



## 5º Congresso de Pesquisa

# ESTUDO DA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA POR TXRF

### Autor(es)

---

ANA ELISA SIRITO DE VIVES

### Co-Autor(es)

---

SANDRA MARIA BOSCOLO BRIENZA

### Apoio Financeiro

---

FAP/UNIMEP

### 1. Introdução

---

O crescimento da população mundial neste século, acompanhada de um aumento dos parques industriais, trouxeram vários problemas para o meio ambiente, entre eles a contaminação dos corpos d'água por resíduos orgânicos e inorgânicos produzidos pela própria população. A contaminação dos corpos d'água por metais (Pb, Cd, As, Hg, etc.) vem recebendo grande atenção por parte dos ambientalistas no que diz respeito a sua toxicidade no meio aquático e à vida humana, pois mesmo depois de tratada, é possível que a água não esteja totalmente livre de contaminação. A poluição dos recursos naturais por metais, resulta de diferentes atividades econômicas, a maioria delas, industriais. Em função das suas características intrínsecas, são intensivamente poluidoras, embora fontes agrícolas e a disposição de rejeitos domésticos também contribuam para a liberação de metais no meio ambiente [1]. Dentre as diferentes opções de sistemas tratamento de efluentes, encontra-se o sistema de tratamento com leitos cultivados. Um sistema simples que, com o auxílio de macrófitas (também conhecidas pelo termo hidrófitas), promovem a depuração da água residuária, com mínima geração de biossólidos eliminando boa parte de compostos orgânicos e inorgânicos [2, 3]. As macrófitas podem ser utilizadas como matéria-prima em atividades econômicas, e também na agricultura, como por exemplo, para a irrigação, hidropônia entre outros. Desta forma, o estudo e o aprimoramento deste sistema são de grande importância, não só para o seu emprego em comunidades rurais, mas também como reuso em indústrias. Os leitos cultivados são conhecidos internacionalmente por wetlands e representam uma tecnologia emergente, de baixo custo energético, eficiente e estético. Revelando-se uma boa alternativa no auxílio aos sistemas convencionais de tratamento de águas residuárias. Entre as técnicas analíticas instrumentais, a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF) é extremamente atrativa devido a possibilidade de detecção simultânea de vários elementos numa ampla faixa de número atômico e de concentração. Esta técnica apresenta

vantagens quando comparadas à outras técnicas, tais como baixos limites de detecção e baixo custo [4, 5, 6].

## 2. Objetivos

O objetivo deste estudo foi empregar a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF) visando avaliar a eficiência de um sistema de leitos cultivados na remoção de metais e outros elementos com conseqüente depuração do esgoto doméstico.

## 3. Desenvolvimento

O sistema piloto de leitos cultivados está instalado no campo experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI) da UNICAMP, sendo alimentado pelo esgoto doméstico da instituição. O sistema de leitos cultivados possui área superficial quadrada de 4 m<sup>2</sup> com cultivares de macrófitas *Typha sp.* e *Eleocharis sp.* [7]. As amostras foram coletadas semanalmente na entrada e na saída do sistema no período de setembro a dezembro de 2006, totalizando 16 semanas. Após a coleta, as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose (0,45 µm de porosidade), e a uma alíquota de 1 mL foi adicionado 100 mL (102,5 µg.L<sup>-1</sup>) de uma solução de Gálio (Ga). Desta mistura, 5,0 µL foram depositados em discos de lucite (Perspex) e secas com auxílio de uma lâmpada infravermelha [8, 9]. Todas as medidas foram realizadas na linha D09-B do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) localizado em Campinas, estado de São Paulo, Brasil. Um feixe policromático, faixa de energia de 4 -22 keV, operando em condições de reflexão total foi empregado para excitação das amostras. Para a detecção dos raios X característicos foi utilizado um detector semiconductor de Ge hiperpuro. As amostras e os padrões foram excitados por 100 s. A calibração dos sistema e a análise quantitativa depende da determinação da sensibilidade elementar. Para este propósito, cinco soluções padrão em diferentes concentrações foram preparadas para cada série. Para a série K, soluções contendo os elementos Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Ga, Se, Sr e Mo, e para série L, soluções contendo Mo, Cd, Ba, Sb, Pt, Tl e Pb. A estas soluções foi adicionado o padrão interno Ga, e o mesmo procedimento adotado para as amostras foi seguido. Os espectros de raios X foram ajustado utilizando o software QXAS (Quantitative X-ray Analysis System), de modo a obter a área líquida dos picos de raios X característicos [10]. Na SR-TXRF não há a ocorrência do efeito de absorção e reforço como na ED-XRF ou WD-XRF, não sendo necessária a correção do efeito matriz em razão da espessura muito fina da amostra. Desta maneira a concentração do elemento de interesse pode ser relacionada a sua intensidade pela equação 1.  $I_i = S_i C_i \dots (1)$  onde:  $I_i$  = intensidade do raio X característico para o elemento  $i$  (cps);  $C_i$  = concentração do elemento  $i$  (ppm ou µg.mL<sup>-1</sup>) e  $S_{Ri}$  = sensibilidade relativa para o elemento  $i$  (cps/ppm ou cps.mL.µg<sup>-1</sup>).

## 4. Resultados

Para calcular a sensibilidade elementar foram utilizadas cinco soluções padrão contendo elementos conhecidos e em diferentes concentrações, acrescidas do elemento gálio (Ga) utilizado como padrão interno. Para a calibração do sistema foram determinadas as sensibilidades experimentais para cada elemento contido na solução padrão e, em seguida foi feito o ajuste desta curva para os elementos na faixa de energia de interesse, incluindo aqueles para os quais não se dispunha de padrões. Através do ajuste dos dados experimentais foi obtida a equação que relaciona a sensibilidade relativa ( $S_{Ri}$ ) com o número atômico ( $Z$ ) do elemento, sendo a equação e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), apresentados na equação 2.  $S_{Ri} = \exp(-9,7142 + 0,1014 Z + 0,0238 Z^2 - 5,554 \times 10^{-4} Z^3)$

$$R^2 = 0,98855$$

... (2)

Depois de obtida a curva de sensibilidade, foram determinadas as concentrações dos elementos presentes nas amostras obtidas na entrada e saída do sistema de leito cultivado com *Eleocharis sp.* e *Typha sp.* (Tabelas 1, 2 e 3) e calculada a remoção média destes elementos durante o período amostrado. Tabela 1 – Concentração (mg.L<sup>-1</sup>) dos elementos presentes nas amostras coletadas na entrada do sistema de leitos

cultivados. Tabela 2 - Concentração (mg.L-1) dos elementos presentes nas amostras coletadas na saída do sistema de leitos cultivados com *Eleocharis sp.* Tabela 3 - Concentração (mg.L-1) dos elementos presentes nas amostras coletadas na saída do sistema de leitos cultivados com *Typha sp.* Verificou-se que para os elementos P, Cl, K e Cr, a remoção foi mais eficiente com o cultivar *Typha sp.*, alcançando valores superiores a 90% enquanto para o S a remoção foi maior utilizando-se a macrófita *Eleocharis sp.*. Quanto aos demais elementos, Mn, Fe e Zn, a eficiência de remoção foi semelhante para as duas espécies. As concentrações de Cr, Mn, Fe e Zn foram comparadas com os valores de referência estabelecidos pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental - CETESB do estado de São Paulo [11]. Para estes elementos as concentrações na saída do sistema tanto para a *Eleocharis sp.* quanto para a *Typha sp.* mostraram-se abaixo dos limites máximos permitidos, indicando que o esgoto após o tratamento pode ser descartado diretamente nos corpos d'água e/ou utilizados para a irrigação.

## 5. Considerações Finais

---

A eficiência de remoção foi alta para a maioria dos elementos detectados, o que revelou a viabilidade desta tecnologia para a remoção de metais presentes em esgoto doméstico.

## Referências Bibliográficas

---

1. SILVA, M. E. M. C. *Tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados através do método de flotação de precipitados*. 302p. Tese (Mestrado em Engenharia) Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, (1991).
2. HABERL et al. Constructed wetlands in Europe. *Water Science and Technology*, Great Britain, IAWQ, v.32, n.3, p.305-315, 1995.
3. HAMMER, D.A. (Ed.) *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Municipal, Industrial, and Agricultural* Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1989.
4. VIVES, A. E. S.; MOREIRA, S.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; ZUCCHI, O. L. A. D.; BRIENZA, S. M. B. Analysis of fish samples for environmental monitoring and food safety assessment by synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, (270), 231-236, 2006.
5. VIVES, A. E. S.; MOREIRA, S.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; ZUCCHI, O. L. A. D.; BRIENZA, S. M. B. Synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence (SR-TXRF) for evaluation of food contamination, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, (270), 147-153, 2006,
6. MOREIRA, S.; VIVES, A. E. S.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; ZUCCHI, O. L. A. D.; BRIENZA, S. M. B. Analysis of beers from Brazil with synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, (270), 161-171, 2006,
7. VALENTIM, M. A. A. *Uso de leitos cultivados no tratamento de efluente de tanque séptico modificado*. 119p. Tese (Mestrado em Água e Solo) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, SP, (1999).
8. MOREIRA, S.; VIEIRA, C. B.; CORAUCCI FILHO, B.; STEFANUTTI, R.; JESUS, E. F. O. Study of the metals absorption in culture corn irrigated with domestic sewage by SR – TXRF. *Instrumentation Science and Technology*, 33, pp. 73 – 85 (2005).
9. KLOCKENKÄMPER, R.; VON BOHLEN, A. Elemental Analysis of Environmental Samples by Total Reflection X-ray Fluorescence: a Review. *X-ray Spectrometry*, 25, p. 156-162, 1996.
10. SIMABUCO, S.; M.; MATSUMOTO, E. Total reflection with synchrotron radiation (SR-XRF) for rainwater analysis, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55(7), 1173-1179, 2000.
11. CASARINI, D. C. P. *Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo*, São Paulo, CETESB, 2001,

## Anexos

---

<i>PERÍODO (semanas)</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>
1	4,59	10,21	55,8	271,5	0,700	0,17	16,46	5,60
2	9,35	31,24	121,3	19,2	0,040	0,07	1,80	0,60
3	11,10	76,85	245,8	15,7	0,120	0,08	1,81	0,20
4	7,20	24,51	119,2	23,0	0,030	0,04	1,95	0,20
5	7,20	42,16	183,3	15,0	0,070	0,05	0,37	0,10
6	0,95	24,66	164,3	23,5	0,050	0,09	0,38	2,50
7	3,45	32,68	215,3	413,3	2,900	0,06	9,12	1,30
8	0,60	22,97	168,1	196,5	1,440	0,38	13,11	0,50
9	1,00	16,72	147,0	12,4	0,070	0,02	0,50	0,10
10	1,20	20,33	183,3	13,7	0,120	0,02	6,90	0,10
11	0,50	24,55	225,4	69,0	0,320	0,06	7,15	1,00
12	0,50	13,47	123,3	20,1	0,140	0,03	1,56	0,20
13	0,60	18,32	180,5	17,3	0,080	0,02	0,05	0,10
14	0,60	21,00	206,7	15,3	0,120	0,02	0,30	0,20
15	0,60	27,74	302,4	21,6	0,130	0,03	1,93	0,20
16	0,80	17,59	205,1	22,5	0,030	0,05	0,60	0,40

<i>PERÍODO (semanas)</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>
1	2,10	2,56	18,5	81,5	0,007	0,12	1,08	0,27
2	7,66	7,83	40,2	43,6	0,030	0,06	0,81	0,33
3	9,09	11,74	81,4	57,7	0,014	0,06	0,65	0,24
4	5,90	6,14	39,5	35,9	0,008	0,04	0,98	0,25
5	6,68	10,56	60,7	48,8	0,003	0,04	0,45	0,21
6	0,32	6,18	54,4	40,0	0,017	0,08	1,66	0,39
7	2,95	8,19	71,3	44,8	0,500	0,05	1,49	0,24
8	0,40	5,75	55,7	41,6	0,200	0,03	1,39	0,18
9	0,70	4,19	48,7	36,1	0,007	0,02	0,34	0,19
10	0,02	5,09	60,7	36,0	0,015	0,02	0,74	0,27
11	0,07	6,15	74,7	48,7	0,660	0,05	2,33	1,12
12	0,20	3,38	40,8	29,1	0,013	0,02	0,77	0,36
13	0,45	4,59	59,8	37,3	0,007	0,02	1,28	0,19
14	0,27	5,26	68,5	37,7	0,011	0,02	0,72	0,18
15	0,20	6,95	100,2	59,6	0,050	0,02	0,50	0,25
16	0,10	4,41	68,0	40,1	0,050	0,06	3,54	0,37
<b>Remoção (%)</b>	<b>26,13</b>	<b>76,71</b>	<b>66,87</b>	<b>38,57</b>	<b>74,97</b>	<b>40,34</b>	<b>70,73</b>	<b>62,11</b>

<i>PERÍODO (semanas)</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>
1	2,49	10,20	44,83	14,11	0,001	1,41	1,01	0,25
2	1,69	3,64	17,14	22,32	0,080	0,02	0,94	0,31
3	2,01	3,70	14,76	29,58	0,004	0,02	0,70	0,22
4	1,30	5,23	8,44	18,41	0,098	0,04	0,91	0,23
5	0,52	1,80	4,77	25,00	0,130	0,02	0,42	0,19
6	0,63	6,14	28,28	20,50	0,060	0,05	1,54	0,36
7	0,50	57,73	47,00	22,94	0,002	0,59	1,93	0,22
8	0,20	51,40	18,05	21,32	0,003	0,70	1,29	0,17
9	0,30	2,70	2,65	18,47	0,008	0,03	0,32	0,18
10	0,20	2,74	5,11	18,47	0,043	0,94	0,30	0,25
11	0,40	34,23	11,04	24,97	0,016	1,05	5,18	1,05
12	0,30	1,60	6,00	14,93	0,011	0,08	0,57	0,22
13	0,15	3,73	5,72	19,12	0,005	0,40	1,62	0,18
14	0,33	4,08	3,74	19,29	0,030	0,07	0,94	0,16
15	0,40	1,89	5,82	30,54	0,013	0,05	0,18	0,26
16	0,70	7,32	4,64	20,52	0,005	0,04	1,08	0,43
<b>Remoção (%)</b>	<b>75,88</b>	<b>53,38</b>	<b>91,99</b>	<b>70,89</b>	<b>92,00</b>	<b>41,00</b>	<b>70,42</b>	<b>64,81</b>