

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC

ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

MENDEL JÚLIO RICARDO

**TRATAMENTO DE ÁGUA DE LASTRO SIMULADA EM SISTEMA DE OXIDAÇÃO
COM OZÔNIO**

CRICIÚMA

2018

MENDEL JÚLIO RICARDO

**TRATAMENTO DE ÁGUA DE LASTRO SIMULADA EM SISTEMA DE OXIDAÇÃO
COM OZÔNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado para obtenção do grau de Engenheiro Ambiental e Sanitarista no curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

Orientador: Prof. Dr. Elidio Angioletto

CRICIÚMA

2018

MENDEL JÚLIO RICARDO

**TRATAMENTO DE ÁGUA DE LASTRO SIMULADA EM SISTEMA DE OXIDAÇÃO
COM OZÔNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora para obtenção do Grau de Engenheiro Ambiental e Sanitarista no Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, com Linha de Pesquisa em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Criciúma, 8 de junho de 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Elidio Angioletto - UNESC - Orientador

Prof. Michael Petterson - UNESC Eng.

Prof. MSc. Jose Alfredo Dallarmi da Costa- UNESC

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, a minha Mãe Judite Júlio e Meu Pai Nascimento Ricardo que tudo fizeram para que eu chegasse até aqui. Aos meus amigos Afonso Machado, Rita Cristiano Ana de Carvalho Hady Costa Suraia Cruz e Elaine Ramos que me apoiaram em todos esses anos de faculdade.

Agradeço ao meu orientador por aceitar o meu convite e por me ajudar a desenvolver este trabalhos, aos professores Carlyle, José, Michael, Thauan e ao pessoal do ladebima que muito me ajudaram a realizar o meu trabalho principalmente na pessoa da Hílária, Geovana, Ana e Hyam.

“A educação faz com que as pessoas sejam fáceis de guiar, mas difíceis de arrastar; fáceis de governar, mas impossíveis de escravizar. (Henry Peter)

RESUMO

Os transportes marítimos atualmente representam um grande impacto para economia global, pelo fato de serem os maiores transportadores de bens e serviços a nível mundial. A estabilidade e segurança do navio fazem parte do sucesso das embarcações. Esta estabilidade é fornecida pela água de lastro que é um fator crucial nos processos de carga, descarga do navio. A água de lastro utilizada nos navios é tida como um dos principais vetores de transferência mundial de espécies exóticas e patogênicas que vêm causando muitos impactos ambientais, sociais e econômicos. O objetivo deste trabalho consistiu na análise de eficiência do sistema de oxidação com ozônio no tratamento da água de lastro simulada em laboratório com as bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella thiphymirium*, bactérias que são muito encontradas em águas de lastros de navios. Os resultados obtidos através da metodologia utilizada foram satisfatórios. Os testes indicaram que o pH influencia no tempo de morte das bactérias, sendo assim foi possível afirmar que as características da água afetaram o tempo de desinfecção da água com ozônio. O ozônio teve maior velocidade de tratamento em pH ácido. Foi possível a adequação da água nos padrões legais de lançamento estabelecidos pela IMO (Organização Marítima Internacional).

Palavras-chave: Água de lastro. Sistema de oxidação com ozônio. Transferência de espécies invasoras.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa de distribuição dos portos no Brasil.....	7
Figura 2 – Operação de água de lastro no navio.	9
Figura 3 – Mexilhão dourado colonizando comporta de usina hidroelétrica.....	14
Figura 4 – Mexilhão dourado no trato digestivo de um peixe.	14
Figura 5 – Distribuição do Mexilhão Dourado e Hidroelétricas.....	15
Figura 6 – Representação diagramática da atuação de um agente antimicrobiano versus o tempo.....	25
Figura 7 – Fluxograma de Desenvolvimento do Projeto de Pesquisa.....	32
Figura 8 – Solução de PCA e Caldo LB	34
Figura 9 – Cultivo de Meio de Cultura em Placas de Petri.	34
Figura 10 – Caldo LB Antes e Após Inoculação.....	35
Figura 11 – Contaminação da Água de Lastro Artificial	37
Figura 12 – Concentrador de oxigênio utilizado	38
Figura 13 – Gerador de Ozônio.....	39
Figura 14 – Sistema de Oxidação Com Ozônio.	40
Figura 15 – Procedimento de diluição serial de uma amostra de água.....	41
Figura 16 – Contador de Colônias.....	42
Figura 17 – Medidor de Salinidade e Condutividade	44
Figura 18 – Medidor de pH.....	44
Figura 19 – Ação bactericida do Ozônio em pH Ácido e Básico	50
Figura 20 – Gráfico de Decaimento da <i>Samonella typhimurium</i> em relação ao tempo	52
Figura 21 – Gráfico da Quantidade de Ozônio Consumida em Relação ao Tempo..	53
Figura 22 – Eficiência do Tratamento em Função do tempo.....	53
Figura 23 – Gráfico Método do Polinômio	54
Figura 24 – Gráfico do Comportamento Cinético da Reação	55
Figura 25 – Gráfico do Comportamento Cinético de CHIKWATSON	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Preparação do meio de cultura PCA	33
Tabela 2 – Preparação do caldo LB.	33
Tabela 3 – Preparação da Solução Salina	36
Tabela 4 – Parâmetros e Equipamentos Usados Para as Análises Físico-químicas	43
Tabela 5 – Decaimento da <i>Escherichia coli</i> em Relação ao Tempo e a Quantidade de Ozônio	47
Tabela 6 – Decaimento da <i>Samonella typhimurium</i> em Relação ao Tempo e Quantidade de Ozônio	48
Tabela 7 – Decaimento da <i>Escherichia coli</i> em Relação ao Tempo e Quantidade de Ozônio	49
Tabela 8 – Decaimento da <i>Samonella typhimurium</i> em Relação ao Tempo e Quantidade de Ozônio	50
Tabela 9 – Análises Físico-químicas Experimento 1 <i>Escherichia coli</i>	51
Tabela 10 – Análises Físico-químicas Experimento 1 <i>Samonella typhimurium</i>	51
Tabela 11 – Análises Físico-químicas Experimento 2 <i>Samonella typhimurium</i>	51
Tabela 12 – Análises Físico-químicas Experimento 2 <i>Escherichia coli</i>	52

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	4
2 REFERENCIAL TEÓRICO	6
2.1 Sistema Portuário.....	6
2.1.1 Operação da Água de Lastro em Navios ou Uso da Água de Lastro em Navios	8
2.2 Utilidade Operacional Da Água de Lastro em Navios	10
2.3 IMPACTOS AMBIENTAIS DA AGUA DE LASTRO.....	11
2.3.1 MICRORGANISMOS E ESPECIES PRESENTES NA ÁGUA DE LASTRO	12
2.3.1.1 Mexilhão Dourado	13
2.3.1.2 Mexilhão Zebra	16
2.3.1.3 Água Viva	16
2.3.1.4 Algas Gigantes Kelp (pinnatifida), Undaria.....	16
2.3.1.5 Microalgas.....	16
2.3.1.6 Cistos de Dinoflagelados.....	17
2.3.1.7 Cólera	17
2.3.1.8 <i>Salmonella</i>	18
2.3.1.9 <i>Escherichia coli</i>.....	18
2.4 IMPACTOS ECONÔMICOS.....	19
2.5 MÉTODOS DE PREVENÇÃO E LEGISLAÇÃO.....	20
2.5.1 LEGISLAÇÃO INTERNACIONAL.....	20
2.5.1.1 Aprovação de Sistemas de Tratamento	22
2.5.2 Legislação Brasileira.....	22
2.6 PROCESSO DE DECAIMENTO DE BACTÉRIAS	25
2.7 OZÔNIO	27
2.7.1 GERAÇÃO DO OZÔNIO	27
2.7.1.1 Caraterísticas Físico-químicas Do Ozônio Em Solução	28
2.7.1.2 Efeitos Antimicrobianos do Ozônio.....	28
2.7.1.3 Princípios Básicos da Aplicação de Ozônio	29
2.7.1.4 Aplicação do Ozônio para Tratamento de Água de Lastro.....	29
3. MATERIAS E MÉTODOS.....	31
3.1 PREPARAÇÃO DOS MICRORGANISMOS E MEIOS DE CULTURA	33
3.1.1 Inoculação e Crescimento das Bactérias.....	35

3.1.2	Preparação da Solução Salina	36
3.1.3	Preparação da Água de lastro Simulada com <i>Escherichia coli</i>	36
3.1.4	Preparação da Água de lastro Simulada com <i>Samonella Typhimurium</i> ...	37
3.1.5	Gerador de Ozônio	37
3.1.6	Processo de Tratamento da Água com ozônio.....	39
3.1.7	Análises Microbiológicas da Água Com e Sem da Exposição do Ozônio	40
3.1.8	Contagem da Bactérias.....	42
3.1.9	Experimento 2.....	42
3.1.10	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	43
3.1.11	Parâmetros Cinéticos.....	45
4.1	INATIVAÇÃO DAS BACTÉRIAS <i>Escherichia coli</i>	46
4.1.1	Inativação das Bactérias <i>Samonella typhimurium</i>.....	47
4.1.2	Inativação da Bacteria <i>Escherichia coli</i>	49
4.1.3	Inativação da Bacteria <i>Samonella typhimurium</i>	50
4.1.4	Resultados Físico- Químicos	51
4.1.5	Eficiência de Tratamento	53
4.1.6	Resultados Cinéticos.....	54
4.1.7	Análise Geral dos Resultados.....	57
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	58

1 INTRODUÇÃO

Os navios precisam utilizar água do oceano para compensar a perda de peso decorrente do desembarque de cargas e do gasto de combustível, a fim de manterem a estabilidade e a segurança da embarcação.

Segundo Corradi; Vianna (2007) o transporte marítimo hoje representa a movimentação de mais de 75% de bens e serviços de todo planeta.

Segundo Pereira, (2012) as fontes de emissões de um navio podem ser controladas em consequências de diretrizes e procedimentos impostos por entidades internacionais responsáveis pelo controle dessas emissões. Entretanto duas dessas emissões apresentam uma certa dificuldade de controle que é a incrustação de espécies no casco do navio e a água de lastro.

A água de lastro causa muitos danos ambientais, sociais e econômicos. Esses danos decorrem da propagação de espécies exóticas e doenças de um lugar para outro transportadas pelos navios.

Á água de lastro é hoje um dos principais vetores responsáveis pela introdução de espécies exóticas em vários lugares do planeta por vias aquáticas devido ao crescente número de embarcações. Quando descarregadas nos mares prejudicam os ecossistemas, atividades econômicas e a saúde humana de quem usufrui e que de alguma maneira tem contato com a água do mar onde é depositada a água de lastro vinda de outros lugares do planeta (Herwig et al., 2006)

Existem maneiras de controlar esses transportes de espécies de um lugar para outro. A legislação da IMO aprovada na convenção internacional de controle de águas de lastro obriga ao tratamento da água de lastro a fim de eliminar os microrganismos e o descarte da água a 200 milhas de distância o que gasta bastante tempo e combustível dos armadores (IMO, 2010).

Diante desta problemática, usar-se-á como opção de simulação de tratamento da água de lastro o ozônio com o objetivo geral de eliminar estes organismos e objetivos específicos de quantificar os microrganismos presentes na água, tratar a água de lastro do navio utilizando o ozônio variando o tempo, analisar eficiência do tratamento e decaimento dos microrganismos ao longo do tempo, determinar a capacidade do ozônio de reduzir a concentração de um espectro de organismos marinhos de ocorrência natural e estimar as quantidades de ozônio

mínimas necessárias para reduzir o número de células viáveis e determinar a quantidade necessária de ozônio em um tanque de lastro de um navio.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste referencial teórico serão abordadas temáticas sobre o sistema portuário brasileiro, operação da água de lastro em navios, seus impactos sociais, ambientais e econômicos, microrganismos presentes na água, legislação aplicada, algumas alternativas de tratamento existentes com enfoque maior no sistema de tratamento de água de lastro com ozônio.

2.1 Sistema Portuário

As águas oceânicas e fluviais há muito tempo servem de ambientes para transportes de cargas e pessoas por meio de navios. Na época da colonização europeia pelo mundo o ambiente aquático era uma das formas de descobrir e colonizar vários países por meio de navegações feitas através de navios e barcos.

Ao longo de muitos anos o transporte marítimo tem sido de grande importância, pois as embarcações têm tido uma grande contribuição para o intercâmbio de pessoas e mercadorias ao redor do mundo. Com ampliação dessas trocas internacionais essa contribuição alcançou a importância jamais vista. Nos dias de hoje o transporte marítimo é considerado a mais internacional das indústrias e movimenta mais de 80% das mercadorias do planeta (Collyer, 2007).

No Brasil a maioria das cidades tiveram seu desenvolvimento no entorno de áreas portuárias construídas para o escoamento de mercadorias.

O sistema portuário tem sido um dos principais elementos da cadeia logística no Brasil, que contribui grandemente para expansão econômica do país.

Com uma costa de 8,5 mil quilômetros navegáveis, o Brasil possui hoje um sistema portuário com trinta e sete portos públicos entre marítimos e fluviais delimitadas pelo ato do poder executivo de acordo com a art. 2º da Lei nº 12.815 de 5 de junho de 2013, que movimentam anualmente cerca de 700 milhões de toneladas das mais diversas mercadorias, o que representa mais de 90% das exportações do país (CODEBA, 2018; ARAÚJO, 2013) .

Desse total de portos 18 tem sua operação autorizada a administração por parte dos governos estaduais e municipais, e ainda também existem 42 terminais privados. (CODEBA, 2018).

A Figura 1 mostra a relação dos portos brasileiros situados geograficamente.

Figura 1 – Mapa de distribuição dos portos no Brasil.



Fonte: Codeba, 2018

2.1.1 Operação da Água de Lastro em Navios ou Uso da Água de Lastro em Navios

Água de lastro é a água retirada do oceano e utilizada pelos navios para compensar a perda de peso decorrente do desembarque de cargas e da perda de combustível ao longo do percurso. De acordo com (ANTAQ, 2017), a água de lastro faz parte dos procedimentos de segurança usados por transportes aquaviários modernos possibilitando controlar o calado e a estabilidade do navio para manter os níveis de tensões estruturais do casco dentro dos limites seguros, ou seja, esta água é levada a bordo de embarcações para tanques de água de lastro para manter o esboço, estabilidade e fluabilidade do navio.

Carlton (1993) relata que navios usam águas de lastros em suas operações regularmente desde a década de 1880, dentro de porções para o equilíbrio do mesmo durante o percurso e na operação de embarque e desembarque. Já National Research Council (1996) complementa dizendo que a operação eficiente dos navios sempre exigiu algum tipo de lastro para manter a estabilidade do navio e conseqüentemente a segurança no embarque e desembarque. Outrora usava-se como lastro sedimentos, rochas e materiais pesados, com o desenvolvimento da indústria naval ao invés desses materiais pesados, se tornou expansiva no mundo todo o uso de água retirada do oceano, isto por causa da disponibilidade da água durante o curso da viagem, visto que o navio necessita de trocar a água a bordo.

Hoje praticamente a maioria das embarcações usam somente água de lastro que é armazenada em diversos tanques em função da complexidade do navio, e do seu sistema de bombeamento e tubulações (PEREIRA, 2012).

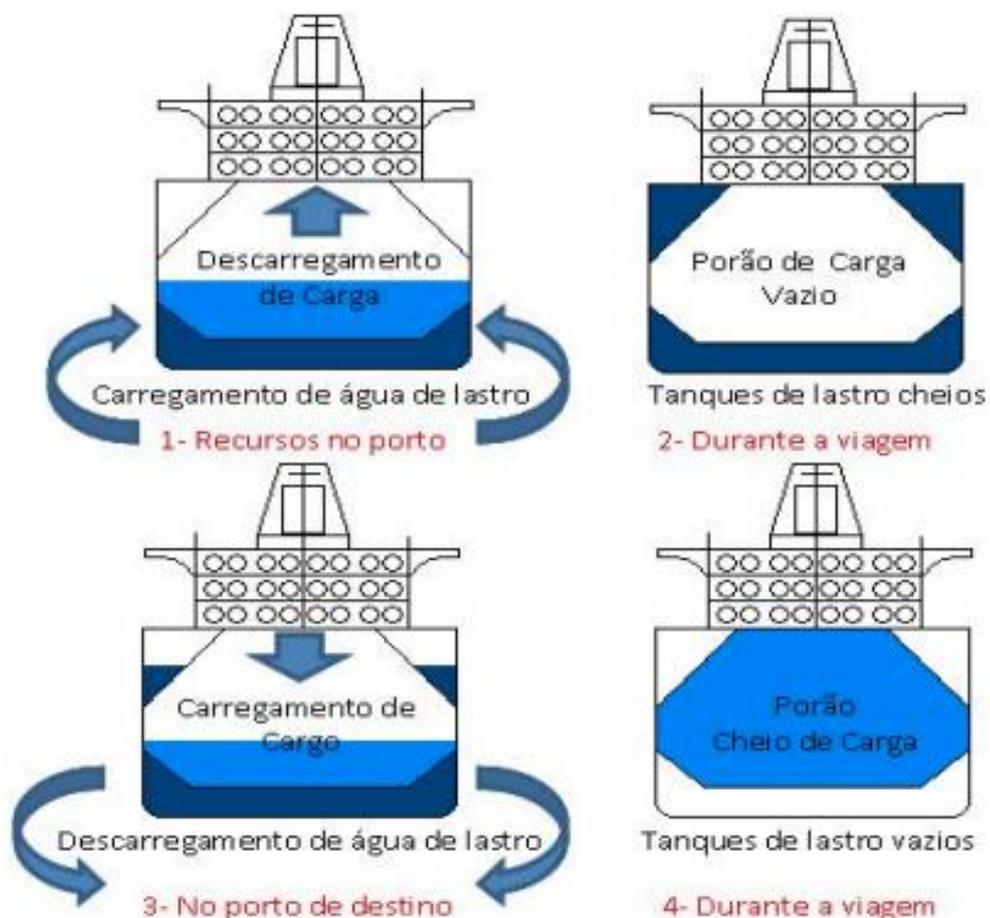
Os navios aceitam a água de lastro por gravidade ou bombeamento e armazenam essa água em tanques para controlar o caimento e o calado, fornecer estabilidade e aumentar a segurança durante a viagem (FIRESTONE; CORBETT, 2006).

Ao longo da viagem o navio vai vagarosamente descarregando essa água no mar, e quando há uma escala de descarregamento e carregamento essas águas são devolvidas principalmente em áreas portuárias localizadas a milhares de quilômetros de onde foi captada em meio a um ecossistema totalmente divergente do ecossistema de origem (ECYCLE, 2018).

O sucesso dessas movimentações também está interligado ao fator segurança dos navios no processo de embarque e desembarque. A estabilidade dos navios é um fator de segurança importante, e esta estabilidade é mantida por meio do preenchimento dos tanques ou reservatórios com água de lastro (ANTAQ, 2018).

A Figura 02 ilustra a operação da água de lastro no navio.

Figura 2 – Operação de água de lastro no navio.



Fonte: Água de Lastro Brasil (2009).

A primeira imagem representa o navio atracado em operação de descarregamento conciliado a captação de água de lastro para maior segurança da operação, em seguida com o descarregamento completo os tanques de lastro atingem o seu pico de volume para que o navio não sofra com as ondas dos mares agitados possibilitando as manobras durante a viagem de tal modo que não possa causar risco de tombamento, a dada altura em que o navio chega em outro porto

para proceder outro carregamento, a água de lastro oriunda de um local diferente é descarregada ao mar de destino onde o navio irá fazer o carregamento até que os tanques fiquem totalmente vazios. Vale ressaltar que essa operação também é feita em alto mar sendo uns dos fatores do consumo de combustível durante a viagem (ANTAQ, 2018; ASSOCIAÇÃO DE ÁGUA DE LASTRO BRASIL, 2009).

2.2 Utilidade Operacional Da Água de Lastro em Navios

Pereira, (2012) contribui dizendo, que a água de lastro quer seja de mares ou rios quando captada para o navio tem como objetivo principal garantir as condições de segurança exigidas, condições técnicas de operação no que tange a estabilidade, manobra, governo e distribuição das tensões (ASSOCIAÇÃO DE ÁGUA DE LASTRO BRASIL, 2009).

- **Estabilidade:** A água de lastro busca garantir o equilíbrio do navio, mantendo assim a condição de equilíbrio estabelecida no projeto e minimizando os riscos de virar de um lado para o outro. O navio sem carga eleva muito o seu centro de gravidade o que compromete sua estabilidade, ficando com parte do casco fora da água em consequência dos movimentos do navio no mar e ação do vento o mesmo perde o seu equilíbrio longitudinal, eis o motivo pela qual a injeção de água de lastro é usada para manter o equilíbrio longitudinal do navio.
- **Manobra:** Para que um navio possa realizar uma manobra eficiente no porto ou no mar, há necessidade que sua hélice esteja totalmente imersa na água para que aumente o rendimento do navio. Quando a hélice fica fora d'água o navio perde eficiência para realizar as manobras. A água tem o papel de aumentar o peso do navio e por sua vez o casco emerge na água para que haja também a imersão da hélice.
- **Governo:** Além da manobra e da estabilidade o navio deve se manter na rota destinada, a água de lastro favorece esse processo de governação do navio, com a imersão da hélice o navio fica estável e tenderá a seguir a rota predeterminada para chegar ao destino

- **Tensões No Casco:** No processo de carregamento e descarregamento é necessário controlar os esforços que são submetidos a estrutura do navio. Quando o navio está no mar ele sofre ação de forças da natureza, como as ondas, o vento, além das forças internas como a carga em seu interior agindo sobre a estrutura do navio. A água de lastro tem um papel muito importante, pois ela garante que quando o navio está sem carga não sofra esforços excessivos dos agentes externos que podem comprometer a estrutura do navio, ocasionar ruptura e levar a perda do navio. Principalmente durante as operações a água de lastro desempenha o papel de proteger a estrutura do navio.

Porém a água de lastro que é um elemento fundamental para o sucesso das embarcações, de acordo com Herwig et al., (2006), é um dos principais vetores responsáveis pela introdução de espécies exóticas em vários lugares do planeta por vias aquáticas devido ao crescente número de embarcações.

Durante o ano navios fazem a transferência de mais de 10 a 12 bilhões de toneladas métricas de água de lastro de um lugar para outro, transportando dentro destas águas milhares de espécies aquáticas que prejudicam os ecossistemas, atividades econômicas e a saúde humana da localidade onde o mesmo irá descarregar (TOOTSIE, 2002 apud GHADIRI et al., 2016).

2.3 IMPACTOS AMBIENTAIS DA AGUA DE LASTRO

O tráfego marinho e uso de grandes navios têm feito da água de lastro um vetor muito eficiente na proliferação e dispersão de organismos marinhos de vários táxons, contribuindo para a bioinvasão e conseqüentemente a homegenização da flora e fauna em todo mundo, causando sérios problemas ao meio ambiente, biodiversidade, economia e saúde humana. O grande problema é que a água de lastro tem sido uma grande ameaça ao equilíbrio marinho, pois ela contém milhares de seres microscópicos que são imperceptíveis a olho nu. Em sua grande maioria essas espécies resistem ao longo percurso e as mudanças climáticas (Venâncio, 2009).

O avanço tecnológico e científico tem dado ao ser humano o poder de modificar o meio ambiente, causando desequilíbrio do mesmo, em maior parte por motivos econômicos e políticos envolvidos.

Segundo Corradi & Vianna (2007) os últimos séculos foram de grande avanço para indústria marítima, o transporte de quantidades maiores de cargas. Sendo assim quanto mais a tonelagem ou quantidade de carga, maior será a quantidade de água de lastro a ser usada. O maior problema é que esta água é transportada e descarregada no oceano de um ambiente costeiro totalmente diferente da origem de onde inicialmente a água foi retirada. Anualmente passam 40 mil navios pelos portos do Brasil, descarregando no mar cerca de 40 milhões de metros cúbicos de águas de lastro (Juras, 2003).

Durante esse transporte um infinidade de microrganismos é transportada dentro dos reservatórios de lastro, sendo que algumas espécies sobrevivem e acabam por se estabelecer como invasoras em outros ambientes marinhos. Segundo Corbett & Firestone (2006) devido a essa infinidade de microrganismos transportados, os navios são considerados os principais vetores de introdução de espécies não nativas. Diariamente são transportadas em lastros de navios ou em cascos cerca de 3000 espécies, embora o impacto seja no sentido ecológico, essas espécies também causam impactos socioeconômicos graves.

Estudos realizados em vários países, concluíram que muitos organismos podem sobreviver na água de lastro e nos sedimentos transportados mesmo em viagens com duração de vários meses e que dependendo das condições ambientais do local receptor da água de lastro e desses sedimentos estes organismos podem se estabelecer reproduzindo-se em altas quantidades e colonizar o novo ambiente causando vários impactos a flora, fauna, economia e saúde humana (Juras, 2003). Sendo algumas das espécies mais conhecidas, preocupantes e documentadas em todo mundo que é o caso do mexilhão dourado e zebra, cólera, alga marinha, água viva, camarões, e estrela do mar pacífica que serão descritas no parágrafo seguinte.

2.3.1 MICRORGANISMOS E ESPECIES PRESENTES NA ÁGUA DE LASTRO

Nesta seção serão abordados alguns dos microrganismos presentes na água de lastro, e alguns que causaram vários impactos ambientais de ordem

mundial e outros que servem com indicadores para despejo de água de lastro no oceano.

As espécies contidas em água de lastro de navios estão presentes em uma grande quantidade de organismos e grupos taxonômicos tais como (bactérias, vírus, protistas, larvas e ovos de invertebrados e de peixes) que podem ser captadas de um porto e levadas até ao porto de destino (Nationall, Reseach Council, 1996 apud PEREIRA, 2012).

2.3.1.1 Mexilhão Dourado

Segundo Collyer (2009) o mexilhão dourado interfere na reprodução de espécies nativas e causa prejuízos ecológicos onde se instala pela sua grande capacidade de adaptação. O mexilhão dourado não encontra inimigos naturais nas águas brasileiras, detém um alto poder de reprodução, onde uma única fêmea coloca milhares de larvas.

O mexilhão dourado é uma espécie de molusco introduzida no Brasil via água de lastro na década de 1990. Em função das características biológicas e ecologias da espécie, o mexilhão dourado se adaptou às características ecológicas do Brasil, se tornando uma espécie invasora e exótica. Essa invasão vem apresentando impactos ambientais e econômicos, provocando alterações estruturais e funcionais nos ecossistemas e prejuízos às atividades humanas da região sul, sudoeste, centro-oeste e a região nordeste na bacia de detenção do rio São Francisco no Brasil. Este molusco foi introduzido de forma não intencional via água de lastro e há ocorrências de possíveis contaminações desse molusco na América do Sul e outros continentes (IBAMA, 2017).

No meio ambiente essa espécie causa alterações no ecossistema e na cadeia trófica, causa a ciclagem de nutrientes e transparência da água, aumentando assim os níveis de amônia, nitrato e fosfato devido a digestão e oxidação biológica de material orgânico particulado nos corpos de água. Logo quanto mais nutrientes na água maior será o aumento de plantas submersas e algas que será um problema para realizar pesca e navegação e geração de energia elétrica. Além disso, causa demanda de oxigênio fazendo com que os peixes de maior porte morram por falta de oxigênio (Pereira, 2012).

Segundo Aguas de lastro Brasil, 2009 o impacto do mexilhão dourado no Brasil tem sido grande pois tem causado problemas de saúde pública, e não só, essa espécie causa o entupimento de tubulações, filtros de usinas hidroelétricas (ver figura 3) e bombas de aspiração de água, também é um fator de risco para as espécies nativas causando problemas à pesca (ver figura 4). A usina de Itaipu é um dos casos onde o mexilhão dourado causou impactos às tubulações.

Figura 3 – Mexilhão dourado colonizando comporta de usina hidroelétrica



Fonte: Hungria e Estevano (2016).

Figura 4 – Mexilhão dourado no trato digestivo de um peixe.



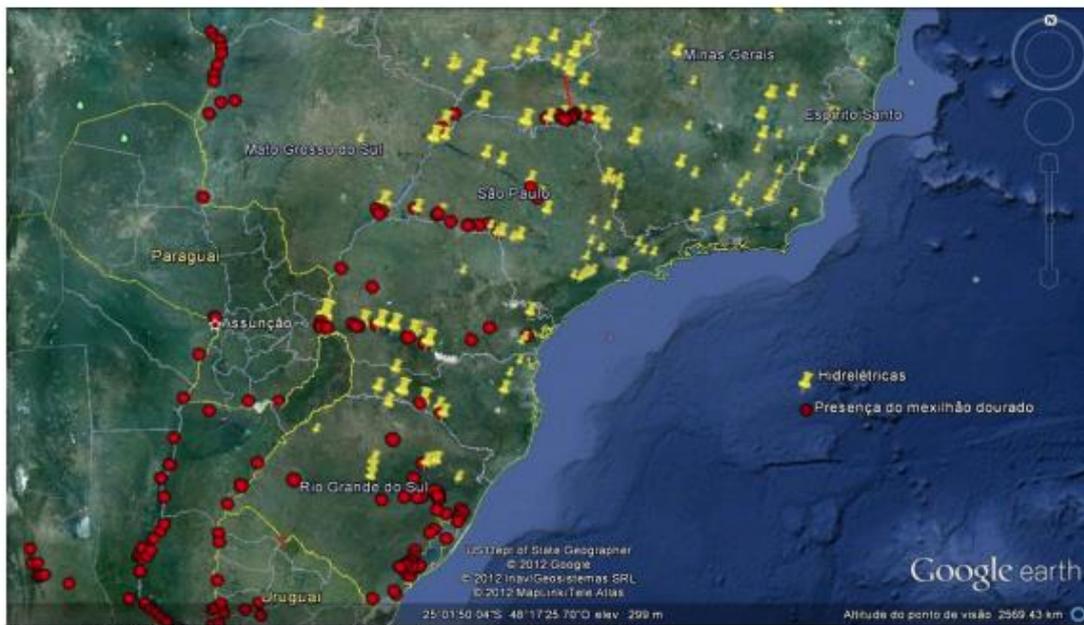
Fonte: Consortium (2009).

Um dos grandes motivos de preocupação para sociedade brasileira, o mexilhão causa custos de manutenção nos equipamentos e de certa forma o custo é transferido para o bolso da população. O mesmo acontece com a capacidade que o mexilhão tem de alterar os processos nativos de ecossistemas marinhos interferindo assim na reprodução das espécies nativas, causando em alguns casos a escassez de peixes na mesa do consumidor. A escassez faz com que os preços dos produtos aumentem, cumprindo assim a lei da oferta e procura (ASSOCIAÇÃO ÁGUAS DE LASTRO BRASIL, 2009). Concorde Collyer (2009) de que o mexilhão dourado interfere na reprodução de espécies nativas e causa prejuízos ecológicos onde se instala pela sua grande capacidade de adaptação.

Distribuição do Mexilhão Dourado nas Hidroelétricas do Brasil

Como mostra a Figura 5 pode ser visualizado que o mexilhão dourado está presente em muitos locais onde há a presença de muitas usinas hidrelétricas. Esse é um fator de risco para a atividade.

Figura 5 – Distribuição do Mexilhão Dourado e Hidroelétricas



Fonte: Pena forte (2016).

2.3.1.2 Mexilhão Zebra

O mexilhão zebra foi introduzido nos grandes lagos de Canada, e infesta 40% das águas continentais deste país, e tem os mesmos comportamentos do mexilhão dourado (ASSOCIAÇÃO ÁGUAS DE LASTRO BRASIL, 2009).

2.3.1.3 Água Viva

A água viva Carnívora (*Mnemiopsis leidyi*), é oriunda do subcontinente norte-americano que atingiu a região do Mar Negro com uma densidade de 1kg de biomassa por m³, eliminando o plâncton nativo, fenômeno este que contribuiu para o colapso da pesca local, e conseqüentemente a vida das comunidades que sobreviviam da pesca, e outro fator que pode ser correlacionado é a subida do preço dos recursos pesqueiros. O grande problema dessa espécie é um impacto de plânctons matando de fome milhares de peixes, e pelo fato de sobreviver a grandes variações de temperatura e salinidade, supõe-se que tenha sido introduzido em várias partes do mundo pelas águas de lastro de navios (ASSOCIAÇÃO ÁGUAS DE LASTRO BRASIL, 2009).

2.3.1.4 Algas Gigantes Kelp (pinnatifida), Undaria

Esses tipos de algas oriundas do continente asiático onde são usadas como ingredientes de sopas e molhos, cultivada desde a década de 50 e produzida principalmente no Japão, China e Coreia foi inserida através de águas de lastro dos navios na Austrália. Nesse país eliminou as comunidades naturais do fundo do mar alterando o equilíbrio ecológico da região o que tem sido um grande problema para o governo australiano (Associação águas de Lastro Brasil, 2009).

2.3.1.5 Microalgas

As microalgas são espécies invasoras que podem produzir mucilagem em excesso que obstrui as brânquias de organismos aquáticos filtradores como peixes e moluscos. Podem causar a perda de oxigênio e nutrientes na água causando a

mortandade de diversos organismos, sendo que essas algas produzem toxinas que são acumuladas na cadeia trófica atingindo ostras, mariscos, camarões e peixes de interesse comercial, causando a paralisação da pesca, diversas doenças nos seres humanos que consomem estes recursos pesqueiros contaminados e diversos impactos econômicos (Boldrini & Procopiak, 2008).

Esses organismos contaminados ao serem consumidos pelo homem causam problemas gastrointestinais, neurológicos, cardiorrespiratórios, e podem até matar dependendo da concentração e do tipo de toxina (Boldrini & Procopiak, 2008).

2.3.1.6 Cistos de Dinoflagelados

Segundo Boldrini et al. (2018) cistos de dinoflagelados chegaram até o porto de Paranaguá causando a mortandade de peixes e a paralisação da pesca e da extração de mariscos, pelas toxinas encontradas. Estes cistos floram, germinam e se reproduzem intensamente e formam as manchas coloridas, chamadas de marés vermelhas, além de matarem os organismos aquáticos com suas toxinas, fazem com que algumas espécies de consumo humano se tornem impróprias para o consumo. Na região sul do Brasil essas algas tóxicas oriundas de diversos países causaram as ditas marés vermelhas, que causam irritação a pele, formigamento, entorpecimento dos lábios, boca e dedos chegando a levar a dificuldade de respiração, paralisação e a morte dos banhistas. Além de poderem causar morte e contaminação dos peixes usados para consumo humano essas algas causam a morte do ser humano e em consequência disto os prejuízos são de ordem social, ambiental e econômica (ASSOCIAÇÃO ÁGUAS DE LASTRO BRASIL, 2009). Ainda Boldrini et al. (2018) comenta que tanques de lastro de navios chegavam no porto de Paranaguá com a presença de vários organismos do fitoplâncton e zooplâncton sendo alguns nocivos à saúde (como a cólera e cistos dinoflagelados) verificados em amostras coletadas pela Anvisa.

2.3.1.7 Cólera

O *Vibrio Cholerae* é considerada uma bactéria exótica do ecossistema aquático, que consegue sobreviver por muito tempo em ambientes com variações de temperatura, salinidade e disponibilidade de matéria orgânica. São associadas na superfície e no conteúdo intestinal de animais vertebrados e invertebrados (plâncton, moluscos, peixes, larvas e crustáceos) facilitando assim a transmissão via água de lastro. O vibrião do cólera é transmitido a partir de ingestão de água ou alimentos contaminados, e por via fecal e oral quando é entre seres humanos causando intensa diarreia, desidratação e pode levar até a morte (ASSOCIAÇÃO AGUAS DE LASTRO BRASIL, 2009; ARAUJO, 2012).

2.3.1.8 *Salmonella*

Salmonella é uma bactéria que atualmente ocupa as mais altas posições no campo da saúde pública pelas suas características endêmicas, de morbidade e também pelo difícil controle da mesma e são responsáveis por 97% das infecções em animais de sangue quente incluindo o homem. Nos humanos este surto é causado por origem hídrica-alimentar, causadoras da febre tifoide e foram responsáveis por 1.4 milhões de casos em 2000. Essa bactéria foi encontrada em 20% das amostras de água (Belém, PA; Recife, PE; Santos, SP e Paranaguá, PR) e em 19% (04/21) dos bivalves coletados em bancos naturais de proliferação próximos às regiões portuárias de Santos e Recife (Aguas de Lastro Brasil, 2017). Ela causa mal estar e pode comprometer o sistema nervoso, e o indivíduo contaminado passa a ser portador da febre tifoide, disseminando o microrganismo, estas bactérias tem essa característica patogênica por ser uma bactéria Gram-negativo.

2.3.1.9 *Escherichia coli*

A *Escherichia coli* é uma bactéria Gram-negativa, anaeróbia facultativa pertencente à família enterobacteriaceae. A grande maioria dessas amostras pertencem à microbiota intestinal, tanto de seres humanos quanto de animais de sangue quente. São patogênicas, e podem causar infecções intestinais, infecções extra-intestinais. Entre as infecções extra-intestinais causadas, as principais são, as infecções do trato urinário, as meningites, as infecções intra-abdominais, as

infecções em feridas e as infecções da corrente sanguínea. Estas infecções podem ocorrer em forma de surtos causados pela água de lastro que é depositada nos mares de onde a população usufrui para benefício próprio, um dos fatos é por serem bactérias termotolerantes (Gales et al, 2009).

2.4 IMPACTOS ECONÔMICOS

Estimativas apontas que as perdas econômicas causadas por bioinvasão em ambientes marinhos por meio da água de lastro representam 5% da economia global. Em 2006 no Canadá foi feita a quantificação econômica de 13 espécies exóticas invasoras e se obteve uma estimativa de 187 milhões de dólares dos quais 32,3 milhões de dólares era apenas pela invasão de moluscos e da lampréia-marinha que causaram danos a aquicultura, e indústrias locais (MMA, 2016). Já nos Estados Unidos a liberação das espécies invasoras por meio da água de lastro, causou impactos econômicos na ordem de 1 bilhão de dólar de 1989 a 2011 o que perfaz uma média de gasto anual de 46 milhões de dólares, valores esses apenas para disseminação das espécies de mexilhão zebra e quagga (National Research Council et al, 1996). Os dinoflagelados na Austrália e a água viva carnívora resultam em prejuízos de ordem de 10 bilhões de dólares. Segundo o IBAMA, 2017 os Estados Unidos gasta mais de 10 bilhões de dólares para remediar os problemas causados pelo mexilhão zebra

O Brasil não possui levantamentos econômicos dos danos causados pelas bioinvasões por via costeira. Collyer, (2009) diz que a usina hidroelétrica de Itaipu que é assolada pela invasão do mexilhão dourado como descrito na figura 3 tem um custo antecipado de 1 milhão de dólares a cada dia de paralisação do sistema devido a alteração da rotina de manutenção das turbinas em função dessa espécie que incrusta nas tubulações.

2.5 MÉTODOS DE PREVENÇÃO E LEGISLAÇÃO

Em decorrência dos grandes volumes e a frequência de possíveis inoculações a água de lastro é hoje o principal vetor de transferência mundial de espécies exóticas e invasoras nos ecossistemas causando assim diversos problemas de ordem ambiental, socioeconômica e de saúde pública (CARLTON, 1999).

2.5.1 LEGISLAÇÃO INTERNACIONAL

Para dar resposta a esses problemas acima citados foi criada em 2004 a Convenção Internacional de Gestão De Águas De Lastros, aprovada em uma conferência diplomática em Londres, com requisitos técnicos e normas para o controle das águas de lastro. Esta convenção exige que os navios gerenciem sua água de lastro, de tal maneira que não possam se tornar ofensivas ou impróprias para descarga. Estas medidas entraram vigor dia 8 de setembro de 2017. O Brasil aderiu o instrumento de ratificação junto a IMO em 2010(IMO, 2018; Ecycle 2010).

Segundo a IMO, (2017) está disposto nas obrigações gerais desta convenção em seu Art 2 onde as partes envolvidas no transporte de mercadorias tem o direito de adotar medidas rigorosas ou apresentar um plano de gestão de suas águas de lastro com a descrição detalhada das ações a serem tomadas para inibir a transferência de organismos aquáticos e conseqüentemente velar pela proteção do meio ambiente, saúde humana, propriedade ou recursos de outros estados.

Art 4. Cada parte deve estabelecer políticas, estratégias ou programas nacionais de gestão de águas de lastro em seus portos que estejam de acordo com os objetivos da convenção (IMO, 2017).

Art 17. Os países ou estados poderão se tornar partes desta convenção:

- i. Assinatura não sujeita a ratificação, aceitação ou aprovação;
- ii. Assinatura sujeita a ratificação, aceitação ou aprovação;
- iii. Adesão.

O Brasil aderiu ao instrumento de ratificação e se juntou a convenção de gestão de águas lastro em 2010.

Os navios devem ter o registro das quantidades e qualidade das águas de lastro que levam a bordo. No caso da não possibilidade de poder realizar essa

troca a 200 milhas náuticas em águas com pelo menos 200 metros de profundidade como estabelece o regulamento B-4, depois de analisados estes registros pelo porto de onde o navio fará a troca, o Art 9 diz que os oficiais do controle de estado do porto devem provar a veracidade destes registros. Caso o resultado da inspeção da água de lastro apresentar ameaças ao meio ambiente, a saúde humana e danos econômicos, se tomará medidas para que esta água não seja descarregada no porto de destino até que a ameaça seja afastada (IMO, 2017)

A IMO na sua regra D-2 alerta que os navios que conduzem o gerenciamento de água de lastro devem descarregar menos de 10 organismos viáveis por metro cúbico com dimensões mínimas maior de 50 micrômetros. Aplica-se também menos de 10 organismos viáveis por mililitro com dimensões mínimas menor que 50 micrômetros e com dimensão mínima ou igual a 10 micrômetros (IMO, 2017).

Segundo IMO (2017) a norma D-2 que estabelece indicadores microbiológicos, como padrão para saúde pública, indica que os itens a seguir relacionados deverão incluir:

- *Vibrio cholerae* com menos de uma unidade formadora de colônia (UFC) por 100 mililitros ou menos de 1 UFC por grama (peso úmido) em amostras de zooplâncton;
- *Escherichia coli* com menos de 250 UFC por 100 mililitros;
- *Enterococcus intestinais* com menos de 100 UFC por 100 mililitros

A medida que consiste no descarregamento da água de lastro a 200 milhas em zonas com 200 metros de profundidade é de difícil operacionalidade técnica, e demora 2 ou mais dias para ser executada, além do alto consumo de combustível. Isto torna essa técnica onerosa, apresentando também riscos para o navio, visto que este fica tolhido de sua capacidade de manobra quando está realizando a troca. Em condições climáticas ou em determinados locais essa medida se torna inviável. A medida alternativa face a esse empecilho da troca de água em alto mar, são os sistemas de tratamento de águas de lastro (CORRADI; VIANNA, 2007).

Os sistemas de tratamento de água lastro para serem implementados necessitam de uma aprovação mediante os sistemas que estão descritos nas normas da IMO.

2.5.1.1 Aprovação de Sistemas de Tratamento

Segundo IMO, (2017) os navios que testarem suas tecnologias de tratamento de água de lastro e alcançarem padrões altos como os referidos acima na norma D-2, a mesma deixará de se aplicar ao navio referido por 5 anos. Os testes para essas tecnologias devem levar em conta:

- Considerações de segurança relativas ao navio e à tripulação;
- Aceitabilidade ambiental, ou seja esta tecnologia tem que solucionar mais do que impactar o meio ambiente;
- Viabilidade, e ser compatível com o projeto de operação do navio;
- Deve oferecer um bom custo-benefício;
- Eficácia biológica em termos de remoção ou inviabilizar a ação dos organismos patogênicos nocivos em águas de lastro, para que o descarregamento ofereça segurança ao mar.

2.5.2 Legislação Brasileira

No Brasil podem-se citar algumas leis e normas que dão resposta a gestão de águas de lastro em território brasileiro, tais como, a lei 9.966/2000, Lei 9.605/1998, NORMAM 20; 2005. Segundo Ecyle (2018). O Brasil confirmou o instrumento de ratificação junto com a IMO em 2010. Mas atualmente a lei que rege é a normam-08, 2000 que segue os mesmos padrões da convenção internacional de água de lastro.

De acordo com Pereira & Binarte (2018), a Lei n. 9.966/2000 dispõe mais especificamente sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob tutela nacional. Estabelece a Lei: “os princípios básicos a serem obedecidos na movimentação de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em portos organizados, instalações portuárias, plataformas e navios em águas sob jurisdição nacional”. Além disso, determina que é proibida a descarga, em águas sob jurisdição nacional, de substâncias nocivas ou perigosas classificadas na categoria “A”, definida no art. 4º desta Lei, onde conta substâncias de alto risco que quando descarregadas em águas brasileiras prejudicam a saúde humana e o ecossistema aquático inclusive aquelas provisoriamente classificadas como tal, além de água de

lastro, resíduos de lavagem de tanques ou outras misturas que contenham tais substâncias. A Lei 9966/2000 determina também que todo porto organizado, instalação portuária e plataforma, bem como suas instalações de apoio, disporá obrigatoriamente de instalações ou meios adequados para o recebimento e tratamento dos diversos tipos de resíduos e para o combate da poluição, observadas as normas e critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente. A Lei 9966/2000 também esclarece que a definição das características das instalações e meios destinados ao recebimento e tratamento de resíduos e ao combate da poluição será feita mediante estudo técnico, que deverá estabelecer, no mínimo:

- I. As dimensões das instalações;
- II. A localização apropriada das instalações;
- III. A capacidade das instalações de recebimento e tratamento dos diversos tipos de resíduos, padrões de qualidade e locais de descarga de seus efluentes;
- IV. Os parâmetros e a metodologia de controle operacional;
- V. A quantidade e o tipo de equipamentos, materiais e meios de transporte destinados a atender situações emergenciais de poluição;
- VI. A quantidade e a qualificação do pessoal a ser empregado;
- VII. O cronograma de implantação e o início de operação das instalações”. No que tange à responsabilidade dos portos e armadores a lei estabelece “as circunstâncias em que a descarga, em águas sob jurisdição nacional, de óleo e substâncias nocivas ou perigosas, ou misturas que os contenham, de água de lastro e de outros resíduos poluentes for autorizada não desobrigam o responsável de reparar os danos causados ao meio ambiente e de indenizar as atividades econômicas e o patrimônio público e privado pelos prejuízos decorrentes dessa descarga”.

Em relação às sanções, o Art 25 desta lei dispõe de consequências a serem cumpridas pelo infrator, de acordo com o MMA, (2000), são aplicadas como sanções:

- I. O proprietário do navio, pessoa física ou jurídica, ou quem legalmente o represente;

- II. O armador ou operador do navio, caso este não esteja sendo armado ou operado pelo proprietário;
- III. O concessionário ou a empresa autorizada a exercer atividades pertinentes à indústria do petróleo;
- IV. O comandante ou tripulante do navio;
- V. A pessoa física ou jurídica, de direito público ou privado, que legalmente represente o porto organizado, a instalação portuária, a plataforma e suas instalações de apoio, o estaleiro, a marina, o clube náutico ou instalação similar;
- VI. O proprietário da carga.

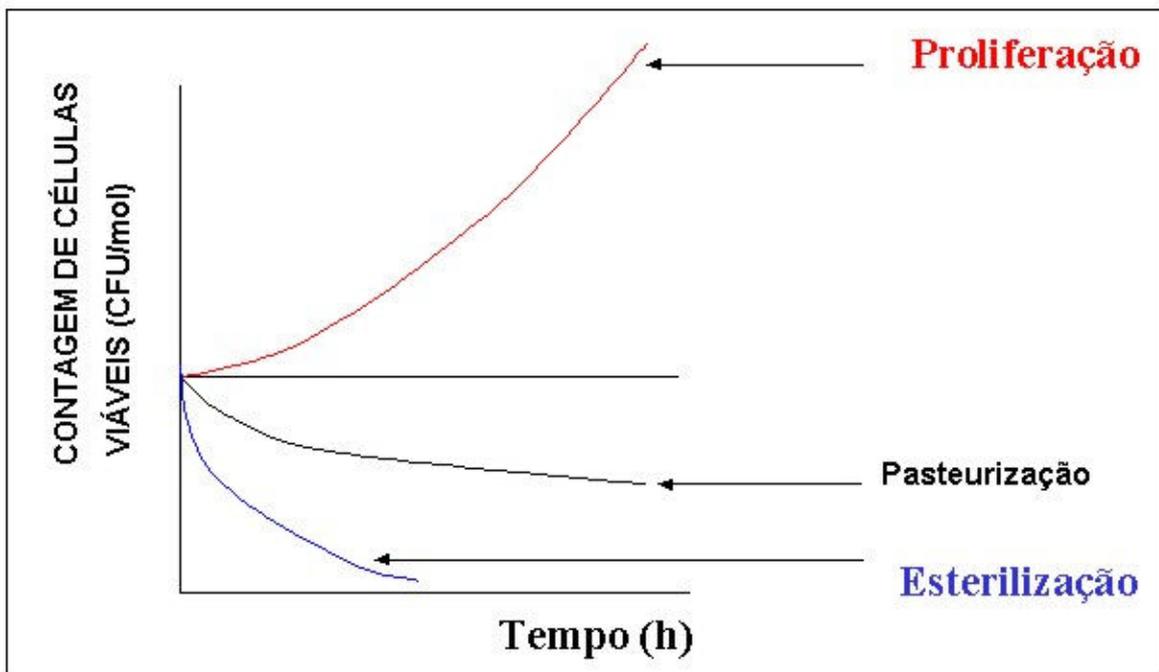
§ 2º O valor da multa de que trata este artigo será fixado no regulamento desta Lei, sendo o mínimo de R\$ 7.000,00 (sete mil reais) e o máximo de R\$ 50.000.000,00 (cinquenta milhões de reais).

A responsabilidade legal pelo controle e preservação do ecossistema aquático é atribuída aos seguintes órgãos: Marinha do Brasil, Ministério dos Transportes, Ministério do Meio Ambiente e o Ministério da Saúde representado pela Anvisa (PEREIRA 2018).

2.6 PROCESSO DE DECAIMENTO DE BACTÉRIAS

O critério de decaimento ou da morte de um microrganismo é definido como perda da capacidade de reproduzir-se. Para a avaliação da eficiência de um agente microbicida, uma amostra do material tratado é cultivada para determinar o número de sobreviventes, isto é, aqueles que podem crescer e multiplicar-se. Estudos sobre determinados agentes microbianos afirmam que os microrganismos são mortos por contato, porém, nem todos os microrganismos são mortos instantaneamente. Eles morrem em uma relação constante em um dado período de tempo de exposição ao agente biocida ou microcida (Angioletto, 2003). Outra maneira bastante utilizada para classificar-se a atuação de agentes antimicrobianos está representada na Figura 6.

Figura 6 – Representação diagramática da atuação de um agente antimicrobiano versus o tempo.



Fonte: Angioletto (2003).

Neste diagrama, pode ser observado que a contagem das células viáveis em função do tempo indica que a atuação do agente sobre o microrganismo, leva à esterilização, à pasteurização, ou ainda, apresenta resultado ineficiente e os microrganismos acabam proliferando-se (ANGIOLETTO, 2003).

Os agentes utilizados para inibir ou destruir populações de microrganismos podem sofrer grandes influências de muitos fatores ambientais, bem como de características biológicas das células. Assim devem ser consideradas algumas variáveis importantes no processo (TORTORA, 2000; PELKZAR, 1998 apud ANGIOLETTO, 2003):

- O tamanho da população microbiana: populações maiores levam mais tempo para morrer do que populações menores;
- A concentração do agente microbicida: quanto menor a concentração maior é o tempo para destruir uma população;
- Tempo de exposição ao agente microbicida: quanto maior o tempo de exposição, maior será o número de células mortas;
- Temperatura em que os microrganismos são expostos ao agente microbicida: em geral, quanto maior a temperatura mais rapidamente uma população é morta;
- Natureza do material que contém os microrganismos: várias características do material podem afetar o índice de morte celular causado pelo agente microbicida, como por exemplo, se fluido ou viscoso;
- Características dos microrganismos: os microrganismos variam consideravelmente na resistência à agentes químicos e físicos onde se tem microrganismos Gram-negativo e Gram-positivo.

Segundo Sousa (2008), além do fator agente microbicida, fatores como temperatura, salinidade, pH, nutrientes, pressão e radiação solar também são responsáveis pela morte de microrganismos

2.7 OZÔNIO

O ozônio é um gás alotrópico triatômico do oxigênio, que possui um alto poder de oxidação e desinfecção, além de não ser fonte intrínseca de poluição, este gás não forma subprodutos tóxicos na água doce (TEWALT et al., 2005; MAHMOUD; FREIRE, 2007).

O ozônio é o mais poderoso oxidante com aplicação prática extremamente vasta, em áreas como, tratamento de todos tipos de água (particularmente desinfecção), de emissões gasosas, de efluentes industriais, de bio-sólidos, de sanitização de ambientes e alimentos e a de terapias na área médico-hospitalar (FILHO, 2016). Langlais et al. (1991) descreve o ozônio como um biocida instável em água que vem sendo utilizado para o tratamento e desinfecção da água desde o século XIX. Ainda Kim et al. (1999) ressalta que a vulnerabilidade dos microrganismos quando são expostos em contato com o ozônio varia de acordo com o estado fisiológico das células, pH do meio e temperatura. Baixas concentrações são capazes de inativar bactérias e fungos

2.7.1 GERAÇÃO DO OZÔNIO

O ozônio é um alótropo do oxigênio obtido na natureza por descargas elétricas. Em aplicações de engenharia, é gerado a partir de descargas elétricas, denominadas efeito carona, onde se tem uma aplicação de descarga elétrica de alta voltagem em uma molécula de oxigênio pura (94-98% de pureza) ou ar (21% de O_2 em massa). As moléculas de oxigênio são quebradas e geram radicais $O\cdot$, os quais combinam com o O_2 formando o O_3 conforme descrito na Equação 1. É um gás instável quimicamente e, que não pode ser armazenado e deve ser gerado no local de aplicação (Filho, 2016).

O ozônio pode ser produzido no local com ar atmosférico, não necessita de compra, transporte, armazenagem e manipulação de insumos, sua geração é dada de modo automático com o custo de operação inferior ao de uso de produtos químicos (PANAZON, 2018). A produção de ozônio varia, dependendo da voltagem, da frequência da corrente, do vão de descarga elétrica e da pressão absoluta no interior do vão.



2.7.1.1 Características Físico-químicas Do Ozônio Em Solução

O bom desempenho do ozônio não é afetado pelo pH ou temperatura se >12 C. Quanto maior for a temperatura de um fluido, menor será a massa de ozônio que pode ser dissolvida e por conseguinte menor será sua vida útil e quanto maior o pH (se >7) m menor será a vida útil do ozônio (O₃) (Filho, 2016). A eficácia do ozônio pode diminuir em pH alcalino e aumentar em pH ácido em solução aquosa.

2.7.1.2 Efeitos Antimicrobianos do Ozônio

Segundo Rice, R.G, (1986) o ozônio é um forte agente oxidante com a capacidade de eliminar estruturas orgânicas e inorgânicas na água.

O ozônio inativa os microrganismos pela oxidação dos componentes vitais da célula das bactérias. A superfície da célula é o primeiro alvo da ozonização, onde o mesmo oxida a parede celular, e a membrana celular (GUZEL et al., 2004 apud CAVALCANTE, 2007).

Segundo Kim et al., (1999), em bactérias gram-negativas as camadas de lipoproteínas e lipo-polissacarídeos são o primeiro alvo resultando no aumento da permeabilidade celular e posteriormente a quebra celular.

Restaino et al., (1995) apud Cavalcante, (2007) estes pesquisadores realizaram experimentos com ozônio para testar seus efeitos antimicrobianos na água contra microrganismos, determinando que o ozônio efetivamente inativou as bactérias Gram-positivas como *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *B. cereus*, *Enterococcus fecalis*, assim como bactérias Gram-negativas como, *Pseudomonas aeruginosa* e *Yersinia enterocoliticas*. Os pesquisadores também determinaram que a destruição de bactérias pelo ozônio é alcançada pelo ataque das glicoproteínas e/ou glicolipídeos da membrana bacteriana.

2.7.1.3 Princípios Básicos da Aplicação de Ozônio

Os principais parâmetros da operação do sistema de ozonização consistem na dosagem do ozônio (em unidade de concentração), pureza do gás gerado (em percentual) e o período de contato quando o ozônio é aplicado. As reações devem ser processadas em linhas, em caixas- reatores, sendo os reatores de preferência do tipo tubular ou chicanado para minimizar perdas de O_3 por volatilização aumentando assim a transferência de massa do ozônio. O gás pode ser aplicado por meio de injetores do tipo Venturi, difusores do tipo de bolhas (FILHO, 2016).

2.7.1.4 Aplicação do Ozônio para Tratamento de Água de Lastro

Muitas ideias para gestão de água de lastro foram sugeridas, como o tratamento quando os navios operam em porto e a bordo (TSOLAKI; DIAMADOPOULOS, 2010). O tratamento a bordo inclui a troca de água de lastro e o mesmo pode ser dividido em separação física em alto mar e tratamento secundário usando meios mecânicos e químicos, dentre estes tratamentos químicos tem-se o uso de ozônio

O sistema de ozonização introduz o ozônio na água de lastro, tendo em vista que o ozônio é um gás instável a pressão atmosférica, não pode ser armazenado, devendo ser gerado in situ. O ozônio é usado em onshore para controle de contaminação microbiológica por ser um biocida eficaz e mais potente que o cloro. Por ser um gás tóxico tem que ser usado com cuidado. Pode também causar o aumento da corrosão nos tanques e tubulações (Mesbhai, 2004). A ozonização é uma das principais técnicas de tratamento de água de lastro (Herwig et al 2006). O ozônio tem sido utilizado como desinfetante desde o século XIX, atualmente esta molécula com o alto poder de oxidação vem sendo estudada para o tratamento de águas de lastros em embarcações comerciais (Navios Comerciais) (Hoigné, 1998).

O tratamento com um biocida como o ozônio necessita de toxicidade suficiente para remover os vários organismos presentes na água de lastro, para que as descargas de águas de lastro não sejam tóxicas para água receptora, e estejam dentro dos padrões exigidos pela IMO. Tendo em conta tais requisitos, em conjunto

com a necessidade de se ter um tratamento acessível da água de lastro, o estabelecimento de doses eficazes mínimas de tratamento com esta água a base de ozônio será essencial e importante para mitigar custos e os impactos ambientais do tratamento (HOIGNÉ, 1998).

A aplicação do ozônio em águas marinhas causa a depuração de moluscos, oxidação de compostos orgânicos e toxinas, melhoria da filtração, controle microbiológico em aquários, aquicultura, e controle de bioincrustação em sistemas de água de resfriamento. O ozônio é um agente muito poderoso, mas instável, que rapidamente destrói vírus e bactérias. Reatores de ozônio são atualmente usados para aquários de água salgada. Os três módulos do sistema de tratamento de ozônio são um gerador, câmara de contato com ozônio e o destruidor de ozônio. Na câmara de contato o ozônio é introduzido no fluxo de água, sendo que sua eficácia biológica é em função da concentração e do tempo de exposição, ou seja quanto mais tempo for o contato da água com o ozônio maior a mortalidade (MESBHAI, 2004).

A ozonização em água salgada é usada para remoção de organismos invasores ou patogênicos presentes em água de lastro e na indústria de aquicultura. A química do ozônio na água salgada é consideravelmente divergente em relação a água doce. Em água salgada o ozônio se decompõe rapidamente reagindo com a água salgada para formar bromo que é tido como principal desinfetante na ozonização da água salgada (HOIGNÉ, 1998).

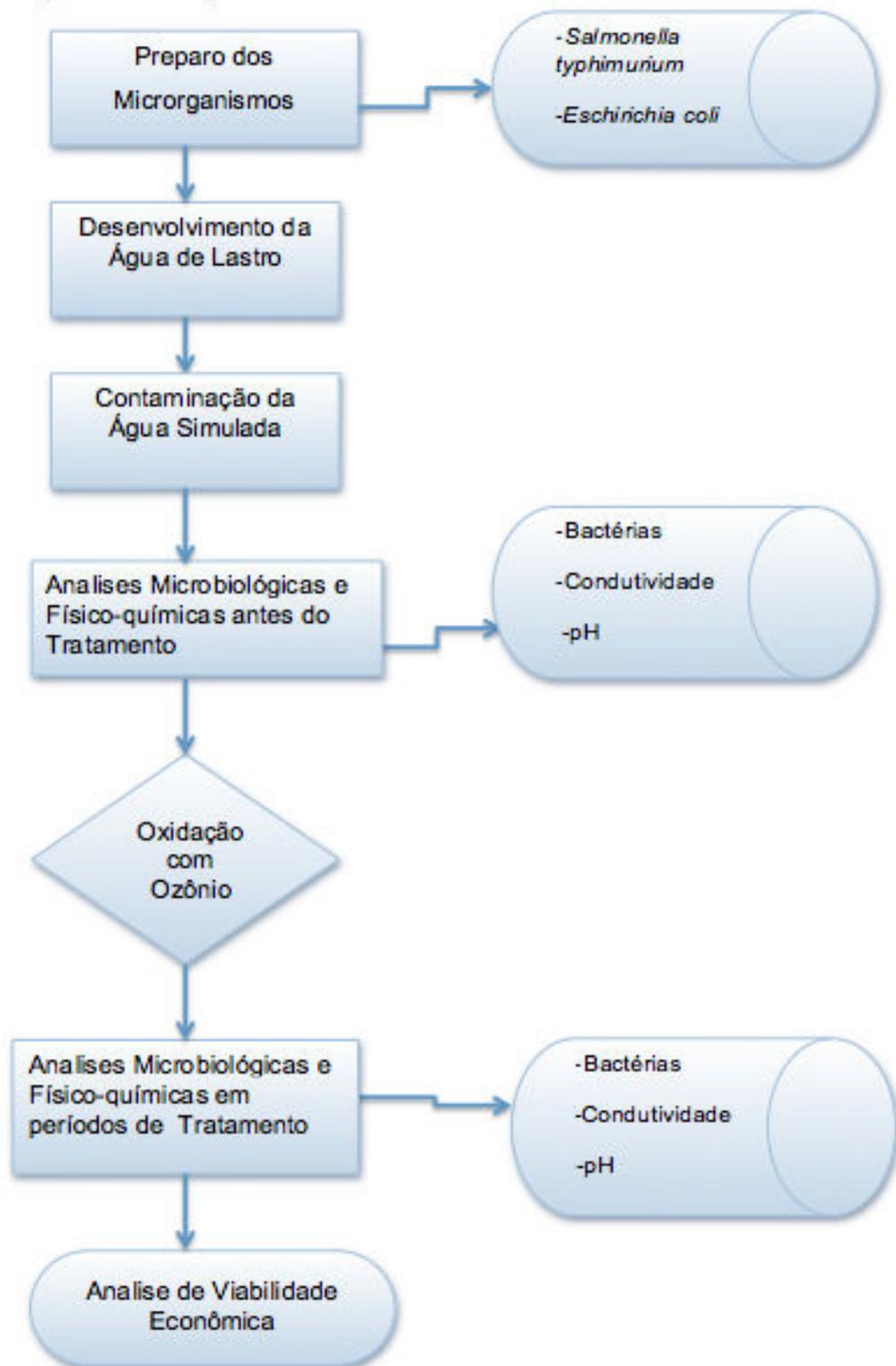
3. MATERIAS E MÉTODOS

O presente trabalho consistiu em um projeto de pesquisa com o intuito de solucionar problemas causados pela bioinvasão oriunda de águas de lastros de reservatórios em navios, e analisar a eficiência do sistema para dar resposta a essa problemática. A abordagem foi quantitativa e qualitativa, sendo que foram analisados, levantados, quantificados e interpretados dados de grande importância para comparação qualitativa usando como base valores especificados na legislação vigente. Com relação a pesquisa, a mesma pode ser classificada como uma pesquisa explicativa, exploratória, e descritiva.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Biomateriais e Materiais antimicrobianos – LADEBIMA, dentro do IDT no Instituto de Engenharia e Tecnologia, IPARQUE, na Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

As etapas para a realização do projeto de tratamento da água de lastro simulada de navio foram executadas conforme mostra o fluxograma abaixo.

Figura 7 – Fluxograma de Desenvolvimento do Projeto de Pesquisa



Fonte: Autor, 2018

3.1 PREPARAÇÃO DOS MICRORGANISMOS E MEIOS DE CULTURA

Para preparar microrganismos, usa-se soluções e substâncias nutritivas chamadas meios de cultura, que devem atender às exigências nutricionais das espécies a serem cultivadas.

Os meios de cultura usados para a preparação dos microrganismos foram o Agar PCA (Plate Count Agar) e o Caldo LB (Luria-Bertani) dois usados para crescimento das bactérias *Salmonella Typhimurium* compatível com o ATCC 14028 e *Escherichia coli*, compatível com ATCC 25922, as tabelas 1 e 2 a seguir apresentam os componentes dos meios de cultura usados no primeiro experimento, sendo que foram usados as mesmas quantidades para ambas bactérias, Seguiu-se a metodologia do manual de aulas práticas de microbiologia de (Filho & oliveira, 2004).

Tabela 1 – Preparação do meio de cultura PCA

Ágar PCA		
Componente	Unidade	Quantidade
Água destilada	mL	1500
PCA desidratada	g	35,25

Fonte: Autor (2018).

Tabela 2 – Preparação do caldo LB.

Caldo LB		
Componente para 100ml	Unidade	Quantidade
Extrato de Levedura	g	0,500
Cloreto de Sódio(NaCl)	g	1,00
Peptona	g	1,00

Fonte: Autor (2018).

O PCA é um soluto nutriente para o crescimento das bactérias que em mistura com água destilada formam o meio de cultura que possibilita a contagem de

bactérias presentes. Após a mistura do soluto com solvente, a mesma foi aquecida até dissolver completamente o meio conforme mostra a figura 8. Com a solução pronta colocou-se o frasco volumétrico no autoclave de marca Phoenix a uma temperatura de 121 °C com um tempo de 15 minutos.

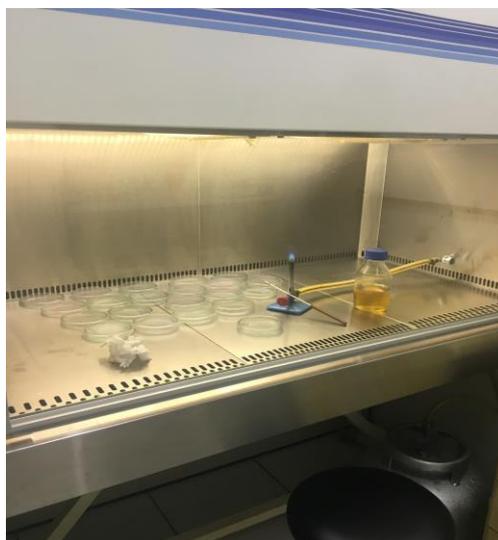
Figura 8 – Solução de PCA e Caldo LB



Fonte: Autor (2018).

60 placas de petri foram esterilizadas em autoclave para cultivar o meio de cultura com 25ml de solução PCA em cada placa e em seguida guardadas na geladeira, ver figura 9.

Figura 9 – Cultivo de Meio de Cultura em Placas de Petri.



Fonte: Autor (2018).

O caldo LB (Luria-Bertani) depois de pronto foi levemente agitado em um erlemeyer e levado ao autoclave de marca Phoenix a uma temperatura de 121 °C com um tempo de 15 minutos e guardado na geladeira.

3.1.1 Inoculação e Crescimento das Bactérias

Placas de petri com meios de cultura PCA foram usadas para inocular as cepas CCCD (Coleção de Culturas Cefar Diagnóstica) compatível com o ATCC, 3 geração *Escherichia coli* E 003, compatível com ATCC 25922 e as cepas de *Samonella Typhimurium* compatível com o ATCC 14028 respectivamente, foram manipuladas com ajuda de uma alça bacteriológica em uma capela de fluxo laminar de Technik e posteriormente levadas a estufa bacteriológica de Fanem a uma temperatura de 37 °C por 24 horas.

Após as 24 horas teve as formações de colônias dos dois tipos de bactérias. Posteriormente foram levadas a capela de fluxo laminar. Dois erlemeyers de 250 mL contendo 100ml de caldo LB, foram usados para inocular algumas colônias de *Samonella Typhimurium* crescidas anteriormente nas placas de petri e o outro foi usado para inocular algumas colônias de *Escherichia coli* presentes nas placas com o auxílio de uma alça bacteriológica. Depois de inoculados permaneceram na estufa bacteriológica a uma temperatura de 37 °C por 24 horas (ver figura 10).

Figura 10 – Caldo LB Antes e Após Inoculação.



Fonte: Autor (2018).

3.1.2 Preparação da Solução Salina

Solução salina é usada para fazer diluições de águas com o objetivo de reduzir a concentração de uma amostra a ser analisada para se ter melhor precisão dos resultados, a tabela 3 a seguir mostra os componentes e as quantidades usadas para preparação da solução a 0.9%.

Tabela 3 – Preparação da Solução Salina

Solução Salina		
Componente	Unidade	Quantidade
Água destilada	mL	1000
NaCl	g	9,00

Fonte: Autor (2018).

Fez-se a solução salina em um Becker de 1000 mL, em seguida transferidas para tubos de ensaios 9 mL de solução salina, que foram esterilizados em autoclave a 121 °C em um tempo de 15 minutos.

3.1.3 Preparação da Água de lastro Simulada com *Escherichia coli*

De acordo com as metodologias usadas por (Sandoe et al, 2016), a simulação da água do mar foi preparada diluindo cloreto de sódio com água destilada para se obter a concentração final de 30 g / L de NaCl em um volume total de 25 litros, segundo a equação 2, foram necessários 750g de NaCl para os 25 litros. Em seguida adicionou-se 100ml de caldo LB contendo *Escherichia coli* preparadas como destacado nas seções anteriores para se obter aproximadamente uma concentração celular de $1 \times 10^8 \text{ UFC} / 100 \text{ mL}$ conforme a figura 11. Após a diluição obteve-se uma concentração de $4 \times 10^7 \text{ UFC} / 100 \text{ mL}$, conforme a relação de crescimento bacteriano onde em 1mL o crescimento é aproximadamente de 10^8 UFC.

Figura 11 – Contaminação da Água de Lastro Artificial



Fonte: Do Autor (2018)

$$C = \frac{m(g)}{V(L)} \quad (2)$$

3.1.4 Preparação da Água de lastro Simulada com *Samonella Typhimurium*

A água do mar foi preparada diluindo cloreto de sódio com água destilada para se obter a concentração final de 30 g / L de NaCl em um volume total de 25 litros. Posteriormente adicionou-se 100mL de caldo LB contendo *Samonella Typhimurium* preparadas como destacado nas secções anteriores para se obter aproximadamente uma concentração celular inicial de $4 \times 10^7 UFC/100 mL$.

3.1.5 Gerador de Ozônio

A ozonização foi feita com o equipamento do LADEBIMA BRO₃ Plus 2.1 da Brasil Ozônio (ver figura 13), com capacidade de gerar 9 g.h⁻¹ de ozônio e é projetado para trabalhar de forma continua se for necessário, junto com o concentrador de oxigênio da marca O₂ Onyx Plus (figura 12) que capta o ar atmosférico e faz a separação do O₂ concentrando o oxigênio que posteriormente é

transferido para o gerador de ozônio, o que resulta a elevada eficiência na geração do ozônio.

O processo de separação dos gases ocorre através de peneiras moleculares. Esta peneira tem a função de barrar o N_2 e deixar o O_2 passar concentrando até 95% (Cardoso, 2017).

Figura 12 – Concentrador de oxigênio utilizado



Fonte: Autor (2018)

Figura 13 – Gerador de Ozônio



Fonte: Autor, 2018

3.1.6 Processo de Tratamento da Água com ozônio

O objetivo deste processo foi a eliminação das bactérias contidas na água de lastro artificial para que a mesma atendesse as especificações legais.

Colocou-se 25 litros da água de lastro artificial contaminada com *Samonella Typhimurium* dentro da caixa de recirculação do sistema de oxidação com ozônio conforme a Figura 14, usada para tratamento de efluentes com o ozônio. Foi estabelecido intervalos de tempo de (0, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120) minutos para retirada de amostras de 100 mL em cada tempo, amostras essas que foram usadas para as análises microbiológicas e físico-químicas que irão representar qual melhor tempo para o devido tratamento, o mesmo processo foi feito com a água de lastro contaminada com *Escherichia coli*.

Figura 14 – Sistema de Oxidação Com Ozônio.



Fonte: Do autor (2018)

Para realização do processo de oxidação do efluente foi necessário utilizar um sistema de transferência de ozônio para entrar em contato com o efluente. Usou-se o mesmo processo tratamento usado por Angiolleto et al. (2016) que contava com um conjunto de moto-bomba e tubo Venturi, ambos são acoplados em um tubulação que faz a sucção do efluente. O joelho de 90 direcionado a pressão negativa faz com que tenha recirculação continua do efluente durante o tratamento conforme mostra a figura 14.

A pressão negativa que o sistema realiza no tubo Venturi pode ser controlada com um fluxímetro para gás, com isso é possível igualar a vazão do gás em relação a sucção no tubo Venturi. A pressão do sistema do tubo Venturi foi controlada para 5,0 L/min e a vazão do gás ozônio foi regulada para os mesmo 5,0 L/min, com esta regulagem não houve problemas do efluente voltar para o gerador de ozônio, descartando a possibilidade do gerador de ozônio trabalhar pressurizado. (CARDOSO, 2017).

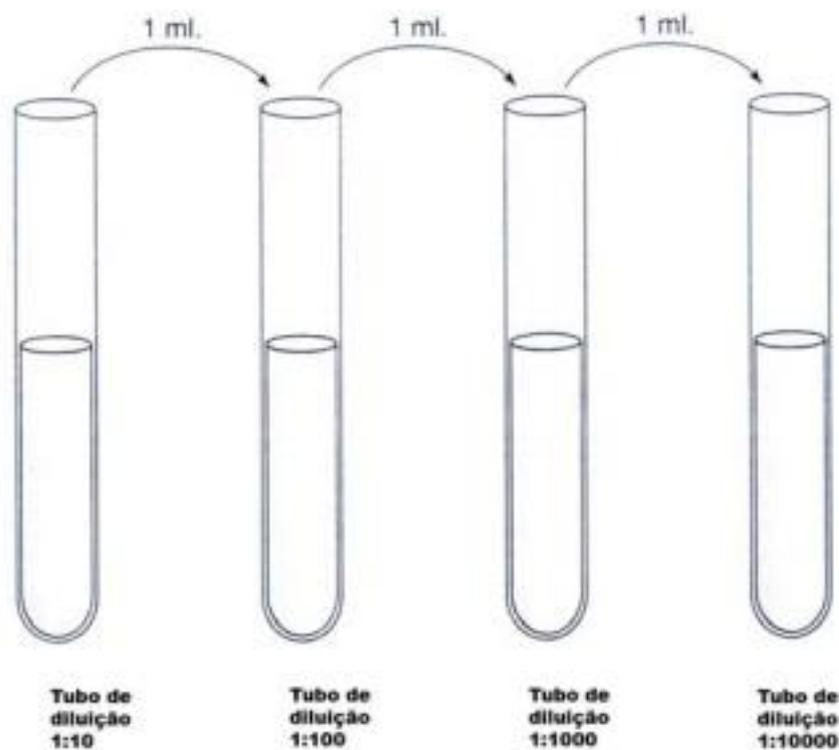
3.1.7 Análises Microbiológicas da Água Com e Sem da Exposição do Ozônio

As análises microbiológicas foram feitas com o objetivo de certificar a eficiência do tratamento nos tempos determinados através da contagem de bactérias vivas de ambas espécies. Com o auxílio de um béquer esterilizado foi retirada uma amostra de 100ml da água artificial e colocada em frascos de vidro volumétricos

previamente esterilizados em autoclave. Após ligar o gerador de ozônio foram retiradas amostras nos tempos acima citados e colocados nos frascos de vidro volumétricos.

Os frascos foram levados a capela de fluxo laminar previamente esterilizada durante 15 minutos com radiação UV. No tempo 0 e no tempo de 3 minutos fez-se diluição seriada contendo 1mL da água de lastro artificial em uma solução salina de 9mL em até 10^{-3} , (ver figura 15). Usou-se a última diluição 10^{-3} , para ser analisada. Com uma micropipeta retirou-se $3\mu\text{l}$ de cada tubo de ensaio e inoculou-se em 5 placas com PCA para cada tempo. Nos tempos seguintes não foi feita diluição retirou-se apenas $3\mu\text{l}$ de cada frasco com seu determinado tempo e espalhou-se pela 5 placas de petri por cada tempo contendo meio PCA. Posteriormente estas placas foram levadas a estufa bacteriológica de marca Fanem onde permaneceram por 24h a uma temperatura de $37\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 15 – Procedimento de diluição serial de uma amostra de água



Fonte: Costa (2017).

3.1.8 Contagem da Bactérias

Depois do período de incubação, as placas foram contadas usando um contador de colônias conforme a figura 16 o que possibilitou a obtenção do melhor tempo de tratamento, análise do decréscimo das bactérias ao longo do tempo, a relação do custo do tratamento e a eficiência do tratamento.

Figura 16 – Contador de Colônias



Fonte: Do autor (2018)

3.1.9 Experimento 2

O segundo experimento teve os mesmos métodos que o primeiro que é referido acima porém, os tempos foram encurtados para (0, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300) segundos e as diluições foram feitas no tempo 0 e no tempo de 30 segundos respectivamente em até 10^{-3} .

A simulação da água de lastro artificial contaminada com *Salmonella typhimurium*, teve a necessidade de mudar a metodologia, usando-se assim hidróxido de sódio (NaOH) 5M que foi preparado em laboratório para ajustar o pH da água de lastro aproximadamente igual ao pH aproximadamente básico.

3.1.10 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As análises físico-químicas foram baseadas nos parâmetro de pH, salinidade, condutividade. A tabela 4 contém os equipamentos usados para as análises com suas respectivas marcas. As mesmas análises foram feitas em cada amostra, na água bruta sem tratamento e posteriormente nos tempos estipulados de tratamento com o ozônio.

Tabela 4 – Parâmetros e Equipamentos Usados Para as Análises Físico-químicas

Parâmetros	Equipamento	Marca
pH	pHmetro	Hanna
Salinidade	Thermo Scientific	Orion 3 Star
Condutividade	Thermo Scientific	Orion 3 Star
Temperatura	pHmetro	Hanna

Fonte: Autor (2018).

Os eletrodos foram colocados dentro das amostras de cada tempo utilizado no processo de tratamento, o que possibilitou uma análise indireta do parâmetro salinidade como mostra a figura 17 e 18 respectivamente.

Figura 17 – Medidor de Salinidade e Condutividade



Fonte: Autor, 2018

Figura 18 – Medidor de pH



Fonte: Autor, 2018

3.1.11 Parâmetros Cinéticos

Cinética de desinfecção e modelagem de curvas de sobrevivência a sobrevivência bacteriana foi prevista usando o modelo de desinfecção ChickWatson. A expressão geral do modelo baseada nos modelos Chick (1908) e Watson (1908) apud Momba et al.,(2017) que é a equação 3: Onde N_0 e N são o número de bactérias (UFC / mL) no início do processo e no momento t , respectivamente, k é a constante da taxa de desinfecção, c é a concentração do agente desinfetante no momento t e n ordem de reação.

Em processos de ozonização, a concentração pode ser considerada constante com o tempo para uma determinada concentração de catalisador, fonte de irradiação e dosagem de ozônio. Adotando essas considerações se chega a equação 4

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kc^n \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -k't \quad (4)$$

Onde k' é a constante da taxa independente da concentração.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante o processo das análises físico-químicas e microbiológicas com e sem a exposição de ozônio na água de lastro simulada em laboratório, que teve como objetivos avaliar a eficiência do sistema de tratamento para remoção total das bactérias *Salmonella typhimurium* e *Escherichia coli* respectivamente.

4.1 INATIVAÇÃO DAS BACTÉRIAS *Escherichia coli*

Como referido no referencial teórico, segundo (Mesbhai, 2004) a eficácia da desinfecção de bactérias com o ozônio é dada pela quantidade de ozônio e pelo tempo de contato dos microrganismos com o mesmo.

Na tabela 5 pode-se observar que o decaimento completo das bactérias ocorre no tempo de 3 minutos em diante, onde se obteve uma eficiência de 100%.

A quantidade de ozônio foi calculada conforme a equação abaixo onde a concentração de ozônio constante é de 30g/m³ e como resultado obteve-se 9g/h.

$$vazão\ de\ O_3 = [O_3] \frac{g}{m^3} * Vazão\ de\ O_2 \frac{m^3}{h} \quad (5)$$

Tabela 5 – Decaimento da *Escherichia coli* em Relação ao Tempo e a Quantidade de Ozônio

Tempo(min)	Concentração Inicial	Concentração Final	Quantidade de Ozônio(g)	Eficiência do Tratamento(%)
0	$>1.10 \times 10^9$	$>1.10 \times 10^9$	0	0
3	$>1.10 \times 10^9$	0	0,45	100
5	$>1.10 \times 10^9$	0	0,75	100
10	$>1.10 \times 10^9$	0	1,5	100
15	$>1.10 \times 10^9$	0	2,25	100
20	$>1.10 \times 10^9$	0	3	100
30	$>1.10 \times 10^9$	0	4,5	100
60	$>1.10 \times 10^9$	0	9	100
90	$>1.10 \times 10^9$	0	13,5	100
120	1.10×10^9	0	18	100

Fonte: Do autor (2018).

A legislação da IMO (Organização Marítima Internacional) nos acordos da convenção internacional de controle de águas de lastro estabeleceu o limite máximo de até 250 UFC/100mL de *Escherichia coli*. A tabela acima mostra que em 3 minutos de tratamento da água de lastro artificial contendo uma grande concentração de microrganismos foi possível atingir os padrões estabelecidos pela legislação vigente. Porém devido grande de intervalo de tempo estabelecido a morte dos microrganismos foi de uma concentração alta diretamente para 0 bactérias, onde a morte foi estacionaria nos períodos de tempo restantes.

4.1.1 Inativação das Bactérias *Samonella typhimurium*

Os resultados obtidos são os mesmos em relação a inativação da *Escherichia coli* como mostra a tabela abaixo.

Tabela 6 – Decaimento da *Samonella typhimurium* em Relação ao Tempo e Quantidade de Ozônio

Tempo(min)	Concentração Inicial(UFC/100 mL)	Concentração Final(UFC/100 mL)	Quantidade de Ozônio(g)	Eficiência do Tratamento(%)
0	$>1.10 \times 10^9$	$>1.10 \times 10^9$	0	0
3	$>1.10 \times 10^9$	0	0,45	100
5	$>1.10 \times 10^9$	0	0,75	100
10	$>1.10 \times 10^9$	0	1,5	100
15	$>1.10 \times 10^9$	0	2,25	100
20	$>1.10 \times 10^9$	0	3	100
30	$>1.10 \times 10^9$	0	4,5	100
60	$>1.10 \times 10^9$	0	9	100
90	$>1.10 \times 10^9$	0	13,5	100
120	1.10×10^9	0	18	100

Fonte: Do autor (2018).

Ambas bactérias foram manipuladas nas mesmas condições devido ao grande intervalo tempo não foi perceptível a diferença entre elas em relação ao tratamento com ozônio. Sendo que as duas bactérias são de Gram-negativo e têm paredes celulares mais fracas. Segundo Kim et al., 1999 em bactérias gram-negativas as camadas de lipoproteínas e lipo-polissacarídeos são o primeiro alvo de oxidação do ozônio, resultando no aumento da permeabilidade celular e posteriormente a quebra celular. Bactérias Gram negativas apresentam resposta semelhante à desinfecção uma vez que os radicais OH responsáveis pela inativação, independentemente das características inerentes ao microrganismo (MOMBA et al., 2017).

Outro fator que contribui para a eficiência do tratamento em relação ao tempo são os valores de pH dos efluentes, apresentaram valores de pH aproximadamente 4.6. Segundo (Filho, 2016) a eficácia do ozônio pode diminuir em pH alcalino e aumentar em pH ácido em solução aquosa, ou seja pelo fato do

processo ser operado em pH ácido houve maior contato ou estabilidade do ozônio com o efluente, o que prova os resultados satisfatórios em relação a teorias.

A IMO na sua regra D-2 alerta que os navios que conduzem o gerenciamento de água de lastro devem descarregar menos de 10 organismos viáveis por metro cúbico com dimensões mínimas maior de 50 micrômetros. Aplica-se também menos de 10 organismos viáveis por mililitro com dimensões mínimas menor que 50 micrômetros e com dimensão mínima ou igual a 10 micrômetros (IMO, 2017). A *Samonella typhimurium* por estar nos intervalos de 0.5 micrômetros a 2 micrômetros se aplica a legislação da IMO. Esta bactéria representa um grande problema de saúde pública atualmente.

4.1.2 Inativação da Bacteria *Escherichia coli*

O segundo experimento foi desenvolvido em tempos menores como mostra a tabela 7 com uma diluição de 10^{-3} nos tempos de 0 a 30 segundos.

Tabela 7 – Decaimento da *Escherichia coli* em Relação ao Tempo e Quantidade de Ozônio

Tempo(s)	Concentração Inicial(UFC/100 mL)	Concentração Final(UFC/100 mL)	Quantidade de Ozônio(g)	Eficiência do Tratamento(%)
0	2.80×10^8	2.80×10^8	0	0
30	2.80×10^8	0	0,075	100
60	2.80×10^8	0	0,15	100
90	2.80×10^8	0	0,225	100
120	2.80×10^8	0	0,3	100
180	2.80×10^8	0	0,45	100
240	2.80×10^8	0	0,6	100
300	2.80×10^8	0	0,75	100

Fonte: Do autor (2018).

4.1.3 Inativação da Bacteria *Samonella typhimurium*

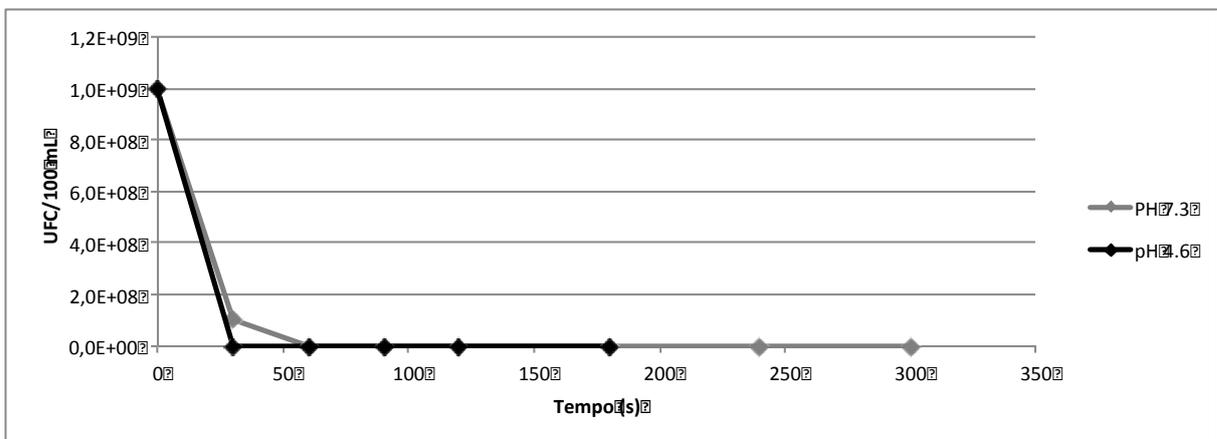
Tabela 8 – Decaimento da *Samonella typhimurium* em Relação ao Tempo e Quantidade de Ozônio

Tempo(s)	Concentração de Bactérias(UFC/100mL)	Quantidade de Ozônio(g)
0	1,0E+09	0
30	1,0E+08	0,075
60	1,0E+06	0,15
90	4,3E+05	0,225
120	2,96E+05	0,3
180	1,1E+05	0,45
240	3,0E+04	0,6
300	0,0E+00	0,75

Fonte: Do autor (2018).

Os resultados mostrados na tabela 8 foram satisfatórios pelo fato da morte das bactérias ser maior em relação aos testes realizados em tempos maiores e sobre valores de pH menores. Nesta tabela temos resultados do tratamento em pH 7.3 o que comprova com a teoria de que quanto mais alcalino for o pH menor será a estabilidade do gás ozônio no efluente conforme a figura 19

Figura 19 – Ação bactericida do Ozônio em pH Ácido e Básico



Fonte: Autor, 2018

Este processo de oxidação aconteceu pela liberação dos oxidantes peróxido de hidrogênio e radicais hidroxilas (H_2O_2 e $OH\cdot$) que foram os causadores da destruição da parede celular das bactérias e conseqüentemente os causadores da morte das mesmas.

4.1.4 Resultados Físico- Químicos

Os resultados físico-químicos conforme as tabelas 9 10 11 e 12 é possível ver que o ozônio não afetou as características físico-químicas e que o parâmetro salinidade se encontrava nas mesmas faixas que a salinidade da água do mar natural.

Tabela 9 – Análises Físico-químicas Experimento 1 *Escherichia coli*

Tempo(min)	pH	Condutividade(ms/cm)	Salinidade(g/L)	Temperatura(°C)
0	4,86	57,83	38,53	18,3
120	4,43	62	41,55	18,3

Fonte: Autor, 2018

Tabela 10 – Análises Físico-químicas Experimento 1 *Samonella typhimurium*

Tempo(min)	pH	Condutividade(ms/cm)	Salinidade(g/L)	Temperatura(°C)
0	4,86	57,83	38,52	18,3
120	4,43	63,1	42,35	18,3

Fonte: Autor, 2018

Tabela 11 – Análises Físico-químicas Experimento 2 *Samonella typhimurium*

Tempo(s)	pH	Condutividade (ms/cm)	Salinidade(g/L)	Temperatura(°C)
0	7,3	56,1	37,27	17,75
30	7,25	56,3	37,41	18
60	7,23	56,3	37,41	18
90	7,3	56,65	37,66	18
120	7,1	56,7	37,70	19,3
180	7,2	57,8	38,50	19,8
240	7,2	58	38,64	20,1
300	7,2	58,35	38,90	20,1

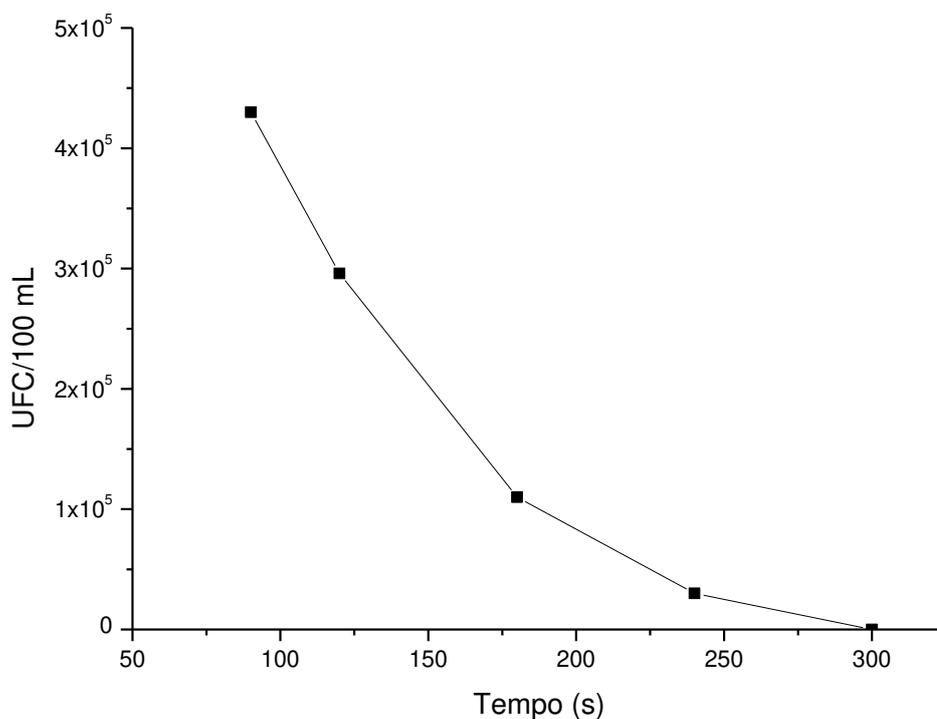
Fonte: Autor, 2018

Tabela 12 – Análises Físico-químicas Experimento 2 *Escherichia coli*

Tempo(s)	pH	Condutividade(ms/cm)	Salinidade(g/L)	Temperatura(°C)
0	4,86	61,1	41	23,1
30	4,83	61,3	41	23,1
60	4,71	61,7	41,2	23,1
90	4,78	61,8	41,4	23,1
120	4,76	61,5	41,2	23,1
180	4,7	61,7	41,3	23,1
240	4,65	61,9	41,5	23,1
300	4,62	61	40,9	23,1

Fonte: Autor, 2018

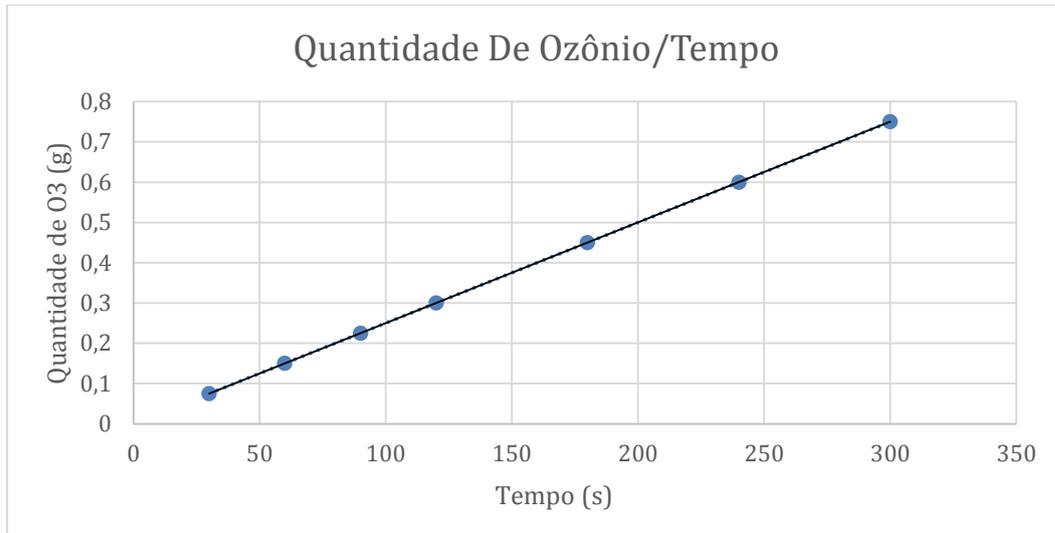
Com base nos resultados da tabela 12 pode-se observar que a exposição ao ozônio da água simulada praticamente não afetou os parâmetros de pH, salinidade, condutividade e temperatura. Esse comportamento era esperado pois a literatura (HOIGNE, 1994) já informava esse comportamento em experimentos similares.

Figura 20 – Gráfico de Decaimento da *Samonella typhimurium* em relação ao tempo

Fonte: Autor, 2018

O gráfico da figura 20 apresenta o decaimento das bactérias em relação ao tempo a partir de 90 segundos. O pH deste experimento foi ajustado para 7,3.

Figura 21 – Gráfico da Quantidade de Ozônio Consumida em Relação ao Tempo



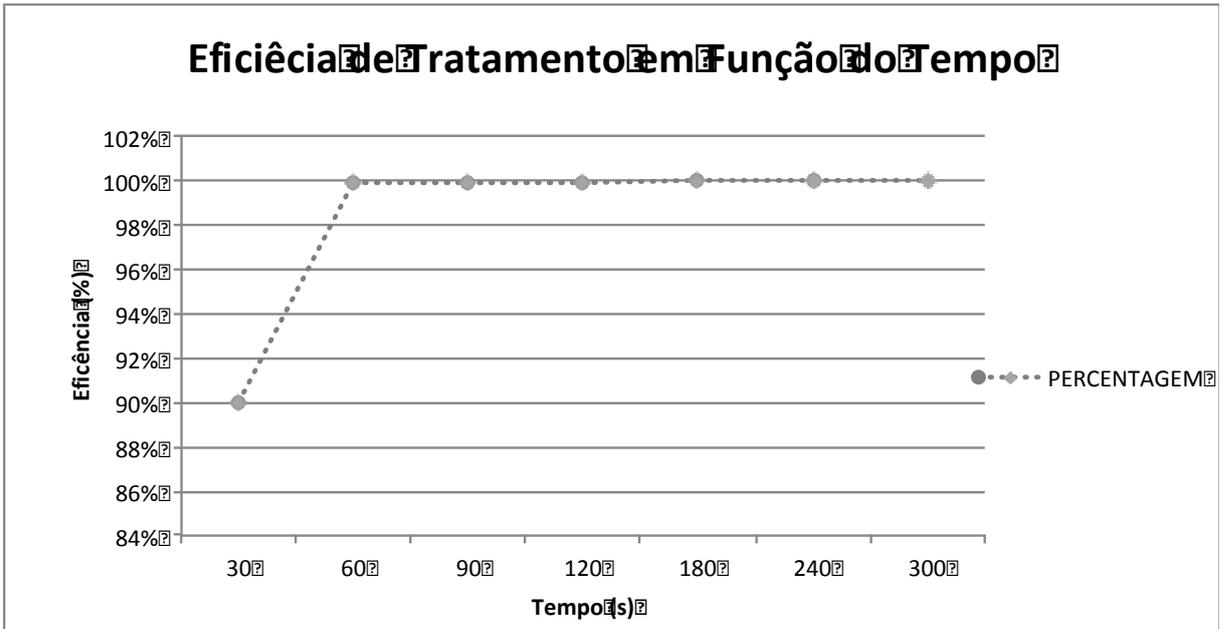
Fonte: Autor, 2018

O gráfico da figura 21 mostra a quantidade de ozônio consumida para a morte total das bactérias no experimento 2 com a bactéria *Samonella typhimurium*, onde foi possível notar que a quantidade de ozônio esteve em excesso, o que serviu para fazer os cálculos cinéticos.

4.1.5 Eficiência de Tratamento

A eficiência obtida do sistema foi satisfatória, mas para termos de legislação a eficiência adequada foi atingida no tempo de 300 segundos conforme mostra a figura 22. Onde em um curto intervalo de tempo o sistema de tratamento atingiu a eficiência de 90%.

Figura 22 – Eficiência do Tratamento em Função do tempo

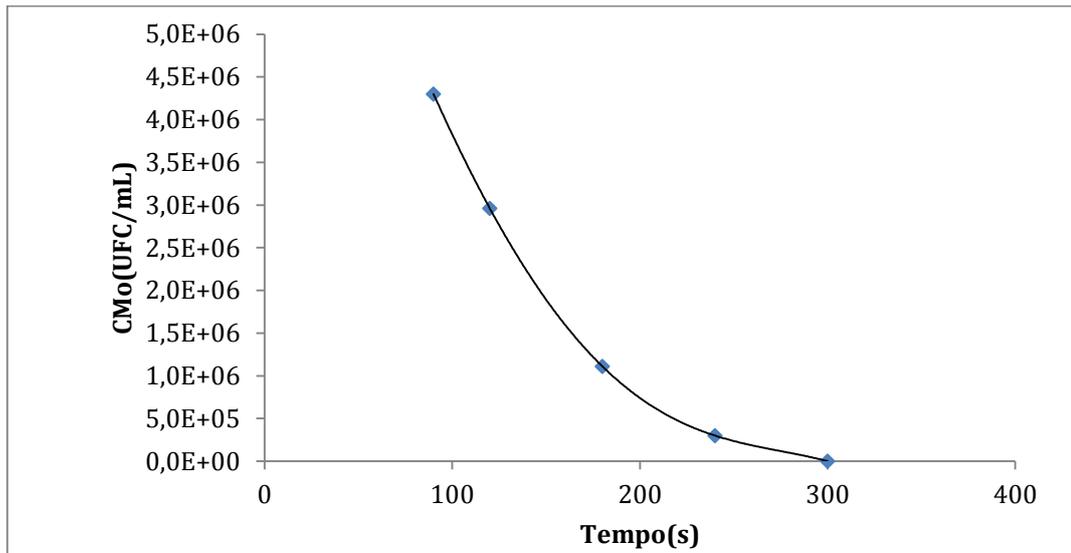


Fonte: Autor, 2018

4.1.6 Resultados Cinéticos

Os resultados cinéticos do experimento 2 com a *Samonella typhimurium* foram obtidos a partir do tempo de 90 segundos em diante conforme a figura 23, Isto porque os tempos abaixo de 90 segundos, suas concentrações de bactérias em UFC/100mL não eram exatas pelo fato das mesmas na contagem de bactérias darem resultados incontáveis ou seja elas tinham acima de 300 colônias na placa de petri nos tempos 0, 30 e 60 segundos.

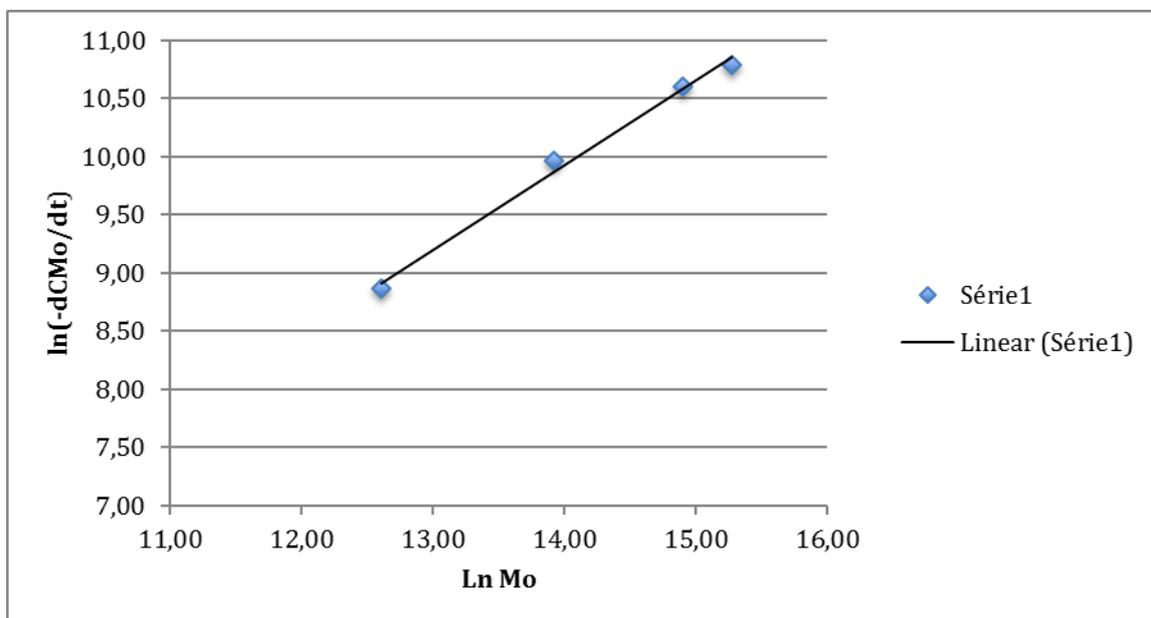
Figura 23 – Gráfico Método do Polinômio



Fonte: Autor, 2018

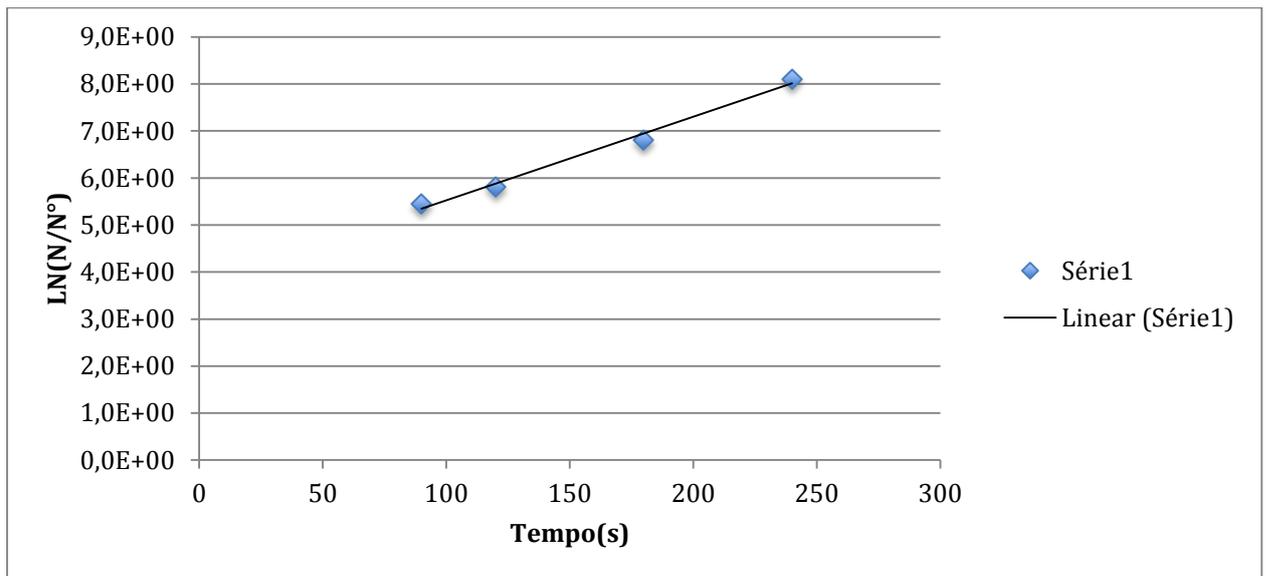
A figura 24 representa a derivada do gráfico da figura 23. Esta representa a derivada da concentração de bactérias em relação ao tempo pelo Logaritmo neperiano da concentração.

Figura 24 – Gráfico do Comportamento Cinético da Reação



Fonte: Autor, 2018

Figura 25 – Gráfico do Comportamento Cinético de CHIKWATSON



Fonte: Autor, 2018

Pelos gráficos é possível visualizar a similaridade da velocidade de concentração em relação ao tempo em ambos métodos, visto que devido à grande quantidade de ozônio que é superior a quantidade de bactérias, levou a diminuição de velocidade ao longo do tempo o que é muito satisfatório para o processo de desinfecção. Graficamente quanto mais a velocidade diminuir menor será a concentração de bactérias na água.

A linearização do gráfico 19 resultou no modelo de equação de velocidade mostrada na equação 6, que nos deu como resultado $k'' = 0,75$ com um $R^2 = 0,99$.

$$rc = kc^{0,73} \quad (6)$$

A cinética representada na figura 24 apresentou a relação em que a velocidade da concentração de bactérias vai diminuindo ao longo do tempo. A visualização gráfica nos dois primeiros pontos mostrou uma velocidade rápida e nos tempos seguintes ela foi diminuindo.

A equação 6 nos deu o parâmetro de k e que pode ser usada para dimensionar o volume e o fluxo de bactérias em um reator adotando os cálculos para um navio, dependendo da intenção do projeto usando a equação de projeto 7 de um reator CSTR, onde V é o volume do reator, X é a eficiência desejada do tratamento,

Fa é o fluxo de entrada de microrganismos no reator por mL(UFC/mL) e o r_a é a taxa de desinfecção do tratamento.

$$V = \frac{Fa_o X}{r_a} \quad (7)$$

4.1.7 Análise Geral dos Resultados

Os resultados acima conseguiram atingir com êxito os objetivos propostos neste trabalho, ficando a água de lastro simulada dentro dos parâmetros exigidos pela legislação. Entretanto, para se expressar na forma gráfica, ou análise de decaimento com o tempo se teve algumas dificuldades pois os microrganismos são vulneráveis a influencias externas difíceis de serem controladas. Os resultados demonstram que o experimento 2 com a *Salmonella thyphimirum* teve a melhor condução para se poder representar graficamente o decaimento das bactérias em relação ao tempo. A metodologia deste experimento foi alterada justamente para se ter os melhores resultados possíveis devido as grandes dificuldades encontradas durante os testes. Estas dificuldades foram o controle da concentração de ozônio dentro da bombona esterilizada que foi resolvida aumentando o intervalo de tempo para se fazer a contaminação da água salgada dentro da mesma e a diminuição do tempo de esterilização, e a diminuição do tempo de tratamento. Mas salienta-se que para efeitos de cumprimento da legislação todos os resultados são satisfatórios pois foi possível eliminar as grandes quantidades de bactérias em pouco tempo de tratamento.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os procedimentos tiveram o objetivo de realizar o tratamento da água de lastro contaminada com uma grande concentração de bactérias e adequá-los a legislação vigente para que os mesmos possam ser lançados ao mar, usando o sistema de tratamento desta água com o ozônio. Verificou-se a eficiência esperada do sistema de tratamento que em um curto intervalo de tempo atingiu os valores estabelecidos na legislação.

O ozônio eliminou mais rápido as bactérias nos testes com a água em pH ácido pela sua característica de se estabilizar por mais tempo nesta faixa de pH o que é de grande relevância este método para se adotar em navios de grande porte. Sendo que as bactérias usadas são Gram-negativas e as mesmas apresentam uma estrutura celular mais fraca em relação as bactérias Gram-positivas.

O segundo experimento com a *Salmonella* apresentou melhores condições de demonstrar o decaimento das UFC com o tempo pelo fato do pH estar aproximadamente igual ao pH do mar o que também influenciou na taxa de tempo de tratamento em relação aos demais testes que foram feitos em pH ácido.

Com relação ao melhor tempo de tratamento, o período de 5 minutos foi o melhor tempo para inativação dos microrganismos, pelo pH ser próximo ao da água do mar. Este resultado satisfatório coloca água dentro dos padrões de lançamentos exigidos por lei.

O sistema atingiu os 90% em 30 segundos o que mesmo assim não foi suficiente para adequar o efluente a legislação.

O ozônio não alterou significativamente as características físico-químicas da água.

A equação da velocidade específica obtida pela linearização mostrou que a velocidade de concentração diminui em relação ao tempo, isto porque o ozônio se encontra em excesso e quantidade de ozônio presente se torna superior as a quantidade de bactérias ao longo do tempo na água o que vai diminuindo a velocidade de concentração. A equação da velocidade se torna uma ferramenta para dimensionar reatores que podem ser usados em navios dependendo dos parâmetros de projeto que se deseja atingir.

Em 25 L foram gastos aproximadamente 0.75 g de ozônio, extrapolando para um navio de 60.000 m³ com um sistema de tratamento de água de lastro em

ciclo fechado e contínuo seriam necessários 1800 kg de ozônio, sendo que em uma viagem de 20 dias seria necessário um gerador de ozônio com a vazão de 4 kg/h.

O sistema gasta pouca energia, sendo que o mesmo tem um gasto de 1kWh no tratamento em 5 minutos foram gastos 0.0084 kWh.

A mudança da metodologia se mostrou eficaz nos resultados. No primeiro experimento com ambas bactérias seria necessário reduzir o intervalo de tempo para de obter melhores resultados de decaimento e análise do comportamento da bactéria em relação a exposição do ozônio.

Para fins de adequação a legislação da IMO o sistema foi eficaz em todos os experimentos pelos desaparecimento total dos microrganismos nos tempos determinados.

Para estudos futuros tem que se analisar o crescimento da bactéria em relação ao tempo e o decréscimo em relação ao agente biocida ozônio. Desenvolver equipamentos que se adequam a estrutura do navio e que não cause corrosão da estrutura metálica do navio pois o ozônio é um agente oxidante.

REFERÊNCIAS

ANGIOLETTO, E; CARDOSO, W; FELTRIN, A.C; GOMES, T; BIAZINI F; MANFIOLETTI, S. Z. Balanço de massa e de energia do tratamento de drenagem ácida de mineração da mina São Geraldo, Siderópolis, SC. Ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos contaminados por mineração. – **Brasil Ozônio** Criciúma, SC : UNESC, 2016.

ANGIOLETTO, E. **DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CERÂMICAS COM PROPRIEDADES ANTIMICROBIANAS**. 2003. 106 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

ANTAQ. Meio Ambiente- Água de Lastro. 2018. Disponível em: http://antaq.gov.br/Portal/MeioAmbiente_AguaDeLastro.asp.

ARAÚJO, Francisco Castelo Branco. **Sistema Portuário Brasileiro Evolução e Desafios**. 2013. 67 f. Trabalho de Conclusão de Curso(Especialização em Engenharia Portuária)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 2013.

B. Langlais, D.A; Reckhow, D.R. Brink. **Ozone in Water Treatment Application and Engineering**. American Water Works association research foundation, 1991, p 31.

BOLDRINI, Eliane Beê; PROCOPIAK, Letícia Knechtel. **DIAGNÓSTICO, DIFICULDADES E MEDIDAS PREVENTIVAS CONTRA A BIOINVASÃO DE ESPÉCIES EXÓTICAS POR ÁGUA DE LASTRO DE NAVIOS NOS TERMINAIS PORTUÁRIOS DA PONTA DO FÉLIX S.A. PORTO DE ANTONINA-P**. Paraná 2018 Sd.

CARDOSO, William Acordi. **UTILIZAÇÃO DO OZÔNIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LAVANDERIA TEXTIL**. 2017. 59 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Ladebima, Unesc, Criciúma, 2017.

CARLTON, James T.. Molluscan Invasions in Marine and Estuarine Communities. **Malacologia**, Greenmanville, n. 14, p.439-454, 1999..

CAVALCANTE, Daniel Augusto. **AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO COM ÁGUA OZONIZADA PARA HIGIENIZAÇÃO DE ALFACE (*Lacuta sativa*)**. 2007. 91 f. Tese (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

CODEBA. **SISTEMA PORTUÁRIO BRASILEIRO**. 2018, Disponível em: <http://www.codeba.com.br/eficiente/sites/portalcodoba/ptbr/site.php?secao=sistemaportuariobrasileiro>.

COLLYER, Wesley. **Água de Lastro, Bioinvasão e Resposta Internacional**. Revista. Jurista., Brasília, v. 9, n. 84, p.145-160, abr./maio, 2007. Disponível em: <https://revistajuridica.presidencia.gov.br/index.php/saj/article/download/362/355>.

CONSORTIUM, The Open Mytilus. -. 2009. Disponível em: <http://www.openmytilusconsortium.org/wp-content/uploads/2013/04/Coleta-Foz-Peixes->

348.jpg>. Acesso em: 03 abr. 2018.

ECYCLE. **Água De Lastro Usada Por Navios Pode Representar Perigo A Ecossistemas Marinhas.** 2018. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/componet/content/article/63-meio-ambiente/2120-agua-de-lastro-usada-por-navios-pode-representar-perigo-a-ecossistemas-marinhas.htm>

FILHO, Germano Nunes Silva; OLIVEIRA, Ventúria Lopes. MICROBIOLOGIA: Manual de Aulas Práticas. Florianópolis 2004 155p.

FIRESTONE, Jeremy CORBET, J. James. Coastal and Port Environments: International Legal and Policy Responses to Reduce Ballast Water Introductions of Potentially Invasive Species. **Sustainable Development Law & Policy.** 2006.

GALES, Christina Ana et al. A virulência de Escherichia coli patogênica extra-intestinal (ExPEC) em relação à idade e ao sexo do hospedeiro. **Mundo da Saúde,** São Paulo. Ago. 2009.

GHADIRI, Mehdi et al. **MANAGEMENT AND ENVIRONMENTAL RISK STUDY OF THE PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS OF BALLAST WATER.** Mar Pollut Bull. 2016

GHODS, Nosaibeh Nosrati; GHADIRI, Mehdi; FRUH, Wolf-Gerrit. **Management And Environmental Risk Study Of The Physicochemical Parameters Of Ballast.**

Herwig, RP et al. Ozone treatment of ballast water on the oil tanker S/T Tonsina: Chemistry, biology and toxicity. Marine Ecology-progress Series - MAR ECOL- 324. 37-55, 2006.

HERWIG, Russell P et al. Mesocosm Experiments For Evaluating The Biological Efficacy Of Ozone Treatment Of Marine Ballast Water. **Marine Pollution Bulletin,** Volume 52, Issue 12, 2006.

IMO. **IMO International Convention for the Control and Management of Ships' Ballast Water and Sediments** (2010). Disponível em: [http://www.imo.org/en/About/Conventions/ListOfConventions/Pages/International-Convention-for-the-Control-and-Management-of-Ships'-Ballast-Water-and-Sediments-\(BWM\).aspx](http://www.imo.org/en/About/Conventions/ListOfConventions/Pages/International-Convention-for-the-Control-and-Management-of-Ships'-Ballast-Water-and-Sediments-(BWM).aspx).

Instituto Brasileiro Do Meio Ambiente E Dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA. **MEXILHÃO DOURADO.** 2017. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/especies-exoticas-invasoras/mexilhao-dourado>.

International Maritime Organization (IMO). **International Convention For The Control And Management Of Ships' Ballast Water And Sediments (Bwm).** 2017. Disponível em: [http://www.imo.org/en/About/Conventions/ListOfConventions/Pages/International-Convention-for-the-Control-and-Management-of-Ships'-Ballast-Water-and-Sediments-\(BWM\).aspx](http://www.imo.org/en/About/Conventions/ListOfConventions/Pages/International-Convention-for-the-Control-and-Management-of-Ships'-Ballast-Water-and-Sediments-(BWM).aspx).

J. HOIGNÉ. **Chemistry Of Aqueous Ozone And Transformation Of Pollutants By Ozonation And Advanced Oxidation Processes**. J. Hubrec (Ed.), The Handbook of Environmental Chemistry Quality and Treatment of Drinking Water, Springer, Berlin (1998),p . 83-141.

JURAS, Ilidia da A. G Martins. **PROBLEMAS CAUSADOS PELA ÁGUA DE LASTRO**. Consultoria Legislativa da área XI Meio ambiente e Direito Ambiental, Organização Territorial, Desenvolvimento Urbano Regional. Consultoria Legislativa. Câmara dos Deputados Brasília 2003.

KIM, C.K., GENTILE, D.M., SPROUL, O.J. Mechanism of ozone inactivation of bacteriophage f2. **Applied and Environmental Microbiology**.1980.

LAGE FILHO, F. A. Ozônio: generalidades, aplicabilidade, estado da arte. Ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos contaminados por mineração. – Criciúma, SC : UNESC, 2016.

LOPES, Germano Nunes Silva; OLIVEIRA, Vetúria Lopes de. MICROBIOLOGIA: MANUAL DE AULAS PRÁTICAS. Florianópolis: UFSC, 2004. 156 p.

MAHMOUD, Amira; FREIRE, Renato S.. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 301/2007, p.1-5, jan. 2017.

MESBAHI, Ehsan.**Latest results from testing seven different technologies under the EU MARTOB project Where do we stand now?** . Second International Symposium on Ballast Water Treatment. Edited by JT Matheickal and S. Raaymakers. International Maritime Organisation, London, UK. 2004

N.B.MOMBA, Maggy et al. **Evaluation of synergy and bacterial regrowth in photocatalytic ozonation disinfection of municipal wastewater**. Science Of The Total Environment, Pretoria, v. 2, n. 10, p.626-635, 2017.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC) MARINE BOARD. **CONTROLLING INTRODUCTIONS OF NONINDIGENOUS SPECIES BY SHIPS BALLAST WATER**. Committee On Ships Ballast Operations Marine Board. Commission On Engineering and Technical Systems. Washington, D.C. 1996.

Organização ONG Água de lastro Brasil. A Água de Lastro e os seus riscos ambientais. São Paulo, Brasil. 2009 Disponível em: http://www.pesca.sp.gov.br/agua_lastro.pdf .

PANOZON. **Ozônio**. 2018 Disponível em: <http://www.panozon.com.br/ozonio>.

PENAFORTE, Leonardo Ruas. **INVASÃO DO MEXILHÃO DOURADO, LIMNOPERNA FORTUNEI (DUNKER, 1857): IMPACTOS, MÉTODOS DE CONTROLE E**. 2013. 65 f. Monografia (Especialização) - Curso de Recursos Hídricos, Instituto de Ciências Biológicas – ICB, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte, 2014.

PEREIRA, Narciso Newton. **ALTERNATIVAS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA DE LASTRO EM PORTOS DE MINÉRIO DE FERRO**. 2012.

PEREIRA, Narciso. **ÁGUA DE LASTRO: GESTÃO E CONTROLE**. São Paulo: Bluncher, 236p 2018.

RICE, R.G. **Application Of Ozone In Water And Wastewater Treatment**. In: Analytical aspects of ozone: treatment of water and wastewater. Edited by R.G. Rice, et.al. Chelsea, MI, Lewis Publishers, 1986. p. 7-26.

TEWALT, Susan J. et al. USE OF OZONE TO REMEDIATE MANGANESE FROM COAL MINE DRAINAGE WATERS¹. In: NATIONAL MEETING OF THE AMERICAN SOCIETY OF MINING AND RECLAMATION, 3134., 2005, Montevasta. Proceedings America Society of Mining and Reclamation. Lexington: Asmr, 2005. p. 1166 - 1177.

Tsolaki, Efi & Diamadopoulou, Evan. Technologies for ballast water treatment: A review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. 85. 19 - 32. 10.1002/jctb.2276. Great Britain, 2010.

VENÂNCIO, Andreza Fabiane. **A IMPORTÂNCIA DA ÁGUA DE LASTRO E SEUS IMPACTOS AO MEIO AMBIENTE**. Itajaí, 2009.

VIANNA, Regina Cecere; CORRADI, Rodrigo de Sousa. **AGUA DE LASTRO: PROBLEMA AMBIENTAL DE DIREITO**. *Juris*, Rio Grande, v. 5, n. 10, p.17-32, dez. 2007.

VON GUNTEN, Urs; HOIGNE, Jiirg (Comp.). **Bromate Formation during Ozonation of Bromide-Containing Waters: Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reactions**. *Environ. Sci. Technol*, Diibendorf, Switzerland, v. 2, n. 9, p.1234-1242, jun. 1994.