



II-040 - EFEITOS BACTERICIDAS DA OXIDAÇÃO ANÓDICA NA DESINFECÇÃO DE ÁGUA

Horst Frischkorn⁽¹⁾

Físico nuclear. Doutor em físico - química pela Universidade de Marburgo/Alemanha, em 1971. Professor de física na Universidade de Tarbriz/Irã de 1971 a 1977. Professor da Universidade Federal do Ceará (UFC) desde 1978.

Andrea Limaverde de Araújo

Mestre em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Regine Helena Silva dos Fernandes Vieira

Doutora em microbiologia do Pescado pela Universidade de São Paulo (USP).

Franz Kininger

Engenheiro Mecânico pela Universidade de Kassel/Alemanha.



Endereço⁽¹⁾: Rua Barbosa de Freitas, 1035 - casa 01 - Aldeota - Fortaleza - CE - CEP: 60170-020 - Brasil - Tel: (85) 224-1054 - e-mail: cariri@ufc.br

RESUMO

Dentro de um programa de colaboração técnico-científica entre Brasil e Alemanha, este trabalho visou contribuir com o desenvolvimento de sistemas de desinfecção “in situ”, que atendam regiões carentes ou não assistidas pelo abastecimento público.

Nesse intuito, estudou-se o processo de desinfecção anódica oxidativa, observando os efeitos diretamente ocasionados pela oxidação anódica e os efeitos secundários resultantes da ação de um agente oxidante, no caso, o cloro, gerado durante a eletrólise.

Os experimentos foram desenvolvidos em parte com água destilada peptonada, para eliminar a formação de cloro e em parte com água subterrânea com 82 mg/L de cloretos.

Nas condições experimentais de vazão (2 L/min), a corrente de 2 A e voltagem 4,9 V, foram suficientes para assegurar, na água utilizada, a eliminação total de bactérias coliformes antes de 10 minutos.

Considerou-se, para a maioria dos testes realizados com 1 e 0,5 A, que a mortalidade mais significativa ocorreu como consequência direta da oxidação anódica. Os resultados dos testes com água destilada peptonada tiveram caráter confirmativo.

Na cinética de desinfecção aplica-se a Lei de Chick em duas equações distintas: uma referente à tensão e outra à concentração de cloro.

PALAVRAS-CHAVE: Desinfecção, Água, Célula Eletrolítica, Oxidação Anódica, Coliformes.

INTRODUÇÃO

A desinfecção da água não é uma preocupação recente. Datando de 2000 a.C., antigas escrituras sânscritas prescrevem que a água deve ser exposta à luz solar e filtrada em leitos de carvão e que a “água suja” deve ser fervida e vertida sete vezes em utensílios de cobre quente e então, filtrada (FAUST & ALY apud RAJESHWUAR & IBANEZ 1997).

Di BERNARDO (1991) estima que nos países da América do Sul, 16% da população urbana não dispõe de serviços de tratamento de água, enquanto que nas áreas rurais a fração da população não assistida eleva-se para 46%.

Tal situação acarreta que, nos países em desenvolvimento, cerca de 50 a 60% das internações hospitalares são devidas a doenças de veiculação hídrica. No Brasil, somente 8% das águas residuárias são tratadas e, percentualmente, quase nada é desinfetado (DANIEL 1997).

Em face da crescente demanda mundial de água potável, um programa de desinfecção anódica oxidativa para tratamento descentralizado de água desenvolve-se, há alguns anos, como projeto de cooperação técnico-



científica entre a Universidade Federal do Ceará e, inicialmente, o Centro de Pesquisa de Jülich, e, atualmente, a Universidade de Kassel, Alemanha.

Considerando que, de um modo geral, as substâncias dissolvidas ou em suspensão nas águas apresentam-se com cargas elétricas residuais ou na forma de dipolos naturais ou induzidos e que, inclusive as bactérias apresentam-se como partículas com carga negativa, quando em suspensão nas águas (SOBRINHO 1983), deduzem-se favorecidos muitos processos eletroquímicos e a subsequente utilização, como desinfetante, de um grande número de compostos oxidantes por eles gerados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização dos testes foi montado, em laboratório, segundo esquema da figura 1, um sistema contendo: um reservatório de água bruta (1), uma bomba centrífuga / INAPI 2505- $\frac{1}{3}$ CV (2), registro de água para controle de vazão (3), medidor de vazão por arrasto (marca VEB – Prüfgerätewerk/ Dresden/ Alemanha – 11L/min e resolução de 0,2 L) (4), conversor (marca: Power Supply – EMG 18134 / Hungria – 0 a 8 A e 0 a 15 V ou Konstanter da Gossen/ Alemanha) (5), célula eletrolítica compacta com 0,2 L de volume útil, constituída de eletrodos de malha dupla revestidos de Titânio-Rubídio (6) e um recipiente de água tratada (7), interligados por tubulação de diâmetro $\frac{3}{4}$ ”. O reservatório de água bruta e o recipiente de água tratada eram aquários de vidro de 90 e 50 L, respectivamente.

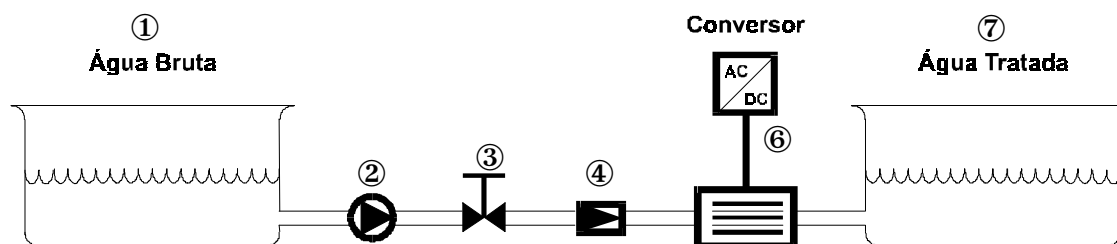


Figura 1- Esquema da instalação de tratamento de água por oxidação anódica utilizada nos experimentos.

Durante os estudos realizou-se o monitoramento dos parâmetros relacionados na tabela 1, utilizando as técnicas mencionadas abaixo. A vazão foi ajustada em 2 L/min; o tempo de funcionamento da célula fixado em 3 minutos e a corrente variou entre 0,5 e 2,0 A.

PARÂMETROS	TÉCNICA ANALÍTICA	UNIDADE
pH	Potenciometria (Multi Line P4 da WTW/ Alemanha, resolução $\pm 0,01$)	-----
Temperatura	Eletrometria (Multi Line P4 da WTW/ Alemanha)	($^{\circ}$ C)
Condutividade Elétrica	Eletrometria (Multi Line P4 da WTW/ Alemanha)	(μ S/cm)
Cloretos	Titulação volumétrica (método de Mohr)	mg/L
Cloro Residual Livre	Colorimetria por comparação visual (Aquaquant 14434 cloro/ Merk)	mg/L
Coliformes	Contagem Padrão em Placa TGEA (Tryptone-glucose-extract agar) – DIFCO	UFC
Coliformes	Substrato cromogênico	NMP

Tabela 1: Parâmetros e Técnicas Analíticas Utilizadas.

UFC: Unidade Formadora de Colônia



NMP: Número Mais Provável

As frações das diferentes formas de cloro livre foram estimadas com base na correlação do pH e temperatura da água, com o gráfico de dissociação do ácido hipocloroso, segundo MORRIS (apud MANFRINE 1974). Durante os testes o pH da água situou-se entre 5,7 e 6,5 e a temperatura entre 25 e 26 °C.

Apoiando-se nos estudos de REIS (1980) e BORNEFF (1981), os testes foram executados em duas etapas: na primeira utilizou-se água destilada peptonada e no restante, água subterrânea com 82,0 mg/L de cloreto.

Nos ensaios onde houve formação de cloro, a amostragem fez-se sempre diretamente na saída da célula (ponto 7 da figura 1) ou em frasco estéril, onde a água permanecia em contato com o desinfetante um tempo previamente estipulado. Ao final desse, após agitação, a amostra era transferida a um segundo frasco, também estéril, contendo tiosulfato para inibir a ação do cloro. Assim retratou-se a concentração bacteriológica no momento da coleta.

As duas etapas de trabalho serão descritas a seguir.

PRIMEIRA ETAPA: Determinação da mortalidade de *Escherichia coli* pelo campo elétrico em água destilada peptonada.

A experiência visou a avaliação da mortalidade de *E. coli* diretamente pelo campo elétrico da célula eletrolítica, eliminando o processo de cloração.

Já que o cloreto é um ânion quase sempre presente nas águas naturais, utilizou-se, nessa experiência, água destilada para eliminar a influência do cloro gerado a partir dos cloretos. Adicionou-se peptona à água destilada na concentração de 0,1%, com a finalidade de manterem-se vivas as bactérias propositalmente inoculadas dentro da mesma.

Foram analisadas, pelo método da Contagem Padrão em Placas (CPP), três amostras de cada experimento:

- o inóculo;
- o inóculo diluído, realizada imediatamente depois da homogeneização da mistura água destilada, peptona e bactéria (ponto 1 da figura 09), e
- água eletrolisada, coletada no ponto 7 da figura 1.

Empregou-se cerca de 20 litros de água destilada, corrente de 5 A e voltagem entre 9,6 e 10,6. Cada experimento foi repetido por três vezes.

O inóculo utilizado para contaminação da água variou de $46,5 \times 10^{11}$ a $39,0 \times 10^7$ UFC (Unidade Formadora de Colônia), prevalecendo a concentração de 10^7 , que corresponde a concentração de coliformes habitualmente encontrada em esgotos domésticos. Após diluição, obteve-se valores entre $65,5 \times 10^8$ e $132,0 \times 10^4$ UFC, conforme dados da tabela 2.

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

A redução, após eletrólise, foi da ordem de uma (2º e 3º ensaios) a duas (1º ensaio) casas logarítmicas, correspondendo a 93,3%, 83,3% e 98,8% respectivamente. Embora percentualmente, constata-se essa boa redução bacteriológica, longe está de assegurar-se a desinfecção, pois trabalhando-se com números de elevada grandeza, o resíduo ainda é suficiente para tornar impróprio o uso dessa água.



Ensaio	Inóculo (UFC)	Inóculo Diluído (UFC/mL)	Água Eletrolisada (UFC/mL)	Redução (%)	Corrente (A)	Potencial (V)
1º	46,5 x 10 ¹¹	65,5 x 10 ⁸	73,0 x 10 ⁶	98,8	5,0	9,6
2º	60,0 x 10 ⁷	152,0 x 10 ⁵	101,0 x 10 ⁴	93,3	5,0	9,8
3º	39,0 x 10 ⁷	132,0 x 10 ⁴	219,0 x 10 ³	83,3	5,0	10,6

Tabela 2- Mortalidade de *E. coli* pelo efeito direto do campo elétrico em água destilada com 0,1% de peptona, usando corrente de 5A. O inóculo, inóculo diluído e a água eletrolisada foram mensurados em UFC/ mL.

SEGUNDA ETAPA: Eliminação anódica-oxidativa de bactérias em água subterrânea.

Nessa fase, estabeleceu-se a mortalidade de bactérias pelo efeito do campo elétrico e do cloro, a intensidade de corrente capaz de promover a desinfecção da água e a observação do modelo de cinética de desinfecção para coliformes totais e *E. coli* por remoção direta (campo elétrico) e indireta (cloro).

À exceção da cinética de desinfecção, esses testes foram desenvolvidos com amostragens feitas em tempos de: 0,7; 5,70; 10,70; 30,70; 60,70 e 120,70 minutos. O tempo de 0,70 minutos foi estimado com base no tempo de residência da água ($\theta = V_{\text{util}} / Q$) na célula e tubulação.

Repetiram-se três vezes os ensaios com corrente de 2 A e respectivamente cinco e quatro vezes com as correntes de 1 e 0,5 A. No decorrer desses experimentos, a voltagem variou entre 4,9 (para 2 A) e 3,1 a 3,2 (para 0,5 A). Com 1 A, a tensão oscilou entre 3,7 e 3,8 V. O Número Mais Provável do coli fecal oscilou de 17,1 a 3225, enquanto que o coli total ficou entre 435,2 e 9804. Essa grande variação de coliformes na água deu-se em função das coletas em dias chuvosos, nos quais havia um acréscimo de microrganismos, considerando-se o elevado nível freático de lençol.

Na observação da cinética de desinfecção procedeu-se de maneira semelhante ao descrito anteriormente. Os tempos de amostragem foram, entretanto, mais detalhados. Desse modo, procurou-se coletar amostras a intervalos regulares, a cada 30 segundos até o tempo de três minutos e a seguir, a cada minuto até 15 e 16 minutos, para respectivamente, 0,5 e 1 A.

Os experimentos foram feitos para as correntes de 0,5 e 1A, a voltagem variou entre 3,2V (para 0,5 A) e 3,7 V (para 1A). No teste realizado com 0,5 A, a água bruta continha como NMP / 100 mL 3873 de coliformes totais e 2613 de *E. coli*. No ensaio com 1 A, o NMP para aquelas bactérias foi de 9804 e para estas, 3255.

RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

Na determinação percentual da mortalidade de bactérias por efeito direto do campo eletrolítico e pelo do cloro e da corrente mínima capaz de desinfetar a água do poço, os resultados foram expressos em termos do logaritmo de sobrevivência, obtido pela dedução do logaritmo da divisão do conteúdo bacteriológico mensurado em cada amostragem pelo número inicial de organismos contidos na água bruta ($\log N/N_0$).

Plotando $\log N/N_0$ em função do tempo (em minutos), obteve-se os resultados superpostos dos efeitos da oxidação anódica e do cloro, unificados em uma única curva. Nos gráficos, as linhas tracejadas indicam a incerteza do exato momento da eliminação total dos coliformes.

Os testes demonstraram que a mortalidade na amostra coletada no ponto 7 da figura 1 ($t = 0,7$ min.) alcançou níveis sempre mais altos que 99%, quando a corrente usada foi de 2 A. O percentual mínimo registrado foi 99,93% e o máximo, no teste3, 100% para CT. A morte de *E. coli*, no referido ponto, atingiu 100% em todos os ensaios realizados com a corrente citada. Verifica-se, então, através da figura 2 quase completa desinfecção da água, logo após a passagem pela célula. A produção de cloro foi 0,2 mg/L de cloro



livre, estimando-se que 98% deste, esteja na forma de ácido hipocloroso no 1^o ensaio, e respectivamente 97 e 97,5% para o 2^o e 3^o. GELDREICH (1974) considera que para um residual de cloro fixo em 0,1mg/L, 2 minutos serão necessários para eliminação de 99% de *E. coli*, se a forma de cloro for o ácido hipocloroso; 110 minutos se for íon hipoclorito e 6 horas caso a monocloramina seja utilizada. Dessa forma, em um tempo de 0,7 minutos, a redução mínima da bactéria fecal seria em torno de 69,3 %. Portanto, para esta corrente, não foi possível estabelecer os percentuais relativos aos efeitos da eletrólise direta e do cloro.

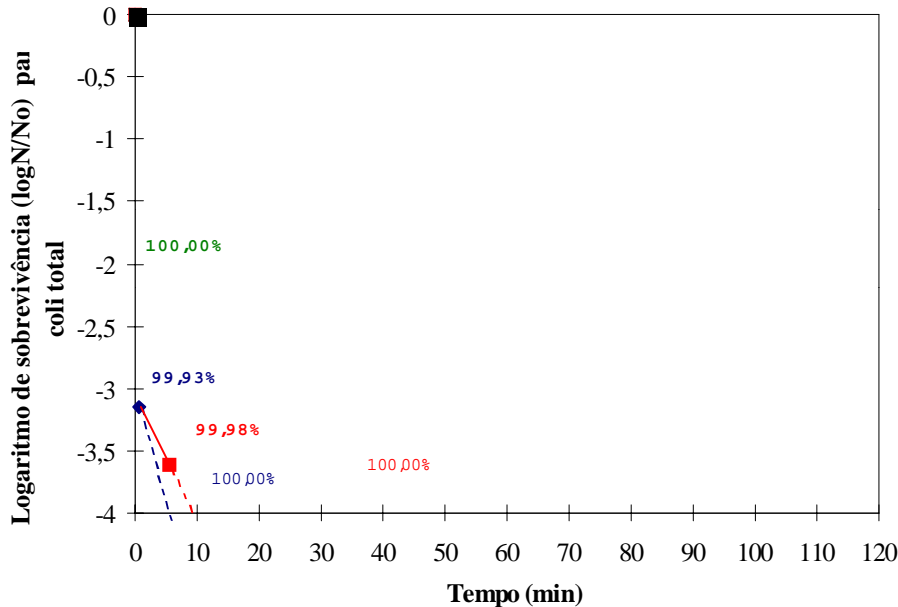


Figura 2- Redução de coliformes totais, utilizando água de poço, com 82 mg/L de cloretos, submetida a processo eletrolítico. I = 2,0 A, Q = 2L/min e U = 4,9 V. Concentração de cloro livre de 0,2 mg/L.

A mortalidade por efeito direto do campo elétrico variou entre 100 e 91, 56% para 1 A e 90 a 33,16% para 0,5 A, de acordo com as figuras 3 (a e b), e 4 (a e b), respectivamente.

A produção de cloro livre foi de 0,03 mg/L para 1 A e de traços para 0,5 A.

Embora os resultados tenham sido bem inferiores nos testes utilizando corrente de 0,5 A, a remoção final de bactérias coliformes no tempo de 120 minutos encontra-se diretamente relacionada com o tipo de cloro residual livre formado. Com 1 A, o terceiro e quinto testes apresentaram, respectivamente, cerca de 97 e 92% do ácido hipocloroso, enquanto os demais testes estavam com aproximadamente 98% do cloro livre nessa forma. Para a corrente menor, estimou-se, no 1^o ensaio, 98 % de HOCl, enquanto que, no 3^o, somente 97 % do cloro livre estava sob esta forma. Nos testes 2 e 4, desta mesma corrente, o percentual de ácido deve situar-se em torno de 97,5%.

Essa variação na taxa de morte das bactérias pode estar também associada dentre outros, ao “stress” e idade das células, variações nas substâncias contidas na água, que exerçam demanda de cloro, ou a pequenas oscilações na produção do desinfetante, não detectáveis pelo método utilizado.

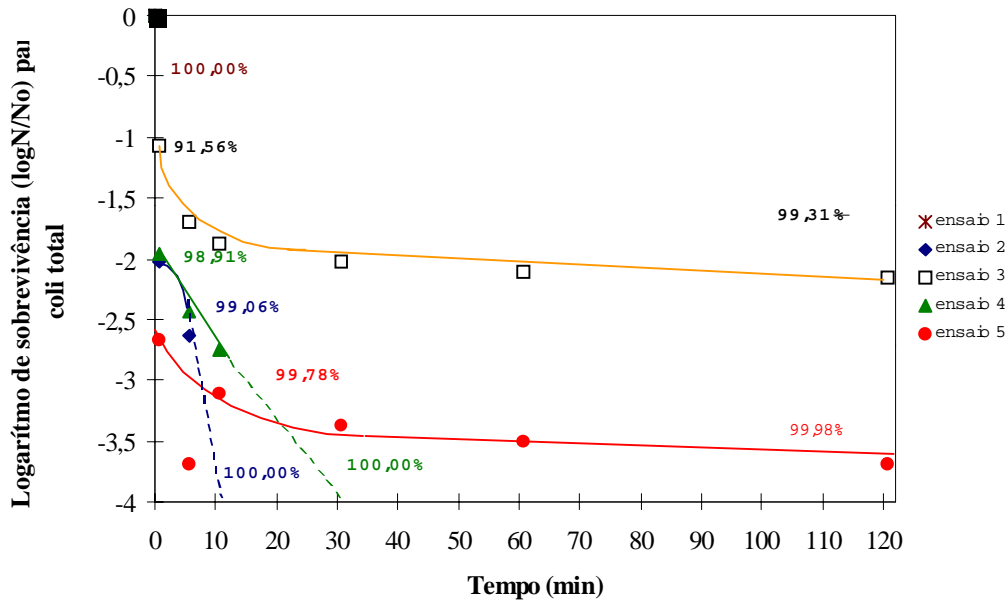


Figura 3a- Redução de coliformes totais utilizando água de poço contendo 82,0 mg/L de cloretos, submetida a processo eletrolítico. I = 1,0 A, Q = 2L/min e U entre 3,7 e 3,8 V. Concentração de cloro livre de 0,03 mg/L.

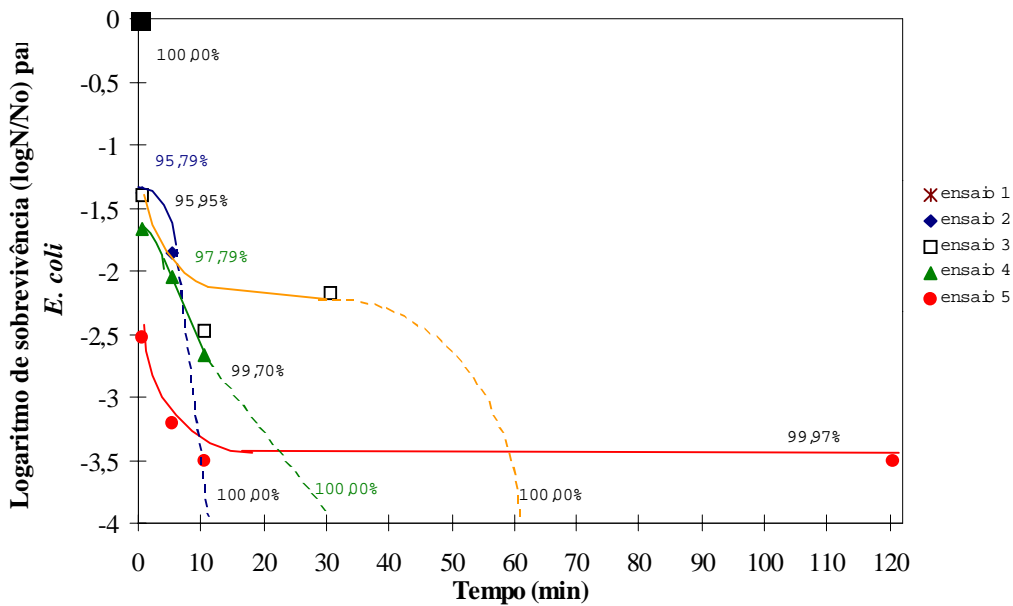


Figura 3b- Redução de *Escherichia coli* utilizando água de poço contendo 82,0 mg/L de cloretos, submetida a processo eletrolítico. I = 1,0 A, Q = 2L/min e U entre 3,7 e 3,8 V. Concentração de cloro livre de 0,03 mg/L.

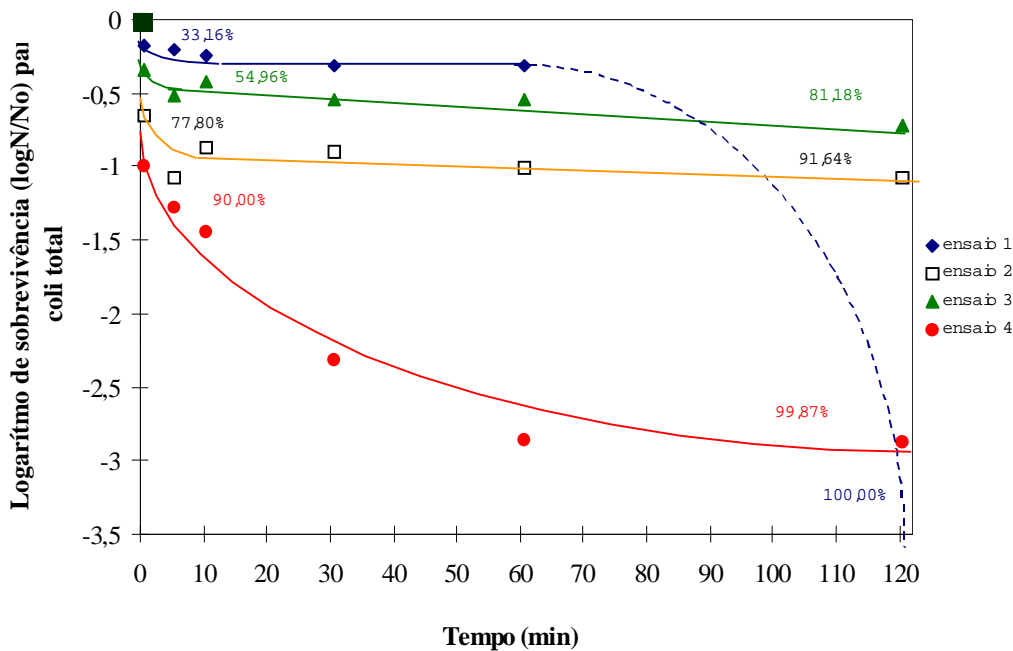


Figura 4 a- Redução de coliformes totais utilizando $I = 0,5$ A, $Q = 2$ L/min e U entre 3,1 e 3,2 V. Concentração vestigial de cloro livre.

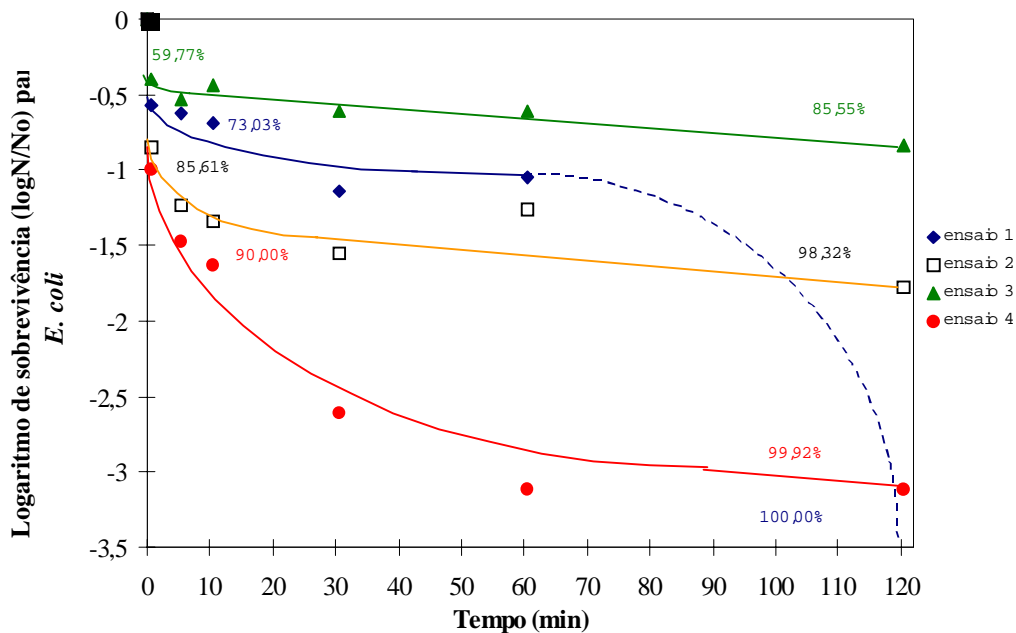


Figura 4b- Redução de *Escherichia coli* utilizando $I = 0,5$ A, $Q = 2$ L/min e U entre 3,1 e 3,2 V. Concentração vestigial de cloro livre.

O modelo de cinética de desinfecção pode ser relacionado a lei de Chick, demonstrando-se claramente a influência da mortalidade em função de dois fatores: a diferença de potencial e o cloro.

A exemplo do método utilizado no cálculo da remoção percentual de bactérias (anteriormente citado), os resultados desses ensaios foram expressos em termos do logaritmo de sobrevivência ($\log N/No$) em função do tempo (em minutos), considerando constante a concentração de cloro residual livre.



Encontrou-se, então, os resultados superpostos dos efeitos da oxidação anódica e do cloro, unificados em uma curva com decaimento exponencial, cuja decomposição resulta em duas equações distintas: a primeira retratando a eficiência direta da oxidação anódica e a segunda, o efeito oxidante do cloro.

Matematicamente descreveu-se os efeitos (direto e indireto) segundo a tabela 3.

a- mortalidade anódica oxidativa	b- mortalidade pelo cloro
<p>Sendo: λ : constante (1) de mortalidade das bactérias; U: tensão elétrica na célula; t: tempo de contato; N: n^o de bactéria em tempo específico; No: n^o de bactérias contidas na água bruta (t = 0)</p> <p>Experimentalmente tem-se que:</p> $\frac{dN}{dt} \sim N \quad e \quad \frac{dN}{dt} \sim U$ $\frac{dN}{dt} = -\lambda U N \quad \text{integrando a partir de } t = 0 \text{ obtém-se,}$ $\log \frac{N}{N_0} = -0,434 \lambda U t$	<p>Sendo: λ': constante (2) de mortalidade das bactérias; C: concentração do desinfetante; t: tempo de contato; N: n^o de bactéria em tempo específico; No: n^o de bactérias contidas na água bruta (t = 0)</p> <p>Experimentalmente tem-se que:</p> $\frac{dN}{dt} \sim N \quad e \quad \frac{dN}{dt} \sim C$ $\frac{dN}{dt} = -\lambda' U C, \text{ tem-se então que:}$ $\log \frac{N}{N_0} = -0,434 \lambda' U t$

Tabela 3: Equações do decaimento bacteriológico dos efeitos direto e indireto da oxidação anódica.

As figuras 5 (a e b) e 6 (a e b) complementam o entendimento da tabela 3.

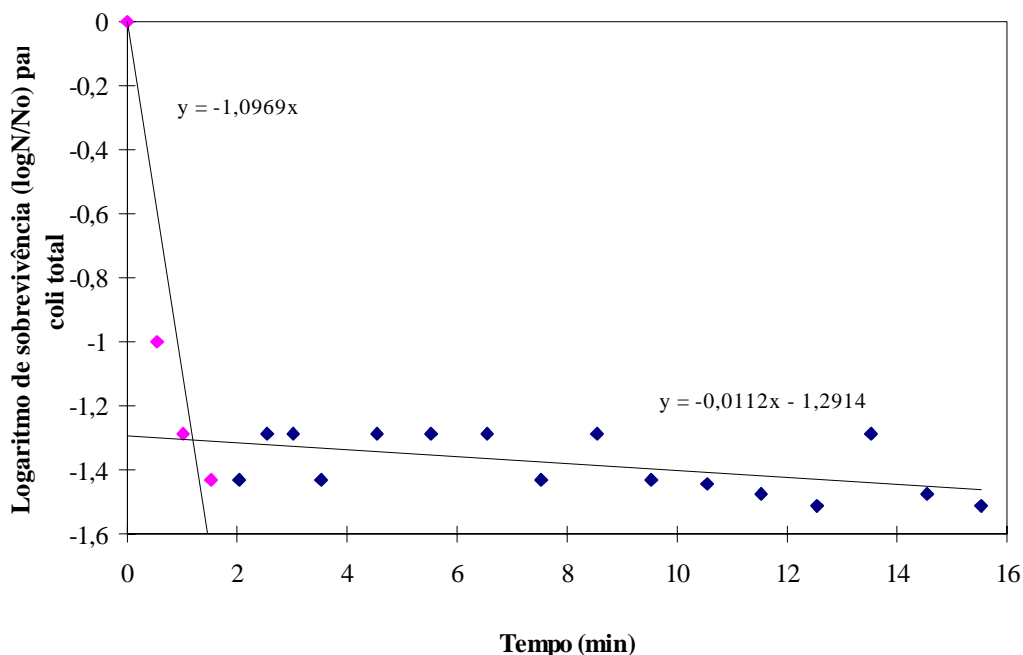


Figura 5 a- Logaritmo de sobrevivência de coliformes totais em função do tempo par a ensaio utilizando I = 0,5 A, U = 3,2 V e Q = 2 L/min.

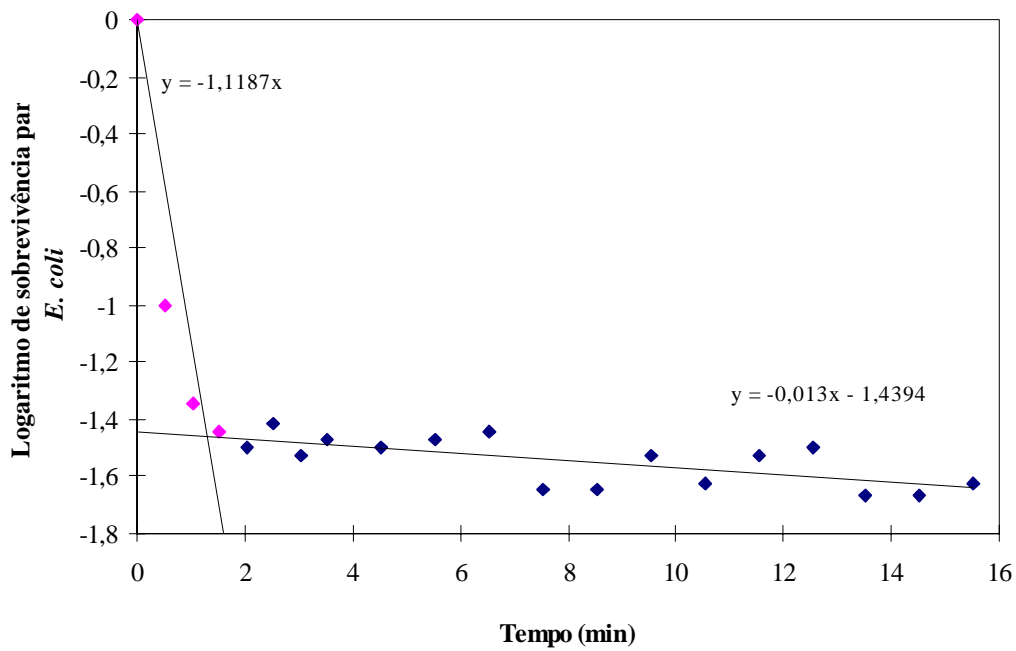


Figura 5 b- Logaritmo de sobrevivência de *E. coli* em função do tempo para ensaio utilizando $I = 0,5$ A, $U = 3,2$ V e $Q = 2$ L/min.

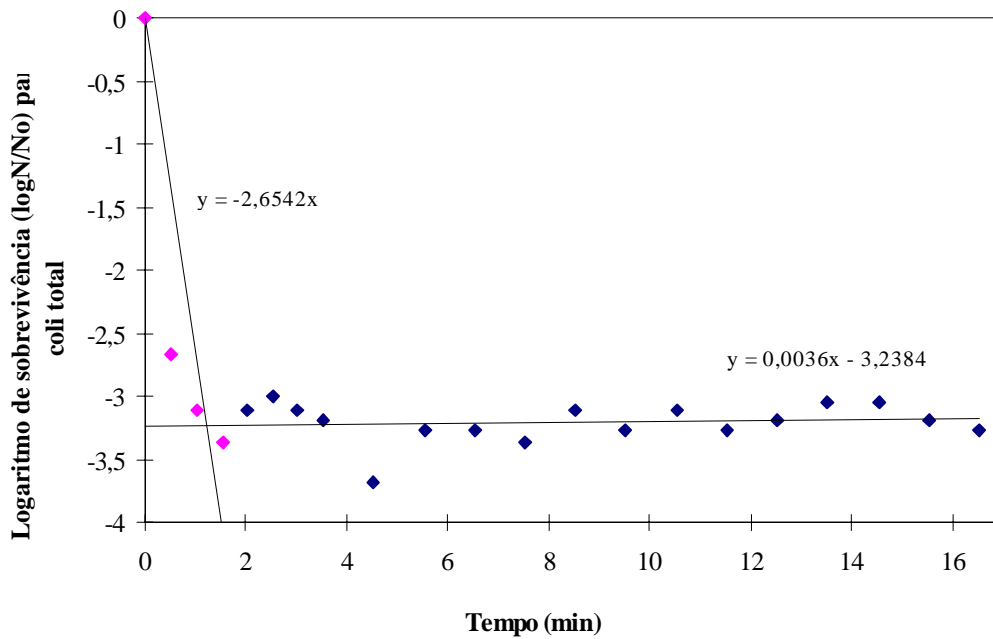


Figura 6 a- Logaritmo de sobrevivência de coliformes totais em função do tempo para ensaio utilizando $I = 1,0$ A, $U = 3,7$ V e $Q = 2$ L/min.

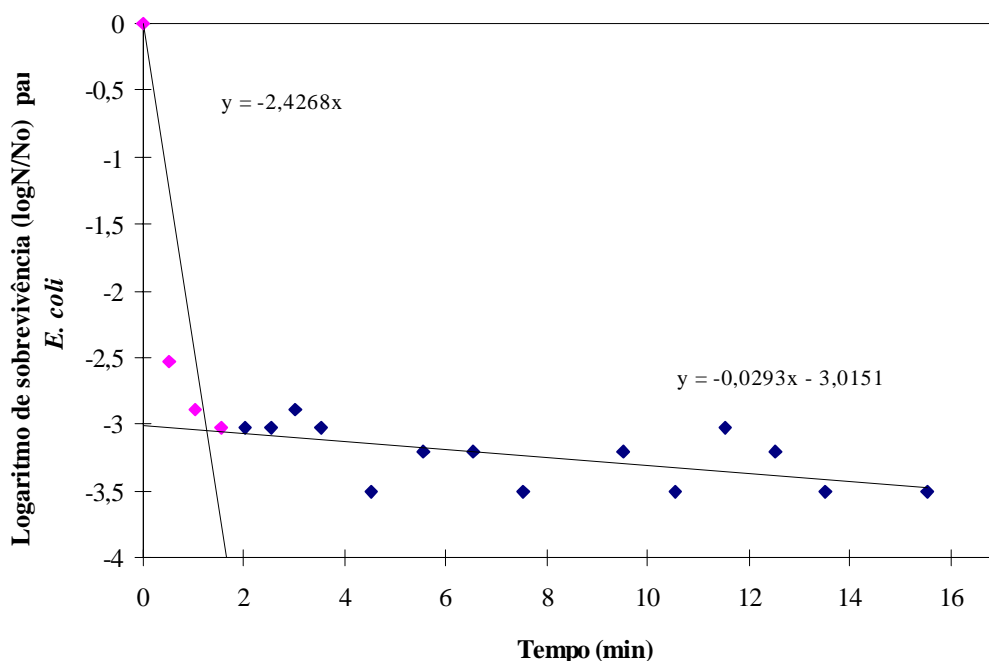


Figura 6 b- Logaritmo de sobrevivência de *E. coli* em função do tempo para ensaio utilizando I = 1,0 A, U = 3,7 V e Q = 2 L/min.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A redução de *Escherichia coli* pela oxidação anódica apresentou-se maior com organismos naturalmente inoculados (nos experimentos com água de poço), considerando que a voltagem tenha sido bem mais elevada nos testes onde inoculou-se propositalmente esses microrganismos à água destilada. Esse fato deve relacionar-se a maior resistência das bactérias criadas em laboratório.

Através dos ensaios com 1 e 0,5 A, foi possível considerar que a maioria dos microrganismos já tornam-se inviáveis logo após a passagem pela célula eletrolítica, tornando o percentual de morte anódica-oxidativa mais expressivo que o do cloro. Os resultados dos testes com água peptonada (onde não houve produção de cloro) tiveram caráter confirmativo, quando o menor índice registrado foi de 83,3% .

Para os testes realizados, somente a corrente de 2 A proporciona níveis de desinfecção adequados, tanto porque foram os únicos ensaios onde obteve-se mortalidade total de coliformes em todos os testes.

O estudo da cinética de desinfecção demonstrou claramente a influência da mortalidade em função de dois fatores distintos: a tensão nos eletrodos e o cloro. Estimou-se que a influência da oxidação anódica perdura até aproximadamente 1,5 minutos. Pode-se aplicar o modelo de cinética de desinfecção baseado no modelo proposto por Chick, fazendo o decaimento expresso por 2 equações relacionadas: uma a tensão e outra ao cloro.

AGRADECIMENTOS

À Companhia de água e Esgoto do Ceará (CAGECE) e ao Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) pela utilização de suas instalações e equipamentos.

À cooperação de Francisco Maurício de Sá Barreto e Vera Lúcia Machado Nogueira.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BORNEFF, M. Anodisc oxydation for drinking water disinfection, 1. Mitteilung : bakteriologische untersuchungen bei praxiseinsatz. Gas-und Wasserfach: Wasser/Abwasser, v.122, n.4, p.141-146, apr,1981.
- 2 DANIEL, L. A. Comunicação pessoal em curso de extensão proferido na UFC, Fortaleza, 1997.
- 3 Di BERNARDO, L. Water-supply problems and treatment technologies in developing countries of South America. J water SRT- Aqua, [S.I.] v40, n 3, p. 156-162, 1991.
- 4 GELDREICH, E. E. Qualidade microbiológica em águas potáveis. Parte EM: Desinfecção de Águas. São Paulo: CETESB,210p. p. 73-93. 1974.
- 5 MANFRINE, C. Ação bactericida do cloro. Dióxido de cloro. Iodo. Ozona. Raios ultra violeta. Parte EM: Desinfecção de Águas. São Paulo: CETESB. 210p. p. 47-71. 1974.
- 6 RAJESHWAR, K. & IBANEZ, J. Enviromental eletrochemistry fundamentals and applications in pollution abatement. 1. Ed. San Diego : Academic Press, 1997.
- 7 REIS, A. Anodische Oxidation in der Wasser-und Lufthygiene, Darmstadt: GIT-Verlag Ernest Gieberler, 1980.
- 8 SOBRINHO,P. A. Estudos dos factores que influem no desempenho do processo de lodosa atilados-determinação de parâmetros de projecto para esgotos predominantemente domésticos. Revista DAE, São Paulo, v. 43,n.4.132. p 49-85, mar. 1983.