

Artigo

Aplicação de Métodos Oxidativos Avançados para a Desinfecção de Água

Brito, C. N.; Araújo, E. G.; Martínez-Huitle, C. A.

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (5), 1617-1634. Data de publicação na Web: 25 de agosto de 2015

<http://www.uff.br/rvq>

Application of Advanced Oxidation Methods for Water Disinfection

Abstract: Chlorination is the most used method in the world for drinking water disinfection. However, the identification of by-products potentially toxic generated by this method has encouraged the development of new alternative disinfection technologies. Among them, heterogeneous photocatalysis, TiO₂ photocatalysis and electrochemical disinfection are considered as suitable alternatives to replace the chlorination method. This review article gives a general overview about these treatment systems that can contribute to drinking water disinfection and it shows the efficiency of recently developed free-chlorine systems.

Keywords: Disinfection water; electrochemistry; photochemistry; chlorination; microorganisms.

Resumo

A cloração é o método mais usado no mundo para a desinfecção de água potável. No entanto, a identificação de subprodutos potencialmente tóxicos gerados por este método tem estimulado o desenvolvimento de novas tecnologias alternativas de desinfecção. Entre elas, fotocatalise heterogênea, fotocatalise de TiO₂ e desinfecção eletroquímica são consideradas alternativas adequadas para substituir o método de cloração. Este artigo de revisão dá uma visão geral sobre estes sistemas de tratamento eletroquímico que podem contribuir para a desinfecção de água potável o que mostra eficiência dos sistemas livres de cloro recentemente desenvolvidos.

Palavras-chave: Desinfecção de água; eletroquímica; fotoquímica; cloração; microorganismos.

* Universidade Federal do Rio Grande do Norte, CCET, Instituto de Química, Lagoa Nova, CEP 59072-970, Brasil. Tel./Fax.: +55 (84) 3211-9224.

✉ carlosmh@quimica.ufrn.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150091](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150091)

Aplicação de Métodos Oxidativos Avançados para a Desinfecção de Água

Chrystiane do N. Brito, Eliane G. de Araújo, Carlos Alberto Martínez-Huitle*

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, CCET, Instituto de Química, Lagoa Nova, CEP 59072-970, Brasil. Tel/Fax.: +55 (84) 3211-9224.

* carlosmh@quimica.ufrn.br

Recebido em 8 de maio de 2014. Aceito para publicação em 23 de agosto de 2015

1. Introdução

1.1. A desinfecção da água

1.2. Desinfecção com cloro

2. Desinfecção da água utilizando fotocatalise heterogênea

2.1. Desativação de micro-organismos utilizando o TiO₂ na fotocatalise

3. Desinfecção eletroquímica

3.1. Exemplos de desinfecção eletroquímica

4. Conclusão

1. Introdução

1.1. A desinfecção da água

O problema da reutilização da água urbana implica em determinadas questões quando se precisa atender as necessidades humanas e proteger o meio ambiente. Os processos de desinfecção geralmente são a última etapa do ciclo de reuso da água e representam a última barreira contra os agentes patogênicos, devido a sua eficácia ser um ponto crucial para a proteção da saúde pública e é, certamente, o ponto mais importante na produção da passagem de água potável.^{1,2} As doenças transmitidas e as

mortes relacionadas à água contaminada continuam sendo um grande problema em vários países. Diarreia, cólera e febre tifoide são algumas das mais importantes dessas doenças e são problemas de saúde relacionados com micro-organismos patogênicos presentes em água. Além disso, as amebíases e esquistossomoses contribuem consideravelmente para a taxa de mortalidade em países em desenvolvimento. Sendo assim, a destruição dos micro-organismos patogênicos da água potável é de crucial importância.

A desinfecção da água potável tem trazido uma importante contribuição para a diminuição da mortalidade mundial.² Esta é realizada através de vários processos de tratamento tais como: barreiras químicas,

coagulação, filtração ou processos químicos, como a cloração e ionização. Estes processos de desinfecção têm dois objetivos principais: a) uma desinfecção primária para a eliminação ou desativação dos contaminantes microbiológicos no fornecimento de água e b) a prevenção de resíduos na rede de distribuição.^{3,4}

A desinfecção de água potável é provavelmente o tema mais discutido quando se refere à purificação de água, assim como a produção de água limpa para finalidades médicas e biológicas. Desta forma, a água utilizada para lavar os instrumentos de usos médicos e odontológicos deve ser de excelente qualidade para garantir a esterilidade do material. Além disso, a segurança dos alimentos é um dos aspectos mais importantes na indústria alimentícia e para garantir que todos os produtos alimentícios cumpram os requisitos impostos por cada governo, devem-se observar vários parâmetros, tais como a preservação e a desinfecção dos alimentos, de particular importância para os frescos, tais como frutas e verduras.^{5,6}

1.2. Desinfecção com cloro

O cloro é um dos desinfetantes mais utilizados. É muito prático e efetivo para a desinfecção de micro-organismos patogênicos.⁷ Este tem sido usado em muitas aplicações, como a desinfecção de patógenos em água potável, piscinas, águas residuais e áreas domésticas. Quando o cloro foi descoberto, ainda não sabia que as enfermidades eram causadas pelos micro-organismos da água. No século XIX percebeu-se que muitas doenças eram contagiosas e que elas poderiam ser evitadas através da desinfecção da água. Posteriormente, iniciaram-se experiências com o cloro como

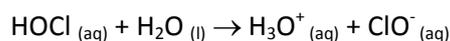
desinfetante.

O cloro elimina micro-organismos patogênicos, como as bactérias e vírus, rompendo ligações químicas moleculares. Os desinfetantes utilizados para esta aplicação consistem em compostos de cloro que podem ligar-se com outros compostos, como as enzimas dos microrganismos, substituindo átomos de hidrogênio por cloro. Isso leva à perda de função biológica, o que causa a morte dos patógenos.⁷

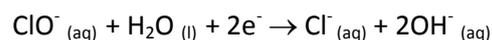
Quando o cloro é adicionado à água, forma-se ácido hipocloroso:



Dependendo do valor do pH, o ácido hipocloroso, em parte, se decompõe em íons de hipoclorito:



Este, por sua vez, se decompõe em íon cloreto e átomo de oxigênio:



As propriedades de desinfecção do cloro em água são baseadas no poder de oxidação dos átomos de oxigênio livres e nas reações de substituição pelo cloro. As paredes das células dos micro-organismos patogênicos estão carregadas negativamente. O ácido hipocloroso, por ser neutro, pode penetrar, em camadas limosas, paredes celulares e camadas protetoras de micro-organismos eliminando-os os micro-organismos (Figura 1). Já o hipoclorito é carregado negativamente, o que dificulta sua difusão, sendo, portanto, menos eficiente.⁷⁻⁹

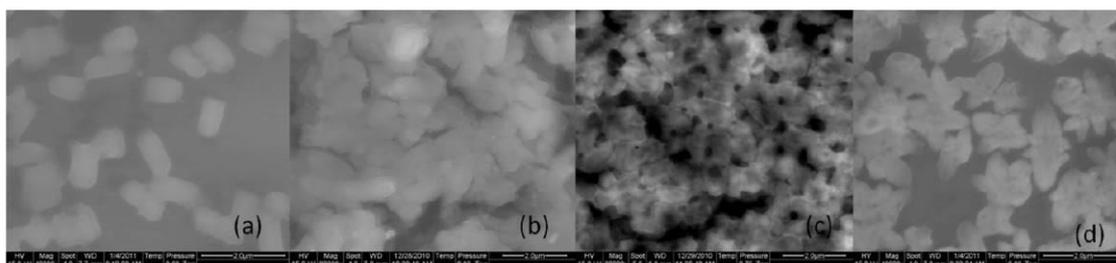


Figura 1. Alterações morfológicas em células de *Escherichia coli*. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV (a) Antes do tratamento (b) após 30 min de eletrólise; (c) Após 60 min de eletrólise; (d) Após 150 min eletrólise. (Adaptado de Li, 2011)

A eficácia da desinfecção com o cloro depende do pH da água. A desinfecção por cloro ocorre de forma mais eficiente em pH entre 5,5 e 7,5, já que o nível de ácido hipocloroso diminuirá quando o valor de pH se elevar. Com um valor de pH 6,0 o nível de ácido hipocloroso é de 80%, contra 20% de íons hipoclorito. Quando o valor de pH é 8,0 a proporção se inverte, enquanto que em pH 7,5 as concentrações se igualam.⁹

Apesar da elevada eficiência do cloro como método de desinfecção, este tem algumas desvantagens como o sabor, odor, ineficiência quando utilizado contra alguns micro-organismos resistentes, além do fato de poder gerar produtos orgânicos potencialmente tóxicos, como tri-halogênio-metanos (compostos clorados que são mutagênicos) e clorofórmio. No entanto, existem agentes desinfetantes alternativos para tentar minimizar a formação de trihalometanos.⁹ Li *et al.* (2011) em seus estudos compararam métodos de desinfecção de água e obtiveram resultados que mostram menor eficiência do cloro frente a micro-organismo presentes na água, quando comparada a outras técnicas.¹⁰

A geração de subprodutos clorados é seguida da reação destes com compostos orgânicos que estão presentes na água o que torna-se um problema para a saúde devido as suas propriedades cancerígenas.^{11,12} Este fato levou a Organização Mundial de Saúde a estabelecer regras para quantidades permitidas destes compostos em água. Além disso, vários estudos epistemológicos têm

sido realizados para investigar as possíveis propriedades cancerígenas da água potável com subprodutos de desinfecção por cloro.¹³ No entanto, a Agência Internacional para a Pesquisa sobre o Câncer estimou que o nível de evidência científica sobre a reação entre a cloração e a ocorrência de câncer, a partir desses estudos, é insuficiente.¹³

Em março de 1998, a Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA) publicou dados sobre os subprodutos de desinfecção, e anunciou que estava considerando a possibilidade de alterar o limite de clorofórmio em água potável de 0 a 300 mg L⁻¹, assumindo uma dose limiar regulada para uma substância cancerígena.¹³

Como resultado de todas estas desvantagens, uma grande variedade de alternativas sobre o uso do cloro para a desinfecção da água potável têm sido proposta.

As alternativas mais importantes que podem substituir o uso do cloro incluem:²

(i) os sistemas químicos como o ozônio, a prata, o cobre, o ferro, iodo, bromo, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro e o permanganato de potássio;

(ii) os sistemas físico-químicos como fotocatalise usando o dióxido de titânio e a desinfecção fotodinâmica;

(iii) a desinfecção eletroquímica;

(iv) nanopartículas;

(v) sistemas físicos como a radiação ultravioleta, ultrassom,, campos de impulsos

elétricos, irradiação, desinfecção magnética e sistemas de micro-ondas.

Embora o dióxido de cloro, ozônio e radiação ultravioleta tenham ganhado aceitação nos processos de tratamento de água, as demais alternativas, não cumprem atualmente os requisitos para a desinfecção primária e resíduos em água potável. No entanto, a desinfecção eletroquímica tornou-se uma das mais promissoras, gerando bons resultados na desinfecção primária e residual.²

Assim, o objetivo deste artigo é de mencionar as técnicas promissoras para a desinfecção da água potável, tais como, a fotocatalise heterogênea e fotocatalise com TiO_2 ,¹⁴ bem como o processo eletroquímico, em substituição à cloração.

2. Desinfecção da água utilizando fotocatalise heterogênea

A fotocatalise heterogênea foi bastante investigada, nesta o radical hidroxila (HO^\bullet), um dos radicais livres mais reativos e um dos oxidantes mais fortes, é aplicada. Foi descoberto que, por fotocatalise heterogênea, o TiO_2 é efetivo em sistemas bioquímicos para destruir células malignas.¹⁵⁻¹⁷ Desta forma, o uso de UV/ TiO_2 aparece como uma técnica muito promissora, porque: (a) evita a formação de compostos halogenados, que podem ser perigosos para os seres humanos; (b) não é uma técnica cara; e (c) parece atuar sobre todos os tipos de bactérias, incluindo gram (+) e (-), e sobre outros micro-organismos.¹⁸ O fotocatalizador é abundante, barato e de fácil recuperação ou pode ser imobilizado sobre suportes adequados. A técnica fotocatalítica é particularmente conveniente para instalações rurais e remotas; e inclusive tem considerado sua aplicação na desinfecção de águas municipais.¹⁹ Esta não necessita de uma fonte alimentação de alta tensão como o ozônio e pode ser usado até mesmo com luz solar. No entanto, pode-se observar que a matéria orgânica interfere na técnica, sendo

aconselhável aplicar um tratamento fotocatalítico como passo final de um tratamento em etapas. A variedade de micro-organismos tratados até o momento indica a sua versatilidade: bactérias, como *Escherichia Coli*, *Lactobacillus acidophilus*, *Fecal Coliforms*, *Streptococcus mutans*, *Streptococcus rattus*, *Streptococcus cricetus*, *Streptococcus sobrinus* AHT, *Deinococcus radiophilus* (que é resistente aos raios γ e rapidamente atacados por HO^\bullet), *Serratia marcescens*, leveduras, como *Saccharomyces cerevisiae*; algas, como *Chlorella vulgaris*, e vírus como *MS2 fago*, *B. fragilis bacteriofago* e *Poliovirus 1*. Para a eliminação dos vírus presentes na água, torna-se necessário o uso de agentes adicionais como o Fe(II) e $\text{O}_{2(g)}$. Embora o mecanismo de ação seja desconhecido, crê-se que a atividade bactericida é devido à oxidação direta da *Coenzima A*. Os radicais HO^\bullet e provavelmente outras espécies ativas como O_2^\bullet , HO_2^\bullet e H_2O_2 provocam danos sobre os micro-organismos. Além disso, devido ao grande tamanho das bactérias, as interações de longo alcance entre elas e o fotocatalizador dificultam a decomposição desses micro-organismos. Ao contrário das interações de curto alcance que favorecem a decomposição.²⁰

2.1. Desativação de micro-organismos utilizando o TiO_2 na fotocatalise

Matsunaga et al. (1985) desenvolveram “um novo conceito de esterilização fotoquímica” pelo qual eles poderiam inativar células microbianas por fotocatalise heterogênea. Suspensões de *Lactobacillus acidophilus* (gram-positivo), *Saccharomyces cerevisiae* (levedura) e *Escherichia coli* (gram-negativo), todas no intervalo de concentração de 10^3 células/mL, foram esterilizadas pela ação do dióxido de titânio dopado com platina (TiO_2/Pt) sob radiação UV com uma lâmpada de iodeto metálico, durante 60 a 120 minutos.²¹ Atribuiu-se a morte dessas células à inibição da respiração, pela oxidação fotoeletroquímica da *Coenzima A* (CoA). A eficiência do processo foi muito

menor para *Chlorella vulgaris* (alga verde). No caso da *Streptococcus mutans* (concentração aproximada 1×10^4 células/mL), com 0,1% de TiO_2 pulverizado e radiação com uma lâmpada de mercúrio de 100 W, mais de 99% das células foram eliminadas (mortas) em 80 minutos, e não foi observado nenhum crescimento de micro-organismos após 100 minutos de radiação.²² Em um reator contínuo (tempo de residência de 16 minutos sob radiação com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 1800 microeinstens/m² s) com TiO_2 imobilizado em uma membrana de acetato de celulosa, foi desinfetado em cultivo de *Escherichia coli*, de concentração inicial de 10^2 células/mL, onde menos de 1% dos organismos sobreviveram.²³

Em 1989, Nagameoku e colaboradores, inativaram com luz de uma lâmpada fluorescente ($\lambda = 578$ nm) e dióxido de titânio (0,1% (m/v) de rutilo), micro-organismos de cavidade oral, em uma concentração de aproximadamente 1×10^4 células/mL. No caso de *Streptococcus cricetus* HS-6, houve uma redução significativa do número de bactérias viáveis, que reduziu aproximadamente de duas ordens de magnitude após 60 minutos.²⁴ No caso de *Actinomyces viscosus* ATCC 19246, houve uma maior inibição de

crescimento, atingindo a não detecção das células vivas após 15 minutos de exposição à luz. Notavelmente, as culturas de *Streptococcus rattus* FA-1 também foram totalmente inativas em 60 minutos de experimento, tanto com luz quanto no escuro. Finalmente, não foi observado nenhum efeito sobre a viabilidade dos micro-organismos *Streptococcus rattus* BHT e *Candida albicans* IFO 1060 tanto em presença quanto na ausência de luz.

Utilizando o efeito esterilizador do dióxido de titânio iluminado, Cai *et al.* (1991) foram capazes de eliminar células malignas humanas.¹⁶ Uma suspensão de células cancerígenas humanas HeLa foram irradiadas em presença de TiO_2 ($100 \mu\text{g cm}^{-3}$) durante 10 minutos com uma lâmpada UV (vapor de mercúrio de alta pressão, 500 W) (Figura 2). Conclui-se que as células tornaram-se inviáveis pela ação dos radicais HO^\bullet e HO_2^\bullet e as lacunas.²⁰ Um ensaio fotoeletroquímico realizado pelo mesmo grupo mostrou que a redução das células viáveis era proporcional ao aumento da fotocorrente anódica,¹⁵ este resultado é também uma evidência da destruição de células por orifícios fotogerados nas partículas de TiO_2 .

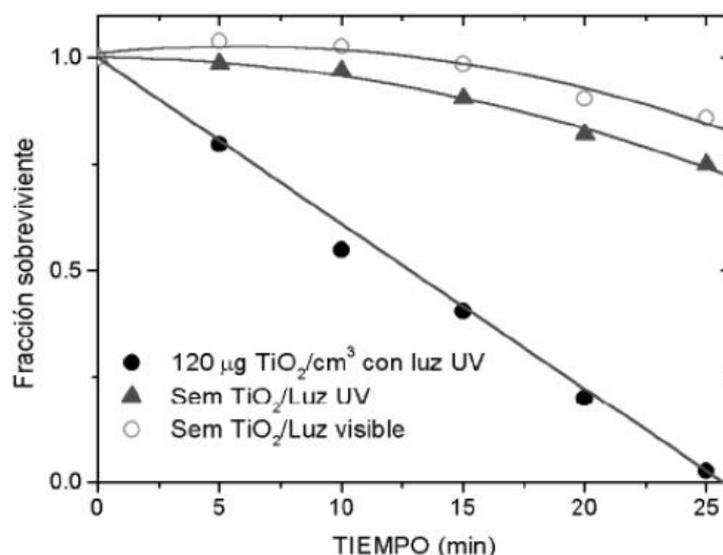


Figura 2. Eficiência da inativação de células *HeLa* em diferentes condições de ensaio. (Adaptada de Cai, 1991)

Com o objetivo de avaliar a fotocatalise heterogênea na desinfecção de água, Ireland *et al.* (1993) irradiaram com luz UV (300-400 nm) anatase imobilizada em um reator de fluxo, no qual recirculam águas recicladas sem cloro ou águas superficiais, a qual foi adicionada uma cultura pura de *Escherichia coli*. No caso das águas recicladas previamente descloradas, após 6 minutos de exposição, observou-se uma redução de células viáveis até 7 ordens de magnitude. A concentração inicial das células estava acima do limite máximo de medição e depois do tratamento diminuiu para um valor menor que 1 UFC/100mL. Em um experimento paralelo, a adição de tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) para a suspensão bacteriana, diminuiu drasticamente o poder de desinfecção do processo. Este efeito foi atribuído ao desaparecimento dos radicais hidroxila, que são sequestradores do tiosulfato.²⁵

Alguns experimentos também foram realizados com águas superficiais, com cor, algas e carbono orgânico total na gama de 20 mg L⁻¹.²⁵ Foi alcançado um fator de redução de coliformes totais de $1,7 \times 10^2$ em 6 minutos de exposição quando a concentração inicial era de 1 UFC/100mL, e de 18 minutos para concentrações mais baixas (<1 UFC/100mL). A redução de bactérias heterotróficas foi menor, onde a concentração inicial passou de $3,4 \times 10^3$ a $2,3 \times 10^2$ UFC/100mL. Para aumentar o poder de desinfecção nesse meio, a concentração de radicais hidroxila aumentou através da adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em quantidades suficientes para manter a concentração de 6,5 mmol L⁻¹ durante os experimentos. Depois de 9 minutos de exposição, coliformes e bactérias heterotróficas foram reduzidos em 3 ordens de magnitude; após 28 minutos observou-se também uma redução da cor da água.

Em 1994, Zhang e colaboradores realizaram experimentos para avaliar o potencial de desinfecção fotocatalítica de bactérias na água usando luz solar. Eles observaram uma desinfecção das células na ordem de 99% após 23 minutos de exposição à luz solar, com uma concentração de 0,2 g L⁻¹ de TiO_2 . Como não foi utilizada a água

natural o possível efeito dos compostos orgânicos e inorgânicos no processo de desinfecção não foi avaliado.²⁶

Em 1994, Sjorgren e Sierka também descreveram a desativação fotocatalítica (1 g L⁻¹ Degussa P25) de um bacteriófago (fago MS2 = ATCC15597B1) usando como hospedeiro *Escherichia coli* (ATCC15597). Em um experimento paralelo também se adicionou $FeSO_4 \cdot H_2O$ (2 μ mol L⁻¹) e utilizou-se uma lâmpada UV de 15 W, $\lambda = 365$ nm, de intensidade 2 mW cm⁻², próxima ao da luz em dias claros (32 mW cm⁻²).¹⁸

Watts *et al.* (1995) realizaram um estudo de potencial de utilização de fotocatalise heterogênea na desinfecção de bactérias e vírus presentes em um efluente proveniente de tratamento secundário de águas residuais, usando luz solar e luz solar simulada (luz negra). Em todos os ensaios utilizou-se TiO_2 (250 mg L⁻¹), coliformes totais, 5×10^7 UFC/mL; coliformes fecais, 1×10^6 UFC/mL e polivírus, 3×10^3 vírus/mL. Os resultados deste trabalho mostraram que o polivírus é inativado mais rapidamente que as bactérias coliformes, tanto com luz artificial (lâmpada de luz negra F40BL) como com luz natural (solar). No caso das bactérias foram necessários 150 minutos de exposição com a lâmpada para alcançar uma redução duas ordens de magnitude, enquanto se alcança a mesma redução do polivírus em 30 minutos de exposição de luz natural ou artificial.²⁷

A fotocatalise heterogênea mostra uma série de vantagens, uma vez que evita a formação de compostos halogenados perigosos e o mau odor. Além disso, não é uma técnica cara e parece atuar sobre todos os tipos de bactérias, incluindo Gram (+) e (-) e sobre outros micro-organismos. O fotocatalisador é abundante e barato, sua regeneração também é fácil ou pode ser imobilizado sobre suportes adequados. É particularmente apropriado para instalações rurais e remotas (acampamentos, instalações militares), e para a desinfecção de águas municipais.²⁸ Ele não necessita de alimentação de alta tensão como o ozônio e pode ser usado mesmo com luz solar. No entanto, pode observar que a matéria

orgânica interfere na técnica. Para evitar tempos de irradiação excessivamente altos, é então aconselhável usar a desinfecção fotocatalítica como passo final de um tratamento de mais de uma etapa.

3. Desinfecção eletroquímica

A utilização de potencial dos métodos de desinfecção eletroquímica tem sido objeto de discussão desde 1950, mas estes sistemas ainda têm que ganhar aceitação na indústria de água, já que a utilização do cloro é o mais frequente. Nos últimos anos, foram desenvolvidos vários sistemas eletroquímicos de desinfecção, oferecendo vantagens tais como: promover tecnologias compatíveis com o meio ambiente, baixo custo de operação, fácil manejo e que favoreçam a desinfecção de uma grande variedade de micro-organismos desde as bactérias até os vírus e as algas.

A aplicação mais útil dos sistemas de desinfecção eletroquímica da água potável está baseada na eletro-geração de agentes desinfetantes ou espécies fortemente oxidantes, que destroem os micro-organismos presentes na água. Este é caso do cloro ativo (eletro-cloração) e das espécies reativas ao oxigênio, que constituem as técnicas mais usadas de desinfecção

eletroquímica. Existem outros de menor importância, como o permanganato de potássio, os íons de alguns metais (p. ex. Cu, Ag) e outros derivados halogenados (de bromo e de iodo).^{29,30}

Mas antes de dar uma visão geral sobre essas técnicas, é importante mostrar como funciona o processo eletroquímico de desinfecção. Na Figura 3 está exemplificada a estrutura de um reator eletroquímico (Figura 3a, reator de tanque; Figura 3b, reator de fluxo contínuo). Em geral, eles constituem de dois eletrodos (ânodo e cátodo) de materiais específicos, sobre os quais se aplica uma diferença de potencial. No compartimento que contém os eletrodos, passará água contaminada, a qual contém vários micro-organismos prejudiciais à saúde, os quais devem ser eliminados durante a aplicação da diferença de potencial mediante as seguintes rotas:^{29,30}

1) os micro-organismos são degradados (incinerados) aproximando-se da superfície do ânodo e/ou;

2) através da geração de espécies fortemente oxidantes que são produzidas na superfície do ânodo (por exemplo; coloro ativo ou espécies reativas de oxigênio), que reage imediatamente com os micro-organismos presentes na água, destruindo-os (Figura 4).

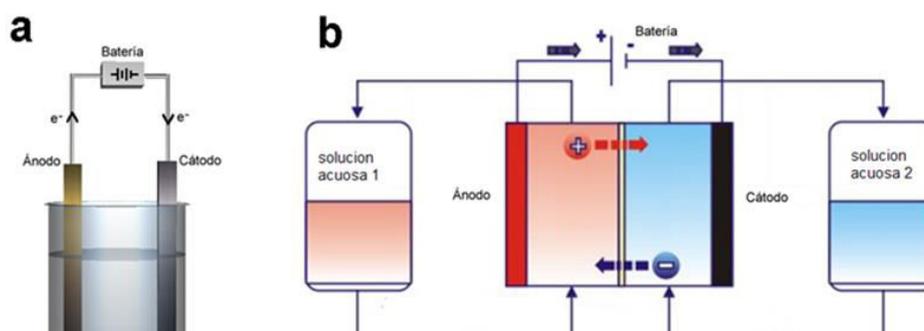


Figura 3. Esquemas de reatores eletroquímicos mais usados para a desinfecção da água potável - **a)** reator de tanque **b)** reator de fluxo contínuo

Com a primeira forma de destruição de micro-organismos (Figura 4, rota a), a principal vantagem da geração *in situ* de desinfetantes (espécies fortemente oxidante), e estes posteriormente eliminarão os micro-organismos presentes (Figura 4, rota c). Enquanto, no segundo caso, eles serão literalmente eletrocutados devido à indução ao processo redox que promovem sua desativação, assim como a participação da corrente elétrica aplicada durante o

tratamento da água potável (Figura 4, rota b). No entanto, o método mais popular é a eletro-cloração, a qual evita os problemas comuns da cloração, como o transporte e armazenamento de substâncias cloradas perigosas.³¹ Na eletro-cloração são dois tipos de procedimentos, a) a produção de cloro ativo de maneira separada e b) a produção direta de oxidantes na água a ser tratada através da eletrólise.

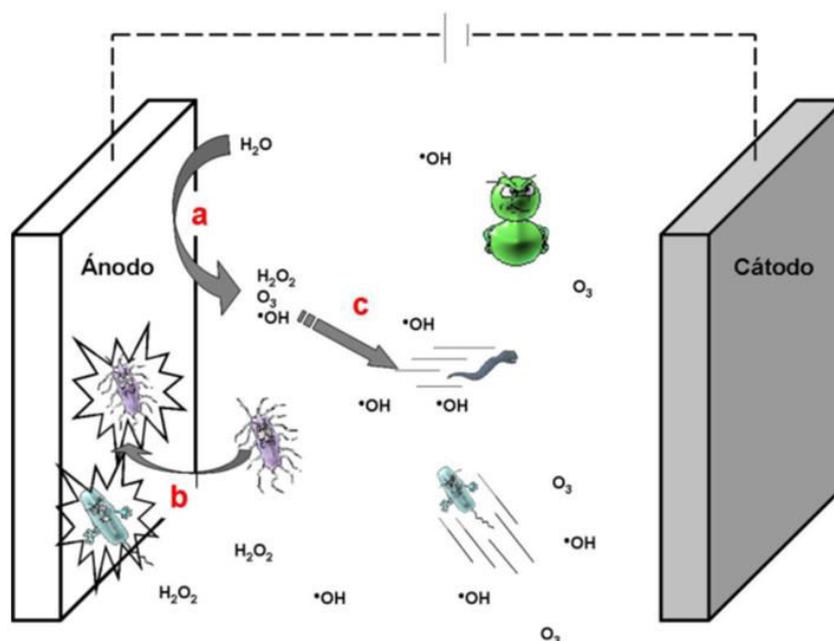
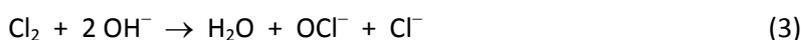
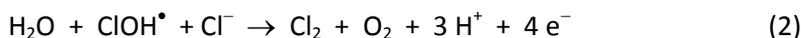
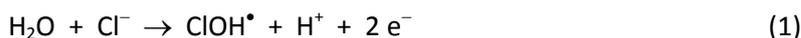


Figura 4. Vias de remoção de micro-organismos através da desinfecção eletroquímica: a) geração de espécies ativas ou fortemente oxidantes, b) incineração direta ou eletrochoque dos micro-organismos que se aproximam do ânodo e c) eliminação dos micro-organismos pela ação oxidante das espécies ativas formadas pelo ânodo mediante a eletrólise da água

As espécies de cloro ativo como Cl₂, HOCl[•], ClO⁻ e ClO₂ tem sido reconhecidos como os principais oxidantes responsáveis pela desativação dos micro-organismos no

processo de eletro-cloração. Essas espécies podem ser produzidas no ânodo através das seguintes reações:³²



Vários investigadores têm apontado que a eficácia da desinfecção por esse método é maior que na cloração, devido à concorrência entre os numerosos agentes oxidantes eletro-geradores durante o processo.³³ Além disso, as espécies de cloro ativo geradas por eletro-cloração são em sua maioria geradas pelo método convencional de cloração da água. Espécies como o ClO_2 e HClO^\bullet (radicais livres), são consideradas quimicamente muito reativas e altamente oxidantes; proporcionando vantagens como a redução

do tempo de desinfecção e a quantidade de cloro usado.

Estudos recentes têm atribuído o poder desinfetante da eletro-cloração a função das espécies de oxigênio reativo (EOR), como radical hidroxila livres ($^\bullet\text{OH}$), oxigênio atômico ($^\bullet\text{O}$), peróxido de hidrogênio e o ozônio (Figura 5, rota a), que podem ser gerados pela eletrólise da água na superfície do ânodo do seguinte modo:³³



Espécies como os radicais livres $^\bullet\text{OH}$, segunda espécie oxidante depois do flúor, garante sua rápida reação com a maioria dos compostos orgânicos e neste caso com os micro-organismos (Figura 5, rota c). Além disso, a curta vida útil do $^\bullet\text{OH}$ e de outras EOR em solução, torna possível assumir o seu papel na desinfecção eletroquímica.

3.1. Exemplos de desinfecção eletroquímica

Nos últimos anos, a oxidação eletroquímica tornou-se uma nova alternativa para o tratamento de água, substituindo os processos tradicionais, porque este processo é relativamente econômico e tem maior eficiência no tratamento. A utilização de métodos eletroquímicos tem-se mostrado eficaz na redução significativa da quantidade de contaminante presente nas águas residuais industriais e também com nível da cor, em particular quando a água residual contém contaminantes orgânicos bioresistentes ou substâncias tóxicas.^{34,35} A degradação de

substâncias húmicas no tratamento de água natural para a produção de água potável usando um eletrodo de $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ executou um bom rendimento depois de aproximadamente 2 horas de eletrólise a 40 mA cm^{-2} .³⁶

Por outro lado, os métodos eletroquímicos seguem demonstrando ser uma promessa como um método de desinfecção da água potável com baixos níveis de cloro livre, hipoclorito de sódio e ácido hipocloroso que são produzidos mediante os mecanismos explicados anteriormente, devido a sua formação *in situ* em soluções que contém NaCl . *Cryptosporidium parvum* oocysts e os esporos de *Clostridium perfringens* são muito resistentes ao cloro e outros desinfetantes de água potável, por isso, Venczel *et al.* (1997), utilizaram um sistema de desinfecção eletroquímica que produz a mistura oxidante que contém, cloro livre, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, ozônio e outros oxidantes de curta duração de vida ativa para alcançar 99,9% de desinfecção dos micro-organismos em 4 h.³⁷ Oxidar a solução parece ser consideravelmente mais eficaz que o

cloro na desinfecção de micro-organismos. Quando os potenciais eram $> 0,7$ V (relativo a um eletrodo saturado de calomelano (SCE)) utiliza-se um eletrodo de carbono em combinação com um reator eletroquímico ou um potencial $> 0,8$ V frente a um SCE em um reator eletroquímico de fibra de carbono; o micro-organismo *Escherichia coli* presente na água potável foi eliminado até $< 5\%$.^{38,39} Do mesmo modo, a desinfecção de *Bacillus subtilis* e *Saccharomyces cerevisiae* encontrados na água potável foram eliminados mediante eletrólise direta de maneira eficiente, mesmo com níveis baixos de cloreto em água tratada.⁴⁰ Além do uso da desinfecção eletroquímica para desinfetar o abastecimento de água potável, o tratamento eletroquímico bactericida tem sido proposto também para uma grande variedade de aplicações. O sistema eletroquímico de tratamento de águas poderia ser utilizado para a desinfecção da água do mar utilizada frequentemente em aquicultura onde os peixes estão propensos a doenças bacterianas e agentes patogênicos como *Vibrio anguillarum* e *V. parahaemolyticus* que foram completamente desativados em alguns experimentos de ensaio.^{41,42} Além disso, quando foram aplicados 0,33 A de corrente, a fração de bactérias sobreviventes de *B. subtilis*, *E. coli*, *S. aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* foi reduzida para 1% depois de 1h de tratamento eletroquímico.⁴³ A bactéria *Legionella*, que se acreditava ser uma fonte de doença em torres de resfriamento e sistemas de água quente, diminuiu em quantidade de $3,4 \times 10^2$ para 1,7 CFU por cada 100 mL a 1,0 kV; ao passo que quando aplicado 1,5 kV não foram detectados resíduos dessa bactéria.⁴⁴

O tratamento eletroquímico mesmo quando obteve um bom efeito na prática clínica para a desinfecção da superfície ocular,⁴⁵ o efeito e a duração do tempo necessário para a esterilização variava com o tipo de micro-organismos, e isto pode ser devido a diferenças nas estruturas.⁴³ Por exemplo, apenas 5 minutos foram necessários para a população de *E. coli* cair a baixo do limite de detecção mediante o uso da metodologia de contagem de culturas de

micro-organismos, mas bacteriófago de *P. aeruginosa* foi capaz de suportar altos valores de corrente elétrica e uma maior duração a exposição de bactérias a corrente direta.⁴⁶ Há poucos estudos publicados em relação a desativação de algas usando oxidação eletroquímica. Feng *et al.* (2003) estudaram a desativação de algas por um sistema de tratamento eletroquímico que foi construído com um eletrodo de $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$, Pt e Ti. A clorofila-A presente em algas, depois do tratamento eletroquímico é quase totalmente eliminada, esta diminui de 270 a $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ pela desativação eletroquímica.

Numerosos sistemas eletroquímicos e materiais de eletrodos foram testados contra uma variedade de micro-organismos. A eficiência na redução das bactérias, vírus e protozoários depende em grande parte do tipo de reator, do material anódico, composição do eletrodo e condições experimentais. Nos últimos anos a aplicação de uma corrente alternada ou potencial, a um reator eletroquímico para a eliminação de vários micro-organismos foi realizada utilizando inúmeros tipos de eletrodos, entre eles pode-se citar alguns metais como Titânio (Ti), Platina (Pt), materiais de carbono como fibra de carbono ativo, malha de carbono, películas de diamante dopados com boro (DDB); e óxidos mistos de metais Ir, Sb, Sn e/ou Ru. Na Tabela 1, são citados alguns exemplos de micro-organismos eliminados e o tipo de material anódico usado na presente investigação. Todos esses micro-organismos têm sido estudados por diferentes grupos de investigação no mundo, demonstrando a eficácia da aplicação de tal processo como alternativa para a purificação da água potável. O principal objetivo da Tabela 1 é mostrar a variedade de micro-organismos que podem ser eliminados mediante o uso da desinfecção eletroquímica.

É importante ressaltar que cada processo depende em grande parte das condições experimentais e do material anódico, no entanto a eliminação de tais micro-organismos (Tabela 2) é obtida em tempos relativamente curtos que podem variar de 5 a 40 min.

Tabela 1. Exemplos de micro-organismos eliminados mediante o uso da desinfecção eletroquímica livre de cloro e com cloro (eletro-cloração)

<i>Desinfecção</i>	<i>Sem eletro-cloração (espécies ativas do oxigênio)</i>		<i>Eletro-cloração (espécies ativas do cloro)</i>	
	<i>Anodo</i>	<i>Micro-organismos</i>	<i>Anodo</i>	<i>Micro-organismos</i>
<i>Metais</i>	Platina (Pt) Titânio (Ti) Rede de Titânio e Níquel (TiN)	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> <i>Escherichia coli</i> , <i>bacteriophage MS2</i> <i>coliformes</i> <i>Aenomas hydrophila</i> , <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , <i>Klebsiella pneumoniae</i> , <i>Pseudomonas cepacia</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i>	Platina (Pt)	<i>Escherichia coli</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>bacteriophage MS2</i>
<i>Óxidos metálicos</i>	IrO_2 $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$	<i>Escherichia coli</i>	Ti/RuO_2 Ti/TiO_2 Ti/RuO_2 $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ $\text{Ti/IrO}_2\text{-TiO}_2$ $\text{Ti/IrO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-O}_2$	<i>Legionella</i> <i>Escherichia coli</i> Alga <i>Mycrocystis aeruginosa</i> <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i> <i>bacteriophage MS2</i>
<i>Derivados do carbono</i>	Fibra de carbono ativado Diamante dopado com boro (DDB)	<i>Escherichia coli</i> <i>Escherichia coli</i> <i>Enterococcus faecalis</i> , <i>coliformes</i> , <i>Enterobacter</i> , <i>coliform</i> <i>Acinetobacter</i> <i>Legionella pneumophila</i>	Diamante dopado com boro (DDB)	<i>Legionella pneumophila</i>

Tabela 2. Desativação de *legionella* em água mineral engarrafada (324 ppm de HCO_3^-) + (128 ppm de NaCl)

Densidade de Corrente	Tempo de Contato	Eliminação de <i>Legionella</i>	% de Eliminação
0	60	57000000	0
50	<1	<10000	>99.9
	5	<1000	>99.99
100	<1	<10000	>99.9
	5	<1000	>99.99
150	<1	<10000	>99.9
	5	<1000	>99.99

(Adaptado de Panizza, 2005)

Por exemplo, Polcaro *et al.* (2007) publicou recentemente os resultados acerca do tratamento de suspensões de bactérias de *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis* e *coliformes* com um reator de tanque agitado que usava um ânodo de DDB. Vários ensaios de desinfecção foram realizados, obtendo uma rápida desativação de todos os micro-organismos em 60, 100 e 300 segundos para *Escherichia coli*, *coliformes* e *enterococci*, respectivamente.³³ Em 1990, Patermarakis e Fountoukidis reduziram os coliformes totais (200-26800 células/mL) em água da torneira aplicando uma corrente elétrica de 2.5 mA.cm⁻² utilizando eletrodos de Ti, em 15,7 minutos.⁴⁸ Enquanto isso, em 1992, Matsunaga e colaboradores reduziram a *Escherichia coli* presente na água da torneira a menos de 2% do valor inicial após 10 minutos de eletrólise com eletrodos de carbono.⁴¹ Por outro lado, as células eletroquímicas DiaCell® tem provado ser eficazes contra *Escherichia coli*, bactérias marinhas H40 e outras bactérias, protozoários e vírus, com uma desativação pelo menos três vezes mais rápida que a dose de cloro convencional.⁴⁹ Além disso, a água engarrafada contém 79 ppm de Cl^- e 324 ppm de HCO_3^- , graças ao conteúdo destes sais na

água potável, a *Legionella pneumophila* tem sido também desativada completamente com densidades de corrente abaixo de 50 mA.cm⁻² com o tempo <5 minutos devido a produção de hipoclorito e peroxidicarbonatos.

Recentemente, como outra, alternativa possível na desinfecção com agentes oxidantes produzidos mediante a desinfecção eletroquímica, prestou bastante atenção aos EOR, tais como $\cdot\text{OH}$, O_3 , H_2O_2 , O_2 e $\cdot\text{O}^{2-}$, que podem ser produzidos junto com o cloro durante a eletrólise (como visto anteriormente). Como prova da eficiência dos EOR, as alterações morfológicas das células induzidas pela desinfecção eletroquímica foram evidentes ao ser observado por microscópio eletroquímico de alta definição dos micro-organismos tratados (Figura 5 e 6).^{39,50}

O alto potencial de oxidação das EOR foi mais eficaz na desinfecção eletroquímica que na desinfecção à base de cloro, para todo tipo de micro-organismos.^{51,52} Por exemplo, a atividade do $\cdot\text{OH}$ é aproximadamente 105 vezes menor que a do cloro, portanto, só uma pequena concentração pode desativar vários micro-organismos em uma extensão considerável.^{52,53}

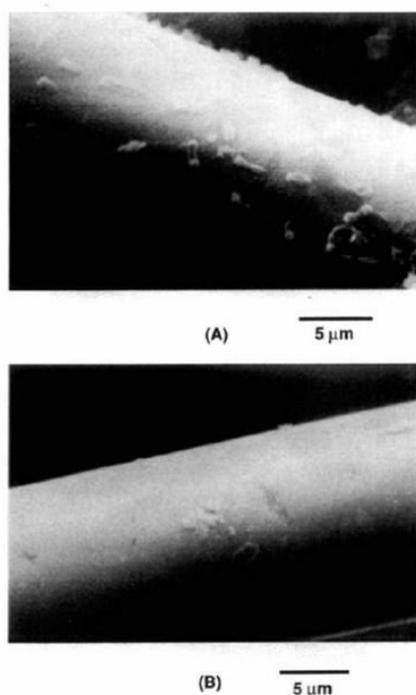


Figura 5. Fotografia da superfície de ACF depois de um experimento em (A) 0 V vs SCE; (B) 0,8 V vs SCE. (Adaptada de Matsunaga, 1994)

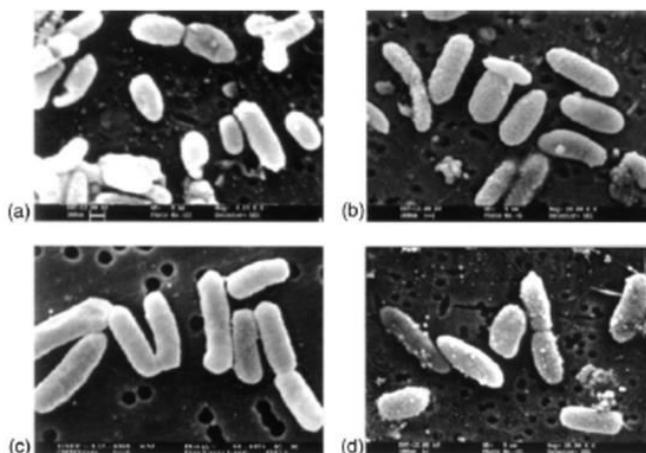


Figura 6. Imagens de células feitas mediante MEV da *E. coli* depois da (a) cloração, (b) ozonização e o tratamento eletroquímico em (c) Na_2SO_4 - água e (d) NaCl - água. (Adaptada de Li, 2004)

Neste sentido, um estudo de Jeong *et al.* (2006) coloca em evidência o poder desta alternativa na desinfecção da água potável, conforme resultados conhecidos muito interessantes sobre a desativação de *Escherichia coli* como um sistema eletroquímico livre de cloro. Os destaques do estudo são o registro das alterações

morfológicas das células depois de 5 minutos de eletrólise por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de força atômica (MFA). Técnicas que permitem explorar em escalas muito pequenas as alterações sofridas pelas bactérias tratadas. As imagens do MET antes e depois do tratamento de desinfecção

eletroquímica, respectivamente, provam a existência de mudanças drásticas na natureza dos conteúdos das células, assim como na

estrutura de suas paredes celulares, depois da eletrólise (Figura 7).

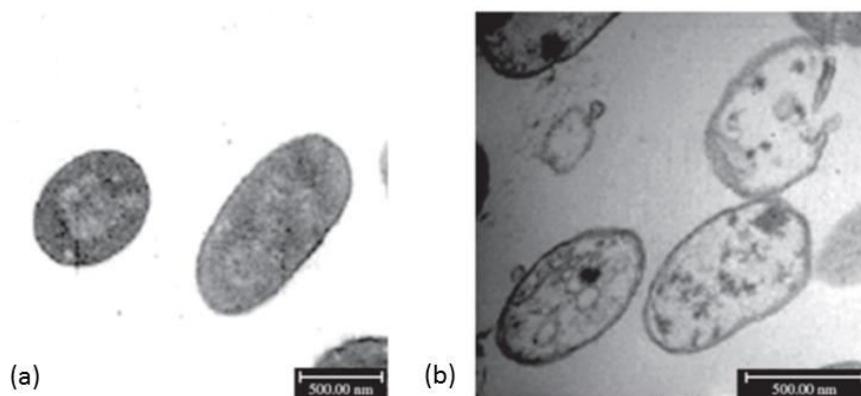


Figura 7. Imagens do MET das bactérias antes (a) e depois (b) da desinfecção eletroquímica. (Adaptada de Jeong, 2006)

Por outro lado, as imagens da MFA da superfície das células sem tratamento parecem ser lisas e planas, enquanto as células tratadas apresentam uma superfície áspera e afundada, como se tivesse reduzido seu conteúdo interno. Estas alterações morfológicas podem ser interpretadas pelo ataque dos EOR que destroem a integridade da membrana das células e conduzem a sua eletrólise. Este estudo mostra claramente que os oxidantes fortes como os EOR formados pela eletrólise da água podem causar uma importante desativação dos micro-organismos, superior ao que pode ser obtida, mediante o processo de eletrocloração.⁵⁴

4. Conclusão

Nas últimas décadas, a eletroquímica se tornou uma alternativa para o combate da contaminação ambiental da água, solo e ar. Os resultados obtidos por vários grupos de investigação no mundo usando diferentes técnicas eletroquímicas (eletro-oxidação, eletro-redução, eletrocoagulação, eletro-flotação, etc.) como métodos de remediação ambiental foram capazes de determinar o

padrão para esses métodos serem eficazes na diminuição dos contaminantes para a prevenção e proteção do ambiente.^{29,30} Antes do processo de oxidação eletroquímica ser considerado uma alternativa de desinfecção de água potável, este foi avaliado para o tratamento de águas residuais industriais e municipais que são eliminadas com grandes quantidades de contaminantes orgânicos e inorgânicos.^{55,56,57} A eficiência e versatilidade deste processo permitiu considerar novas aplicações como explicado ao longo deste artigo. Assim, a rápida redução/eliminação de micro-organismos e a total oxidação das substâncias orgânicas são efetuadas graças a grande quantidade de espécies ativas produzidas (cloro ou EOR) na eletrólise, e estes são fatores importantes que determinam os benefícios dos métodos. Oxidantes como o dióxido de cloro e ozônio, já produzidos industrialmente para a desinfecção, também podem ser eletrogeradores junto com outros oxidantes (cloro molecular, hipoclorito, ácido hipocloroso e peróxido de hidrogênio) mediante o processo eletroquímico de desinfecção. Este último torna-se a técnica mais atrativa e eficaz, além de versátil.^{55,56} Sem dúvida, a aplicabilidade da tecnologia eletroquímica abre novas perspectivas para o tratamento fácil e eficaz da água sem o uso de agentes químicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo financiamento. CAMH agradece os comentários proporcionados pelo Prof. Dr. Jorge G. Ibáñez-Cornejo do Centro Mexicano de química em Microescala (Universidade Iberoamericana-México).

Referências Bibliográficas

- ¹ Galal-Gorchev, H.; *Safety of Water Disinfection: Balancing Chemical and Microbiological Risks*, ILSI Press: Washington DC, 1993.
- ² Kerwick, M. I.; Reddy, S. M.; Chamberlain, A. H. L.; Holt, D. M. Electrochemical disinfection, an environmentally acceptable method of drinking water disinfection? *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 5270. [CrossRef]
- ³ Rhodes-Trussel, R. An overview of disinfection residuals in drinking water distribution systems. *Water Supply* **1998**, *16*, 1. [Link]
- ⁴ Springthorpe, S.; Sattar, S.; A dynamic reactor to study disinfection of drinking water, Vol. 90879, AWWA Research Foundation, 2001.
- ⁵ Hong, J. H.; Gross, K. C. Surface sterilization of whole tomato fruit with sodium hypochlorite influences subsequent postharvest behavior of fresh-cut slices. *Biology and Technology* **1998**, *13*, 51. [CrossRef]
- ⁶ Andrews, S. Evaluation of surface disinfection procedures for enumerating fungi in foods: a collaborative study. *International Journal of Food Microbiology* **1996**, *29*, 177. [PubMed]
- ⁷ Jolley R. L.; Johnson, J. D. *Water chlorination: Chemistry, environmental impact and health effects*, Lewis Publishers: Chelsea, 1985.
- ⁸ Komulainen, H.; Kosma, V.-M.; Vaittinen, S.-L.; Vartianinen, T.; Kaliste-Korhonen, E.; Lotjonen, S.; Tuominen, R. K.; Tuomisto, J. Carcinogenicity of the drinking water mutagen 3-chloro-4- (dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone in the rat. *Journal of the National Cancer Institute* **1997**, *89*, 848. [CrossRef]
- ⁹ Sanches, S. M.; Silva, C. H. T. P.; Vieira, E. M. Agentes desinfetantes alternativos para o tratamento de água. *Química Nova na Escola* **2003**, *17*, 8. [Link]
- ¹⁰ Li, H.; Zhu, X.; Ni, J. Comparison of electrochemical method with ozonation, chlorination and monochloramination in drinking water disinfection. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 9789. [CrossRef]
- ¹¹ Driedger, A. M.; Rennecker, J. L.; Marinas, B. J. Sequential inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with ozone and free chlorine. *Water Research* **2000**, *34*, 3591. [CrossRef]
- ¹² Bull, R. J.; Krasner, S. W.; Daniel, P.; Bull, R. D. *Health effects and occurrence of disinfection by-products*, AWWA Research Foundation and American Water Works Association, 2001.
- ¹³ Reichhardt T. Chlorine industry says EPA rules ignore good science. *Nature* **1999**, *399*, 718. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁴ Ibáñez J.; Guimarães J. R.; Litter M. I.; Pizarro, R. *Desinfección de agua*. Programa Iberoamericano De Ciencia Y Tecnología Para El Desarrollo CyTED, 2001.
- ¹⁵ Fujishima, A.; Cai, R. X.; Otsuki, J.; Hashimoto, K.; Itoh, K.; Yamashita, T.; Kubota, Y. Biochemical application of photoelectrochemistry: photokilling of malignant cells with TiO₂ powder. *Electrochimica Acta* **1993**, *38*, 153. [CrossRef]
- ¹⁶ Cai, R.; Hashimoto, K.; Itoh, K.; Kubota, Y.; Fujishima, A. Photokilling of malignant cells with ultrafine TiO₂ powder. *Chemical Society of Japan Bulletin* **1991**, *64*, 1268. [CrossRef]
- ¹⁷ Huang, N.; Xu, M.; Yuan, Ch.; Yu, R. The study of the photokilling effect and mechanism of ultrafine TiO₂ particles on U937 cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997**, *108*, 229. [CrossRef]
- ¹⁸ Sjogren, J. C.; Sierka, R. A. Inactivation of phage MS2 by iron-aided titanium dioxide photocatalysis. *Applied and Environmental Microbiology* **1994**, *60*, 344. [PubMed]

- ¹⁹ Dillert, R.; Siemon, U.; Bahnemann, D. Photocatalytic disinfection of municipal wastewater. *Chemical Engineering & Technology* **1998**, *21*, 356. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Silva, S. S.; Magalhães, F.; Sansiviero, M. T. C. Nanocompósitos Semicondutores ZnO/TiO₂. Testes Fotocatalíticos. *Química Nova* **2010**, *33*, 85. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Matsunaga T., Tomoda R., Nakajima T.; Wake H. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiology Letters* **1985**, *29*, 211. [[CrossRef](#)]
- ²² Morioka, T.; Saito, T.; Onode, A. K. Antibacterial action of powdered semiconductor on a serotype g Streptococcus mutans (Short communication). *Caries Research* **1988**, *22*, 230. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²³ Matsunaga, T.; Tomode, A.R.; Nakajima, T.; Nakamura, N.; Komine, T. Continuous-sterilization system that uses photoconductor powders. *Applied and Environmental Microbiology* **1988**, *54*, 1330. [[PubMed](#)]
- ²⁴ Nagame, S.; Oku, T. Kambara, M.; Konishi, K. Antibacterial Effect Of The Powdered Semiconductor TiO₂ On The Viability Of Oral Microorganisms. *Journal of Dental Research* **1989**, *68*, 1696. [[Link](#)]
- ²⁵ Ireland, J. C.; Klostermann, P.; Rice, Y. W.; Clark, R. M. Inactivation of Escherichia coli by titanium dioxide photocatalytic oxidation. *Applied and Environmental Microbiology* **1993**, *59*, 1668. [[Link](#)]
- ²⁶ Zhang, P.; Scudato, R. J.; Germano, R. Solar catalytic inactivation of Escherichia coli in aqueous solutions using TiO₂ as catalyst. *Chemosphere* **1994**, *28*, 607. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Watts, R.; Kong, S.; Orr, M. P., Miller, G. C.; Henry, B.Y. Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent. *Water Research* **1995**, *29*, 95. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Melián, J. A. H.; Rodrigues, J. M. D.; Suárez V.; Rendón, Y. T.; Campo, C. V.; Peña J. P. The photocatalytic disinfection of urban waste waters. *Chemosphere* **2000**, *41*, 323. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁹ Ibáñez, J. G. Aplicaciones Electroquímicas Para El Saneamiento Ambiental. *Educación Química* **1997**, *8*, 43. [[Link](#)]
- ³⁰ Ibáñez J. G. Aportaciones de la Electroquímica para el Mejoramiento del Ambiente. *Avance y Perspectiva*, **1999**, *18*, 1. [[Link](#)]
- ³¹ Rajeshwar, K.; Ibáñez, J. G. *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*, Academic Press: San Diego, 1997.
- ³² Liang, W.; Qu, J.; Chen, L.; Liu, H.; Lei, P. Inactivation of Microcystis aeruginosa by continuous electrochemical cycling process in tube using Ti/RuO₂ electrodes. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 4633. [[PubMed](#)]
- ³³ Martínez-Huitle, C. A.; Brillas, E. Electrochemical alternatives for drinking water disinfection. *Angewandte Chemie*, **2008**, *47*, 1998. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Polcaro, A. M.; Vacca, A.; Mascia, M.; Palmas, S.; Pompei, R.; Laconi, S. Characterization of a stirred tank electrochemical cell for water disinfection processes. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 2595. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Korrahti B. K.; Tanyolacü A. Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor. *Water Research* **2003**, *37*, 1505. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁶ Motheo, A. J.; Pinheiro, L. Electrochemical degradation of humic acid. *Science of the Total Environment* **2000**, *256*, 67. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁷ Venczel, L. V.; Arrowood, M.; Hurd, M.; Sobsey, M. D. Inactivation of Cryptosporidium parvum oocysts and Clostridium perfringens spores by a mixed-oxidant disinfectant and by free chlorine. *Applied and Environmental Microbiology* **1997**, *63*, 1598. [[PubMed](#)]
- ³⁸ Matsunaga, T.; Nakasono, S.; Takamuku, T.; Burgess, J. G.; Nakamura, N.; Sode, K. Disinfection of drinking water by using a novel electrochemical reactor employing carbon-cloth electrodes. *Applied and Environmental Microbiology* **1992**, *58*, 686. [[PubMed](#)]
- ³⁹ Matsunaga, T.; Nakasono, S.; Kitajima, Y.; Horiguchi, K. Electrochemical disinfection of bacteria in drinking water using activated carbon fibers. *Biotechnology and*

- Bioengineering* **1994**, *43*, 429. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁰ Bergmann, H.; Iourtchouk, T.; Schops, K.; Bouzek, K. New UV irradiation and direct electrolysis promising methods for water disinfection. *Chemical Engineering Journal* **2002**, *85*, 111. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Jorquera, M. A.; Valencia, G.; Eguchi, M.; Katayose, M.; Riquelme, C.: Disinfection of seawater for hatchery aquaculture systems using electrolytic water. *Aquaculture* **2002**, *207*, 213. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Park, J. C.; Lee, M. S.; Lee, D. H.; Park, B. J.; Han, D. W.; Uzawa, M.; Takatori, K. Inactivation of bacteria in seawater by low amperage electric current. *Applied and Environmental Microbiology* **2003**, *69*, 2405. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴³ Tokuda, H.; Nakanishi, K. Application of direct current to protect bioreactor against contamination. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* **1995**, *59*, 753. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁴ Feng, C.; Suzuki, K.; Zhao, S.; Sugiura, N.; Shimada, S.; Maekawa, T.; Water disinfection by electrochemical treatment. *Bioresource Technology* **2004**, *94*, 21. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁵ Shimmura, S.; Matsumoto, K.; Yaguchi, H.; Okuda, O.; Miyajima, S.; Negi, A.; Shimazaki, J.; Tsubota, K. Acidic electrolysed water in the disinfection of the ocular surface. *Experimental Eye Research* **2000**, *70*, 1. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁶ Drees, K. P.; Abbaszadegan, M.; Maier, R. M. Comparative electrochemical inactivation of bacteria and bacteriophage. *Water Research* **2003**, *37*, 2291. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁷ Feng, C.; Sugiura, N.; Shimada, S.; Maekawa, T. Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system. *Journal of Hazardous Materials* **2003**, *103*, 65. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁸ Patermarakis, G.; Fountoukidis, E. Disinfection of water by electrochemical treatment. *Water Research* **1990**, *24*, 1491. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁹ Panizza, M.; Cerisola, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta* **2005**, *51*, 191. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁰ Li, X. Y.; Diao, H. F.; Fan, F. X. J.; Gu, J. D.; Ding, F.; Tong, A. S. F. Electrochemical Wastewater Disinfection: Identification of Its Principal Germicidal Actions. *Journal of Environmental Engineering* **2004**, *130*, 1217. [[CrossRef](#)]
- ⁵¹ Son, H.; Cho, M.; Chung, H.; Choi, S.; Yoon, J. Bactericidal activity of mixed oxidants: Comparison with free chlorine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2004**, *10*, 705. [[Link](#)]
- ⁵² Cho, M.; Lee, Y.; Chung, H.; Yoon, J. Inactivation of *Escherichia coli* by photochemical reaction of ferrioxalate at slightly acidic and near-neutral pHs. *Applied and Environmental Microbiology* **2004**, *70*, 1129. [[CrossRef](#)]
- ⁵³ Cho, M.; Chung, H.; Choi, W.; Yoon, J. Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Water Research* **2004**, *38*, 1069. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵⁴ Jeong, J.; Kim, J. Y.; Yoon, J. The Role of Reactive Oxygen Species in the Electrochemical Inactivation of Microorganisms. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 6117. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵⁵ Martínez-Huitle, C. A.; Ferro, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 1324. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁶ Martínez-Huitle, C. A.; Hernandez, F.; Ferro, S.; Quiroz Alfaro, M. A.; De Battisti A. Oxidación electroquímica: Una alternativa para el tratamiento de aguas con contaminantes orgánicos. *Afinidad* **2006**, *63*, 26. [[Link](#)]
- ⁵⁷ Martínez-Huitle, C.A.; Brillas, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *166*, 603. [[CrossRef](#)]