



FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL

ARQUITETURA E URBANISMO

UNIP

UNIVERSIDADE PAULISTA

 **Avaliação da remoção de metais pesados em esgoto doméstico com uso de leito cultivado**

Pesquisador: Prof^o Dr. Ariston da Silva Melo Júnior

INTRODUÇÃO

- Crescimento acelerado da população + DEFICIT infra estrutura brasileira
- Apenas 10% do esgoto doméstico é tratado



10 bilhões de LITROS → **DESPEJADOS EM RIOS**

Compostos poluentes presentes no esgoto doméstico

- Compostos nitrogenados (NO_3^-), fósforo (P), potássio (K), entre os principais.
- Metais pesados, tais como: Cromo (Cr) e Zinco (Zn), por exemplo.

JUSTIFICATIVA - Objetivo

Utilização de sistemas de baixo custo de implantação para remoção de metais pesados:

ALTERNATIVAS:

- Lagoas de estabilização;
- **Filtro lento;**
- **Leitos cultivados.**

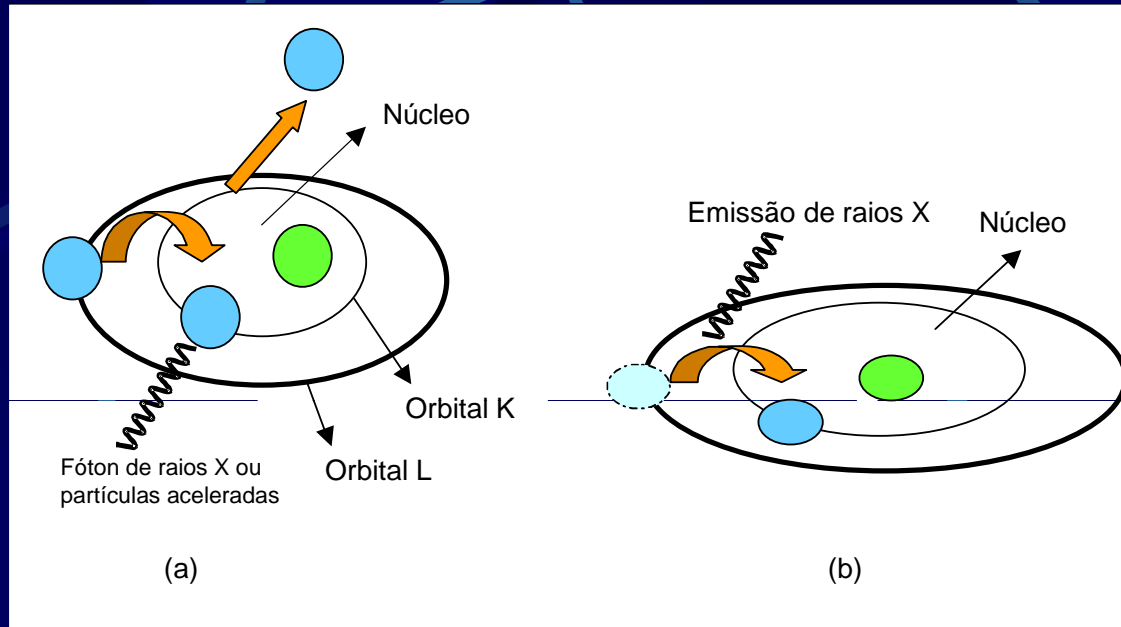
JUSTIFICATIVA - Objetivo

- Caracterizar elementos presentes nas amostras de esgoto doméstico (afluente e efluente);
- Quantificar a remoção dos elementos presentes no esgoto do leito cultivado com as macrófitas: *typha sp* e *eleocharis sp*.

Utilizando a técnica de SR-TXRF (fluorescência de raios X)

FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

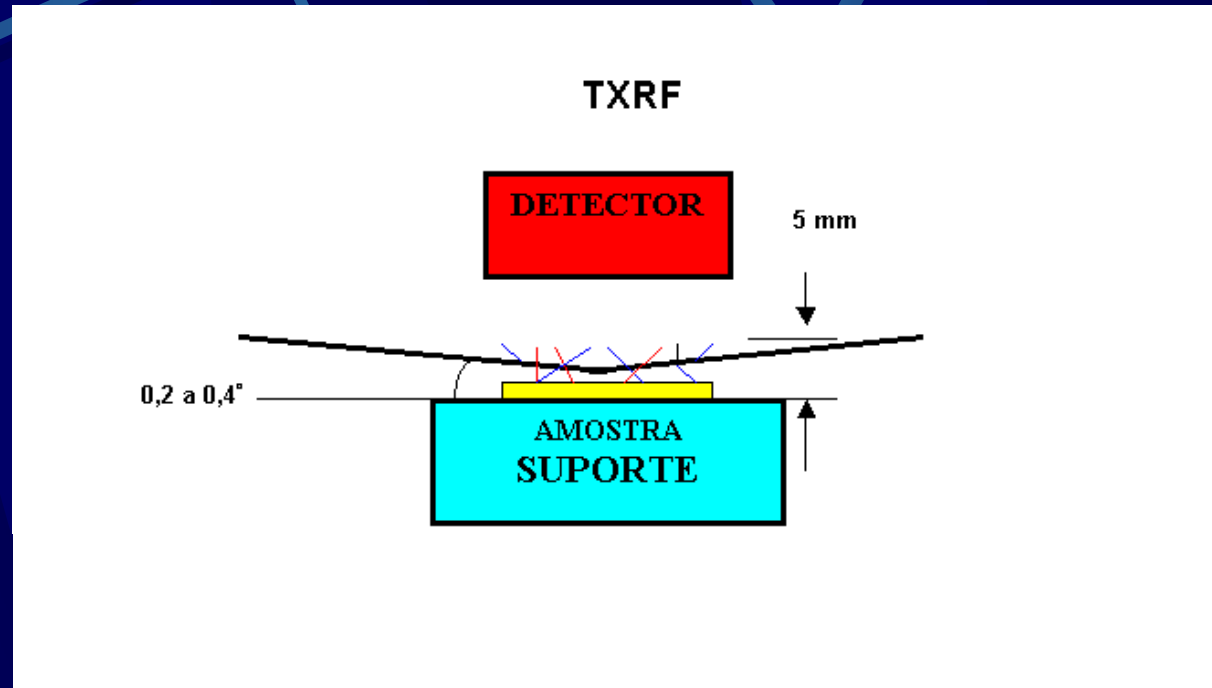
FUNDAMENTO TEÓRICO



(a) Efeito fotoelétrico;
(b) Emissão proveniente de transições eletrônicas.

- **PROCESSO DE IRRADIAÇÃO** → Ejeta elétron
- **NÍVEIS DE ENERGIA** → Característico para cada elemento
- **INTENSIDADE FLUORESCENTE** → Concentração
- **APLICAÇÕES** → Meio ambiente, agricultura, metalúrgia, etc.

FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR TXRF



- Ângulo incidência $< \theta$ crítico
- Determinação de elementos traços (ppb ou ppt)
- Análise de elementos com $Z > 11$ (Na)

ANÁLISE QUANTITATIVA POR TXRF

→ Equação Intensidade x Concentração

$$I_i = S_i \cdot C_i$$

- **SENSIBILIDADE** → Padrão multielementar na faixa de ppm
- **PADRÃO INTERNO** → Correção da geometria e não uniformidade da amostra

→ CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS

$$C_i = \frac{I_i}{I_Y} \cdot \frac{C_Y}{S_{Ri}}$$

LIMITE DE DETECÇÃO

- BACKGROUND (BG) → área abaixo do pico de cada elemento i

$$LD_i = \frac{3 \cdot \sqrt{BG_i}}{S_{Ri}}$$

MATERIAL E MÉTODO

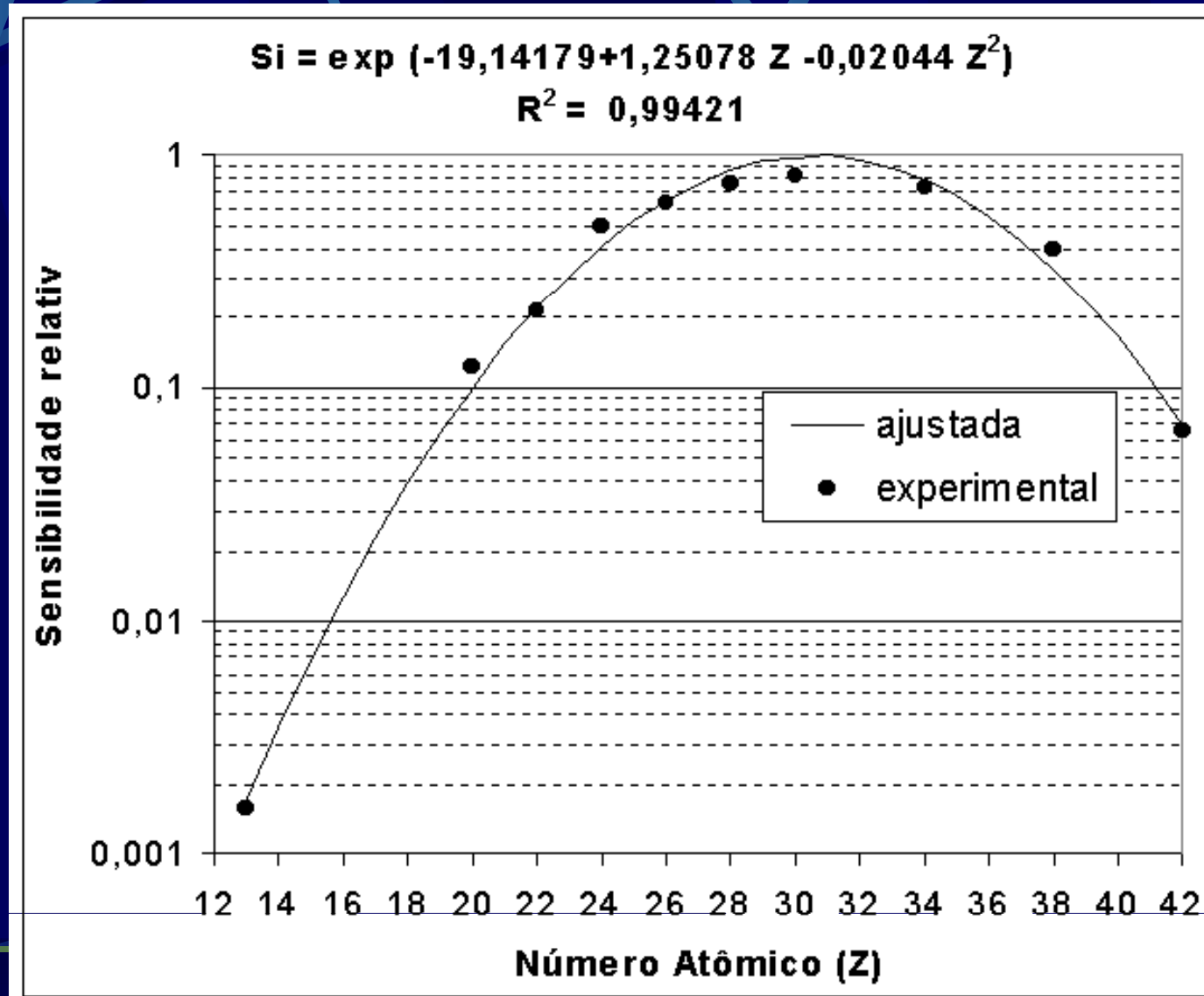
- Sistema Piloto de leitos cultivados da FEAGRI-UNICAMP (durante 16 semanas).
- Análise no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron → linha DO9B-XRF

OBTENÇÃO DA INTENSIDADE FLUORESCENTE

- **QXAS – *Quantitative X-ray Analysis Software***
- **PROGRAMA COMPUTACIONAL AXIL**
- **AJUSTE DO ESPECTROS**
- **INTENSIDADE DO PICO CARACTERÍSTICO (cps)**
- **RELATÓRIOS RESUMIDOS OU DETALHADOS**

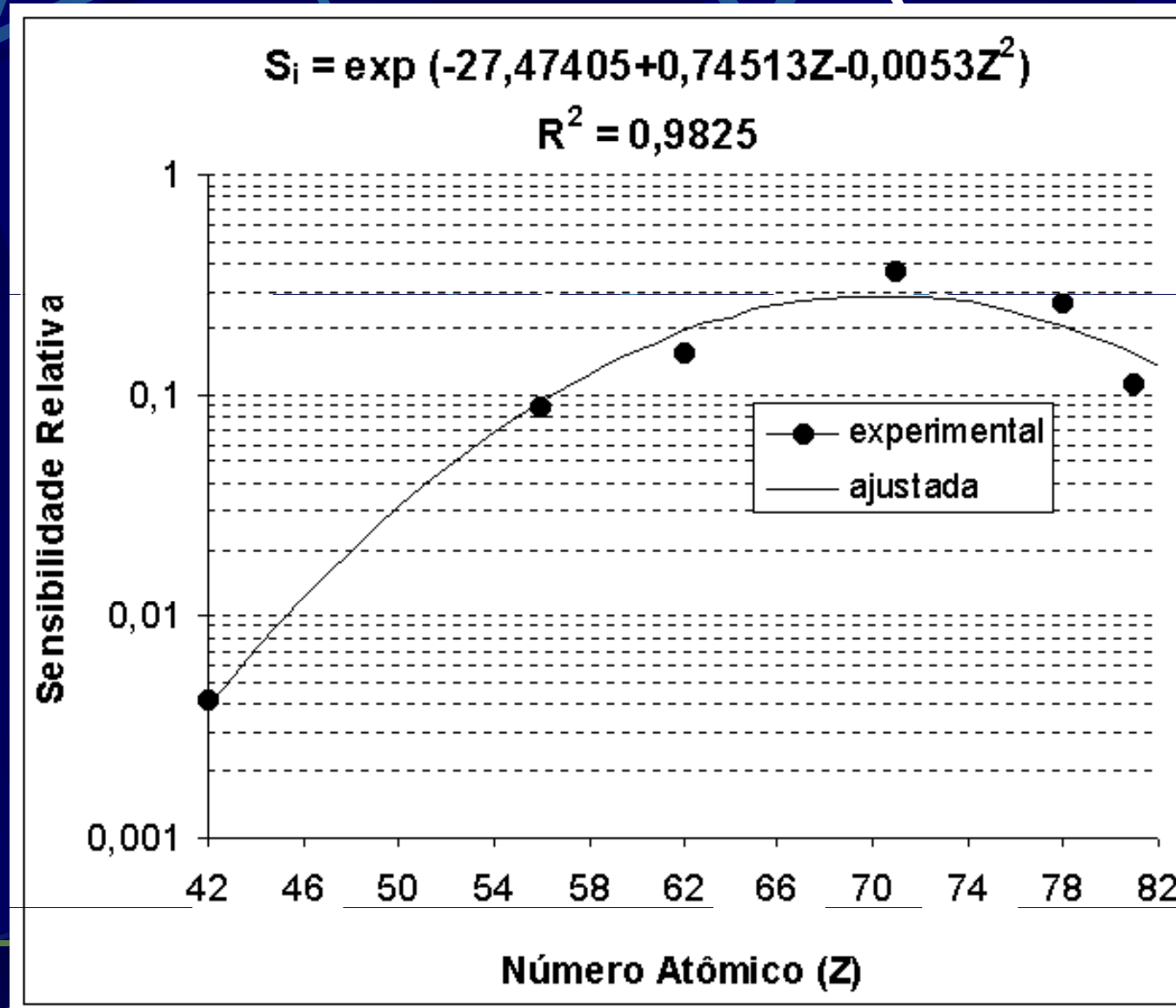
RESULTADOS

Sensibilidade - série K (SR-TXRF)



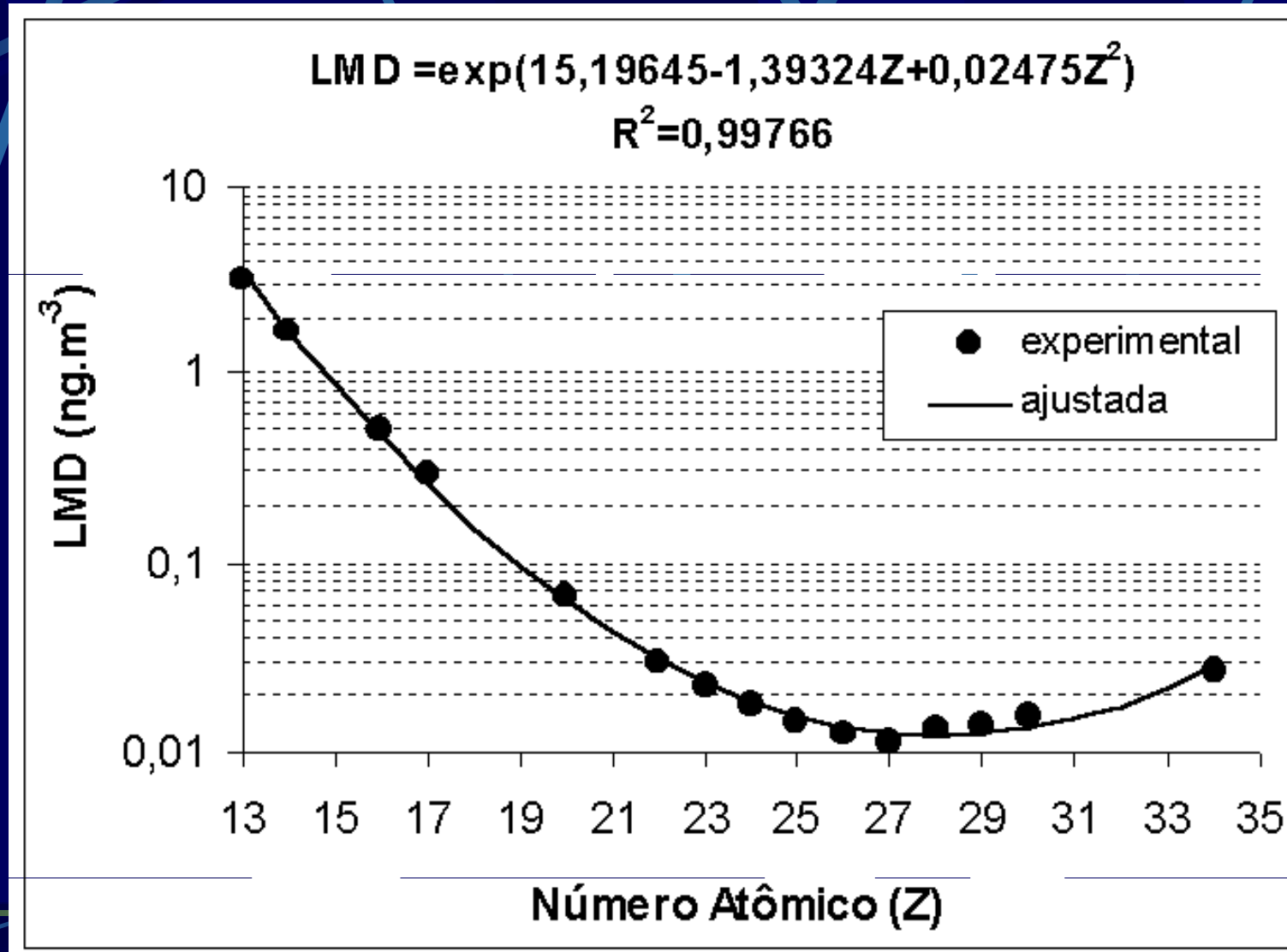
RESULTADOS

Sensibilidade - série L (SR-TXRF)



RESULTADOS

LIMITE DE DETECÇÃO



RESULTADOS

VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência *“Trace Elements in Natural Water”* (NIST/SRM 1640)

Z	Elemento	Valor Medido ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Valor Certificado ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
19	K	$825,24 \pm 7,18$	$903,64 \pm 24,00$
20	Ca*	$6,34 \pm 0,03^*$	$6,40 \pm 0,08^*$
23	V	$11,78 \pm 2,07$	$11,81 \pm 0,33$
24	Cr	$36,17 \pm 0,85$	$35,09 \pm 0,91$
25	Mn	$99,66 \pm 5,63$	$110,45 \pm 1,00$
27	Co	$15,67 \pm 0,74$	$18,44 \pm 0,28$
28	Ni	$18,89 \pm 1,5$	$24,91 \pm 0,73$
29	Cu	$68,93 \pm 1,68$	$77,45 \pm 1,09$
30	Zn	$49,85 \pm 0,96$	$48,36 \pm 0,91$
37	Rb	$21,11 \pm 0,88$	$19,96 \pm 0,20$
38	Sr	$102,72 \pm 5,51$	$112,91 \pm 0,64$

* em mg.kg^{-1}

RESULTADOS

VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência *Drinking Water Pollutants*

Z	Elemento	Valor Medido (mg.L ⁻¹)	Valor Certificado (mg.L ⁻¹)
24	Cr	9,21 ± 0,18	9,09 ± 0,45
33	As	8,46 ± 0,17	9,09 ± 0,45
34	Se	4,26 ± 0,07	4,54 ± 0,23
48	Cd	4,74 ± 0,64	4,54 ± 0,23
56	Ba	83,23 ± 0,76	90,91 ± 4,55
82	Pb	9,77 ± 1,01	9,09 ± 0,45

RESULTADOS

Tabela 1 - Concentração (mg.L⁻¹) nas amostras de entrada (afluente).

PERÍODO (semanas)	P	S	Cl	K	Cr	Mn	Fe	Zn
1	6,59	10,21	55,8	271,5	0,700	1,41	16,46	5,60
2	9,35	31,24	121,3	43,6	0,080	0,09	1,80	0,65
3	11,10	76,85	245,8	57,7	0,120	0,08	1,81	0,50
4	7,20	24,51	129,2	55,3	0,098	0,08	1,95	0,60
5	7,20	42,16	183,3	48,8	0,130	0,07	0,97	1,10
6	0,95	24,66	164,3	43,5	0,068	0,14	3,80	2,50
7	3,45	32,68	215,3	413,3	2,900	0,59	9,12	1,30
8	0,60	22,97	168,1	196,5	1,440	0,70	13,11	1,50
9	1,00	16,72	147,0	36,1	0,070	0,06	0,70	0,70
10	1,20	20,33	183,3	36,0	0,120	1,02	6,90	1,00
11	0,50	24,55	225,4	69,0	0,660	1,05	7,65	3,00
12	0,50	13,47	123,3	35,1	0,140	0,08	1,56	0,70
13	0,60	18,32	180,5	37,3	0,080	0,40	3,05	0,40
14	0,60	21,00	206,7	37,7	0,120	1,02	2,30	0,40
15	0,60	27,74	302,4	59,6	0,130	0,08	1,93	0,52
16	0,80	17,59	205,1	43,1	0,050	0,15	3,54	1,40

RESULTADOS

Tabela 2 - Concentração (mg.L⁻¹) no efluente do leito com *Eleocharis sp.*

PERÍODO (semanas)	P	S	Cl	K	Cr	Mn	Fe	Zn
1	2,10	8,56	18,5	81,5	0,007	0,12	1,08	0,27
2	7,66	7,83	40,2	19,2	0,030	0,06	0,81	0,33
3	9,09	11,74	81,4	15,7	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	15,0	0,003	0,04	0,45	0,21
6	0,32	6,18	54,4	23,5	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	12,4	0,007	0,02	0,34	0,19
10	0,02	5,09	60,7	13,7	0,015	0,02	0,74	0,27
11	0,07	6,15	74,7	48,7	0,320	0,05	2,33	1,12
12	0,20	3,38	40,8	20,1	0,013	0,02	0,77	0,36
13	0,45	4,59	59,8	17,0	0,007	0,02	1,28	0,19
14	0,27	5,26	68,5	15,3	0,011	0,02	0,72	0,18
15	0,20	6,95	100,2	21,6	0,050	0,02	0,50	0,25
16	0,10	4,41	68,0	22,5	0,030	0,06	0,60	0,37

RESULTADOS

Tabela 3 - Concentração (mg.L⁻¹) no efluente do leito com *Typha sp.*

PERÍODO (semanas)	P	S	Cl	K	Cr	Mn	Fe	Zn
1	2,49	1,20	34,83	14,11	0,001	0,17	1,01	0,25
2	1,69	3,64	17,14	22,32	0,040	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	84,40	18,41	0,003	0,04	0,91	0,23
5	0,52	1,80	47,70	25,00	0,070	0,02	0,42	0,19
6	0,63	6,14	28,28	20,50	0,050	0,05	1,54	0,36
7	0,50	5,77	47,00	22,94	0,002	0,06	1,93	0,22
8	0,20	5,14	18,05	21,32	0,003	0,38	1,29	0,17
9	0,30	2,70	26,50	18,47	0,008	0,03	0,32	0,18
10	0,20	2,74	51,10	18,47	0,043	0,94	0,30	0,25
11	0,40	3,42	11,04	20,97	0,016	0,06	5,18	1,05
12	0,30	1,60	60,00	14,93	0,011	0,03	0,57	0,22
13	0,15	3,73	57,20	19,12	0,005	0,02	1,62	0,18
14	0,33	4,08	37,40	19,29	0,030	0,02	0,94	0,16
15	0,40	1,89	58,20	30,54	0,013	0,05	0,18	0,26
16	0,70	7,32	46,40	20,52	0,005	0,04	1,08	0,43

RESULTADOS

Tabela 4 - Eficiência média para os dois leitos com diferentes macrófitas


Elemento Químico	Remoção (%)	
	<i>Eleocharis sp.</i>	<i>Typha sp.</i>
P	71,04	23,20
S	24,70	14,14
Cl	33,01	22,40
K	30,22	22,67
Cr	17,84	4,40
Mn	10,11	27,78
Fe	20,60	24,70
Zn	23,05	21,40

CONCLUSÕES

- **Elementos com remoção mais significativa: P, S, Fe e Zn;**
- **Espécie *Eleocharis sp* teve maior eficiência de remoção para S e Cr;**
- **Espécie *Typha sp* apresentou eficiência intermediária para S e Cr;**
- **Para fósforo → eficiência da *Eleocharis sp* foi maior que da *Typha sp* (4,40% de remoção);**
- **As concentrações de Cr, Mn, Fe e Zn após tratamento para ambas macrófitas foi eficiente pois ficou abaixo do limite máximo permissível da Cetesb.**

OBRIGADO!

EFEITO DOS METAIS

Metal	Fontes	Impactos
Chumbo	Indústrias	Sistema nervoso em geral
Cádmio	 Fundição e refino de metais	Cancerígeno
Mercúrio	Mineração e o uso de derivados	Efeitos corrosivos na pele. Sintomas neurológicos
Cromo	Curtume de couros, galvanoplastias	Dermatites e úlceras
Zinco	Metalurgia, indústrias de reciclagem	Dor generalizada, fraqueza e náusea.

LINHA D09B-XRF



FEIXE DE LUZ SÍNCROTRON

- Anel de armazenamento de elétrons: 93,2m de perímetro e 30m diâmetro
- ALTO GRAU de polarização de feixe
- Acelerador linear de elétrons: 18m

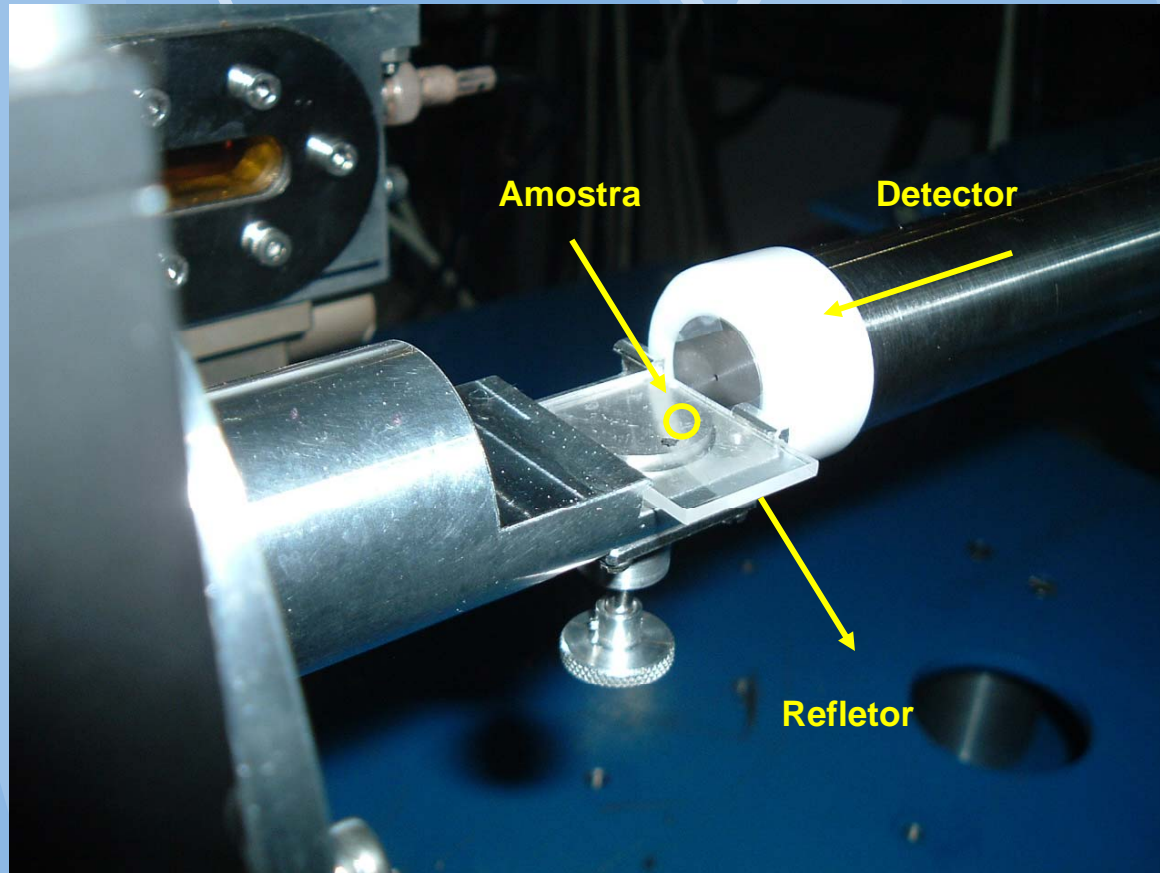
INSTRUMENTAÇÃO

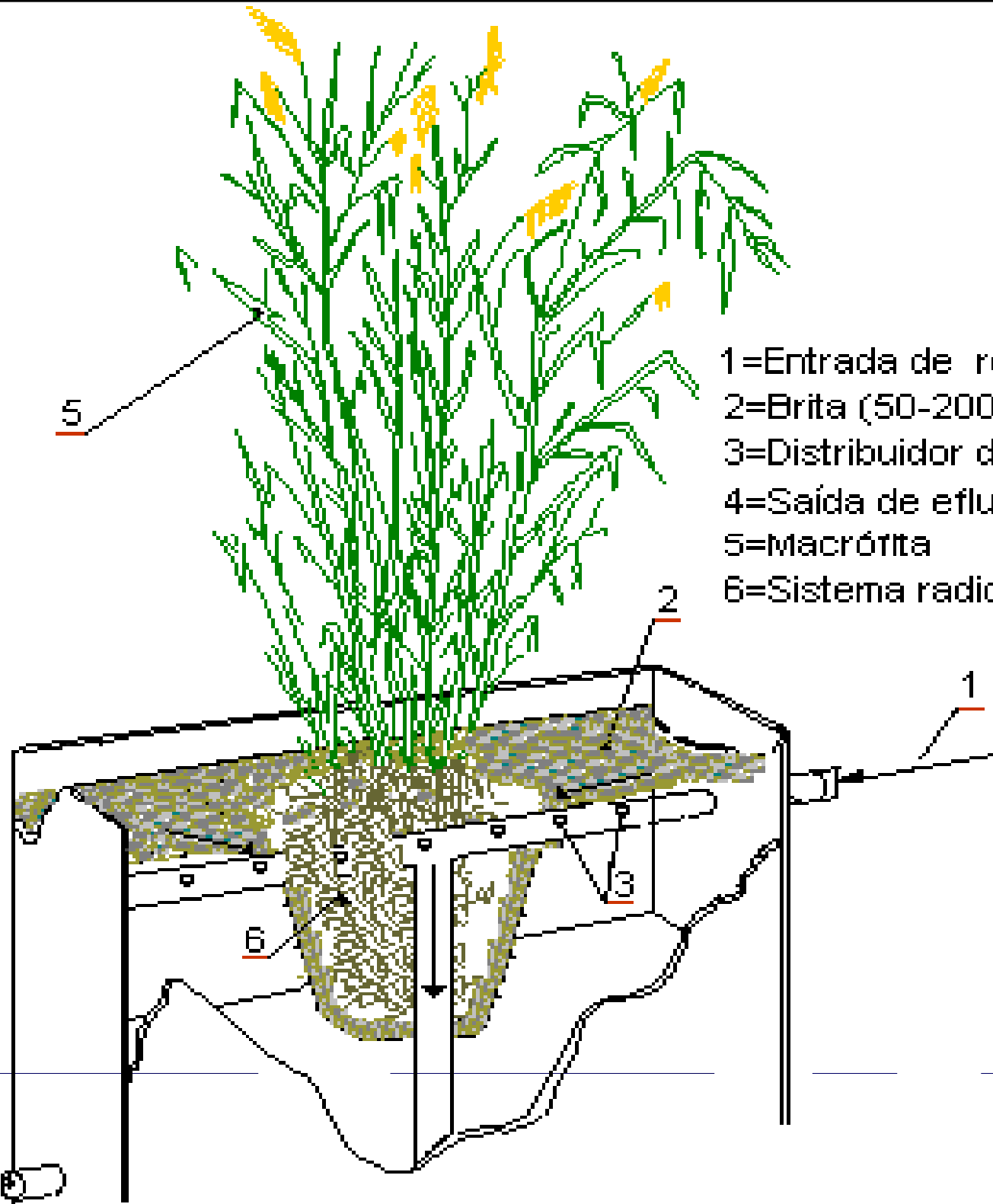
- Detector Semicondutor de Ge Hiperpuro
- Resolução de 165 eV à 5,9 keV
- Janela de Be 8 μm
- Área do detector 30 mm²
- Módulo amplificador e placa multicanal
- Microcomputador

PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS (SR-TXRF)

1. Coleta de 500 ml de amostra líquida (esgoto);
2. Filtragem de 5 ml do esgoto;
3. Pipetagem de 1 mL da amostra filtrada + 100 μL Ga (102,5ppm);
4. Agitação da solução por 2 minutos;
5. Pipetagem de 5,0 μL da solução \rightarrow suporte de lucite
6. Secagem \rightarrow lâmpada infravermelho

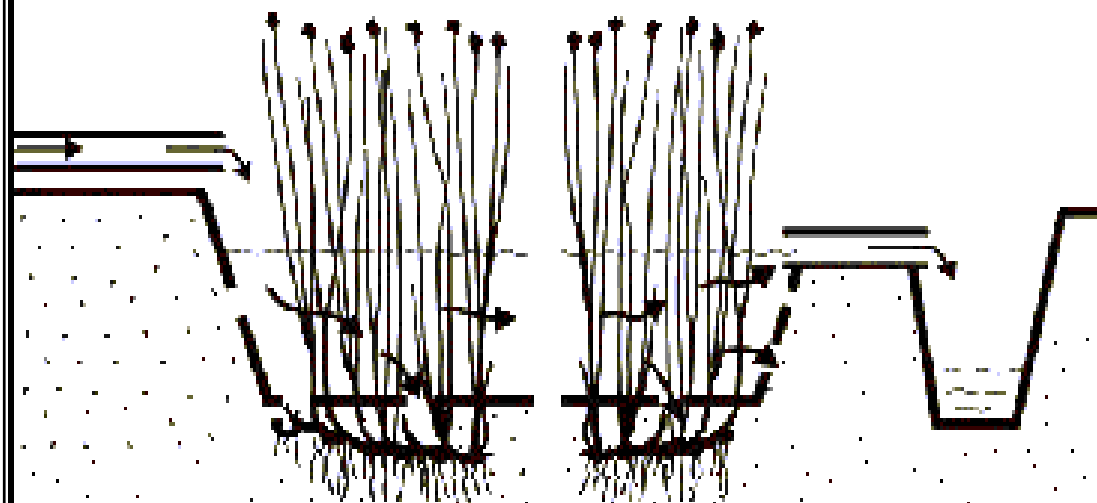
ARRANJO EXPERIMENTAL SR-TXRF



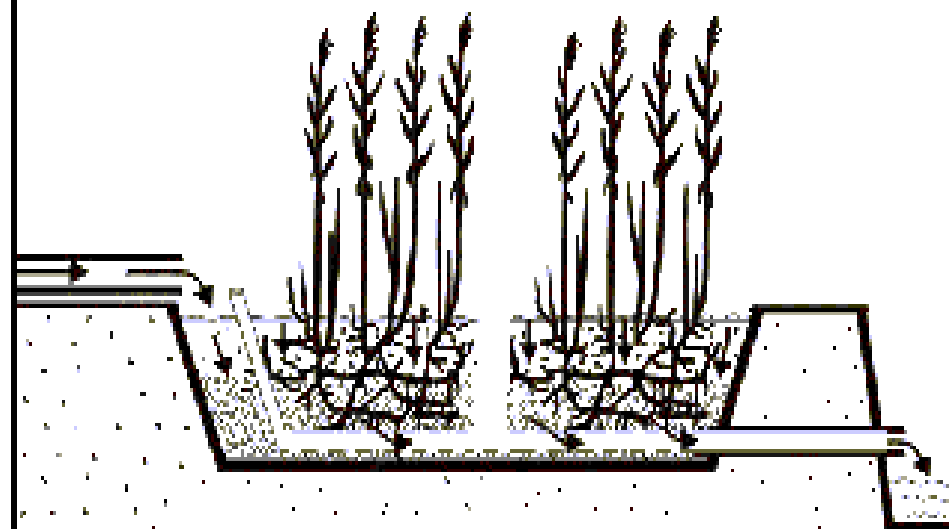


- 1=Entrada de resíduo
- 2=Brita (50-200mm)
- 3=Distribuidor de entrada(tubo furado)
- 4=Saída de efluente
- 5=Macrófita
- 6=Sistema radicular

**(a) Sistema de tratamento com macrófitas emergentes.
Fluxo superficial**



**(c) Sistema de tratamento com macrófitas emergentes.
Fluxo sub-superficial vertical (percolação)**



**(b) Sistema de tratamento com macrófitas emergentes.
Fluxo sub-superficial horizontal (translação)**

