

CRQ - Conselho Regional de Química IV Região São Paulo



Fórum – Recursos Hídricos : Oportunidades Tecnológicas

21 de Março de 2013

Tratamento de Águas e Efluentes com Membranas Filtrantes

**Eng. Eduardo Pacheco
Diretor Técnico**

www.tratamentodeagua.com.br



Água Potável

Água Potável :

Definida pela Portaria 2.914 de 12.12.2011 do Ministério da Saúde

Art. 1º. Esta Portaria dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Art. 2º. Esta Portaria se aplica à água destinada ao consumo humano proveniente de sistema e solução alternativa de abastecimento de água.

Parágrafo único. As disposições desta Portaria **não se aplicam à água mineral natural**, à água natural e às águas adicionadas de sais, destinadas ao consumo humano após o envasamento, e a outras águas utilizadas como matéria-prima para elaboração de produtos, conforme Resolução (RDC) nº 274, de 22 de setembro de 2005, da Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

OBS : Para águas minerais, vejam o website da ABINAM – Associação Brasileira da Indústria de Água Mineral - www.abinam.com.br . O “Código das Águas Minerais” prevê, em seu Capítulo VII a possibilidade de águas : radíferas, radioativas, alcalino-terrosas, alcalino-bicarbonatadas, sulfatadas, cloretadas, nitradas, ferruginosas, carbogaseas, etc.

Art. 3º. Toda água destinada ao consumo humano, distribuída coletivamente por meio de sistema ou solução alternativa **coletiva** de abastecimento de água, deve ser objeto de controle e vigilância da qualidade da água.

Art. 4º. Toda água destinada ao consumo humano proveniente de solução alternativa **individual** de abastecimento de água, independentemente da forma de acesso da população, está sujeita à vigilância da qualidade da água.

Art. 5º. Para os fins desta Portaria, são adotadas as seguintes definições:

I - **água para consumo humano** : água potável destinada à ingestão, preparação e produção de alimentos e à higiene pessoal, independentemente da sua origem ;

II - **água potável** : água que atenda ao padrão de potabilidade estabelecido nesta Portaria e que não ofereça riscos à saúde ;

III - **padrão de potabilidade** : conjunto de valores permitidos como parâmetro da qualidade da água para consumo humano, conforme definido nesta Portaria ;

IV - **padrão organoléptico** : conjunto de parâmetros caracterizados por provocar estímulos sensoriais que afetam a aceitação para consumo humano, mas que não necessariamente implicam risco à saúde ;

V - **água tratada** : água submetida a processos físicos, químicos ou combinação destes, visando atender ao padrão de potabilidade;

ANEXO I

Tabela de padrão microbiológico da água para consumo humano

Tipo de água		Parâmetro		VMP(1)
Água para consumo humano		Escherichia coli (2)		Ausência em 100 mL
Água tratada	Na saída do tratamento	Coliformes totais (3)		Ausência em 100 mL
	No sistema de distribuição (reservatórios e rede)	Escherichia coli		Ausência em 100 mL
		Coliformes totais (4)	Sistemas ou soluções alternativas coletivas que abastecem menos de 20.000 habitantes	Apenas uma amostra, entre as amostras examinadas no mês, poderá apresentar resultado positivo
			Sistemas ou soluções alternativas coletivas que abastecem a partir de 20.000 habitantes	Ausência em 100 mL em 95% das amostras examinadas no mês.

NOTAS : (1) Valor máximo permitido.

(2) Indicador de contaminação fecal.

(3) Indicador de eficiência de tratamento.

(4) Indicador de integridade do sistema de distribuição (reservatório e rede).

ANEXO VII

Tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde

Parâmetro	CAS (1)	Unidade	VMP (2)
INORGÂNICAS			
Antimônio	7440-36-0	mg/L	0,005
Arsênio	7440-38-2	mg/L	0,01
Bário	7440-39-3	mg/L	0,7
Cádmio	7440-43-9	mg/L	0,005
Chumbo	7439-92-1	mg/L	0,01
Cianeto	57-12-5	mg/L	0,07
Cobre	7440-50-8	mg/L	2
Cromo	7440-47-3	mg/L	0,05
Fluoreto	7782-41-4	mg/L	1,5
Mercúrio	7439-97-6	mg/L	0,001
Níquel	7440-02-0	mg/L	0,07
Nitrato (como N)	14797-55-8	mg/L	10
Nitrito (como N)	14797-65-0	mg/L	1
Selênio	7782-49-2	mg/L	0,01
Urânio	7440-61-1	mg/L	0,03

(1) CAS é o número de referência de compostos e substâncias químicas adotado pelo **Chemical Abstract Service**, divisão da **American Chemical Society**. Vide : www.cas.org

(2) Valor Máximo Permitido

ANEXO VII – continuação...

ORGÂNICAS			
Acrilamida	79-06-1	µg/L	0,5
Benzeno	71-43-2	µg/L	5
Benzo[a]pireno	50-32-8	µg/L	0,7
Cloreto de Vinila	75-01-4	µg/L	2
1,2 Dicloroetano	107-06-2	µg/L	10
1,1 Dicloroetano	75-35-4	µg/L	30
1,2 Dicloroetano (cis + trans)	156-59-2 (cis)156-60-5 (trans)	µg/L	50
Diclorometano	75-09-2	µg/L	20
Di (2-etilhexil) ftalato	117-81-7	µg/L	8
Estireno	100-42-5	µg/L	20
Pentaclorofenol	87-86-5	µg/L	9
Tetracloroeto de Carbono	56-23-5	µg/L	4
Tetracloroetano	127-18-4	µg/L	40
Triclorobenzenos	1,2,4-TCB (120-82-1) 1,3,5-TCB (108-70-3) 1,2,3- TCB (87-61-6)	µg/L	20
Tricloroetano	79-01-6	µg/L	20

AGROTÓXICOS			
2,4 D + 2,4,5 T	94-75-7 (2,4 D) 93-76-5 (2,4,5 T)	µg/L	30
Alaclor	15972-60-8	µg/L	20
Aldicarbe + Aldicarbesulfona + Aldicarbesulfóxido	116-06-3 (aldicarbe)	µg/L	10
	1646-88-4 (aldicarbesulfona)		
	1646-87-3 (aldicarbe sulfóxido)		
Aldrin + Dieldrin	309-00-2 (aldrin)	µg/L	0,03
	60-57-1 (dieldrin)		
Atrazina	1912-24-9	µg/L	2
Carbendazim + benomil	10605-21-7 (carbendazim)	µg/L	120
	17804-35-2 (benomil)		
Carbofurano	1563-66-2	µg/L	7
Clordano	5103-74-2	µg/L	0,2
Clorpirifós + clorpirifós-oxon	2921-88-2 (clorpirifós)	µg/L	30
	5598-15-2 (clorpirifós-oxon)		
DDT + DDD + DDE	p, p'-DDT (50-29-3)	µg/L	1
	p, p'-DDD (72-54-8)		
	p, p'-DDE (72-55-9)		
Diuron	330-54-1	µg/L	90
Endossulfan (α β e sais) (3)	115-29-7; I	µg/L	20
	(959-98-8); II		
Endrin	72-20-8	µg/L	0,6
Glifosato + AMPA	1071-83-6 (glifosato)	µg/L	500
	1066-51-9 (AMPA)		
Lindano (gama HCH) (4)	58-89-9	µg/L	2
Mancozebe	8018-01-7	µg/L	180
Metamidofós	10265-92-6	µg/L	12
Metolacoloro	51218-45-2	µg/L	10
Molinato	2212-67-1	µg/L	6
Parationa Metílica	298-00-0	µg/L	9
Pendimentalina	40487-42-1	µg/L	20
Permetrina	52645-53-1	µg/L	20
Profenofós	41198-08-7	µg/L	60
Simazina	122-34-9	µg/L	2
Tebuconazol	107534-96-3	µg/L	180
Terbufós	13071-79-9	µg/L	1,2
Trifluralina	1582-09-8	µg/L	20

(3) Somatório dos isômeros alfa, beta e os sais de endossulfan, como exemplo o sulfato de endossulfan.

(4) Esse parâmetro é usualmente e equivocadamente conhecido como BHC.

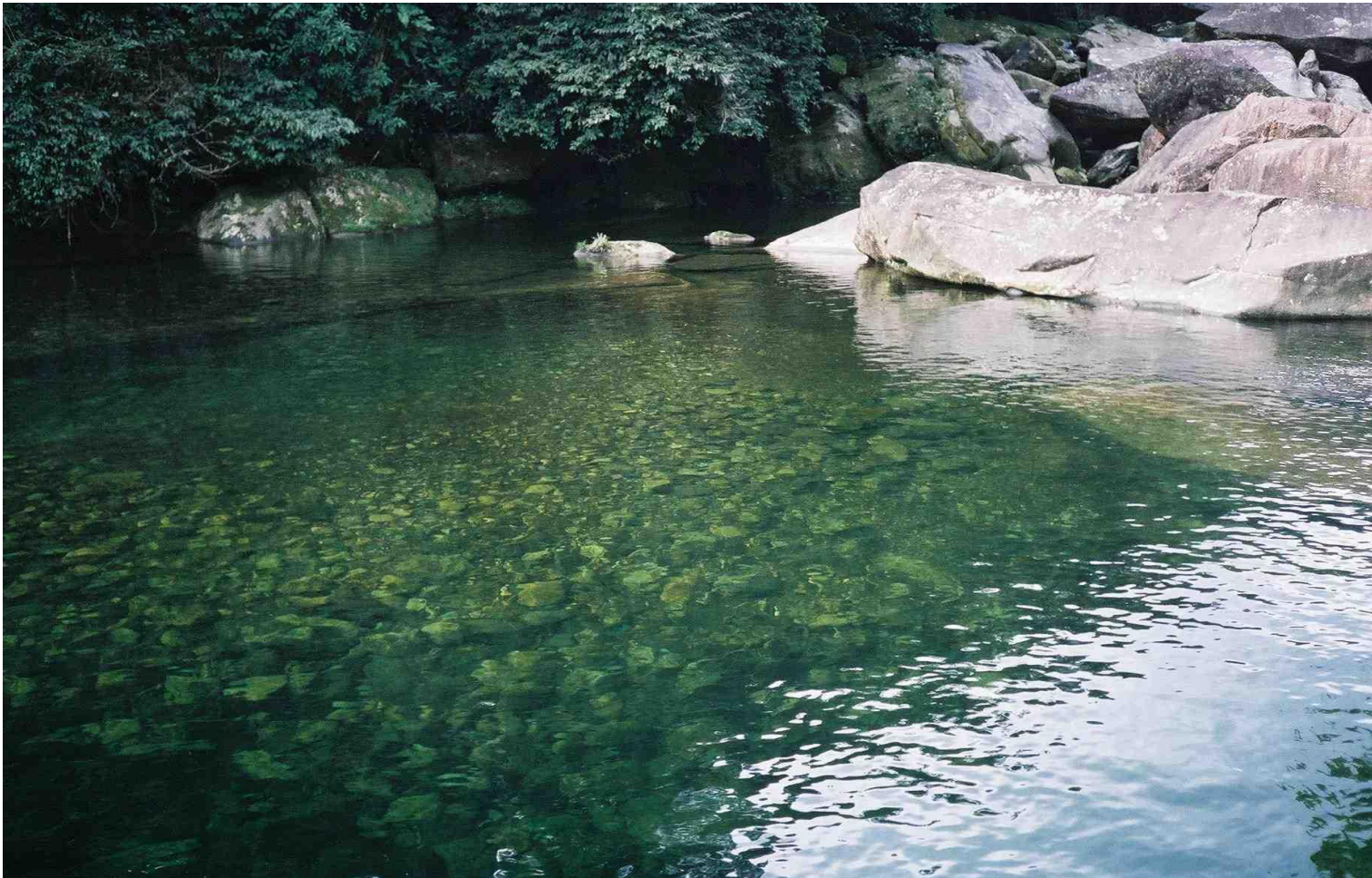
ANEXO VII – continuação...

DESINFETANTES E PRODUTOS SECUNDÁRIOS DA DESINFECÇÃO (5)			
Ácidos haloacéticos total	(6)	mg/L	0,08
Bromato	15541-45-4	mg/L	0.01
Clorito	7758-19-2	mg/L	1
Cloro residual livre	7782-50-5	mg/L	5
Cloraminas Total	0599-903	mg/L	4,0
2,4,6 Triclorofenol	88-06-2	mg/L	0,2
Trihalometanos Total	(7)	mg/L	0,1

NOTAS :

- (5) Análise exigida de acordo com o desinfetante utilizado.
- (6) Ácidos haloacéticos : Ácido monocloroacético, Ácido monobromoacético, Ácido dicloroacético, Ácido 2,2 - dicloropropiônico, Ácido tricloroacético, Ácido bromocloroacético, Ácido dibromoacético e Ácido bromodicloroacético
- (7) Trihalometanos : Triclorometano ou Clorofórmio (TCM), Bromodiclorometano, Dibromoclorometano (DBCM), Tribromometano ou Bromofórmio (TBM)

O manancial de água bruta dos nossos sonhos...



E a dura realidade dos centros urbanos...

Reservatório Guarapiranga – São Paulo



Outros Padrões de Qualidade

Padrões PW (*Purified Water*) e WFI (*Water for Injection*) para as áreas de alimentação e farmacêutica

A ***United States Pharmacopeial Convention (USP)*** - www.usp.org - é uma organização científica sem fins lucrativos que estabelece padrões para a qualidade, pureza, identidade e resistência de medicamentos, ingredientes para alimentos e suplementos dietéticos fabricados, distribuídos e consumidos no mundo todo. Os padrões de medicamentos da *USP* são aplicáveis nos Estados Unidos pela *Food and Drug Administration*, e esses padrões são desenvolvidos e vigentes em mais de 140 países. Os padrões da *USP* são desenvolvidos e revisados por um grupo internacional de mais de 800 especialistas voluntários, que trabalham sob regras estritas de conflito de interesse. Desde sua fundação em 1820, a *USP* ajudou a garantir a qualidade da oferta de medicamentos na América. Com base nessa herança, a *USP* hoje trabalha com cientistas, profissionais e reguladores de muitas nações para ajudar a proteger a saúde pública em todo o mundo.

Dentre as exigências do padrão WFI temos, por exemplo, a ausência de **Pirogênios** e **Endotoxinas**

Substâncias que induzem febre são chamadas Pirogênios.

A palavra pirogênio é relacionada à palavra grega pyro, que significa ardente ou fogo, uma descrição adequada para substâncias que produzem elevação da temperatura do corpo.

Os pirogênios são divididos em duas classes. Pirogênios exógenos são aqueles originários fora do corpo e induzem elevações térmicas quando injetados em humanos e animais. Embora o lipopolissacarídeo (endotoxina) seja o mais presente e importante pirogênio exógeno, há outros de constituição química diversa, que causam elevação de temperatura quando injetados sob condições específicas.

Classes gerais de pirogênios exógenos incluem bactéria, fungos e vírus, como também pirogênios não microbianos, por exemplo, alguns fármacos, esteróides, frações do plasma e o adjuvante sintético muramil dipeptídeo.

Fonte : Dra. Neuza Taeko O. Fukumori

O pirogênio endógeno, entretanto, é produzido internamente pelo hospedeiro em resposta ao estímulo de vários pirogênios exógenos. O pirogênio endógeno é uma substância homogênea sintetizada por diferentes células de hospedeiros após exposição aos pirogênios exógenos como a endotoxina. Hoje, está bem estabelecido que o pirogênio endógeno é o mediador central da febre.

Endotoxinas são complexos de alto peso molecular associados à membrana externa de bactérias Gram-negativas, sejam elas patogênicas ou não, e se constituem na mais significativa fonte de pirogênio para a indústria farmacêutica.

Apesar de a maior parte da endotoxina permanecer associada à parede celular até a desintegração da bactéria, quantidades ínfimas de endotoxinas são liberadas, na forma solúvel, por culturas de bactérias jovens ou também por bactérias Gram-negativas como E.coli, Salmonella, Shigella, Pseudomonas, Neisseria, Haemophilus e outros agentes patogênicos, em crescimento.

Endotoxinas não purificadas podem conter lipídeos, carboidratos e proteínas. Como podem ser encontradas unidades não purificadas nas fases em processo ou nos produtos farmacêuticos terminados, prefere-se utilizar a terminologia endotoxina. A denominação de lipopolissacarídeo (LPS) é aplicada à endotoxina purificada, para enfatizar a sua natureza química.

Refrescando a memória...

O propósito do processo de desinfecção (utilizado para água potável) é eliminar, de modo econômico, os microrganismos patogênicos presentes na fase líquida.

É diferente da esterilização, cujo objetivo é a destruição de todas as formas de vida microscópica.

Águas para Torres de Resfriamento e Caldeiras

As águas utilizadas para make-up de torres de resfriamento e caldeiras devem atender às exigências definidas pelos fabricantes destes equipamentos e, em geral, a maior preocupação é com elementos incrustantes e corrosivos. Para tanto, esses sistemas requerem um monitoramento muito rigoroso não só para a proteção dos equipamentos que são caros, mas também para que não se tenha acidentes como a explosão de uma caldeira de alta pressão.

Ou seja, enquanto a presença de **Sílica** na água potável não é algo preocupante, numa água que vai abastecer uma caldeira de alta pressão (acima de 45 Bar) pode ser algo desastroso. O mesmo ocorre com **Cálcio, Bário e Estrôncio**.

O controle do **pH** também é algo que requer muito cuidado e as faixas de variação são muito pequenas.

Parâmetro de monitoramento obrigatório on-line : **Condutividade Elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)**

Efluentes

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA

RESOLUÇÃO Nº 430, de 13 de MAIO DE 2011

Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

O **CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA**, no uso das competências que lhe são conferidas pelo inciso VII do art. 8º da Lei no 6.938, de 31 de agosto de 1981, regulamentada pelo Decreto no 99.274, de 6 de junho de 1990 e suas alterações, tendo em vista o disposto em seu Regimento Interno, Anexo à Portaria no 168, de 13 de junho de 2005, resolve:

Art. 1º - Esta Resolução dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

CAPÍTULO I - DAS DEFINIÇÕES

Art. 4º - Para efeito desta Resolução adotam-se as seguintes definições, em complementação àquelas contidas no art. 2º da Resolução CONAMA no 357, de 2005 :

- I - Capacidade de suporte do corpo receptor: valor máximo de determinado poluente que o corpo hídrico pode receber, sem comprometer a qualidade da água e seus usos determinados pela classe de enquadramento ;
- II - Concentração de Efeito Não Observado – CENO : maior concentração do efluente que não causa efeito deletério estatisticamente significativo na sobrevivência e reprodução dos organismos, em um determinado tempo de exposição, nas condições de ensaio ;
- III - Concentração do Efluente no Corpo Receptor-CECR, expressa em porcentagem :
 - a) para corpos receptores confinados por calhas (rio, córregos, etc) :
$$CECR = [(\text{vazão do efluente}) / (\text{vazão do efluente} + \text{vazão de referência do corpo receptor})] \times 100.$$
 - b) para áreas marinhas, estuarinas e lagos a CECR é estabelecida com base em estudo da dispersão física do efluente no corpo hídrico receptor, sendo a CECR limitada pela zona de mistura definida pelo órgão ambiental ;

- IV - Concentração Letal Mediana-CL50 ou Concentração Efetiva Mediana-CE50 : é a concentração do efluente que causa efeito agudo (letalidade ou imobilidade) a 50% dos organismos, em determinado período de exposição, nas condições de ensaio ;
- V - Efluente: é o termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos;
- VI - Emissário submarino: tubulação provida de sistemas difusores destinada ao lançamento de efluentes no mar, na faixa compreendida entre a linha de base e o limite do mar territorial brasileiro ;
- VII - Esgotos sanitários: denominação genérica para despejos líquidos residenciais, comerciais, águas de infiltração na rede coletora, os quais podem conter parcela de efluentes industriais e efluentes não domésticos ;
- VIII - **Fator de Toxicidade – FT** : número adimensional que expressa a menor diluição do efluente que não causa efeito deletério agudo aos organismos, num determinado período de exposição, nas condições de ensaio ;

- IX - Lançamento direto: quando ocorre a condução direta do efluente ao corpo receptor ;
- X - Lançamento indireto: quando ocorre a condução do efluente, submetido ou não a tratamento, por meio de rede coletora que recebe outras contribuições antes de atingir o corpo receptor ;
- XI - Nível trófico: posição de um organismo na cadeia trófica ;
- XII - Parâmetro de qualidade do efluente: substâncias ou outros indicadores representativos dos contaminantes toxicologicamente e ambientalmente relevantes do efluente ;
- XIII - **Testes de ecotoxicidade** : métodos utilizados para detectar e avaliar a capacidade de um agente tóxico provocar efeito nocivo, utilizando bioindicadores dos grandes grupos de uma cadeia ecológica ;

Portanto, temos que lidar com as seguintes realidades atuais e que vão se intensificar ao longo do tempo :

- **Aumento do consumo de água potável, industrial e de irrigação ;**
- **Diminuição das fontes de água bruta de boa qualidade ;**
- **Aumento da geração de efluentes cada vez mais complexos ;**
- **Aumento das exigências de qualidade ;**
- **REUSO DE EFLUENTES COMO NECESSIDADE**

Membranas Filtrantes :

Elas já estão entre nós !!!!

Já existem inúmeras plantas de desmineralização de água por membranas de OSMOSE REVERSA em operação em todo o país, com destaque nos seguintes setores :

- Usinas de AÇÚCAR & ÁLCOOL que fazem co-geração e utilizam caldeiras de alta pressão (acima de 45 Bar)
- Refinarias da PETROBRÁS
- Industrias FARMACÊUTICAS – produção de água no padrão WFI (*water for injection*)
- TERMELÉTRICAS
- Indústrias de PAPEL & CELULOSE

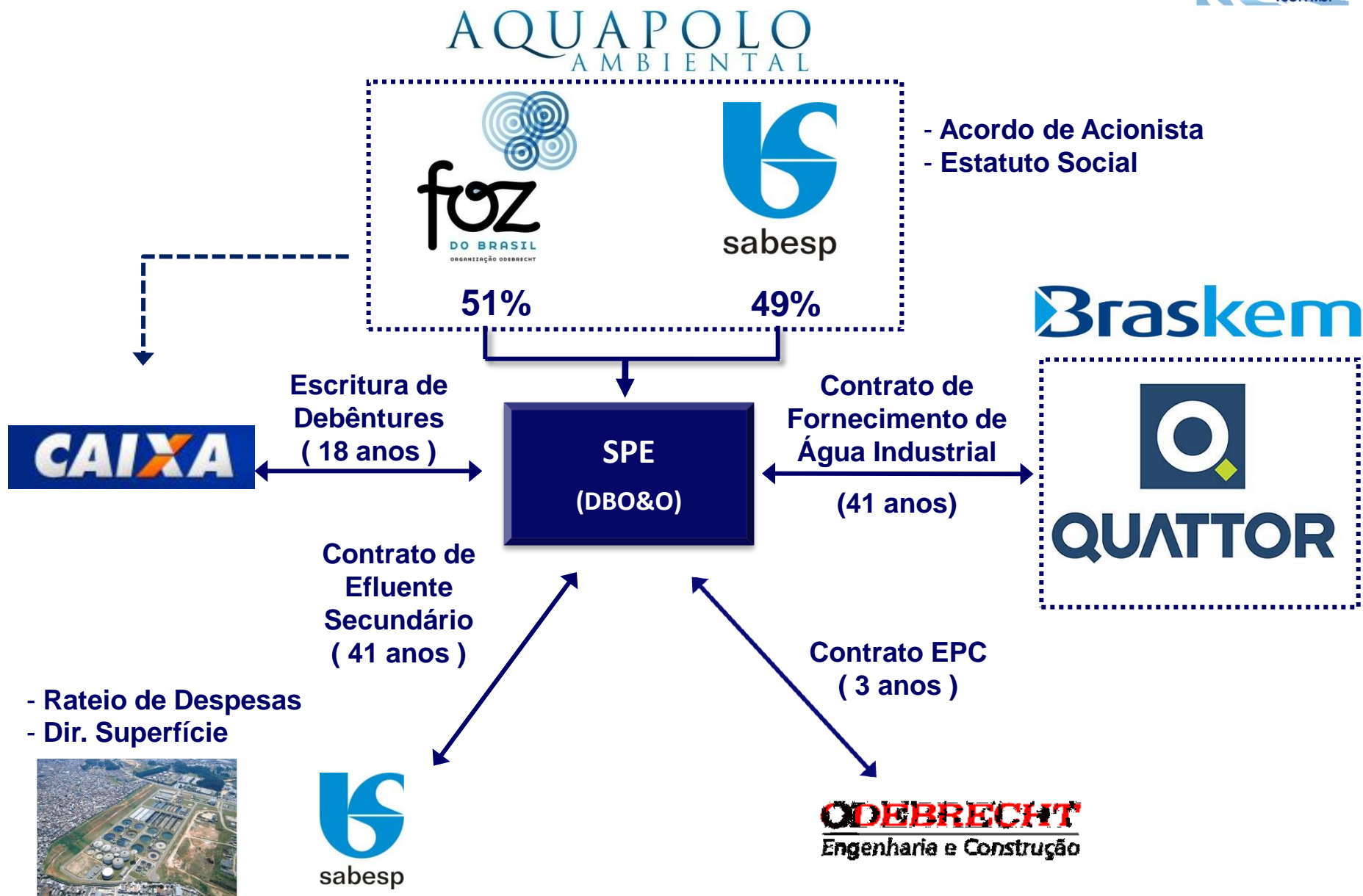
Projeto Aquapolo

- ◉ **Negócio** : Produção de Água Industrial ao Polo Petroquímico de Capuava
- ◉ **Cliente** : BRASKEM / OXITENO / RECAP / WHITE MARTINS / OXICAP / CABOT
- ◉ **Concepção** : Tratar a nível terciário os efluentes gerados pela ETE - ABC , produzindo água industrial de alta qualidade destinada principalmente às torres de resfriamento
- ◉ **Capacidade firme** : $650 \text{ L/s} = 56.160 \text{ m}^3/\text{dia}$
24 h x 7 dias
- ◉ **SPE** : Sociedade formada pela FOZ do BRASIL e SABESP
- ◉ Contrato de Design, Build , Operation and Ownership de 41 + 2 anos
- ◉ Garantia de TAKE or PAY de 300 L/s
- ◉ Estruturação financeira : Project Finance

Possibilidade
de expansão
para 1.000 L/s



Estrutura do Negócio



Atrativos do projeto

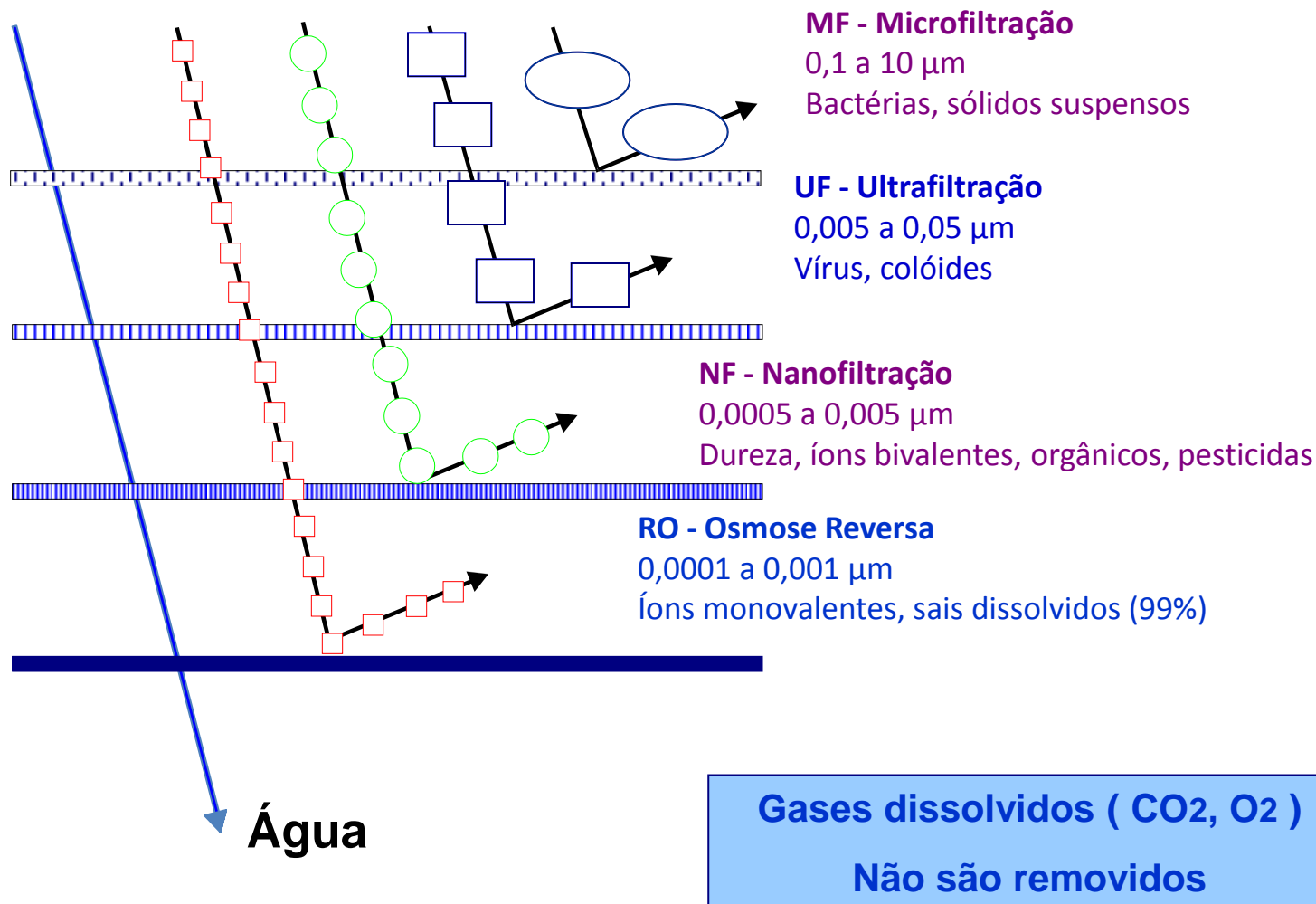
- Aumento da disponibilidade hídrica na região do ABC, um dos locais mais críticos ;
- Abastecer o pólo petroquímico do ABC paulista ;
- Tecnologia implantada de TMBR (*Tertiary MBR*) ;
- Contrato de 43 anos com investimento de R\$ 364 milhões (expansão, crescimento e atração de novos clientes) ;
- Garantia da perenidade do pólo petroquímico ;
- As indústrias deixarão de consumir 1,68 bilhões de litros de água potável. Isso é equivalente a abastecer continuamente uma população de 500 mil habitantes.

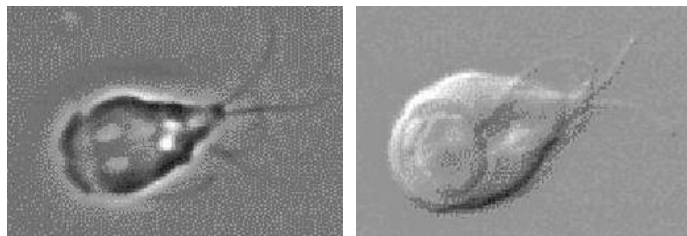
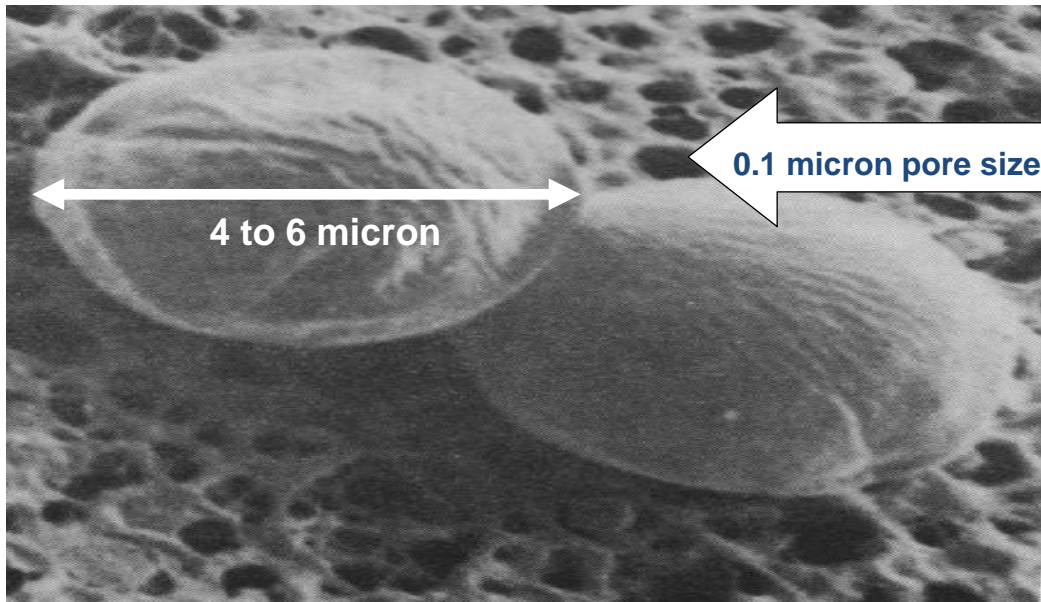


Projeto AQUAPOLO

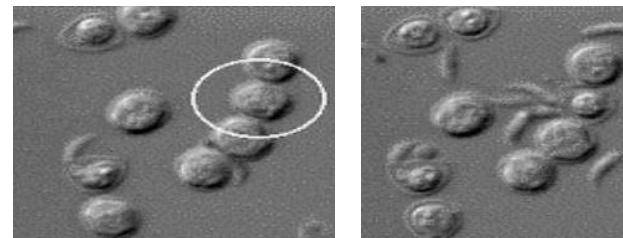


Membranas Disponíveis Comercialmente





Giardia
(4 - 14 micron)



Cryptosporidium
(4 - 6 microns)

Alguns Fabricantes de Membranas :

DOW - www.dowwaterandprocess.com/products

GE Water (OSMONICS / ZENON) - www.gewater.com

KOCH (PURON) - www.kochmembrane.com

PENTAIR / NORIT - <http://www.x-flow.com/>

PALL - www.pall.com

VONTRON - www.vontron.com/cn

KUBOTA - www.kubota-membrane.com

HYDRANAUTICS (NITTO DENKO) - www.membranes.com

TORAY - www.toray-membrane.com

CSM (SAEHAN) - www.csmfilter.com

SIEMENS (MEMCOR) - www.water.siemens.com/en

DEGRÉMONT (AQUASOURCE) - www.degremont-technologies.com

KEPPEL SEGHERS - www.keppelseghers.com

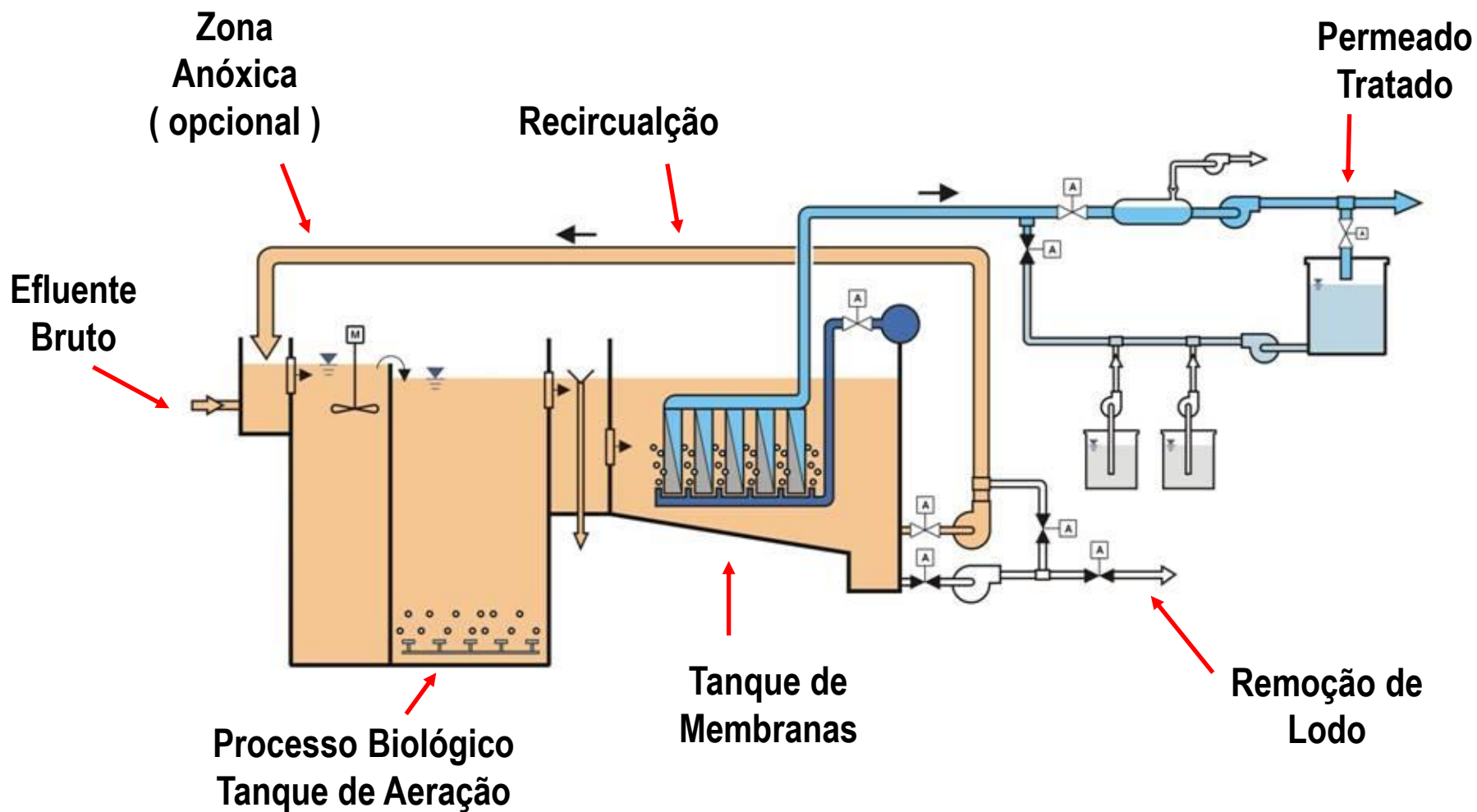
mitsubishi (STERAPORE) - www.mrc.co.jp/english/products

As novas alternativas tecnológicas disponíveis no mercado hoje possibilitam uma melhor posição competitiva da opção pelo reuso.

Destaca-se o processo de tratamento biológico aeróbico com a utilização de membranas de Ultra-filtração denominada **MBR** (*Membrane Bio Reactor*)

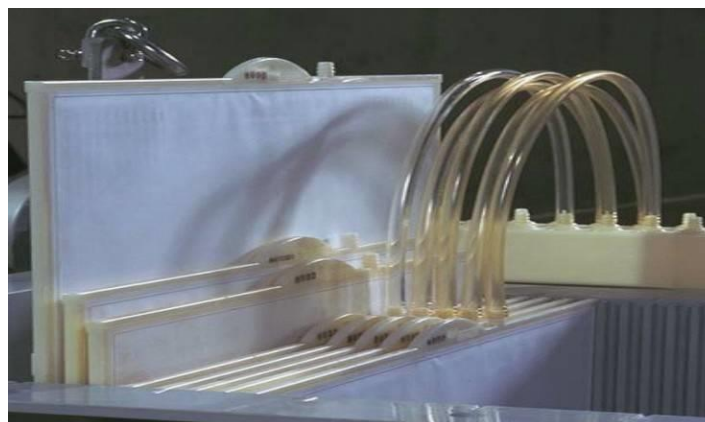
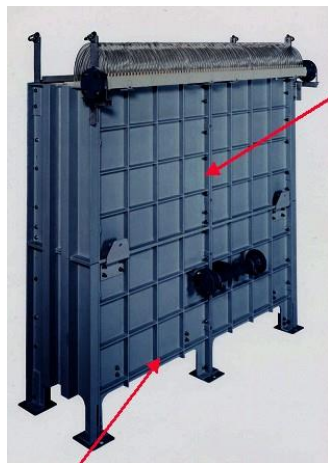
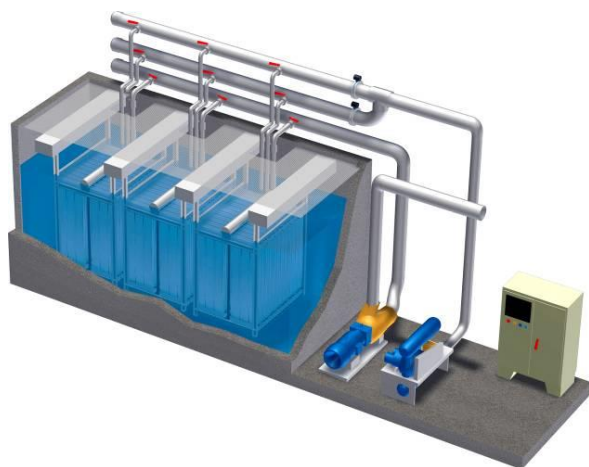
Basicamente, trata-se de um sistema de tratamento por Lodos Ativados, onde o Decantador Secundário é substituído por membranas poliméricas especiais com capacidade de retenção de sólidos da ordem de $0,05\ \mu\text{m}$ (abertura nominal)

MBR – *Membrane Bio Reactor* - Fluxograma Típico



Ultra-filtração

Membranas Submersas



Ultra-filtração

Membranas Submersas



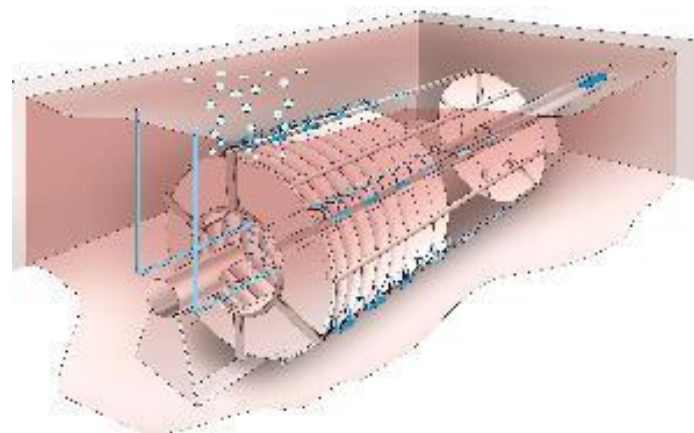
KOCH – Puron

Ultra-filtração

Membranas Submersas



HUBER Vacuum Rotation Membrane VRM® Bioreactor

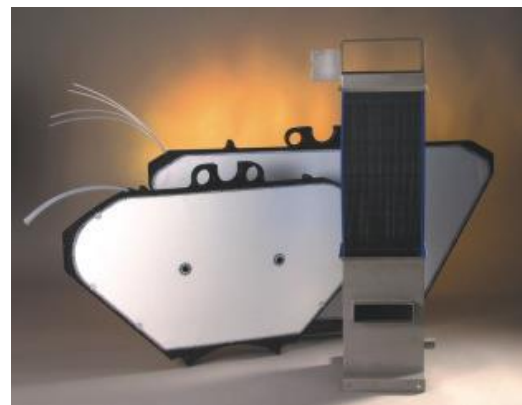


Ultra-filtração

Membranas Submersas



HUBER
Vacuum Rotation Membrane
VRM® Bioreactor



Ultra-filtração

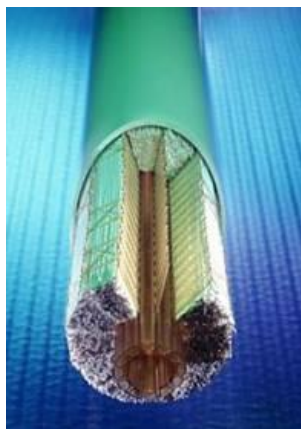
Membranas Submersas



Mitsubishi
STERAPORESADF™

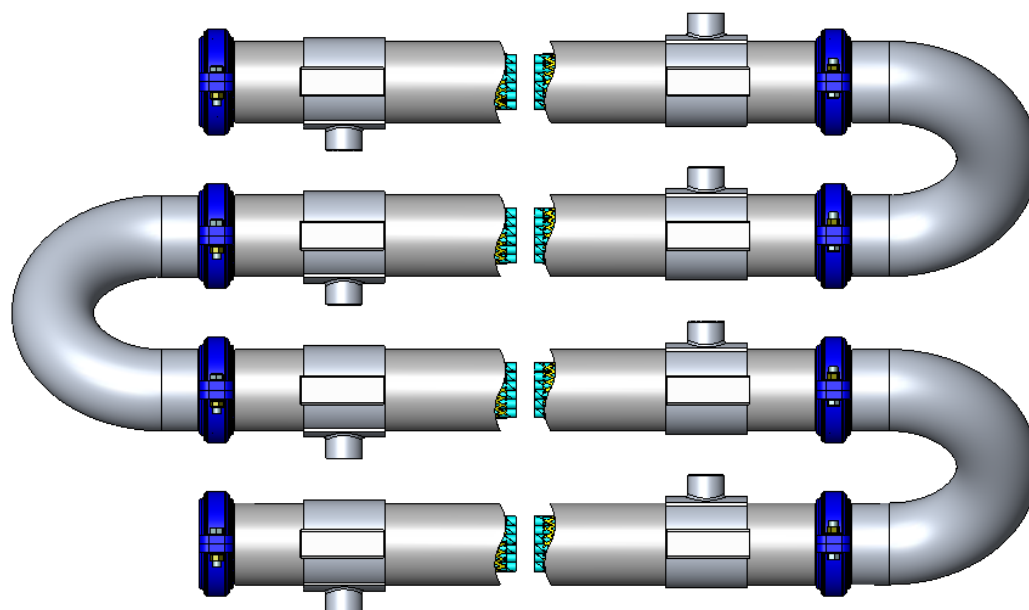
Ultra-filtração

Membranas Pressurizadas



Ultra-filtração

Membranas Tubulares Externas



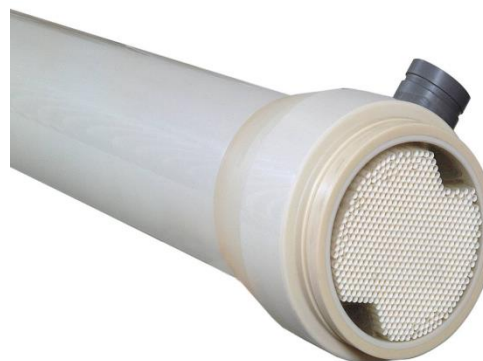
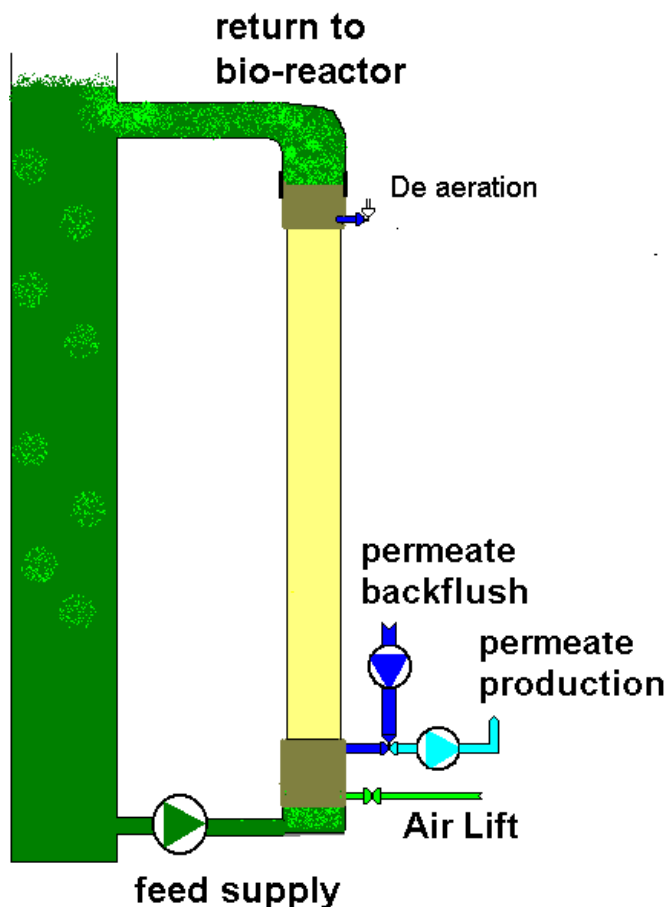
KOCH - INDUCOR™
Membrana Multi-tubular

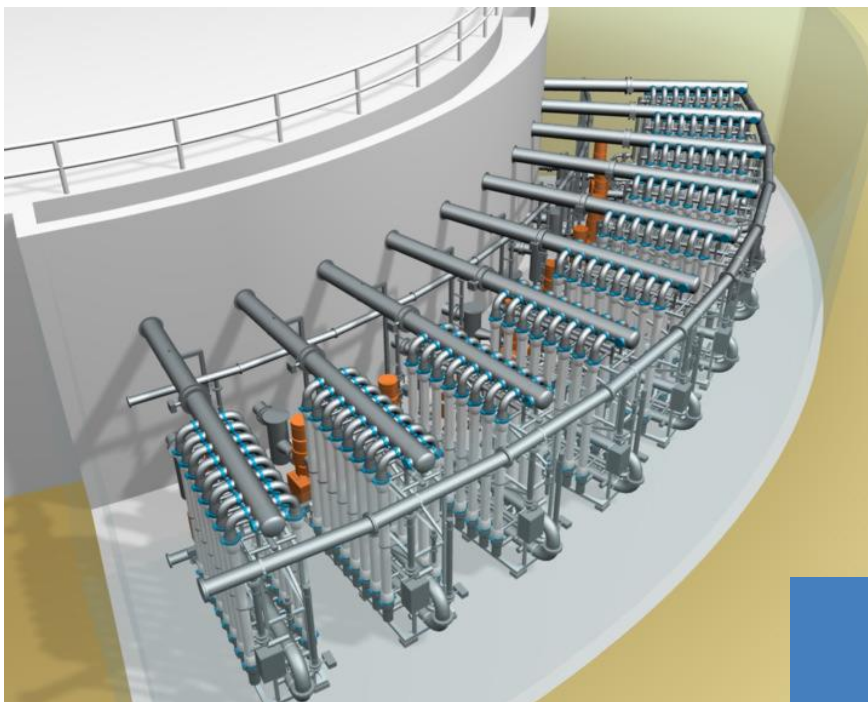
KOCH - MBR INDUCOR™



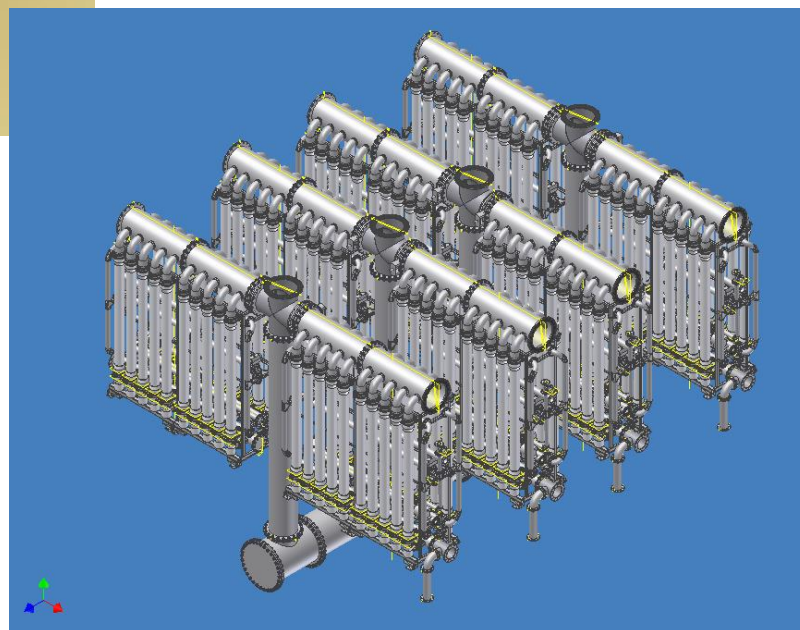
PENTAIR / NORIT - Airlift™

O sistema de UF recebe MLSS (*mixed liquor suspended solids*) do Bio Reator por meio de uma circulação controlada por bomba centrífuga. A bomba de circulação é usada para assegurar um fluxo relativamente contínuo de lodo da base para o topo das membranas. No sistema Airlift™, o módulo da membrana é montado verticalmente, é uma modificação em relação ao convencional sistema de fluxo-cruzado onde as membranas são usadas na horizontal.





**MBR Pentair XFlow
Airlift™**



Ultra-filtração

Membranas Pressurizadas



SIEMENS MEMCOR - XP



GE - ZeeWeed 1500

Membranas de Osmose Reversa

Programa de cálculo dos sistemas da empresa DOW Water & Process Solutions :

ROSA – Reverse Osmosis System Analysis

http://www.dowwaterandprocess.com/support_training/design_tools/rosa.htm





MEMBRANA DE OSMOSE REVERSA

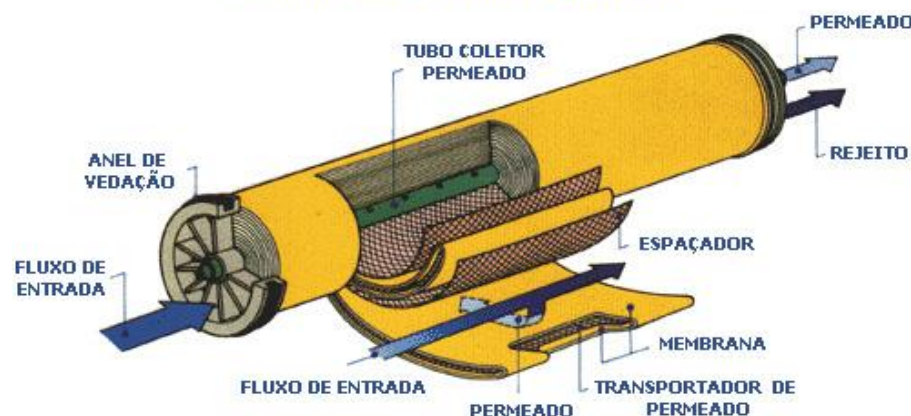


FIGURA 1 - TUBO EM FORMA DE U

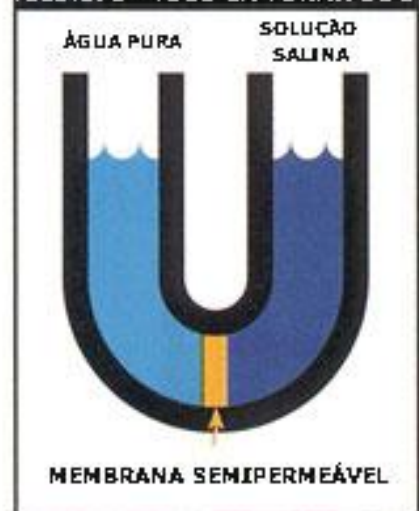


FIGURA 2 - OSMOSE



FIGURA 3 - OSMOSE REVERSA



OBRIGADO !!!

Eng. Eduardo Pacheco

Diretor Técnico

Tel. 11-3473-1207

11-3652-0436

Cel. 11-96475-8830

pacheco@tratamentodeagua.com.br

