

ESTUDO DA REMOÇÃO DE METAIS POR LEITOS CULTIVADOS COM *ELEOCHARIS* QUADRADO UTILIZANDO A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL

*Sebastião Avelino Neto*¹ and *Silvana Moreira*²

RESUMO - A poluição dos recursos hídricos por metais, resulta de atividades econômicas. O objetivo do presente estudo foi utilizar a técnica de TXRF para analisar o desempenho de LC com *eleocharis* quadrado instalado na FEAGRI-UNICAMP, na remoção dos metais: cromo, manganês, ferro, cobre, zinco e chumbo. Foram coletadas amostras da água residuária, *eleocharis* e brita durante 20 semanas, sendo utilizado no LC a vazão 600 L.dia⁻¹ - TDH 2 dias e vazão 200 L.dia⁻¹ - TDH 6 dias.

A principal fonte de remoção foi a brita com eficiência entre 30,06 % para o Cr e 98,91 para o Pb. A eficiência do leito cultivado na remoção metais variou entre 39,61 e 98,68 % para o Cr e entre 88,40 e 99,69 % para o Cu e Zn, e para o Pb entre 67,49 e 98,36 %. O leito cultivado com *eleocharis* quadrado atende a norma do Conama nº 357 na remoção de Fe, Cu e Zn para os TDH de 2 e 6 dias, para o Mn, Cr e Pb o TDH de 6 dias.

ABSTRACT – The pollution from the water resources for metals, results from activities economic. The purpose of the present I study was use the technique of TXRF to analyze the performance of LC with *eleocharis* square installed on FEAGRI - Only, on removal from the metals: chrome, mango, iron, she covers, zinc and lead. Have been collection patterns from waters *eleocharis* crushed stone durante 20 weeks, being used into the LC the flow 600 L.day⁻¹ TDH 2 days and flow 200 L.day⁻¹ TDH 6 days. THE principal fountain of removal it was the crushed stone with efficiency among 30,06 % about to the Cr and 98,91 about to the Pb. The efficiency of the bed cultivate on removal metals varies among 39,61 and 98,68 % about to the Cr and among 88,40 and 99,69 % about to the Cu and Zn, and about to the Pb among 67,49 and 98,36 %. The LC with *eleocharis* square norm of the Conama into the 357 on removal of Fe Cu and Zn about to the TDH of 2 and 6 days, about to the Mn Cr and Pb the TDH of 6 days.

Palavras-chave: Metais, leito cultivado, poluição, reuso, tratamento da água.

¹ Doutorando do Departamento de Recursos Hídricos – Faculdade de Engenharia Civil - UNICAMP, Cidade Universitária "Zeferino Vaz" s/n .Cep. 13083 - 970 Campinas, SP - savneto@bol.com.br

² Prof. Dr. Faculdade de Engenharia Civil - UNICAMP-SP - Cidade Universitária "Zeferino Vaz" s/n, Caixa Postal 6021 - 13083-970 Campinas, SP. - silvana@fec.unicamp.br

1 - INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial neste século, acompanhada de um aumento dos parques industriais, trouxeram alguns problemas a serem enfrentados por toda a sociedade, como por exemplo à remoção dos resíduos orgânicos e inorgânicos produzidos pela própria população.

Segundo SILVA (1991), a contaminação dos corpos d' água por metais pesados (Pb, Cd, As, Hg, etc.) vem recebendo uma grande atenção por parte dos ambientalistas no que diz respeito a sua toxicidade no meio aquático e à vida humana, pois mesmo depois de tratada, é possível que a água não esteja totalmente livre de contaminação. A poluição dos recursos naturais por metais, resulta de diferentes atividades econômicas, a maioria delas industriais, em função das suas características intrínsecas, são intensivamente poluidoras, embora fontes agrícolas e a disposição de rejeitos domésticos também contribuam para a liberação de metais no meio ambiente.

Dentre as diferentes opções de sistemas tratamento de efluentes, encontra-se o sistema de tratamento com leitos cultivados (LC), um sistema simples, que, com o auxílio de macrófitas, promovem a depuração da água residuária, com mínima geração de biossólidos eliminando boa parte de compostos orgânicos e inorgânicos, e com possibilidade da utilização das macrófitas como matéria-prima para uma atividade econômica, e o uso do seu efluente final na agricultura como por exemplo para a irrigação, hidropônia entre outros, tornando de grande importância o estudo e aprimoramento deste sistema para emprego, não só em comunidades rurais mas também em pequenas indústrias.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de Leito cultivado com *eleocharis* quadrado na remoção dos metais cromo, manganês, ferro, cobre, zinco e chumbo da água residuária, utilizando a técnica da fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF).

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Sistema de Tratamento da Água Residuária

Para a presente pesquisa foi utilizado um sistema de tratamento de água residuária localizado no campo experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI) da UNICAMP na cidade de Campinas-SP. O qual é constituído por um Tanque Séptico Modificado (TSM) como tratamento primário e um sistema piloto de leito cultivado como pós-tratamento projetado por VALENTIM (1999) conforme Figura 1.

No sistema piloto está a unidade de leito quadrado (2 x 2 m) acima da superfície do solo. Para a depuração da água residuária o LC é composto de um meio suporte (brita nº 2) e planta *eleocharis*.



Figura 1 -

Sistema de tratamento de esgoto da Feagri – UNICAMP.

2.2 - Plano de Amostragem

Para a análise do desempenho do Leito Cultivado com *Eleocharis* quadrado, foi utilizado na sua operação quatro tempos de detenção hidráulico (TDH) de diferentes: vazão 600 L.dia⁻¹ (TDH 2 dias), vazão 400 L.dia⁻¹ (TDH 3 dias), vazão 300 L.dia⁻¹ (TDH 4 dias) e vazão 200 L.dia⁻¹ (TDH 6 dias).

dias). Foi coletado amostras da macrófita *eleocharis*, meio suporte e água residuária semanalmente durante um período de 20 semanas, sendo atribuído cinco semanas para cada TDH.

2.3 - Procedimento de Coleta e Preparo das Amostras

2.3.1 Águas Residuárias

A coleta das amostras foram realizadas semanalmente na montante e jusante do LC, conforme norma do Standard Methods (APHA, AWWA e WPCP, 1995). As amostras foram filtradas, e em um volume de 1 mL de amostra foi adicionado 100 µL de uma solução padrão (102,5 µg/mL), contendo o elemento gálio (Ga) utilizado como padrão interno. Uma alíquota de 5 µL da amostra foi pipetada sobre o lucite (perpex) e seca com lâmpada infravermelha (SIMABUCO e MATSUMOTO, 2000; SCHMIKTT, 1987).

2.3.2 *Eleocharis*

Foram coletadas folhas da planta *eleocharis* durante um periodo de 20 semanas. Sendo a metodologia de ANGELUCCI (1981) adotada para o preparo das amostras. Onde após secas em estufa à 80 °C por 36 horas, pesou-se 500 mg e foi adicionado 6 mL de ácido nítrico (HNO₃) em um tubo de ensaio de 75 mL, o qual foi aquecido no bloco digestor por 40 minutos a 130 °C, sendo adicionado gotas de água oxigenada (H₂O₂) até a solução tornar-se aproximadamente incolor. Resfriado a temperatura ambiente o volume foi completado até 10 mL com água deionizada e filtrado (VIEIRA, 2002; MOREIRA, *et al.*, 2005). Para a análise por TXRF, a metodologia de preparo da amostra foi semelhante a da água residuária.

2.3.3 Meio Suporte

Foi coletada da amostra meio suporte (brita nº 2) nas profundidades de : 10, 30 e 50 cm. Sendo pesado 50 g e adicionado 20 mL de HNO₃ em um Becker de 150 mL, o qual é aquecido por 50 minutos a 100 °C, após resfriados a temperatura ambiente, o volume é completado até 20 mL com água deionizada e filtrado.

2.4 Análise por TXRF

A amostras foram analisadas por um tempo de 100 s, pela técnica de reflexão total (TXRF), na Linha de Fluorescência de Raios X (D09B – XRF) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas-SP. Os espectros de raios X obtidos foram analisados utilizando o Software QXAS, sendo a análise quantitativa realizada utilizando as equações.

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad (1)$$

Tem-se que:

$$S_{ri} = \frac{S_i}{S_{Ga}} \quad (2)$$

$$C_i = \frac{I_i \cdot C_{Ga}}{I_{Ga} \cdot S_{ri}} \quad (3)$$

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Desempenho do Leito Cultivado com *Eleocharis* Quadrado

As figuras a seguir apresentam o desempenho do leito cultivado com eleocharis na remoção de metais através do meio suporte (MSEQ) e das folhas de eleocharis (FEQ), para os tempos de detenção hidráulico de 2 e 6 dias os quais são pontos extremos analisados.

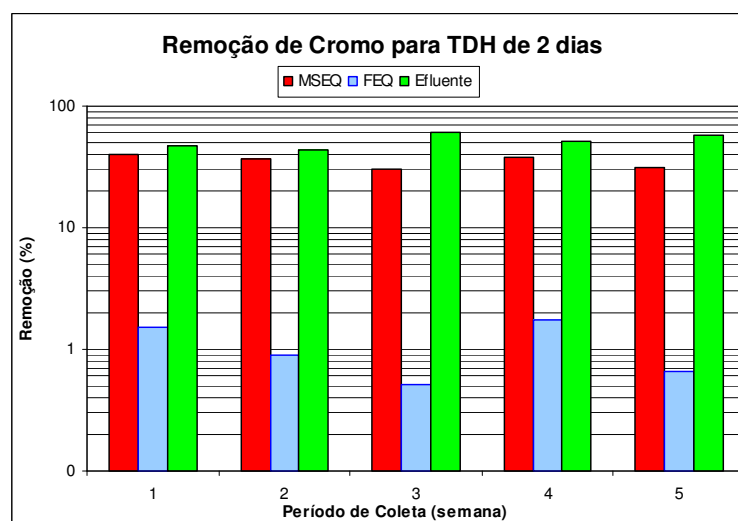


Figura 2 - Remoção (%) do Cromo pelo Leito cultivado com TDH de 2 dias - vazão de 600 L.dia⁻¹.

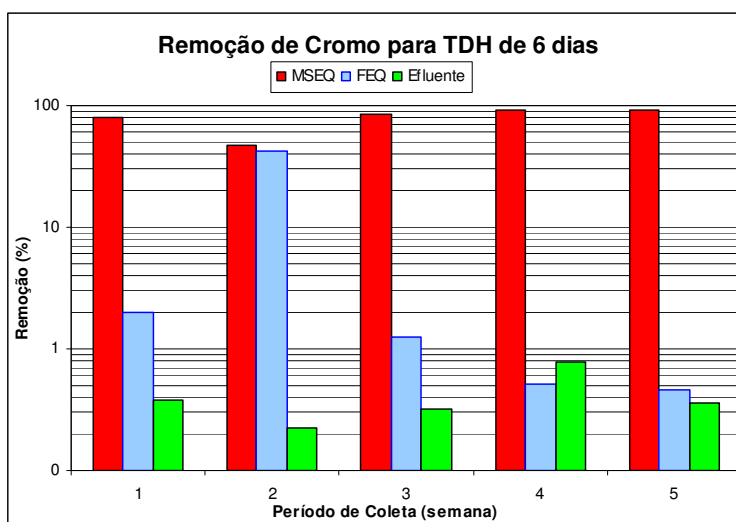


Figura 3 - Remoção (%) do Cromo pelo Leito cultivado com TDH de 6 dias – vazão de 200 L.dia⁻¹.

Nota-se nas figuras 2 e 3, que a maior taxa de remoção de cromo é realizada pelo meio suporte (MSEQ) independente do TDH utilizado, sendo para TDH de 2 dias as taxas de retenção varia entre 30,9 e 39,89 %. Este fato se deve ao biofilme presente do meio suporte e nas raízes da *Eleocharis*. Grande parte do cromo não removido pelo leito cultivado com TDH 2 dias, ficando a taxa de cromo presente no efluente acima de 44,0%, fato explicado devido o cromo ser tóxico ao seres vivos. O leito funcionado com o TDH de 2 dias, é ineficiente na remoção de cromo, pois os índices de remoção ficaram acima do permitido pela resolução do CONAMA nº 357 de 0,5 mg.L⁻¹, sendo obtido com TDH de 6 dias.

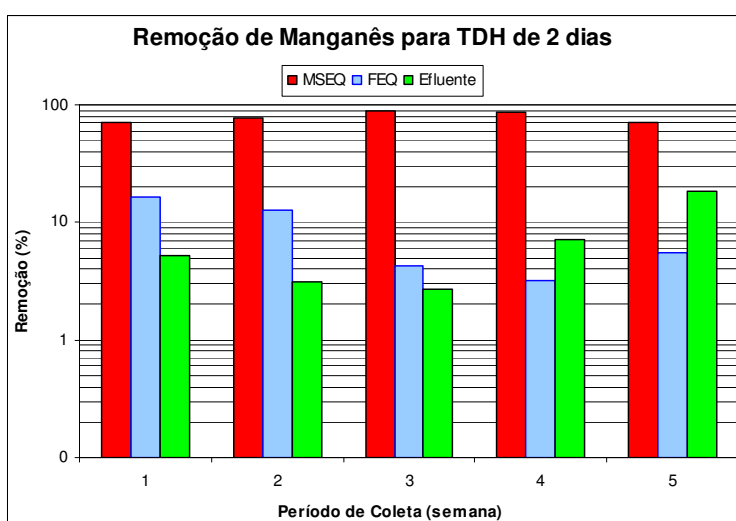


Figura 4. Remoção (%) do Manganês pelo Leito cultivado com TDH de 2 dias - vazão de 600 L.dia⁻¹.

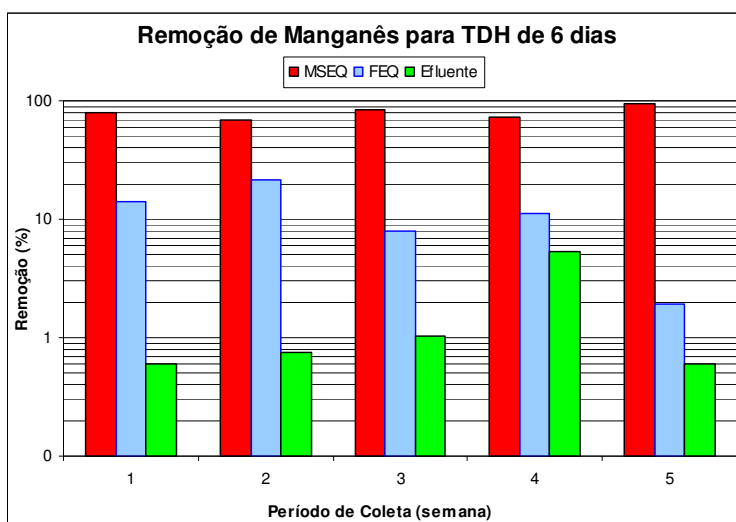


Figura 5. Remoção (%) do Manganês pelo Leito cultivado com TDH de 6 dias – vazão de 200 L.dia⁻¹.

A eficiência na remoção do manganês pelo LC varia entre 81,63 e 97,32 %, sendo a taxa máxima encontrada no efluente de 18,37 %. O componente que participa ativamente na remoção do manganês é o meio suporte (Figuras 4 e 5), podendo ser explicado devido a presença de microorganismos que estão fixados e nas nas raízes das *Eleocharis*, pois na coleta das amostras também vem junto alguma matéria orgânica. Já as plantas são analisadas sua parte aérea (folhas), possuindo como fonte de retenção de manganês a absorção através das raízes. Segundo a norma do CONAMA nº 357 o leito operando com de TDH de 6 dias atendem a legislação vigente, pois consegue eliminar o elemento manganês a taxas inferiores a 1,0 mg.L⁻¹.

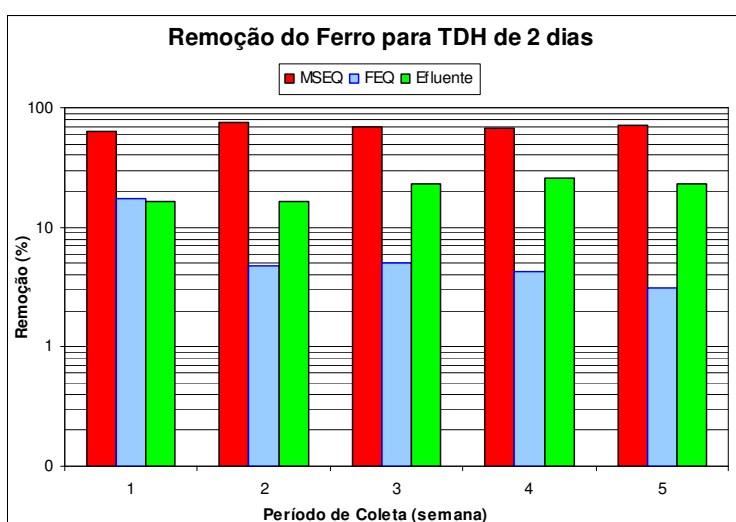


Figura 6. Remoção (%) do Ferro pelo Leito cultivado com TDH de 2 dias - vazão de 600 L.dia⁻¹.

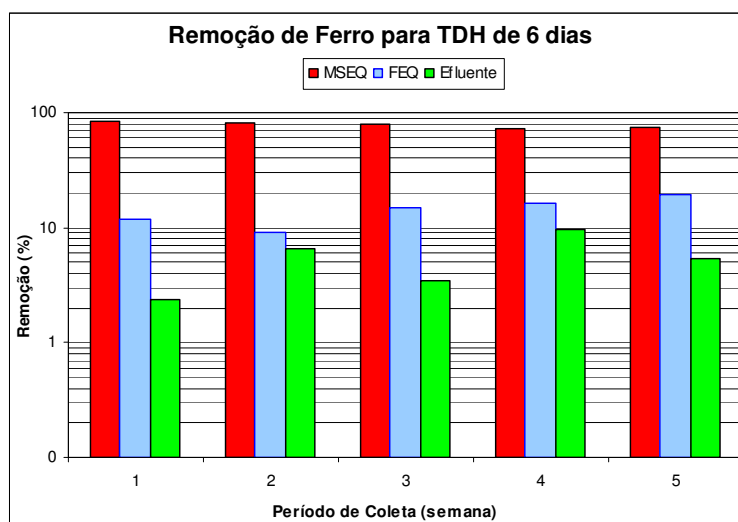


Figura 7. Remoção (%) do Ferro pelo Leito cultivado com TDH de 6 dias – vazão de 200 L.dia⁻¹.

Na remoção do elemento ferro o efluente apresenta taxa variando entre 16,24 e 25,68 %. Para o elemento ferro o leito cultivado com *Eleocharis* quadrado sendo operado com o TDH de 6 dias, apresenta uma taxa de remoção mínima de 90,40 %. Nota-se que o meio suporte continua como o responsável por grande parte da remoção de ferro conforme figuras 6 e 7, entretanto o constata-se uma participação maior da planta na absorção do ferro, devido o mesmo ser um micronutriente, a absorção varia de acordo com a necessidade nutricional da planta. Para os TDH de 2 e 6 o leito cultivado com *Eleocharis* quadrado, reduz a concentração do ferro a valores inferiores a 15,0 mg.L⁻¹ como indica a norma do CONAMA nº 357.

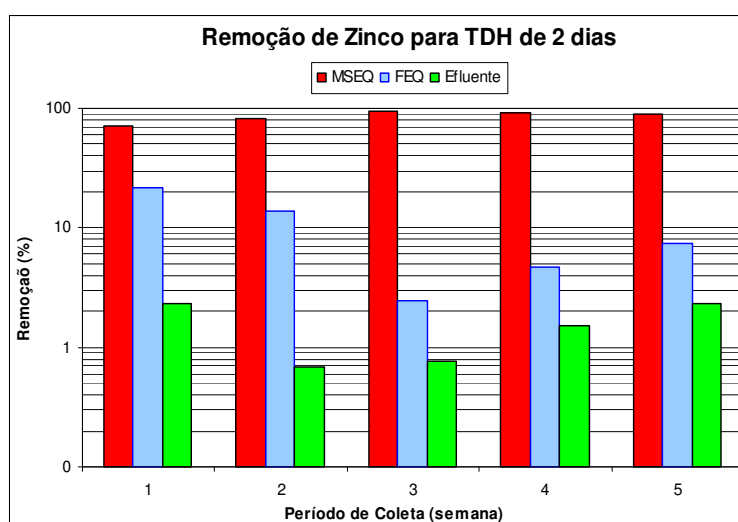


Figura 8. Remoção (%) do Zinco pelo Leito cultivado com TDH de 2 dias – vazão de 600 L.dia⁻¹.

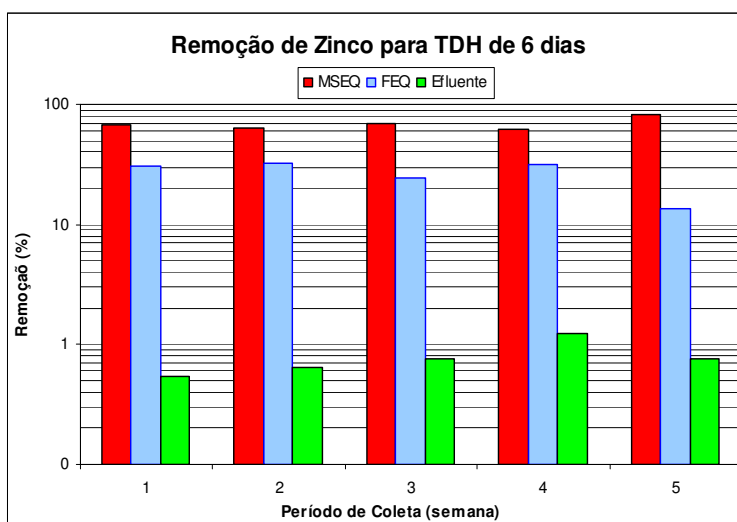


Figura 9. Remoção (%) do Zinco pelo Leito cultivado com TDH de 6 dias – vazão de 200 L.dia⁻¹.

Nas figuras 8 e 9, verifica-se que a taxa de remoção do zinco varia entre 78,5 e 97,55 %, na média é uma boa eficiência de remoção para o elemento zinco. O meio suporte é o principal responsável pela remoção, pois a adsorção do zinco ocorre mais rapidamente com $\text{pH} > 7,0$. As análises realizadas com o TDH de 6 dias mostram a importância da fase de desenvolvimento da planta, na absorção de zinco, pois a eleocharis (FEQ) em desenvolvimento um aumento na taxa de retenção de zinco, e também a solubilidade dos compostos de zinco aumentou e conseqüentemente a absorção também sendo refletido na retenção pela planta. Para o zinco pode-se utilizar os TDH de 2 e 6 dias na operação do leito, pois o mesmo promove a remoção do elemento zinco a concentração abaixo de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$, segundo a norma do CONAMA nº 357.

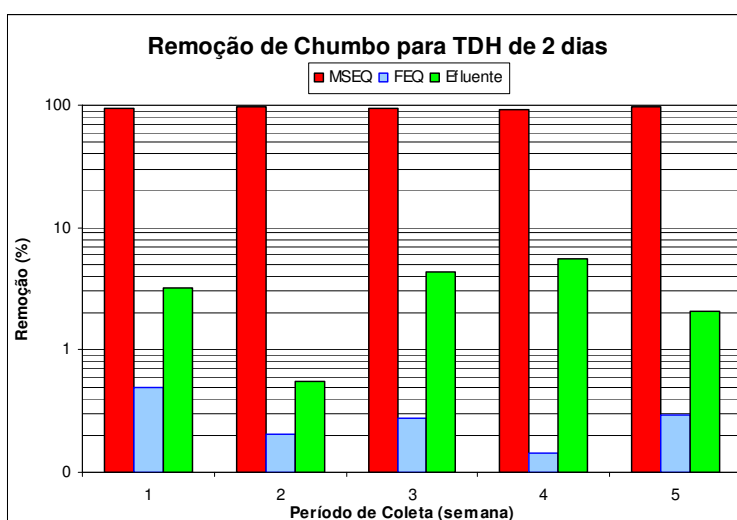


Figura 10. Remoção (%) do Chumbo pelo Leito cultivado com TDH de 2 dias - vazão de 600 L.dia⁻¹.

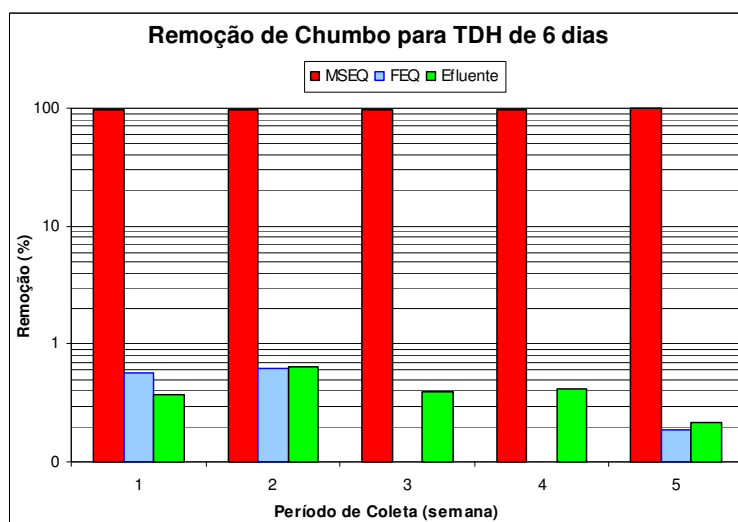


Figura 11. Remoção (%) do Chumbo pelo Leito cultivado com TDH de 6 dias – vazão de 200 L.dia⁻¹.

Grande parte da remoção do elemento chumbo é realizado pelo meio suporte como pode observado nas figura 10 e 11, sendo a taxa de remoção obtida pelo meio variando entre 93,02 e 96,48 %, isto devido a explicado devido a baixa biodisponibilidade do chumbo para planta pois o mesmo é tóxico para a planta e a mesma possui micronutrientes disponível. A eficiência do leito é superior a 97,36 % para TDH de 6 dias. É importante lembrar que mesmo a *Eleocharis* não retendo altas concentrações de chumbo, a mesma participa do processo, pois é uma planta emergente e difunde o oxigênio, tornando-se por base suas raízes para o meio aquático e o meio suporte. A remoção de chumbo a níveis permitido pela legislação igual a 0,5 mg.L⁻¹, atendido quando se utiliza o TDH de 6 dias.

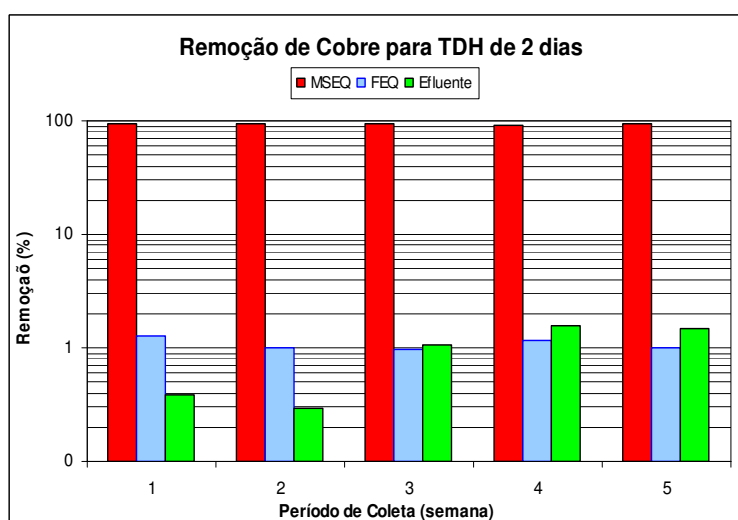


Figura 12. Remoção (%) do Cobre pelo Leito cultivado com TDH de 2 dias - vazão de 600 L.dia⁻¹.

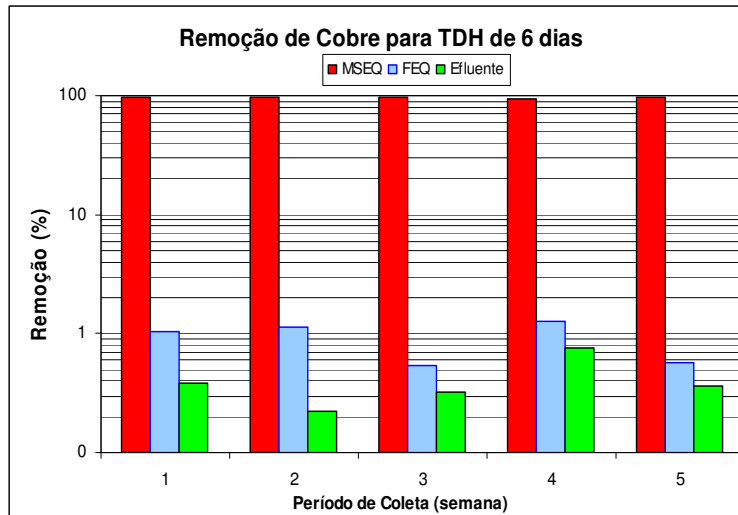


Figura 13. Remoção (%) do Cobre pelo Leito cultivado com TDH de 6 dias – vazão de 200 L.dia⁻¹.

As figura 12 e 13, apresentam uma alta eficiência na remoção de cobre, independente do TDH utilizado ficando acima de 94,34 %. Mesmo cobre sendo de fundamental importância para a planta *Eleocharis*, é baixa absorção de cobre pela planta sendo justificável, porque a *Eleocharis* estava em estágio inicial de desenvolvimento quando foram realizadas estas análises. Outro fator é o pH > 7 que reduz a disponibilidade de cobre para a planta. O leito funcionando com os TDH de 2, 3, 4 e 6 dias atendem a legislação na remoção de cobre de 1,0 mg.L⁻¹.

4 - CONCLUSÕES

Verifica-se que o TDH influencia na taxa de remoção de metais, pois quando o leito cultivado com *Eleocharis* quadrado funciona com um tempo de detenção hidráulico de 2 dias, para alguns elementos como o cromo não se obtém uma remoção acima de 34 %. Demonstrando que para TDH de 4 e 6 dias obtém-se taxas de remoção dos metais cromo, manganês, ferro, cobre, zinco e chumbo superiores a 97 %. O meio suporte apresenta taxas de remoção superiores a *eleocharis* independente do TDH utilizado. O leito cultivado operando com TDH de 6 dias remove os metais Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, e Pb a níveis exigidos pela legislação.

AGRADECIMENTOS

Ao LNLS pelo apoio científico (Projeto XRF 4662/06)

BIBLIOGRÁFIA

- ANGELUCCI, E. *Contaminantes metálicos em alimentos*. Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL. Campinas-SP, 1981. 50p.
- APHA; AWWA; WPCF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, 19 ed. Washington D.C./USA. 1995.
- LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTRON. <<http://www.lnls.br>>. Acesso em: 11 de nov. 2004.
- RESOLUÇÃO CONAMA nº 357. www.mma.gov.br/port/conama/
- SCHMIKTT, M.; HOFFMANN, P.; LIESER, K. H. *Perspex as sample carrier in TXRF*. Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 328, p. 593 - 594, 1987.
- MOREIRA, S.; VIEIRA, C. B.; CORAUCCI FILHO, B.; STEFANUTTI, R.; JESUS, E. F. O. *Study of the metals absorption in culture corn irrigated with domestic sewage by SR – TXRF*. Instrumentation Science e Technology, v. 33, nº 1, p. 73 – 85, 2005.
- SILVA, M. E. M. C. *Tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados através do método de flotação de precipitados*. 1991. 302p. Tese (Mestrado em Engenharia) Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, 1991.
- VALENTIM, M. A. A. *Uso de leitos cultivados no tratamento de efluente de tanque séptico modificado*. 1999, 119p. Tese (Mestrado em Água e Solo) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, SP, 1999.
- VIEIRA, C. B. *Estudo da absorção de metais em cultura de milho irrigado com efluente de esgoto domestico empregando a reflexão total com radiação sincrotron (SR - TXRF)*. 2004, 139p. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, SP, 2004.

Quadro 1 – Símbolos utilizados.

Símbolo	Significado	Dimensão
C_{Ga}	Concentração do padrão interno na amostra	$[m.L^{-3}]$
C_i	Concentração na solução pipetada no suport	$[m.L^{-3}]$
i	Elemento em estudo	[1]
I_i	Intensidade líquida de raios X da linha característica K ou L	$[L^3.m^{-1}]$
S_i	Sensibilidade elementar do sistema	$[L^3.m^{-1}]$
I_{Ga}	Intensidade do padrão interno na amostra (cps)	
S_{Ga}	Sensibilidade do detector para o padrão interno	$[L^3.m^{-1}]$
S_{ri}	Sensibilidade relativa elementar	[1]