



You are free: to copy, distribute and transmit the work; to adapt the work.
You must attribute the work in the manner specified by the author or licensor

ANÁLISE DA REMOÇÃO DE ELEMENTOS EM LEITOS COM MACRÓFITAS PELA TÉCNICA DE RADIAÇÃO SINCROTRON

Ariston da Silva Melo Júnior¹; Márcio Augusto Lubeke²; Laís Ramos da Silva²; Kaue Vita
Scorzafava²; Marinaldo Araújo Nascimento²; Lucas Gomes²

RESUMO

A escassez de recursos hídricos no planeta revela a preocupação de engenheiros e cientistas em soluções para o problema do tratamento de água. O uso de técnicas alternativas como leitos cultivados é uma opção inovadora e de grande futuro para o meio ambiente. Este trabalho estudou a eficiência da remoção de oito tipos de elementos presentes no esgoto doméstico de um sistema de tratamento de efluentes instalado na Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI) na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), utilizando-se duas espécies distintas de macrófitas: *Typha sp* e *Eleocharis sp* para o tratamento. As análises foram realizadas pela técnica de radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas. A técnica detectou a redução dos elementos presentes no esgoto, num estudo ao longo de 16 semanas. A eficiência média de remoção para o primeiro leito, utilizando a macrófita *Eleocharis sp* foi de aproximadamente 30 %, com destaque na remoção de 71 % de fósforo. O leito utilizando a macrófita *Typha sp* removeu em média 20 % dos elementos analisados.

Palavras-chave: Leito cultivado; remoção de elementos; tratamento de efluentes; técnica de radiação síncrotron.

ANALYSIS OF ELEMENTS REMOVAL IN WETLANDS WITH MACROPHITES BY SYNCHROTRON RADIATION TECHNIQUE

ABSTRACT

The scarcity of water resources on the planet reveals the concern of engineers and scientists in solutions to the problem of water treatment. The use of alternative techniques such as wetlands is an innovative and a great future option for the environment. This work studied the removal efficiency of eight types of elements present in the domestic sewage of a wastewater treatment system installed at the Faculty of Agricultural Engineering (FEAGRI) at the University of Campinas (UNICAMP), using two different species of macrophytes: *Typha sp* and *Eleocharis sp* for treatment. The analyses were performed by the synchrotron radiation technique at the National Synchrotron Light Laboratory (LNLS) in Campinas. The technique detected the reduction of the elements present in the sewage in a study over 16 weeks. The average efficiency removal for the first wetland, using the macrophyte *Eleocharis sp* was approximately 30 %, with emphasis on the phosphorus removal of 71 %. The wetland using the *Typha sp* macrophyte removed on average 20 % of the analysed elements.

Key words: Wetlands; removal of elements; wastewater treatment; synchrotron radiation technique.

¹ Pós-Doutor em Materiais Cerâmicos pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/USP) e em Engenharia pela UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas. Engenheiro Agrícola, Mestre e Doutor pela UNICAMP. Coordenador Geral do Curso de Graduação em Engenharia Civil das Faculdades Metropolitanas Unidas – FMU. E-mail: juniorariston@gmail.com

² Graduandos em Engenharia Civil pela FMU – Faculdades Metropolitanas Unidas. E-mails: mlubeke@gmail.com; lais_silva@hotmail.com; kaue.scorzafava@hotmail.com; pr_naldo_ara@hotmail.com; lucascastroo@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Ainda hoje o meio urbano de muitas regiões do Brasil sofre com a precariedade de saneamento básico, especificamente com a falta de tratamento de efluentes. Esta questão é muito séria, principalmente na coleta e tratamento de esgoto sanitário. Segundo a pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 2008, 34,8 milhões de pessoas (ou seja, 18 % da população brasileira) não tinham acesso à rede coletora de esgoto e dos que tinham coleta, apenas 68,8 % do esgoto era tratado.

No Brasil, o tratamento de efluentes domésticos e industriais é usualmente feito através das Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs). Após o tratamento, a água escoar através de um emissário para o corpo hídrico receptor com um nível de poluição aceitável, conforme a legislação vigente.

Nos últimos anos, vem se estudando alternativas que busquem minimizar os impactos ambientais no mundo. Aliado ao crescimento populacional e consequentemente ao crescimento de moradia em zonas urbanas, tem-se aumentado também a necessidade de expansão das áreas verdes.

O termo *wetlands* é utilizado para caracterizar vários ecossistemas naturais parcial ou totalmente inundados durante o ano. São leitos construídos para tratamento

por zonas de raízes e filtrantes plantados, podendo ser empregados para o tratamento de efluentes domésticos, industriais ou agrícolas. A técnica pode ser utilizada em corpos hídricos, lânticos e lóticos.

Estes sistemas também preservam a biodiversidade e protegem a fauna e a flora da região onde são implantados. Geralmente estruturado em tanques escavados no solo, o mesmo é preenchido com determinados materiais (pedra-brita, pedra de jardim ou areia grossa) e sobre estes são colocadas plantas tolerantes ao esgoto que se busca tratar.

Neste trabalho utilizou-se um sistema piloto de *wetlands* para o tratamento de esgoto doméstico da Faculdade de Engenharia Agrícola na UNICAMP para remoção de oito elementos, a saber: fósforo (P), enxofre (S), cloro (Cl), potássio (K), cromo (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe) e zinco (Zn), em um estudo ao longo de 16 semanas. Utilizou-se a técnica de radiação sincrotron do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) para detecção dos elementos presentes no esgoto analisado.

1.1 Macrófitas

Segundo o *International Biological Programme* (IBP) o termo macrófitas aquáticas designa em geral os vegetais que habitam desde brejos até ambientes

totalmente submersos. As macrófitas aquáticas constituem, em sua grande maioria, vegetais superiores que retornaram ao ambiente aquático. Dessa forma, apresentam ainda algumas características de vegetais terrestres e grande capacidade de adaptação a diferentes tipos de ambientes.

Algumas espécies, por requererem altas concentrações de nutrientes, vêm sendo utilizadas com sucesso na recuperação de rios e lagos poluídos, pois suas raízes formam uma densa rede capaz de reter até as mais finas partículas em suspensão, além de absorverem substâncias tóxicas provenientes de despejos industriais e domésticos.

1.2 Wetlands construídos

Os *wetlands* construídos são um ecossistema artificial controlado, onde a macrófita e os substratos são selecionados para obter o melhor resultado, bem como o formato e modo do sistema e é isto que difere dos *wetlands* naturais.

Segundo KADLEC e KNIGHT (1996) o principal objetivo da utilização de *wetlands* construídos é a melhoria da qualidade da água, seguido por objetivos secundários, como: produção de energia, produção fotossintética, utilização recreacional, comercial e para fins educativos.

A eliminação das impurezas nestes sistemas ocorre por processos químicos, físicos e biológicos; os projetos utilizam as macrófitas que se proliferam e crescem através dos nutrientes e contaminantes das águas poluídas e podem reter sólidos melhorando a qualidade da água.

As águas tratadas podem ser utilizadas somente para fins não potáveis, como por exemplo, reuso ou irrigação de plantações. Por ser uma tecnologia de simples operação não exige mão de obra qualificada, dispensando as isolações dos sistemas e os grandes maquinários. Não apresenta risco ao ambiente, podendo estar localizada em áreas abertas ao público, como, por exemplo, parques.

Este sistema não é conhecido popularmente, porém segundo Albizzati e colaboradores (2012) há algumas décadas empresas especializadas já dispõem desta técnica. Os resultados obtidos expressam sua eficácia e simplicidade, enfatizando a preservação do meio ambiente, proteção da biodiversidade e despoluição das águas.

1.3 Estudo da fluorescência de raios X

Kneip e Laurer (1972) descrevem as vantagens da fluorescência de raios X por dispersão em energia em relação à dispersão por comprimento de onda. Inicialmente, a análise quantitativa necessitava de muitos padrões para

construção de curvas de calibração do sistema ou para cálculos dos chamados coeficientes alfa.

Outro método, utilizando os princípios físicos de produção de fluorescência de raios X foi desenvolvido por Criss e Birks (1968). Ele é conhecido como Método dos Parâmetros Fundamentais, baseia-se na solução analítica de equações teóricas que descrevem a dependência da intensidade da radiação fluorescente em termos dos parâmetros físicos fundamentais e de parâmetros instrumentais. O método é simples e não requer grande quantidade de padrões; atualmente é um dos mais utilizados e difundidos em termos de XRF.

O rápido desenvolvimento dos detectores semicondutores contribuiu para aumentar e diversificar as aplicações com os sistemas de ED-XRF. SCHENBERG *et al.* (1973) analisaram as mútuas influências do cobre e do ferro a partir da razão entre as intensidades dos raios X característicos de cada elemento e a intensidade da radiação espalhada na matriz formada por diferentes concentrações de Fe-Cu. Os resultados foram satisfatórios para soluções de 0,6 a 25 % de Cu na presença de 0,4 a 23 % de Fe.

Cesareo e Gigante (1978) utilizaram um sistema de ED-XRF para estudar águas naturais e pré-concentração por troca

iônica. Neste sistema, usaram uma fonte Pu-238 para excitar os raios X característicos de elementos com número atômico (Z) entre 22 e 35, usando as linhas K, e elementos de número entre 73 e 92 usando as linhas L. Conseguiram, simultaneamente, medir um grande número de elementos em níveis de traços.

GIAUQUE *et al.* (1979) descreveram um sistema de ED-XRF usando detectores semicondutores de Si(Li) com alta sensibilidade. Utilizaram como fonte de excitação um tubo de raios com ânodo de molibdênio e padrões finos para calibrar o sistema. Conseguiram simultaneamente medir 17 elementos em níveis de traços de amostras biológicas e geológicas.

Prins *et al.* (1984) e Jaklevic e Goulding (1972) apresentaram um sistema de fluorescência de raios X utilizando como fonte de excitação a radiação sincrotron (SR-XRF). Discutiram a análise de elementos traços em vários tipos de amostras e, em particular, as vantagens e limitações relacionadas com as propriedades específicas deste tipo de radiação. Foi realizada uma detalhada comparação entre os vários modos de excitação de fluorescência de raios X para análise de elementos a níveis de traços.

Simabuco e Nascimento (1994) utilizaram um sistema de ED-XRF com excitação radioisotópica empregando

fontes de Fe-55 e Cd-109 para análise quantitativa de amostras geológicas certificadas. Estudaram também a distribuição de S, Cl, K e Ca ao longo de perfis de dois solos de diferentes texturas: Podzólico vermelho amarelo e Latossolo vermelho escuro, tratados com uma dose de vinhaça (subproduto da indústria de álcool), equivalente a $4000 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$. Os autores observaram aumento significativo da concentração desses elementos nos solos tratados. O mesmo efeito foi visto para Cu, Zn, Rb e Sr. As concentrações de Al, Si, Ti, Mn, Fe e Zn também foram avaliadas, mas não houve variação nas suas concentrações em relação ao solo controle.

Homma *et al.* (1995) investigaram as distribuições dos elementos Cu, Se e Zn em níveis de traços em rins humanos, com o uso de imagens obtidas por fluorescência de raios X com fonte de radiação síncrotron. As imagens revelaram que os elementos em adultos estavam mais concentrados no córtex renal do que na medula e o mesmo foi obtido com recém-nascidos. As análises das amostras com SR-XRF confirmaram que estes elementos se distribuem preferencialmente no córtex. A técnica é uma ferramenta importante na análise de amostras biológicas, principalmente, em histoquímica.

NEJEDLÝ *et al.* (1995) analisaram amostras de ar coletadas na região rural do

sudeste de Ontaro, no Canadá, usando várias técnicas de espectrometria de raios X: ED-XRF, emissão de raios X por indução com prótons (PIXE), análise por espalhamento elástico de prótons (PESA) e cromatografia iônica (IC). O objetivo era comparar as concentrações elementares de K, Ca, Tl, Fe e Zn entre essas técnicas. As concentrações medidas com as diferentes técnicas concordaram em 20 %.

1.4 Fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF)

Yap e Gunawardena (1989) usaram a fluorescência de raios X por reflexão total para a análise de amostras finas de areia mineral. Os autores destacaram as seguintes vantagens do método: multi-elementar; preparação de amostras simplificada; contribuição da radiação espalhada baixa e necessidade de pequenas quantidades de amostras digeridas.

Chen *et al.* (1990) mostraram que as fontes de radiação síncrotron possuem importantes características para análise de materiais, principalmente, pela capacidade de determinação da composição elementar e da estrutura molecular. Relataram que para a análise microscópica estas fontes oferecem resolução espacial de $10 \mu\text{m}$ com limite de detecção entre 10 e 100 ppb.

Liendo *et al.* (1999) descreveram um estudo comparativo entre PIXE e a TXRF

para as análises de elementos em fluido amniótico humano. Constataram as seguintes concordâncias nas medidas realizadas com as duas técnicas: K (100 %), Cl (60 %), Fe (80 %), Cu (50 %) e Zn (50 %). Eles relataram a necessidade de efetuarem-se mais estudos para estabelecer condições experimentais ideais que levem a completa concordância.

Holýnska *et al.* (1999) utilizaram a reflexão total de raios X para estudar a especiação de Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn e Pb nas regiões abaixo da superfície de turfas. Concluíram que a espectrometria com TXRF é um excelente método de análise e destacaram como parâmetros importantes sua simplicidade, caráter multi-elementar e baixo limite de detecção.

Moreira *et al.* (2005) avaliaram a absorção de metais provenientes do esgoto doméstico em um sistema de irrigação por sulcos. A cultura de milho foi submetida a dois diferentes tratamentos: irrigação com esgoto doméstico e com água. Após o crescimento vegetativo grãos e folhas foram submetidos a procedimento de digestão em sistema aberto e a seguir analisadas por fluorescência de raios X por reflexão total com radiação sincrotron (SR-TXRF). Foi observado que a concentração de metais nas plantas submetidas à aplicação com efluente foi mais elevada do que nas plantas irrigadas com água.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Arranjo experimental

Utilizou-se um sistema piloto de leitos cultivados operacional no campo experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) alimentado por parte do esgoto doméstico gerado na própria faculdade. O sistema possui 6 compartimentos, 3 de área superficial quadrada (2 x 2 m) e 3 de área superficial retangular (4 x 1 m), cada compartimento tem área superficial de 4 m². Foram adotados dois cultivares de macrófitas: *Typha sp* e *Eleocharis sp* em quatro compartimentos, ficando dois (um retangular e outro quadrado) apenas com material suporte (brita) para controle.

Neste experimento utilizaram-se apenas os compartimentos de perfil quadrado com ambos os cultivares (Figura 1). A escolha do compartimento quadrado foi devido às plantas emergentes encontrarem-se dispostas de forma mais homogênea, diferente dos retangulares.

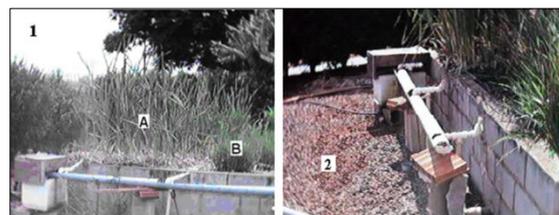


Figura 1. (1) Leito com *Typha sp* (A) e com *Eleocharis sp* (B). (2) Dreno do leito e detalhe da calha coletora do efluente dos leitos cultivados.

As amostras de afluente e efluente foram coletadas semanalmente durante o período de 16 semanas para verificar o comportamento do sistema quanto à remoção de metais presentes no esgoto. Estas amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose (0,45 µm de porosidade). Após a filtragem, foi tomada uma alíquota de 1 mL de cada amostra filtrada e posteriormente adicionados 100 µL (102,5 mg.L⁻¹) de uma solução padrão de gálio, necessário para a análise de metais pela técnica utilizada.

Uma alíquota de 5,0 µL da solução resultante foi colocada em discos de lúcite (Perspex) secos com o auxílio de lâmpada infravermelha. As amostras posteriormente foram acondicionadas em placas de Petri para proteção e transporte até o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) para análise por fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF).

A excitação das amostras foi feita por 100 segundos sendo empregado um detector semicondutor de Ge hiperpuro com resolução de 150 eV a 5,9 keV. Na SR-TXRF não há ocorrência do efeito de absorção e reforço como na ED-XRF ou WD-XRF, não sendo necessária a correção do efeito matriz em razão da espessura fina da amostra (SIMABUCO, 1993). A análise quantitativa foi feita pela equação 01:

$$I_i = s_i \cdot C_i \quad (01)$$

Onde:

I_i = intensidade líquida de raios X para o elemento i (cps);

S_i = sensibilidade relativa para o elemento i (cps/ppm ou cps.mL. µg⁻¹);

C_i = concentração do elemento i (ppm ou µg.mL⁻¹).

2.2 Preparo das amostras para análises

Na análise por SR-TXRF a amostra deve ser previamente digerida e depositada sobre um suporte. Utilizou-se como suporte discos de lúcite (Perspex), um material que pode ser utilizado sem uma limpeza prévia e como é relativamente barato pode ser utilizado somente uma vez e em seguida descartado. Ele contém somente hidrogênio, carbono e oxigênio que dificilmente são contaminados por outros elementos.

A superfície do lúcite é protegida com um filme plástico fino para evitar arranhões e contaminação durante o manuseio. O lúcite pode ser cortado facilmente no formato desejado e utilizado imediatamente após a retirada do filme plástico (SCHMITT *et al.*, 1987). A Figura 2 mostra um suporte de lúcite, depositado em uma placa de Petri utilizada para armazenamento e transporte das amostras.

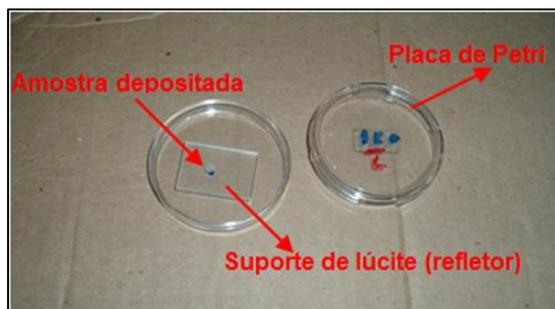


Figura 2. Suporte de lúcite.

2.3 Linha de luz síncrotron

Denomina-se linha de luz a instrumentação acoplada ao anel de armazenamento de elétrons. Em cada linha de luz chegam os feixes de fótons (luz síncrotron) gerados pelos elétrons que circulam no anel de armazenamento. A Figura 3 apresenta foto geral do laboratório, onde se observa o anel de armazenamento coberto por um conjunto de placas de concreto (para blindagem) de 30 cm de espessura.



Figura 3. Vista geral do anel de armazenamento do feixe de luz síncrotron. **Fonte:** LNLS, s.d.

A linha de XRF – Fluorescência de Raios X destina-se à análise da composição química multielementar ($Z \geq 13$) em aplicações de determinação de elementos traços em ciências ambientais,

biológicas e materiais, perfil de profundidade química de filmes finos e mapeamento químico. A Figura 4 mostra uma foto da tubulação desta linha por onde passa o feixe de luz síncrotron do anel para a estação experimental de fluorescência.



Figura 4. Tubulação do anel para a linha DO9B – XRF do LNLS. **Fonte:** LNLS, s.d.

Nesta estação experimental é 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 placa analisadora multicanal, inserida em microcomputador (Figura 5).



Figura 5. Vista geral da estação experimental com instrumentação. **Fonte:** LNLS, s.d.

O arranjo experimental permite a rotação e translação da amostra de forma a

obter a condição para a reflexão total do feixe incidente sobre a amostra alocada numa placa retangular de lúcite, permitindo a medida dos elementos contidos na amostra. A Figura 6 mostra em detalhe a amostra depositada sobre o refletor e o detector com o colimador.

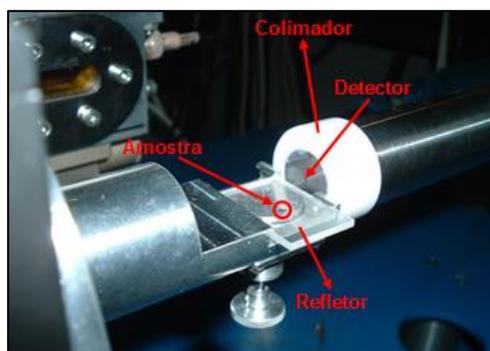


Figura 6. Arranjo experimental da SR-TXRF.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A sensibilidade elementar foi calculada para os elementos contidos nas soluções usando cinco soluções padrões com elementos conhecidos e em diferentes concentrações, acrescidos de gálio usado como padrão interno (Tabela 1).

Tabela 1. Sensibilidade experimental da série K.

| Número Atômico | Elemento | Sensibilidade |
|----------------|----------|---------------|
| 19 | K | 0,051170 |
| 20 | Ca | 0,076287 |
| 22 | Ti | 0,159690 |
| 24 | Cr | 0,301810 |
| 26 | Fe | 0,501466 |
| 28 | Ni | 0,713218 |
| 30 | Zn | 0,845466 |
| 31 | Ga | 0,852609 |
| 34 | Se | 0,618315 |
| 38 | Sr | 0,158471 |

Com a Tabela 1 fez-se a Figura 7 que representa a sensibilidade relativa para os elementos na faixa de interesse.

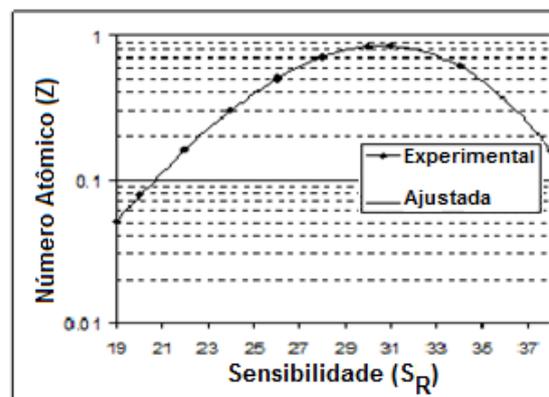


Figura 7. Curva da sensibilidade relativa (SR_i) para série K utilizando SR-TXRF.

Com a curva de sensibilidade e os dados levantados em laboratório por SR-TXRF determinou-se as concentrações dos elementos presentes no afluente do esgoto do leito cultivado (Tabela 2).

Tabela 2. Concentração (mg.L^{-1}) dos elementos químicos presentes nas amostras de entrada.

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

Os elementos detectados nas amostras de efluente do sistema de leitos cultivados com as espécies *Eleocharis sp* e

Typha sp., são apresentados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. A Tabela 5 apresenta a média das 16 semanas para as espécies.

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

| Período (semanas) | P | S | Cl | K | Cr | Mn | Fe | Zn |
|-------------------|------|-------|-------|------|-------|------|------|------|
| 1 | 2,10 | 8,56 | 18,5 | 81,5 | 0,007 | 0,12 | 1,08 | 0,27 |
| 2 | 7,66 | 7,83 | 40,2 | 19,2 | 0,030 | 0,06 | 0,81 | 0,33 |
| 3 | 9,09 | 11,74 | 81,4 | 15,7 | 0,014 | 0,06 | 0,65 | 0,24 |
| 4 | 5,90 | 6,14 | 39,5 | 35,9 | 0,008 | 0,04 | 0,98 | 0,25 |
| 5 | 6,68 | 10,56 | 60,7 | 15,0 | 0,003 | 0,04 | 0,45 | 0,21 |
| 6 | 0,32 | 6,18 | 54,4 | 23,5 | 0,017 | 0,08 | 1,66 | 0,39 |
| 7 | 2,95 | 8,19 | 71,3 | 44,8 | 0,500 | 0,05 | 1,49 | 0,24 |
| 8 | 0,40 | 5,75 | 55,7 | 41,6 | 0,200 | 0,03 | 1,39 | 0,18 |
| 9 | 0,70 | 4,19 | 48,7 | 12,4 | 0,007 | 0,02 | 0,34 | 0,19 |
| 10 | 0,02 | 5,09 | 60,7 | 13,7 | 0,015 | 0,02 | 0,74 | 0,27 |
| 11 | 0,07 | 6,15 | 74,7 | 48,7 | 0,320 | 0,05 | 2,33 | 1,12 |
| 12 | 0,20 | 3,38 | 40,8 | 20,1 | 0,013 | 0,02 | 0,77 | 0,36 |
| 13 | 0,45 | 4,59 | 59,8 | 17,0 | 0,007 | 0,02 | 1,28 | 0,19 |
| 14 | 0,27 | 5,26 | 68,5 | 15,3 | 0,011 | 0,02 | 0,72 | 0,18 |
| 15 | 0,20 | 6,95 | 100,2 | 21,6 | 0,050 | 0,02 | 0,50 | 0,25 |
| 16 | 0,10 | 4,41 | 68,0 | 22,5 | 0,030 | 0,06 | 0,60 | 0,37 |

Tabela 4. Concentração (mg.L⁻¹) no efluente do leito com *Typha sp.*

| Período (semanas) | P | S | Cl | K | Cr | Mn | Fe | Zn |
|-------------------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 1 | 2,49 | 1,20 | 34,83 | 14,11 | 0,001 | 0,17 | 1,01 | 0,25 |
| 2 | 1,69 | 3,64 | 17,14 | 22,32 | 0,040 | 0,02 | 0,94 | 0,31 |
| 3 | 2,01 | 3,70 | 14,76 | 29,58 | 0,004 | 0,02 | 0,70 | 0,22 |
| 4 | 1,30 | 5,23 | 84,40 | 18,41 | 0,003 | 0,04 | 0,91 | 0,23 |
| 5 | 0,52 | 1,80 | 47,70 | 25,00 | 0,070 | 0,02 | 0,42 | 0,19 |
| 6 | 0,63 | 6,14 | 28,28 | 20,50 | 0,050 | 0,05 | 1,54 | 0,36 |
| 7 | 0,50 | 5,77 | 47,00 | 22,94 | 0,002 | 0,06 | 1,93 | 0,22 |
| 8 | 0,20 | 5,14 | 18,05 | 21,32 | 0,003 | 0,38 | 1,29 | 0,17 |
| 9 | 0,30 | 2,70 | 26,50 | 18,47 | 0,008 | 0,03 | 0,32 | 0,18 |
| 10 | 0,20 | 2,74 | 51,10 | 18,47 | 0,043 | 0,94 | 0,30 | 0,25 |
| 11 | 0,40 | 3,42 | 11,04 | 20,97 | 0,016 | 0,06 | 5,18 | 1,05 |
| 12 | 0,30 | 1,60 | 60,00 | 14,93 | 0,011 | 0,03 | 0,57 | 0,22 |
| 13 | 0,15 | 3,73 | 57,20 | 19,12 | 0,005 | 0,02 | 1,62 | 0,18 |
| 14 | 0,33 | 4,08 | 37,40 | 19,29 | 0,030 | 0,02 | 0,94 | 0,16 |
| 15 | 0,40 | 1,89 | 58,20 | 30,54 | 0,013 | 0,05 | 0,18 | 0,26 |
| 16 | 0,70 | 7,32 | 46,40 | 20,52 | 0,005 | 0,04 | 1,08 | 0,43 |

Tabela 5. Eficiência média para os dois leitos com diferentes macrófitas para o período estudado.

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

A análise gravimétrica dos valores de afluente e efluente para cada macrófita revela a eficiência percentual de cada leito. O desempenho do sistema foi relativamente bom com eficiência de remoção considerável para cada elemento. Destaque para a remoção de P (71,04 %) e Cl (33,01%) para o *wetland* com *Eleocharis sp.* Para *Typha sp.* o melhor resultado foi na remoção de Mn (27,78 %).

As concentrações de Cr, Mn, Fe e Zn na saída dos sistemas para ambas as macrófitas estão abaixo dos limites máximos permitidos pela CETESB. Assim, o esgoto após o tratamento pode ser descartado diretamente em corpos d'água ou utilizado em sistemas de irrigação de culturas agrícolas (não hortaliças).

4. CONCLUSÕES

O sistema alternativo de tratamento de esgoto utilizando *wetlands* é uma ferramenta muito importante para o uso sustentável dos recursos hídricos.

Isso é enfatizado uma vez que há escassez de água, recurso vital para a sobrevivência em nosso planeta. Com base nos valores médios de remoção de elementos demonstrados, pode-se observar diferença significativa na remoção nas duas espécies de macrófitas.

Para os elementos: fósforo, enxofre, cloro, potássio, cromo e zinco a remoção foi mais efetiva na espécie *Eleocharis sp.* Para o fósforo esta macrófita conseguiu obter 71,04 % de remoção.

Somente para manganês e ferro a remoção foi mais efetiva na espécie *Typha sp.* O pior de todos os resultados ocorreu para a remoção de cromo com a *Typha sp.* (4,40 %). Mesmo este sendo um valor relativamente baixo, ainda é um resultado importante devido à alta toxicidade desse elemento, assim, qualquer remoção deste será benéfica ao ecossistema.

As concentrações de Cr, Mn, Fe e Zn na saída dos sistemas para ambas as macrófitas ficaram abaixo dos limites máximos permitidos pela CETESB, possibilitando o descarte direto do esgoto após o tratamento em corpos d'água ou seu reuso em sistemas de irrigação de culturas agrícolas (não hortaliças).

5. REFERÊNCIAS

- ALBIZZATI, E. C.; MEIRELLES, T. P.; TELES, W. M. Comparativo entre estações de tratamento de efluentes convencionais e jardins filtrantes. BE_310, **Ciências do Ambiente**, UNICAMP, p. 1-4, Campinas, 2012.
- CESAREO, R.; GIGANTE, G. E. Multielement X-Ray Fluorescence Analysis of Natural Water by Using a Pre-concentration with ion Exchange Resins. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 9, p. 99-111, 1978.
- 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.
- CRISS, J. W.; BIRKS, L. S. Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry empirical coefficients vs. fundamental parameters, **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 7, p. 1080-1086, 1968.
- GIAUQUE, R. D.; GARRET, R. B.; GODA, L. Y. Determination of Trace Elements in Light Element Matrices by X-ray Fluorescence Spectrometry with Incoherent Scattered Radiation as Internal Standard. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 4, p. 511-516, 1979.
- 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.
- HOMMA, S.; NAKAI, I.; MISAWA, S.; *et al.*, Site-Specific distribution OF cooper, Selenium, and Zinc in Human Kidney by Synchrotron Radiation Induced X-ray Fluorescence. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 101B, p. 229-232, 1995.
- JAKLEVIC, J. M.; GOULDING, F. S. Semiconductor Detector X-ray Fluorescence Spectrometry Applied

- to Environmental and Biological Analysis. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 19, p. 384-390, 1972.
- KADLEC, R. H.; KNIGHT, R. L. **Treatment Wetlands**. CRC Press, Boca Raton, Fl. 893 pp. 1996.
- KLOCKENKÄMPER, R.; KNOTH, J.; PRANGE, A; SCHWENKE, H. Total reflection x-ray fluorescence spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 64, p. 1115A – 1123A, 1992.
- KNEIP, T. J.; LAURER, G. R. Isotope excited X-Ray Fluorescence. **Analytical Chemistry**, v. 44, n. 14, p. 57A-68A, 1972.
- 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. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Campinas. Disponível em: <<http://www.lnls.br>> Acesso em: 2 julho. 2017.
- 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 and Technology**, v. 33, n. 1, p. 73-85, 2005.
- NEJEDLÝ, Z.; CAMPBELL, J. L.; TEESDALE, W. J.; *et al.* Comparison of Multielemental Analysis of Aerosol samples by PIXE, PESA, ED-XRF, and IC. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 103B, p. 473-476, 1995.
- PRINS, M.; DAVES, S. T.; BOWEN, D. R. Trace Element Analysis and Element Mapping by Scanning X-ray Florescence at Daresbury SRS, **Nuclear Instruments and Methods**, v. 222, p. 324-328, 1984.
- SCHENBERG, C.; HAIM, A. B.; AMIEL, S. Accurate determination of cooper in mixture and ores by radioisotope-excited X-ray fluorescence spectrometric analysis using paek ratios, **Analytical Chemistry**, v. 45, n. 11, p. 1804-1808, 1973.
- SCHMITT, M.; HOFFMANN, P.; LIESER, K. H. Perspex as sample carrier in TXRF. **Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie**, v. 328, p. 593-594, 1987.
- SIMABUCO, S. M. Emprego da fluorescência de raios X por Dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo. 1993. 153f. Tese de **Doutorado** – IPEN/CNEN, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO, V. F. F. Quantitative Analysis by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence by the Transmission Method Applied to Geological Samples. **Scientia Agricola**, v. 51, n. 2, p. 197-206, 1994.
- YAP, C. T.; GUNAWARDENA, V.R. TXRF Spectrometric Analysis of major Elements in Mineral Sands. **Applied Spectroscopy**, v. 43, n. 4, p. 702-704, 1989.