

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PAMELA BIORCH TEICHE

**CONTROLE MICROBIOLÓGICO EM SISTEMAS DE
RESFRIAMENTO INDUSTRIAL UTILIZANDO
BIOCIDAS OXIDANTES E NÃO-OXIDANTES**

SÃO CARLOS -SP
2024

PAMELA BIORCH TEICHE

**CONTROLE MICROBIOLÓGICO EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO INDUSTRIAL
UTILIZANDO BIOCIDAS OXIDANTES E NÃO-OXIDANTES**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal de São Carlos como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Renato Lajarim Carneiro.

São Carlos-SP
2024

Biorch Teiche, Pamela

Controle microbiológico em sistemas de resfriamento industrial utilizando biocidas oxidantes e não oxidantes / Pamela Biorch Teiche -- 2024.
41f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos
Orientador (a): Renato Lajarim Carneiro
Banca Examinadora: Dayana Moscardi dos Santos, Guilherme Martins Grosseli
Bibliografia

1. Reutilização industrial de água. 2. Crescimento microbiológico. 3. Biocidas. I. Biorch Teiche, Pamela. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Arildo Martins - CRB/8 7180



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 16/2024/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

PAMELA BIORCH TEICHE

CONTROLE MICROBIOLÓGICO EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO INDUSTRIAL UTILIZANDO BIOCIDAS
OXIDANTES E NÃO-OXIDANTES

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos

São Carlos, 19 de junho de 2024

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Renato Lajarim Carneiro
Membro da Banca 1	Profa. Dra. Dayana Moscardi dos Santos
Membro da Banca 2	Dr. Guilherme Martins Grosseli



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 20/06/2024, às 16:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **1487860** e o código CRC **742C4974**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 1487860

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais,
Amigos de trajetória e ao meu namorado.

AGRADECIMENTOS

À minha avó e mãe, que me criou desde meu nascimento e me deu exemplos de como ser uma mulher forte e focada nos meus objetivos. Agradeço por todos os sacrifícios que fez por mim e pelo meu futuro.

Ao meu avô e pai, que sempre me incentivou a realizar meu ensino superior em uma boa universidade e tornou esse feito possível. Hoje não está mais entre nós, mas sei que estaria imensamente orgulhoso.

Aos meus colegas de graduação Leonardo, Diego, Letícia, Matheus, Marcos, Fernanda e demais que me acompanharam nessa trajetória me proporcionando momentos de alegria e compartilhando experiências.

Ao meu namorado Maurício que acompanhou a elaboração desse trabalho e me incentiva a ser uma pessoa e profissional melhor a cada dia.

Ao meu orientador Renato Lajarim Carneiro pelo suporte e paciência no processo de elaboração desse trabalho.

Ao meu colega de trabalho Matheus Moraes e gestores Matheus Sampaio e Tarcísio Junior por todo aprendizado e companheirismo durante o período em que trabalhamos juntos.

Aos meus amigos de Votuporanga e Cuiabá que sei que vibram pelas minhas conquistas mesmo distantes.

RESUMO

Com a crise hídrica prevista para os próximos anos e com o futuro incerto da disponibilidade de água para a população e para indústrias, a reutilização e redução de desperdício da mesma vêm se tornando uma preocupação de máxima prioridade. Indústrias de diversos setores buscam otimizar processos de pré-tratamento e tratamento intermediário da água utilizada em sistemas, associando o custo total de operação com o custo atribuído à água, com base em riscos reais de escassez hídrica. Contaminantes nas fontes de água estão relacionados a diversos fatores geológicos, biológicos e antropogênicos, sendo necessário compreender os diversos tipos de contaminantes presentes em fontes de água para usos como água potável e aplicações industriais. Em termos de reutilização da água em equipamentos industriais, o tratamento com produtos químicos se faz necessário a fim de evitar problemas típicos como incrustações, corrosão e crescimento microbiológico, problemas estas que implicam na diminuição da vida útil de equipamentos, perda de eficiência, maior gasto de energético e, conseqüentemente, aumento significativo nos custos de operação e despesas não planejadas. No presente trabalho será apresentado um levantamento bibliográfico sobre o controle do crescimento microbiológico com biocidas em sistemas de resfriamento industrial. Será dado um panorama geral sobre as principais alternativas entre os biocidas oxidantes e não-oxidantes, seus mecanismos de ação para controle microbiológico e as vantagens e desvantagens do uso em situações específicas.

Palavras-chave: Reutilização industrial de água; Crescimento microbiológico; Biocidas.

ABSTRACT

With the water crisis predicted for the coming years and the uncertain future of water availability for the population and industries, the reuse and reduction of water waste have become a matter of utmost priority. Industries across various sectors seek to optimize pre-treatment and intermediate treatment processes for water used in systems, associating the total operating cost with the cost attributed to water, based on real risks of water scarcity. Contaminants in water sources are related to various geological, biological, and anthropogenic factors, necessitating an understanding of the different types of contaminants present in water sources for purposes such as drinking water and industrial applications. In terms of water reuse in industrial equipment, chemical treatment is necessary to avoid typical problems such as scaling, corrosion, and microbiological growth. These issues lead to a reduction in the lifespan of equipment, loss of efficiency, increased energy consumption, and consequently, a significant rise in operating costs and unplanned expenses. This paper will present a literature review on the control of microbiological growth with biocides in industrial cooling systems. An overview will be provided on the main alternatives among oxidizing and non-oxidizing biocides, their mechanisms of action for microbiological control, and the advantages and disadvantages of their use in specific situations.

Keywords: Industrial water reuse; Microbiological growth; Biocides.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática de um trocador de calor de casco e tubos em formato de U com água de resfriamento	15
Figura 2 - Representação esquemática de um sistema de resfriamento de fluxo contínuo	16
Figura 3 - Representação esquemática de um sistema de resfriamento de recirculação fechado	17
Figura 4 - Representação esquemática de um sistema de resfriamento de recirculação aberto	19
Figura 5 - Visualização microscópica de um biofilme. As células bacterianas de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> são separadas pela camada extracelular de polissacarídeos, formando um filme espesso	21
Figura 6 - Corrosão por pites em um tubo interno de um trocador de calor causado por bactérias redutoras de sulfato	21
Figura 7 - Visualização microscópica da bactéria <i>Gallionella</i>	22
Figura 8 - Camada de algas na superfície da bacia de uma torre de resfriamento, com exposição direta à luz solar	23
Figura 9 - Fração de cloro livre em relação ao pH em meio aquoso	28
Figura 10 - Relação da disponibilidade do ácido hipobromoso e hipocloroso com o pH em meio aquoso	30
Figura 11 - Estruturas químicas da isotiazolina e biocidas mais utilizados derivados de isotiazolononas	31
Figura 12 - Gráfico de curvas da taxa de morte de células do organismo <i>Escherichia coli</i> pelo tempo em relação a diferentes valores de pH	32
Figura 13 - Estrutura molecular do cloreto de N-dimetil-N-benzilamônio	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Espectro de tempo de letalidade de diversos organismos pela ação do peróxido de hidrogênio.....	27
--	----

LISTA DE SIGLAS

AW: Atividade de água

BIT: Benzisotiazolinona

DBNPA: 2,2-dibromo-3-nitrilo propionamida

DCOIT: Diclorooctil-isotiazolinona

MCI: Metilcloroisotiazolinona

MIT ou MI: Metilisotiazolinona

OIT: Octotilisotiazolina

Quats ou QACs: Sais quartenários de amônio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	SISTEMAS DE RESFRIAMENTO E TRATAMENTO MICROBIOLÓGICO	14
2.1	VISÃO GERAL DO SISTEMA E SEUS COMPONENTES	14
2.2	TIPOS DE SISTEMAS DE RESFRIAMENTO	16
2.2.1	Sistemas de resfriamento de fluxo contínuo	16
2.2.2	Sistema de resfriamento com recirculação fechado	17
2.2.3	Sistema de resfriamento com recirculação aberto	18
2.3	CRESCIMENTO MICROBIOLÓGICO EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO	19
2.3.1	Tipos de microorganismos presentes na água dos sistemas de resfriamento	20
2.3.1.1	Bactérias	20
2.3.1.2	Algas	23
2.3.1.3	Protozoários	24
2.3.1.4	Fungos	24
2.3.2	Biocidas como agentes de controle do crescimento microbiológico em sistemas de resfriamento industrial	25
2.3.2.1	Biocidas oxidantes	26
2.3.2.2	Biocidas não-oxidantes	30
2.3.2.3	Métodos de aplicação dos biocidas	34
	CONCLUSÃO E PERCEPÇÕES PESSOAIS	35
	REFERÊNCIAS	37

1. INTRODUÇÃO

De acordo com o Fórum Econômico Mundial, a crise hídrica será uma ameaça desafiadora para a população nos próximos 10 anos (GANTER, 2016). Estudos apontam que em 2030, a demanda de água doce está projetada para exceder em até 40% a oferta global (ANDREWS; MAZUR, 2000). Em regiões com alto estresse hídrico, líderes governamentais já começaram a impor regime de restrição ao uso de água a fim de controlar sua escassez. Esse cenário futuro de aumento da demanda e expansão de áreas de estresse hídrico vêm preocupando empresas, que poderão ter dificuldade para acessar a água necessária e com a qualidade requerida para suas operações, prejudicando receitas, investidores e a sua reputação perante à população de comunidades preocupadas como o uso sustentável e controlado da água. Dessa forma se tornou indispensável o gerenciamento proativo do consumo de água e do seu tratamento adequado para empresas preocupadas com o seu futuro (SANTANA, 2023).

A reutilização da água que já foi usada em outras aplicações institucionais ou industriais deve ser otimizada para garantir o desempenho de sistemas e redução reais de custos de operação. No contexto de aplicações industriais da reutilização de água, existe a preocupação com a qualidade dessa água a fim de prevenir processos corrosivos, incrustações e crescimento microbiológico nos equipamentos, tubulações e sistemas de distribuição. Em operações que existe contato humano com a água e com o ar gerado a partir de sua evaporação, é importante também o controle da proliferação de microrganismos patogênicos (ASANO *et al*, 2007).

Os sistemas de resfriamento industrial são sistemas em que o calor do processo é transferido para a água através de trocadores de calor, e então dissipado para o ambiente. Existem três tipos de sistemas de resfriamento, e são eles: de fluxo contínuo, não- evaporativos e evaporativos. Basicamente, a diferença entre eles é a maneira como o calor é dissipado para o ambiente (SANTANA, 2023; GANTER, 2016).

Em sistemas de resfriamento de fluxo contínuo, a água não é reutilizada e é geralmente utilizado em lugares onde o abastecimento de água é abundante e de fácil acesso. Já nos sistemas de resfriamento evaporativos, ou de recirculação aberta não-contínua, a água recebe o calor do processo e dissipa esse calor para o ambiente

através da evaporação. Sistemas evaporativos fazem a reutilização da água resfriada, que deve receber tratamento químico adequado (SANTANA, 2023; ASANO *et al*, 2007).

Entre os problemas relacionados à reutilização da água em sistemas de resfriamento, o crescimento microbiológico é um fator que requer extrema atenção. O surgimento de biofilmes nesses sistemas pode ser causado por uma diversidade de bactérias, decorrendo em incrustações de matéria orgânica suspensa e corrosão em uma alta velocidade. Existem métodos de controle para minimizar o crescimento microbiológico utilizando biocidas capazes de reduzir a diversidade microbológica no sistema. A escolha do melhor biocida para um tratamento específico requer conhecimento do sistema de resfriamento que será aplicado e da biodiversidade presente, reduzindo também a contaminação do ambiente e do processo (SANTANA, 2023).

No presente trabalho serão abordados os tipos de agentes de contaminação encontrados na água de reutilização em sistemas de resfriamento, mais especificamente microrganismos. Dessa forma, será realizado um levantamento bibliográfico acerca do uso de biocidas oxidantes e biocidas não-oxidantes para controle do crescimento microbiológico, apontando quais são seus mecanismos de ação, suas vantagens e desvantagens, os principais compostos ativos utilizados hoje na indústria, e um panorama geral da eficácia dos métodos.

2. SISTEMAS DE RESFRIAMENTO E TRATAMENTO MICROBIOLÓGICO

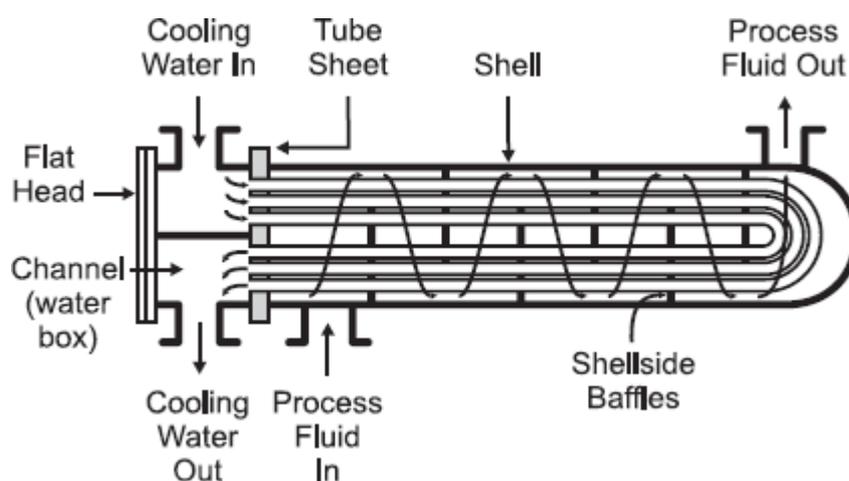
2.1. VISÃO GERAL DO SISTEMA E SEUS COMPONENTES

Uma das maiores aplicações da água em plantas industriais é o seu uso para retirar calor de produtos e processos. (ROBERGE, 2019) Sistemas de resfriamento industrial utilizam o princípio da transferência de calor, em que o calor passa de um corpo quente para um corpo frio, sendo tipicamente o produto ou processo que necessita ser resfriado o doador de calor, e a água sendo o receptor. Nesse processo de transferência de calor, o líquido ou gás a ser resfriado é separado da água de resfriamento por uma barreira que é um bom condutor de calor, comumente um metal, chamado de superfície de transferência de calor. O conjunto de barreiras para

transferência de calor entre dois meios, seja líquido-líquido ou gás-líquido, é chamado de trocador de calor (WATER, 2018).

O trocador de calor mais comum encontrado em sistemas de resfriamento industrial é o de casco e tubos, que consiste em um conjunto de tubos contendo um dos fluídos e uma carcaça em que o outro fluído passa ao redor do conjunto de tubos, mantendo o máximo de superfície de contato entre os fluídos. O conjunto de tubos pode ser paralelo mantendo o fluxo de passagem de fluído de uma extremidade a outra do trocador de calor, ou em formato de U com o fluído saindo e entrando dos tubos na mesma extremidade (SANTANA, 2023; ROBERGE, 2019). A Figura 1 é uma representação simples da dinâmica de um trocador de calor de casco e tubos em formato de U, com a água sendo o fluído de resfriamento.

Figura 1 – Representação esquemática de um trocador de calor de casco e tubos em formato de U com água de resfriamento.



Fonte: Santana (2023).

Considerando que o trocador de calor é o principal componente presente nos sistemas de resfriamento, problemas relacionados à deterioração e perda de eficiência do trocador de calor resultam em prejuízos significativos para uma planta industrial. Fatores operacionais podem influenciar diretamente na ocorrência de processos corrosivos, entupimento e incrustação nas superfícies do trocador de calor, provocando redução da eficiência da transferência de calor entre os fluídos, o que

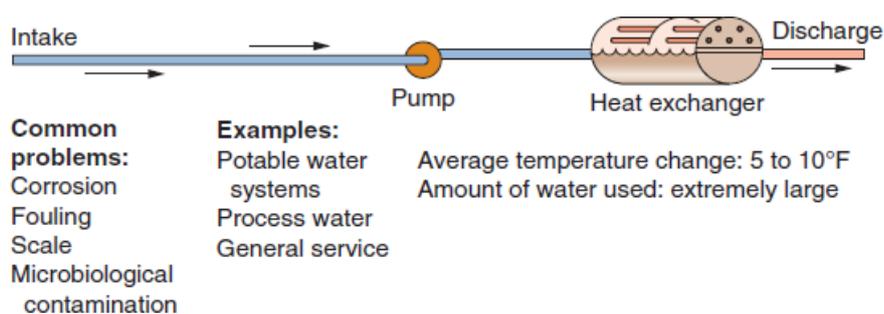
significa que a água de resfriamento não está retirando o calor necessário do processo, e aumento na perda de pressão no sistema (ROBERGE, 2019; WATER, 2018; SHAH, SEKULIC, 1998). A qualidade da água em contato com o trocador de calor e o controle das impurezas presentes nela é um dos fatores importantes para evitar os problemas relacionados à perda de eficiência térmica do sistema.

2.2. TIPOS DE SISTEMAS DE RESFRIAMENTO

2.2.1. SISTEMA DE RESFRIAMENTO DE FLUXO CONTÍNUO

Nesse tipo de sistema de resfriamento, a água de resfriamento passa através do trocador de calor em uma só direção e retorna à sua fonte, não existindo recirculação. Geralmente, esses sistemas exigem um suprimento de água em grande volume e em temperatura adequada, sendo assim utilizam fontes como rios, lagos, mar ou, em alguns casos, poços. É importante que a água passe por uma triagem para evitar danos ao sistema pela entrada de corpos estranhos. A evaporação é praticamente insignificante, portanto, a química da água não muda (WANG, 2001; VEOLIA, [s./d.]). A representação esquemática do sistema é mostrada na Figura 2.

Figura 2 – Representação esquemática de um sistema de resfriamento de fluxo contínuo.



Fonte: ECOLAB COMPANY NALCO WATER (2015).

O sistema de fluxo contínuo é tradicionalmente utilizado em diversas indústrias que possuem uma fonte abundante de água, entretanto atualmente alguns estados e países determinam que a água de resfriamento não seja devolvida diretamente à fonte. Isso se dá pelas atuais e rigorosas exigências ambientais que não permitem a poluição orgânica e térmica da água decorrente do processo, mesmo que ela entre com uma quantidade maior de constituintes orgânicos do que na saída. Dessa forma,

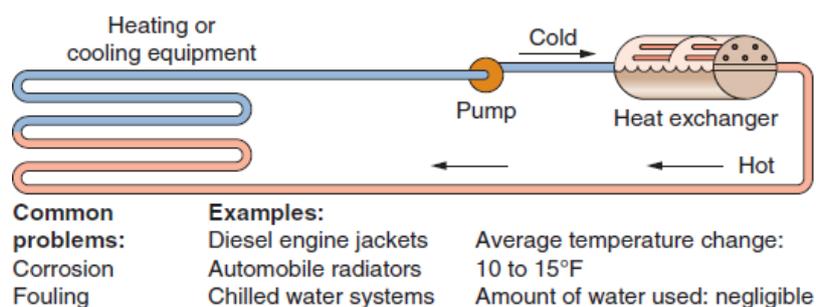
o tratamento químico da água contra corrosão e proliferação microbiológica em um sistema de fluxo contínuo, mesmo em concentrações mínimas, se torna inaceitável em alguns casos, levando a optarem por utilizar materiais de construção dos equipamentos resistentes à água salgada e doce (ROBERGE, 2019).

Quando o tratamento químico é utilizado, a concentração e frequência de uso dos agentes de controle devem ser determinados levando em consideração toda a engenharia do sistema e a fonte de água. Alguns compostos orgânicos e inorgânicos, como polifosfatos, zinco, sílicas, molibdatos e polímeros são exemplos de inibidores de corrosão e da formação de incrustações de sais insolúveis (VEOLIA, [s./d.]). O controle microbiológico desse e dos demais sistemas será abordado em tópicos seguintes desse trabalho.

2.2.2. SISTEMA DE RESFRIAMENTO COM RECIRCULAÇÃO FECHADO

Em sistemas com recirculação fechados, a água de resfriamento retira o calor do processo quente e é resfriada em outro equipamento de transferência de calor, retornando ao sistema, como apresentado na Figura 3. No geral, é um sistema bem simples pois a água de resfriamento não fica exposta à atmosfera e não recebe abastecimento contínuo da fonte de água doce, reduzindo drasticamente alguns problemas como proliferação microbiológica, incrustações e contaminações. O sistema só sofre perdas consideráveis de água quando há algum vazamento ou problema mecânico, portanto é possível reduzir o consumo de água significativamente, e quando necessário, abastecer o sistema com água de alta qualidade e conseqüentemente não é preciso um tratamento químico tão ofensivo. (SANTANA, 2023; VEOLIA, [s./d.]).

Figura 3 – Representação esquemática de um sistema de resfriamento de recirculação fechado.



Fonte: ECOLAB COMPANY NALCO WATER (2015).

Por mais que seja um sistema simples e os problemas sejam consideravelmente reduzidos, eles ainda podem existir e serem agravados decorrentes de fatores operacionais. Em sistemas verdadeiramente fechados, água de reabastecimento é raramente introduzida, a água de resfriamento possui pouco nível de oxigênio com baixo índice de corrosão, poucos contaminantes, sais e carga orgânica que serve de alimento para microrganismos, resultando em pouco ou nenhum aparecimento de biofilmes e deposições. Já em sistemas fechados que ocorrem vazamentos, é necessário abastecimentos recorrentes de água que pode estar carregada de íons, bactérias, detritos e oxigênio, favorecendo o surgimento de problemas que demandam tratamento químico adequado (SANTANA, 2023).

2.2.3. SISTEMA DE RESFRIAMENTO COM RECIRCULAÇÃO ABERTO

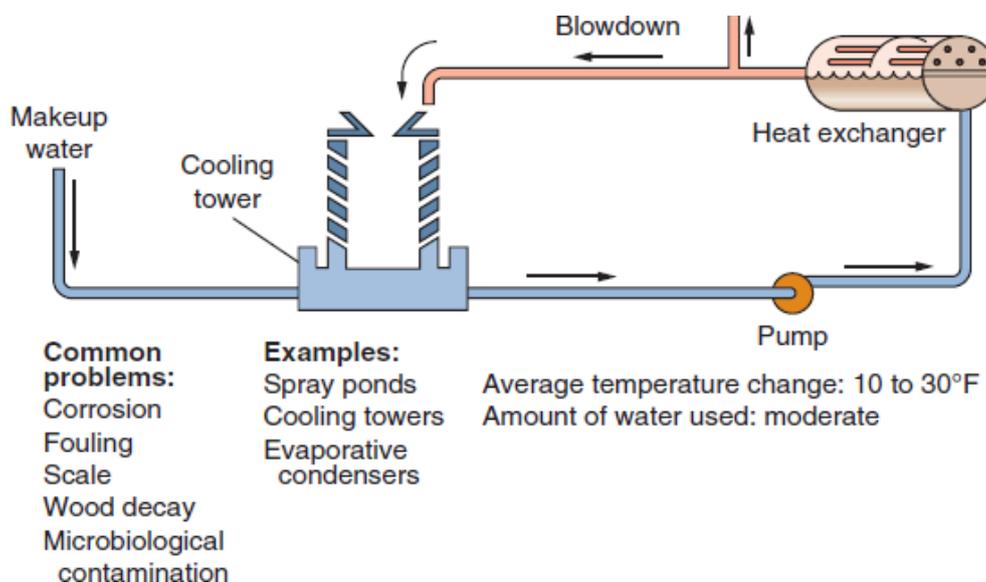
Em termos de sistemas de resfriamento abertos, os sistemas evaporativos com recirculação são uma alternativa mais sustentável em comparação com sistemas de fluxo contínuo, pois é necessária uma quantidade significativamente menor de reabastecimento de água doce. Entretanto, esse sistema apresenta mais problemas inerentes ao seu próprio mecanismo de funcionamento e que demandam um tratamento químico mais agressivo da água de resfriamento.

Sistemas com recirculação abertos transferem o calor de processos em trocadores de calor para a água de resfriamento, que é resfriada para ser reutilizada no sistema. O calor é dissipado para o ambiente por meio da evaporação, necessitando o reabastecimento da água perdida. Com a evaporação da água a concentração de sólidos dissolvidos aumenta, podendo levar a precipitação de sais e minerais e aumentar a tendência de incrustações e deposições na metalurgia dos componentes do sistema (VEOLIA, [s./d.]). A frequente entrada de água de reabastecimento pode enriquecer o sistema de contaminantes, microrganismos e nutrientes desencadeando no crescimento microbiológico e surgimento de biofilmes e bioincrustação. A aceleração de processos corrosivos também pode ocorrer em locais onde a temperatura é maior e por conta do contato da água com gases atmosféricos e maior quantidade de oxigênio dissolvido (VEOLIA, [s./d.]; CHEMTREAT, [s./d.]). Todos esses problemas demandam um tratamento químico adequado para minimizar possíveis danos ao sistema, perda de eficiência da

transferência de calor e maiores custos totais de operação.

A representação esquemática dos sistemas de resfriamento de recirculação aberto é apresentada na Figura 4.

Figura 4. – Representação esquemática de um sistema de resfriamento de recirculação aberto.



Fonte: ECOLAB COMPANY NALCO WATER (2015).

2.3. CRESCIMENTO MICROBIOLÓGICO EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO

Um dos maiores problemas em sistemas de resfriamento é o crescimento microbiológico excessivo. Esses sistemas são extremamente propícios para o acúmulo de microrganismos devido às condições favoráveis da água como faixa de pH, temperatura, disponibilidade de nutrientes orgânicos e inorgânicos, exposição à luz solar, oxigênio dissolvido, etc. (ROBERGE, 2019; LUDENSKY, 2004).

Em nosso corpo, a quantidade excessiva do crescimento de bactérias, por exemplo, causa uma infecção. Já em sistemas de resfriamento, o crescimento de bactérias e outros microrganismos ocasiona a formação de biopelículas, biofilmes e estimulam o processo corrosivo na superfície de equipamentos, reduzindo a eficiência da transferência de calor, obstruindo tubulações e diminuindo a vida útil de componentes. Além disso, o crescimento de microrganismos patológicos também pode comprometer a saúde humana (SANTANA, 2023; LUDENSKY, 2004).

Existem diversas espécies de microrganismos que podem estar presentes em

um sistema de resfriamento, levando em consideração principalmente a fonte de água de abastecimento do sistema e o ambiente em que ele se encontra. As condições operacionais dos equipamentos também influenciam diretamente nos tipos de problemas microbiológicos que poderão ocorrer, o que demanda um estudo geral sobre qual é o melhor tipo de tratamento químico que será aplicado para mitigar esses problemas.

2.3.1. TIPOS DE MICRORGANISMOS PRESENTES NA ÁGUA DOS SISTEMAS DE RESFRIAMENTO

Conhecer cada grupo de microrganismos e seus diferentes metabolismos é importante para a aplicação de tratamentos eficazes para controlar os problemas decorrentes do crescimento de colônias microbiológicas e surgimento de biofilmes e corrosão biologicamente induzida, principalmente em sistemas de resfriamento com recirculação de água. Neste tópico, as principais espécies de microrganismos presentes nesses sistemas serão abordadas de maneira sucinta, apresentando suas particularidades mais importantes.

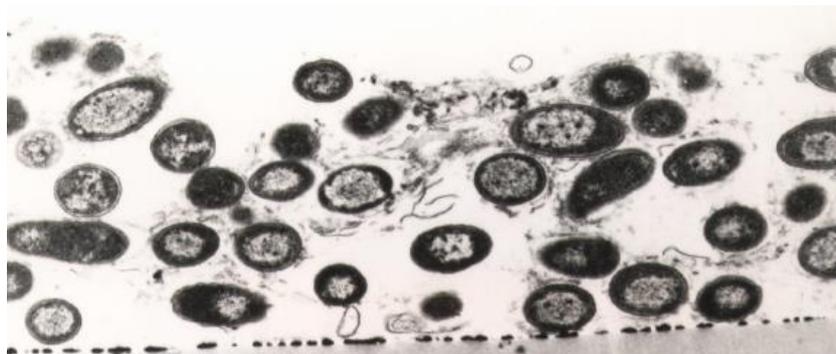
2.3.1.1. Bactérias

As bactérias são, provavelmente, a espécie predominante na maioria dos sistemas de resfriamento. Bactérias aeróbicas necessitam de ambientes com grande disponibilidade de oxigênio e possuem um metabolismo versátil com alta adaptabilidade em diversas condições. Essas bactérias geralmente aderem à superfície do sistema resultando na formação de biofilmes, ou “slime”. Esses biofilmes são compostos por colônias bacterianas que se ligam por meio de polímeros extracelulares (Figura 5), principalmente polissacarídeos, formando uma matriz complexa com caráter “adesivo” e viscoso, que também pode aderir outros compostos presentes na água, como minerais, produtos de corrosão e partículas suspensas na água. (ECOLAB COMPANY NALCO WATER, 2015; LUDENSKY, 2004) As principais bactérias aeróbicas formadoras de “slime” são as *Pseudomonas*, *Pigmentadas*, *Mucoides* e *Aerobacter*, sendo as *Pseudomonas* as que requerem mais atenção (SANTANA, 2023).

Além das bactérias aeróbicas, as bactérias anaeróbicas também são comumente encontradas em sistemas de resfriamento, principalmente em áreas deficientes em

oxigênio, como sob depósitos, fendas e lodo. Um grupo de bactérias anaeróbias, as bactérias redutoras de sulfato (BRS), pode causar corrosão em superfícies metálicas. As BRS obtêm energia reduzindo íons de sulfato a sulfeto de hidrogênio (H_2S), um gás corrosivo quando dissolvido em água, podendo causar corrosão como apresentado na Figura 6 (ECOLAB COMPANY NALCO WATER, 2015). Essas bactérias podem tolerar faixas de pH que variam de cerca de 4 a 9, e algumas espécies podem suportar temperaturas tão altas quanto cerca de 176°F (80°C). (ECOLAB COMPANY NALCO WATER, 2015). A presença de íons sulfeto tem efeitos adversos na corrosão do aço. Os compostos de sulfeto produzidos pelas bactérias são depositados nas superfícies do aço, criando uma situação mais catódica e acelerando a corrosão (SAMIMI, 2013).

Figura 5 – Visualização microscópica de um biofilme. As células bacterianas de *Pseudomonas aeruginosa* são separadas pela camada extracelular de polissacarídeos, formando um filme espesso.



Fonte: ECOLAB COMPANY NALCO WATER (2015).

Figura 6 – Corrosão por pites em um tubo interno de um trocador de calor causado por bactérias redutoras de sulfato.

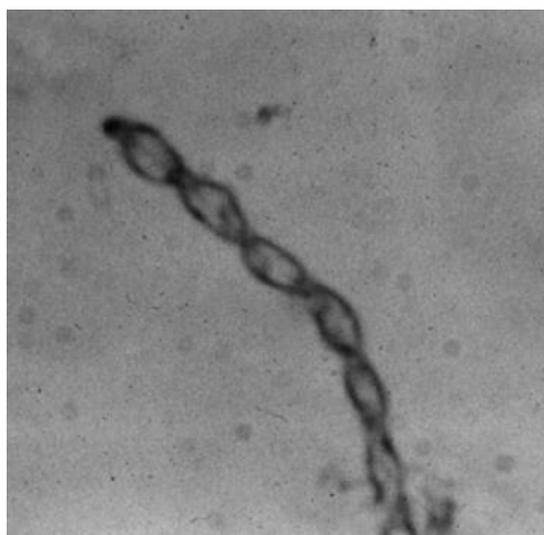


Fonte: ECOLAB COMPANY NALCO WATER (2015).

Bactérias depositadoras de ferro, como *Gallionella* e *Sphaerotilus*, são outro grupo de bactérias comumente encontradas. Essas bactérias podem oxidar íons Fe^{2+} dissolvidos como fonte de energia e criar depósitos de ferro Fe^{3+} que contribuem para incrustações e corrosão. *Gallionella*, por exemplo, cresce em condições de baixo teor de oxigênio e forma bainhas em formato de espiral contendo óxido de ferro, como apresentado na Figura 7. Essas bainhas se depositam como incrustantes nos sistemas de resfriamento, contribuindo ainda mais para os problemas operacionais. (SANTANA, 2023; ECOLAB COMPANY NALCO WATER, 2015).

Além disso, existem bactérias capazes de obter energia por meio da oxidação de compostos contendo nitrogênio. As bactérias nitrificantes desempenham um papel crucial no ciclo do nitrogênio. Os nitrosificantes convertem amônia em nitrito, enquanto as nitrificantes convertem nitrito em nitrato. *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* são nitrificantes comuns encontrados nos sistemas de resfriamento (ECOLAB COMPANY NALCO WATER, 2015). Por outro lado, as desnitrificantes podem converter nitrato ou nitrito de volta em gás nitrogênio, e podem ser uma causa significativa de desnitrificação em sistemas de resfriamento fechados. A presença dessas bactérias pode levar ao esgotamento de inibidores de corrosão à base de nitrito e à produção de ácidos, causando problemas relacionados à corrosão (SAMIMI, 2013).

Figura 7 – Visualização microscópica da bactéria *Gallionella*.



Fonte: Santana (2023).

Em geral, as populações microbianas em sistemas de água de resfriamento são diversas e têm o potencial de causar diversos problemas, incluindo incrustações,

corrosão e alterações na química da água. Compreender as capacidades metabólicas e interações dessas bactérias é crucial para o controle e gerenciamento eficazes do tratamento químico de sistemas de resfriamento.

2.3.1.2. Algas

As algas são organismos são capazes de aproveitar a energia solar para converter dióxido de carbono e nutrientes em matéria orgânica através da fotossíntese. Existem diferentes tipos de algas, mas as duas categorias principais encontradas em sistemas de água de resfriamento são as algas reais e as cianobactérias, também conhecidas como algas verde-azuladas (ECOLAB COMPANY NALCO WATER, 2015). As algas são organismos eucarióticos, possuindo células maiores que as cianobactérias. Elas contêm cloroplastos, que são estruturas especializadas que armazenam a clorofila, o pigmento responsável pela absorção da luz solar durante a fotossíntese. Elas podem variar em formas e tamanhos, desde microalgas unicelulares até macroalgas multicelulares, como as algas marinhas (ECOLAB COMPANY NALCO WATER, 2015; LUDENSKY, 2004). A Figura 8 apresenta uma camada de algas na superfície da bacia de uma torre de resfriamento, com exposição direta à luz solar

Figura 8 – Camada de algas na superfície da bacia de uma torre de resfriamento, com exposição direta à luz solar.



Fonte: ECOLAB COMPANY NALCO WATER (2015).

Por outro lado, as cianobactérias são organismos procarióticos, pertencendo ao grupo das bactérias. Apesar de serem frequentemente chamadas de algas verde-azuladas, elas não são realmente algas. No entanto, assim como as algas, as cianobactérias também são capazes de realizar a fotossíntese. Elas possuem clorofila, juntamente com outros pigmentos, que lhes conferem diferentes cores, como verde, azul e até mesmo tons avermelhados. As cianobactérias podem formar colônias e podem ser encontradas em águas doces, marinhas e estuarinas (ECOLAB COMPANY NALCO WATER, 2015; SAMIMI, 2013).

2.3.1.3. Protozoários

Protozoários são microrganismos unicelulares que se destacam pela sua capacidade de movimentação e pela forma como se alimentam, ingerindo materiais particulados, como bactérias. Na natureza, encontramos quatro tipos de protozoários, sendo a ameba o mais comum em sistemas de resfriamento de água industrial (SANTANA, 2023). Quando detectamos protozoários em sistemas de resfriamento, isso serve como um indicador de que há uma contaminação microbiana séria ocorrendo. Esses protozoários geralmente habitam ambientes com uma população bacteriana diversificada e abundante, juntamente com nutrientes orgânicos que eles utilizam como alimento. A presença de protozoários costuma indicar que a população bacteriana está fora de controle (SANTANA, 2023; SAMIMI, 2013).

Além disso, a existência de protozoários é preocupante quando se trata do controle da *Legionella*, uma vez que se sabe que a *Legionella* utiliza protozoários como hospedeiros para sobreviver. Portanto, é essencial monitorar e controlar eficazmente a presença de protozoários em sistemas de resfriamento industrial para prevenir problemas de contaminação e riscos à saúde pública (SANTANA, 2023; LUDENSKY, 2004).

2.3.1.4. Fungos

Há uma ampla diversidade de fungos, com cerca de 80.000 tipos identificados, superando em número as algas, que compreendem entre 18.000 a 25.000 espécies. No mundo dos fungos, as leveduras ganham destaque devido à sua notória capacidade de causar descoloração da água e degradar a estrutura da madeira. (SAMIMI, 2013) Alguns fungos têm a capacidade de produzir ácidos orgânicos e, em

algumas situações, foram identificados como causadores de corrosão em materiais como aço e alumínio, como no caso de problemas de corrosão em tanques de combustível de aeronaves de alumínio. Além disso, os fungos podem criar ambientes sem oxigênio propícios para o crescimento de bactérias redutoras de sulfato (SRB) e gerar subprodutos metabólicos que favorecem o crescimento de diversas bactérias, resultando em problemas de incrustação e corrosão associados (SANTANA, 2023; ROEBERGE, 2019).

Os fungos são microrganismos que não realizam fotossíntese e possuem uma estrutura vegetativa chamada de micélio, que se desenvolve a partir de uma única célula reprodutiva ou esporo. Nem os esporos nem os micélios têm capacidade de locomoção. Os fungos frequentemente alcançam dimensões macroscópicas devido ao crescimento do micélio. Eles obtêm nutrientes a partir de material orgânico e produzem ácidos orgânicos, como ácido oxálico, láctico, acético e cítrico. (LUDENSKY, 2004) Por outro lado, as leveduras, que também são fungos, se multiplicam através da formação de brotos em vez de micélios. Vale mencionar que os fungos são notavelmente resistentes à dessecação e podem permanecer ativos mesmo em condições de baixa atividade de água (AW), com valores inferiores a 0,60, enquanto que a maioria das bactérias não consegue permanecer ativa em valores de AW tão baixos (LUDENSKY, 2004; ROEBERGE, 2019).

2.3.2. BIOCIDAS COMO AGENTES DE CONTROLE DO CRESCIMENTO MICROBIOLÓGICO EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO INDUSTRIAL

Os biocidas são substâncias antimicrobianas amplamente utilizadas em várias áreas para prevenir, inibir ou eliminar o crescimento de microrganismos (BRÖZEL, CLOETE, 1991). Eles podem ser classificados em dois grupos principais: aqueles que são encontrados naturalmente e são produzidos principalmente por organismos procariontes (conhecidos como antibióticos) e aqueles que não são facilmente encontrados na natureza (conhecidos como antissépticos, desinfetantes, biocidas, saneantes e conservantes). Os biocidas do segundo grupo são frequentemente categorizados com base em sua atividade química ou campo específico de aplicação (JANKE, 1989).

Os biocidas utilizados em sistemas de resfriamento industrial podem ser classificados de acordo com os organismos-alvo, como bactericidas, algicidas,

fungicidas ou moluscicidas, ou com base em sua atividade química, como oxidantes ou não oxidantes. Os biocidas atuam danificando componentes funcionais das células dos microrganismos (SANTANA, 2023; JANKE, 1989). Os alvos da ação dos biocidas são, em sua maioria, componentes da membrana citoplasmática ou do citoplasma. Para atingir seus alvos, os biocidas devem atravessar a membrana externa e atingir uma concentração ativa mínima no local (BRÖZEL, CLOETE, 1991).

2.3.2.1. BIOCIDAS OXIDANTES

Os biocidas oxidantes são compostos por agentes capazes de oxidar matéria orgânica com uma potente capacidade microbicida, destruindo o material da célula, enzimas ou proteínas que se associam às populações microbiológicas resultando na morte de microrganismos, com um efeito amplo em bactérias, fungos, leveduras, vírus, algas e outros organismos sem distinção (UHR, 2013).

Os principais agentes oxidantes atuam com compostos químicos halogenados ou não-halogenados como cloro e seus compostos, compostos de bromo, peróxidos e ozônio.

Peróxidos

Um agente oxidante comumente utilizado da família dos peróxidos é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O peróxido de hidrogênio gera radicais hidroxila ($H-O\bullet$) que são altamente reativos e com forte ação antimicrobiana, atacando componentes celulares importantes como lipídeos, proteínas e DNA (VEIGA, 2010). Concentrações do ativo entre 3-6% são eficazes na destruição das enzimas catalase e peroxidase responsáveis pela proteção das células contra os danos causados por níveis estacionários de peróxido de hidrogênio metabolicamente gerados (PAULUS, 2005). Em baixas concentrações desse agente sua atividade pode ser inativada na presença das enzimas catalase e peroxidase, se degradando em água e oxigênio. Alguns fatores podem contribuir com a degradação do agente como pH, temperatura e a presença de impurezas na água tais como cobre, manganês e ferro (PERES *et al*, 2008). O peróxido de hidrogênio atua com maior eficiência em faixas de pH ácidos, sendo possível observar uma degradação mais rápida do mesmo em faixas de pH alcalinas. Comumente é utilizado estabilizantes como o alumínio em soluções comerciais (PAULUS, 2005; WAGNER, BRUMELIS, GEHR, 2002).

O peróxido de hidrogênio pode apresentar uma melhor eficiência se combinado com outros compostos oxidantes como ozônio e ácido peracético, que é resultado da combinação do peróxido de hidrogênio e do ácido acético. Como suas principais vantagens, o peróxido de hidrogênio apresenta um menor custo em relação a outros biocidas líquidos e também é menos prejudicial do ponto de vista sustentável se comparado ao cloro, já que em meio aquoso é rapidamente dissociado em moléculas de oxigênio e água (PERES, 2006).

De acordo com a **Tabela 1**, o peróxido de hidrogênio apresenta uma boa eficiência no combate a bactérias, vírus, leveduras e esporos.

Tabela 1 – Espectro de tempo de letalidade de diversos organismos pela ação do peróxido de hidrogênio.

Organismo	Concentração (ppm)	Tempo de letalidade (min)
Bactérias		
<i>Staphylococcus aureus</i>	1.000	60
<i>Aerobacter aerogenes</i>	500	10 - 30
<i>Escherichia coli</i>	1.000	60
<i>J.licrococcus spp.</i>	30	10
<i>Staphylococcus epidennis</i>	30	10
Leveduras		
<i>Torula spp.</i>	500	180 - 210
<i>Oidium spp.</i>	500	180 - 210
Vírus		
<i>Orthinosis virus</i>	30	180
<i>Rhinovirus tipos IA, IB e 7</i>	75	50 - 60

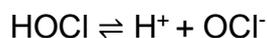
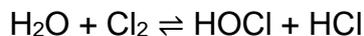
Fonte: Adaptado de BLOCK, 2001 *apud* Peres (2006).

Cloro

O cloro é o agente oxidante mais empregado como biocida no tratamento de águas de resfriamento industrial. Os agentes liberadores de cloro ativo geralmente possuem baixo custo e são de fácil aplicação, tendo como principais produtos utilizados o cloro gasoso (Cl₂), hipoclorito de sódio (NaClO) e dióxido de cloro (ClO₂)

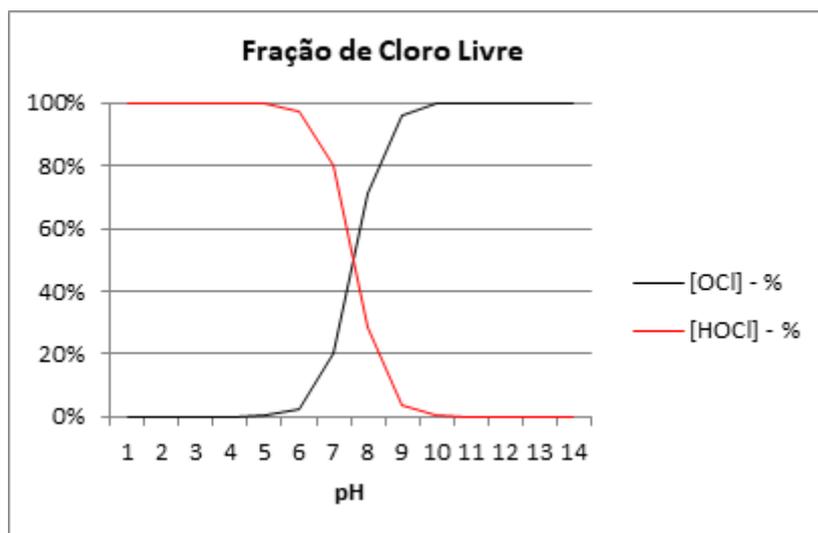
(PERES, 2006).

A família dos halogênios são potentes agentes oxidantes devido a sua alta afinidade eletrônica. Em meio aquoso o cloro gasoso (Cl_2) gera as reações de equilíbrio:



O fato de que atividade microbicida do cloro e de agentes liberadores de cloro diminui conforme o pH do meio aumenta atribui a eficácia da oxidação ao ácido hipocloroso (HOCl), e não ao íon hipoclorito (OCl^-). (PAULUS, 2005) O poder de cloração é altamente dependente do pH, sendo necessário que o agente atue em faixas de pH menores do que 8,0 onde a forma do ácido hipocloroso é predominante, como mostra o gráfico presente na Figura 9.

Figura 9 – Fração de cloro livre em relação ao pH em meio aquoso.



Fonte: Adaptado de TCHOBANOGLOUS et al., 2016 *apud* ENVICON (2020).

Ao se referir ao combate aos biofilmes formados por bactérias, ou “slimes”, o poder biocida do ácido hipocloroso (HOCl) é drasticamente reduzido em 150 a 3000 vezes devido à alta resistência dessas estruturas em comparação a células livres. Nesse caso, cloraminas (NH_2Cl) mostraram uma maior eficácia para penetrar células em biofilmes do que cloro livre, apesar de seu baixo poder biocida e alta toxicidade. (PAULUS, 2005).

Hipoclorito de sódio é amplamente utilizado no tratamento de águas industriais e sua ação biocida é baseada também no ácido hipocloroso. O hipoclorito de cálcio é

utilizado no tratamento de piscinas e água potável, entretanto não é uma alternativa viável no tratamento de águas industriais devido ao aumento da concentração do íon cálcio no meio e conseqüentemente da dureza da água, podendo causar incrustações (MACEDO, 2004).

Uma das desvantagens dos compostos clorados como biocidas de águas industriais é o poder corrosivo dos íons hipoclorito e ácido hipocloroso, levando à corrosão por cloretos e à deterioração da metalurgia do sistema por “pites” (PERES, 2006). Outra desvantagem é que o cloro pode gerar subprodutos indesejados a partir da oxidação de matéria orgânica e outros subprodutos considerados tóxicos (VEIGA, 2010).

Dióxido de cloro (ClO_2) é um agente biocida oxidante que age de maneira distinta se comparado com outros biocidas clorados. Em meio aquoso ele permanece como gás dissolvido e não gera ácido hipocloroso, portanto sua eficiência não depende do pH do meio (VEIGA, 2010). Seu poder oxidante é cerca de 2,5 vezes maior do que o poder oxidante do cloro (Cl_2) (PAULUS, 2005). Um ponto positivo é o fato de que o dióxido de cloro não reage com amônia e aminas, e também não reage com matéria orgânica formando subprodutos como os trihalometanos, considerados cancerígenos. Apesar de suas vantagens, o custo de produção e monitoramento são altos, se tornando um biocida com custo de 5 a 10 vezes maior do que o cloro e outros biocidas do mercado. Além disso, o dióxido de cloro é volátil e seu manuseio pode ser perigoso do ponto de vista de segurança (SANTANA, 2023; PERES, 2006).

Bromo

O bromo é um agente oxidante com diversas similaridades com o cloro. Em meio aquoso o ácido hipobromoso (HBrO) está em equilíbrio com o íon hipobromito (OBr^-). Sua ação biocida é a mesma que a do cloro e compostos clorados, com a diferença de que o ácido hipobromoso está disponível em maiores quantidades em faixas de pH maiores, podendo ser utilizado em sistemas que operam com pH acima de 7,5 com maior eficiência que o cloro. É bastante comum a utilização de compostos de bromo como biocidas em sistemas de resfriamento que contenham amônia. Seu manuseio necessita de maiores preocupações com segurança, e soluções concentradas de hipobromito de sódio não são estáveis devido a sua rápida decomposição (SANTANA, 2023; LUDENSKY, 2004).

Na Figura 10 é possível observar numa ampla faixa de pH a disponibilidade do

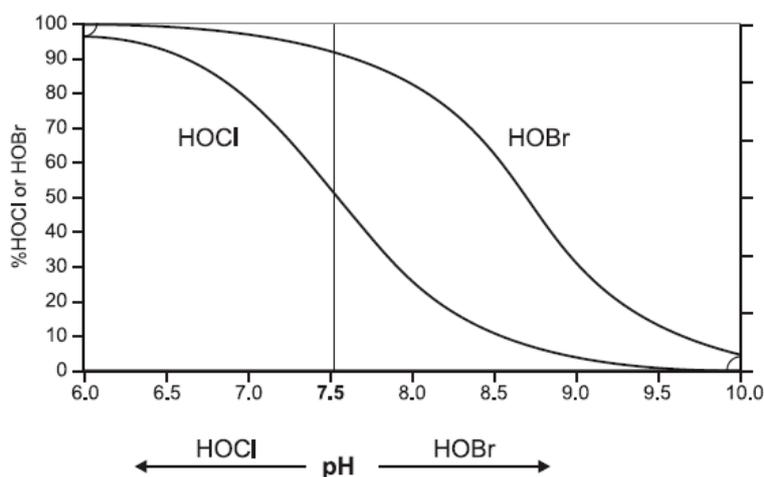
ácido hipobromoso é maior do que a do ácido hipocloroso.

Ozônio

O ozônio possui uma potente ação oxidante e é uma alternativa ambientalmente segura. Sua capacidade oxidativa sem a liberação de substâncias tóxicas pode ser uma combinação muito considerada nos dias atuais em indústrias preocupadas com a questão sustentável (VIDELA, 2003a). Devido a sua instabilidade o ozônio deve ser gerado *on-site* e seu consumo é relativamente baixo na atuação contra bactérias e biofilmes nos sistemas de resfriamento. Cerca de 0,01 e 0,05 ppm são suficientes para evitar a formação de biofilmes, sendo necessário uma concentração maior para desprender depósitos já formados (VIDELA, 2003b).

O ozônio apresenta algumas desvantagens que limitam seu uso como biocida em sistemas de resfriamento, como um tempo de meia-vida curto que dificulta sua chegada em todas as partes do sistema, podendo demandar vários pontos de alimentação do produto. Além disso, os custos para a geração do ozônio e manutenção dos geradores podem ser altos (SANTANA, 2023).

Figura 10 – Relação da disponibilidade do ácido hipobromoso e hipocloroso com o pH em meio aquoso.



Fonte: Santana (2023)

2.3.2.2. BIOCIDAS NÃO-OXIDANTES

Existe uma variedade de compostos orgânicos com função antimicrobiana que entram na classe dos biocidas não-oxidantes. Esses compostos atuam interferindo

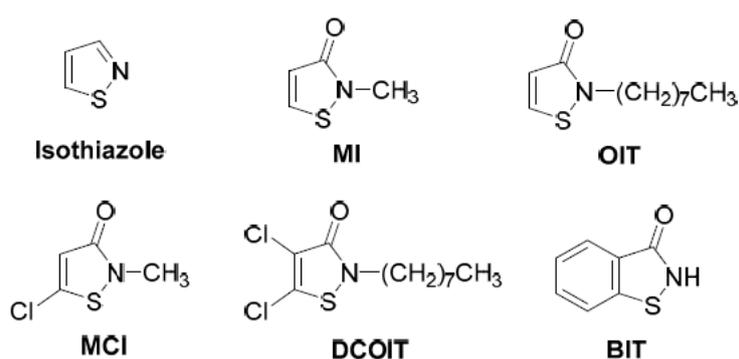
no metabolismo de microrganismos, inativando enzimas e ligações proteicas e desestabilizando paredes celulares (SANTANA, 2023; VEIGA, 2010). Os biocidas não-oxidantes possuem mecanismos de ação específicos para grupos de microrganismos distintos, dependendo das peculiaridades de cada sistema a ser utilizado tais como condições operacionais, metalurgia do sistema de resfriamento e características físico-químicas da água. (PERES, 2006)

Alguns dos principais biocidas da classe dos não-oxidantes serão discutidos a seguir, sendo eles as isotiazolinas, o glutaraldeído, os sais quartenários de amônio e o 2,2-dibromo-3-nitrilo propionamida (DBNPA) (SANTANA, 2023).

Isotiazolinas

As isotiazolinas são compostos que estão sendo recentemente muito utilizados em sistemas de resfriamento industrial para atuar contra bactérias, fungos e algas. São moléculas compostas por nitrogênio, enxofre e oxigênio que tem como mecanismo de ação uma reação não seletiva do grupo N-S com grupos nucleofílicos de componentes celulares importantes, como os tióis (-SH) de enzimas, causando morte celular (UHR, 2013; SILVA *et al*, 2020). Sua estrutura molecular e de seus principais biocidas derivados estão representados na Figura 11.

Figura 11 – Estruturas químicas da isotiazolina e biocidas mais utilizados derivados de isotiazolononas.



Fonte: SILVA *et al.*(2020)

O biocida a base de metilisotiazolinona (MI ou MIT) está sendo amplamente aplicado em águas de sistemas de resfriamento direcionado a tratamentos de longo prazo com faixas de pH e temperatura de operação mais elevados (WILLIAMS, 2006).

No geral, os compostos a base de isotiazolinas atuam em uma ampla faixa de pH entre 6,0 e 9,0 com grandes períodos de ação no sistema e bom sinergismo com agentes oxidantes (SANTANA, 2023; PERES, 2006).

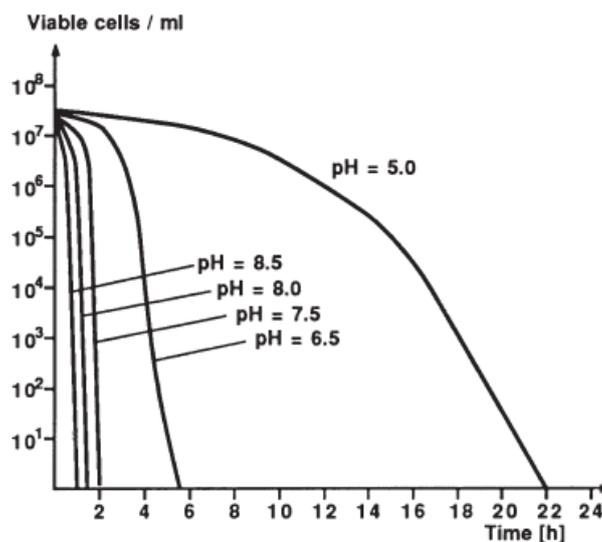
Esses compostos tem como principais desvantagens que em águas com contaminações por formas reduzidas do enxofre as isotiazolinas são inativadas e em altas concentrações seus produtos podem causar sensibilidade cutânea. Além disso, existe a preocupação acerca da toxicidade em termos de sustentabilidade e meio ambiente.

Glutaraldeído

É um composto com um amplo espectro de atividade contra bactérias, vírus, fungos e esporos, sendo o aldeído mais utilizado em águas de sistemas de resfriamento industrial. Apesar de ser um composto estável apenas em pH ácidos, sua ação biocida só é ativa em faixas de pH levemente alcalinas entre 7,5 a 8,5, sendo comumente alcalinizado antes de seu uso (CLOETE, FLEMMING, 2011).

Na Figura 12 é possível observar a taxa de morte de células do organismo *Escherichia coli* em relação ao tempo em diferentes pH do meio. Em faixas de pH mais alcalinas o tempo de morte desses organismos é expressivamente mais rápido.

Figura 12 – Gráfico de curvas da taxa de morte de células do organismo *Escherichia coli* pelo tempo em relação a diferentes valores de pH.



Fonte: Union Carbide Corporation, Specialty Chemicals Division, USA *apud* Paulus (2005).

O mecanismo de ação do glutaraldeído se baseia na sua interação com grupos amino (-NH₂) e grupos tiol (-SH) dos constituintes celulares de microrganismos, como membranas, paredes celulares e citoplasma, sendo que essa interação é aumentada com o aumento do pH (PAULUS, 2005). Como desvantagem a presença de halogênios, amônia, aminas primárias e proteínas pode inativar o glutaraldeído, impedindo seu uso em meios com esses contaminantes (SANTANA, 2023; PAULUS, 2005). Por outro lado, possui boa eficiência em uma faixa de pH normal de sistemas de resfriamento (SANTANA, 2023).

Sais quaternários de amônio (Quats)

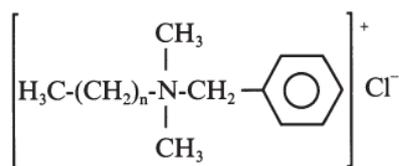
São compostos com alta efetividade contra bactérias, fungos e algas, além de apresentar propriedades dispersantes (SANTANA, 2023). Os “quats” ou QACs são compostos catiônicos de cadeia longa que atuam se ligando em componentes aniônicos das células dos microrganismos e na parede celular, danificando a membrana citoplasmática e controlando a permeabilidade celular. (PAULUS, 2005)

Quanto maior o comprimento do grupo alquil desses compostos, temperatura e pH do meio, maior a sua eficácia (CUTLER *et al*, 1966). Sendo assim, atuam melhor em faixas de pH mais alcalinas. Os “quats” demonstraram 10 vezes mais resistência para destruir células de bactérias gram-negativas em relação as gram-positivas, sendo mais comum o aparecimento de espécies de *Pseudomonas* resistentes a esses compostos (PAULUS, 2005).

Os sais quaternários de amônio também possuem ação detergente dissolvendo materiais lipídicos e impedindo a formação de estruturas de polissacarídeos como o “slime” bacteriano (PERES, 2006). Seu uso pode ser limitado pela sua incompatibilidade com diversos compostos como polímeros aniônicos, matéria orgânica, oxidantes fortes como cloro e peróxidos, e também por sua capacidade de formar espuma (SANTANA, 2023; PAULUS, 2005; VIDELA, 2003b).

Um dos biocidas mais conhecidos dessa classe de compostos é o cloreto de benzalcônio (cloreto de N-dimetil-N-benzilamônio, Figura 13) (CLOETE, FLEMMING, 2011). Suas formulações são bastante utilizadas para tratamento de águas de resfriamento industrial pelo seu amplo espectro de ação contra fungos, algas e bactérias e agentes formadores de slime. Sua eficácia acontece em faixas de pH entre 6,0 e 8,0. (PAULUS, 2005)

Figura 13 – Estrutura molecular do cloreto de N-dimetil-N-benzilamônio.



Fonte: Paulus, (2005).

2,2-dibromo-3-nitrilo propionamida (DBNPA)

O DBNPA atua de forma eficiente e rápida principalmente contra organismos formadores de “slime” (UHR, 2013). Esse composto é classificado como um biocida eletrofílico moderado e atua penetrando a membrana celular por difusão, levando mais tempo para causar a morte celular. Ele trabalha se ligando a grupos tiol (-SH) e causando danos irreversíveis a proteínas (BARROS, MELO, PEREIRA, 2022).

Seu tempo de meia-vida é curto e o DBNPA se decompõe em dióxido de carbono, amônia e brometo. Em pH igual ou acima de 8,5 ele sofre hidrólise rapidamente e é pouco persistente nos sistemas de resfriamento (SANTANA, 2023). Além disso, é um composto fotossensível e na exposição a luz solar também pode sofrer decomposição, o que leva a cuidados no armazenamento com tanques que possam minimizar a incidência de luz solar sob o produto. Outra desvantagem significativa é que em altas concentrações o DBNPA é corrosivo a metais, portanto equipamentos em contato com o produto puro devem ser de materiais não-metálicos (KUCERA, 2019). Seu custo é relativamente elevado e não apresenta grande efetividade contra fungos e algas.

2.3.2.3. MÉTODOS DE APLICAÇÃO DOS BIOCIDAS

O uso de biocidas em aplicações de águas de sistemas de resfriamento industrial é indispensável para o controle do crescimento microbiológico e formação de bioincrustações e biofilmes, mas, com o aumento da preocupação mundial acerca de questões ambientais e sustentabilidade, os setores de tratamento de águas têm sido pressionados para buscar alternativas menos prejudiciais ao meio ambiente (CLOETE, FLEMMING, 2011).

A escolha de um programa químico para o tratamento da água de um sistema de resfriamento deve ser feita levando em consideração diversos fatores: os tipos de contaminantes presentes no sistema, a eficácia dos biocidas contra os organismos

presentes, características físico-químicas da água a ser tratada, mecanismos de ação dos biocidas, período de tratamento e o impacto ambiental e toxicológico desse biocida. (UHR, 2013)

O tratamento químico geralmente é aplicado continuamente em um sistema de resfriamento através de bombas dosadoras, dosando o produto muitas vezes em concentrações menores, ou com dosagens periódicas do produto concentrado chamado de dosagem em choque (PERES, 2006). Biocidas não oxidantes devem ser aplicados com dosagem em choque, muitas vezes agindo como um “antibiótico” para o sistema.

O tratamento químico ideal faz a combinação de dois ou mais biocidas com mecanismos de ação diferentes e não antagônicos entre si, a fim de diminuir as chances de desenvolvimento de resistência microbiana (VEIGA, 2010; PERES, 2006). Os biocidas não-oxidantes tendem a ser menos agressivos para a metalurgia comumente utilizada em sistemas de resfriamento do que biocidas oxidantes, principalmente em comparação aos agentes oxidantes clorados que podem desencadear corrosão por cloretos. Portanto, é comum a aplicação alternada de biocidas oxidantes e não-oxidantes que não sejam incompatíveis para melhor performance do tratamento.

3. CONCLUSÃO E PERCEPÇÕES PESSOAIS

A aplicação de biocidas oxidantes e não-oxidantes no tratamento de águas de sistemas de resfriamento industrial é um assunto que envolve temas de extrema importância para a indústria, para a sociedade e meio ambiente. A preocupação geral para o setor de tratamento de águas deve ser, sem dúvidas, a redução gradativa da quantidade de compostos tóxicos que são inseridos em águas industriais. Nesse contexto, estudos acerca das características físicas e químicas dos biocidas atualmente aplicados são rigorosamente requeridos, assim como o estudo sobre novos compostos ou combinação deles para programas químicos menos prejudiciais, mais eficazes e sustentáveis.

Dentre os biocidas oxidantes comerciais aplicados na área é evidente a ampla atuação de compostos halogenados, mais especificamente compostos de cloro. São compostos majoritariamente de baixo custo e amplo espectro de eficácia contra diversos organismos. Suas desvantagens estão associadas muitas vezes com a sua

capacidade altamente oxidante, podendo danificar a metalurgia dos sistemas de resfriamento por corrosão e diminuir a vida útil de equipamentos. O aporte de cloretos pelo uso de biocidas clorados no sistema também é um fator que aumenta a capacidade corrosiva da água.

Compostos oxidantes como o peróxido de hidrogênio e ozônio são alternativas ambientalmente mais viáveis devido à baixa formação de subprodutos tóxicos. Entretanto, fatores como estabilidade e custos de fabricação são limitantes para a aplicação desses produtos com maior frequência. A aplicação do peróxido de hidrogênio vem se popularizando por ser uma alternativa de menor custo entre biocidas oxidantes líquidos “mais limpos”, já que sua dissociação em meio aquoso resulta em oxigênio e água. Sua desvantagem em relação a sua estabilidade também pode ser mitigada com uso de estabilizantes em soluções comerciais.

Biocidas não-oxidantes são mais vantajosos em comparação com biocidas oxidantes do ponto de vista de deterioração metálica de equipamentos. Os mecanismos de ação desses biocidas envolvem ataques distintos diretamente a estruturas vitais de células microbianas, exigindo também uma seleção mais específica do programa químico para cada tipo de organismo alvo.

Os não-oxidantes contam com um amplo leque de classes de compostos orgânicos com diferentes aplicações, vantagens e desvantagens, podendo inclusive atuar juntamente com biocidas oxidantes em um programa químico mais eficiente e com maior custo-benefício. As isotiazolinas possuem bom sinergismo com biocidas oxidantes, entretanto levanta preocupações devido a sua toxicidade e seus índices de sensibilidade cutânea em seres humanos. O glutaraldeído apresenta uma quantidade significativa de desvantagens, como a limitação do seu uso em sistemas que possuem contaminantes que inativam sua ação. A faixa de pH em que sua formulação é estável e o pH ideal para sua ação biocida também podem ser problemáticos devido à necessidade do uso de um alcalinizante antes da aplicação no sistema. Sais quaternários de amônio são extremamente eficientes contra bactérias, algas e fungos, além de possuir propriedades dispersantes, porém sua aplicação também pode ser limitada por desvantagens significativas. Os “quats” não trabalham bem juntamente com biocidas oxidantes e podem formar espuma que causa entupimentos de tubulações, trocadores de calor e bombas de recirculação. Por outro lado, sua ação detergente possui boa atuação contra a formação de estruturas de polissacarídeos, impedindo formação de slime bacteriano. Sua baixa

eficiência contra bactérias gram-negativas pode gerar resistência nessa classe de microrganismos. O DBNPA pode ser bastante efetivo contra organismos formadores de slime, mas também apresenta uma série de desvantagens: tempo de meia-vida curto, hidrolisa rapidamente em pH alcalino, fotossensível e com custo relativamente alto. Aplicações do DBNPA em combinação com outros biocidas são descritos na literatura (GANZER *et al*, 2002) como meios alternativos.

De forma geral, existem biocidas de diversas classes com diversos mecanismos de ação, podendo atuar nos mais diversos cenários de tratamento químico. A aplicação de programas químicos com biocidas oxidantes e não-oxidantes sendo utilizados em conjunto pode ser promissora com o conhecimento adequado das nuances do tratamento químico e seus componentes envolvidos. De qualquer forma, saídas alternativas para o controle do crescimento microbiológico devem ser consideradas se os resultados forem mais sustentáveis e menos prejudiciais para a sociedade e meio ambiente, apesar de que o tratamento químico é na maior parte das vezes insubstituível.

REFERÊNCIAS

- ANDREWS, B.; MAZUR, J., The Impact of Eliminating Softeners as Pretreatment for Reverse Osmosis Systems. Annual International Water Conference, Engineering Society of Western Pennsylvania, 61. **Proceedings [...]**, Pittsburgh, PA, 2000.
- ASANO, T. *et al*. Industrial Uses of Reclaimed Water. *In*: ASANO, T. *et al*. **Water Reuse: Issues, Technologies, and Applications**. 1. ed. New York: McGRAW-HILL, 2007. Ch. 19.
- BARROS, A. C.; MELO, L. F.; PEREIRA, A. A Multi-Purpose Approach to the Mechanisms of Action of Two Biocides (Benzalkonium Chloride and Dibromonitrilopropionamide): Discussion of *Pseudomonas fluorescens*' Viability and Death. **Frontiers in Microbiology**, 2022.
- BRÖZEL, V. S.; CLOETE, T. E. Resistance of bacteria from cooling waters to bactericides. **Journal of Industrial Microbiology**, v. 8, n. 4, p. 273–276, 1991.

- CHEMTREAT. Water Essentials Handbook: Cooling Water System Fundamentals. Disponível em: <https://www.chemtreat.com/water-essentials-handbook-chapter-cooling-water-system-fundamentals/#cooling-system-types>. Acesso em: 21 mar. 2024.
- CLOETE, E.; FLEMMING, H. C. Environmental Impact of Cooling Water Treatment for Biofouling and Biocorrosion Control. *In*: RAJAGOPAL, S.; JENNER, H. A.; VENUGOPALAN, V. P. (Eds.). **Operational and Environmental Consequences of Large Industrial Cooling Water Systems**. Springer, 2011. p. 303–314.
- CUTLER, R. A. *et al.* Alkyldimethylbenzylammonium chlorides - a comparative study of the odd and even chain homologues. *In*: CSMA ANNUAL MEETING, 53., 1966, **Proceedings** [...], 1966, p.102-13.
- ECOLAB COMPANY NALCO WATER . **The Nalco Guide to Cooling Water Systems Failure Analysis**. 2nd ed. New York: McGraw-Hill Education, 2015.
- GANTER, C. Water crises are a top global risk. **World Economic Forum**, Jan 16, 2016. Disponível em: <https://www.weforum.org/agenda/2015/01/why-world-water-crises-are-a-top-global-risk/>. Acesso em: 21 mar. 2024.
- GANZER, G. *et al.* The Use of a Glutaraldehyde/DBNPA Combination Treatment Program for Effective Control of Microbial Growth in Cooling Water Systems. CORROSION 2002, Denver, Colorado, April 2002.
- JANKE, D. Book Review: K. R. Payne (Editor), *Industrial Biocides* (Critical Reports on Applied Chemistry, Volume 23). VIII + 118 S., 15 Abb., 34 Tab. Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore 1988. John Wiley & Sons. £ 37.50. ISBN: 0–471–91880–6. **Journal of Basic Microbiology**, v. 29, n. 6, p. 382–382, 1989.
- JAYAMAHA, L. Process Cooling Systems. *In*: JAYAMAHA, L. **Energy-Efficient Industrial Systems: Evaluation and Implementation**. 1. ed. New York: McGraw-Hill Education. 2016.
- Kucera, J. (2019). Biofouling of polyamide membranes: fouling mechanisms, current mitigation and cleaning strategies, and future prospects. **Membranes** v. 9, n. 9, p. 111, 2019.

- LUDENSKY, M. Microbiological Control in Cooling water Systems. *In*: PAULUS, W. (eds) Directory of Microbicides for the Protection of Materials. Springer, Dordrecht, 2004, p. 121–139.
- MACEDO, J. A. B. **Águas e Águas**. 2. ed. Minas Gerais: CRQ MG, 2004.
- PAULUS, W. (Ed.). **Directory of Microbicides for the Protection of Materials**. Springer Dordrecht, 2005.
- PERES, F. A. S. *et al.* (2008). Tratamento de águas de refrigeração com peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1851–1855, 2008.
- PERES, F. A. S. **Tratamento de Águas de Resfriamento com Peróxido de Hidrogênio. Tese** (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia). PUC. RJ, 94 p, 2006.
- ROBERGE, P. R. Microorganisms Classification. *In*: ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. 3rd ed. New York: McGraw-Hill Education, 2019. Ch. 6.
- ROBERGE, Pierre R. **Handbook of Corrosion Engineering**. 3rd ed. New York: McGraw-Hill Education, 2019. Ch. 3.
- SAMIMI, A. Micro-organisms of cooling tower problems and how to manage them. **International Journal of Basic and Applied Science**, v. 1, n. 4, p. 705–715, 2013.
- SANTANA, R. **Nalco Water Handbook**. 4. ed. São Paulo: Editora ABC, 2023.
- SHAH, R. K.; SEKULIĆ, D. P. Heat Exchangers. *In*: ROHSENOW, W. M.; HARTNETT, J. P.; CHO, Y. I (Eds.). **Handbook of Heat Transfer**. 1. ed. New York: McGraw-Hill Education, 1998. Chap. 17
- SILVA, V. *et al.* Isothiazolinone Biocides: Chemistry, Biological, and Toxicity Profiles. **Molecules**, v. 25, n. 4, p. 991, 23 fev. 2020.
- UHR, H. *et al.* Biocides. *In*: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Wiley-VCH, 2013. p. 1–26.

- VEIGA, A. A. **Estudo do Efeito Biocida do Cloro e do Peróxido de Hidrogênio em Sistemas de Resfriamento com Reuso de Efluente como Água de Reposição**. 2010. Tese (Doutorado em Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- VEOLIA. Handbook of Industrial Water Treatment. Ch. 30 - Once-Through Cooling. [s./l.] [s./d.]. Disponível em: <<https://www.watertechnologies.com/handbook/chapter-30-once-through-cooling>>. Acesso em: 21 mar. 2024.
- VIDELA, H. A. **Biocorrosão, Biofouling e Biodeterioração de Materiais**. São Paulo: Edgard Blücher, 2003b. 141p.
- VIDELA, H. A. Biocorrosion and biofouling of metals and alloys of industrial usage. Present state of the art at the beginning of the new millennium. **Revista de Metalurgia**, v. 39, n. Extra, p. 256–264, 17 dez. 2003a.
- WAGNER, M.; BRUMELIS, D.; GEHR, R. Disinfection of Wastewater by Hydrogen Peroxide or Peracetic Acid: Development of Procedures for Measurement of Residual Disinfectant and Application to a Physicochemically Treated Municipal Effluent. **Water Environment Research**, v. 74, n. 1, p. 33–50, 2002.
- WANG, S. K. **Handbook of Air Conditioning and Refrigeration**. 2. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2001. Ch 7
- WATER, N. Heat Transfer. **Nalco Water Handbook**. 4. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2018. [ch. 14](#).
- Williams, Terry M. "The Mechanism of Action of Isothiazolone Biocide." Paper presented at the CORROSION 2006, San Diego, California, March 2006