



Grupo de Estudo de Desempenho Ambiental de Sistemas Elétricos-GMA

AVALIAÇÕES AMBIENTAIS, ECOTOXICOLÓGICAS E DE CORROSIVIDADE DE FONTES DE CLORO UTILIZADAS NA PREVENÇÃO DA INCRUSTAÇÃO DE MEXILHÃO DOURADO (*Limnoperna fortunei*) EM USINAS HIDRELÉTRICAS

ROBINSON ANTONIO PITELLI(1); LUIS EDUARDO URBÁN LÓPEZ(1); CLAUDINEI DA CRUZ(1); NATHALIA GARLICH(1); RENATA DE ALENCAR BONAFÉ(1); ROBINSON LUIZ DE CAMPOS MACHADO PITELLI(1); JOANI CRISTINA HÚNGARO AIRES DA GAMA BASTOS(1); CELSO MACHADO(2); CARLOS JOSÉ RODRIGUES(2); PAULA KEIKOTAKEDA NAKAYAMA(2); ANDRÉ LUIZ MUSTAFÁ(2); FUNEP(1); CESP(2)

RESUMO

Um estudo multidisciplinar foi conduzido com o objetivo de avaliar efeitos ambientais e de corrosividade de fontes cloradas utilizadas na prevenção da formação de incrustação do mexilhão dourado (*Limnoperna fortunei*) no sistema de refrigeração de usinas hidrelétricas. Nos estudos ecotoxicológicos foram realizadas determinações das toxicidades agudas e avaliação dos efeitos ambientais das fontes cloradas em condições de mesocosmos, colonizados com os bioindicadores aquáticos. Para análise de corrosividade foram desenvolvidos ensaios gravimétricos, técnicas eletroquímicas, MEV, análise EDS, análises bacteriológicas e químicas visando determinar o mecanismo de corrosão. Em complemento, foram testados revestimentos de ação anticorrosiva e anti-incrustante.

PALAVRAS-CHAVE

mexilhão dourado - corrosão – toxicidade - monitoramento ambiental – cloro

1.0 - INTRODUÇÃO

O mexilhão dourado (*Limnoperna fortunei*, DUNKER, 1857) é originário do Sudeste da Ásia e apresenta comportamento gregário e incrustante, seu habitat natural é a cabeceira do rio do Leste, um tributário do Rio das Pérolas, que é o terceiro maior rio da China (1). É um molusco, bivalve de água doce, filtrador, dióico e na fase adulta podem medir até 5 cm. Pertence à família Mytilidae, ordem Mityloida e subclasse Pteriomorpha. Possui grande capacidade reprodutiva, grande plasticidade fenotípica, comportamento gregário e ampla tolerância ambiental, podendo sobreviver em ambientes naturais, artificiais, dulceaquícolas ou salobros (2,3).

O nome popular se deve à coloração dourada que adquire nos ambientes de águas claras e seu primeiro registro na América do Sul foi no rio da Prata, em 1991 (4). No Brasil, seu primeiro registro foi em 1998 no delta do rio Jacuí, próximo à Porto Alegre, Rio Grande do Sul – RS, cuja entrada ocorreu através das águas de lastro de navios argentinos. Sua velocidade de dispersão pode chegar a 240 km/ano (5,6).

Esta espécie pode formar grandes aglomerados e atingir elevadas densidades populacionais, cerca de 100.000 a 140.000 indivíduos por m² e causar impactos ambientais e prejuízos a fontes de abastecimento de água, usinas hidrelétricas e sistemas industriais na América do Sul (7). Pode ser encontrado nos ambientes de água doce que variam do lêntico, semi-lóticos e lótico entre 50 cm a 10 m de profundidade, em águas muito rápidas como no interior de encanamentos ou adutoras e podem tolerar concentrações de água destilada e soluções contendo 20% de água do mar (8,9,10).

Os prejuízos causados por *L. fortunei* estão interferindo nos corpos hídricos pela obstrução de tubulações de sistemas de abastecimento de água, sistemas de irrigação e filtros, por provocar danos a motores de embarcações, redes de pesca e prejuízos na geração de energia hidrelétrica (11,12).

Em usinas hidrelétricas o mexilhão dourado se adere a diversas estruturas como tubulações, filtros, sistemas de resfriamento, grades entre outros. Os problemas causados por essa espécie são a redução do diâmetro, obstrução de tubulações e redução da velocidade de fluxo da água, oriundos do “macrofouling”. Com isso, ocorre perdas de

(*) Fundação de Apoio a Pesquisa, Ensino e Extensão – Funep. Via de Acesso Prof. Paulo Donato Castellane, s/nº – CEP 14884-900 Jaboticabal, SP, – Brasil. Tel: (+55 16) 3209 – 1300 Fax: (+55 16) (16) 3209-1304 – Email: rapitelli@ecosafe.agr.br

carga, aumento do processo de corrosão de tubulações, gosto e odor na água e o aumento na frequência de limpeza e manutenção de tubulações (13,14,11,15).

O avanço à contracorrente desta espécie se realiza pela ação antrópica, aderidos nos cascos dos barcos e navios, sendo transportados tanto pela água como por terra. O transporte pode ocorrer quando o molusco fica aderido a materiais retirados da água ou no interior de barcos que fazem transporte fluvial e para pesca esportiva, podem ser disseminados por caminhões no transporte de areia, podem ser encontrados no trato digestivo de peixes vivos na fase juvenis ou adulto e em larvas vivas transportadas na água de transporte de peixes (16). Assim, um estudo inédito e multidisciplinar foi conduzido com o objetivo de avaliar efeitos ambientais e de corrosividade de quatro fontes cloradas que já foram comumente utilizadas para a prevenção da formação de incrustação do mexilhão dourado (*Limnoperna fortunei*) em tubulações de resfriamento de turbinas em usinas hidrelétricas. As fontes cloradas avaliadas foram dicloroisocianurato de sódio (o único com registro emergencial, de acordo com Decreto 4.074/2002 para uso exclusivamente industrial, e conforme Instrução Normativa nº 18, de 21 de outubro de 2015), dióxido de cloro, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio.

Ademais, em grades de tomada de água, comportas e outras estruturas onde não é possível a dosagem de agentes controladores da incrustação, tintas, são o método de controle mais adequado. No entanto, os esquemas de pintura atuais requerem a utilização de tintas anticorrosivas e tintas anti-incrustantes, tornando sua aplicação complexa, seu custo elevado e com baixa durabilidade. O objetivo é um revestimento que reúna numa única demão as propriedades anticorrosivas e anti-incrustantes com uma expectativa de vida superior a 15 anos conforme norma ISO 12944-2018.

2.0 - METODOLOGIA

Para os ensaios de ecotoxicologia foram utilizados peixe pacu (*Piaractus mesopotamicus*) com peso de 4,0 a 7,0 g, peixe mato grosso (*Hyphessobrycon eques*) e camarão *Macrobrachium carcinus* com 1,0 a 2,0 g e caramujo *Pomacea canaliculata* com 5,0 a 7,0 g, os quais foram aclimatados por sete dias em sala de bioensaio em condições controladas (17). Foram realizados ensaios utilizando-se as seguintes concentrações para o peixe *P. mesopotamicus* do dicloroisocianurato de sódio: 0,25; 0,35; 0,45; 0,60 e 1,50 mg de cloro ativo L⁻¹; hipoclorito de cálcio: 0,10; 0,50; 0,70; 0,90 e 1,50 mg de cloro ativo L⁻¹; dióxido de cloro: 0,01; 0,05; 0,10; 0,50 e 1,00 mg de dióxido de cloro L⁻¹ (ClO₂) e hipoclorito de sódio: 0,10; 0,40; 0,60; 0,75 e 1,00 mg de cloro ativo L⁻¹. Para o peixe *H. eques* do dicloroisocianurato de sódio: 0,25; 0,35; 0,45; 0,60 e 1,50 mg de cloro ativo L⁻¹; hipoclorito de cálcio: 0,10; 0,50; 0,70; 0,90 e 1,50 mg de cloro ativo L⁻¹; dióxido de cloro: 0,01; 0,05; 0,10; 0,50 e 1,00 mg de dióxido de cloro L⁻¹ (ClO₂) e hipoclorito de sódio: 0,01; 0,10; 0,25; 0,35; 0,45 e 0,60 mg de cloro ativo L⁻¹ e um controle, com três réplicas e três peixes por réplica.

Para o caramujo *P. canaliculata* foram utilizadas as concentrações de dicloroisocianurato de sódio: 0,30; 1,53; 3,42; 7,68; 17,31 e 36,00 mg de cloro ativo L⁻¹; do hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio: 0,60; 1,20; 2,40; 4,80; 9,60 e 19,20 mg de cloro ativo L⁻¹; do dióxido de cloro: 0,10; 1,07; 3,50; 11,20; 36,50 e 118,00 mg de dióxido de cloro L⁻¹ (ClO₂) e um controle, com três réplicas e cinco animais por réplica. Para o camarão *M. carcinus* foram utilizadas as concentrações de dicloroisocianurato de sódio, hipoclorito de cálcio e hipoclorito de sódio: 0,01; 0,10; 1,07; 3,50 e 11,20 mg de cloro ativo L⁻¹ e de dióxido de cloro: 0,01; 0,10; 1,07; 3,50 e 11,20 mg de dióxido de cloro L⁻¹ (ClO₂) e um controle com seis réplicas e um camarão por réplica.

Os ensaios foram conduzidos em sistema estático com duração de 48 horas. As avaliações da mortalidade de peixes e camarões, imobilidade de caramujo e as variáveis de qualidade da água (temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica e pH) foram avaliadas 0, 24 e 48 horas após exposição (17).

As macrófitas *L. minor* e *A. caroliniana* foram aclimatadas em sala de bioensaio, a temperatura de 25,0 ± 2,0 °C e iluminação constante de 1000 lux por três dias. Após aclimação foram selecionadas quatro plantas de *L. minor* com três frondes (12 frondes) e cinco plantas de *A. caroliniana*. As plantas foram distribuídas em recipientes de vidro com capacidade para 100 mL contendo 50 mL do meio de cultivo (Hoagland's) e aclimatadas por mais 24 horas. Após este período, adicionado 50 mL de Hoagland's contendo as diluições das fontes cloradas (18).

Para *L. minor* foram utilizadas as concentrações do hipoclorito de cálcio: 0,10; 1,07; 3,50; 11,20; 36,50 e 118,00 mg de cloro ativo L⁻¹; dicloroisocianurato de sódio: 0,10; 0,50; 1,00; 1,50; 2,50 e 3,50 mg de cloro ativo L⁻¹; hipoclorito de sódio: 0,01; 0,10; 1,00; 2,00; 3,00 e 3,50 mg de cloro ativo L⁻¹ e 0,01; 0,05; 0,10; 0,50; 1,00 e 3,50 mg de dióxido de cloro L⁻¹ (ClO₂). Para *A. caroliniana* foram utilizadas as concentrações do hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e dicloroisocianurato de sódio nos três ensaios realizados: 0,10; 1,07; 3,50; 11,20; 36,50 e 118,00 mg de cloro ativo L⁻¹ e 0,01; 0,05; 0,10; 0,50; 1,00 e 3,50 mg de dióxido de cloro L⁻¹ (ClO₂) para o dióxido de cloro, ambas com controle e três réplicas por concentração.

A avaliação da mortalidade das plantas foi realizada no terceiro, quinto e sétimo dia após a exposição. *L. minor* foi avaliada de acordo com as alterações na taxa de crescimento, necrose e clorose das frondes (18). Para *A. caroliniana* foi utilizada escala de notas (E a A) de acordo com (19).

Com os valores das mortalidades dos bioindicadores foi calculada a concentração letal 50% (toxicidade aguda) pelo *software* Trimmed Spearman-Kärber (20) e classificados segundo escala proposta por (21).

Para os ensaios de indicação ambiental (mesocosmos) foram realizados 2 experimentos, sendo o 1 com as fontes de cloro dióxido de cloro e hipoclorito de sódio e o 2 com dicloroisocianurato de sódio e hipoclorito de cálcio. Para tanto, foram utilizados 20 mesocosmos com 0,80 m de altura x 1,90 m de diâmetro e capacidade 1860 litros e entrada e saída da água pela superfície do sistema. Em 30 dias antes da aplicação das fontes de cloro foi realizada a adição dos organismos bioindicadores de exposição.

Em cada unidade experimental foram adicionados três recipientes plásticos com diâmetro de 7,5 cm com *Lemna minor* e *Azolla caroliniana*. Para o aguapé (*Eichhornia crassipes*) e alface d'água (*Pistia stratiotes*) 15 plantas e

para planta submersa (*Hydrilla verticillata*), 15 ponteiros transplantados e distribuídos em 4 vasos por mesocosmos. Para os peixes foram utilizados 5 exemplares de mato grosso (*Hyphessobrycon eques*), 20 de pacu (*Piaractus mesopotamicus*) e 15 de *Xiphophorus maculatus*. Para o camarão (*Macrobrachium carcinus*) e para o caramujo (*Pomacea canaliculata*) 10 exemplares de cada por mesocosmos. Para mexilhão dourado (*Limnoperna fortunei*) foram distribuídas, 2 colônias do mexilhão dourado.

Em 15, 7 e 0 (zero) dias antes do início das aplicações das fontes de cloro e, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40, 44, 48, 52 e 56 dias após o início das aplicações de 0,01 e 0,04 mg de cloro ativo L⁻¹ de cada fonte de cloro foram realizadas as seguintes avaliações: análises das variáveis de qualidade de água (temperatura, oxigênio dissolvido, saturação do oxigênio, pH, condutividade elétrica e potencial redoxi) com sonda multi parâmetro YSI Professional Plus, turbidez (turbidímetro portátil Tecnopon), clorofila *a* e feofitina *a* (22), sólidos totais dissolvidos (23), alcalinidade (24), nitrato (25), amônia (26), nitrogênio total (25), P-ortofosfato (24) e fósforo total (24). Em 15 e 0 (zero) dias antes do início das aplicações das fontes cloradas foi realizada análise de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (27) e demanda química de oxigênio (DQO) (28).

No final do período de avaliação, os mesocosmos foram desmontados e as populações de macrófitas, peixes, crustáceos, moluscos e incrustação do mexilhão dourado foram coletados e avaliados quanto a mortalidade dos bioindicadores e massa fresca (g) e massa seca (g) das plantas.

Já os estudos de corrosividade foram conduzidos utilizando técnicas eletroquímicas, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise por energia dispersiva de raios X – EDS, análises bacteriológicas e químicas em avaliações de laboratório, para determinar a morfologia e composição dos produtos de corrosão, subprodutos de reação, e vetores que atuam no processo, visando desta forma determinar o mecanismo de corrosão e os impactos ao meio ambiente pela adição de ativos clorados. Simultaneamente, foram desenvolvidos ensaios gravimétricos, conforme norma (29), sendo realizados durante trezentos e noventa e um (391) dias na UHE Eng. Sergio Motta (Porto Primavera), onde foi construída uma planta piloto simulando as condições de operação para avaliar a perda de massa dos corpos de prova e, portanto, estimar a degradação das tubulações e equipamentos do sistema de refrigeração em uma UHE, em relação à perda com os ativos clorados utilizados no controle da incrustação do mexilhão dourado. Nos ensaios gravimétricos foram empregados cento e oitenta (180) corpos de prova de aço carbono SAE 1020, de formato retangular com área exposta de, aproximadamente, 50,486 cm² com prévio tratamento superficial com lixas d'água de carbeto de silício e soluções de ativos de forma que os mesmos ficaram submetidos a uma concentração inicial de 1,5 mg L⁻¹ de cloro ativo do dicloroisocianurato de sódio, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio e 0,75 mg L⁻¹ para o dióxido de cloro de forma a manter seus subprodutos de reação dentro da legislação vigente (30) e com intervalo de concentrações recomendadas pela literatura (31,32). Através de bombas dosadoras os agentes clorados foram dosados durante 2 horas/dia e os CP's foram retirados, periodicamente, durante o transcurso do ensaio sendo no mínimo 3 de cada régua por retirada. O cloro total excedente do ensaio gravimétrico foi neutralizado com substância orgânica redutora biodegradável, de forma a atender a Resolução (30).

A corrosividade da água foi avaliada pelo Índice de Langelier. Os subprodutos de reação dos ativos clorados, Trihalometanos (THM) e ácidos haloacéticos (AHA), clorito e clorato, bem como todos os outros parâmetros foram analisados para o atendimento da Resolução (30), em dois períodos (seco e chuvoso).

Para avaliar a corrosividade dos ativos, foi realizado o levantamento de curvas de polarização, a medida da resistência de polarização linear, as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica em água da usina, na presença e ausência do agente de controle.

A caracterização da corrosividade da água em relação ao aço-carbono foi realizada mediante análises por dispersão de energia com auxílio de microscópio eletrônico de varredura (MEV), análises por difratometria de raios X e análises bacteriológicas em corpos de prova com produtos de corrosão.

Os ensaios com revestimentos foram realizados em corpos de prova de concreto e aço carbono, os quais tomando como base testes preliminares realizados no reservatório da UHE Sergio Motta e referências bibliográficas (33,34,35) que mencionam a eficiência do aço galvanizado no controle da incrustação, foram escolhidas duas tintas ricas em zinco utilizando como critério, sua disponibilidade no mercado brasileiro, possuírem um alto teor de zinco na película seca (92 e 96%) e sendo possível ter laudo de potabilidade de forma a não agredirem o meio ambiente. Estas tintas foram comparadas com o desempenho de aço carbono e corpos revestidos com tinta epóxi, que atendem a especificação (36).

3.0- RESULTADOS

Na avaliação ecotoxicológica, nos ensaios de toxicidade aguda o dicloroisocianurato de sódio foi mais tóxico para *L. minor* (CL50;7d = 0,39 e 0,99 mg de cloro ativo L⁻¹); *H. eques* (CL50;48h = 0,36 e 0,58 mg de cloro ativo L⁻¹) e *P. mesopotamicus* (CL50;48h = 0,67 e 0,78 mg de cloro ativo L⁻¹), considerado muito tóxico de acordo com a classificação ecotoxicológica (21) e moderadamente tóxico para *A. caroliniana*, *P. canaliculata* e *M. carcinus*. A ordem de sensibilidade dos bioindicadores ao dicloroisocianurato de sódio foi *L. minor* = *H. eques* = *P. mesopotamicus* > *A. caroliniana* = *P. canaliculata* = *M. carcinus* (Figura 1a e 1b).

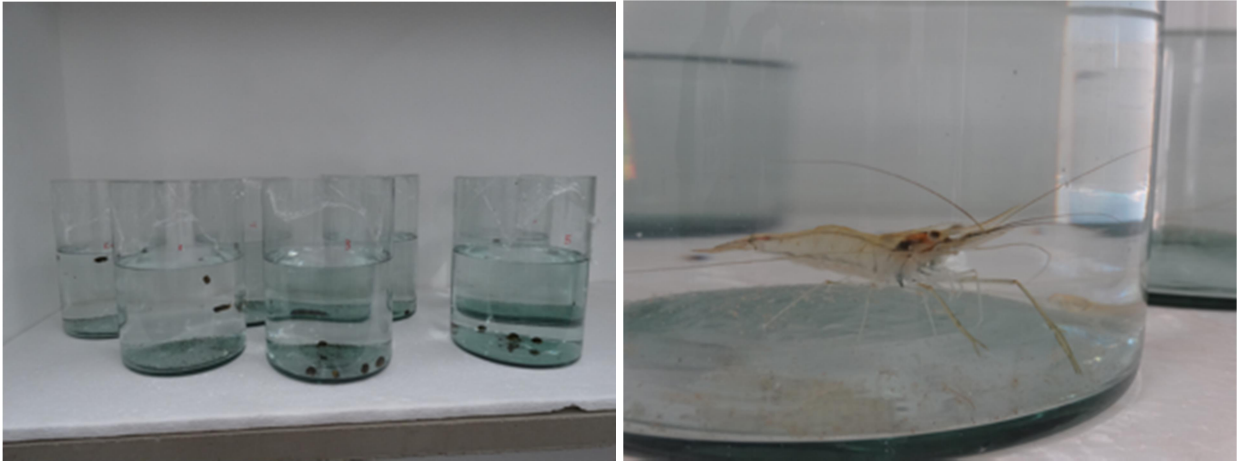


FIGURA 1 – (a) Unidades experimentais com o bioindicador *P. canaliculata* expostos ao dicloroisocianurato de sódio. (b) Detalhe do bioindicador *M. carcinus* exposto ao dicloroisocianurato de sódio.

Nos ensaios definitivos a toxicidade aguda o dióxido de cloro foi mais tóxico para *M. carcinus* (CL50;48h = 0,03 e 0,07 mg de ClO₂ L⁻¹) e *H. eques* (CL50;48h = 0,07 mg de ClO₂ L⁻¹), considerado extremamente tóxico de acordo com classificação ecotoxicológica da USEPA (2017) (21) e moderadamente tóxico para o *P. canaliculata* classificado como moderadamente tóxico (USEPA, 2017) (21). A ordem de sensibilidade dos bioindicadores ao dióxido de cloro foi *M. carcinus* = *H. eques* > *L. minor* = *A. caroliniana* = *P. mesopotamicus* > *P. canaliculata*.

Nos ensaios definitivos de toxicidade aguda o hipoclorito de sódio foi mais tóxico para a *L. minor* (CL50;7d = 0,17 e 0,52 mg de cloro ativo L⁻¹), *M. carcinus* (CL50;48h = 0,15 e 0,59 mg de cloro ativo L⁻¹), *H. eques* (CL50;48h = 0,24 e 0,40 mg de cloro ativo L⁻¹) e *P. mesopotamicus* (CL50;48h = 0,15 e 0,59 mg de cloro ativo L⁻¹), considerado muito tóxico de acordo com a classificação ecotoxicológica (21) e moderadamente tóxico para *Azolla caroliniana* e *P. canaliculata* classificado como moderadamente tóxico (21). A ordem de sensibilidade dos bioindicadores ao hipoclorito de sódio foi *L. minor* = *M. carcinus* = *H. eques* = *P. mesopotamicus* > *A. caroliniana* = *P. canaliculata*.

Nos ensaios definitivos de toxicidade aguda o hipoclorito de cálcio foi mais tóxico para *H. eques* (CL50;48h = 0,59 e 0,70 mg de cloro ativo L⁻¹) e *P. mesopotamicus* (CL50;48h = 0,82 e 0,96 mg de cloro ativo L⁻¹) considerado muito tóxico de acordo com a classificação ecotoxicológica (21) e moderadamente tóxico para *L. minor*, *A. caroliniana*, *P. canaliculata* e *M. carcinus* classificado como moderadamente tóxico (21). A ordem de sensibilidade dos bioindicadores ao hipoclorito de cálcio foi *H. eques* = *P. mesopotamicus* > *L. minor* = *A. caroliniana* = *P. canaliculata* = *M. carcinus*.

Em função da disponibilidade de mesocosmos, foram realizados os estudos em duas épocas, sendo que na primeira foram comparados os efeitos de dióxido de cloro e hipoclorito de sódio e, no segundo, os efeitos de dicloroisocianurato de sódio e hipoclorito de cálcio. Desta forma, os resultados foram estudados estatisticamente comparando apenas as fontes aplicadas no mesmo período.

Nas condições de mesocosmos não foram verificados efeitos das aplicações das doses de cloro e das respectivas fontes sobre os bioindicadores de exposição *Eichhornia crassipes*, *Azolla caroliniana*, *Hydrilla verticillata*, *Pistia stratiotes*, *Hypessobrycon eques*, *Macrobactium carcinus*, *Pomacea canaliculata*, *Piaractus mesopotamicus*, *Xiphophorus maculatus* e *Limnoperna fortunei* (Figura 2a e 2b).



FIGURA 2 – (a) Mesocosmos com os bioindicadores, evidenciando *E. crassipes*. (b) Desova do caramujo *P. canaliculata* no tratamento com dicloroisocianurato de sódio na concentração 0,01 mg de cloro ativo L⁻¹.

Com relação aos parâmetros de qualidade da água, nos dois períodos experimentais não foram verificados efeitos das fontes cloradas sobre as concentrações de clorofila *a*, feofitina *a*, nitrogênio e fósforo totais, DBO, DQO, alcalinidade, temperatura, pH, turbidez e condutividade elétrica. No segundo período experimental foi observado que as concentrações de oxigênio dissolvido nos mesocosmos com dióxido de cloro foram inferiores aos com hipoclorito de cálcio.

Na avaliação das interações entre épocas de avaliação e doses de cloro apenas foram observados efeitos pouco consistentes na condutividade elétrica e na concentração de nitrogênio total, ambos no segundo experimento. Para a condutividade elétrica, nas três últimas avaliações os valores observados no mesocosmos que receberam a concentração de 0,04 mg L⁻¹ foram maiores que os que receberam 0,01 mg L⁻¹. Para o nitrogênio total, apenas na última avaliação (56 dias) foi observado nos mesocosmos que receberam a concentração de 0,04 mg L⁻¹ valor médio superior à testemunha sem aplicação de cloro.

Na avaliação da interação entre fontes cloradas e épocas de avaliação não foram observados efeitos significativos em qualquer situação. Para a interação entre fontes e concentrações de cloro foram observados diferença na condutividade elétrica entre os mesocosmos que receberam o hipoclorito de sódio em relação ao dióxido de cloro e nas concentrações de oxigênio dissolvido com maiores valores para os mesocosmos que receberam hipoclorito de sódio em relação ao dióxido de cloro nas duas épocas de avaliação. No primeiro período experimental a concentração de oxigênio dissolvido foi maior nos mesocosmos que receberam hipoclorito de sódio em relação aos que receberam dióxido de cloro. Considerando que não foram observadas diferença expressivas e persistentes nas variáveis avaliadas pode-se inferir que as quatro fontes cloradas foram de baixo impacto nos indicadores ambientais.

As análises da água bruta, atenderam a todos os parâmetros da Resolução CONAMA (30). Os ensaios gravimétricos evidenciaram que o sistema neutro (onde não ocorre dosagem de ativo), apresentou a maior taxa de corrosão média (188,5 µm/ano), seguido pelo hipoclorito de cálcio (188,1 µm/ano), similar ao hipoclorito de sódio (185,9 µm/ano), com menor taxa o dióxido de cloro (129,9 µm/ano) e, por último, o dicloroisocianurato de sódio (71 µm/ano), que teve uma perda de massa inferior, especialmente, em relação ao neutro e às fontes a base de hipoclorito de sódio ou de cálcio (Tabela 1).

TABELA 1: Resultados de perda de espessura para o aço carbono SAE 1020 em meio aquoso na ausência e presença de ativos clorados

Ativo	Perda de espessura ($\mu\text{m}/\text{ano}$)								
	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª	7ª	8ª	9ª
	Retirada (24/08/17)	Retirada (29/09/17)	Retirada (7/11/17)	Retirada (08/01/18)	Retirada (27/02/18)	Retirada (09/04/18)	Retirada (12/06/18)	Retirada (30/07/18)	Retirada (19/08/18)
Neutro	127 \pm 17	199 \pm 6	231 \pm 7	226 \pm 2	206 \pm 0	192 \pm 9	179 \pm 20	153 \pm 6	160 \pm 14
Dióxido de cloro	110 \pm 26	133 \pm 5	121 \pm 4	150 \pm 13	138 \pm 24	131 \pm 41	127 \pm 14	131 \pm 11	103 \pm 11
Hipoclorito de cálcio	140 \pm 32	217 \pm 18	236 \pm 13	229 \pm 21	201 \pm 24	160 \pm 43	176 \pm 5	153 \pm 5	158 \pm 7
Hipoclorito de sódio	153 \pm 50	285 \pm 9	246 \pm 25	196 \pm 27	185 \pm 14	144 \pm 38	156 \pm 1	144 \pm 10	141 \pm 8
Dicloroisocianurato de sódio	66 \pm 24	91 \pm 8	82 \pm 11	83 \pm 14	68 \pm 16	70 \pm 14	63 \pm 11	60 \pm 13	48 \pm 14

Durante a execução destes ensaios, observou-se que, a taxa de corrosão está diretamente relacionada à formação de biofilme, portanto, a turbulência da água influenciou na velocidade de corrosão. Com aplicação o critério de classificação estabelecido pela norma (37), todos os sistemas apresentaram alta corrosividade com taxa de corrosão uniforme representada pela perda em espessura entre 130 e 250 μm por ano, com exceção ao sistema onde é feita a dosagem de dicloroisocianurato de sódio classificado como corrosividade moderada (FIGURA 3).

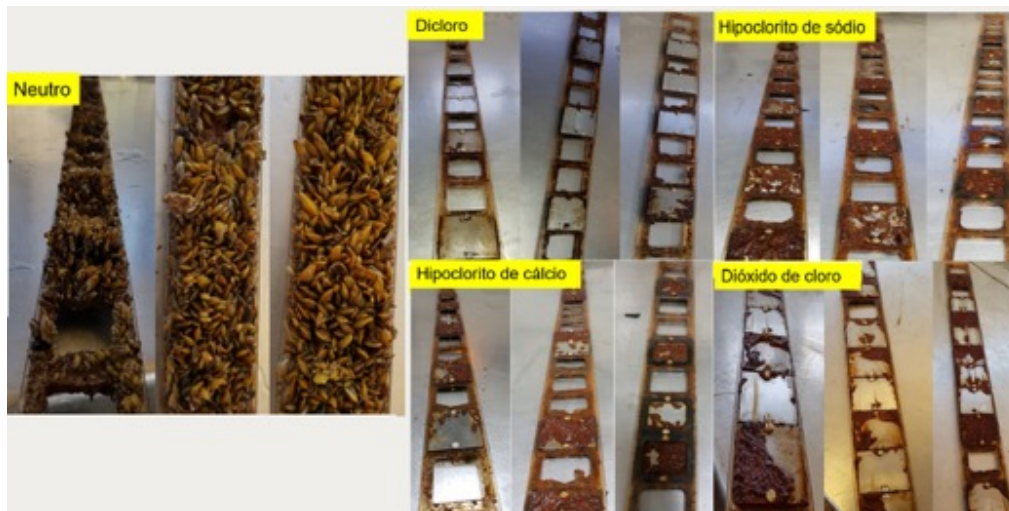


FIGURA 3 - Régua dos corpos de prova utilizados nos ensaios gravimétricos após 391 dias.

As análises dos subprodutos da reação (THM, AHA, clorito e clorato) mostraram que os mesmos estão abaixo dos limites máximos estabelecidos pela Resolução CONAMA (30) e a análise da água após o emprego do neutralizador, mostrou a eliminação do cloro residual total.

Os ensaios eletroquímicos mostraram que todos os ativos apresentam uma corrosividade superior quando são comparados com a água bruta.

As análises por dispersão de energia com auxílio de microscópio eletrônico de varredura, por difratometria de raios X e bacteriológicas nos corpos de prova de aço-carbono com produtos de corrosão identificaram diversos óxidos de ferro e oxi-hidróxidos de ferro e, também, concentrações elevadas de bactérias anaeróbias heterotróficas totais e concentrações medianas de bactérias precipitantes de ferro. A superfície dos corpos de prova apresentava-se irregular com formação de alvéolos típicos de corrosão por aeração diferencial. A morfologia do ataque da superfície dos corpos de prova, associada às concentrações de bactérias, indicou claramente a participação de microrganismos nos processos de corrosão.

Os resultados mostram que mesmo que a água bruta seja classificada como corrosiva e os ativos clorados por si mesmos sejam corrosivos, no meio de estudo, o principal mecanismo de corrosão é o bacteriológico e dentre os ativos, o dicloroisocianurato de sódio é o que apresentou melhores resultados, por ser mais eficiente em relação a evitar a formação de biofilme e controle da proliferação de microrganismos. Todos os ativos, nas concentrações utilizadas, foram eficientes no controle da incrustação do mexilhão dourado em relação a água neutra (Figura 4).

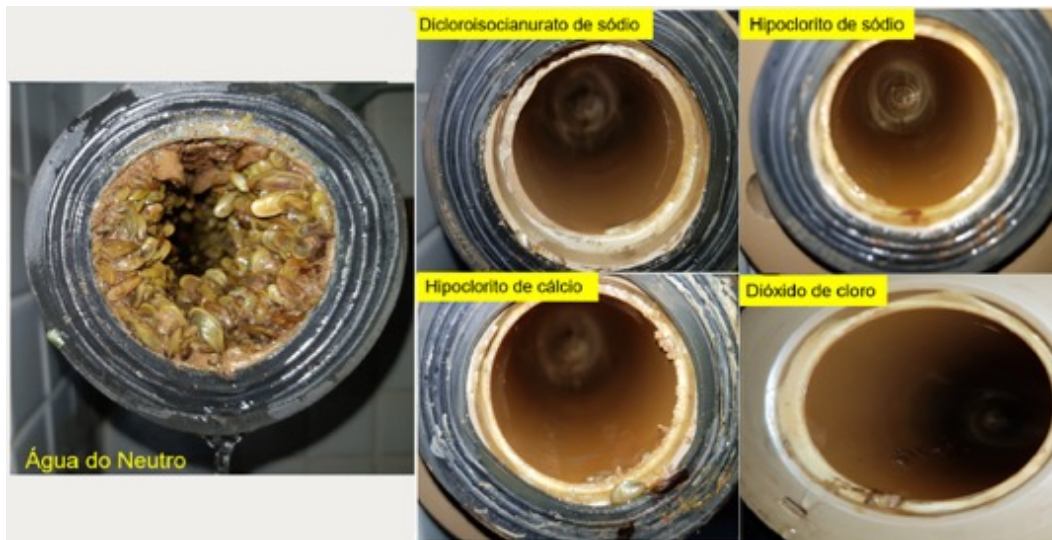


FIGURA 4 - Tubulações de saída dos ensaios gravimétricos após 391 dias.

Após 6 meses de exposição, os corpos de prova revestidos com tintas ricas em zinco apresentaram menor índice de incrustação quando comparadas com a tinta epóxi e o aço 1020. Sendo a tinta mono componente com maior teor de zinco na película seca (96%) a que apresentou melhor desempenho. Nenhum dos revestimentos testados apresentou sinais de corrosão neste período.

4.0 CONCLUSÕES

Com base nos estudos ecotoxicológicos das fontes cloradas o dicloroisocianurato de sódio foi classificado como muito tóxico para macrófita *L. minor*, o dióxido de cloro foi classificado como extremamente tóxico para o camarão *M. carcinus*, o hipoclorito de sódio foi classificado como muito tóxico para macrófita *L. minor* e hipoclorito de cálcio foi classificado como muito tóxico para o peixe *H. eques*. Nos estudos de indicação ambiental em mesocosmos as quatro fontes cloradas causaram baixo impacto ao bioindicadores utilizados.

Com base nos estudos de corrosão, a fonte de cloro que apresentou melhores resultados na prevenção de incrustação e preservação das estruturas foi o dicloroisocianurato de sódio, seguida do dióxido de cloro. Nas concentrações usadas destes agentes a formação de THMs e AHA ficaram dentro do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357 e o sistema de neutralização foi efetivo para as quatro fontes cloradas testadas, pelo que, podem ser utilizadas com segurança. O revestimento monocomponente com 96% de zinco na película seca com uma pureza de 99.995%, se apresentou como uma alternativa importante no controle da incrustação em conjunto com o controle químico e especialmente nos locais onde o mesmo não pode ser utilizado, como grades da tomada de água. Por ter laudo de potabilidade conforme ANSI/AWWA C210/2015 atende os parâmetros da Portaria MS/2914/2011 não sendo agressiva para o meio ambiente.

5.0 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) MORTON, B.S. Control of *Limnoperna fortunei*. Journal of the Institution of Water Engineers and Scientists, v. 30, p. 147-156. 1976.
- (2) DARRIGRAN, G., DAMBORENEA, C. Bio-invasión del mejillón dorado em el continente americano. La Plata: Universidade Nacional de La Plata, 2006. 226 p.
- (3) MACKIE, G.L., CLAUDI, R. Monitoring and control of macrofouling mollusks in fresh water systems. Boca Raton: Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2010, 552 pp.
- (4) PASTORINO, G., DARRIGRAN, G., MARTIN, S., LUNASCHI L. *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) (Mytilidae), nuevo bivalvo invasor en aguas del Río de la Plata. Neotropica, v.39, n.34, 1993.
- (5) DARRIGRAN, G. Potential impact of filter-feeding invaders on temperate inland fresh water environments. Biological Invasions, v.4, p.145–156, 2002.
- (6) MANSUR, M.C.D., SANTOS, C.P., DARRIGRAM, G., HEYDRICH, I., CALLIL, C.T., CARDOSO F.R. Primeiros dados quali-quantitativos do mexilhão dourado, *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857), no Delta do Jacuí, no Lago Guaíba e na Laguna dos Patos, Rio Grande do Sul, Brasil e alguns aspectos de sua invasão no novo ambiente. Revista Brasileira de Zoologia, v. 20, n, 1, p. 75-84, 2003.
- (7) DARRIGRAN, G. Potential impact of filter-feeding invaders on temperate inland fresh water environments. Biological Invasions, v.4, p.145–156, 2002.
- (8) MORTON, B. Some aspects of the Biology and functional morphology of the feeding and digestion of *Limnoperna fortunei* (Dunker) (Bivalvia: Mytilacea). Malacologia, v.12, p.265-281, 1973.
- (9) GREENBERG, M.J., SUBHEDAR, N.K. Osmotic and ionic regulation in *Limnoperna fortunei*, a genuinely fresh-water mytilid bivalve from Southeast-Asia. American Zoologist, v.22, n.4, p.979-979, 1982.
- (10) OLIVEIRA, M.D. Ocorrência e impactos do mexilhão-dourado (*Limnoperna fortunei*) (Dunker 1857) no Pantanal Mato-Grossense, Circular Técnica 38, Embrapa, Brasil, 2003.

- (11) MACKIE G.L., CLAUDI R. Monitoring and control of macrofouling mollusks in fresh water systems. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. 508 p.
- (12) DINIZ, D.M.A., SIMEÃO, C.M.G., MAGALHÃES, V.P.F., GANDOLFI, S.M., RESENDE, M.F., MARTINEZ, C.B. Estimativa da redução do potencial energético decorrente da infestação de mexilhão dourado em plantas hidrelétricas. In: VII Congresso latino-americano em geração e transmissão de energia elétrica, 2009, Ubatuba, Guaratinguetá: FDCT, 2009.
- (13) COLARES, E.R.C., SUMINSKY, M., BENDATI, M.M.A. Diagnóstico e controle do mexilhão-dourado, *Limnoperna fortunei*, em sistemas de tratamento de água em Porto Alegre (RS/Brasil). In: VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2002, Vitória. Artigos. Vitória: 2002.
- (14) BONAFÉ, R.A., UEDA, R.R., LÓPEZ, L.E.U., MUSTAFÁ, A.L., MACHADO, C. Efeitos da utilização de revestimento anti-incrustante no controle do mexilhão dourado na confiabilidade de equipamentos e redução de custos de manutenção. In: XIX SNTPEE - Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica, Rio de Janeiro, 14 a 17 de outubro, 2007.
- (15) ROLLA, M. E., MOTA, H. R. Response of a major Brazilian utility to the golden mussel invasion. In: MACKIE, G. L., CLAUDI, R. Monitoring and control of macrofouling mollusks in fresh water systems. Boca Raton: CRC Press, cap.10, p.396-403, 2010.
- (16) BELZ, C.E., DARRIGRAN, G., NETTO, O.S.M., BOEGER, W.A., JUNIOR, P.J.R. Analysis of four dispersion vectors in Inland Waters: the case of the invading bivalves in South America. Journal of Shellfish Research. v.31, p.777-784, 2012.
- (17) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15088: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda - Método de ensaio com peixes. ABNT, Brazil, 2016; 25p.
- (18) ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. 2002 Guidelines for the Testing of Chemicals, Lemna sp. Growth inhibition test Paris. OECD. 22p., 2002.
- (19) SILVA, A.F., CRUZ, C., NETO, A.N., PITELLI, R.A. Ecotoxicidade de herbicidas para a macrófita aquática (*Azolla caroliniana*). Planta Daninha, v. 30, n. 3, p. 541-546, 2012.
- (20) HAMILTON, M.A., RUSSO, R.C., THURSTON, R.V. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. Environmental Science & Technology, 1977.
- (21) UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. USEPA. Technical Overview of Ecological Risk Assessment - Analysis Phase: Ecological Effects Characterization. Disponível em: <https://www.epa.gov> Acesso em: 12 fevereiro de 2017.
- (22) COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Norma técnica CETESB L5.306. Determinação de Clorofila a e feofitina a: método espectrofotométrico. 14p., 2014.
- (23) AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. APHA, Washington. 1220 p.
- (24) GOLTERMAN, H.L., CLYNO, R.S., OHSNTAD, M.A M. Methods for physical and chemical analysis of fresh water., 2nd ed. Blackwell Oxford. 315 p, 1978.
- (25) MACKERETH, F.I.F., HERON, J., TALLING, J.F. Water analysis: some revised methods for limnologist. Freshwater Biological Association, London: 1978. 121p.
- (26) KOROLEFF, F. Determination of nutrients. In: GRASSHOFF, K. (ed.) Methods of seawater analysis. Verlag. Chemie Weinheim, New York, p. 117-181, 1976.
- (27) CALDWELL, D.H., LANGELIER, W.F. Manometric measurement of the biochemical oxygen demand of sewage. Sewage works J. v. 20, n. 2, p. 202-218, 1948.
- (28) ADAMS, V.D. Water and Wastewater Examination Manual. Methods for the determination of organics, Chemical oxygen demand (COD). Manual method dichromate reflux. p. 168, 1989.
- (29) ASTM INTERNATIONAL. ASTM G31-72. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, West Conshohocken, PA, 2004.
- (30) CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. CONAMA. Resolução nº 357 de 2005. Brasília, 2005.
- (31) HOLT, D.A., RYAN, E. Proceeding of the Seventh International Zebra Mussel and Aquatic Nuisance Species Conference, New Orleans, USA, January 28, 1997.
- (32) NETTO, O.S.M. Controle da Incrustação de organismos invasores em materiais de sistemas de resfriamento de Usinas Hidrelétricas, Curitiba, 2011.
- (33) BERGMANN, C.P., MANSUR, M.C., PEREIRA, D., BERGONCI, P.E., SANTOS, C.P., BASEGIO, T., VICENZI, J., SANTOS, S.C.A. Avaliação de materiais e revestimentos para o controle de incrustações do mexilhão dourado *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857). Biotemas, v. 23, n. 2, p. 87-100, 2010.
- (34) SAAD, M.J., FERNANDEZ, D., SILVA M.C., Estudos para prevenção do Mexilhão Dourado – Uma parceria entre FURNAS, Itaipú e Eletronuclear, XX SNTPEE, 22 a 25 de novembro de 2009.
- (35) U.S. ARMY CORPS OF ENGINEERS. Thermal Spraying: New Construction and Maintenance, January 1999.
- (36) COMPANHIA ENERGÉTICA DO ESTADO DE SÃO PAULO, Especificação CESP GME 06 tinta epóxi modificada, curada com poliamina de alta espessura, dezembro de 2009.
- (37) NACE INTERNATIONAL. Standard RP0775-2005. Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations. NACE International, 2005.

6.0 - DADOS BIOGRÁFICOS



Robinson Antonio Pitelli;

Graduação em Agronomia pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP (1971) / Mestrado em Agronomia (Solos e Nutrição de Plantas) pela Universidade de São Paulo - USP (1980) / Doutorado em Agronomia (Solos e Nutrição de Plantas) pela Universidade de São Paulo - USP (1982) / Pós-doutorado pela Universidade da Flórida (1992/93);

Livre docência e Professor Titular em Ecologia pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP, Campus de Jaboticabal. Atualmente é professor titular aposentado da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP. Tem experiência na área de Ecologia, com ênfase em Ecologia Aplicada, atuando principalmente nos seguintes temas: plantas daninhas, plantas exóticas invasoras, controle biológico, impacto ambiental de práticas de controle de plantas daninhas, plantas aquáticas e competição.