

# Uso de Biocidas não oxidantes para maior desempenho de sistemas de OR

Eng° Jorge G. Augello

14 Maio 2020

# Segurança em primeiro lugar



## Mantenha a ergonomia na cabeça

Em home office ou na mesa da cozinha uma boa ergonomia é necessária para manter a boa saúde em geral e prevenir



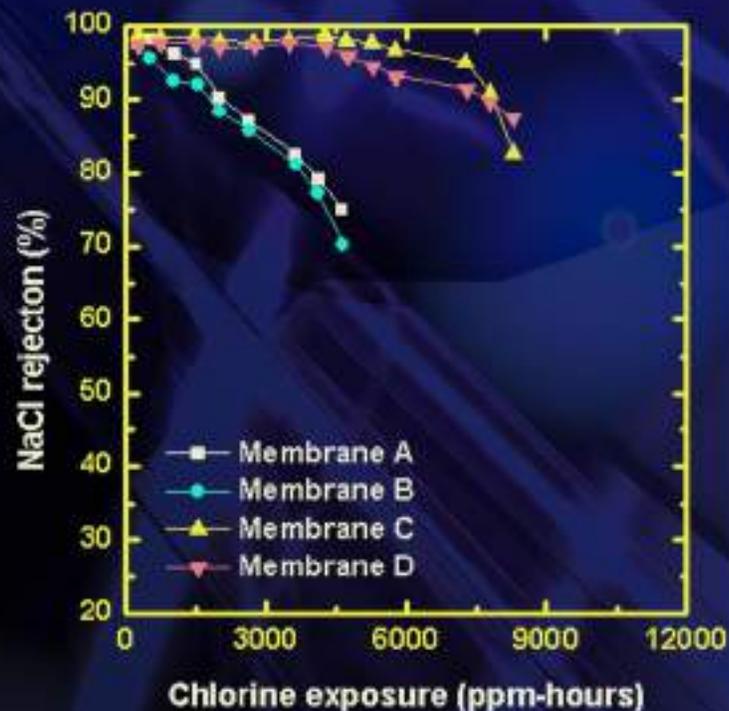
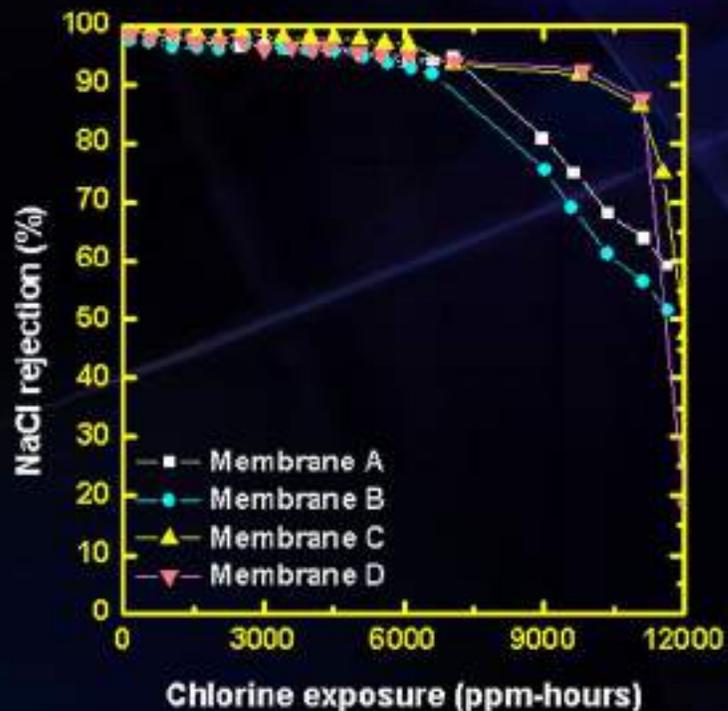
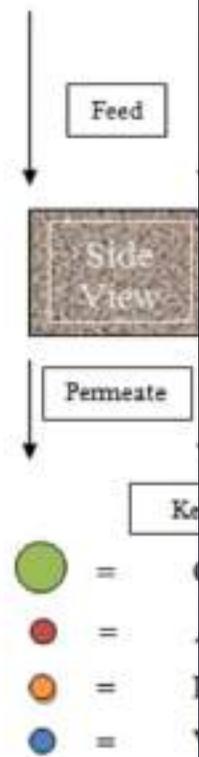
habitual curled, tucked position that most couches seem to encourage? Photo by NeONBRAND on Unsplash.

• O piso do ambiente e nível do objeto.

• Caso tenha carpetes, estão bem fixados nas pontas e ao chão, sem irregularidades?



Maskot / Getty Images



Membranes A through D: commercial membranes

(Source: T. Knoell, *Ultrapure Water*, April 2006, pp.24-31)

Fig. 2: Idealised view of

FILMTEC™ membrane can withstand short-term exposure to free chlorine (hypochlorite); however, its resistance is limited. The membrane can be used successfully in installations where system upsets result in temporary exposure to free chlorine. Eventual degradation may occur after approximately 200–1,000 hours of exposure to 1 ppm concentrations of free chlorine.



**Caution**

If chlorine dioxide is used for raw water sanitation, a combination of bisulfite dosing and activated carbon is strongly recommended for reliable total removal of oxidants. Experience has shown that bisulfite dosing alone will not suffice in this situation.

# Limitações das Tecnologias Oxidativas

- Os biocidas oxidantes convencionais tem afinidade pelos materiais oxidáveis (todos)
  - Sólidos suspensos (TSS)
  - Manganês e Ferro (Mn, Fe)
  - Compostos nitrogenados (águas terciárias e riachos/córregos)
  - Químicos usados em tratamentos de água (fosfonatos, azóis, polímeros)
  - Todos eles combinados geram uma demanda de cloro ou oxidativa)
- Em sistemas contaminados, de reuso ou sob condições de alto pH, à alta demanda de cloro pode virar o tratamento oxidante custoso e inefetivo.
- Os tratamentos altamente oxidantes, em caso de descuido, podem impactar irreversivelmente na vida das membranas e gerar reações de corrosão





# Biocida Não Oxidante

**Buckman**  
LATIN AMERICA

WATER TECHNOLOGIES



## BULAB<sup>®</sup> 8861 (DBNPA)

### Biocida para membranas de osmosis inversa

- Amplio espectro de acción.
- Efectivo en sistemas con bajo tiempo de contacto.
- Apto para usar en membrana delgada y acetato de celulosa.

El Bulab 8861 es un microbicida de amplio espectro para ser utilizado en aplicaciones de tratamiento de agua industrial, incluyendo especialmente sistemas de osmosis inversa y filtración. El producto es efectivo en el control de algas, bacterias, levaduras y hongos.

#### Propiedades Típicas

Aspecto .....	Líquido incoloro a levemente amarillo
Densidad (20 °C) .....	1,15 – 1,25 g/ml
pH (puro).....	2,0 – 4,0

- Controls bacteria that contribute to biofouling
- Can be used economically online at low dosage to inhibit biofilm formation
- Offline use is recommended as part of Clean-in-Place (CIP) procedure
- Fast-acting formulation
- Compatible with thin-film composite (TFC) polyamide RO membranes at use concentration levels
- For off-line or on-line use in various industrial membrane system types (RO, ultrafiltration, nanofiltration and microfiltration)

# Biocida Não Oxidante

**Buckman**

WATER TECHNOLOGIES



**BULAB<sup>®</sup> 8867** (isothiazolin-ona)

Biocida para Membranas de Osmose Reversa

- Efetivo em ampla faixa de pH.
- Para uso em membranas de película fina ou acetato de celulose.

BULAB 8867 é um microbicida de amplo espectro para uso em aplicações de tratamento de água industrial, incluindo osmose reversa e sistemas de filtração. O produto é efetivo no controle de bactérias e fungos.

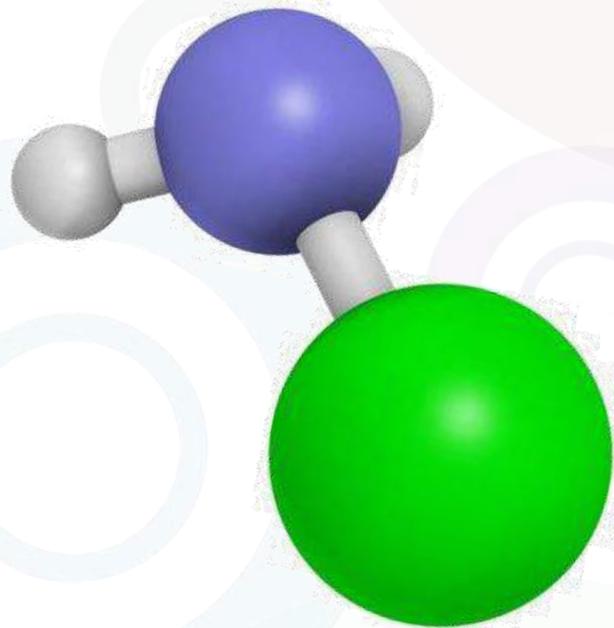
BULAB 8867 é um produto formulado para ser usado tanto em membranas de película fina como em

- Controls biofilm, bacteria, fungi and algae in industrial wastewater systems
- For off-line or on-line use in ultrafiltration and non-medical/non-potable RO systems

## Propriedades Típicas

Aparência .....	Líquido incolor, límpido
pH (puro) .....	4,10
Densidade (20°C) .....	1,04 g/ml

# Química da Monocloramina (OXAMINE®)

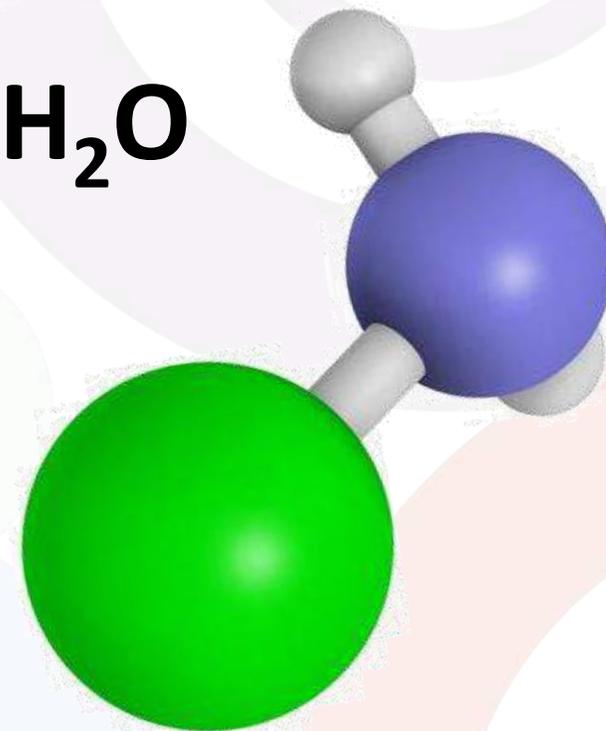


- ✓ Química conhecida desde 1970;
- ✓ Utilizada para desinfetar água potável desde 35 anos;
- ✓ 1 bilhão de pessoas no mundo, estão bebendo água desinfetada com MCA;
- ✓ Aprovada para tratamento de água potável em UK, Suécia, Dinamarca, Austrália, USA, Canadá;
- ✓ E.P.A. (Environmental Protection Agency) aprova seu uso até 4,0 ppm;
- ✓ W.H.O. (World Health Organization) : sugere 3,0 ppm;
- ✓ Portaria 2914 do MS – dez 2011, aprova o uso para água potável no Brasil



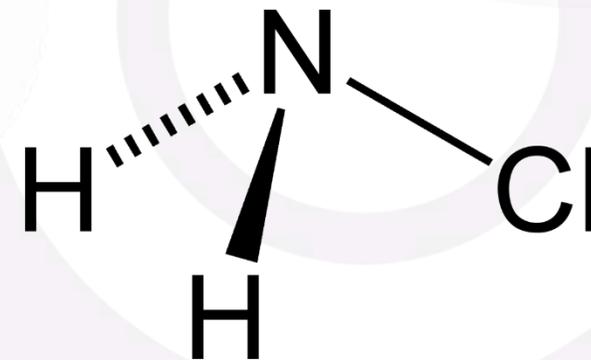
# Química da Monocloramina (OXAMINE®)

- **Monocloramina:** Produzida pela mistura equimolar de Hipoclorito e Amônia



# Química da Monocloramina (OXAMINE®)

- O cloro está combinado com amônia.
- Efeitos da reação:
  - ✓ Não há mais cloro livre presente
  - ✓ Um oxidante forte é convertido em oxidante fraco
  - ✓ Pouca ou não reação com demanda orgânica / química:



*Dosagem definida em função da condição microbiológica do sistema alvo*

*Dosagem **NÃO** é afetada por contaminações de processo, exceto sulfetos e sulfitos*



# Oxamine®: Modo de Ação

- **“Halo”- oxidantes**

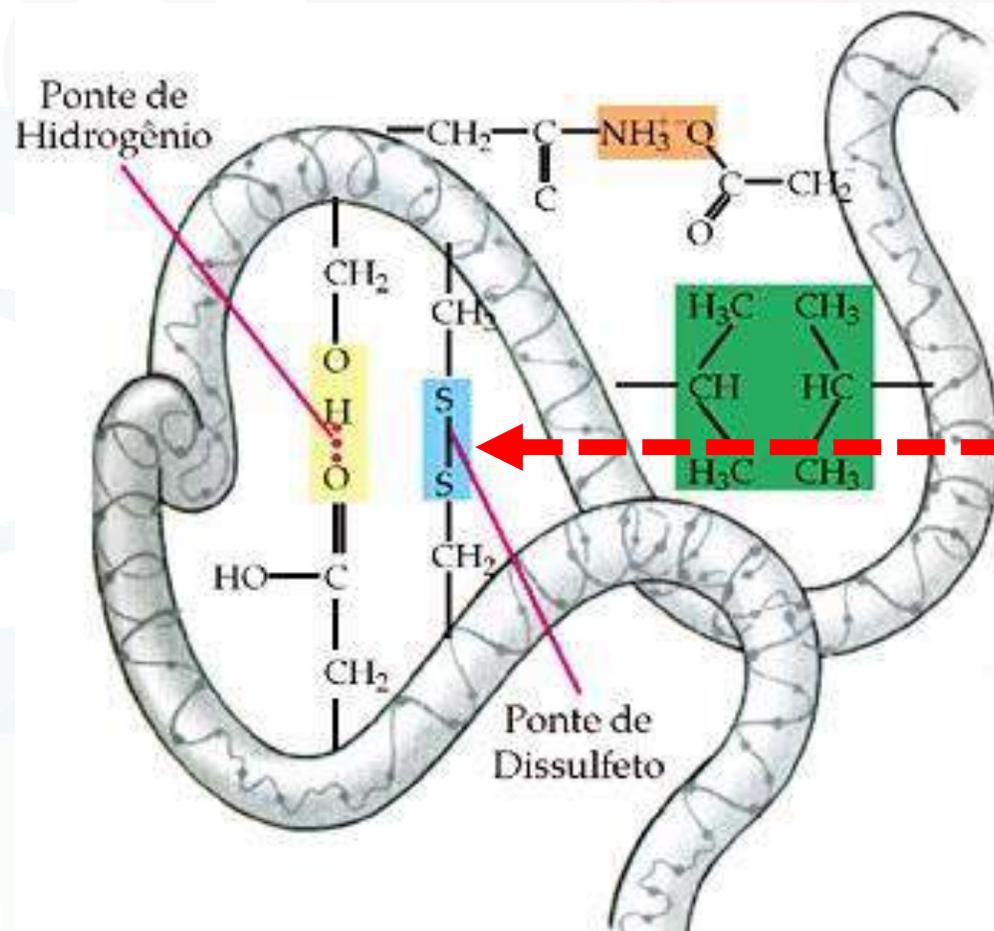
- ✓ Alta reatividade
- ✓ Oxidação de material orgânico
- ✓ Não-discriminativo da biologia

- **Monocloramina**

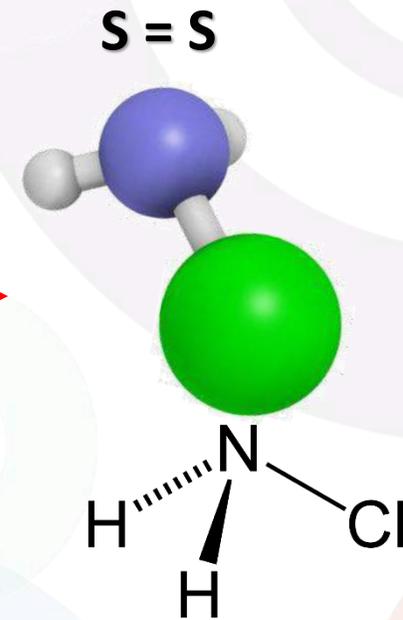
- ✓ Baixa reatividade
- ✓ Pouca oxidação de material orgânico
- ✓ Alta reatividade para ligações *dissulfeto* nas proteínas
- ✓ Alta especificidade biológica.



# Química da Monocloramina



Alta reatividade para ligações  
dissulfeto nas proteínas



Oxamine<sup>®</sup>



# Demanda de Cloro VS Monocloramina

Na maior parte dos sistemas de água as seguintes espécies estão presentes:

## Material biológico

Bactérias, matéria viva

## Compostos do sistema

Antiincrustantes, Dispersantes

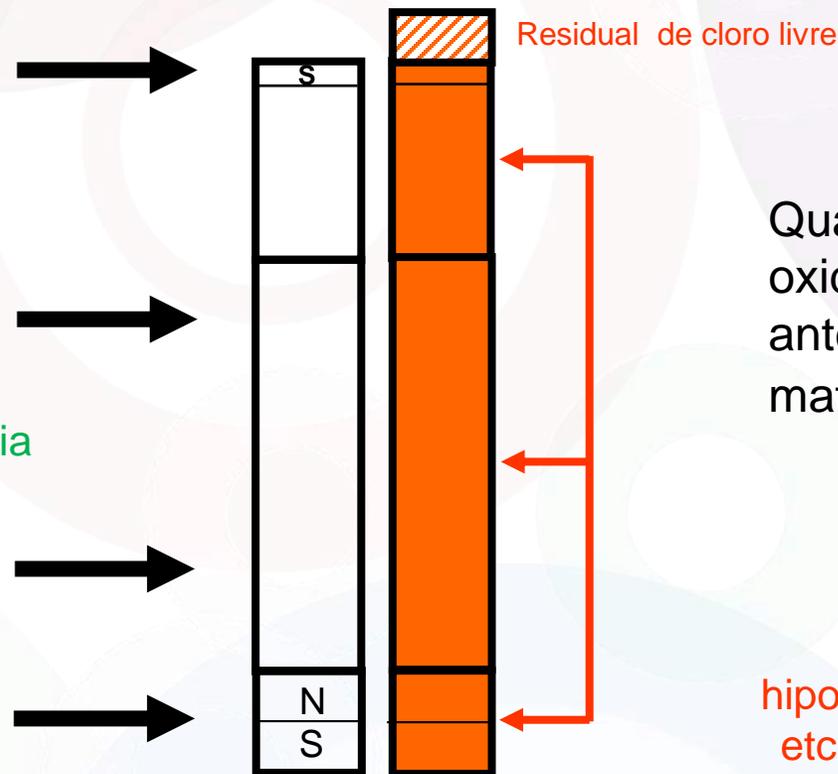
Recheio de Torre, alguma metalurgia

## Material orgânico

Compostos de carbono,  
Polissacáridos em Biofilme

## Material inorgânico

Compostos de S,N reduzidos



Quando se dosa um biocida oxidante, deve reagir com tudo antes de gerar um residual que mate os microrganismos

hipo, cloro gás, dióxido, brometo etc., DMH/hipoclorito, BCDMH



# Demanda de Cloro VS Monocloramina

## Material biológico

Bactérias, matéria viva

## Compostos do sistema

Antiincrustantes, Dispersantes

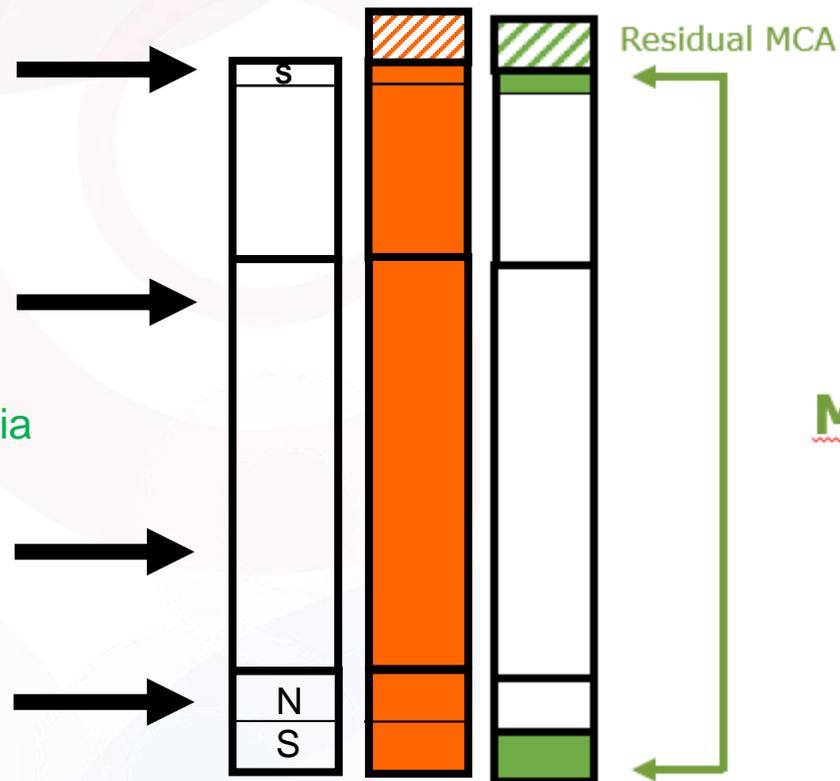
Recheio de Torre, alguma metalurgia

## Material orgânico

Compostos de carbono,  
Polissacáridos em Biofilme

## Material inorgânico

Compostos de S,N reduzidos



Reação com  
Monocloramina



# Demanda de Cloro VS Monocloramina

## Material biológico

Bactérias, matéria viva

## Compostos do sistema

Antiincrustantes, Dispersantes

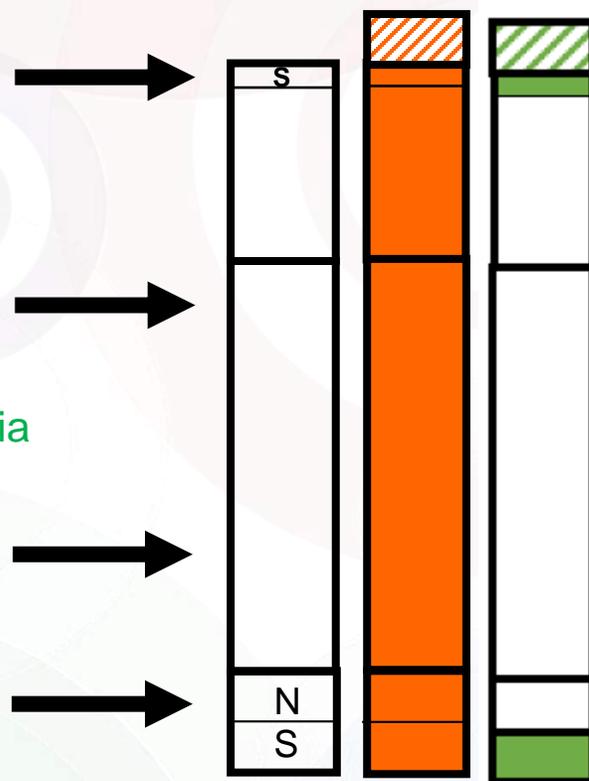
Recheio de Torre, alguma metalurgia

## Material orgânico

Compostos de carbono,  
Polissacáridos em Biofilme

## Material inorgânico

Compostos de S,N reduzidos



6

Água de superfície:

ppm Demanda  
de Cl

0,3

ppm Demanda de  
MCA

20 X



# OXAMINE® vs. Cloro / Hipoclorito

- O cloro livre atua desintegrando (lysis) a parede celular
  - O Cloro é mais efetivo quando se encontra em meio ácido, assim a carga negativa da parede celular não repele a molécula
  - Os compostos de cloro são oxidantes fortes que reagem com tudo no sistema, não só com os microrganismos
- Oxamine atua sendo absorvido dentro da célula e logo quebra caminhos metabólicos, envenenando a célula
  - Oxamine consegue penetrar microrganismos e biofilme pela neutralidade de sua carga molecular
  - Posto que é absorvida e não consumida de imediato numa reação redox, o tempo de contato é bem maior
  - Oxamine é específico para os microrganismos



# Oxamine® VS Oxidative Technologies

## Monocloramina – OXAMINE®

- + Sem reação com compostos orgânicos e  $\text{NH}_3$
- + Seletivo em microbiologia (-S-S-)
- + Não produção de AOX / THM
- + Menor corrosão do que as outras tecnologias oxidativas
- + Ativo em biofilme
- + Atividade ainda bem a altas temperaturas (acima de  $50^\circ\text{C}$ )
- + Ativo em faixa de pH grande
- + Nenhum efeito ou pequena só inibidores de corrosão / incrustações.
- Desativado por sulfito ou  $\text{H}_2\text{S}$
- Volatilidade

**Precisa de um equipamento específico (fornecido e operado pela Buckman)**

## CLORO GAS / HIPOCLORITO

- + Econômico, + disponível
- + Produto Único
- Grande decomposição a  $\text{pH} > 7,5$
- Produção de AOX / THM
- Consumo muito alto em caso de carga orgânica alta
- Reação com  $\text{NH}_3$ , gera MCA não controlada que reverte a tricloramina
- Corrosão
- Não atua no biofilme – queima a superfície do depósito orgânico ( necessita de dispersante )
- bombeamento ( cristalização, formação de gás em tubulações, degradação de membranas de bombas, ...)
- Não permitida para membranas de RO



# Benefícios

- Redução na limpeza causada por biofilme
- Redução de perda de vazão devido a contrapressão
- Diminuição das chances de danos nas membranas devido à aumentos na pressão diferencial por causa de fouling biológico
- Minimiza ou elimina outros custos químicos:
  - Hipoclorito
  - Biocidas
  - Bissulfito
- Agentes de limpeza química
- Redução significativa de horas-homem aplicadas na manutenção da OR (Um case: 400 hh/ano)
- Aumenta confiabilidade do sistema e reduz as taxas de corrosão dos componentes metálicos



# Oxamine® VS Oxidative Technologies

## Monocloramina – OXAMINE®

- + Sem reação com compostos orgânicos e  $\text{NH}_3$
- + Seletivo em microbiologia (-S-S-)
- + Não produção de AOX / THM
- + Menor corrosão do que as outras tecnologias oxidativas
- + Ativo em biofilme
- + Atividade ainda bem a altas temperaturas (acima de 50 ° C)
- + Ativo em faixa de pH grande
- + Nenhum efeito ou pequena só inibidores de corrosão / incrustações.
- Desativado por sulfito ou  $\text{H}_2\text{S}$
- Volatilidade

**Precisa de um equipamento específico (fornecido e operado pela Buckman)**

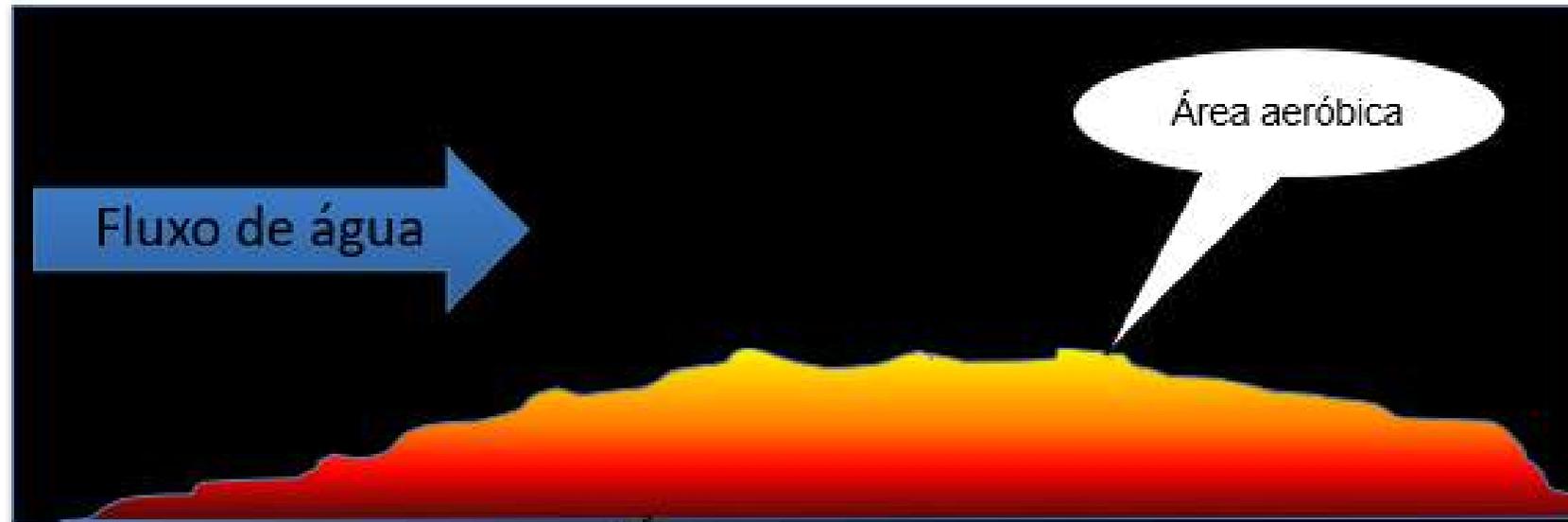
## DIÓXIDO DE CLORO

- + Menos reação contra orgânica e  $\text{NH}_3$ , mas ainda reação de qualquer maneira
- + Mais seletivo em microbiologia do Hypo e Bromação
- Precisa de um equipamento específico
- Alto custo dos reagentes
- Produção de AOX / THM (menos de hipoclorito ou bromação)
- Corrosão
- Pouco ativa em bio-filme
- Explosivo
- Sensível à luz
- volatilidade
- Não permitido para ser usado em membranas de RO



# Monocloramina: Efeito no Biofilme

Superfície tubulação

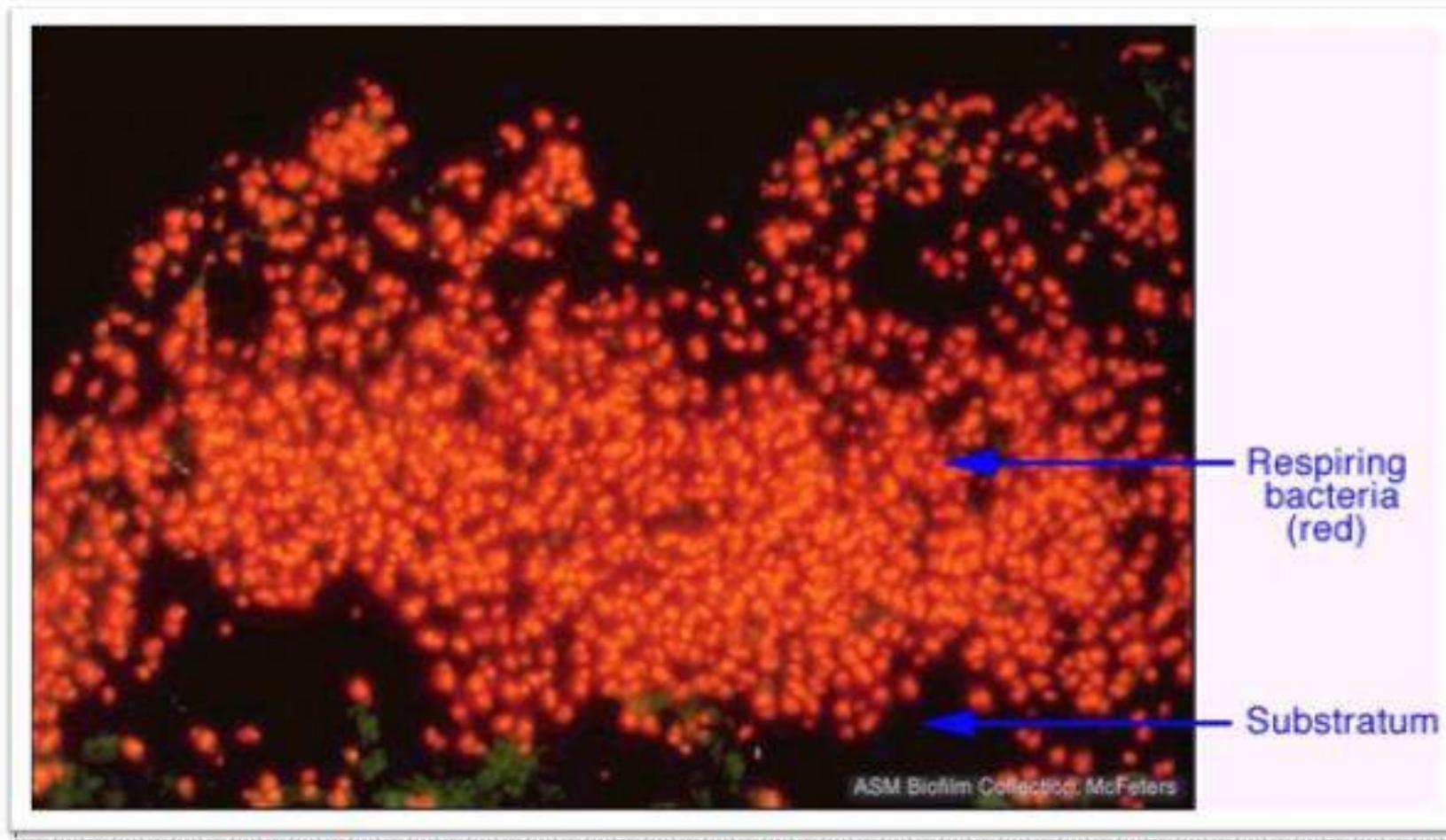


Superfície tubulação

Área anaeróbica com H<sub>2</sub>S e produção de ácido



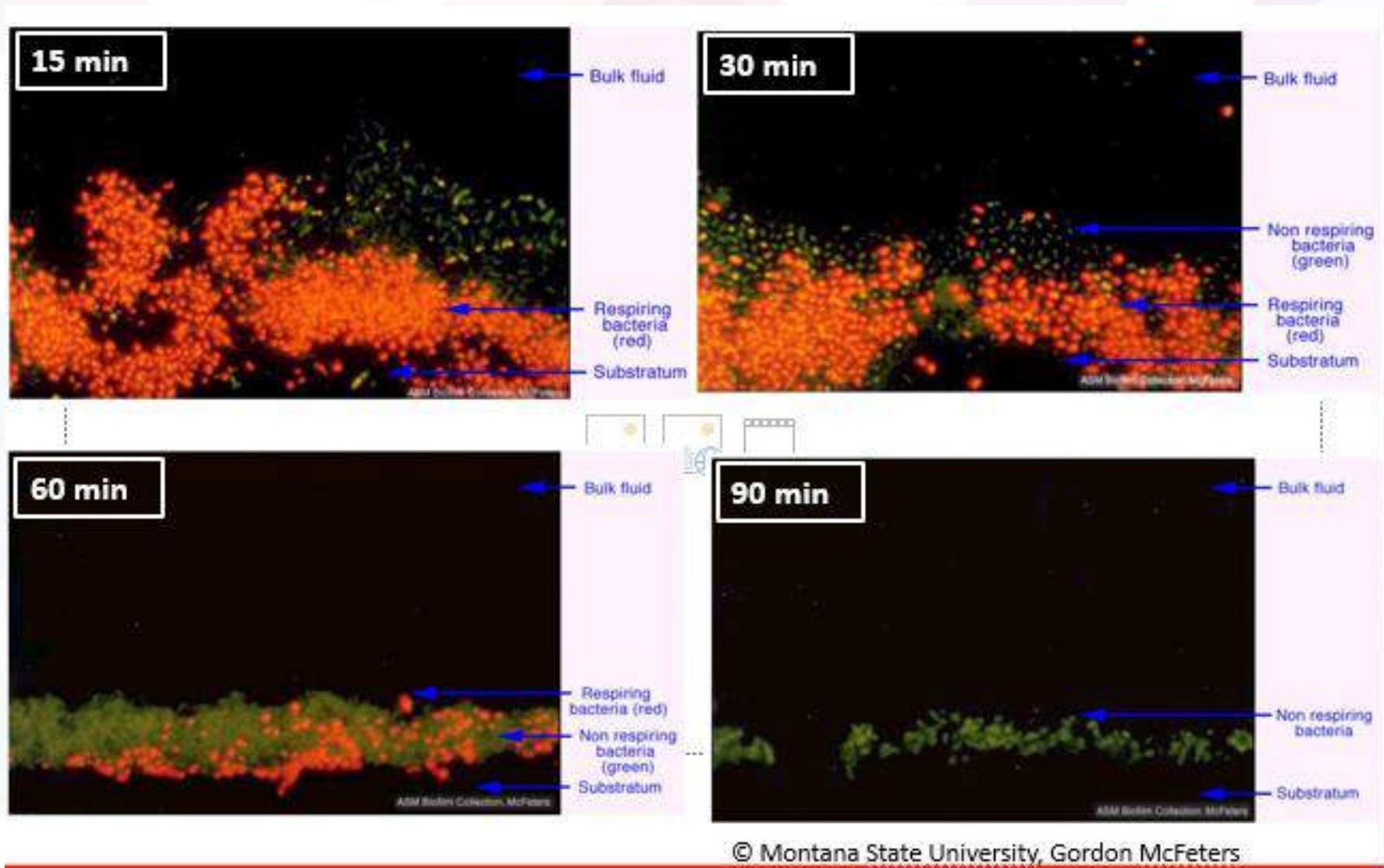
# Monocloramina: Efeito no Biofilme



© Montana State University, Gordon McFeters



# Monocloramina: Efeito no Biofilme



## Impact on RO Membrane

- U
  - M
  - M
- As Oxamine is a much weaker Oxidant as compared to bleach, it will not damage RO Membranes.
  - We have several on-going application and have seen no indication of Membrane degradation.
  - Below is an excerpt from a Dow Tech Manual stating Membrane tolerance of up to 300,000 ppm-hours.

Tech Manual Excerpt



**FILMTEC Membranes**  
Water Chemistry and Pretreatment: Biological Fouling Prevention

**Combined Chlorine**

Sanitization with agents containing combined chlorine is generally not recommended. This includes such compounds as chloramine, chloramine-T, and N-chloroisocyanurate. FILMTEC™ RO and NF membranes are resistant to low concentrations of mild chlorinating agents. Their effectiveness as disinfectants at low concentrations, however, is limited. These compounds can also slowly damage the membrane because they are in equilibrium with small amounts of free chlorine.

For chloramine, the tolerance of the FT30 membrane is 300,000 ppm-h, which implies that dechlorination is not required. Since chloramines are formed by adding ammonia to chlorine, however, it is possible that free chlorine will be present. Since this free chlorine can be damaging to the membrane, dechlorination should still be considered. Moreover, iron catalyzes membrane oxidation by chloramine. Thus care must be taken when chloramine is used as a sanitization agent.

The recommendation is to not use chlorine dioxide with FILMTEC membranes. FILMTEC membranes have shown some compatibility with pure chlorine dioxide. Chlorine dioxide that is generated on-site from chlorine and sodium chlorate, however, is always contaminated with free chlorine that attacks the membrane.

4 anos.



# Agua potable

- Brasil
  - Portaria 2914 de 12-12-2011
  - Até 3 ppm para água com pH entre 6,0 e 9,0
- WHO Guidelines for Drinking-Water Quality
  - Julho 2004
  - Pg 71 até 3 ppm
- NSF60



NSF International

---

**OFFICIAL LISTING**

NSF International certifies that the products appearing on this listing conform to the requirements of NSF/ANSI Standard 60 - Drinking Water Treatment Chemicals - Health Effects.

This is the Official Listing recorded on May 18, 2011.

Buckman Laboratories, Inc.  
1256 North McLean Boulevard  
Memphis, TN 38108-0395  
800-282-5624  
901-278-0330

Facility: Memphis, TN

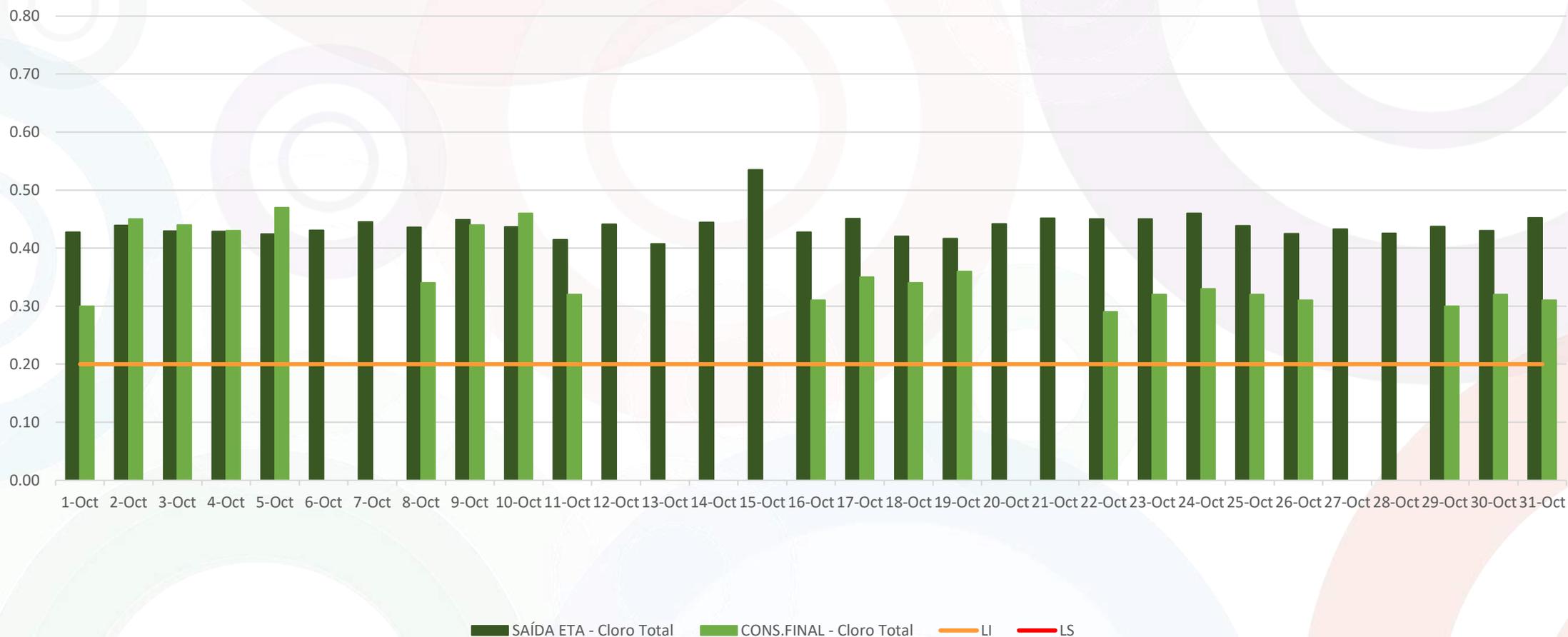
Chemical/ Trade Designation	Function	Max Use
Ammonium Sulfate Osmolite 501E	Chloramination Disinfection & Odorless	5 mg/L
Woolite 8300	Chloramination Disinfection & Oxidation	5 mg/L



# Exemplo Real de Alcance de Aplicação

Água Industrial: Cloro total na saída da ETA x Consumidor final a 7 km de distância.

Água Clarificada: Residual de Cloro Total - Saída ETA x Consumidor Final - OUT/18



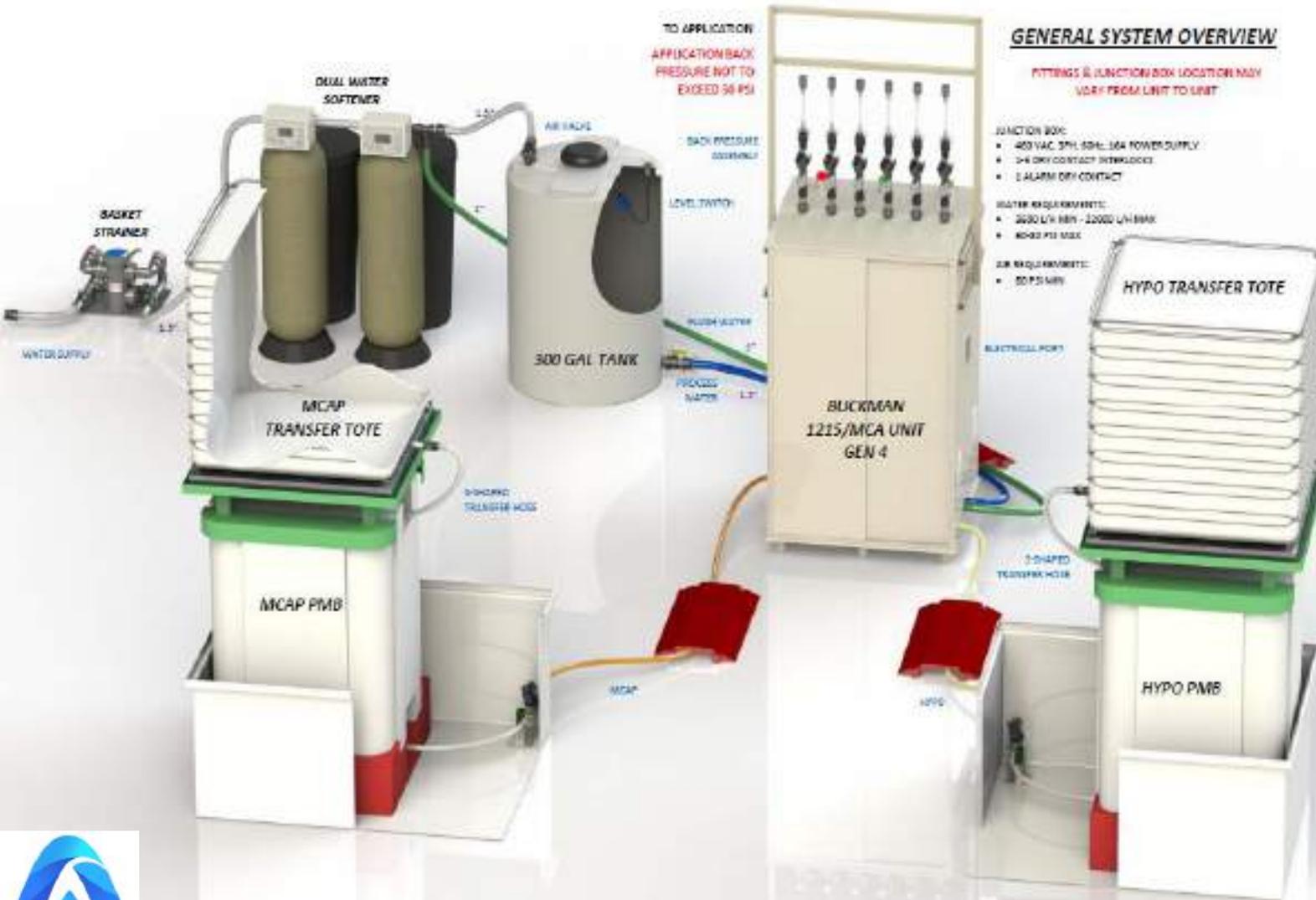
# Sistemas em operação



6 linhas dosando



# Oxamine®: Dimensionamento e Instalação



- Visita “In Loco” Definição do Local
- Disponibilizar 220V – 60Hz – 20A
- Sinal de Interlock (Imprescindível para Start Up)
- Água Limpa: pressão máxima de 6 bar
- Ar comprimido: 4-6 bar

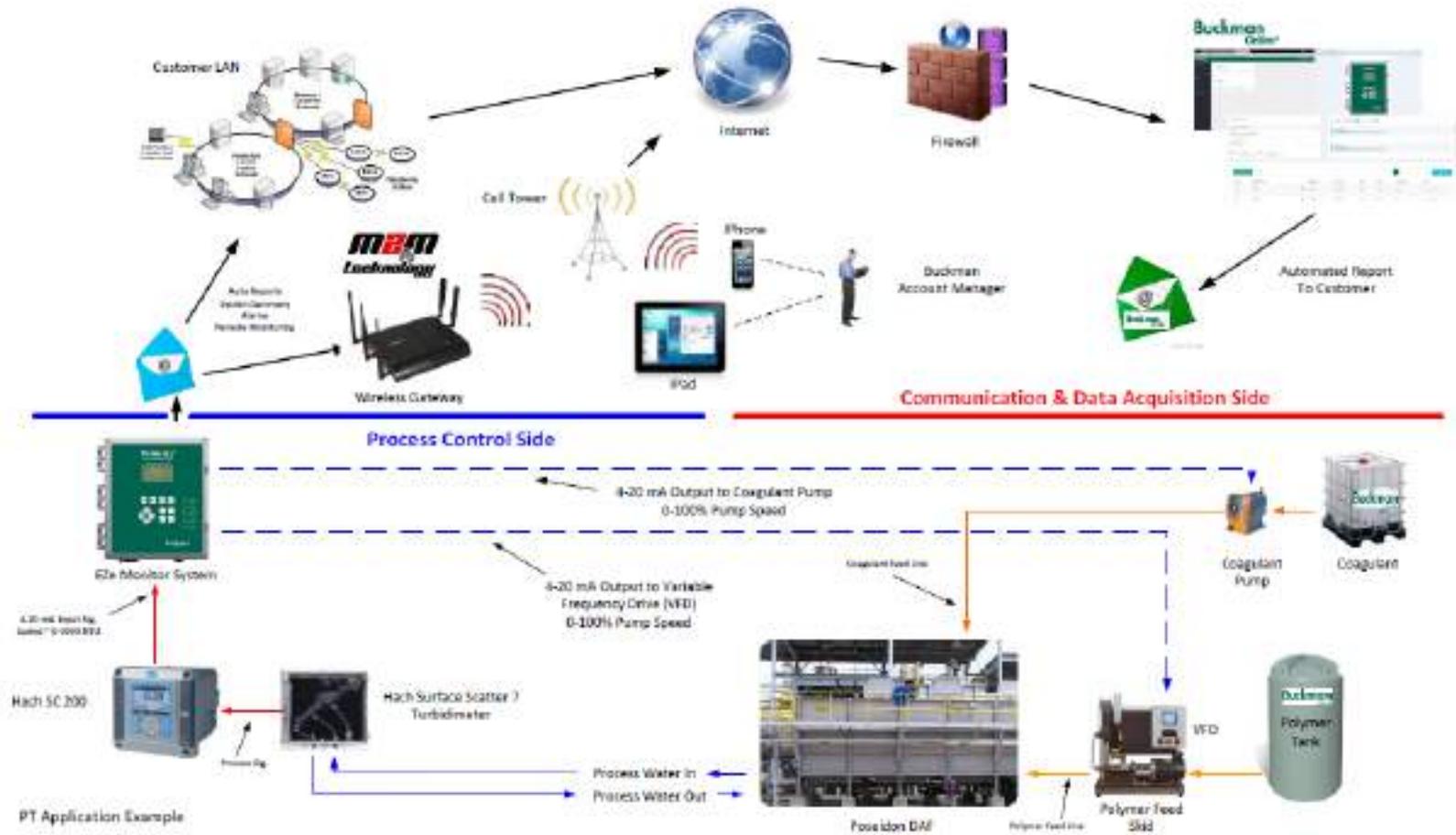


# Oxamine®: Monitoramento Remoto

**Buckman**  
OnSite®

Buckman EZe Monitor OnSite Automation  
System Layout Drawing

Designed & Drawn by:  
Bill Sauter - Technical Specialist  
Buckman North America



# Casos históricos

# Application Example: 1,100 MW Electric Power Plant in the Midwest - RO System Feed Points\*

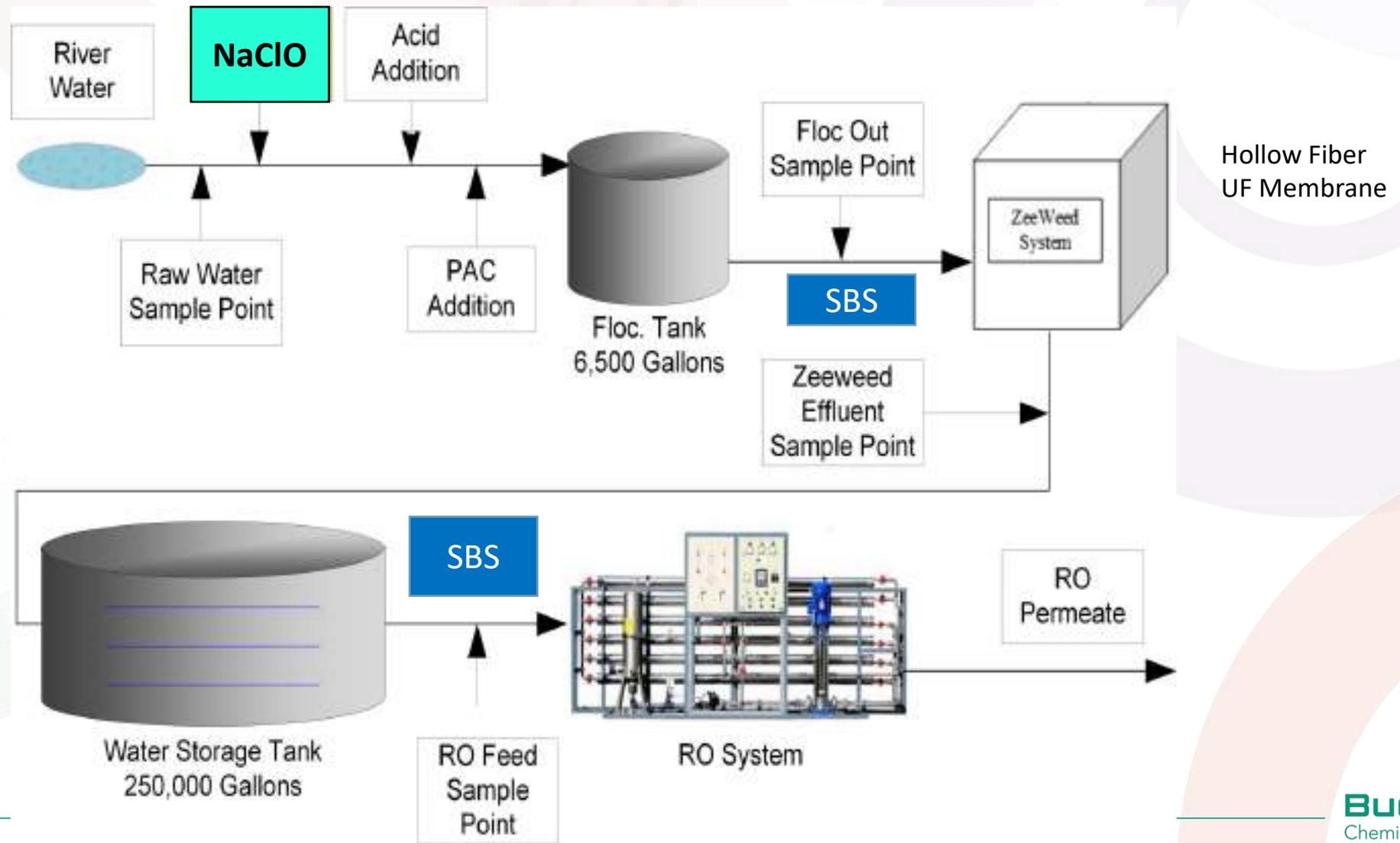
- The coal-fired power station processed ~ 700 GPM (**160 m<sup>3</sup>/h**) of Mississippi River water through a GE ZeeWeed hollow fiber ultra-filtration system. A portion of the UF treated water (~ 200-300 GPM -**45/70 m<sup>3</sup>/h-**) was further processed via RO trains into boiler make-up water. The RO trains used Dow FILMTEC polyamide membranes.
- Prior to Oxamine®, the plant used **16,000 - 18,000 Gallon of bleach per year (75.000 Kg)** to disinfect the service water system and to perform routine cleanings of the ZeeWeed system. This, however, was not enough to prevent fouling of the **RO membranes which were cleaned as frequently as once per week** during heavier fouling periods. The plant was also required to **use bi-sulfite to remove chlorine** from the water feeding the RO trains to protect the membranes from chlorine damage.



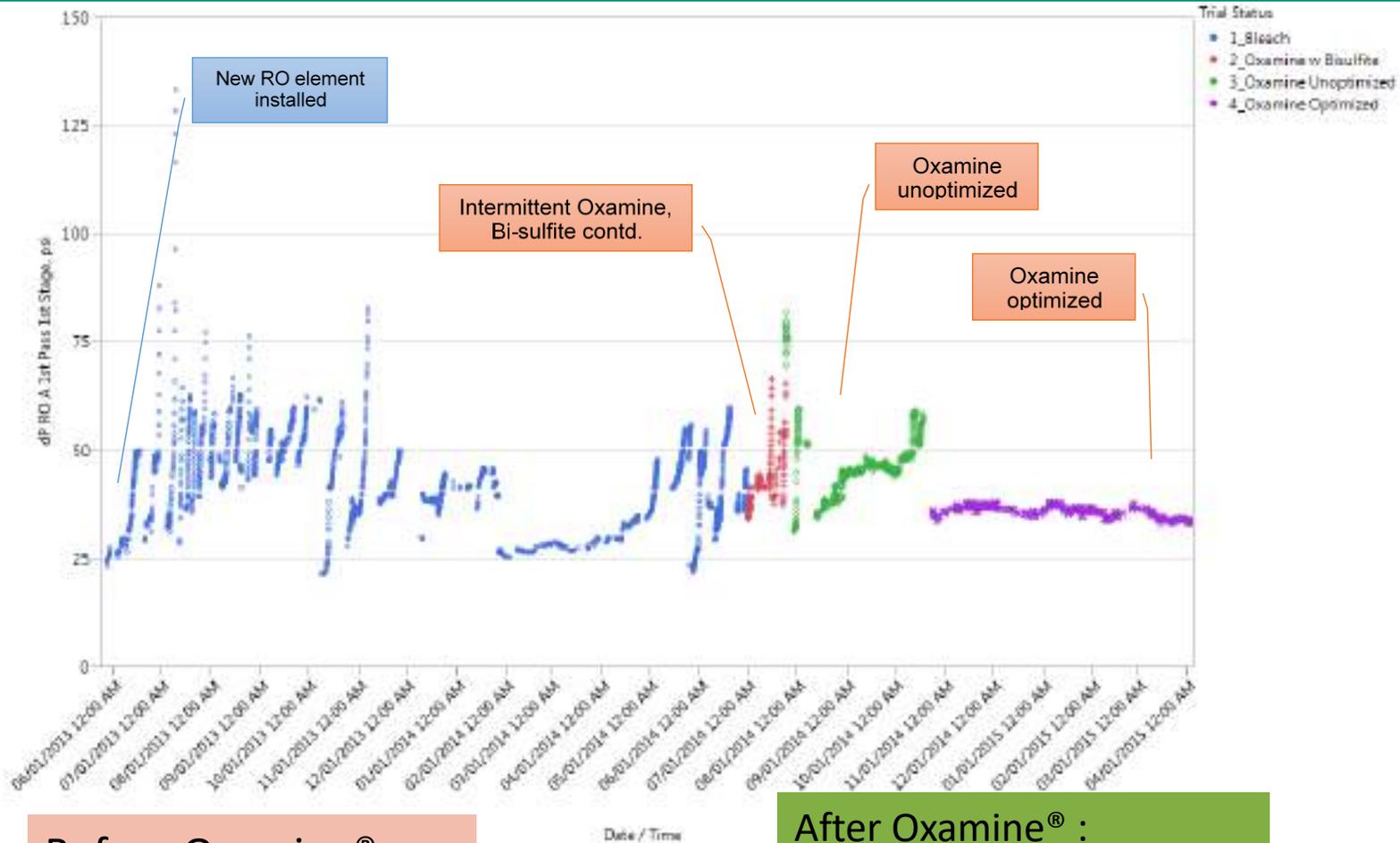
\* a detailed technical report of the trial is available

# Application Example: 1,100 MW Electric Power Plant in the Midwest - RO System Feed Points

160 M3/h



# Application Example: 1,100 MW Electric Power Plant in the Midwest – Trial Data



Before Oxamine® :

- Sharp  $\Delta P$  rises
- Frequent CIP's

After Oxamine® :

- Flat  $\Delta P$
- Rare CIP's
- Stable RO operation



# Application Example: 1,100 MW Electric Power Plant in the Midwest - Benefits

- The running time of the RO system increased from 29 to 204 days. Costly cleaning chemicals and employee overtime associated with shutdowns and cleanings were eliminated.
- The plant discontinued the direct application of bleach and bisulfite dechlorination, reducing bleach consumption eight fold (down to estimated 2,200 Gal/year (9200 Kg/ano) required for Oxamine<sup>®</sup> generation).
- The Oxamine<sup>®</sup> treatment was found to be safe for a direct contact with the polyamide RO membranes. An autopsy performed after 6 months of Oxamine<sup>®</sup> use showed no signs of damage to the membrane material.



# ROI - Oxamine® is a more effective biocide

- Oxamine® is now enabled in the applications where it could not be used before. The \$/kg/lbs basis becomes irrelevant.
- Oxamine® dosage can be just one third what other alternative microbicides. Oxamine® won't undermine the efficacy of other chemicals such as raw water clarification chemistries. In fact, Oxamine® allows coagulants and flocculants to work to their fullest potential
- By cutting chlorine use by 60–70%, chemistry costs are cut and downtime is avoided.
- The customer is protected from unexpected costs because the equipment is owned and maintained by Buckman - no capital investment is necessary.





# **Sandy Creek Power Generation Plant**



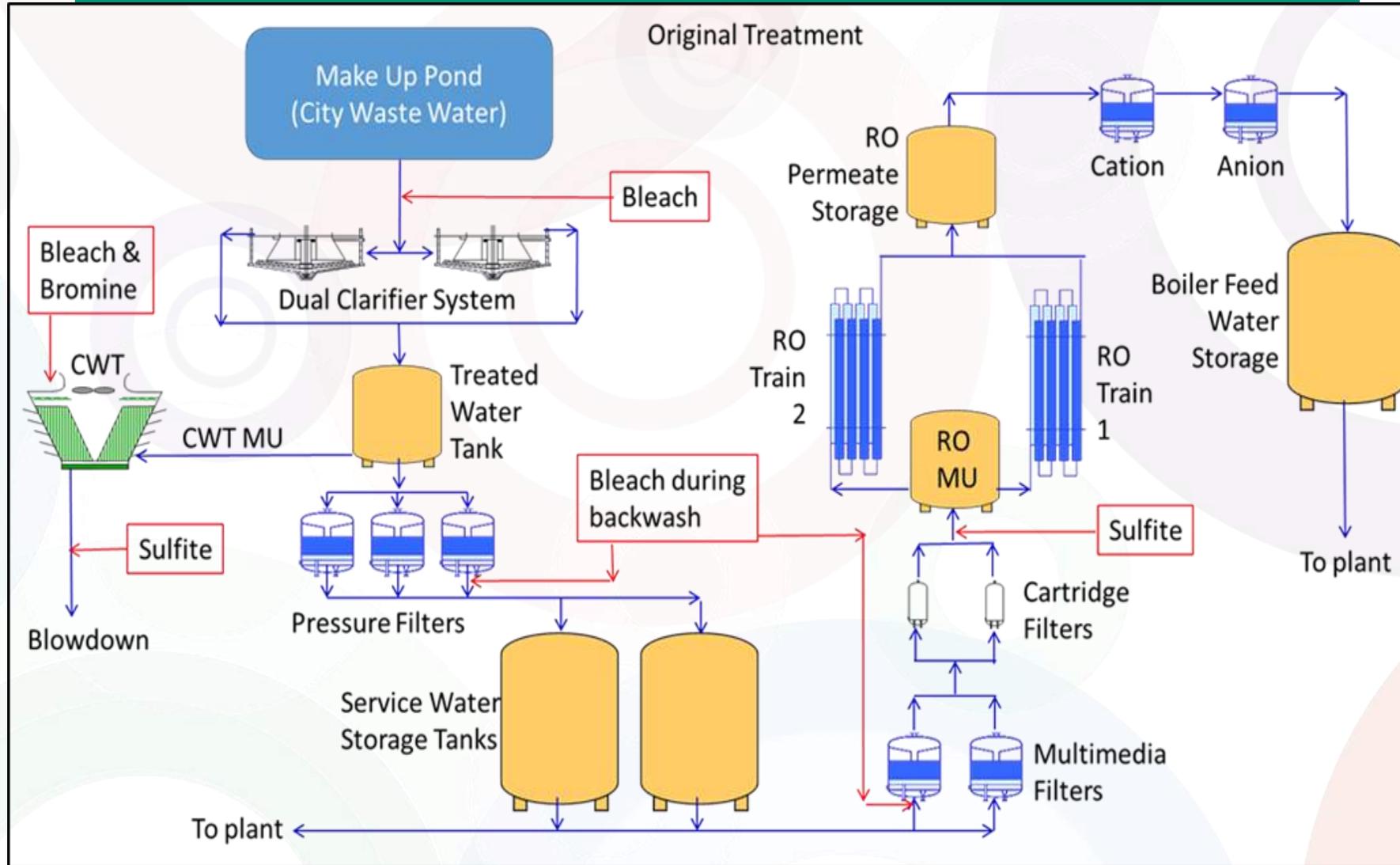
# Outline

**What is the customer's GAP?** The customer was having issues with biological control and corrosion in their pretreatment system which included cleaning / replacing their RO membranes frequently due to fouling. At the worst point, cleanings were needed weekly. Corrosion rates in the service water system were as high as 15 mpy. In addition, the CWT feed system had many maintenance issues and was not consistently treating the cooling tower which was restricted to feed 2 hours per day.

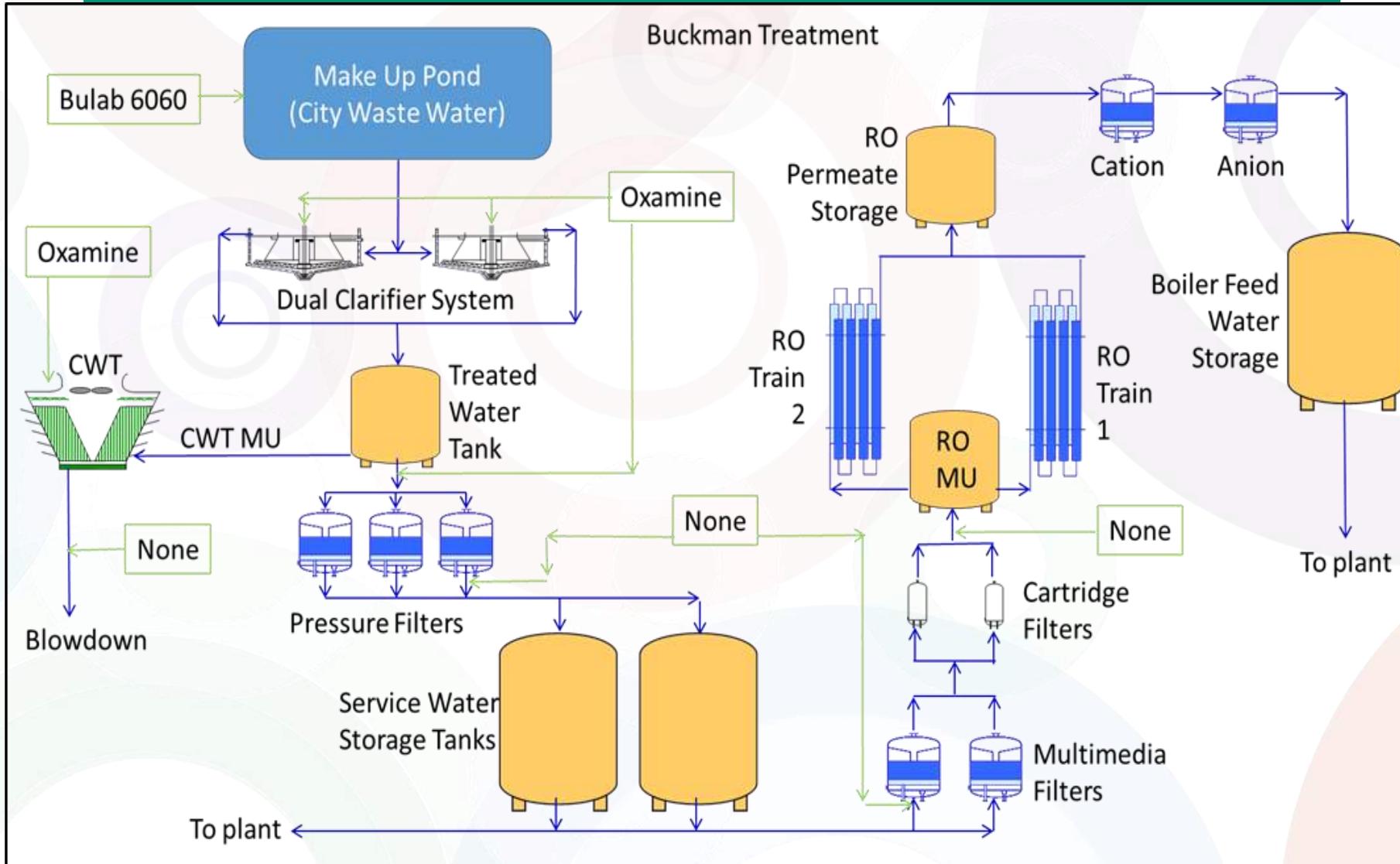
**Competitive Program:** Bleach was fed to the clarifiers for pretreatment. Supplemental bleach application was needed to clean biological fouling of system filters and service water system. The flow to the RO membranes was dechlorinated with sodium bisulfite prior to the make-up storage tank. This is typical industrial standards to protect RO membranes from degradation due to the high oxidation power of chlorine. Bleach and Bromine chemistries were used in the CWT system and fed 3 times a day for 40 minutes each treatment.



# Previous System



# Current System

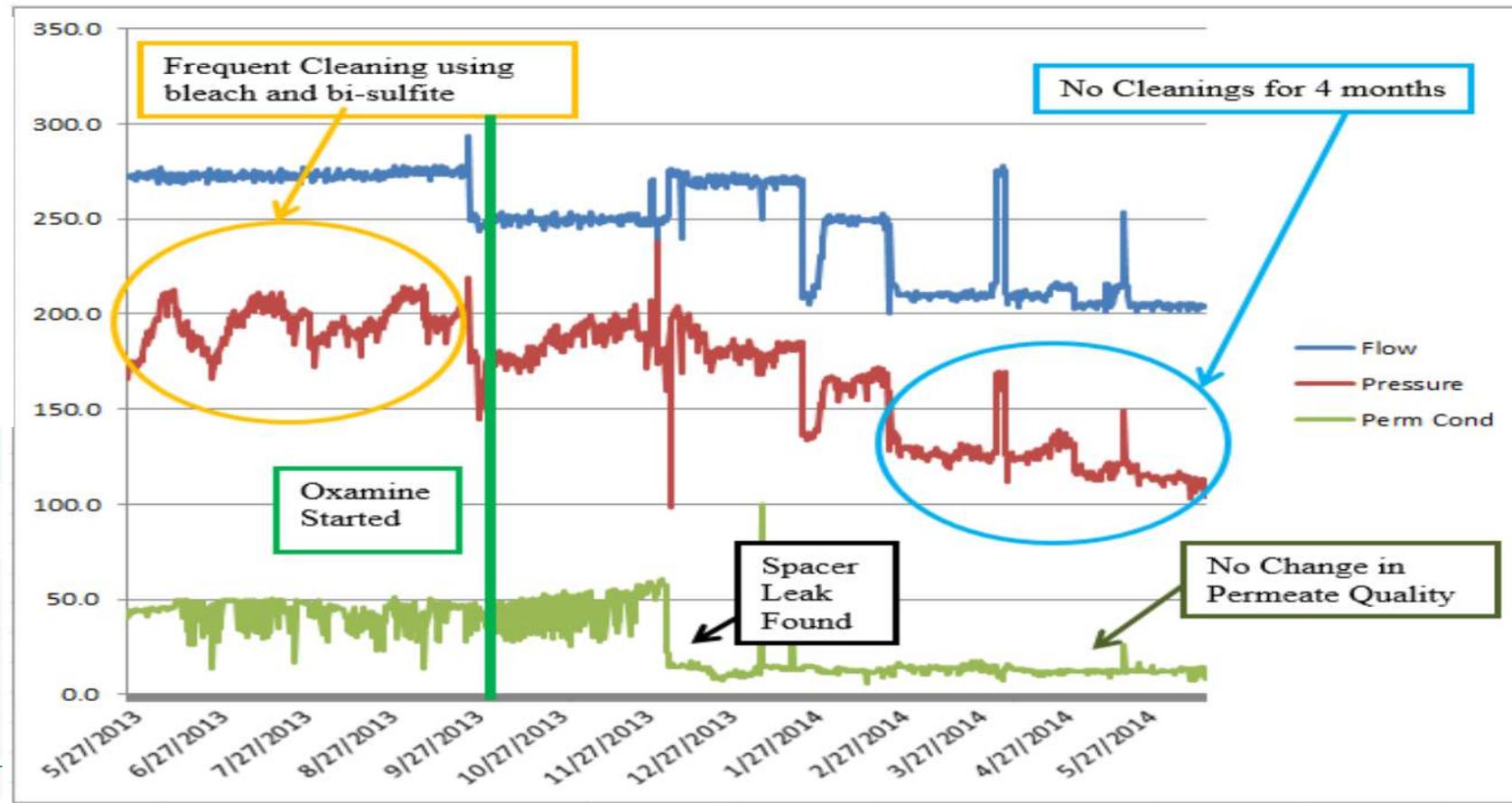


# Oxamine (Pretreatment)



# Path Forward

**Results:** Began using Oxamine to treat clarifiers and service water tank system which ultimately supplies water to the RO membranes. This would ensure biological control throughout the pretreatment system and eliminate the need to feed sodium bisulfite for halogen removal. Oxamine chemistry does not react with the membranes, therefore, will not cause any degradation. Our target feedrate was 0.5 ppm as Total Chlorine.

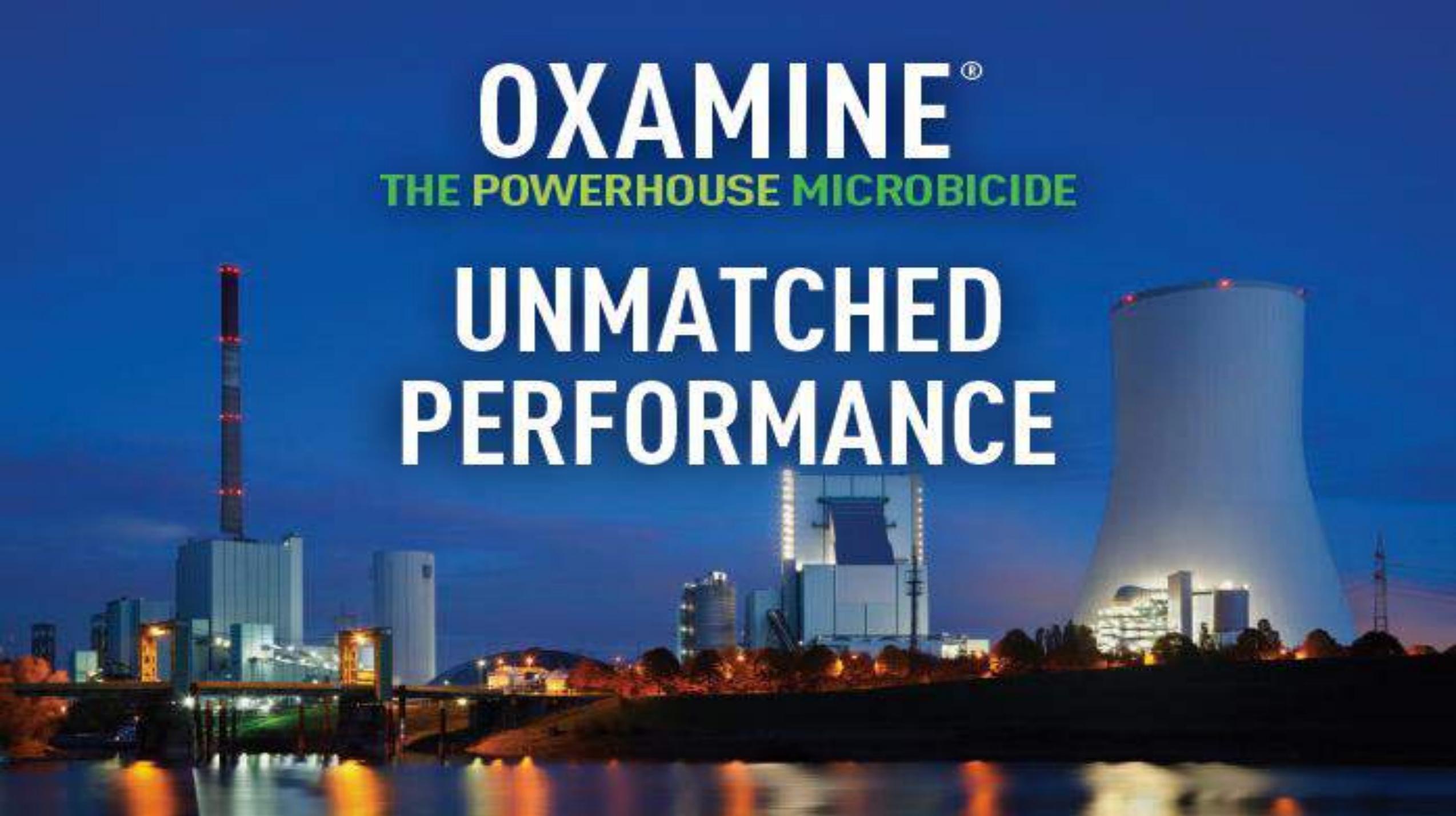


# Pretreatment Oxamine

**ROI/CI calculations:** Since the start of the Oxamine treatment program, customer's feedwater reliability has greatly increased. Operations time cleaning the membranes has been eliminated so they can focus on other projects. Replacement of the membranes that occurred every 18-24 months due to cleaning damage has been eliminated. General corrosion rates in pretreatment system metallurgy have decreased significantly from an average of 15 mpy to an average of 4.5 mpy.

CWT treatment reliability has significantly increased with the Oxamine feed system. There have been no missed feed cycles since the start of the operation with Oxamine. The Oxamine generator has eliminated maintenance time compared to the original bleach/bromine system which has freed operator's time for other plant repairs. In addition, bisulfite feed to the CWT blowdown has been removed as Oxamine does not contribute Free Chlorine to the outfall which is regulated by this state.





**OXAMINE<sup>®</sup>**  
**THE POWERHOUSE MICROBICIDE**

**UNMATCHED  
PERFORMANCE**

1733  
associates



90  
countries



One goal:



Your Success

- Companhia privada, fundada em 1945 pelo Dr. Stanley J. Buckman
- Sede da Corporação localizada em Memphis, TN, EUA
- Mais de 75 anos de crescimento sustentável
- Cobertura Global
- Fabrica em Sumare
- Comprometidos com a sustentabilidade.

Jorge G Augello

[jgaugello@buckman.com](mailto:jgaugello@buckman.com)

+55(19) 99744-8075



TECNOLOGIAS PARA ÁGUAS

**Um compromisso profundo,**

que consiste em manter os sistemas de água mais limpos, incluindo o planeta.



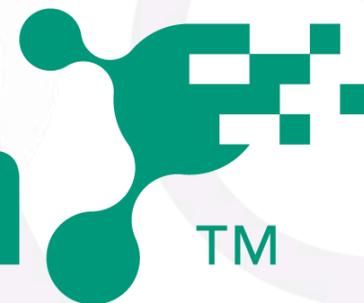


## SUSTENTABILIDADE NA BUCKMAN

**Um compromisso que é medido através dos recursos que economizamos e das vidas que melhoramos.**

Buscando melhorar a sustentabilidade dos nossos clientes, e a nossa também.

**Buckman**  
Chemistry, connected.



**OBRIGADO !**

