

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RADIAÇÃO SINCROTRON PARA ANÁLISE DA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM VALA DE FILTRAÇÃO

Ariston da Silva Melo Júnior⁽¹⁾

Pós Doutor em Materiais Cerâmicos e em Poluição Atmosférica e Emissão de Gases de Efeito Estufa ambos pelo Instituto de Pesquisas Energéticas da USP. Doutor em Engenharia Civil na área de Recursos Hídricos pela Faculdade de Engenharia Civil e Arquitetura e Urbanismo da UNICAMP. Mestre em Engenharia Agrícola pela Faculdade de Engenharia Agrícola pela UNICAMP. Graduado em Engenharia Agrícola pela UNICAMP. Pesquisador associado pela UNICAMP. Ex-Coordenador do Curso de Engenharia Civil da FMU.

Kleber Aristides Ribeiro⁽²⁾

Mestre em Administração pela FMU. Graduado em Engenharia de Produção pela UNINOVE. Graduado em Sistemas de Informação pela FAAP. Coordenador do Curso de Engenharia Civil da FMU.

Abrão Chiaranda Merij⁽³⁾

Doutor em Ciências pela UNIFESP. Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais pela UNIFESP. Graduado em Tecnologia de Materiais pela FATEC. Docente no Curso de Engenharia Civil pela FMU.

Leonardo Gerardini⁽⁴⁾

Mestre em Matemática pela USP. Graduado em Licenciatura em Matemática pela USP.

Endereço⁽¹⁾: Rua Padre Cristóvão Cordeiro, 101, apartamento 12 Bloco C. Bairro: Artur Alvim. São Paulo – Capital. São Paulo (SP). CEP: 03590-190. Brasil. Telefone: +55 (11) 99690-3342 - e-mail: juniorariston@gmail.com

RESUMO

Com o aumento populacional e da necessidade de mais alimento e bens de consumo industriais, as necessidades hídricas acabam sendo cada vez mais utilizadas. Se não se bastasse a demanda excessiva de água para produção no setor industrial e agrícola, os despejos de esgoto sem tratamento em corpos d'água limpo geram um enorme impacto ambiental. Cada vez mais, engenheiros tem trabalhado em centros de pesquisa de modo a gerar metodologias e tecnologias sustentáveis para limpeza e preservação desse importante recurso a vida que é a água. Entre as tecnologias em estudo têm-se os sistemas de vala de filtração que surgiram como um tratamento alternativo para suprir as necessidades de tratamento hídrico. A presente pesquisa estudou um sistema constituído por três valas de filtração de camada de brita 0,20 m e camada de areia distinta de: 0,75 m; 0,50 m e 0,25 m. O estudo durou cinco semanas e possibilitou analisar pela técnica de radiação sincrotron a presença dos seguintes elementos químicos: P; S; Cl; K; Cr; Mn; Fe; Zn; As e Pb. Ainda foi possível verificar que o desempenho de tratamento foi de 60% na faixa de 0,75m; 30% na faixa de 0,50 m e 6% na faixa de 0,25 m.

PALAVRAS-CHAVE: Meio Ambiente, Reuso, Contaminação e Sustentabilidade.

INTRODUÇÃO

Entre 1900 e 1995, a população mundial triplicou e o consumo global de água cresceu mais de seis vezes. Esses dados são alarmantes ao levar-se em consideração que um terço da população do planeta vive em países que sofrem estresse hídrico, sendo que este percentual consome cerca de 10% dos recursos renováveis de água doce (MORAES e JORDÃO, 2002).

Segundo Moraes e Jordão (2002) o planeta Terra possui cerca de 1,40 milhões de km³ de água distribuídos de modo heterogêneo, sendo: 98% na forma de águas oceânicas (salgada) e cerca de 2% em forma de água doce. Tendo ainda com relação a água doce que dos 2% predominantes, 1,7% encontram-se na forma de geleiras e apenas 0,3% de águas subterrâneas e superficiais. Apenas o percentual de 0,3% pode ser utilizado para abastecimento público, sendo que desse percentual apenas 3% apresentam-se na forma de água superficial, ou seja, de fácil extração. Daí tem-se a grande preocupação em preservar os recursos hídricos no planeta.

O avanço do crescimento populacional e das necessidades hídricas para produção de energia e alimentos faz com que, torne-se cada vez mais vital o saneamento básico e a preservação das fontes de água potável.

De modo geral, o saneamento básico tem sido encarado como um atributo de responsabilidade dos governos, com a criação de modernas e vastas estações de tratamento de esgoto, denominadas ETEs. Mas,

devido ao alto custo de implantação, cada vez mais tem sido incentivado estudos de sistemas alternativos de tratamento de baixo custo de implantação e fácil manuseio.

A gama de processos alternativos de tratamento desenvolvido é grande, sendo de destaque: reatores anaeróbicos, wetlands, filtros lentos, lagoas de estabilização e valas de filtração.

OBJETIVOS

O intuito da presente pesquisa foi o estudo do comportamento da remoção de elementos químicos, entre eles metais pesados num efluente líquido pelo processo de três valas de filtração com camada de meio suporte de areia distinto.

A pesquisa foi alocada na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e as análises multielementares realizadas pelo Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS).

PROBLEMÁTICA HÍDRICA NA ATUALIDADE

À medida que as populações e as atividades econômicas crescem, muitos países atingem rapidamente condições de escassez de água ou se defrontam com limites para o desenvolvimento econômico (MORAES e JORDÃO, 2002).

A demanda de água aumenta rapidamente, com 70-80% exigidos para a irrigação, menos de 20% para a indústria, e apenas 6% para consumo doméstico. O manejo holístico da água doce como um recurso finito e vulnerável e a integração de planos e programas hídricos setoriais aos planos econômicos e sociais nacionais foram medidas de importância fundamental para a década de 1990 e o são também para o futuro (AGENDA 21, 1996).

Há poucas regiões no mundo ainda livres dos problemas da perda de fontes potenciais de água doce, da degradação na qualidade da água e da poluição das fontes de superfície e subterrâneas. Os problemas mais graves que afetam a qualidade da água de rios e lagos decorrem, em ordem variável de importância, segundo as diferentes situações, de esgotos domésticos tratados de forma inadequada, de controles inadequados dos efluentes industriais, da perda e destruição das bacias de captação, da localização errônea de unidades industriais, do desmatamento, da agricultura migratória sem controle e de práticas agrícolas deficientes. Os ecossistemas aquáticos são perturbados, e as fontes vivas de água doce estão ameaçadas (AGENDA 21, 1996).

Nos últimos 60 anos, a população mundial duplicou, enquanto o consumo de água multiplicou-se por sete. Considerando que, da água existente no planeta, 97% são salgadas (mares e oceanos), e que 2% formam geleiras inacessíveis, resta apenas 1% de água doce, armazenada em lençóis subterrâneos, rios e lagos, distribuídos desigualmente pela Terra. O Brasil detém 8% de toda essa reserva de água, sendo que 80% da água doce do país encontram-se na região Amazônica, ficando os restantes 20% circunscritos ao abastecimento das áreas do território brasileiro onde se concentram 95% da população (ASSIS, 1998).

Estima-se que, no início deste século, mais da metade da população mundial viverá em zonas urbanas. Até o ano 2025, essa proporção chegará aos 60%, compreendendo cerca de 5 bilhões de pessoas. O crescimento rápido da população urbana e da industrialização está submetendo a graves pressões os recursos hídricos e a capacidade de proteção ambiental de muitas cidades. Uma alta proporção de grandes aglomerações urbanas está localizada em torno de estuários e em zonas costeiras. Essa situação leva à poluição pela descarga de resíduos municipais e industriais combinada com a exploração excessiva dos recursos hídricos disponíveis, ameaçando o meio ambiente marinho e o abastecimento de água doce (AGENDA 21, 1996).

Com o aumento da população humana e de sua tecnologia, impactos, como os seguintes, diversificaram-se:

- a) Produção de efluentes domésticos;
- b) Erosão seguida de alteração da paisagem pela agricultura, pela urbanização e pelo reflorestamento;
- c) Alteração de canais de rios e margens de lagos por meio de diques, canalização, drenagem e inundações de áreas alagáveis e dragagem para navegação;
- d) Colheita de recursos biológicos; e
- e) Proliferação de agentes químicos tóxicos específicos ou não (KARR, 1991).

Dentro da ideia genérica de poluição, podem ser incluídos vários processos alterados de qualidade, como contaminações bacteriológica e química, eutrofização e assoreamento.

As contaminações são originárias principalmente do lançamento de águas residuais domésticas e industriais em rios e lagos. A poluição de um ambiente aquático envolve, portanto, processos de ordem física, química e biológica (VON SPERLING, 1993).

Todavia, no contexto geral, o conceito de poluição não está ainda definido com exatidão e nem divulgado corretamente na esfera da população. Para uns, poluição é a modificação prejudicial em um ambiente onde se encontra instalada uma forma de vida qualquer; para outros, essa forma de vida tem de ser o

homem, e outros também a admitem como uma alteração ecológica nociva direta ou indiretamente ligada à higidez humana (CARVALHO, 1980).

METAIS PESADOS

A atividade humana vem aumentando os níveis de metais pesados nos ecossistemas aquáticos naturais. Esses metais são provenientes de atividades como a mineração, de indústrias de galvanoplastia, e do despejo de efluentes domésticos (MELO JÚNIOR, 2007).

A principal fonte de contaminação das águas de rios é a atividade industrial, com seus despejos de resíduos ricos em metais pesados (MELO JÚNIOR, 2007).

Como forma de quantificar a agressividade a atividade industrial na geração de compostos químicos com metais pesados, Alves (2018) comenta que os procedimentos causadores da poluição são: indústrias de tintas e cloro; plásticos PVC e as metalúrgicas que, utilizam em seus processos metais pesados como o mercúrio (Hg) e vários outros para geração do produto final em demanda pelo setor.

Segundo Alves (2018) os metais são descartados nos cursos d'água após serem usados na linha de produção. C

Contudo além do setor industrial, outras atividades como os incineradores de lixo urbano produzem fumaça rica em metais como mercúrio (Hg), cádmio (Cd) e chumbo (Pb), que se volatiliza lançando metal pesado a longas distâncias. Do ponto de vista químico, a grave consequência parece não ter solução, já que esses metais não podem ser destruídos e são altamente reativos (ALVES, 2018).

A cada dia se fazem mais presentes na sociedade moderna, por exemplo, em aparelhos eletrodomésticos ou eletroeletrônicos e seus componentes, inclusive pilhas, baterias e produtos magnetizados. Mercúrio, chumbo, cádmio, manganês e níquel são alguns dos metais pesados presentes nesses aparelhos (ALVES, 2018).

O chumbo é outro importante metal pesado muito utilizado na soldagem de computadores, e o mercúrio está presente no visor de celulares.

Deve-se salientar segundo pesquisadores como Alves (2018) que os metais apenas são úteis apenas em pequenas quantidades para o homem, na ordem de ppb (partes por bilhão), e os destaques são para o ferro (Fe), zinco (Zn), magnésio (Mn), cobalto (Co) que constituem a hemoglobina. Valores altos desses elementos no organismo humano geram graves efeitos a saúde com problemas que vão desde um problema dermatológico a casos de cânceres (MELO JÚNIOR, 2007).

SISTEMAS DE VALA DE FILTRAÇÃO

Segundo a Norma NBR 13.969 (1997), as valas de filtração são processo de tratamento disposição final de efluente anaeróbio que consiste na percolação do mesmo no solo, onde ocorre a depuração devido aos processos físicos (retenção de sólidos) e bioquímicos (oxidação) devido aos microrganismos fixos nas superfícies dos grãos de areia, sem necessidade de operação e manutenção complexas.

De acordo com Jordão (2005), o sistema de valas de filtração consiste em um conjunto de canalizações, assentado a uma profundidade racionalmente fixada, em um solo cujas características permitam a absorção do esgoto efluente do tanque séptico conectada ao sistema.

A percolação do líquido através do solo permitirá a mineralização dos esgotos, antes que o mesmo se transforme em fonte de contaminação das águas subterrâneas e de superfície que se deseja proteger.

A vala de filtração é constituída de condutos não estanques (usualmente tubos perfurados) envolvidos com britas e alinhada no seu interior. São recobertas com solo local e tem uma baixa declividade em sua extensão.

O conduto distribui o efluente ao longo da vala, propiciando sua filtração subsuperficial. Como utiliza o solo como meio filtrante, seu desempenho depende das características do solo, assim como seu grau de saturação por água.

De acordo com Coraucci Filho *et al.* (2001), as valas de filtração são aplicadas com vantagens, quando a camada superficial do solo tem maior capacidade de filtração que as camadas inferiores, ou quando o aquífero encontra-se em grande profundidade, propiciando maior proteção sanitária. Levando-se em consideração a utilização do solo com meio filtrante, o desempenho das valas depende das características deste meio.

Para a disposição no solo devem-se proceder duas análises do local: a primeira é qualitativa e serve para determinar qual o tipo de solo e a profundidade do lençol freático e camadas impermeáveis. A segunda é quantitativa, que é a medida de capacidade de filtração do solo, ou seja, sua permeabilidade.

Solos arenosos (muito permeáveis) permitem a rápida passagem do efluente, sem o correto e suficiente tratamento do efluente; já solos argilosos são pouco permeáveis, não permitindo a absorção suficiente para o tratamento (NBR 13.969,1997). Este método pode ser utilizado para disposição final de

efluentes líquidos de tanques sépticos, filtros anaeróbios e de outros reatores domésticos que produzam poucos sólidos suspensos. Para sua instalação, necessita-se de locais com boa disponibilidade de área e com remota possibilidade de contaminação do aquífero, a ilustração da Figura 1, apresenta um esquema de vala de filtração.

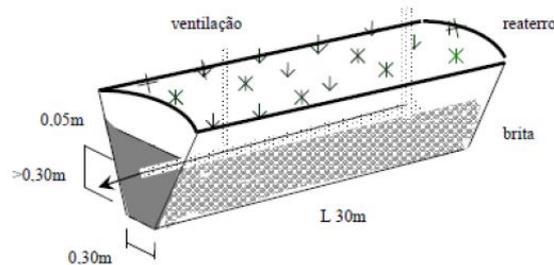


Figura 1: Processo de utilização de Vala de Filtração. (JORDÃO, 2005).

USO DA RADIAÇÃO SINCROTRON

A tecnologia de radiação síncrotron consiste na utilização de feixes de radiação por excitação para análise multielementar de diferentes áreas do conhecimento científico (MELO JÚNIOR, 2007).

A Radiação Síncrotron é a radiação eletromagnética emitida por uma carga movendo-se com velocidade de 90% da velocidade da Luz, 270.000 km.s⁻¹, ao longo de uma trajetória curva. Essa condição relativística se aplica, em particular, para partículas circulando em aceleradores de elétrons ou pósitrons, cujo raio de curvatura correspondente possui na ordem inicial de vários metros a dezenas de metros. O nome desta radiação deriva de um tipo específico de acelerador, o síncrotron de elétrons (LNLS, 2019).

A radiação síncrotron também pode ter origem natural, sendo produzida por objetos astronômicos, como por exemplo, remanescentes de supernovas (pulsares), quasares e núcleos de galáxias ativas (MELO JÚNIOR, 2007).

A radiação é produzida quando elétrons relativísticos espiralam ao longo dos campos magnéticos produzidos por estes objetos (ZEILIK, 1987).

A radiação síncrotron é a fonte de uso para as técnicas de estudo de comportamentos desde a difração, microscopia eletrônica, até a reflexão total, conhecida como técnica de fluorescência de raios X por reflexão total. Onde o feixe é calibrado para diferentes níveis de energia (LNLS, 2019).

TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL

A técnica de fluorescência de raios X por reflexão total devido à diminuta espessura das amostras e a alta energia dos raios X normalmente utilizados na excitação, não há ocorrência do efeito de absorção e reforço e, conseqüentemente, não é necessária a correção para o efeito matriz (ZEILIK, 1987).

Neste caso, a equação 1 representa a relação entre a intensidade fluorescente da linha característica e a concentração do elemento de interesse.

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

I_i – representa a intensidade líquida dos raios X (cps = contagens por segundo) da linha característica K ou L do elemento i de interesse;

C_i – a sua concentração (ppm ou $\mu\text{g.mL}^{-1}$) na solução pipetada no suporte, e

S_i – a sensibilidade relativa do sistema (cps/ μg ou cps/ppm), para o elemento de interesse “i”.

Segundo Melo Júnior (2007) os elementos a serem utilizados como padrões internos não devem estar presentes nas amostras, e assim os elementos Ge (Germânio) e Ga (Gálio) têm sido os mais utilizados para amostras de águas.

MATERIAIS E MÉTODOS

SISTEMA DE VALA DE FILTRAÇÃO

No campo da FEAGRI foi desenvolvido um projeto piloto de sistema de tratamento alternativo de esgoto baseado em vala de filtração.

A pesquisa se concentrou com coletas de afluente (entrada) e efluente (saída) de águas residuárias oriundas do esgoto produzido na FEAGRI.

O sistema de vala de filtração utilizou placas de acrílico com o meio suporte à mostra visualização das camadas filtrantes. Sendo adotados três compartimentos de pré-tratamento do esgoto local, coletado em tanques específicos.

Os compartimentos de tratamento representados pelo sistema de vala de filtração foram confeccionados em caixas de acrílico com altura para camadas de areia distintas: 0,75 m, 0,50 m e 0,25 m.

A Figura 2 apresenta uma das três caixas de acrílico confeccionadas para o experimento.



Figura 2: Detalhe de uma das caixas de acrílico com os tubos de drenagem.

A Figura 2 permite observar o sistema de filtração e tubulação de alimentação da taxa hidráulica de diâmetro 10 cm.

Cada simulador de vala de filtração recebeu uma taxa hidráulica de aplicação distinta, com base na camada suporte de areia adotada. A granulometria da areia utilizada foi de 0,183 mm.

A taxa hidráulica é uma importante relação hidrossanitária que se baseia no tempo de detenção hidráulico (θ_h) em relação à vazão e a área superficial de contato relacionada à aplicação de efluente líquido.

Vale lembrar que a camada suporte de brita 1 adotada foi a mesma em cada vala de filtração de valor 20 cm de espessura. A granulometria média de brita 1 empregada foi de 9,0 mm.

A Tabela 1 apresenta os valores adotados para cada sistema de vala de filtração.

Tabela 1 – Denominação do sistema de valas de filtração em estudo.

Tipo de Vala filtração	Meio Suporte de areia (m)	Taxa Hidráulica (L.m ⁻² .d ⁻¹)
V1	0,75	40
V2	0,50	60
V3	0,25	100

TUBULAÇÃO

A tubulação empregada foi de polietileno de alta densidade (PEAD), uma tubulação muito comum para tubos de drenagem e tubulações de distribuição de esgoto.

Os tubos de PEAD permitem uma melhor distribuição da tensão superficial gerada pelo líquido e o meio suporte adotado e o processo de percolação (CORAUCCI *et al.*, 2000).

SISTEMA DE VALA DE FILTRAÇÃO

O complexo de tratamento por vala de filtração com seus diferentes perfis de meio filtrante podem ser observados na Figura 3, a seguir.



Figura 3: Sistema geral das valas de filtração.

Pela Figura 3 podem-se observar os tanques de coleta de esgoto até o sistema de vala de filtração. Esse efluente foi retirado por processo de bombeamento do sistema de captação de esgoto da Faculdade para ser levado até o local de estudo. Todo o local foi impermeabilizado para impedir possíveis contaminações oriundas do esgoto.

O esgoto é adicionado na parte superior do sistema de vala onde fica a camada de maior porosidade representada pela brita 1, com auxílio de uma pequena bomba pressurizada.

Cada sistema tem uma bomba individual regulada à taxa hidráulica para dosagem do esgoto bruto para tratamento.

O efluente tratado foi coletado nos tambores B para posterior análise da eficiência de tratamento.

COLETA DE AMOSTRAS

Foram coletadas durante as cinco semanas de estudo, amostras do esgoto bruto (sem tratamento) e nos tanques B (Figura 3) após o tratamento para cada simulador de vala de filtração em garrafas PET.

O volume captado e engarrafado foi de 500 mL para posterior análise da presença de metais pesados nas amostras pré-tratamento (esgoto bruto) e pós-tratamento, após utilização da vala de filtração.

As amostras engarrafadas foram congeladas a temperatura de -5°C para posteriormente no laboratório passarem pela análise da presença de metais pesados pela técnica de radiação síncrotron.

Durante as cinco semanas de estudo foram coletadas nas três valas de filtração cerca de 30 amostras, sendo 15 de esgoto bruto e 15 após o tratamento nas valas de filtração.

As amostras são denominadas de águas residuárias por serem oriundas de esgoto descartado e tratado.

USO DA TÉCNICA DE RADIAÇÃO SÍNCROTRON COM REFLEXÃO TOTAL

As amostras coletadas e congeladas foram levadas ao laboratório para preparação do ensaio por radiação síncrotron pela técnica de reflexão total.

Na análise por reflexão total, retirou-se uma alíquota de 1 ml de água residuária das localidades de estudo e adicionou-se com uso de pipeta automática um padrão de Gálio de $100\ \mu\text{l}$ ($102,5\ \text{mg.L}^{-1}$) usado como padrão interno, resultando em uma concentração de $9,32\ \text{mg.L}^{-1}$ do padrão em cada amostra.

O padrão interno foi utilizado para eliminar a não uniformidade da alíquota no suporte, porque o filme fino formado sobre o substrato não possui geometria regular. Desta forma, a intensidade dos raios X obtida na irradiação da amostra depende da posição em que esta foi colocada no suporte. Com a adição do padrão interno, o resultado obtido será sempre em relação a este padrão, não importando, dessa forma, a posição da amostra (MELO JÚNIOR, 2007).

Ao final do preparo $5,0\ \mu\text{L}$ da solução resultante foi então pipetada sob a placa de lúcite e secou-se com auxílio de uma lâmpada infravermelha a amostra, conforme Figura 4.



Figura 4: Suporte de lúcite utilizado para a deposição da amostra.

INSTALAÇÕES DA LINHA DE RADIAÇÃO SÍNCROTRON – TÉCNICA DE REFLEXÃO TOTAL

A linha de radiação síncrotron para reflexão total destina-se à análise da composição química multielementar ($Z \geq 13$) em aplicações científicas de determinação de elementos traços em ciências ambientais, biológicas e materiais, perfil de profundidade química de filmes finos e mapeamento químico (LNLS, 2019).

A linha do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) opera com feixe de 4 a 23 KeV, onde na Tabela 2 verifica-se outras características da linha (MELO JÚNIOR, 2007).

Tabela 2 - Características Gerais (Fonte: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron).

Fonte	Ímã defletor D09B(15°). $\sigma_y = 0.222$ mm, fluxo na amostra: 4×10^9 fótons/s a 8 keV.
Monocromador	Monocromador <i>chamel-cut</i> .
Cristais	Si (111) ($2d=6.217$ Å): 4-14 keV ($E/\Delta E=2800$); Si (220) ($2d=3.84$ Å): 5-23 keV ($E/\Delta E=15000$).
Detectores	Detectores de estado sólido de Ge hiperpuro (resolução de 150 eV) e Si(Li) (resolução de 165 eV); fotodiodos e câmeras de ionização.
Óptica	Óptica capilar com 20 μ m de resolução espacial.
Manipulação de amostras	Câmara de vácuo (2-10 mbar) com geometria de excitação convencional (45° - 45°). Estações para experiências a incidência rasante e mapeamento 2D, ambas com controle total de posicionamento de amostras.

Na Figura 5 é apresentada a tubulação da linha DO9B – XRF, utilizada no experimento, por onde passa o feixe de luz síncrotron do anel para a estação experimental de fluorescência.



Figura 5: Foto da tubulação do anel para a linha DO9B – XRF do LNLS.

Na estação experimental de fluorescência de raios X, para a detecção dos raios X foi utilizado um detector semiconductor de Ge hiperpuro, com janela de berílio de 8 μ m de espessura, uma área ativa de 30 mm^2 , acoplado a um módulo amplificador e com uma placa analisadora multicanal, inserida em microcomputador (Figura 6).



Figura 6: Estação experimental DO9B-XRF do LNLS com a instrumentação.

O arranjo experimental (*setup*) permite a rotação e a translação da amostra de forma a obter a condição para a reflexão total do feixe incidente sobre a amostra que está alocada na placa retangular de lúcite (Perspex) fixada no porta-amostra, permitindo a medida dos elementos químicos contidos na amostra.

A Figura 7 mostra em detalhe uma das amostras de água residuária de estudo.

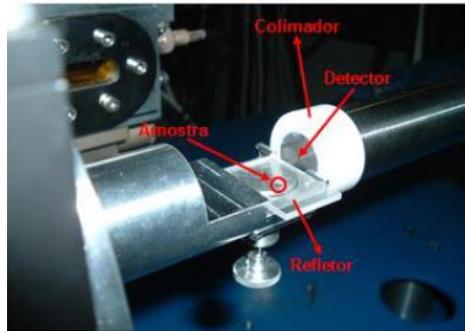


Figura 7: Arranjo experimental da SR-TXRF.

Na Figura 7 observa-se em destaque o local da amostra após secagem com lâmpada UV depositada sobre o refletor e o detector com o colimador do feixe para radiação sincrotron.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

VALIDAÇÃO DO MÉTODO

A metodologia de validação da técnica empregada por radiação sincrotron necessita de uma calibração do equipamento a partir de adoção de soluções denominadas de solução padrão.

A sensibilidade elemental foi calculada usando cinco soluções padrões com elementos conhecidos e em diferentes concentrações, acrescidos do elemento gálio (Ga) usado como padrão interno. Para isso denomina-se de série K a faixa para essa curva de padrão.

Foi determinada a sensibilidade experimental para os elementos contidos nas soluções e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Sensibilidade experimental para a série K.

Número Atômico	Elemento Químico	Sensibilidade
19	K	0,083270
20	Ca	0,086387
22	Ti	0,199891
24	Cr	0,393820
26	Fe	0,593576
28	Ni	0,796228
30	Zn	0,897568
31	Ga	0,975819
34	Se	0,809614
38	Sr	0,306673

Ao utilizar os dados obtidos da Tabela 3 foi levantada a curva de grau de confiabilidade a partir de uma curva gráfica característica, denominada curva da sensibilidade relativa para série K.

Na Figura 8 observa-se a curva característica de confiabilidade para os elementos na faixa de interesse de estudo.

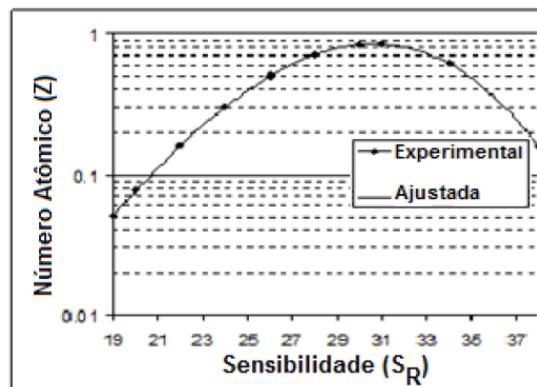


Figura 8: Curva da sensibilidade relativa (S_{Ri}) para série K.

A curva de sensibilidade apresentada na Figura 8 permitiu que inicialmente se utilizassem amostras certificadas com valores conhecidos.

Isso possibilitou que se ao utilizar o mesmo feixe de energia utilizado na curva de sensibilidade para as amostras certificadas, os valores fossem próximos aos pré-definidos, então as amostras coletadas e analisadas, seus valores fossem realmente os esperados.

O ajuste foi feito com um padrão certificado pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST).

Na Tabela 4 têm-se as amostras certificadas pela NIST para o padrão denominado pela NIST como *Drinking Water Pollutants*, com os valores certificados pela NIST e os medidos no LNLS.

Tabela 4 - Comparação dos valores medidos e certificados pela NIST.

Elemento	Valor Medido e Intervalo de Confiança (mg.L ⁻¹)	Valor Certificado e Intervalo de Confiança (mg.L ⁻¹)
Cr	8,91 ± 0,18	8,89 ± 0,45
As	8,66 ± 0,17	8,77 ± 0,45
Se	4,87 ± 0,07	4,69 ± 0,23
Cd	4,55 ± 0,64	4,54 ± 0,23
Ba	89,99 ± 0,76	91,89 ± 4,55
Pb	10,03 ± 1,01	10,09 ± 0,45

Só após essa validação do sistema foi então que se utilizaram as amostras secas nas placas de lúcite coletadas nas valas de filtração e determinaram-se seus valores químicos elementares.

A Tabela 5 a seguir, apresenta os valores dos elementos químicos detectados pela técnica de radiação síncrotron para as amostras de esgoto bruto, antes do tratamento, oriundas dos tanques A (Figura 3).

Tabela 5 – Concentração (mg.L⁻¹) dos elementos químicos do esgoto bruto.

Coleta	Vala*	Elemento Químico									
		P	S	Cl	K	Cr	Mn	Fe	Zn	As	Pb
Coleta 1	V1	15,2	50,0	75,5	250,0	6,0	0,95	22,5	0,90	9,0	10,0
	V2	15,2	50,0	75,5	250,0	6,0	0,95	22,5	0,90	9,0	10,0
	V3	15,2	50,0	75,5	250,0	6,0	0,95	22,5	0,90	9,0	10,0
Coleta 2	V1	16,5	52,5	86,0	280,0	5,8	0,80	25,6	1,50	8,5	9,5
	V2	16,5	52,5	86,0	280,0	5,8	0,80	25,6	1,50	8,5	9,5
	V3	16,5	52,5	86,0	280,0	5,8	0,80	25,6	1,50	8,5	9,5
Coleta 3	V1	14,5	45,8	80,5	225,0	7,5	0,75	19,5	1,20	7,5	11,0
	V2	14,5	45,8	80,5	225,0	7,5	0,75	19,5	1,20	7,5	11,0
	V3	14,5	45,8	80,5	225,0	7,5	0,75	19,5	1,20	7,5	11,0
Coleta 4	V1	15,5	40,6	80,0	280,0	7,8	0,75	20,8	0,78	8,5	7,9
	V2	15,5	40,6	80,0	280,0	7,8	0,75	20,8	0,78	8,5	7,9
	V3	15,5	40,6	80,0	280,0	7,8	0,75	20,8	0,78	8,5	7,9
Coleta 5	V1	15,0	56,2	88,9	300,0	6,9	0,89	21,5	0,89	6,8	8,9
	V2	15,0	56,2	88,9	300,0	6,9	0,89	21,5	0,89	6,8	8,9
	V3	15,0	56,2	88,9	300,0	6,9	0,89	21,5	0,89	6,8	8,9

Obs: Espessura da camada de areia para valas:

V1 = 0,75 m

V2 = 0,50 m

V3 = 0,25 m

A Tabela 5 os valores detectáveis são provenientes do esgoto coletado e armazenado nos tanques A (figura 3) que foram adicionados na entrada (afluente) do sistema de vala de filtração com auxílio de bomba peristáltica.

Pode-se observar na Tabela 5 que os valores do esgoto utilizado no experimento condizem com a concentração alta de contaminantes presentes, ao se comparar com a amostra certificada da NIST da Tabela 4. Em destaque para Cromo (Cr), Arsênio (As) e Chumbo (Pb).

A Tabela 6 apresenta o desempenho no tratamento por vala de filtração com remoção dos compostos elementares em relação ao esgoto bruto inicial.

Pode-se observar que o desempenho foi diretamente proporcional à camada de meio suporte de areia para cada tipo de vala de filtração.

Tabela 6 – Concentração (mg.L^{-1}) dos elementos químicos do esgoto tratado.

Coleta	Vala*	Elemento Químico									
		P	S	Cl	K	Cr	Mn	Fe	Zn	As	Pb
Coleta 1	V1	5,8	20,5	29,5	105,8	2,6	0,35	9,6	0,35	3,9	4,3
	V2	10,5	35,8	49,9	180,0	3,9	0,63	15,2	0,61	6,0	6,9
	V3	14,2	46,9	71,0	234,0	5,6	0,89	21,2	0,85	8,5	9,5
Coleta 2	V1	6,5	20,6	32,5	110,5	2,3	0,29	9,5	0,59	3,5	4,1
	V2	11,9	36,4	59,7	189,9	4,1	0,55	17,9	1,09	5,9	6,5
	V3	15,5	49,5	81,0	262,0	5,5	0,75	24,0	1,41	8,0	8,9
Coleta 3	V1	5,9	18,5	32,0	91,0	2,9	0,29	7,8	0,47	2,9	4,3
	V2	10,1	32,0	55,8	155,0	5,2	0,52	13,9	0,83	5,2	7,7
	V3	13,6	43,0	76,0	212,0	7,1	0,71	18,4	1,13	7,1	10,4
Coleta 4	V1	6,1	16,0	31,5	110,0	3,2	0,29	8,2	0,31	3,5	3,2
	V2	10,8	28,0	56,8	200,0	5,6	0,52	14,8	0,55	5,9	5,6
	V3	14,6	38,1	75,0	263,0	7,4	0,71	19,5	0,73	8,0	7,4
Coleta 5	V1	5,8	20,8	30,0	105,8	2,6	0,35	8,4	0,35	2,8	3,6
	V2	10,5	39,0	60,5	210,0	4,8	0,61	15,2	0,63	4,9	6,4
	V3	14,0	52,5	83,2	281,0	6,5	0,83	20,1	0,83	6,4	8,3

O processo de tratamento por vala de filtração revelou que a espessura do meio suporte adicional a brita 1 tem papel importante na remoção dos contaminantes e parte dos compostos químicos, conforme a Tabela 6.

A pesquisa mostrou a importância de se analisar percentual o grau de depuração pelo sistema de tratamento alternativo. Assim, pode-se notar o desempenho do processo na Tabela 7, a seguir.

Tabela 7 – Relação Percentual (%) de desempenho na remoção de elementos químicos.

Coleta	Vala*	Elemento Químico									
		P	S	Cl	K	Cr	Mn	Fe	Zn	As	Pb
Coleta 1	V1	61,8	59,0	60,9	57,7	56,8	63,2	57,4	61,1	56,7	57,5
	V2	30,9	28,4	33,9	28,0	33,7	33,7	32,4	32,2	33,1	31,1
	V3	6,3	6,2	6,0	6,4	6,7	6,3	5,8	5,6	5,6	5,5
Coleta 2	V1	60,6	60,8	62,2	60,5	61,2	63,8	63,1	60,7	59,4	57,4
	V2	27,9	30,7	30,6	32,2	30,2	31,3	29,9	27,3	30,0	31,2
	V3	6,1	5,7	5,8	6,4	6,0	6,3	6,3	6,0	5,8	5,8
Coleta 3	V1	59,7	59,6	60,2	59,6	61,2	61,3	60,0	60,8	61,1	60,9
	V2	30,3	30,1	30,7	31,1	30,7	30,7	28,7	30,8	30,7	29,5
	V3	6,2	6,1	5,6	5,8	6,0	6,0	5,6	5,8	5,3	5,5
Coleta 4	V1	60,3	60,6	60,6	60,7	59,6	61,3	60,8	60,3	59,4	59,4
	V2	30,5	31,0	29,0	28,6	28,8	30,7	28,8	29,5	29,9	29,2
	V3	5,8	6,2	6,3	6,1	5,8	5,3	6,3	6,4	5,9	6,2
Coleta 5	V1	61,3	63,0	66,3	64,7	62,5	60,7	61,2	60,7	59,1	59,0
	V2	30,0	30,6	31,9	30,0	30,4	31,5	29,3	29,2	27,2	27,5
	V3	6,7	6,6	6,4	6,3	5,8	6,7	6,5	6,7	5,9	6,2

A Tabela 7 apresenta uma importante observação científica que é a relação de desempenho de eficiência de tratamento em relação à espessura da camada de areia no conjunto de vala de filtração.

Melo Júnior (2017) comentou que o meio suporte tem papel importante, pois é nesse que ocorre o processo químico de adsorção dos elementos químicos. Isso fica perceptível ao se analisar a estrutura das valas de filtração: V1 (0,75 m), V2 (0,50 m) e V3 (0,25 m). Em que a maior espessura promove um maior desempenho no sistema de retirada de elementos químicos que foram detectados pela técnica de radiação síncrotron.

Pode-se observar pela Tabela 7 que a faixa percentual de remoção foi de cerca de 60% para a camada de 0,75 m (V1), enquanto que para as camadas de 0,50 m (V2) e 0,25 m (V3) os valores percentuais ficaram na faixa de 30% e 6%, respectivamente.

CONCLUSÃO

A pesquisa de sistema de tratamento alternativo por vala de filtração revelou que o processo de limpeza e remoção de metais pesados como Cromo (Cr) e Chumbo (Pb) presentes nas águas residuárias tem um grande benefício sustentável para aplicação no meio ambiente.

A adoção de uma espessura maior para o sistema de vala de filtração revelou que o processo de adsorção química constatado por Melo Júnior (2007) tem uma maior potencial de retirada desses compostos químicos.

Os valores percentuais tiveram variação considerável em relação ao tamanho da camada de areia utilizada em conjunto com a brita 1.

Pelas três camadas de areia utilizada no estudo, foi possível constatar de a camada de 0,75 m tem um maior potencial de retirada dos compostos químicos, todos na faixa dos 60% de remoção, tendo ainda que para essa camada suporte seja necessário uma menor taxa hidráulica de aplicação, na ordem de $40 \text{ L.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$.

O aumento da taxa hidráulica com uma menor camada de areia como nos casos de V2 (0,50 m) e V3 (0,25 m) de valores de 60 e $100 \text{ L.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, respectivamente não garante um melhor desempenho.

Para as valas V2 e V3 o desempenho para as cinco semanas de estudo não passou das faixas de 30% e 6%, respectivamente.

Torna-se importante o estudo de valas de filtração de modo à futuramente gerar um modelo matemático aplicável à utilização desse tipo de tratamento de modo de estimar o potencial ótimo de remoção com adoção do meio suporte complementar – areia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSIS, J.C. **Água sob medida**. Agroanalysis. 18:83-8. 1998.
- AGENDA 21. **Proteção da qualidade e do abastecimento dos recursos hídricos: aplicação de critérios integrados no desenvolvimento, manejo e uso dos recursos hídricos**. Água em Rev: Suplemento das Águas; 1996. p.14-33.
- ALVES, L. **Metais Pesados**. Artigo eletrônico. 2018. Endereço: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/metais-pesados.htm>. Data de acesso: 30 de agosto 2020.
- CARVALHO, B. A. **Ecologia aplicada ao saneamento ambiental**. Rio de Janeiro: ABES; 1980.
- CORAUCCI FILHO B., et al. Pós-tratamento de Efluente de Filtro Anaeróbio: Modelo Reduzido de Valas de Filtração - NBR 7.229 1993. In: **29º Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Porto Alegre, 2000.
- JORDÃO, E. P; PESSOA, C. A. **Tratamento de Esgotos Doméstico**. 4º ed. Editora ABES. Rio de Janeiro / RJ. 932 p. 2005.
- KARR, J.R. **Biological integrity: a long-neglected aspect of water resource management**. *Ecol Appl*. 1:66-84. 1991.
- LNLS, página do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na Internet. **www.lnls.br**. (Acesso em: 8 de agosto de 2019).
- MORAES, D. S. L.; JORDÃO, B. Q. **Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana**. Universidade Estadual de Londrina, Paraná, 2002.
- MELO JÚNIOR, A. S. **Análise quantitativa do material particulado na região de campinas através das técnicas de microfluorescência de raios x e reflexão total usando radiação síncrotron**. Tese de Doutorado. UNICAMP. 2007.
- MELO JÚNIOR, A. S. **Análise da remoção dos metais pesados em leitos com macrófitas pela técnica de radiação síncrotron**. 8 edição. Revista Unipinhal. p. 10-20. 2017.
- VON SPERLING, E. **Considerações sobre a saúde de ambientes aquáticos**. *Bio.*;2(3):53-6. 1993.
- ZEILIK, M. **Astronomy: the evolving universe**. 4 ed. Joanna Cotler Books. p. 334-335. 1985.