

ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E CONTAMINANTES – A UTILIZAÇÃO PRÁTICA DE RESINA DE TROCA IÔNICA PARA ADEQUAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO

Augusto Cesar Marques Leme

Engenheiro químico, Universidade Estadual de Maringá, 1985. Trabalha como engenheiro químico na Sabesp há 23 anos, em tratamento de água e esgoto e controle de qualidade. Pós-graduado em Engenharia Sanitária pela UNESP de Presidente Prudente em 2000 e advogado pela Associação Educacional Toledo de Presidente Prudente desde 2005. Ocupa o cargo de Gerente da Divisão de Controle Sanitário da Unidade de Negócio Baixo Paranapanema há 11 anos.

Gilmar José Peixoto

Técnico Químico Industrial, UFU – Uberlândia – MG, 1977. Formado em ciências e licenciado em química, FACLEPP – Presidente Prudente – SP, 1984. Engenheiro civil, UNOESTE – Presidente Prudente – SP, 1991. Pós-graduado em Engenharia Sanitária pela UNESP de Presidente Prudente em 2000. Mestre em Engenharia Civil na área de concentração de recursos hídricos e tecnologias ambientais, UNESP de Ilha Solteira, 2008. Trabalha na SABESP há 37 anos e atualmente ocupa o cargo de Gerente do Setor de Produção de Água e Tratamento de Esgotos de Presidente Prudente.

Endereço

Rua Cristo Redentor, 20 – Jardim Caiçara – Presidente Prudente – São Paulo – CEP 19.050-640 – Tel. 18-39084-8041 – augustoleme@sabesp.com.br

RESUMO

A qualidade das águas subterrâneas é preocupação crescente, principalmente com a crise hídrica por que passou a região Sudeste. Milhares de poços foram perfurados para os mais diversos usos e pouco ou quase nada foi divulgado sobre a qualidade da água destes poços.

Sabe-se que no Estado de São Paulo a qualidade dos aquíferos não é tão boa como parece. Os relatórios de qualidade das águas subterrâneas publicados periodicamente pela CETESB trazem sempre alertas sobre um ou outro elemento químico presente em quantidade acima dos valores permitidos pela Portaria 2914/11, do Ministério da Saúde.

Nas regiões oeste e noroeste do Estado, a presença de cromo nos aquíferos já foi identificada e estudada. Muitos poços apresentam uma concentração abaixo do máximo permitido, porém vários apresentam valores que impediriam seu uso direto para abastecimento público. Novas tecnologias de baixo custo e com perdas pequenas foram procuradas para obter água dentro dos padrões de qualidade. Este trabalho apresenta a aplicação de resinas de troca iônica, uma tecnologia bastante usada em indústrias, mas ainda incipiente no saneamento básico, para remoção de cromo. É uma novidade de aplicação que até mesmo os fabricantes do produto não acreditaram em resultados positivos como os obtidos.

PALAVRAS-CHAVE

Cromo total e hexavalente, água subterrânea, resinas de troca iônica.

INTRODUÇÃO

A turbidez e a cor aparente encontrados normalmente nos aquíferos subterrâneos levam a população em geral a acreditar tratar-se sempre de água de qualidade excelente. Mas os profissionais envolvidos em qualidade da água sabem que isto não é verdade. Os relatórios de qualidade de água da CETESB⁽¹⁾ e os diversos trabalhos que abordam a qualidade dos aquíferos alertam que eles, numa região ou outra, apresentam algum problema de qualidade.

O relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas No Estado de São Paulo 2010-2012⁽¹⁾ aborda nitrato, cromo e fluoreto no capítulo que traz a síntese sobre a qualidade das águas subterrâneas no Estado, dentre as substâncias que apresentaram desconformidades nos monitoramentos com relação ao padrão de qualidade. Bário, vanádio, arsênio e zinco são outros elementos também citados no relatório.

A tabela 7.1.1 do relatório traz os parâmetros desconformes nos anos de 2009, 2010 e 2012 nas diversas unidades de gerenciamento de recursos hídricos – UGRHI – do Estado de São Paulo. Em 2009, foram encontrados

resultados de cromo (ou cromo, grafia utilizada no relatório) acima do valor máximo permitido – VMP – nas UGRHs 16-Tietê/Batalha, 18-São José dos Dourados e 21-Peixe. Em 2010, foi encontrado também na UGRHI 15-Turvo/Grande, fato que não se repetiu em 2012 aparecendo, porém, resultado acima do VMP na UGRHI 19-Baixo Tietê junto às demais. A figura 1 abaixo mostra as UGRHs do Estado de São Paulo e permitem observar que as desconformidades do cromo estão nas regiões oeste e noroeste do Estado.

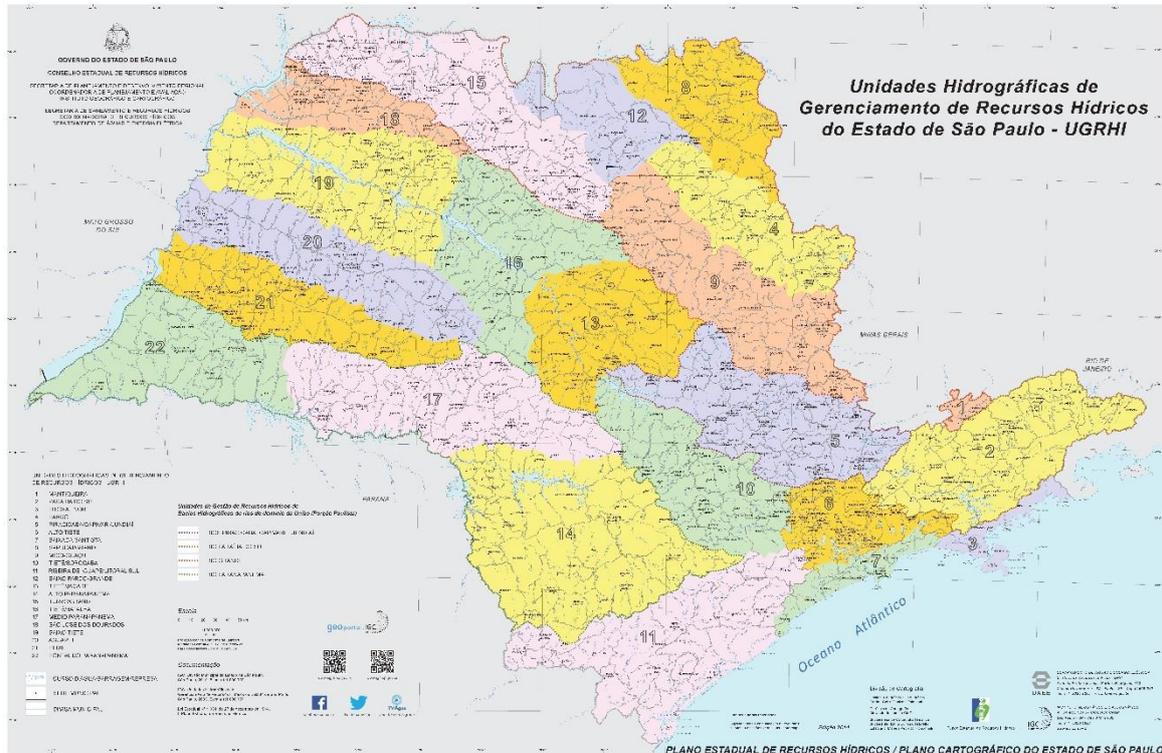


Figura 1 – Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo. Fonte: http://www.igc.sp.gov.br/produtos/arquivos/IGC_UGRHI_2014.jpg em 02/04/2016

Conforme o relatório, o cromo aparece no aquífero Bauru em concentrações acima do VMP em diversos poços de monitoramento. Vários destes poços são utilizados para abastecimento público após diluição com água que tenha menor concentração de cromo ou possuem implantado ou em estudo alguma forma de remoção do cromo.

O cromo aparece neste aquífero por uma combinação da água de pH elevado com rochas contendo cromo em concentrações de até 6.000 ppm, conforme Bertolo ... [et al]⁽²⁾. Os minerais contendo Cr^{+3} (diopsídios) são dissolvidos e há uma reação redox que oxida o Cr^{+3} para Cr^{+6} . Poços da mesma região, porém com pH mais baixo, podem não apresentar concentração elevada deste elemento, permitindo sua diluição.

A estratégia de diluição de contaminantes que apresentam concentrações acima do VMP é a melhor tecnologia de tratamento. Elimina qualquer tratamento adicional, não há necessidade de adição de produtos químicos, nem operação especializada. A exigência primordial é que a diluição seja controlada e monitorada, antes da distribuição ao consumidor.

O problema surge quando não existe água com qualidade ou em quantidade que permitam a diluição. Resta somente a opção de remoção do excesso do elemento. Ainda assim, não há necessidade de tratar toda a água a ser distribuída. Se pesquisas já foram feitas no mundo todo que permitiram estabelecer um valor máximo para as dezenas de parâmetros controlados na água de abastecimento, o correto do ponto de vista econômico e sanitário é se utilizar estes limites e reduzir a concentração até este valor durante todo o tempo. Diversos elementos que a água potável contém fazem parte da nutrição humana. Beber água totalmente isenta de minerais, como água destilada, pode levar a instalação de diversas enfermidades.

No caso do cromo total há uma ressalva. O limite da legislação brasileira é 0,05 mg/l, seguindo a recomendação da Organização Mundial da Saúde (OMS) na publicação Guidelines for Drinking-water Quality⁽³⁾, onde a OMS diz que o valor máximo de 0,05 mg/l para o cromo é um “provisional value” devido as incertezas dos estudos

toxicológicos existentes até hoje de que este é o limite correto. Este valor foi estabelecido em 1958 e perdura até agora como “provisional”. Nos Estados Unidos, a Environmental Protection Agency (EPA) mantém o limite máximo em 0,1 mg/l de cromo total⁽⁴⁾, mas tem feito congressos e pesquisas para avaliar a necessidade de alterar ou não este limite. Na Califórnia, o limite é de 0,05 mg/l⁽⁵⁾ e pode-se considerar muito provável que a EPA reveja seu limite nos próximos anos. Os limites são para cromo total.

O cromo é abundante na crosta terrestre e apresenta-se de diversas formas, sendo as mais comuns o cromo trivalente – Cr⁺³ e o cromo hexavalente – Cr⁺⁶. Na forma trivalente faz parte da dieta humana, sendo necessário para o bom funcionamento do organismo. Porém, na forma hexavalente pode causar desde dermatites até danos em fígado, rim, sistema nervoso e sistema circulatório.

OBJETIVO

Ao se deparar com um elemento na água em concentração acima do desejado ou do permitido, é preciso avaliar as alternativas para solução do problema. Ao encontrar cromo total acima do VMP, verifica-se que as alternativas para a solução são:

1. Diluição com água de menor concentração
2. Tratamento convencional da água
3. Osmose reversa
4. Ultrafiltração
5. Eletrodialise reversa
6. Resinas de troca iônica
7. Outras tecnologias

Apresenta-se aqui algumas pesquisas desenvolvidas na regional da Sabesp de Presidente Prudente e comenta-se a aplicação prática de algumas destas alternativas para adequação da concentração da água distribuída quando oriunda de mananciais subterrâneos com concentração de cromo total acima do valor máximo permitido – VMP.

A aplicação prática de resina de troca iônica para remoção de cromo hexavalente é o tema principal deste trabalho, mostrando dois casos em que a tecnologia foi aplicada e os resultados até o momento atenderam plenamente as expectativas.

MATERIAIS E MÉTODOS

No sistema de abastecimento de água de Alfredo Marcondes dois poços usados para captação da água apresentavam concentração de cromo total em torno de 0,08 mg/l. Um deles faz parte da rede de monitoramento de águas subterrâneas da CETESB. Pesquisas na cidade e seu entorno mostraram que poços de menor profundidade apresentam baixa concentração de cromo total.

Já no sistema de Araxans, distrito de Presidente Bernardes, o único poço em uso apresentou concentração elevada de cromo total, com valores em torno de 0,09 mg/l.

A primeira alternativa usada para redução da concentração de cromo total na água distribuída foi a diluição com água de poços de menor profundidade. Um primeiro poço perfurado em Alfredo Marcondes deu resultados dentro do esperado. Porém, sendo poço de menor profundidade, a quantidade de água produzida por estes poços não é grande, sendo suficiente para reduzir a concentração da mistura para valores em torno de 0,06 mg/l. Novo poço foi perfurado, porém como nem tudo é como o planejado, somente se conseguiu água com profundidade um pouco maior e com isto a concentração de cromo total não permite seu uso para diluição.

Também um poço perfurado em Araxans apresentou concentração de cromo total elevada, impedindo seu uso para diluição da água de abastecimento.

Restou o uso de alternativas para remoção do cromo total. A possibilidade de tratamento físico-químico da água, através de uma ETA convencional automatizada, uma solução já bem estudada na Sabesp e implantada em alguns sistemas, apresenta a nosso ver o inconveniente da geração de lodo e a necessidade de aplicação do produto químico cloreto férrico, usado normalmente em tratamento de água de mananciais superficiais e que se mostrou o coagulante ideal para remoção de cromo em ensaios de jarros. Alguns sistemas da Sabesp implantaram este tratamento com esta finalidade e nos subsidiaram com informações de que a qualidade do produto químico é fundamental para o bom funcionamento do sistema. Reportaram terem encontrado problemas na água distribuída devido a má qualidade do cloreto férrico.

A utilização de tratamento por osmose reversa é uma tecnologia que tem crescido no Brasil. Para o caso de cromo total, foi estudada sua aplicação, porém seu custo de implantação estimado em R\$ 550.000,00 (quinhentos e cinquenta mil reais) no menor valor encontrado para tratar 40m³/h e produzir 30 m³/h é alto, bem como a perda de água em torno de 25% do total alimentado. Além disso, há um custo operacional de troca periódica de elementos filtrantes. O uso da ultrafiltração e da eletrodialise reversa não foram orçados considerando que no passado eram de custos elevados e sua aplicação ainda é pouco difundida.

O uso da resina de troca iônica começou com a proposta feita por um fornecedor de produto e instalação piloto para testes. Primeiramente foram feitos testes de laboratório com alguns tipos diferentes de resina para ver se haveria eficiência na remoção de cromo total.

Inicialmente se testou a água do poço de Araxans, onde encontrou-se 0,09 mg/l de cromo total. A ideia de testar primeiramente num sistema pequeno, de apenas 2 m²/h, foi resolver a questão da qualidade da água distribuída sem correr risco de não dar certo e avaliar em escala real os resultados de laboratório, pois das resinas testadas, uma se mostrou capaz de remover o cromo total da água do poço. O investimento foi pequeno, porém eficaz. A concentração de cromo total após a resina foi < 0,0006 mg/l, valor obtido no equipamento ICP-OES 730 Varian do laboratório da Sabesp em Presidente Prudente.

Com o passar dos dias foi-se aumentado gradualmente o intervalo entre as regenerações com salmoura, necessária para recuperar a efetividade da resina, até chegar a uma única regeneração por semana. Medidas as perdas obtém-se que 1% do volume total de água que passa no sistema é usado na lavagem com salmoura e estabilização posterior da resina. O sistema de tratamento começou a funcionar em setembro de 2014.



Foto 1: sistema de tratamento de Araxans. Leito de resinas (amarelo) e tanque de salmoura



Foto 2: Sistema de tratamento de Araxans. Tanque de rejeitos

O tratamento é bastante simples. A adutora de água bruta do poço é dividida e parte da água vai para o tratamento, enquanto o restante vai direto para o reservatório, recebendo desinfecção e fluoretação já adequada ao total produzido. A água que vai para tratamento passa por um leito com a resina e vai direto para o reservatório. Quando completa o tempo previsto para regeneração, o controlador existente no cabeçote usa a própria água do poço para arraste de salmoura e a lavagem com água limpa em contra corrente. Toda a água de salmoura e a água de lavagem segue para um reservatório de onde é levada por caminhão para a estação de tratamento de efluentes mais próxima, já que Araxans não tem rede de coleta e tratamento de esgoto.

Com estes resultados que foram avaliados como muito bons, optou-se por implantar um sistema capaz de tratar 30 m³/h em Alfredo Marcondes. Feita a especificação técnica, buscando maior competitividade, solicitou-se às várias empresas que trabalham com resinas de troca iônica que enviassem orçamentos preliminares. Duas empresas entraram em contato, solicitaram informações complementares, mas foram desencorajadas pelo fabricante de resinas a apresentar proposta, dizendo que não haveria garantia de eficácia do tratamento. O que foi aventado pelas empresas é que houvesse a redução do cromo hexavalente para cromo trivalente com metabissulfito de sódio antes da resina. Esta opção foi descartada devido o desejo de ter sistemas simples e sem aplicação de produtos químicos diferentes do cloreto de sódio.

Testes de laboratório com a água de Alfredo Marcondes e amostras de resina de troca iônica mostraram que a resina que seria eficaz seria a resina PFA-400 da Purolite. Outras possíveis resinas não foram testadas devido o

desinteresse das empresas em fornecer amostras. Foi licitado o sistema de tratamento e adquirido por R\$ 184.100,00 para tratar 30 m³/h.

RESULTADOS

Os resultados obtidos no sistema de Araxans são excelentes. A qualidade da água tem atendido a legislação, conforme mostra o gráfico 1 abaixo.

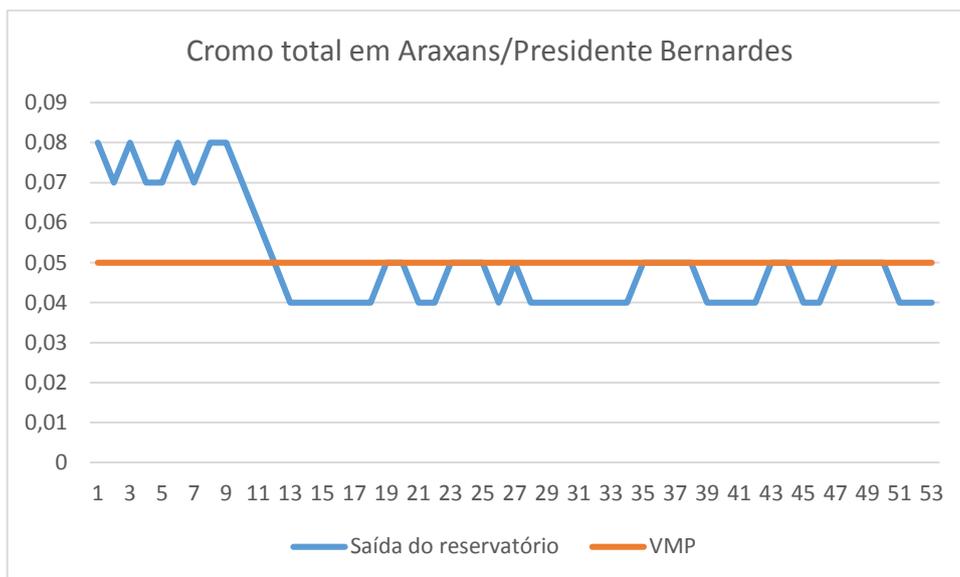


Gráfico 1: resultados de cromo total em Araxans no período de abril/14 a fevereiro/16.

Os resultados de Araxans levaram a implantar o mesmo processo de tratamento em Alfredo Marcondes. Os resultados iniciais do sistema implantado estão sendo bastante animadores. A água distribuída à população apresenta cromo total $\leq 0,05$ mg/l ou seja, dentro do limite da legislação. A resina se mostra capaz de remover o cromo hexavalente, uma preocupação inclusive nos Estados Unidos. Na tabela abaixo, encontram-se resultados da água antes e após o tratamento com a resina de troca iônica.

Data da Análise	Resultado de cromo total na saída para a distribuição (mg/l)
09/06/15	0,07
02/12/15	0,07
22/02/16	0,05
24/03/16	0,06
31/03/16	0,05
04/04/16	0,06
07/04/16	0,07
03/05/16	0,06
09/05/16	0,06
12/05/16	0,05
17/05/16	0,05

Data da Análise	Resultado de cromo total na saída para a distribuição (mg/l)
10/06/16	0,05
14/06/16	0,05
17/06/16	0,05

Tabela 1: resultados de cromo total em Alfredo Marcondes

Os resultados indicaram que o sistema de tratamento é efetivo. Os desvios apresentados no início de funcionamento do processo de tratamento foram solucionados com ajustes operacionais. O sistema continua sendo monitorado e tem apresentado resultados dentro do esperado.

Ressalta-se que o rejeito da recuperação da resina com salmoura é enviado diretamente para o tratamento da cidade. Abaixo uma foto do sistema de tratamento de Alfredo Marcondes, constituído de dois leitos de resina, porém com o mesmo processo de tratamento já descrito para Araxans.



Foto 3: sistema de tratamento de Alfredo Marcondes. À esquerda, casa de bombas e casa de produtos químicos.



Foto 4: Sistema de tratamento de Alfredo Marcondes. Tanques de resina e tanque de salmoura (ao centro)



Foto 5: sistema de tratamento de Alfredo Marcondes. Detalhe das ligações e controlador.

CONCLUSÃO

Os sistemas implantados são eficientes. A qualidade da água distribuída atende os padrões de potabilidade da Portaria 2914/11 e com isto o órgão de fiscalização – Vigilância Sanitária Municipal fica tranquila e não existe questionamento da Agência Reguladora de Energia e Saneamento do Estado de São Paulo – ARSESP, responsável por fiscalizar o cumprimento do contrato.

Em termos do valor investido em Alfredo Marcondes – R\$ 184.100,00 em outubro/15 quando o dólar estava a R\$ 3,863 equivale a US\$ 47.657,00 ou US\$ 1.588,60 por metro cúbico de água tratada. Se fosse implantado osmose reversa, somente o custo de implantação, considerando o menor preço de R\$ 550.000,00 e a cotação do dólar em fevereiro/14 de R\$ 2,345 seria um investimento inicial em torno de US\$ 234.541,00, valor quase 5 vezes o investido nas resinas.

RECOMENDAÇÕES

Outra aplicação de resinas de troca iônica em saneamento já bastante difundida é a remoção de nitrato. Talvez porque muitos condomínios e indústrias tem encontrado dificuldades em outorgar poços com concentração de nitrato acima do VMP de 10 mg/l, houve o incentivo aos fabricantes de resina que desenvolveram uma resina “especialista”, assim chamada aquela específica para um elemento, no caso o nitrato.

Para o cromo total ou hexavalente em baixos níveis de concentração não tínhamos notícia de sua eficiência. Agora com os resultados destas aplicações podem surgir resinas para esta e outras aplicações. É preciso que o setor de saneamento esteja disposto a procurar soluções e encontrar empresas que tenham vontade de buscar soluções.

É preciso agora acompanhar os sistemas implantados e verificar o tempo de eficiência. Normalmente os fabricantes de resina garantem o produto para 5 anos de vida útil, porém nas indústrias sabe-se que duram bem mais tempo. O controle de qualidade será capaz de mostrar com quanto tempo será preciso intervir no sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, Qualidade das Águas Subterrâneas no Estado De São Paulo, 2010-2012; Equipe técnica Rosângela Pacini Modesto ... [et al], São Paulo, 2013.
2. Bertolo, L. A.; Marcolan, L.N.O., Bourotte, C.L.M., Relações Água-Rocha e a Hidrogeoquímica do Cromo na Água Subterrânea de Poços de Monitoramento Multiníveis de Urânia, SP, Brasil, Revista do Instituto de Geociências USP. V. 9, n. 2, p. 47-62, junho 2009.
3. WHO – World Health Organization, Guidelines for Drinking-water Quality, Fourth Edition, 2011, disponível em www.who.int/topics/drinking_water/en/.

4. EPA – Environmental Protection Agency, Chromium in drinking water, 2015, disponível em www.epa.gov/dwstandardsregulations/chromium-drinking-water, em 02/04/2016.
5. AWWA – American Water Works Association, Chromium in Drinking Water: A Technical Information Paper, 2013, disponível em www.awwa.org em 02/04/2016.