

DETECÇÃO DA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS PELA TÉCNICA DE RADIAÇÃO SINCROTRON EM LAGOA DE ESTABILIZAÇÃO

ARISTON SILVA MELO JÚNIOR, KLEBER ARISTIDES RIBEIRO,
LEONARDO DONEGAL LIQUERI SALDIAS, EDUARDO RODRIGUES
ALVES, WILHAM JESUS MENDES, DOUGLAS NASCIMENTO GOMES

RESUMO: A preocupação com as fontes de água no planeta são cada vez mais necessárias para a preservação da vida no planeta. Com o aumento populacional e o desenvolvimento tecnológico a demanda hídrica tem se tornado cada vez maior. Para enfrentar os impactos ambientais que o uso indiscriminado de água e a poluição causada por esgotos ocasionam, os cientistas e engenheiros têm trabalhado na construção de tecnologias alternativas para tratamento de esgoto. Uma das tecnologias empregadas é o sistema de lagoas de estabilização. O projeto monitorou durante 9 semanas os valores de remoção de metais pesados numa lagoa localizada no ribeirão Capanema. Os elementos químicos detectados foram: fósforo (P); enxofre (S); cloro (Cl); potássio (K); cromo (Cr); manganês (Mn); ferro (Fe) e zinco (Zn). E seus valores de remoção percentual foram respectivamente: 42,95%; 19,44%; 30,06%; 40,64%; 85,71%; 72,09%; 55,77% e 58,06%. Tais valores mostraram que o sistema tem uma eficiência considerável quando a finalidade é depurar o corpo de água.

Palavras chaves: Saneamento, Química, Sustentabilidade, Engenharia Ambiental.

ABSTRACT: Concern about the sources of water on the planet is increasingly necessary for the preservation of life on the planet. With the increase in population and technological development, water demand has increased. To address the environmental impacts that the indiscriminate use of water and sewage pollution cause, scientists and engineers have been working on the construction of alternative technologies for sewage treatment. One of the technologies used is the stabilization pond system. The project monitored for 9 weeks the values of heavy metal removal in a lagoon located in the Capanema stream. The chemical elements detected were: phosphorus (P); sulfur (S); chloro (Cl); potassium (K); chromium (Cr); manganese (Mn); iron (Fe) and zinc (Zn). And their percentage removal values were respectively: 42.95%; 19.44%; 30.06%; 40.64%; 85.71%; 72.09%; 55.77% and 58.06%. Such values have shown that the system has considerable efficiency when the purpose is to purify the body of water.

Keywords: Sanitation, Chemistry, Sustainability, Environmental Engineering.

INTRODUÇÃO

O século XXI iniciou com uma demanda cada vez maior por parte dos recursos hídricos do planeta para abastecimento público e produção industrial e agrícola (ONU, 2012). Em consequência do recrudescimento da necessidade de recursos hídricos a ONU em seu relatório anual de 2012 observou que a demanda de água vem acelerando a deterioração dos recursos hídricos no planeta. Pelo relatório da ONU (2012) pode-se notar que a distribuição irregular de água na superfície terrestre é outro agravante. Uma vez que, por exemplo, regiões continentais como a Ásia e o Pacífico, observa-se que embora abriguem 60% da população do mundo, a distribuição dos recursos hídricos está em apenas 36% das reservas superficiais hídricas. De acordo com o relatório da ONU (2012), cerca de 480 milhões de pessoas não tinham acesso, em 2008, a uma fonte de água de qualidade, e 1,9 bilhão não tinham infraestrutura sanitária adequada. As observações do relatório da ONU (2012) afirmam que no Oriente Médio, pelo menos doze países sofrem de escassez completa de água. Já na América Latina, a taxa de extração de água no século XX foi duplicada, devido ao crescimento demográfico e à alta da atividade industrial.

O relatório da ONU (2012) informa ainda que mundialmente cerca de 80% das águas residuais não são recolhidas nem tratadas, mas vão direto a outros corpos d'água ou se infiltram no subsolo, o que acaba causando problemas de saúde na população e a deterioração do meio ambiente. Considerando esta situação, torna-se acentuada a necessidade de tratamento e desinfecção dos efluentes sanitários de modo a permitir a sustentabilidade hídrica no planeta. Frente ao problema do tratamento de efluentes, técnicas denominadas sistemas alternativos de tratamento vem sendo empregadas de modo a permitir um tratamento de água mais barato e acessível. Entre os sistemas alternativos o destaque são as lagoas de estabilização (MELO JÚNIOR, 2003).

As lagoas de estabilização têm sido a técnica de tratamento de esgotos domésticos mais utilizados nos países em desenvolvimento (YÁNEZ, 1993). As lagoas são muito utilizadas por ser um processo natural de tratamento de esgotos, apresentar baixo custo de implantação e manutenção. Além disso, pode atingir excelentes eficiências de remoção de matéria orgânica, nutrientes e patógenos.

As lagoas facultativas têm sido largamente utilizadas, somente no Brasil elas estão presentes em 375 localidades (PERÍGOLO 2004). Entretanto, o que se tem verificado é que a forma de dimensionamento e o entendimento do processo ainda têm muito a serem estudados.

Para Perígolo (2004) ao se analisar o processo interno das lagoas, observa-se que o processo de depuração do efluente enfrenta problemas relacionados a variáveis como a taxa de tempo de detenção hidráulico (θ_h) e o volume máximo de projeto das lagoas. Isso ocorre, porque ocasiona numa demora no processo de estabilização da carga de matéria orgânica desenvolvida no interior da lagoa.

A proposta dessa pesquisa foi estudar durante o período de 2 de janeiro de 2019 a 2 de março de 2019 o desempenho da remoção de metais pesados presentes no ribeirão Capanema, município de Itirapuã, por uma lagoa de estabilização implantada no local.

A técnica de análise da presença de metais pesados foi realizada pelo processo de radiação síncrotron pelo Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

TRATAMENTO DE EFLUENTE POR LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO

Segundo Perígolo (2004) a utilização de lagoas facultativas tem crescido no Brasil como forma de tratamento de esgoto efluente de processos anaeróbios. Mas, atualmente, segundo o autor, ainda se conservam e instalam lagoas que tratam esgoto bruto (com ou sem tratamento preliminar).

Conforme mencionado, o termo estabilização refere-se a uma mistura de condições aeróbias e anaeróbias no meio aquático. Na camada de cima do volume interno da lagoa, está o meio aeróbico, e na camada de baixo, o anaeróbio.

A figura 1 apresenta um esboço das condições descritas anteriormente.

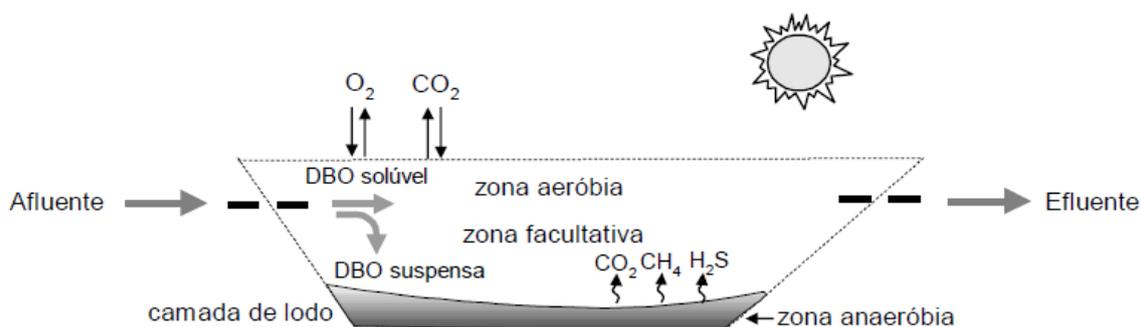


Figura 1 - Esquema simplificado de uma lagoa facultativa (VON SPERLING, 1996)

Conforme a figura 1, a maior parte do oxigênio requerido para manter a camada superior em condições aeróbias é originada da atividade fotossintética das algas. A outra parte, considerada desprezível, procede da reaeração

resultante do contato com o ar e vento na superfície da lagoa (VON SPERLING 1996).

Segundo Von Sperling (1996) o crescimento de algas nas lagoas é favorecido pelo ambiente rico em nutrientes e pela exposição à luz solar, principais fatores de seu metabolismo. De fato, em virtude da grande concentração de algas, as lagoas facultativas apresentam cor esverdeada.

Tipos de algas presentes nas lagoas de estabilização

Segundo Von Sperling (1996) os principais tipos de algas formadas são classificadas pela ordem abaixo:

- ✓ Algas verdes ou clorofíceas: gêneros *Chlamydomonas* (1), *Euglena* (2) e *Chlorella* (3). Os gêneros (1) e (2) são normalmente os primeiros a aparecer no meio líquido da lagoa, geralmente sendo predominantes nos períodos frios, sendo que *Euglena* (2) também se adapta a outras condições climáticas;
- ✓ Algas azuis ou cianofíceas: gêneros *Oscillatoria*, *Phormidium*, *Anacystis* e *Anabaena*. Tais algas são típicas de situação com baixos valores de pH.

Para Perígolo (2004), na zona aeróbia, microorganismos utilizam o oxigênio produzido pelas algas através da fotossíntese, e as algas por sua vez utilizam o CO_2 , resultante da respiração desses microorganismos, para realizarem fotossíntese. Isso caracteriza um processo de simbiose entre as algas e as bactérias (Figura 2).

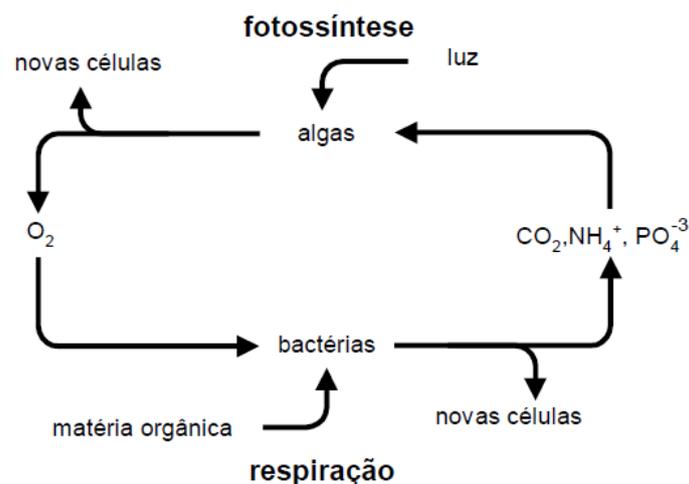


Figura 2 - Relação de SIMBIOSE entre as algas e bactérias (PERÍGOLO 2004).

As observações realizadas por Perígolo (2004) mostraram que o material orgânico a ser degradado é basicamente formado por partículas de menor tamanho,

que tendem a não sedimentar. As algas também utilizam outros produtos resultantes do metabolismo dos microrganismos, como o amônio (NH_4^+) e o fosfato (PO_4^{3-}) para realização da fotossíntese. Há também uma troca gasosa entre o oxigênio (O_2) e o gás carbônico (CO_2) presente na lagoa com os gases presentes na atmosfera.

Campos (2013) relata que a posição de transição da camada aeróbia para a anaeróbia (oxipausa) oscila de acordo com a produção/consumo de oxigênio, que varia entre noite e dia, manhã e tarde, tempo nublado e sol radiante. A região caracterizada pela intermitência na presença de oxigênio é denominada zona facultativa, onde sobrevivem microrganismos denominados facultativos, por se adaptarem tanto à presença quanto ausência de oxigênio.

Segundo Von Sperling (1996) para a degradação da matéria orgânica, esses organismos utilizam o oxigênio ou nitratos (NO_3^-) (quando em condições anaeróbias) como aceptores de elétrons. Os estudos aprofundados de Von Sperling (1996) levam a conclusões que na zona anaeróbia, os microrganismos são adaptados para sobreviverem na ausência de oxigênio. Para a degradação da matéria orgânica, utilizam os sulfatos (SO_4^{2-}) e CO_2 como aceptores de elétrons. Esta zona é composta principalmente pelo lodo de fundo, que é formado pela sedimentação de material particulado no processo de deposição pela ação gravitacional.

Campos (2013) relatou que o material suporte que forma o lodo de fundo de lagoas facultativas, degradado anaerobicamente, converte-se lentamente em gás carbônico (CO_2), gás sulfídrico (H_2S), água (H_2O), gás metano (CH_4) e outros. O processo de conversão gasosa pela ação microbiana no lodo faz com que reste no fundo apenas o material inerte mineralizado (não biodegradável). Os gases resultantes das reações de degradação tendem a subir, podendo ser absorvidos na massa líquida ou desprender para a atmosfera. Em particular, o gás sulfídrico (H_2S), um composto ácido que apresenta odor desagradável, semelhante ao cheiro de “ovo podre”, ao passar pela camada aeróbia superior, é oxidado por processos químicos e bioquímicos, e por isso não causa problemas de mau cheiro (CAMPOS, 2013). Assim, com base em conclusões de Von Sperling (1996), a lagoa de estabilização degrada os esgotos em três zonas: aeróbia, facultativa e anaeróbia.

Perígolo (2004) comenta que a matéria orgânica dissolvida e a matéria orgânica em suspensão de pequenas dimensões, finamente particulada, ficam dispersas no esgoto, sendo oxidada aerobicamente na camada mais superficial e por organismos facultativos na camada intermediária. Já a matéria orgânica particulada tende a sedimentar, formando o lodo de fundo, que degrada.

Albano (2014) relata que os fatores que interferem no processo de tratamento das lagoas facultativas podem ser divididos em externos e internos. Os fatores externos e sua influência no tratamento são apresentados na tabela 1, a seguir.

Tabela 1 - Principais fatores ambientais externos (CAMPOS, 2014).

Fator	Influência
Vento	- Reaeração atmosférica (*) - Condições de mistura
Temperatura	- Taxa de decomposição bacteriana - Velocidade de fotossíntese - Condições de mistura - Solubilidade e transferência de gases
Radiação solar	- Velocidade de fotossíntese

(*) mecanismo de menor importância no balanço de Oxigênio Dissolvido (OD)

Os fatores internos interferentes no processo de tratamento de esgotos domésticos por lagoas de estabilização são as algas (fotossíntese) e a carga orgânica aplicada. Admitindo-se que a carga orgânica aplicada à lagoa seja apropriada, teríamos apenas as algas como fator interno de influência no tratamento. Visto que os fatores externos e internos interferem na eficiência do tratamento, eles devem ser analisados em conjunto (PERÍGOLO, 2004).

Fatores climáticos (externos) influenciam sobremaneira no processo de tratamento uma vez que afetam o processo de fotossíntese (internos). Para se correlacionar a fotossíntese com o clima, devem-se incluir todos os fatores pertinentes. De uma forma geral, o aumento da temperatura correlaciona-se positivamente com o aumento da produção fotossintética, e, por conseguinte com o aumento do teor de oxigênio (ALBANO, 2014).

Perígolo (2004) mostrou ainda que quando a temperatura está alta com incidência de radiação solar excessiva, pode haver a inibição da capacidade de fotossíntese das algas uma vez que tal incidência de radiação é prejudicial. Nesses casos, o aumento da temperatura pode não resultar em maiores concentrações de oxigênio dissolvido no efluente líquido. As algas distribuem-se ao longo da profundidade de acordo com a intensidade luminosa, sendo, portanto em maior número na camada superficial, e diminuindo com a profundidade da lagoa. A radiação solar excessiva pode desencadear a migração das algas (unicelulares) na massa líquida e assim influenciar a qualidade do efluente (PERÍGOLO, 2004).

Segundo Perígolo (2004) outros fatores podem também alterar a qualidade dos efluentes, entre eles a localização, temperatura, carga aplicada e às variações diárias

MELO JUNIOR et. al. 2020

de tempo (manhã, tarde e noite). Por seu papel fundamental no processo de degradação da matéria orgânica nas lagoas, pode-se dizer que a qualidade do efluente está atribuída às algas. O autor afirma ainda que uma tendência atual é relacionar os fatores climáticos à produtividade de algas, na tentativa de expressar a eficiência do tratamento através da biomassa oriunda de algas. A influência da temperatura e da radiação luminosa na velocidade de fotossíntese é demonstrada na figura 3, apresentada a seguir.

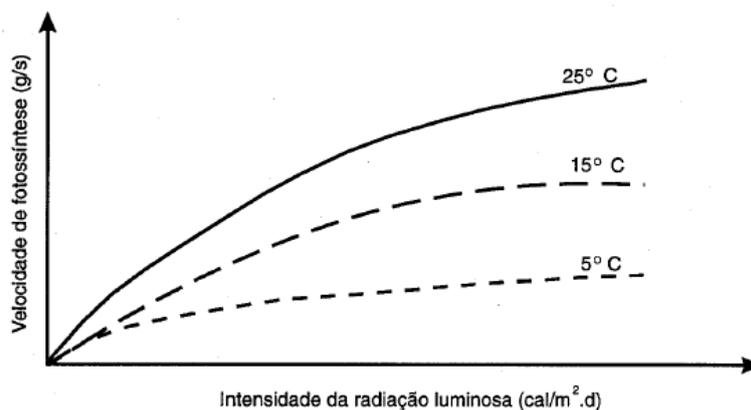


Figura 3 - Influência da temperatura e da radiação luminosa na velocidade de fotossíntese.
Fonte: VON SPERLING (1996).

A partir da figura 3, pode-se observar que a velocidade de fotossíntese gerada pelas algas ao redor da lagoa, tende a acelerar com o aumento da temperatura local, nos exemplos das curvas de temperaturas: 5°C; 15°C e 25°C. A figura 3 apresenta que a ação térmica faz com que o processo de geração de fotossíntese cresça exponencialmente. O que reflete que em regiões de clima mais acentuado o processo de ativação das algas em lagoas seja mais acentuado.

A INFLUÊNCIA DOS METAIS PESADOS

Segundo Ribeiro (2013) os metais são um grupo de elementos químicos, sólidos no seu estado puro (com exceção do mercúrio, que é líquido), caracterizados pelo seu brilho, dureza, boa condutividade elétrica e térmica, maleabilidade, ductibilidade, e por elevados pontos de fusão e ebulição.

Dentro do grupo destes elementos químicos existem alguns que apresentam uma densidade ainda mais elevada do que a dos demais, e, por isso são denominados metais pesados. Além da elevada densidade ($>4,0 \text{ g.cm}^{-3}$), os metais pesados também se caracterizam por apresentarem valores elevados de número atômico, massa específica e massa atômica (ROUTHIER, 2000).

Os metais pesados são os agentes tóxicos mais conhecidos pelo homem. Em 2000 a.C., grandes quantidades de chumbo eram obtidas de minérios como subprodutos da fusão da prata. Isto terá sido provavelmente, o início da utilização deste metal pelo Homem. Os metais pesados causam efeitos nocivos em organismos por terem propriedades cumulativas, mutagênicas e cancerígenas (KLAASSEN CURTIS, 2001).

Ribeiro (2013) afirma que os seres vivos necessitam de pequenas quantidades de alguns desses metais, que incluem: cobalto (Co), cobre (Cu), manganês (Mn), molibdênio (Mo), estrôncio (Sr) e zinco (Zn), para a realização de funções vitais no organismo. Contudo, metais pesados como o mercúrio (Hg) e o chumbo (Pb) não possuem nenhuma função dentro dos organismos e a sua acumulação pode provocar graves doenças, sobretudo nos mamíferos, como por exemplo câncer. Quando lançados como resíduos industriais, na água, no solo ou no ar, esses elementos podem ser absorvidos pelos vegetais e animais das proximidades, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar (RIBEIRO, 2013).

TECNOLOGIA DE 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. 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 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) na solução pipetada no suporte, e

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

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 (MELO JÚNIOR, 2007).

MATERIAL E MÉTODO

Estudo de Caso

A presente pesquisa avaliou no período de 2 de janeiro de 2019 a 2 de março de 2019 com coletas semanais a presença de metais pesados em uma lagoa de estabilização instalada no ribeirão Capanema adjacente ao município de Itirapuã, São Paulo, Brasil.

Para o estudo foram retiradas amostras do ribeirão Capanema antes de passar pelo sistema de lagoas (afluente) e após passar pelo sistema de lagoas (efluente). Com isso coletando 2 amostras semanais e ao final do período de coletas semanais um total de 18 amostras finais para análise de presença de metais pesados e quantificação pela diferença de balanço avaliar o grau de depuração dos compostos metais. A

figura 4 apresentada a localidade de estudo onde possui um sistema de tratamento de efluentes (ETE) administrada pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) com apoio da prefeitura de Itirapuã.

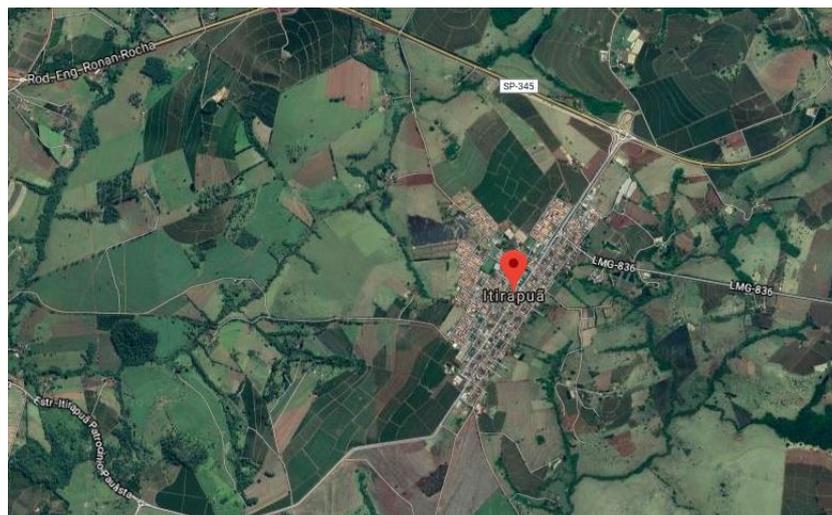


Figura 4 – Localidade da pesquisa científica. Fonte: Google maps.

O sistema adotado é o por lagoa de estabilização, na qual recebe o efluente proveniente do Ribeirão Capanema, classificado segundo a norma do CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) nº 357 – para classe de rios, como classe 4. Ou seja, a pior classe para corpos d’água, uma vez que tal mensuração varia de 1 até 4, apenas.

O sistema de tratamento tem a possibilidade de tratamento de uma vazão de até 1.149,12 metros cúbicos diários, sendo composto por três reservatórios que compõem o sistema de lagoa de estabilização (PREFEITURA MUNICIPAL de Itirapuã, 2011). Na figura 5 pode-se observar uma foto aérea do local de instalação do conjunto de lagoa de estabilização.

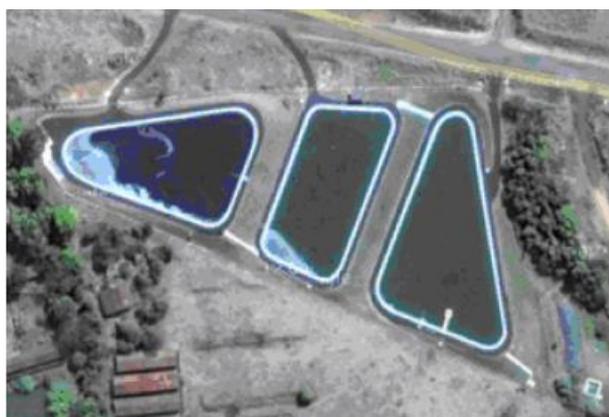


Figura 5 – Sistema de Lagoa Facultativa (ALBANO, 2014)

A Estação de Tratamento de Esgoto de Itirapuã teve início de suas operações em 1988 e apesar de poder operar em situação de máxima efetividade na ordem de

1.149,12 metros cúbicos diários. O sistema de lagoa de estabilização tem operado com 73,68% de sua capacidade, o que leva a um volume diário de 846,72 metros cúbicos. Com isso, permitindo que não ocorram riscos de acumulação de lodo, de modo a inibir o processo de tratamento e desacelerar o processo químico de degradação da biomassa contida na água (ALBANO, 2014).

O processo de tratamento tem seu escoamento facilitado pela gravidade, não necessitando sistemas de retroalimentação ou bombeamento hidráulico. No sistema de lagoa de estabilização o período de estabilização do lodo, definido pelo tempo de detenção hidráulico (θ_h) é de 12,5 dias, para a vazão diária escolhida para operação assim permitindo que a estabilização lodal ocorra rápido.

Complexo da lagoa de estabilização

O sistema de lagoa de estabilização é formado de três lagoas individuais. A primeira lagoa funciona como um sistema anaeróbico para processo anóxico, seguido de duas lagoas de estabilização propriamente ditas. As características de cada lagoa são descritas a seguir pela tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização do conjunto de Lagoa de Estabilização. (Fonte: P.M.Itirapuã, 2011)

	Lagoa Anaeróbica	Lagoa de Estabilização primária	Lagoa de Estabilização secundária
Área superficial (A)	3.000 m ²	2.560 m ²	3.160 m ²
Volume efetivo (V)	5.580 m ³	3.830 m ³	4.960 m ³
Profundidade (h)	2,80 m	1,80 m	1,80 m
Tempo de detenção hidráulico (θ_h)	4,9 d	3,3 d	4,3 d
Vazão de projeto (Q_p)	1.149,12 m ³ .d ⁻¹	1.149,12 m ³ .d ⁻¹	1.149,12 m ³ .d ⁻¹
Vazão demanda (Q_d)	846,72 m ³ .d ⁻¹	846,72 m ³ .d ⁻¹	846,72 m ³ .d ⁻¹

O efluente tratado na segunda lagoa de estabilização, ainda tem seu processo de despoluição acrescido por uma etapa final caracterizada por um tanque de aeração, denominado tanque de contato de base em perfil quadrado e volume total de 28,73 m³.

MELO JUNIOR et. al. 2020

O tanque de contato é compartimentado e em seu interior ocorre a divisão por chicanas horizontais, conforme figura 6 apresenta.

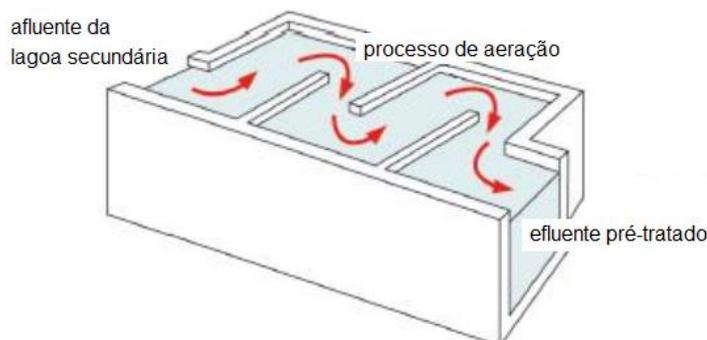


Figura 6 – Tanque de contato com chicanas horizontais

A partir do volume do tanque de contato (V_{tc}) 28,73 m³ e da vazão de demanda (Q_d) de 846,72 m³.d⁻¹, pode-se definir que o tempo médio de detenção hidráulico (θ_h) do sistema a partir da equação 2, abaixo:

$$\theta_h = \frac{V_{tc}}{Q_d} \quad \text{Equação 2 (PORTO, 1999)}$$

Pela equação 2 o sistema de tanque de contato tem um tempo de detenção hidráulico estimado de 0,034 d, ou seja, em torno de 49 minutos se convertesse a unidade dia para minutos pelo processo de análise dimensional. Tal valor de tempo de detenção hidráulico (θ_h) reflete em um tempo inferior à 1 hora para a estabilização local nessa fase.

Cronograma de Coletas

As coletas amostrais iniciadas em 2 de janeiro de 2019 e finalizadas em 2 de março de 2019 com retiradas de entrada (afluente) e saída (efluente) do sistema de lagoas de estabilização resultaram em 18 amostras para análise em laboratório.

O processo consistiu na remoção de amostras em garrafa PET (PoliEtileno Tereftalato) de volume 250 ml. Tomou-se o cuidado de estimar o horário de coleta às 14 horas, para que se tivesse sempre um horário fixo e padronizado para monitoramento.

As amostras foram congeladas a -5°C e uma alíquota do resíduo coletado foi disposta em placas de lúcite e secada em lâmpada infravermelha, para posteriormente serem analisadas pelo processo de radiação síncrotron pela técnica de reflexão total no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Metodologia para uso da técnica - Radiação Síncrotron com Reflexão

Total

Na análise por reflexão total, deve-se retirar uma alíquota de 1 ml de água residuária de estudo e adicionado com uso de pipeta automática um padrão de Gálio de 100 μl ($102,5 \text{ mg.L}^{-1}$) 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 7.



Figura 7 – Suporte de lúcite utilizado para a deposição da amostra, acondicionado em Placas de Petri para armazenamento e transporte.

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. Ela opera com feixe de 4 a 23 KeV, na tabela 3 verifica-se outras características da linha (MELO JÚNIOR, 2007).

Tabela 3 - 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>channel-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 μm de resolução espacial.
Manipulação de amostras	Câmara de vácuo (2-10 mbar) com geometria de excitação convencional ($45^\circ - 45^\circ$). Estações para experiências a incidência rasante e mapeamento 2D, ambas com controle total de posicionamento de amostras.

Na figura 8 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 8 - Foto da tubulação do anel para a linha DO9B – XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, por onde passa o feixe de luz síncrotron.

Na estação experimental de fluorescência de raios X, para a detecção dos raios X foi utilizado um detector semicondutor de Ge hiperpuro, com janela de berílio de 8 μm de espessura, uma área ativa de 30 mm^2 , acoplado a um módulo amplificador e com uma placa analisadora multicanal, inserida em microcomputador (Figura 9).



Figura 9 - Estação experimental DO9B-XRF do LNLS 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 na placa retangular de lúcite (Perspex) fixada no porta-amostra, permitindo a medida dos elementos químicos contidos na amostra.

A Figura 10 mostra em detalhe a amostra de água residuária da lagoa de estabilização (afluente e efluente) depositada sobre o refletor e o detector com o colimador.

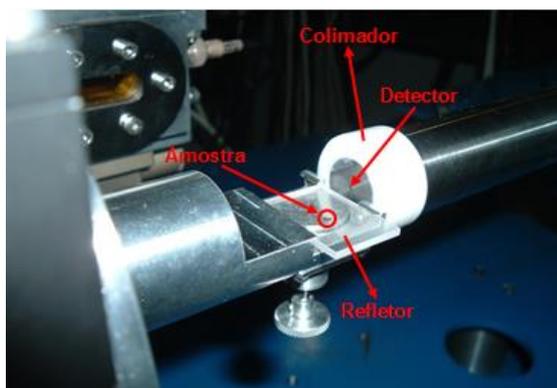


Figura 10 - Arranjo experimental da SR-TXRF.

RESULTADOS

Validação das análises

Para garantir que os valores detectados são confiáveis foi construída uma curva característica com padrões definidos. Assim, obteve-se um grau de confiabilidade para depois avaliar as amostras afluente (entrada) e efluente (saída) do sistema de lagoa de estabilização.

A sensibilidade elementar foi calculada usando cinco soluções padrões com elementos conhecidos e em diferentes concentrações, acrescidos do elemento gálio

MELO JUNIOR et. al. 2020

(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 4.

Tabela 4 - Sensibilidade experimental para a série K.

Número Atômico	Elemento Químico	Sensibilidade
19	K	0,073270
20	Ca	0,096387
22	Ti	0,289891
24	Cr	0,433820
26	Fe	0,623576
28	Ni	0,856228
30	Zn	0,967568
31	Ga	0,984819
34	Se	0,749614
38	Sr	0,299673

Ao utilizar os dados obtidos da tabela 4 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 11 observa-se a curva característica de confiabilidade para os elementos na faixa de interesse de estudo.

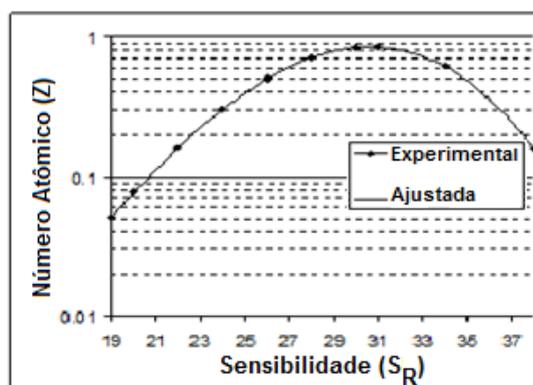


Figura 11 - Curva da sensibilidade relativa (S_{Ri}) para série K utilizando radiação síncrotron.

A curva de sensibilidade (figura 11) 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 analisadas, seus valores fossem realmente os esperados. O ajuste foi feito com um padrão certificado pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Onde, na tabela 5 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 5 - 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	9,11 ± 0,18	9,09 ± 0,45
As	8,96 ± 0,17	9,09 ± 0,45
Se	4,37 ± 0,07	4,54 ± 0,23
Cd	4,35 ± 0,64	4,54 ± 0,23
Ba	88,99 ± 0,76	90,91 ± 4,55
Pb	9,03 ± 1,01	9,09 ± 0,45

Só após essa validação do sistema foi que se utilizaram as amostras secas nas placas de lúcite coletadas durante as nove semanas de estudo e determinado seus valores químicos elementares, conforme as tabela 6 e 7 apresentam.

Na tabela 6 apresentam-se os valores detectados das amostras de entrada (afluente), coletadas no ribeirão Capanema, antes de entrar o sistema de lagoas de estabilização.

Tabela 6 - Concentração (mg.L⁻¹) dos elementos químicos de entrada (afluente).

Semanas	Elemento Químico							
	P	S	Cl	K	Cr	Mn	Fe	Zn
1	4,7	8,4	53,8	269	0,050	1,22	14,4	0,37
2	7,45	26,6	119,4	198	0,060	0,7	9,03	0,38
3	8,6	74,95	243,9	41,7	0,060	0,6	8,2	0,4
4	5,3	22,61	127,3	55,8	0,100	0,6	17,98	0,46
5	6,15	40,26	181	53,4	0,079	0,58	17,8	0,5

6	4,9	22,7	162	46,9	0,048	1,04	11,9	0,49
7	3,5	30,78	213,4	41,6	0,187	1,03	17,10	0,99
8	4,2	20,98	169	211	0,030	1,05	11,09	1,00
9	8,2	14,82	148,10	194,6	0,036	0,96	15	0,98
Média	5,89	29,12	157,54	123,56	0,07	0,86	13,61	0,62

A tabela 7 apresenta os valores finais de elementos químicos elementares após a passagem pelo sistema de lagoas de estabilização (efluente) para as nove semanas de monitoramento.

Tabela 7 - Concentração (mg.L⁻¹) dos elementos químicos de saída (efluente).

Semanas	Elemento Químico							
	P	S	Cl	K	Cr	Mn	Fe	Zn
1	1,9	2,7	7,8	191	0,001	0,42	7,6	0,16
2	4,36	20,9	73,5	120	0,008	0,3	2,13	0,17
3	5,8	69,20	189,6	13,8	0,008	0,3	1,3	0,20
4	2,5	16,90	81,5	27,8	0,030	0,3	8,86	0,25
5	3,16	34,57	135,4	25,4	0,010	0,29	8,9	0,30
6	3,88	16,88	116,3	18,9	0,0009	0,12	4,6	0,30
7	1,8	24,96	167,5	13,6	0,017	0,23	8,24	0,33
8	1,4	15,38	120,3	133	0,002	0,20	4,23	0,34
9	5,4	9,62	99,69	116,6	0,005	0,03	8,3	0,29
Média	3,36	23,46	110,18	73,34	0,01	0,24	6,02	0,26

Analisando-se os resultados para afluente e efluente com relação às amostras residuárias durante as nove semanas de estudo, tem-se que pelos valores médios dos elementos químicos detectados: fósforo (P); enxofre (S); cloro (Cl); potássio (K); cromo (Cr); manganês (Mn); ferro (Fe) e zinco (Zn). Podem ser avaliados com relação a seu percentual de remoção pelo complexo de lagoa de estabilização. A tabela 8 apresenta os valores percentuais de remoção dos compostos químicos.

Tabela 8 - Percentual de remoção ao longo do estudo de 20 semanas.

Elemento Químico	Percentual removido (%)
P	42,95
S	19,44

Cl	30,06
K	40,64
Cr	85,71
Mn	72,09
Fe	55,77
Zn	58,06

Pela tabela 8 pode-se analisar que os valores percentuais de remoção dos elementos químicos e metais pesados foram significativos, com destaque para o cromo que teve uma eficiência de remoção de 85,71%.

Tal relevância é importante uma vez que segundo Oga (2003) compostos como o cromo (Cr) largamente empregados nas indústrias tem alta toxicidade ao organismo humano, causando desde irritação na pele até úlceras que podem torna-se câncer de estomago.

CONCLUSÃO

A pesquisa científica de sistemas de tratamento alternativo como as lagoas de estabilização vem somar esforços para a obtenção de uma água residuária de menor impacto ambiental e possível reuso, por exemplo, em atividades industriais.

O período de monitoramento e coleta de amostras que passaram pelo processo de detecção por radiação sincrotron mostraram resultados promissores. Uma vez que houve valores percentuais de remoção pelo processo bioquímico no interior do sistema de lagoa de estabilização de Itirapuã muito altos. Como se pode observar pela tabela 8.

Esse incremento de pré-tratamento acaba tornando-se vital para a preservação do corpo hídrico do ribeirão Capanema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

ALBANO, P. V. **Utilização de ácido tricloroisocianúrico (ATCI) na desinfecção de efluente sanitário de lagoa facultativa: avaliação da formação de trialometanos (TAMs)**. Dissertação. UNICAMP. Campinas, SP, 2014.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **RESOLUÇÃO Nº 357**. 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. 17 de março de 2005.

MELO JUNIOR et. al. 2020

CAMPOS, J.A. **Desinfecção de Efluente de Lagoa de Estabilização com Ácido tricloroisocianúrico (ATCI) em Pastilhas: Avaliação da Remoção de Coliformes.** 110 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2013.

KLAASSEN CURTIS, D.; **Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons.** McGraw-Hill; Sixth Edition; pp. 812-837. 2001.

LNLS, página do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na Internet. www.lnls.br. (Acesso em: 1 de janeiro de 2019).

MELO JÚNIOR, A. S. **Dinâmica da remoção de nutrientes em alagados construídos com *Typha sp.*** Dissertação de Mestrado. UNICAMP. 2003.

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.

Organização das Nações Unidas (ONU). **Relatório das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos**, 2012.

OGA, S. **Fundamentos de toxicologia.** Ed. Atheneu. São Paulo, 2003. 474 p.
PERÍGOLO, R. A. **Avaliação do Emprego de Lagoas de Estabilização em Escala Piloto para Pesquisa de Tratamento de Esgoto Doméstico.** Dissertação. UNB. [Distrito Federal] 2004.

PREFEITURA MUNICIPAL DE ITIRAPUÃ. **Plano de saneamento municipal: água e esgoto.** Itirapuã, 2011.

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

RIBEIRO, M. A. C. **Contaminação do solo por metais pesados.** Dissertação. Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias. Lisboa. 2013.

ROUTHIER, P. **Voyage au monde du metal**, eds. Berlin, Paris. 2000.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 2 ed. Minas Gerais: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1996. v. 1, 243 p.

YÁNEZ C. F. **Lagunas de Estabilización.** Cuenca, Ecuador: Monsalve, 1993.

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