

## DIÓXIDO DE CLORO, UM ENFOQUE NO CONTROLE MICROBIOLÓGICO NA INDÚSTRIA\*

*Fábio Schusterschitz Araújo<sup>1</sup>  
Paulo Sérgio Santiago<sup>2</sup>  
Sury Saday Vazquez Victoriano<sup>3</sup>  
Williams Rodrigo Yogui<sup>4</sup>*

### Resumo

Os sistemas de resfriamento proveem as condições ideais para o desenvolvimento microbiológico. Este fato fica mais verdadeiro nos casos em que há contaminações como óleos e graxas, e outros orgânicos tais como nos sistemas de resfriamento da laminação, lingotamento contínuo. Estes microrganismos se desenvolvem em comunidades bem estruturadas, que os protegem das condições agressiva do ambiente externo, o biofilme. O biofilme deve ser controlado, pois, além da proteção dos microrganismos contra os biocidas mais usados, causa uma série outros problemas, tais como aumento da perda de carga em linhas, redução da troca térmica, favorecem à corrosão, dentre outros. O dióxido de cloro é um excelente agente biocida, que combate eficazmente o biofilme e gera menos impacto negativo ao meio ambiente que os biocidas tradicionais usados nos sistemas de resfriamento. Seu uso foi restringido no passado devido a dificuldades na sua produção. Com o desenvolvimento da tecnologia Purate, este óbice deixou de existir e o dióxido de cloro tem expandido seu uso em aplicações industriais.

**Palavras-chave:** Purate; Dióxido de cloro; Controle microbiológico; Sistemas de resfriamento.

### CHLORINE DIOXIDE, A MICROBIOLOGICAL CONTROL APPROACH IN THE INDUSTRY

#### Abstract

Cooling systems provide ideal conditions for microbiological growth. This fact increases in cases where there are contaminations like oils and greases, and other organic ones such as in the cooling systems of the rolling, continuous casting. These microorganisms develop in well-structured communities, which protect them from the aggressive conditions of the external environment, the biofilm. The biofilm must be controlled because, besides the protection of the microorganisms against the most used biocides, it causes to number of other problems, such as increased line load loss, reduction of thermal exchange, favor corrosion, among others. Chlorine dioxide is an excellent biocidal agent that effectively combats biofilm and has less negative impact on the environment than traditional biocides used in cooling systems. Its use has been restricted in the past due to difficulties in its production. With the development of Purate technology, this obstacle has ceased to exist and chlorine dioxide has expanded its use in industrial applications.

**Keywords:** Purate; Chlorine dioxide; Microbiological control; Cooling Systems.

<sup>1</sup> Engenheiro Químico, Consultor Técnico Industrial, Metais Primários, Nalco Water, São Paulo, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Químico, Gerente de Marketing Sênior, Metais Primários, Nalco Water, São Paulo, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheira Química, Consultora Técnico Industrial, Nalco Water, Coatzacoalcos, México.

<sup>4</sup> *Engenheiro Eletricista, Gerente de Marketing Inovação, Nalco Water, São Paulo, Brasil.*

## 1 INTRODUÇÃO

O dióxido de cloro foi descoberto em 1811 por Sir Humphry Dave como resultado da reação do ácido sulfúrico com o clorato de potássio.

O primeiro uso do dióxido no tratamento de águas ocorreu em 1944 para tratamento de água em Niagara Falls para remover o mal odor e sabor inadequado. Devido ao sucesso desta aplicação, várias outras cidades fizeram o mesmo.

Nos anos 1950 foi feita uma grande descoberta em relação ao ClO<sub>2</sub>: ele destrói o biofilme e a lama gerada pelas algas. Em 1988 foi classificado pela EPA como esterilizante. Em 2001, Dióxido de Cloro, tanto na forma líquida quanto a gasosa foi utilizado para descontaminar os edifícios que foram alvos de ataque com Antraz. Em 2005 foi utilizado para erradicar infestações de fungos nos danos causados pela inundação gerada pelo furacão Katrina.

## 2 DIÓXIDO DE CLORO

Gás amarelo esverdeado, que se decompõe rapidamente no ar. Ao contrário do hipoclorito e outros biocidas oxidantes, ele não se hidrolisa em quantidade apreciável, mantendo-se em solução. É um radical livre. Os radicais livres são espécies químicas instáveis, com elétrons desemparelhados, e por isto são reativos. Estas características fazem do dióxido de cloro um biocida único, com bastante eficácia e eficiência.

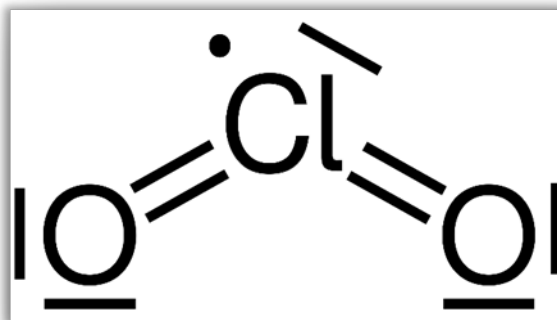
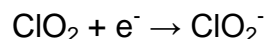


Figura 1. Dióxido de cloro

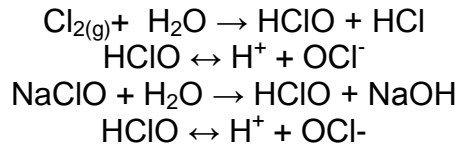
### 2.1 Eficiência e mecanismo de ação

Devido à sua natureza altamente reativa, é quase sempre produzido no local. A solução de dióxido de cloro com concentração inferior a 0,3% não é considerada perigosa.

Durante as reações de oxidação, aceita prontamente um elétron para formar o clorito. Para a remoção do biofilme, dióxido de cloro reage com a matriz de polissacarídeos que mantém o biofilme coeso e gera o clorito:



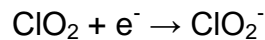
A medição da eficiência de um biocida é normalmente feita pelo Valor CT. Ele mede o produto da concentração pelo tempo de exposição a um determinado biocida para atingir a inativação dos microrganismos. Quanto menor o CT, melhor o biocida. O cloro, ao se misturar com a água sofre hidrólise segundo das reações:



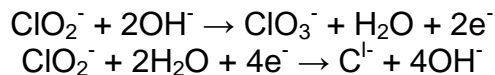
O HClO (ácido hipocloroso) e o OCl<sup>-</sup> (íon hipoclorito) são conhecidos como cloro livre. O ácido hipocloroso oxida os componentes do citoplasma dos microrganismos após ter-se difundido na parede celular. É cerca de vinte vezes mais efetivo que o OCl<sup>-</sup>. Quanto maior o pH, menos HClO terá a água e menor será a eficiência do controle microbiológico. Acima de pH 7,5 a eficiência fica comprometida, porém, antes de estar disponível (cloro livre), o cloro sofre uma série de outras reações quando é colocado na água. Neste processo pode haver a formação de compostos com impacto negativo ao meio ambiente, como os THMs (Trihalometanos), HAA (Ácidos Haloacéticos), dentre outros. Quanto mais contaminada for a água, maior será a geração destes compostos.

O Dióxido de Cloro, como dito anteriormente, não se hidrolisa, e por isto não é afetado pelo pH, a não ser em valores superiores a 10.

Durante as reações de oxidação, aceita prontamente um elétron para formar o clorito:



Na água, o clorito é normalmente o produto predominante, com cerca de 70% do ClO<sub>2</sub> reduzido. O clorato e o cloreto também são formados:



O clorito é considerado um agente biostático, ou seja, dificulta a reprodução dos microrganismos, como um efeito colateral muito benéfico.

É um oxidante seletivo, e por isto tem um consumo menor que o cloro para os diversos sistemas industriais, diferença esta que aumenta à medida em que as contaminações aumentam.

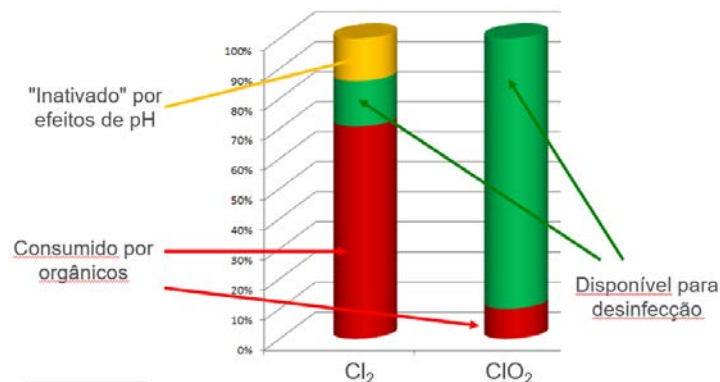


Figura 2. Seletividade do dióxido de cloro

## 2.2 Biofilme

As condições existentes na maioria dos sistemas de resfriamento; temperatura, nutrientes, fluxo de água, etc.; favorecem ao desenvolvimento microbiano. As bactérias que crescem neste meio tendem a se agregar sobre a superfície e formar uma camada viscosa e escorregadia, o biofilme.

O biofilme é uma entidade sofisticada, composto por um conjunto de células que se agregam umas às outras em uma superfície, em um ambiente úmido. Neste aglomerado fica imerso em uma matriz composta por uma rede de polissacarídeos e glicoproteínas, o glicocálix.

Esta estrutura serve como abrigo a estes microrganismos, tornando mais difícil o contato com a parte hostil do ambiente. Os espaços entre as micro colônias permite o fluxo de água que transporta nutrientes para dentro do biofilme e os rejeitos para fora. Transporta também os biocidas, porém estes são retidos pelo glicocálix.

Os biofilmes agem como "cidades" suprimindo proteção e alimentos.

As bactérias que vivem nos biofilmes são chamadas de sésseis, e correspondem a mais de 90% do total das bactérias existentes no sistema de resfriamento. As demais são chamadas de planctônicas, e correspondem a menos de 10%.

Os biofilmes dão origem às bactérias planctônicas, que podem se dispersar rapidamente e dar origem a novas colônias.

Alguns fatos sobre o biofilme nos sistemas de resfriamento:

- ✓ O biofilme é cinco vezes mais isolante do que a incrustação;
- ✓ O glicocálix age como uma barreira de difusão, prevenindo ou dificultando o acesso de biocidas;
- ✓ A superfície do glicocálix reage com e neutraliza biocidas;
- ✓ Uma vez que o biofilme é removido, os microrganismos o reconstróem rapidamente;
- ✓ As bactérias do biofilme (sésseis), são pelo menos 500 vezes mais resistentes aos agentes do que as planctônicas.

Sendo assim, a estratégia para controle microbiológico precisa centrar no biofilme.

## 2.3 Purate™

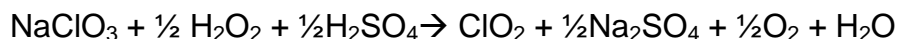
A produção segura e a custo compatível sempre foi o obstáculo para o uso amplo do dióxido de cloro para controle microbiológico dos sistemas de água.

Em 2006, a AkzoNobel desenvolveu um processo para produção de dióxido de cloro seguro e atrativo sob o ponto de vista de custo, o Purate.

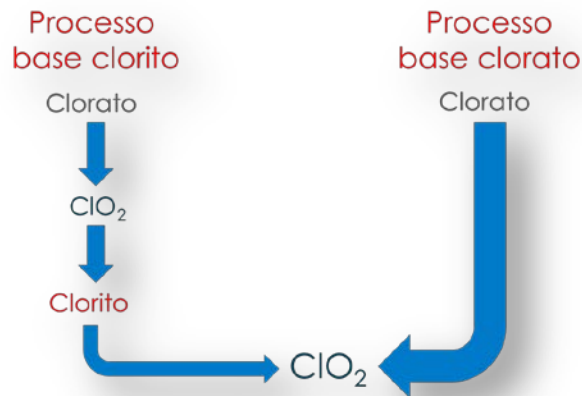
O Purate foi inicialmente utilizado para o branqueamento de celulose, onde são utilizados grandes volumes de dióxido de cloro. Desde o seu lançamento, o Purate se mostrou muito seguro e atrativo, conquistando várias fábricas de celulose ao redor do mundo.

Vendo o potencial do Purate para condicionamento químico dos sistemas industriais, a Nalco, em 2012, comprou os direitos do uso da tecnologia Purate para condicionamento químico de água em sistemas industriais.

Purate é uma solução estabilizada de clorato de sódio e peróxido de hidrogênio. O Gerador Purate usa o produto químico Purate e ácido sulfúrico para produzir dióxido de cloro "on site", que é facilmente direcionado para o ponto de aplicação.



Pelo fato de ser obtido a partir do clorato, o dióxido de cloro produzido a partir do Purate tem um custo menor que os obtidos a partir do clorito. A figura 3 mostra o comparativo entre os processos:

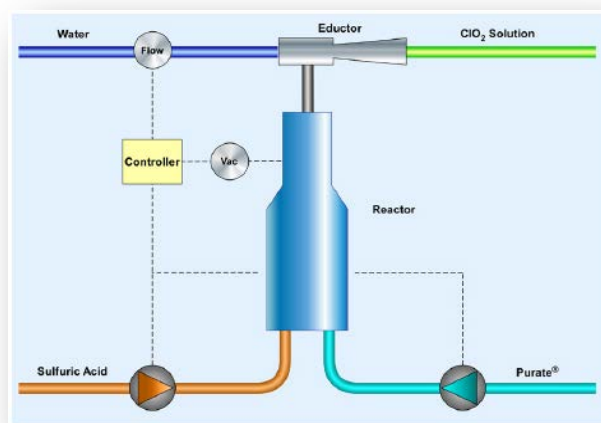


**Figura 3.** Processo Clorato x Clorito.

Como se pode observar pela figura acima, o processo via clorito tem uma etapa a mais, que é a oxidação do clorato a clorito antes da geração.

### 2.3 Gerador Purate™

O Gerador Purate opera de forma a gerar uma eficiência de conversão mínima de 95% na obtenção do dióxido de cloro.



**Figura 4.** Diagrama de operação do Gerador Purate

O Gerador Purate é seguro e de fácil operação. Possui um sistema de automação integrado. A geração de ClO<sub>2</sub> ocorre sob vácuo, assim, opera de forma contínua sem a necessidade de interrupções periódicas para limpeza do reator (necessário em outras rotas de geração). Os geradores Purate ainda possuem ampla faixa de produção e requerem um mínimo de serviços e manutenção.



Figura 5. Gerador Purate

### 3 CASO DE SUCESSO

#### Laminação a Quente

##### Situação:

- ✓ Contaminação por óleo lubrificante;
- ✓ Altas doses de hipoclorito para controle microbiológico e Legionella;
- ✓ Elevadas taxas de corrosão em HRM, resultando em menor vida útil de rolos e maior custo de reparação;
- ✓ Altos níveis de AOX e THM.

##### Condição Anterior

- ✓ O laminador tinha uma purga automática quando a concentração de cloreto excedia 180 ppm. Agora níveis permanecem abaixo de 150 ppm.

##### Benefícios

- ✓ O controle da Legionella foi conseguido com Purate e provou ser uma alternativa mais eficaz ao branqueamento / bromo;
- ✓ Redução nos taxas AOX / THM ~ \$ 11.5k USD/ano;
- ✓ Produtividade: Economia de US \$ 556k USD/ano;
- ✓ Proteção dos ativos: Aumento da vida útil do rolo ~ 16%.

### 3 CONCLUSÃO

O Dióxido de Cloro é um poderoso agente oxidante. Sua reatividade seletiva o torna útil no tratamento de água, para os quais o cloro e outros agentes oxidantes são inadequados. A tecnologia Purate pode atender a todas as necessidades, pois torna a geração de ClO<sub>2</sub> no local simples, confiável e mais econômica para a aplicação no tratamento.

### REFERÊNCIAS

- 1 Estrutura de referência do artigo: Documentos elaborados pela Nalco Water.