

# DETECÇÃO DA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS PELA TÉCNICA DE RADIAÇÃO SINCROTRON NUM SISTEMA DE FILTRAÇÃO LENTA

**Ariston Silva Melo Júnior<sup>1</sup>**  
**Kleber Aristides Ribeiro<sup>2</sup>**  
**Patricia Cacho Nascimento<sup>2</sup>**  
**André Carvalho Gomes<sup>2</sup>**  
**João Otávio Seraguzi Chaves<sup>2</sup>**  
**Lucas Quadral De Assis Luca Buffone<sup>2</sup>**  
**Tarcio Gomes Ribeiro<sup>2</sup>**

## RESUMO

O recurso hídrico é um bem importante e escasso em boa parte do globo terrestre. Se pensar-se o planeta sendo composta por 75% água, tendo apenas 0,20% de um total de apenas 3% de toda água doce do mundo, o estudo de tratamentos e preservação da água é vital para sobrevivência do homem. Sistemas de tratamento como os filtros lentos de areia são tecnologias de baixo custo que podem ser utilizadas e aprimoradas de modo a permitir a conservação do meio ambiente. O presente trabalho estudou a construção e análise de metais pesados e demais compostos químicos presentes no esgoto doméstico de uma Instituição que contribuiu com o estudo durante um período de 20 semanas. O projeto detectou em sua maioria 8 elementos químicos em maior concentração e sua eficiência de remoção desses elementos foi de 26,89% para Manganês até 77,71% Enxofre.

**Palavras chaves:** Metais Pesados, Filtro de areia, Reuso, Potabilidade.

## ABSTRACT

The water resource is an important and scarce resource in much of the terrestrial globe. If you think the planet is made up of 75% water, taking only 0.20% out of a total of only 3% of all the worlds freshwater, the study of water treatments and preservation is vital for man's survival. Treatment systems such as slow sand filters are low-cost

technologies that can be used and improved to allow conservation of the environment. The present work studied the construction and analysis of heavy metals and other chemical compounds present in the domestic sewage of an Institution that contributed to the study during a period of 20 weeks. The project detected in the majority 8 chemical elements in greater concentration and its efficiency of removal of these elements was of 26.89% for Manganese up to 77.71% Sulfur.

**Keywords:** Heavy metals, Sand filter, Reuse, Potability.

---

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Civil do Complexo Educacional FMU; Pós doutorando pelo IPEN-USP; Pesquisador colaborador da UNICAMP. E-mail: [juniorariston@gmail.com](mailto:juniorariston@gmail.com)

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Civil do Complexo Educacional FMU

## INTRODUÇÃO

A humanidade teve seu recrudescimento graças à água, um importante recurso para a existência da vida.

Não é por menos que as grandes civilizações do passado: egípcia, macedônia, babilônia entre outras devem seu surgimento e desenvolvimento graças aos recursos hídricos adjacentes.

Contudo, a forte industrialização atual levou ao problema da escassez desse importante recurso no planeta, principalmente em países em desenvolvimento.

No Brasil, por exemplo, muitas vezes não há condições financeiras ou informação suficiente para que haja um tratamento adequado. Como consequência, acontece um mau aproveitamento de grandes quantidades de água que poderiam ser reutilizadas.

Levando-se em conta a questão da preservação dos recursos hídricos, engenheiros e pesquisadores têm desenvolvido técnicas de tratamento alternativo de modo a minimizar o impacto do bioma aquático brasileiro e garantir a sobrevivência e o desenvolvimento da humanidade. Entre as técnicas alternativas desenvolvidas e em constante estudo temos: wetlands, lagoas de estabilização, reatores aeróbicos e anaeróbicos, e os **filtros lentos**, entre outras.

Em projetos de estudo pela técnica de filtração lenta, tem-se analisado que seu uso atua na redução de importantes parâmetros de qualidade, tais como: cor, turbidez, sólidos suspensos e coliformes.

Os primeiros filtros possuíam leitos de pedras porosas e eram especialmente domésticos. O primeiro a construir filtros de areia foi John Gibbs em 1804 em Paisley (Escócia). Mas foi somente em 1828 que os filtros de areia foram usados, pela primeira vez para abastecimento público, construído por James Simpson para abastecer Londres (COSTA, 1980).

Segundo COSTA (1980) e HESPANHOL (1987) com relação aos primeiros filtros, os mesmos tinha como intuito realizar somente a redução da turbidez pelos mecanismos físicos de retenção de partículas.

A eficiência da filtração lenta na remoção de bactérias foi comprovada em 1892 nas cidades de Hamburgo e Altona na Alemanha, que captavam águas do Rio Elba. Em Hamburgo o tratamento consistia apenas de sedimentação, enquanto que em Altona possuía filtros lentos de areia (PATERNIANI, 2004).

Nessa pesquisa o objetivo foi mensurar a eficiência de remoção de possíveis concentrações de elementos metais pesados presentes no esgoto doméstico que alimenta o sistema de filtração.

Sendo empregada ainda a técnica de radiação sincrotron para análise de metais pesados presentes no esgoto.

### **Histórico do uso da Filtração Lenta**

Desde as civilizações mais remotas, se observa a existência de uma preocupação constante do homem em relação à qualidade da água e à transmissão de doenças.

Águas turvas, de superfície, eram utilizadas para bebida após filtração em aparelhos domésticos de porcelana porosa ou sedimentação em potes de barro, pelos antigos egípcios e pelos japoneses (LONDE, 2002).

Outro método de purificação empregado na antiguidade baseava-se no transporte por capilaridade, de uma vasilha a outra, empregando tiras de tecido. O objetivo primordial de tais práticas seria, provavelmente, o de obter água com boas características estéticas, mas é possível que já então relacionassem o aspecto da água com a transmissão de doenças, relacionamento esse que ainda hoje predomina nos meios menos cultos: o homem comum prefere a água da fonte, por ser cristalina e rejeita a água dos rios por ser turva, embora, muito frequentemente, a água cristalina, da fonte, seja transmissora de germes patogênicos e esta última não (BRANCO, 1978).

Segundo COSTA (1980) e HESPANHOL (1987), somente em 1828 os filtros de areia foram usados pela primeira vez para abastecimento público, construídos para abastecer Londres. Destes esperava-se apenas que reduzissem a turbidez da água através de mecanismos físicos de retenção de partículas.

Em 1980, no Reino Unido, o processo de filtração lenta era o método utilizado em 27,6% do total de água tratada, e, além disso, em outras regiões da Inglaterra mais de 70% da água tratada estava envolvida com a filtração lenta como processo secundário de tratamento (MBWETTE e GRAHAM, 1987).

Segundo BOLMANN (1987), entre 1914 e 1918 o interesse pela filtração lenta diminuiu sensivelmente devido ao crescimento da utilização da filtração rápida, que possibilitou a aplicação de taxas mais elevadas e conseqüentemente a produção de um volume maior de água tratada por unidade de área. Pequenas comunidades começaram a optar pela filtração rápida na tentativa de demonstrar desenvolvimento urbano.

A partir da década de 1950, porém, a filtração lenta voltou a chamar a atenção devido à intensificação dos estudos em tratamento de águas nos Estados Unidos e em alguns países da Europa, os quais buscavam uma aplicação racional de uma tecnologia simples e eficiente que promovesse o bem estar público (VALENZUELA, 1991).

O uso da filtração lenta persiste nos dias de hoje, principalmente em Londres, onde 80% do total de água que abastece a cidade é tratado através deste método (VARECHE, 1989).

### **Eficiência da remoção de microrganismos em Filtros Lentos**

Descobriu-se que a filtração lenta poderia auxiliar na remoção de bactérias em 1892, quando a cidade de Altona, na Alemanha, que utilizava tais filtros, não foi atingida por uma epidemia de cólera que dizimou outras populações que utilizavam tratamento de água por sedimentação (HUISMAN, 1982).

Segundo Di BERNARDO (1999), o uso de baixas taxas de filtração faz com que a água permaneça mais tempo sobre o meio filtrante e no seu interior, o que favorece uma intensa atividade biológica no filtro lento, atribuindo ao mesmo uma grande vantagem: a elevada eficiência na remoção de bactérias, vírus e cistos de *Giardia*.

Contudo, o desempenho dos filtros lentos na remoção de microrganismos depende, além da taxa de filtração, da temperatura, da espessura do meio filtrante, do tamanho dos grãos de areia, da maturidade microbiológica do meio filtrante, entre outros (LONDE, 2002).

Experiências visando à remoção de oocistos de *Cryptosporidium* por filtração lenta obtiveram eficiência de 99,9%. Observando-se que tais oocistos são resistentes à desinfecção pelo cloro, foi comprovada a importância e eficiência da filtração lenta na remoção de microrganismos (FRICKER *et al.*, 1995).

GALVIS *et al* (1999) mostraram que depois da limpeza dos filtros piloto por raspagem operando a uma taxa de filtração de 3,6 m.dia<sup>-1</sup>, estes apresentaram períodos de maturação em *E. coli* de 120 a 142 horas e turbidez com período de maturação de 120 a 160 horas. Já os filtros piloto com limpeza por arado, operando com a mesma taxa de filtração, registraram períodos menores de maturação: 116 a 86 horas em *E. coli* e 124 a 75 horas em turbidez.

MURTHA e HELLER (1999) investigaram o desempenho de filtros lentos em relação à profundidade do leito filtrante e indicaram a possibilidade de redução da espessura útil do leito filtrante até um valor limite de 40 cm, levando em consideração a eficiente redução dos indicadores básicos de qualidades da água.

A espessura da camada de areia também pode ser diminuída quando são empregadas mantas sintéticas não tecidas no topo da camada de areia (PATERNIANI, 1991).

Segundo Di BERNARDO (1993), as mantas não tecidas possuem maior capacidade de retenção de impurezas do que a areia aumentando a duração da carreira de filtração e possibilitando o emprego de taxas de filtração mais altas e redução da espessura da camada de areia, sem prejuízo da qualidade do efluente, reduzindo, assim, os custos operacionais das estações.

### **Reuso hídrico**

A implementação bem sucedida de um projeto de reuso de água deve depender da consideração de múltiplos fatores, incluindo saúde pública, aceitação

popular, quantidade e qualidade de água requeridas, suprimento confiável e variabilidade de demanda e aspectos econômicos.

A água recuperada deveria ser tratada como uma "*commodity*", com qualidade e métodos de tratamento condizentes com o uso desejado. Em um ambiente urbano, vários níveis de qualidade da água correspondem a diferentes usos, incluindo água para beber, para higiene pessoal, para irrigação de culturas e para limpeza urbana e industrial.

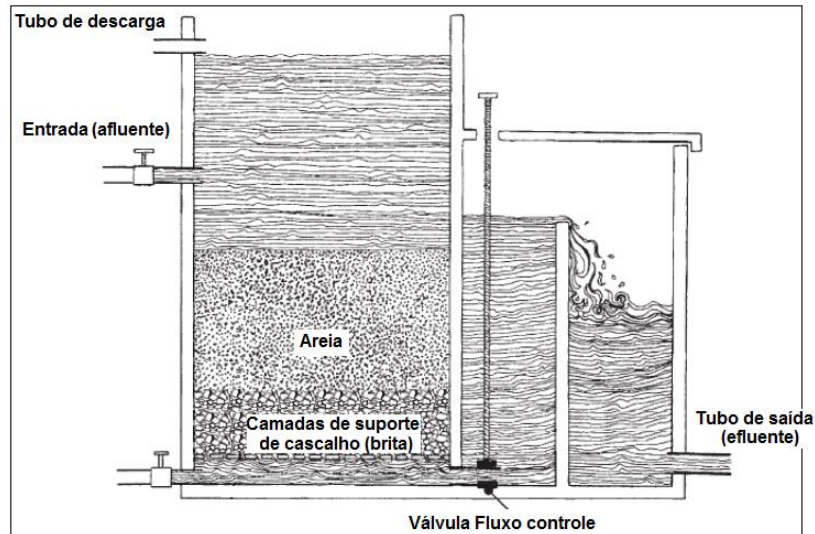
O transporte e a distribuição da água recuperada têm uma influência significativa na viabilidade econômica, especialmente em comunidades com densidade populacional de baixa a moderada. A tendência é de que fatores complexos de economia e riscos para a saúde pública tenham um papel principal no processo de tomadas de decisões (HERMANOWICZ e ASANO, 1999).

De acordo com BAHRI (1999), o gerenciamento de águas residuárias deveria ser integrado ao ciclo global da água, sendo também um componente integral no gerenciamento de recursos de água.

Tal apontamento já tem ganho peso em centros como no interior do estado de São Paulo (Brasil), onde com a criação de comitês de bacias hidrográficas vem sendo incentivado o tratamento alternativo e cobrado o uso da água por parte dos agricultores, de modo a permitir que a água captada à montante tenha o mesmo padrão de qualidade que a água à jusante.

### **Constituição geral de filtros lentos**

Na figura 1 pode ser observado um esquema representativo de funcionamento de um filtro lento de areia de fluxo descendente em regime contínuo (TOMAZ, 2009).



**Figura 1:** Filtro lento de areia de fluxo descendente (TOMAZ, 2009).

O filtro lento de areia por ter atividades biológicas também é denominado de bio-filtro, uma vez que a atividade biológica está presente em seu interior. Segundo TOMAZ (2009) *apud* Heller (2003) ao se dimensionar um filtro lento, deve-se sempre deixar uma lamina de 5 cm de água (*schmutzdecke*) sobre a areia, para que não se perda ou morram as bactérias.

A perda de carga nos filtros descendentes ocorre substancialmente nos 5 cm iniciais do leito filtrante, cuja parcela da perda de carga total pode chegar a 95% do final das carreiras (TOMAZ, 2009 *apud* Heller, 2003).

### **Tecnologia de Radiação Síncrotron**

A tecnologia de radiação síncrotron consiste na utilização de feixes de radiação por excitação para análise multielementar de diferentes áreas do conhecimento científico.

A Radiação Síncrotron é a radiação eletromagnética emitida por uma carga movendo-se com velocidade de 90% da velocidade da Luz,  $270.000 \text{ km.s}^{-1}$ , ao longo de uma trajetória curva (LNLS, 2017). 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.

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.

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.

### **Reflexão Total ou 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.

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  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) na solução pipetada no suporte, e  
 $S_i$  – a sensibilidade relativa do sistema (cps/ $\mu\text{g}$  ou cps/ppm), para o elemento de interesse **i**.

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, e o Co (Cobalto) e Y (Ítrio) para outros tipos de amostras (MELO JÚNIOR, 2007).

## Fundamento Teórico da Reflexão Total

Quando um feixe de radiação monoenergético proveniente de um meio (ar ou vácuo) atinge a superfície plana de um dado material, pode ocorrer à refração, adentrando pelo material, ou a reflexão, sendo refletido pela sua superfície, em ângulo de emergência igual ao de incidência. A ocorrência de um ou outro processo dependerá da energia da radiação incidente, da densidade eletrônica do material e do ângulo de incidência da radiação.

Desse modo, existe um ângulo crítico ( $\phi_{crit}$ ) dado pela equação 2, no qual a radiação não é refratada e tampouco refletida, permanecendo no plano de interface AIGINGER (1991); PRANGE e SCHWENKE (1992).

$$\Phi_{crit} = \frac{n_e}{E} \sqrt{\frac{e.h}{2\pi.m}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

$\phi_{crit}$  = ângulo crítico, em radianos;

$e$  = carga elétrica do elétron =  $4,8.10^{-10}$  ues;

$h$  = constante de Planck =  $6,625.10^{-27}$  erg.s;

$E$  = energia da radiação (erg);

$n_e$  = densidade eletrônica do material (elétrons.cm<sup>-3</sup>), e

$m$  = massa do elétron =  $9,11.10^{-28}$  g.

A densidade eletrônica do material  $n_e$  é dada pela equação 3.

$$n_e = \frac{N_o \cdot \rho \cdot Z}{A} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

$N_o$  = número de Avogrado =  $6,023.10^{23}$  átomos.(átomos-g)<sup>-1</sup>;

$\rho$  = densidade do material (g.cm<sup>-3</sup>);

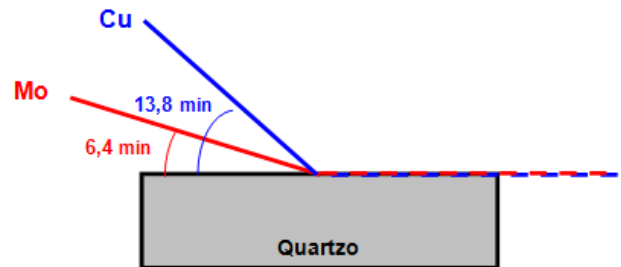
$Z$  = número de elétrons em um átomo ou molécula do material, e

$A$  = átomo-grama ou molécula-grama do material (g.mol<sup>-1</sup>).

Substituindo-se os valores constantes, e utilizando-se a energia da radiação em unidades de keV ( $1 \text{ keV} = 1,6.10^{-12}$  erg), pode-se calcular o ângulo crítico  $\phi_{crit}$  em minutos, mostrado na equação 4.

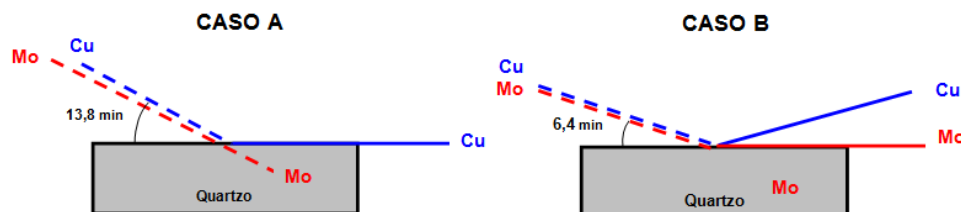
$$\Phi_{crit} = \frac{99,1}{E} \cdot \sqrt{\frac{\rho \cdot Z}{A}} \quad \text{Equação 4}$$

Conforme MELO JÚNIOR (2007) como exemplo, se os raios X de 8,04 keV (Cu- $k_{\alpha}$ ) incidirem sobre o quartzo ( $Z = 30$  elétrons,  $A = 60,0843$  g e  $\rho = 2,5$  g.cm<sup>-3</sup>), o ângulo crítico  $\phi_{crit}$  será de 13,8 minutos. Para este mesmo material, o ângulo crítico para os raios X de 17,44 keV (Mo- $k_{\alpha}$ ) será de 6,4 minutos (Figura 2).



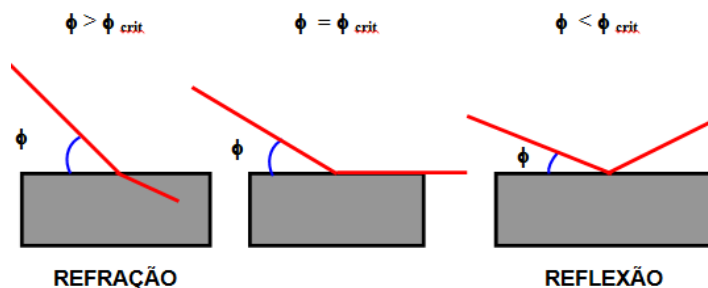
**Figura 2:** Representação esquemática do ângulo crítico (em minutos) para os raios X Mo- $K_{\alpha}$  de 17,44 keV e Cu- $K_{\alpha}$  de 8,04 keV, incidindo sobre quartzo.

Se um feixe contendo as radiações Cu- $K_{\alpha}$  e Mo- $K_{\alpha}$  incidisse sobre o quartzo em um ângulo de incidência de 13,8 minutos; ocorreria a refração da radiação do Mo (Molibdênio), mais energética (Figura 3 - caso A), e a um ângulo de 6,4 minutos ocorreria à reflexão da radiação do Cu (Figura 3 - caso B).



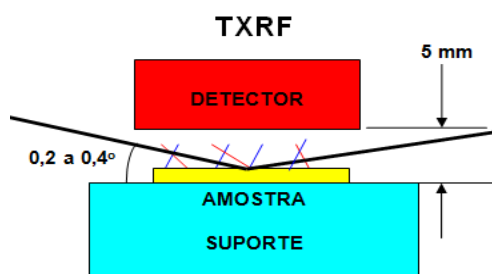
**Figura 3:** Representação esquemática dos ângulos críticos (em minutos) para os raios X Cu- $K_{\alpha}$  de 8,04 keV (e conseqüente refração dos raios X Mo- $K_{\alpha}$ , caso A) e para os raios X Mo- $K_{\alpha}$  de 17,44 keV (e conseqüente reflexão dos raios X Cu- $K_{\alpha}$ , caso B), incidindo sobre quartzo.

Em outras palavras, se um feixe de radiação monoenergético incidir em uma superfície com ângulo maior que o crítico, ocorrerá à refração, e se for menor, a reflexão (Figura 4).



**Figura 4:** Representação de refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo de incidência ( $\phi$ ).

Na ausência de espalhamento pelo suporte, os picos de espalhamento incoerente e coerente serão bastante reduzidos no espectro de pulsos produzidos pelo detector, mesmo quando colocado o mais próximo possível da amostra (à distância entre o suporte e a janela de Berílio do detector é da ordem de 5 mm). Nestas condições geométricas de excitação/detecção tem-se então a denominada fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), conforme pode ser visualizado na Figura 5.



**Figura 5:** Geometria de excitação/detecção da TXRF, com a linha preta representando os raios X incidente e espalhado, e as coloridas os raios X característicos (NASCIMENTO FILHO, 1999).

De modo resumido, pode-se afirmar que na TXRF o feixe incidente não interage com o suporte, mas atravessa todo o filme fino formado pela deposição da amostra, tanto no sentido da incidência quanto na emergência, e com isto há grande probabilidade de excitar os átomos que compõem a amostra.

## MATERIAL E MÉTODO

### Local da Pesquisa

A planta piloto de tratamento de esgoto doméstico por filtração lenta foi instalada no campus experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola da UNICAMP e operada por pesquisadores associados e da própria faculdade.

### Filtro Lento Piloto – Sistema Alternativo de Tratamento de Esgoto

O sistema de filtração lenta construído e operado pela UNICAMP contou com apoio da ABES e CNPq.

A figura 6 apresenta uma visão geral do sistema de filtro lento foco das análises e estudo.



**Figura 6:** Vista da estação de filtro lento da FEAGRI.

Conforme a figura 6 apresenta, pode-se notar a constituição de 3 câmaras que compõem o conjunto de filtração lenta. O sistema foi confeccionado de modo a permitir a entrada da água residuária em uma câmara e após o processo inicial o efluente é dividido em duas câmaras subsequentes que fazem a depuração. Sendo uma câmara com apenas as constituições de areia e brita e outra que possui ainda a presença de uma camada de carvão ativado.

A pesquisa ficou condicionada a apenas a câmara constituída de areia e brita, não sendo utilizada a câmara com carvão ativado.

A ausência da pesquisa da câmara com carvão ativado deve-se ao fato de que o sistema com carvão ativado tem estrutura de depuração eficiente, mas para análises de metais pesados, devido à utilização de elemento químico Gálio (Ga) para as análises no sistema de radiação sincrotron é necessário um tempo de utilização maior para que os elementos tenham valor real e não um valor que possa ocorrer sombreamento de linhas de energia, por isso recomenda-se a análise após um ano de uso contínuo do filtro lento.

Conforme a figura 6 mostra, as câmaras que formam o sistema de filtro lento são em formato cilíndrico e tem como constituição polietileno com diâmetro (**D**) de base 0,60 m e altura útil (**h**) individual de 1,20 m.

Através da constituição física de cada câmara é possível pelo uso da equação básica (equação 5) da geometria espacial chegar num volume (**V**) efetivo individual interno, de 0,34 m<sup>3</sup>.

$$V = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot h}{4}$$

**Equação 5**

Onde: D = diâmetro de base h = altura

Com a determinação do volume de câmaras, utilizando uma vazão afluyente (**Q**) regulada em 5.10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, foi possível determinar a partir da equação 6, um tempo de detenção hidráulico (**θ<sub>h</sub>**) de 7,87.10<sup>-2</sup> dias (PORTO, 1999).

$$\theta_h = \frac{V}{Q}$$

**Equação 6**

Onde: V = volume Q = vazão afluyente

Ao se empregar o método da análise dimensional de modo a permitir ter um valor mais compreensível do tempo de detenção hidráulico, foi possível determinar que tal valor ficasse em aproximadamente 2 horas.

Tal valor reflete o período de estabilização do líquido residual no interior da câmara.

A tabela 1 apresenta a constituição utilizada na câmara de entrada denominada pré filtro. Tal câmara tem a função de permitir uma depuração inicial do efluente na fase inicial de tratamento.

**Tabela 1:** Descrição do meio filtrante do pré-filtro.

	<b>Material Granular (mm)</b>	<b>Espessura (cm)</b>
<b>Camada superior</b>	3,2 a 6,4	25 cm
<b>Camada intermediária</b>	6,4 a 19,0	25 cm
<b>Camada Inferior</b>	19,0 a 31,0	25 cm

A figura 7 mostra uma visão geral do filtro com a válvula de entrada do pré-filtro, onde foi instalada uma torneira para coleta de amostras para análise.



**Figura 7:** Detalhe da câmara de entrada.

### **Constituição dos filtros lentos**

Para as câmaras que fazem o processo de filtração foram adotados as seguintes características (FERRAZ & PATERNIANI (2002):

- 1 camada de areia de 0,40 m de espessura;
- 1 camada de brita 1 (granulometria 5 mm) de 0,20 m de espessura;
- 1 camada de brita 2 (granulometria 31,5 mm) de 0,20 m de espessura.

O filtro com carvão ativado possui uma quarta distribuição, com a presença de uma camada de 0,10 m de espessura com dimensão de grão de carvão na ordem de 8,5 mm.

Pode-se notar uma visão geral do complexo de tratamento de filtração lenta na figura 8, com as descrições de cada componente do conjunto. Podem-se notar as válvulas adaptadas, de garrafas PET, para retirada de amostras após o tratamento.



Figura 8: Visão geral do sistema de filtração lenta.

### **Cronograma de Coletas**

O projeto teve início em 08 de janeiro de 2018 com coleta de 2 amostras por semana, num volume de 250 ml, sendo uma amostra antes do pré-filtro e uma amostra do filtro sem carvão ativado, respectivamente.

As coletas duraram 10 semanas, totalizando 20 amostras, que se encerraram em 05 de março de 2018. As amostras foram retiradas no horário das 14 horas para estimar o ápice de concentração residual.

Após as coletas, as mesmas passaram por um processo de secagem para acomodação em discos de lúcite, que serão mais bem abordados posteriormente.

### **Preparação de amostras para estudo por Reflexão Total**

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

O padrão interno é 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 for 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.

Ao final do preparo 5,0  $\mu\text{L}$  da solução resultante é então pipetada sob o suporte de lúcite (SCHMITT et al, 1987) e seca com auxílio de uma lâmpada infravermelha (SAVAGE e HASWELL, 1998), conforme figura 9.



**Figura 9:** Suporte de lúcite utilizado para a deposição da amostra, acondicionado em Placas de Petri para armazenamento e transporte.

### 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. Ela opera com feixe de 4 a 23 KeV, na tabela 2 verifica-se outras características da linha (MELO JÚNIOR, 2007).

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

<b>Fonte</b>	Ímã defletor D09B(15°), $\sigma_y = 0.222$ mm, fluxo na amostra: $4 \times 10^9$ fótons/s a 8 keV.
<b>Monocromador</b>	Monocromador <i>channel-cut</i> .
<b>Cristais</b>	Si(111) ( $2d=6.217$ Å): 4-14 keV ( $E/\Delta E=2800$ ); Si(220) ( $2d=3.84$ Å): 5-23 keV ( $E/\Delta E=15000$ ).

<b>Detetores</b>	Detetores de estado sólido de Ge hiperpuro (resolução de 150 eV) e Si(Li) (resolução de 165 eV); fotodiodos e câmeras de ionização.
<b>Óptica</b>	Óptica capilar com 20 $\mu\text{m}$ de resolução espacial.
<b>Manipulação de amostras</b>	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.

A Figura 10 mostra uma foto da tubulação da linha DO9B – XRF, por onde passa o feixe de luz síncrotron do anel para a estação experimental de fluorescência.



**Figura 10:** Foto da tubulação do anel para a linha DO9B – XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, por onde passa o feixe de luz síncrotron.

### Instrumentação da Linha

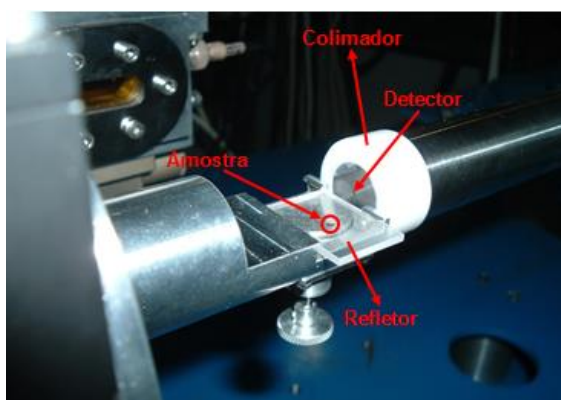
Na estação experimental de fluorescência de raios X, para a detecção dos raios X, é utilizado um detector semicondutor de Ge hiperpuro, com janela de berílio de 8  $\mu\text{m}$  de espessura, uma área ativa de 30  $\text{mm}^2$ , acoplado a um módulo amplificador e placa analisadora multicanal, inserida em microcomputador (Figura 11).



**Figura 11:** Vista geral da estação experimental DO9B-XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron com a instrumentação.

O arranjo experimental 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 numa placa retangular de lúcite (Perspex) fixada no porta-amostra, permitindo a medida dos elementos contidos na amostra.

A Figura 12 mostra em detalhe a amostra de água residuária depositada sobre o refletor e o detector com o colimador.



**Figura 12:** Arranjo experimental da SR-TXRF.

## RESULTADOS

### Validação as medidas

Com o sistema de filtração lenta regulada e trabalhando com um tempo de detenção hidráulico de 2 horas, as análises detectadas pelo processo de radiação síncrotron garantiram uma eficácia nas concentrações.

Para garantir a confiabilidade dos dados é necessário levantar uma curva característica com padrões já conhecidos e após as análises desses padrões pelo processo no laboratório, mede-se o grau de erro.

Tal grau permite garantir uma confiabilidade posterior com os dados das amostras de águas residuárias. Essa confiabilidade recebe o nome de sensibilidade elementar.

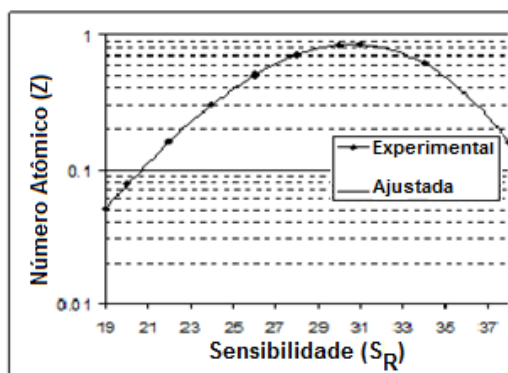
A sensibilidade elementar foi calculada usando cinco soluções padrões com elementos conhecidos e em diferentes concentrações, acrescidos do elemento gálio (Ga) usado como padrão interno. Para isso denomina-se de série K a faixa para essa curva de padrão.

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.

<b>Número Atômico</b>	<b>Elemento Químico</b>	<b>Sensibilidade</b>
19	K	0,062170
20	Ca	0,085287
22	Ti	0,179791
24	Cr	0,322820
26	Fe	0,512576
28	Ni	0,745228
30	Zn	0,856568
31	Ga	0,873819
34	Se	0,639514
38	Sr	0,189563

Ao utilizar os dados obtidos da tabela 3 é possível levantar o grau de confiabilidade a partir de uma curva gráfica característica, denominada curva da sensibilidade relativa para série K. A figura 13 apresenta a curva característica de confiabilidade para os elementos na faixa de interesse de estudo.



**Figura 13:** Curva da sensibilidade relativa (S<sub>Ri</sub>) para série K utilizando radiação síncrotron.

A curva de sensibilidade permitiu que ao se analisasse os elementos pela técnica de radiação síncrotron, os mesmos estivessem dentro da faixa de confiabilidade, dessa forma os valores medidos no laboratório e posteriormente convertidos para faixas de concentração em  $\text{mg.L}^{-1}$ , podem ser analisados e verificados suas concentrações.

Após o ajuste da curva de sensibilidade elementar, utiliza-se um padrão internacional registrado pela *National Institute of Standards and Technology* (NIST) que permiti avaliar frente a análise efetuada o erro para o padrão calibrado pela NIST. Desse modo, a tabela 4 apresenta o padrão certificado e o medido pela técnica de radiação síncrotron com a curva de sensibilidade (figura 13) ajustada.

**Tabela 4:** Comparação dos valores medidos e certificados pela NIST.

Elemento	Valor Medido e Intervalo de Confiança ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Valor Certificado e Intervalo de Confiança ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
Cr	9,21 ± 0,18	9,09 ± 0,45
As	8,46 ± 0,17	9,09 ± 0,45
Se	4,26 ± 0,07	4,54 ± 0,23
Cd	4,74 ± 0,64	4,54 ± 0,23
Ba	87,23 ± 0,76	90,91 ± 4,55
Pb	9,77 ± 1,01	9,09 ± 0,45

O padrão fornecido foi cedido pela NIST e trata-se do padrão de referência *Drinking Water Pollutants* medidos por radiação síncrotron.

Com base nos requisitos anteriores, o projeto de TCC contou com os dados de detecção dos principais elementos químicos, bem como suas respectivas concentrações de entrada (afluente) e saída (efluente).

A tabela 5 apresenta os elementos químicos detectados e suas concentrações semanais para a entrada do sistema na câmara pré filtro.

**Tabela 5:** Concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) dos elementos químicos presentes nas amostras de entrada.

Semanas	Elemento Químico							
	P	S	Cl	K	Cr	Mn	Fe	Zn
1	6,6	10,3	55,8	271	0,070	1,41	16,4	0,56

2	9,35	28,5	121,3	200	0,080	0,9	11,02	0,57
3	10,5	76,85	245,8	43,6	0,080	0,8	10,1	0,6
4	7,2	24,51	129,2	57,7	0,120	0,8	19,87	0,65
5	8,05	42,16	183	55,3	0,099	0,79	19,7	0,7
6	6,8	24,6	164	48,8	0,068	1,01	13,8	0,68
7	5,4	32,68	215,3	43,5	0,207	1,05	19,12	1,01
8	6,1	22,97	168	213	0,050	1,02	13,11	1,02
9	10,1	16,72	147,09	196,5	0,055	0,85	17	0,89
10	7,2	20,3	183,3	210,36	0,080	0,78	16,9	0,78
11	6,89	24,55	220,06	180,3	0,100	1,1	15,6	0,91
12	6,5	13,5	125	169	0,066	0,88	10,1	0,78
13	12	18,3	180	135,1	0,100	0,74	13,54	0,79
14	11,86	21	200,5	137,3	0,090	0,79	12,1	0,81
15	8,6	27,7	206,7	137,8	0,110	0,66	8,89	0,75
16	11,02	17,6	280,09	159	0,060	0,75	10,01	0,77
17	8,9	30,05	300,04	143,1	0,055	0,79	11,1	0,81
18	9,89	21,9	302,4	99,9	0,080	0,67	12,9	0,83
19	9,8	18,16	289	100,01	0,900	0,78	11,87	0,79
20	8,5	19	205,1	99,9	0,090	0,8	10,15	0,83
<b>Média</b>	<b>8,56</b>	<b>25,57</b>	<b>196,08</b>	<b>135,06</b>	<b>0,128</b>	<b>0,87</b>	<b>13,66</b>	<b>0,78</b>

Conforme a tabela 5 pode-se observar que foram detectados 8 elementos químicos em maior concentração com variações flutuantes ao longo das semanas de coleta para a concentração de entrada.

Para as coletas de saída no filtro sem carvão ativado, após as análises e tabulação e conversão dos valores de concentração. Os mesmos resultaram nos valores apresentados na tabela 6, a seguir.

**Tabela 6:** Concentração (mg.L<sup>-1</sup>) dos elementos químicos presentes nas amostras de saída no filtro sem carvão ativado.

Semanas	Elemento Químico							
	P	S	Cl	K	Cr	Mn	Fe	Zn
1	3,8	4,6	9,9	193	0,002	0,61	9,5	0,18
2	6,55	22,8	75,4	122	0,012	0,1	4,12	0,19
3	7,7	71,15	199,9	15,6	0,012	0	3,2	0,22
4	4,4	18,81	83,3	29,7	0,052	0	12,97	0,27
5	5,25	36,46	137,1	27,3	0,031	0,29	12,8	0,32
6	4	18,9	118,1	20,8	0,000	0,21	6,9	0,3
7	2,6	26,98	169,4	15,5	0,139	0,25	12,22	0,63

<b>8</b>	3,3	17,27	122,1	135	0,002	0,22	6,21	0,64
<b>9</b>	7,3	11,02	101,19	118,5	0,007	0,05	10,1	0,51
<b>10</b>	4,4	14,6	137,4	132,36	0,012	0,28	10	0,4
<b>11</b>	4,09	18,85	174,16	102,3	0,032	0,3	8,7	0,53
<b>12</b>	3,7	7,8	79,1	91	0,006	0,08	3,2	0,4
<b>13</b>	9,2	12,6	134,1	57,1	0,032	0,24	6,64	0,41
<b>14</b>	9,06	15,3	154,6	59,3	0,022	0,29	5,2	0,43
<b>15</b>	5,8	22	160,8	59,8	0,042	0,16	1,99	0,37
<b>16</b>	8,22	11,9	234,19	81	0,010	0,25	3,11	0,39
<b>17</b>	6,1	24,35	254,14	65,1	0,007	0,29	4,2	0,43
<b>18</b>	7,09	16,2	256,5	21,9	0,012	0,17	6	0,45
<b>19</b>	7	12,46	243,1	22,01	0,832	0,28	4,97	0,41
<b>20</b>	5,7	13,3	159,2	21,9	0,022	0,6	3,25	0,45
<b>Média</b>	<b>5,76</b>	<b>19,87</b>	<b>150,18</b>	<b>69,56</b>	<b>0,064</b>	<b>0,23</b>	<b>6,76</b>	<b>0,40</b>

A partir de uma análise direta da eficiência do sistema para o período de estudo, se utilizar-se os valores médios para as 20 semanas, pode-se observar pela tabela 7 o valor percentual obtido durante o estudo.

**Tabela 7:** Percentual de remoção ao longo do estudo de 20 semanas.

<b>Elemento</b>	<b>% Eficiência removida</b>
P	67,30
S	77,71
Cl	76,59
K	51,50
Cr	50,23
Mn	26,89
Fe	49,50
Zn	51,06

A tabela 7 apresenta valores percentuais de remoção de grande valia para o sistema, com remoções consideráveis. Se analisar-se que compostos como cromo largamente empregados nas indústrias tem alta toxicidade ao organismo humano, causando desde irritação na pele até úlceras (OGA, 1996).

### **Resolução CONAMA nº 375**

A resolução do CONAMA nº 375, de 17/03/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e fornece diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem

como estabelece as condições e os padrões de lançamento de efluentes, conforme mostra a tabela 8.

**Tabela 8:** Padrões de lançamento de efluente estabelecidos pela resolução CONAMA nº 375.

PARÂMETROS INORGÂNICOS	VMP <sup>(1)</sup> mg.L <sup>-1</sup>
Arsênio total	0,5
Bário total	5,0
Boro total	5,0
Cádmio total	0,2
Chumbo total	0,5
Cianeto total	0,2
Cobre dissolvido	1,0
Cromo total	0,5
Estanho total	4,0
Ferro dissolvido	15,0
Fluoreto total	10,0
Manganês dissolvido	1,0
Merúrio total	0,01
Níquel total	2,0
Nitrogênio amoniacal	20,0
Prata total	0,10
Selênio total	0,30
Sulfeto	1,0
Zinco total	5,0

<sup>(1)</sup>Valor Máximo Permitido. (fonte: CONAMA nº 375)

## CONCLUSÃO

O projeto de TCC teve como intuito avaliar a eficiência de remoção de metais pesados e demais compostos presentes no esgoto tratado de uma instituição.

Pela execução do projeto e as análises detalhadas foi possível averiguar a eficiência do sistema e mostrar a importância do estudo de sistemas de tratamento. Podem-se notar remoções na ordem de: 67,30%; 77,71%; 76,59%; 51,50%; 50,23%; 26,89%; 49,50% e 51,06% para os elementos: Fósforo; Enxofre; Cloro; Potássio; Cromo; Manganês; Ferro e Zinco, respectivamente.

Tais valores mostraram a importância do tratamento de esgoto, não aguardando apenas que as grandes e complexas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) realizem o processo, e sim com medidas mais baratas e acessíveis.

Como ponto a ser estudado em projetos futuros está o fato de quando o sistema estiver estabilizado, utilizar o sistema da câmara com carvão ativado para



avaliar o padrão de metais pesados, seu comportamento. Para remoção de compostos fosfatados, nitrogenados, relação de pH e condutividade elétrica o sistema de carvão ativado já pode ser utilizado, contudo, para concentrações elementares que analisam e mede a concentração de um determinado elemento químico em sua pureza há necessidade de aguardar a maturação do sistema.

Outro ponto a ser abordado é a possibilidade de pesquisas mais profundas com aquisição de dados diários e não apenas semanais.

Contudo, mesmo com as limitações tratadas anteriormente, pode-se notar a importância e relevância da pesquisa executada. O que motiva para novos projetos e estudos com filtros lentos.

## **BIBLIOGRAFIA**

AIGINGER, H. Historical development and principles of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF). **Spectrochimica Acta**, 46B, p. 1313-1321, 1991.

BRANCO, S.M. **Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária**. 2ª ed. São Paulo, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1978, p. 6.

BOLLMANN, H. A. **Aplicação da Filtração Lenta na Remoção de Substâncias Contidas em Águas Superficiais**. São Carlos, , 178p. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos – USP. 1987.

COSTA, R. H. **Estudos Comparativos da Eficiência de Filtros Lentos de Areia Convencional e de Fluxo Ascendente**. São Carlos, , 169p. Disert. (mest. hidr. san.) Escola de Engenharia de São Carlos – USP. 1980.

CHEN, J. R.; CHAO, E. C. T.; MINKIN, J. A., et al. The Uses of Synchrotron Radiation Sources for Elemental and Chemical Microanalysis. **Nuclear Instruments and Methods**., v. 49B, p. 533-543, 1990.

Resolução CONAMA Nº 357/2005 - **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. Data da legislação: 17/03/2005 - Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63.

DI BERNARDO , L. **Filtração lenta e pré-filtração de águas de abastecimento**. Apostila, Escola de Engenharia de São Carlos - USP,1989.

DI BERNARDO , L. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Vol. 2 Rio de Janeiro: ABES, 1993.

FARIAS, N. J. V. **Desempenho de filtros, com diferentes períodos de amadurecimento, precedidos de pré-filtração em pedregulho no tratamento de águas contendo células tóxicas de *Microcystis aeruginosa***. Dissertação de Mestrado. UNB. 2011.

FERRAZ, F.C., PATERNIANI, J.E.S., Redução da Espessura da Camada Suporte através da Substituição por Mantas Sintéticas Não Tecidas na Filtração Lenta de Água de Abastecimento **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES**, Vol 7, nº 6 e 7, pg 8 – 15, Jan/Jun 2002.

HERMANOWICZ, S.W. and ASANO, T. Abel Wolman's **The Metabolism of cities** revisited: a case for water recycling and reuse. *Water Science and Technology*, Vol. 40, No. 4-5, pp. 29-36, 1999.

HESPANHOL, I. Filtração lenta. **In: Técnicas de abastecimento e tratamento de água**, vol. 2. 3ª ed. São Paulo, CETESB, 1987.

HUISMAN, L & WOOD, W.E. **Slow sand filtration**. Geneva, World Health Organization, 1974.

HOLÝNSKA, B.; OSTACHOWICZ, B. E. SAMEK, L. Speciation of Heavy Metals in Peat with the Use of Total Reflection X-Ray Spectrometry. **X-Ray Spectrometry**, v. 28, p. 372-375, 1999.

LONDE, L. **Eficiência da filtração lenta no tratamento de efluentes de leitos cultivados**. Dissertação de Mestrado. UNICAMP. 2002. 91p.

LIENDO, J. A.; GONZÁLEZ, A. C.; CASTELLI, C., et al. Comparison between Proton-Induced X-Ray Emission (PIXE) and Total Reflection X-ray Fluorescence (TXRF) Spectrometry for Elemental Analysis of Human Amniotic Fluid, **X-Ray Spectrometry**, v. 28, p. 3-8, 1999.

LNLS, página do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na Internet. [www.lnls.br](http://www.lnls.br). (Acesso em: 15 de abril de 2018).

MABWETTE, T.S.A. & GRAHAM, N.J.D. Improving the efficiency of slow sand filtration and separation with non-woven synthetic fabrics. In: **Filtration and separation**, vol. 24.1987.

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. **Dinâmica da remoção de nutrientes em alagados construídos com *Typha sp.*** Dissertação de Mestrado. UNICAMP. 2003.

MURTHA, N.A.; HELLER, L. **Avaliação da Eficiência da Filtração Lenta em Areia Segundo a Profundidade do Leito Filtrante**. Anais: 20o. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro. 1999.

OGA, S. **Fundamentos de toxicologia**. Ed. Atheneu. São Paulo, 2003. 474 p.

PATERNIANI, J.E.S. **Utilização de mantas sintéticas não tecidas na filtração lenta em areia de águas de abastecimento**. Tese de doutoramento, EESC - USP, 1991.

PATERNIANI, J.E.S.; CONCEIÇÃO, C.H.Z. **Eficiência da pré-filtração e filtração lenta no tratamento de água para pequenas comunidades**. Revista de Engenharia Ambiental, Espírito Santo do Pinhal, v.1, n.1, p.000-000, jan./dez., 2004.

PRANGE, A.; SCHWENKE, H. Trace element analysis using total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Advances in X-Ray Analysis**, v. 35, p. 899, 1992.

PORTO, R. M. **Hidráulica Básica**, 2 edição, EESC – USP, 1999.

SOUZA, J. T.; ARAÚJO, H.W.C.; CATUNDA, P.F.C. **Reuso de Esgotos Sanitários para a Agricultura**. PROSSAB, CCT/UFPB, Campina Grande, PB. 1999.

TATE, C.H. et al. Health and aesthetic of water quality. In: **Water quality treatment**, 4<sup>th</sup> ed., AWWA, McGraw-Hill Book Co. 1990.

TOMAZ, P. Aproveitamento de água de chuva em áreas urbanas para fins não potáveis. **Filtros lentos de areia intermitente e descendente**. 2009.

VALENZUELA, M. G. R. **Estudo do Desempenho de uma Instalação de Pré-Filtração Lenta com Mantas para o Tratamento de Águas de Abastecimento**. São Carlos. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos – USP. 1991.

VARECHE, M. B. A. **Estudo sobre a Interferência de Algas no Sistema de Filtração Lenta em Areia.** São Carlos, 417p. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos – USP. 1989.

YODANOV, RV, MELVIN, MAL, Law, SP, Littlejohn, J, Lamb, AJ **Effect of ozone pretreatment of colored upland water on some biological parameters of sand filters** *Ozone-Science & Engineering*, 21,p. 14 VL 21 IS 6, 1999.

ZEILIK, M. **Astronomy: the evolving universe.** 4 ed. Joanna Cotler Books. p. 334-335. 1985.