup>	2,0 x 10 <sup>5</sup>	5,8 x 10 <sup>7</sup>	3,0 x 10 <sup>4</sup>

Entretanto, isso não explica o aumento no número de bactérias. A razão para este aumento pode estar associada ao processo de adição de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , usado no processo de descloração, que antecede a análise microbiológica, ou seja, o tiosulfato poderia de alguma forma melhorar o metabolismo bacteriano e, conseqüentemente, seu processo reprodutivo. Segundo a APHA (2005) o meio de cultura para desenvolvimento da salmonela enriquecido com caldo de tetrionato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ) é mais eficiente do que o caldo de selenito de sódio. Isto leva a crer que ambientes ricos em enxofre levam a uma maior proliferação de salmonelas.

Comparando as condutividades dos demais experimentos desta série percebemos que no nível de  $61,90 \text{ mA/cm}^2$  houve eliminação total das bactérias analisadas, resultado este, provavelmente favorecido pela condutividade mais alta que a dos experimentos com densidades de corrente maiores e mesmo tempo de residência.

Nas figuras V.11 e V.12 são mostrados os aspectos visuais de algumas colônias nas membranas Milipore empregadas na análise microbiológica, comparando-se água do mar poluída, antes e após o tratamento.



Figura V.11: Aspecto visual das membranas utilizadas na análise microbiológica da água do mar poluída antes e após tratamento com  $i = 95,24 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\kappa = 18,6 \text{ mS/cm}$  e tempo de residência de 6 min.



Figura V.12: Aspecto visual das membranas utilizadas na análise microbiológica da água do mar poluída antes e após tratamento com  $i = 95,24 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\kappa = 35,0 \text{ mS/cm}$  e tempo de residência de 20 min.

Buscando determinar os tempos de residência mais adequados para enquadramento da água de lastro dentro do especificado pela letra e da seção D, da nova Convenção Internacional sobre Água de Lastro (BWM/CONF/36), de 16/02/04, da qual o Brasil é signatário, realizamos outra série experimental. Desta feita fixamos o tempo de residência em vinte minutos. Foram empregados os mesmos níveis de densidade de corrente utilizados na série imediatamente anterior. Tais resultados encontram-se disponíveis na tabela V.6.

Tabela V.6: Comparação da água do mar poluída bruta e após tratamento com cinco níveis de densidade de corrente durante 20 min:

Parâmetros	Densidades de Corrente e Tempos de Residência									
	i = 23,81 mA/cm <sup>2</sup> t = 20 min		i = 47,62 mA/cm <sup>2</sup> t = 20 min		i = 61,90 mA/cm <sup>2</sup> t = 20 min		i = 71,43 mA/cm <sup>2</sup> t = 20 min		i = 95,24 mA/cm <sup>2</sup> t = 20 min	
	Bruto 35,0 mS/cm	Tratado	Bruto 35,0 mS/cm	Tratado	Bruto 35,0 mS/cm	Tratado	Bruto 35,0 mS/cm	Tratado	Bruto 35,0 mS/cm	Tratado
Total de Coliformes	1,6 x 10 <sup>7</sup>	1,0 x 10 <sup>3</sup>	1,6 x 10 <sup>7</sup>	2,1 x 10 <sup>2</sup>	1,6 x 10 <sup>7</sup>	0,00	1,6 x 10 <sup>7</sup>	0,00	1,6 x 10 <sup>7</sup>	0,00
Coliformes Fecais	4,0 x 10 <sup>6</sup>	0,00	4,0 x 10 <sup>6</sup>	7,00	4,0 x 10 <sup>6</sup>	0,00	4,0 x 10 <sup>6</sup>	0,00	4,0 x 10 <sup>6</sup>	0,00
Salmonelas	5,0 x 10 <sup>6</sup>	3,7 x 10 <sup>6</sup>	5,0 x 10 <sup>6</sup>	5,00	5,0 x 10 <sup>6</sup>	0,00	5,0 x 10 <sup>6</sup>	0,00	5,0 x 10 <sup>6</sup>	0,00
Enterobactérias	2,0 x 10 <sup>7</sup>	1,2 x 10 <sup>6</sup>	2,0 x 10 <sup>7</sup>	1,0 x 10 <sup>2</sup>	2,0 x 10 <sup>7</sup>	0,00	2,0 x 10 <sup>7</sup>	0,00	2,0 x 10 <sup>7</sup>	0,00
Total de Bactérias	3,6 x 10 <sup>7</sup>	4,9 x 10 <sup>6</sup>	3,6 x 10 <sup>7</sup>	3,1 x 10 <sup>2</sup>	3,6 x 10 <sup>7</sup>	0,00	3,6 x 10 <sup>7</sup>	0,00	3,6 x 10 <sup>7</sup>	0,00



Observa-se, a partir da tabela V.6, uma redução consistente do número de UFC/100mL quando se aumenta a densidade de corrente e o tempo de residência para 20 min, alcançando-se a esterilização dos grupos bacterianos examinados a partir de 61,90 mA/cm<sup>2</sup>.

### V.6 - Teste de desinfecção comparativo entre água do mar poluída tratada com solução de ClO<sup>-</sup> gerada no reator eletrolítico e tratada com solução de ClO<sup>-</sup> comercial

Nesta última série de testes, procuramos identificar diferenças entre os resultados de uma mesma amostra de água do mar poluída desinfetada por duas formas distintas de geração de ClO<sup>-</sup>. Na tabela V.7 são apresentados os resultados desta série experimental, onde, para facilitar, também incluímos os resultados da água poluída tratada diretamente no reator eletrolítico, cujo resultado foi mostrado na tabela V.5.

Tabela V.7: Resultados dos experimentos considerando aplicação de solução de ClO<sup>-</sup> comercial e solução NaCl 0,5 M eletrolisada com tempos de contato de 8 min:

Parâmetros Biológicos de Controle (UFC/100mL)	Solução NaCl eletrolisada i = 95,24 t = 8 min [ClO <sup>-</sup> ] ≈ 5 g/L Tempo contato = 8 min		Solução ClO <sup>-</sup> comercial [ClO <sup>-</sup> ] = 5 g/L Tempo contato = 8 min		Solução NaCl eletrolisada i = 95,24 t = 6 min [ClO <sup>-</sup> ] ≈ 4 g/L	
	Bruto κ = 18,2 mS/cm	Tratado	Bruto κ = 18,2 mS/cm	Tratado	Bruto κ = 18,6 mS/cm	Tratado
<b>Total de Coliformes</b>	1,0 x 10 <sup>7</sup>	3,0 x 10 <sup>3</sup>	1,0 x 10 <sup>7</sup>	3,0 x 10 <sup>3</sup>	2,7 x 10 <sup>7</sup>	1,2 x 10 <sup>3</sup>
<b>Coliformes Fecais</b>	2,0 x 10 <sup>6</sup>	2,0 x 10 <sup>3</sup>	2,0 x 10 <sup>6</sup>	2,0 x 10 <sup>3</sup>	4,0 x 10 <sup>6</sup>	1,0 x 10 <sup>3</sup>
<b>Salmonelas</b>	1,0 x 10 <sup>6</sup>	1,0 x 10 <sup>3</sup>	1,0 x 10 <sup>6</sup>	2,0 x 10 <sup>5</sup>	4,0 x 10 <sup>6</sup>	3,0 x 10 <sup>3</sup>
<b>Enterobactérias</b>	8,0 x 10 <sup>6</sup>	7,0 x 10 <sup>3</sup>	8,0 x 10 <sup>6</sup>	2,0 x 10 <sup>5</sup>	2,7 x 10 <sup>7</sup>	2,9 x 10 <sup>4</sup>
<b>Total de Bactérias</b>	1,9 x 10 <sup>7</sup>	1,1 x 10 <sup>4</sup>	1,9 x 10 <sup>7</sup>	4,0 x 10 <sup>5</sup>	5,8 x 10 <sup>7</sup>	3,0 x 10 <sup>4</sup>

Verifica-se que a água eletrolisada apresenta maior eficiência na desinfecção da água do mar poluída. A maior eficiência da solução de NaCl eletrolisada pode ser justificada pela existência de radicais de vida curta com alto poder de oxidação, conforme já proposto por Diao *et al.* (2004). Entretanto, analisando-se os resultados da água do mar poluída tratada diretamente no reator, com carga bacteriana mais alta do que a água poluída tratada com água eletrolisada e por tempo menor, verifica-se que os resultados são semelhantes. Tendo-se o mesmo o tempo de tratamento e a mesma carga bacteriana, certamente teríamos uma maior eficiência de desinfecção da água tratada diretamente no reator eletrolítico. A razão está baseada no contato da carga bacteriana na superfície dos eletrodos (tanto no anodo como no catodo) em vista do elevado campo elétrico, da ordem de  $10^{10}$  V/m, que pode causar uma ruptura da parede celular das bactérias, como observado por Diao *et al.* (2004).

Analisando-se as diversas etapas experimentais, há que se ressaltar alguns aspectos importantes:

1° - O aumento da densidade de corrente melhora substancialmente a inativação bacteriana, seja pela maior concentração do hipoclorito gerado, seja pela maior geração de radicais de vida curta, seja pelo maior contato da carga bacteriana com a superfície dos eletrodos, ou, ainda, pelas três razões simultaneamente;

2° - Quando o tempo de residência é muito curto, o processo de inativação mostra-se instável, sendo isto provável consequência da falta de contato da carga bacteriana com os eletrodos, da baixa exposição ao hipoclorito e aos radicais de vida curta. Apesar

disso, quando se eleva a densidade de corrente a patamares mais altos percebe-se uma melhoria consistente no processo de desinfecção;

3° - A carga orgânica poluente influencia negativamente o processo de desinfecção para densidades de corrente e tempos de residência mais baixos. Isto pode ser inferido da tabela V.4. É relevante destacar que a concentração de oxigênio dissolvido nas amostras de água do mar poluída, que era, em média, cerca de 1,8 mg O<sub>2</sub>/L, após o tratamento eletroquímico elevou-se significativamente para uma média de 5,4 mg O<sub>2</sub>/L, o que mostra o efeito positivo da eletrólise na reoxigenação da água.

4° - O lançamento da água do mar tratada pelo processo eletrolítico, normalmente com pH em torno de oito, que é semelhante ao da água do mar, pode ser feito diretamente no mar haja vista a instabilidade do ClO<sup>-</sup>, de acordo com o diagrama Eh-pH da figura II.5 e com base nas reações (V.4) e (V.5), que levam a produtos não tóxicos:



5° - O processo eletroquímico de geração de ClO<sup>-</sup> a partir de água do mar, tanto em regime de batelada, como em regime de fluxo contínuo na escala de bancada, utilizando-se célula eletrolítica sem membrana, apresenta simplicidade construtiva, elimina riscos de transporte e reduz o risco de manuseio de produtos clorados para desinfecção (Cl<sub>2</sub>, ClO<sup>-</sup>). Além disso, considerando tempos de residência entre 6 e 20 minutos o tratamento pode ser feito no próprio navio, em vista do tamanho reduzido do reator, na saída do tanque de lastro, evitando-se, com isso, o contato do hipoclorito gerado com a estrutura metálica dos tanques, o que poderia provocar corrosão e dano

estrutural ao navio. Adicionalmente, a célula poderia ser instalada nos portos, para tratamento local.

6° - Finalizando, destacamos que o tratamento eletroquímico de águas de lastro, com os devidos ajustes e desenvolvimentos, especialmente no que se refere aos testes microbiológicos para outras bactérias patogênicas e espécies planctônicas, poderá tornar-se um processo viável para evitar a transferência de espécies exóticas através da água de lastro.

## VI – CONCLUSÃO

Considerando o trabalho de pesquisa realizado, bem como os resultados experimentais alcançados, pode-se concluir que:

O processo eletroquímico de geração de  $\text{ClO}^-$  a partir de solução  $\text{NaCl}$  0,5 M em regime de batelada simulando a salinidade da água do mar mostra-se viável. O consumo energético específico para a geração de  $\text{ClO}^-$ , após 45 minutos de eletrólise, foi de 3,62 kWh/kg, o que pode ser considerado baixo, e a eficiência de corrente alcançou 77,9%,

Tanto no reator tipo batelada quanto no de fluxo contínuo, quanto mais elevadas as densidades de corrente e os tempos de eletrólise maior a perda de hipoclorito produzido por redução catódica.

A célula eletrolítica com um catodo e um anodo se mostrou de 20 a 30% mais eficiente para geração de hipoclorito que a célula com dois catodos e um anodo.

Os testes de desinfecção mostraram que a densidade de corrente, a condutividade e o tempo de residência têm grande importância no processo de inativação bacteriana. A água do mar poluída com condutividade abaixo de cerca de 19 mS/cm necessita de um aumento da densidade de corrente e do tempo de residência ou da adição de eletrólito de suporte, para facilitar a desinfecção.

A água do mar poluída com elevada concentração bacteriana (média de  $10^6$  a  $10^8$  UFC/100 mL) foi esterilizada, com relação às espécies analisadas, a partir da aplicação de uma densidade de corrente de 61,90 mA/cm<sup>2</sup> e tempo de residência médio de 6 min. Neste regime, a eficiência de corrente foi de 46% e o consumo energético específico foi de

7,9 kWh/kg, o que está dentro dos limites de consumo normalmente encontrados em escala industrial para produção de hipoclorito.

Constatou-se que a água eletrolisada na mesma concentração e tempo de contato de hipoclorito comercial apresenta maior eficiência na desinfecção da água do mar poluída, especialmente sobre o grupo das enterobactérias (salmonelas). Entretanto, a eletrólise direta da água do mar poluída mostrou-se mais eficiente que as demais.

## VII – SUGESTÕES

Diante do exposto, e do andamento desta pesquisa, propomos que sejam desenvolvidos os seguintes aspectos, com vistas à possível aplicação tecnológica do tratamento eletroquímico da água de lastro:

- Intensificar os estudos com grupos diversos de bactérias (incluindo formas esporuladas), outros grupos de microorganismos e respectivos ovos e larvas, além de espécies planctônicas em geral, já que os principais parâmetros bioeletroquímicos já foram levantados;

- Estudar a formação de eventuais subprodutos tóxicos do processo eletroquímico de cloração;

- Desenvolver sistema de automação do processo de desinfecção, estabelecendo as rotinas de análises microbiológicas e físico-químicas;

- Estudar possibilidade de aproveitamento do hidrogênio gerado no catodo.

- Desenvolver planta-piloto para testes em maior escala e, se possível, no próprio navio.

## VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21th edition, APHA Press, Washington, 9-87, 1368p., 2005.

BARD, A. J., PARSONS R., AND JORDAN J., **Standard Potentials in Aqueous Solutions**, Marcell Dekker, NY, 1985.

BASTOS, DANIELLE C., **Tratamento de Águas de Lastro com Hidrociclones**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro; UFRJ, 2004, 80p.

BAX, N., WILLIAMSON, A., AGUERO, M., *et al.*, **Marine invasive alien species: a threat to global biodiversity**, *Marine Policy* 27,313-323, 2003

BERTAZZOLI, R., **Considerações sobre a Eletrogeração de Peróxido de Hidrogênio**, *Química Nova* 24, nº 2, 252 - 256, 2001.

BORKHOLDER, DAVID A., **Cell based Biosensors using Microelectrodes**. Thesis. California; Stanford University,1998, 110p.

BRETT, ANA M.O., BRETT, CHRISTOPHER M.A., **Electroquímica - Princípios, Métodos e Aplicações**, Livraria Almedina, Coimbra / Portugal, 1993.



BWM/CONF/36, **International Conference on Ballast Water Management for Ships**, IMO, 2004.

CONAMA, Resolução nº 375/05, de 17/03/05.

COMNINELLIS, C., PULGARIN, E. G., **Anodic Oxidation of Phenol for Waste Water Treatment**. Journal of Applied Electrochemistry 21, 703 - 708, 1991.

COMNINELLIS, C., **Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment**". Electrochimica Acta 39, 1857-1861, 1994.

DA SILVA, L. M., SANTANA, M. H. P., BOODTS, J. E. C.. **Electrochemistry and Green Chemical Process: Electrochemical Ozone Production**. Química Nova 26, nº 6, 880 - 888, 2003.

DAJOS, R., **Ecologia Geral**. Editora Vozes, 4ª ed., Petrópolis/RJ, 1983.

DARBORD, J.C., **Inactivation of Prions in Daily Medical Practice**. Biomed & Pharmacother 53, 34 - 38, 1999.

DE LUCA, MARIA A., **Síntese Eletroquímica do Íon Ferrato**. Química Nova 26, nº 6, 420 - 424, 2003.

DIAO, H. F., LI, X. Y., GU, J.D., *et al.*, **Electron Microscopic Investigation of the Bactericidal Action of Electrochemical Disinfection in Comparison with Chlorination, Ozonation and Fenton Reaction.** Process Biochemistry 39,1421 - 1426, 2004.

DI BERNARDO, L., **Ensaio de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água,** Rima Editora, São Carlos / SP, 2002.

DORÉ, M., **Chemistry of Oxidants and Water Treatment.** Lavoisier 22, nº 5, 32 - 37, 1989.

DROGUI, P., ELMALEH, S., RUMEAU, M., **Oxidising and Disinfecting by Hydrogen Peroxide Produced in a Two-Electrode Cell.** Water Research 35, nº 13, 3235 - 3241, 2001.

ELLAPPAN, P., SUNDARARAJAN R., **A simulation study of the electrical model of a biological cell.** Journal of Electrostatics 63, 297–307, 2005.

ENDRESEN, O., BEHRENS, L., BRYNESTAD, S., **Challenges in Global Ballast Water Management.** Marine Pollution Bulletin 48, 615 - 623, 2004.

FENG, Chuanping, **Water Disinfection by Electrochemical Treatment.** Bioresource Technology 94, 21 - 25, 2004.

FICHET, G., COMOY E., DUVAL C., **Novel Methods for Disinfection of Prion - Contaminated Medical Devices.** Lancet 364, 521- 26, 2004.

HINE, F., **Electrode Process and Electrochemical Engineering,** Plenum Press, New York 1985.

JORNAL DO COMÉRCIO/PE, **Siri-de-Espinho Ameaça Ecossistema,** 19/03/04.

JUNQUEIRA, L.C., CARNEIRO, J., **Biologia Celular e Molecular,** 6<sup>a</sup>, Editora Guanabara Koogan S. A, Rio de Janeiro / RJ, 1997.

KAKORIN S., BRINKMANN,U., NEUMANN E., **Cholesterol reduces membrane electroporation and electric deformation of small bilayer vesicles.** Biophysical Chemistry 117,155 – 171, 2005

KRAFT, A., M. BLASCHKE, D. KREYESIG, *et al.*, **Electrochemical Water Disinfection Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solution.** Journal of Applied Electrochemistry 29; 861-868, 1999a.

KRAFT, A., M. BLASCHKE, D. KREYESIG, *et al.*, **Electrochemical Water Disinfection Part II: Hypochlorite production from potable water, chlorine consumption and the problem of calcareous deposits.** Journal of Applied Electrochemistry 29; 895-902, 1999b.

KRAFT, A., M. BLASCHKE, D. KREYESIG, *et al.*, **Electrochemical Water Disinfection Part III: Hypochlorite production from potable water with ultrasound assisted cathode cleaning**. Journal of Applied Electrochemistry; 32, 597 – 601, 2002.

KELLER, R.. **Novas Metodologias de Identificação de Microorganismos Patogênicos em Águas e Esgotos Sanitários**, In: Seminário Nacional de Microbiologia Aplicada ao Saneamento, 1, 2000, Vitória/ES, 2000.

KHELIFA A., MOULAY S., HANNANE F., *et al.*. Application of an Experimental Design Method to Study the Performance of Electrochlorination cells. Desalination 160,91-98, 2004.

LEVINE N. D., CORLISS J. O., COX F. E. G., **A New Revised Classification of the Protozoa**. J. Protozool. 27, 37 - 58, 1980.

LIBES, S.M., **An Introduction to Marine Biogeochemistry**. John Wiley & Sons, Inc., NY, 734p., 1992.

LUBICKI P., JAYARAM S., **High Voltage Pulse Application for the Destruction of the Gram-negative Bacterium *Yersinia enterocolitica***. Bioelectrochemistry and Bioenergetics 43, (1997) 135-141,1997.

MADIGAN, M.T., J.M. MARTINKO, J. PARKER., **Brock Biology of Microorganisms**, 10th edition. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 873p., 2003.

MILLERO, J. F., **Chemical Oceanography**, 2th edition CRC Press, Boca Raton, Fla, 496p., 1996

NONNER, W., EISENBERG B., **Electrodiffusion in ionic channels of biological membranes**. Journal of Molecular Liquids 87, 149-162, 2000.

POURBAIX, M.. **Atlas of Chemical Equilibria in Aqueous Solutions**, Cebelcor, Brussels, 1996.

PUC, M., SELMA C., KAREL F., PETKOVSEK M. *et al.*. **Techniques of signal generation required for electroporabilization. Survey of electroporabilization devices**. Bioelectrochemistry 64, 113-124, 2004.

ROYAL HASKONING, **Global Market Analysis of Ballast Water Technology Treatment**. Report, 2001.

RUIZ, G. M., MILLER, A. W., LION, K., **Status and Trends of Ballast Water Management in the United States**. First Biennial Report of the National Ballast Information Clearinghouse, 2001.

RUTALLA, W. D. **Disinfection of endoscopes: review of new chemical sterilants used for high level disinfection**. Infect. Control Hosp. Epidemiol. 20: 69-76, 1999.

SACARRÃO, G.F., **Ecologia e Biologia do Ambiente**, Editora Publicações Europa-América LDA, Portugal, 1991.

SHEN, Y., KU, Y., Lee, K., **The Effect of Light Absorbance on the Decomposition of Chlorophenols by Ultraviolet Radiation and U.V./H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Processes**. Water Research 29, nº 3, 907 - 914, 1995.

SIEBURTH, J.M., SMETACEK, V. & LENZ, J., **Pelagic Ecosystem Structure: Heterotrophic Compartments of Plankton and their Relationship to Plankton Size Fractions**. Limnol. Oceanogr. 23, 1256 – 1263, 1978.

SPERLING, V. M., **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**, 2<sup>a</sup>, Editora SEGRAC, Belo Horizonte / MG, 1996.

TATAPUDI, P., FENTON, J. M., **Environmental Oriented Electrochemistry** Electrochemical Oxidant Generation for Wastewater Treatment. Ed. C.A.C. Sequeira, Amsterdam, 1994.

TICIANELLI, E.A., GONZALEZ, E.R., **Eletroquímica - Princípios e Aplicações**, Editora Edusp, São Paulo / SP, 1998.

TIPLER, PAUL A., **Física - Eletricidade e Magnetismo**, 3<sup>a</sup>, Editora LTC, Rio de Janeiro / RJ, 1991.

UEMURA, K., ISOBE, S. **Developing a New Apparatus for Inactivating *Escherichia coli* in Saline Water with High Electric Field AC**, Journal of Food Engineering 53, 203 - 207, 2002.

VIEIRA, E.C., GAZZINELLI, G., MARES-GUIA M., **Bioquímica Celular e Biologia Molecular**, 2<sup>a</sup>, Editora Atheneu, São Paulo, 1999.

WALSH, F.C., **A First Course in Electrochemical Engineering**, The Electrochemical Consultancy, England, 1993.

WEAVER, JAMES C., CHIZMADZHEV, YU A., **Theory of electroporation: A review**. Bioelectrochemistry and Bioenergetics 41; 135-160, 1996.

[www.cih.com.br/desinfetantes.htm#d2](http://www.cih.com.br/desinfetantes.htm#d2), acesso em 8 de fevereiro de 2005

[www.lenntech.com/](http://www.lenntech.com/), acesso em 13 de março de 2005.

[www.thermorussell.com/techcond.htm](http://www.thermorussell.com/techcond.htm), acesso em 15 de março de 2005

[www.gliint.com/library/tb-c1.pdfm](http://www.gliint.com/library/tb-c1.pdfm), acesso em 2 de abril de 2005

[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), acesso em 8 de maio de 2005