




**METAIS PESADOS PRESENTES EM WETLANDS UTILIZANDO ANALISE
AVANÇADA DE RADIAÇÃO**

**HEAVY METALS PRESENT IN WETLANDS USING ADVANCED RADIATION
ANALYSIS**

**DETECCIÓN DE METALES PESADOS EN HUMEDALES MEDIANTE ANÁLISIS
DE RADIACIÓN AVANZADO**

 <https://doi.org/10.56238/levv17n60-052>

Data de submissão: 22/04/2026

Data de publicação: 22/05/2026

Ariston da Silva Melo Júnior

Pós-doutor em Engenharia de Materiais e Engenharia Civil

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares / Universidade de São Paulo (USP/IPEN),
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

E-mail: juniorariston@gmail.com / ariston.junior@fmu.br

Kleber Aristides Ribeiro

Mestre em Administração

Instituição: Centro Universitário das Faculdades Metropolitanas Unidas (FMU)

E-mail: kleber.ribeiro@fmu.br

Abrão Chiaranda Merij

Pós-doutor em Engenharia de Materiais

Instituição: Universidade Presbiteriana Mackenzie (MACKENZIE)

E-mail: abrao.merij@fmu.br

Leonardo Gerardini

Mestre em Educação Matemática

Instituição: Universidade de São Paulo (USP)

E-mail: leogerardini@yahoo.com.br

Luís Carlos Simei

Mestre em Engenharia Mecânica

Instituição: Universidade de Taubaté (UNITAU)

E-mail: luisc.simei@gmail.com

João Victor Ribeiro Passos

Graduando em Engenharia Civil

Instituição: Centro Universitário das Faculdades Metropolitanas Unidas (FMU)

E-mail: joao.victorpassos@outlook.com

RESUMO

A escassez do recurso hídrico no planeta revela a preocupação da engenharia em soluções para o problema do tratamento de água. O uso de técnicas alternativas como wetlands é uma opção inovadora

e de grande futuro para o meio ambiente. O presente trabalho contou com o apoio da UNICAMP para o estudo da eficiência de remoção de metais pesados e demais elementos químicos presentes no esgoto doméstico de um sistema instalado na Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI) na UNICAMP, onde se utilizou duas espécies distintas de macrofitas: *Typha sp* e *Eleocharis sp* para o tratamento em duas células de wetlands. As análises foram realizadas pela técnica de radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas. A técnica possibilitou a detecção de 8 elementos químicos presentes em maior concentração no esgoto, num estudo ao longo de 16 semanas de 2025. Os elementos obtidos foram: fósforo (P); enxofre (S); cloro (Cl); potássio (K); cromo (Cr); manganês (Mn); ferro (Fe) e zinco (Zn). O percentual de eficiência por exemplo para o fósforo na célula com a macrófita *Eleocharis sp* foi de 71,04%, enquanto que na célula com a *Typha sp*, o desempenho para o mesmo elemento químico foi de 23,20%.

Palavras-chave: Leito Cultivado. Meio Ambiente. Esgoto. Tratamento.

ABSTRACT

The scarcity of water resources on the planet reveals the concern of engineering in solutions to the problem of water treatment. The use of alternative techniques such as wetlands is an innovative option with a great future for the environment. This work was supported by UNICAMP to study the efficiency of removing heavy metals and other chemical elements present in domestic sewage from a system installed at the Faculty of Agricultural Engineering (FEAGRI) at UNICAMP, where two different species of macrophytes were used: *Typha sp* and *Eleocharis sp* for treatment in two wetland cells. The analyzes were carried out using the synchrotron radiation technique at the National Synchrotron Light Laboratory (LNLS) in Campinas. The technique made it possible to detect 8 chemical elements present in higher concentrations in sewage, in a study over 16 weeks in 2023. The elements obtained were: phosphorus (P); sulfur (S); chlorine (Cl); potassium (K); chromium (Cr); manganese (Mn); iron (Fe) and zinc (Zn). The efficiency percentage, for example, for phosphorus in the cell with the macrophyte *Eleocharis sp* was 71.04%, while in the cell with *Typha sp*, the performance for the same chemical element was 23.20%.

Keywords: Wetlands. Environment. Sewage. Treatment.

RESUMEN

La escasez de recursos hídricos en el planeta pone de manifiesto la preocupación de la ingeniería por encontrar soluciones al problema del tratamiento de aguas residuales. El uso de técnicas alternativas, como los humedales, representa una opción innovadora con un gran potencial para el medio ambiente. Este trabajo, financiado por la UNICAMP, se centró en el estudio de la eficiencia de remoción de metales pesados y otros elementos químicos presentes en aguas residuales domésticas de un sistema instalado en la Facultad de Ingeniería Agrícola (FEAGRI) de la UNICAMP. En dicho sistema, se utilizaron dos especies distintas de macrófitas: *Typha sp.* y *Eleocharis sp.*, para el tratamiento en dos celdas de humedal. Los análisis se realizaron mediante radiación sincrotrón en el Laboratorio Nacional de Luz Síncrotrón (LNLS) de Campinas. Esta técnica permitió la detección de ocho elementos químicos presentes en altas concentraciones en las aguas residuales, en un estudio realizado durante 16 semanas en 2025. Los elementos detectados fueron: fósforo (P); azufre (S); cloro (Cl); potasio (K); cromo (Cr); manganeso (Mn); hierro (Fe) y zinc (Zn). Por ejemplo, la eficiencia en la eliminación de fósforo en la celda con la macrófita *Eleocharis sp.* fue del 71,04%, mientras que en la celda con *Typha sp.*, el rendimiento para este mismo elemento químico fue del 23,20%.

Palabras clave: Lecho de Cultivo. Medio Ambiente. Aguas Residuales. Tratamiento.



1 INTRODUÇÃO

Já é de conhecimento que ainda nos dias de hoje, o meio urbano de muitas regiões do Brasil tem sofrido com a precariedade de saneamento básico, especificamente o tratamento de efluente (ECOLÂNDIA, 2012).

O termo “*wetlands*” é utilizado para caracterizar vários ecossistemas naturais que ficam parcial ou totalmente inundados durante o ano (SALATI, 2003).

Wetlands são banhados construídos, tratamento por zonas de raízes, leitos filtrantes plantados (NOLASCO), a mesma pode ser empregada para o tratamento de efluentes domésticos, industriais ou agrícolas. A técnica pode ser utilizada em corpos hídricos, lânticos e lóticos (LAUTENSCHLAGER, 2001). Além disso, são sistemas que preservam a biodiversidade, ou seja, protegem a fauna e a flora da região onde são implantados (SALATI, 2013). Esse sistema é geralmente estruturado em tanques escavados no solo, onde o mesmo é preenchido com determinados materiais, sendo estes: (pedra-brita, pedra de jardim ou areia grossa), sobre estes materiais são colocadas plantas tolerantes ao esgoto que se busca tratar.

No Brasil, o tratamento de efluentes é feito através das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE's), que é um sistema que trata os resíduos domésticos e industriais, conhecidos como esgotos sanitários ou despejos industriais (MEIO AMBIENTE, 2001). Após o tratamento, a água é escoada através de um emissário para o corpo hídrico receptor com um nível de poluição aceitável, conforme a legislação vigente para o meio ambiente (MEIO AMBIENTE, 2001). Nos últimos anos, vem se estudando incessantemente alternativas que busquem minimizar os impactos ambientais no mundo. Aliado ao crescimento populacional e conseqüentemente o crescimento de moradia em zonas urbanas, tem-se aumentado a necessidade de áreas verdes (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2014). A eficácia do tratamento dos efluentes através do método de *wetlands* naturais, de fato, foi fundamental para conduzir a escolha da implantação artificial da técnica, comumente designado *wetlands* construídos (LAUTENSCHLAGER, 2001).

2 OBJETIVO

O intuito da pesquisa foi à utilização de um sistema piloto de tratamento alternativo denominado Wetlands (ou leitos cultivados) para o tratamento de esgoto doméstico da Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI) na UNICAMP para remoção de metais pesados e demais compostos, num estudo ao longo de 16 semanas de 2025.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 MACRÓFITAS

Segundo o *International Biological Programme* (IBP) o termo macrófitas aquáticas constitui uma designação geral para os vegetais que habitam desde brejos até ambientes totalmente submersos, sendo esta terminologia baseada no contexto ecológico, independentemente, em primeira instância, de aspectos taxonômicos (ESTEVES, 1998).

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 (ESTEVES, 1998).

Até a década de 50, acreditava-se que as macrófitas aquáticas desempenhavam um papel pouco relevante na dinâmica dos ecossistemas lacustres, sendo seu estudo muito negligenciado no âmbito das pesquisas limnológicas (MENEZES, 1984).

Atualmente, pesquisas sobre o papel funcional desempenhado pela comunidade de macrófitas aquáticas no metabolismo de ecossistemas límnicos ressaltam a grande importância deste compartimento, capaz de estabelecer um forte intercâmbio entre o ecossistema aquático e o ambiente terrestre adjacente (LUCIANO, 1996).

O papel bioindicador das macrófitas é importante para detectar do estágio sucessional do ecossistema aquático, por exemplo, a presença de "taboa" (*Typhadomingensis*), é indicativa da presença de solo úmido ou pantanoso, quanto do estado trófico do sistema, as espécies *Eichhorniacrassipes* e *Pistiastratiotes* são indicadoras de eutrofização, isto é, de enriquecimento por nutrientes (ODETE ROCHA, 2017). Estas 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 do despejo industrial e doméstico (NOTARE, 1992).

Deste modo, as macrófitas aquáticas mostram-se tão intimamente incluídas ao metabolismo dos ecossistemas límnicos que a preocupação com sua prevenção torna-se um instrumento de grande importância para a manutenção da biodiversidade de ambientes aquáticos.

3.2 WETLANDS CONSTRUÍDAS

As wetlands construídas 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 das wetlands naturais.

Segundo KADLEC & KNIGHT (1996), o principal objetivo da utilização de sistemas de wetlands construídas, é a melhoria da qualidade da água, seguido por objetivos secundários, tais como:

produção fotossintética, produção de energia, podendo também ser utilizados recreacionalmente, comercialmente e para educação humana.

A depuração da água do efluente através das plantas flutuantes é devido à absorção de nutrientes e metais, ação de microrganismo associados à rizosfera e pelo transporte de oxigênio para a rizosfera (SALATI, FILHO e SALATI, 2009).

O processo eliminação das impurezas ocorre por meio de processos químicos, físicos e biológicos, tecnicamente os projetos utilizam as macrófitas, pois se proliferam e crescem através dos nutrientes e contaminantes das águas poluídas e dependendo do sistema pode reter os sólidos e como resultado final a otimização da qualidade da água.

As águas tratadas podem ser utilizadas somente para fins não potáveis, como por exemplo, reuso ou irrigação de plantações. Esta por ser uma tecnologia simples de operação não exige uma mão de obra qualificada, deste modo dispensa as isolações dos sistemas e grandes maquinários, deste modo não representa algum risco ao ambiente, podendo assim estar localizada em áreas abertas ao público, como por exemplo, parques. Este sistema não é conhecido popularmente porem segundo ALBIZZATI, MEIRELLES e TELES (2012), há a algumas décadas, empresas especializadas que dispõem desta técnica. Os resultados obtidos expressam sua eficácia e simplicidade, o sistema vem crescendo a cada ano no âmbito mundial, onde se discuti a preservação do meio ambiente, proteção da biodiversidade e despoluição das águas, deste modo mostrando-se necessário para a resolução destes problemas atuais.

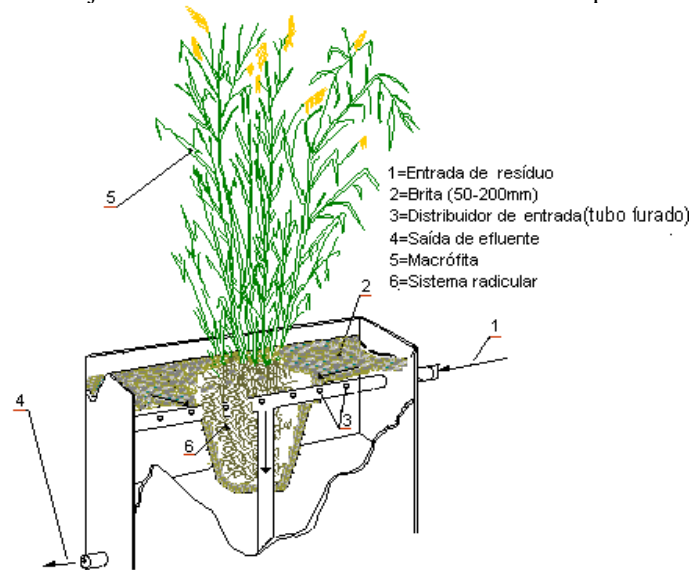
3.3 TIPOS DE SISTEMAS EM WETLANDS

3.3.1 Sistema com plantas flutuantes

Nesse tipo de sistema utilizamos plantas flutuantes em projetos onde os canais são rasos, pode-se empregar uma ou mais espécies de plantas, porem a espécie de planta mais estudada é a *Eichornia Crassipes* da família das Pontederiaceas (SALATI, 2003), esta conhecida no Brasil, recebe vários nomes, popularmente chamadas de aguapé, baroneza, mururé, pavoá, rainha do lago e uapê (SALATI, FILHO e SALATI, 2009). Sua utilização se deve a alta resistência demonstrada em águas com alto índice de poluentes e grandes variações de nutrientes, pH, substancias toxicas, metais pesados e variações de temperaturas. FILHO e SALATI (2009).

Sendo uma das plantas mais produtivas no mundo, em regiões tropicais e subtropicais essa característica impede sua utilização, pois sofre restrições, apresentando fatores como, bloqueamento de canais e rios, limita o trafego de barcos e auxilia na proliferação de vetores de doenças tropicais. (NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES, 1976), porem esta característica que faz ser uma praga, é justamente o fator que a faz ser utilizada nos sistemas de purificação hídrica. MELO JÚNIOR (2003) apresenta a figura 1, a seguir, na qual observa-se uma visão geral do processo de tratamento.

Figura 1 – Corte seccional com visualização unitária da distribuição de esgoto no sistema de leito cultivado e sua trajetória no tratamento residual do efluente limpo.



Fonte: (MELO JÚNIOR, 2003).

Segundo SALATI (2003), este sistema é utilizado para diversas finalidades, entre elas:

- I. Sistema de tratamento terciário com a finalidade de remover nutrientes, nos quais só o fósforo e o nitrogênio são incorporados às plantas;
- II. Sistema integrando o tratamento secundário e terciário, com o intuito de remoção dos nutrientes e redução do DBO e DQO.

3.3.2 Sistemas com plantas emergentes

Nesse modelo de sistema de purificação hídrica são utilizadas espécies de plantas que se desenvolvem parcialmente submersas, onde suas raízes ficam presas no sedimento e seu caule e folhas parcialmente submersos. Quanto mais profunda a penetração de suas raízes maior será a exploração de um grande volume de sedimentos, variando conforme a espécie considerada. Esse tipo de macrófitas aquáticas emergentes é conhecido como Herbáceas oriundas de diversas famílias. Também conhecidas pela sua forma genérica de Juncos.

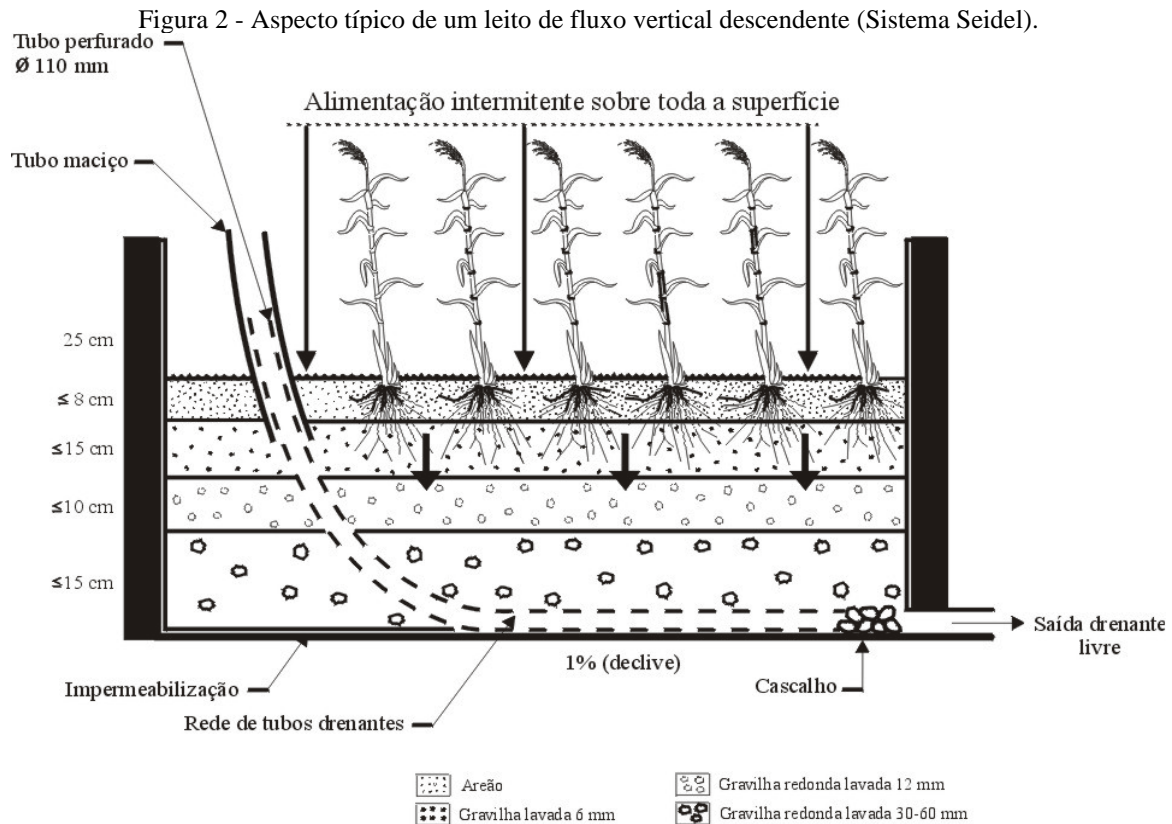
As mais utilizadas são as *Phragmites Australis*, a *Typha Latifolia* e as *Scirpus Lacustris*. (SALATI, 2003). Esses tipos de espécies são morfologicamente adaptados para se desenvolverem em sedimentos inundados em locais com grandes volumes de espaços internos capazes de transportar oxigênio para o sistema radicular, ou seja, suas raízes. (ARMSTRONG *et al*, 1991). Essas espécies de Macrófitas que possuem seu sistema radicular fixo nos sedimentos representam a forma mais dominante entre as Wetlands Naturais.

A figura 2 a seguir apresenta uma visão geral de um fluxo vertical com *Typha sp*.

SALATI (2003) ressalta que esta técnica pode ser reconhecida por três tipos de sistemas:

- I. Sistema com fluxo superficial;

- II. Sistema com fluxo sub-superficial horizontal;
- III. Sistema com emergentes com fluxo vertical.

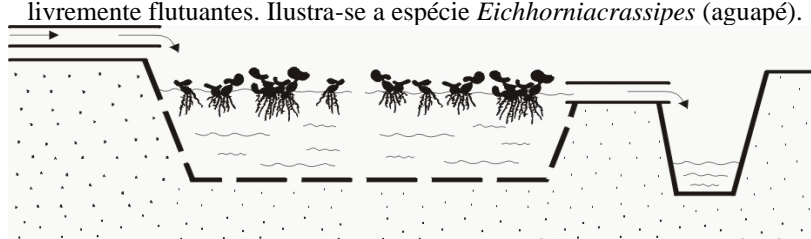


Fonte: Figura adaptada de COOPER et al. (1996).

3.3.3 Emergentes com fluxo superficial

É um projeto específico que se compõe de um canal com 3 a 5 metros de largura e da ordem de 100 m de comprimento. É cultivada no solo uma planta típica dos sistemas naturais de “wetlands”, tais como *Typha latifolia*, *Phragmites australis* ou *Scirpus lacustris*. É mantida sobre a superfície do solo uma lâmina de água de 10 a 40 cm. Ocorre a purificação da água por vários mecanismos de ação de microrganismos que permanecem na superfície do solo e fixados no interior e na parte submersa do caule das plantas. Dependendo da legislação do estado ou país, o sistema deve ser inserido sobre mantas plásticas especiais e/ou camadas de argila.

Figura 3 - Representação esquemática de um sistema de tratamento de águas residuárias baseado em macrófitas aquáticas livremente flutuantes. Ilustra-se a espécie *Eichhorniacrassipes* (aguapé).



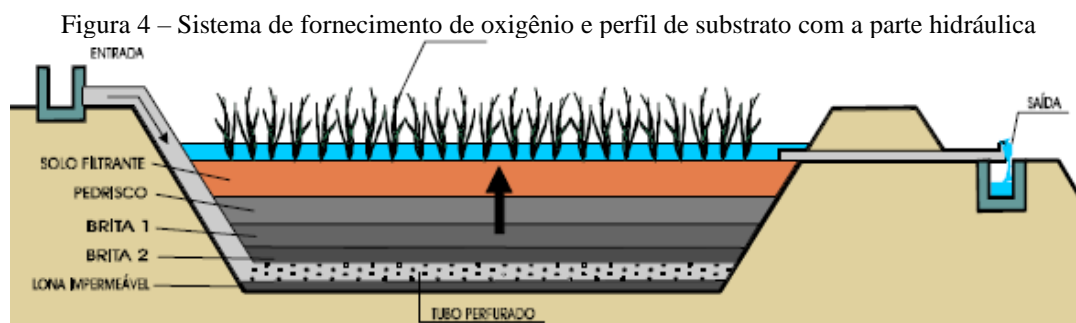
Fonte: Figura adaptada de Brix (1993).

3.3.4 Emergentes com fluxo superficial horizontal sub-superficial

Neste modelo de sistema segundo FILHO e SALATI (2009), a água do efluente é introduzida no sistema de forma a atravessar por uma camada de pedrisco e brita, onde são implantadas e cultivadas as plantas.

Tendo como principal objetivo da planta utilizada é fornecer oxigênio para os microrganismos da rizosfera (figura 4) e aumentar e estabilizar a condutividade hidráulica (SALATI, FILHO e SALATI, 2009).

A quantidade de nutrientes retirados e armazenado pelas plantas é muito pequeno quando comparamos com o total existente na água do sistema.



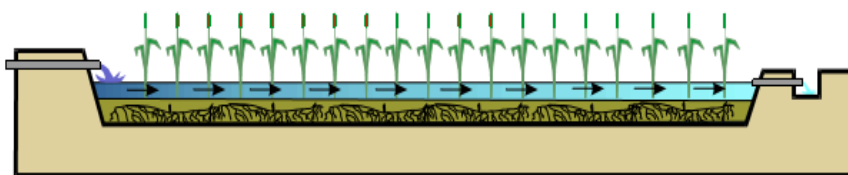
Fonte: (FILHO e SALATI, 2009).

3.3.5 Emergentes com fluxo vertical

Um sistema utilizando macrófitas emergentes com fluxo vertical (Figura 4) pode ser utilizado quando se requer maior condutividade hidráulica e maior oxigenação no sistema radicular (BRIX & SCHIERUP, 1990). As informações dos sistemas que utilizam esta tecnologia indicam boa remoção de sólidos suspensos, Demanda Bioquímica de Oxigênio, Amônia e Fósforo. Uma alternância de funcionamento, permitindo uma drenagem total aumenta a oxigenação da rizosfera e do substrato (HILL & SAWHNEY, 1981).

A figura 5 apresenta um sistema emergente, onde ao tratar a água deve-se ter um fluxo vertical em uma camada de solos sobre brita, quando cultivadas plantas emergentes. A representação é variável, porém predominam os sistemas de canal longo com pequena profundidade. (FILHO e SALATI, 2009).

Figura 5 - Representação esquemática de um sistema com macrófitas emergentes com fluxo vertical.

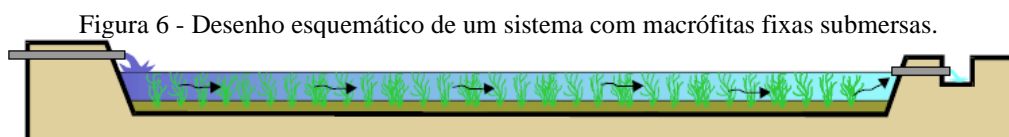


Fonte: Autores.

3.3.6 Sistemas com macrófitas fixas submersas

As macrófitas aquáticas submersas ficam totalmente submersas e quando são expostas ao sol, geralmente seus tecidos fotossinteticamente ativos são destruídos.

O principal uso potencial destas macrófitas submersas é o polimento de águas de esgoto após o tratamento secundário. Aumentando o oxigênio na água pelo processo fotossintético durante o dia, altas taxas de oxigenação são obtidas, o que forma condições para a mineralização da matéria orgânica. A utilização destas macrófitas aquáticas submersas para purificação e controle de qualidade de águas, através de “wetlands” construídas, é feita através de canais estreitos e longos com profundidade variável, como indicado na Figura 6.



Fonte: Autores.

As macrófitas são cultivadas em um substrato com solo especial. A lâmina de água varia em torno de 1 metro. A forma geométrica é normalmente de um canal longo.

3.4 SISTEMAS COM SOLOS FILTRANTES

As wetlands com solos filtrantes são sistemas formados por camadas superpostas de brita, solo cultivado com arroz e pedrisco.

As características dos módulos de solos filtrantes, tal como a espessura da camada do solo, diversifica de acordo com o resíduo a ser tratado e da eficiência que se pretende realizar.

A ação depuradora dos solos filtrantes se dá por meio de sua ação como filtro físico-químico, filtro mecânico e filtro biológico.

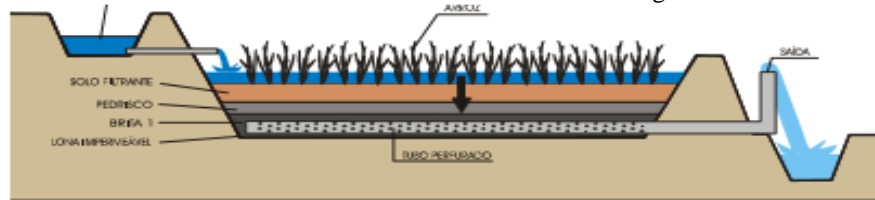
- a) Ação de filtração físico-química: retenção de ânions e cátions. Esta ação está ligada fortemente à capacidade de troca catiônica do solo;
- b) Ação de filtração mecânica: necessita principalmente da composição do solo e de sua estrutura granulométrica;
- c) Ação biológica: aplicada por meio de diversos mecanismos:
 - I. A ação de microrganismos do solo que decompõem a matéria orgânica, ativando os processos biogeoquímicos e atuando sobre microrganismos que existente nas águas poluídas;
 - II. A ação de plantas que desenvolvem nos solos e removem nutrientes ao mesmo tempo em que conserva a permeabilidade do solo através de seu sistema radicular.

Os solos filtrantes precisam ter características especiais, ou seja, elevada capacidade de troca catiônica e elevado coeficiente de condutividade hidráulica, matéria orgânica fibrosa e requisitos que

são atingidas com a incorporação de vermiculita expandida, todavia a cada caso esta correção é dosada em função da qualidade do solo disponível na região.

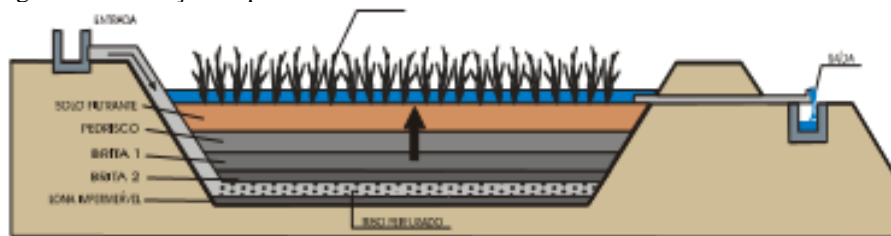
Os sistemas de solos filtrantes atuam, de acordo com o efluente a ser tratado, com fluxo descendente (Figuras 7 e 9) ou ascendente (Figuras 8 e 9).

Figura 7 - Ilustração esquemática de um solo filtrante com fluxo descendente. A água quando tratada é lançada sobre solo cultivado com arroz ou outra macrófita emergente.



Fonte: (FILHO e SALATI, 2009).

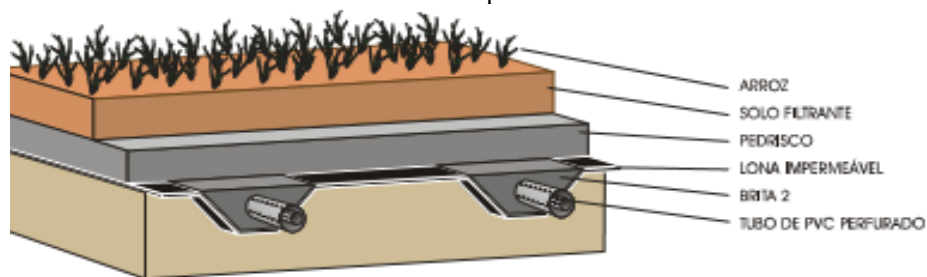
Figura 8 - Ilustração esquemática de um canal de solo filtrante com fluxo ascendente.



Fonte: (FILHO e SALATI, 2009).

A água quando tratada é colocada sob o sistema de drenagem sobre que está posta a camada de solo filtrante. (FILHO e SALATI, 2009).

Figura 9 - Ilustração esquemática da estrutura de um solo filtrante. Esta configuração é aplicada tanto para solos filtrantes de fluxo ascendente como para fluxo descendente.



Fonte: (FILHO e SALATI, 2009).

O sistema de solo filtrante com fluxo ascendente é usado no tratamento secundário e terciário de esgoto urbano. Os benefícios do funcionamento com fluxo ascendente são:

- I. Impedir o contato direto com o efluente a ser tratado, eliminando problemas de proliferação de insetos e maus odores;
- II. Baixar os custos do tratamento primário convencional associando-se tecnologia de caixas de decantação ou às fossas sépticas.

Procurando se aumentar a eficiência do sistema DHS e diminuir ainda mais a eficiência necessária do tratamento primário, algumas modificações foram introduzidas para permitir uma remoção de partículas dos tubos de drenagem (Figuras 8 e 9). Neste tipo de projeto um tubo complementar de menor diâmetro e com perfurações menores é introduzido no tubo de drenagem convencional. Este tubo permite um sistema de dupla difusão e também a remoção do tubo central para limpeza e manutenção (SALATI, FILHO, 1996).

3.5 SISTEMAS COMBINADOS

A utilização de um determinado tipo de wetlands, ou de uma combinação formando sistemas de wetlands, conforme mencionado anteriormente depende do problema a ser resolvido, da qualidade do efluente a ser tratado, da eficiência final desejada na remoção de poluentes e contaminantes, da área disponível, do interesse da utilização da biomassa produzida e do interesse paisagístico. Tendo em vista que cada técnica de wetland tem maior eficiência para purificação de alguns parâmetros, alguns sistemas de purificação hídrica têm sido projetados utilizando uma combinação de técnicas (BRIX, 1993; SALATI, 1987).

Algumas plantas de purificação de água projetadas e construídas no Brasil demonstraram alta eficiência com a utilização destes sistemas combinados.

MANFRINATO (1989), em um projeto para purificação das águas do rio Piracicaba, utilizou um sistema composto de um canal de plantas aquáticas flutuantes seguidas por solos filtrantes (Sistema DHS - Despoluição Hídrica com Solos), conseguindo eficiências de 70% para DBO; 99% para coliformes totais e fecais; 70% para DQO; 90% para cor e 95% para turbidez.

3.6 ESTUDO DA FLUORESCÊNCIA

3.6.1 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 com a XRF necessitava de muitos padrões, para construção de curvas de calibração do sistema ou para cálculos dos chamados coeficientes alfa. Os coeficientes alfa são fatores de correções constantes e são necessários pelo menos $n-1$ padrões; onde n é o número de elementos presentes na amostra. Este método é baseado em correções que são realizadas, devido às interferências produzidas por um elemento i_1 na intensidade da radiação fluorescente de um elemento i_2 presente na amostra.

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, esse método 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 uma grande quantidade de padrões, tornando-se atualmente, num dos métodos 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.

PRINS *et al.* (1984), e também JAKLEVIC *et al.* (1972), apresentaram um sistema de fluorescência de raios X utilizando como fonte de excitação a radiação síncrotron (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 da radiação síncrotron. 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: Soil-5, SL-1 e SARM-4. 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 $4000 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$.

SIMABUCO e NASCIMENTO (1994) observaram um aumento significativo, na concentração desses elementos nos solos tratados. Observou-se o mesmo efeito para o Cu, Zn, Rb e Sr. As concentrações de Al, Si, Ti, Mn, Fe e Zn também puderam ser avaliadas, mas não houve variação nas suas concentrações efetivas em relação ao solo de 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 Cu, Se e Zn, em adultos, estavam mais concentrados no córtex renal do que na medula. Resultados similares foram obtidos com recém-nascidos. As análises das amostras com SR-XRF confirmaram que estes elementos se distribuem, preferencialmente no córtex. A técnica é apresentada como 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 Ontário, 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, Ti, Fe e Zn entre essas técnicas. As concentrações medidas com diferentes técnicas concordaram em 20%.

3.6.2 Fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF)

YAP *et al.* (1989), usaram a fluorescência de raios X por reflexão total para a análise de amostras finas de areia mineral. O método foi testado com amostras certificadas de rochas (JB-3J).

Avaliaram que o método possui algumas vantagens, sendo: multi-elementar; com preparação de amostras simplificada; contribuição da radiação espalhada baixa e necessidade de pequenas quantidades de amostras digeridas, cerca de 2 ml, para a análise.

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 (micro caracterização de materiais), as fontes de radiação síncrotron oferecem uma resolução espacial de 10 μm com um limite de detecção entre 10 e 100 ppb.

REUS (1991) utilizou um sistema de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) para analisar amostras de óleos mineral e vegetal, usando diferentes técnicas de preparo das amostras. A preparação direta de soluções diluída de óleo mostrou bons resultados para as concentrações de elementos em níveis de traços superiores a $1 \mu\text{g.g}^{-1}$.

LIENDO *et al.* (1999), descreveram um estudo comparativo entre PIXE e a TXRF para as análises de Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn e Br em fluido amniótico humano. Constataram uma concordância nas medidas realizadas com as duas técnicas para os seguintes elementos: K (100%), Cl (60%), Fe (80%), Cu (50%) e Zn (50%). Relataram a necessidade de efetuarem-se mais estudos para poderem estabelecer as condições experimentais ideais que levem a uma completa concordância entre a TXRF e o PIXE.

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 da técnica a sua simplicidade, o caráter multi-elementar e o baixo limite de detecção.

MOREIRA, *et al.* (2005) avaliaram a absorção de metais provenientes do esgoto doméstico aplicado através de um sistema de irrigação por sulcos. Para isto a cultura de milho (AG 401-AGROCERES) foi submetida a dois diferentes tratamentos: irrigação com esgoto doméstico e com água. Após o crescimento vegetativo as plantas coletadas foram divididas em duas partes: grãos e folhas. Estas diferentes partes foram submetidas a procedimento de digestão em sistema aberto e a seguir analisadas por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (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.

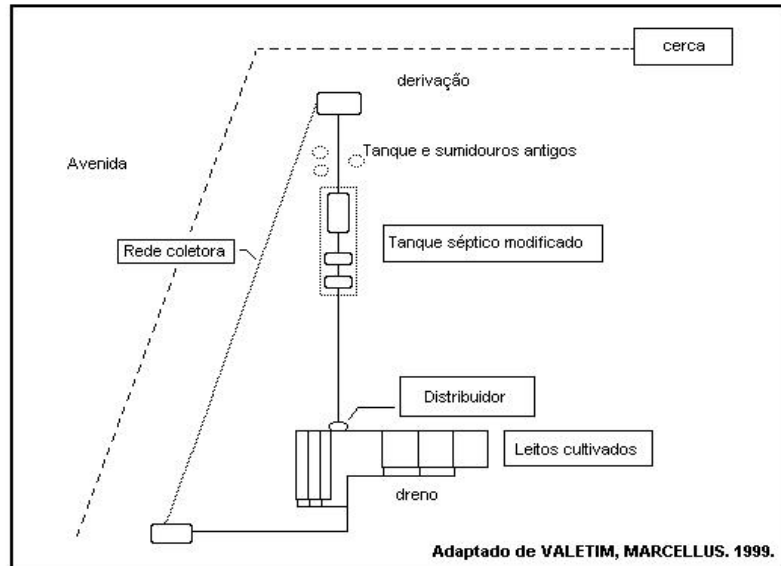
4 MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se um sistema piloto de wetlands (leitos cultivados) projetado e operacional no campo experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI) da UNICAMP, sendo alimentado por parte do esgoto doméstico da própria faculdade. O sistema de leitos cultivados possui 6

compartimentos (células), sendo três de área superficial quadrada (2x2m) e três de área superficial retangular (4x1m). Cada compartimento tem uma área superficial de 4 m², tendo ainda a adoção de 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.

A Figura 10 mostra a planta em vista superior do sistema montado na FEAGRI.

Figura 10 - Planta superior do sistema de tratamento de esgoto doméstico da FEAGRI.

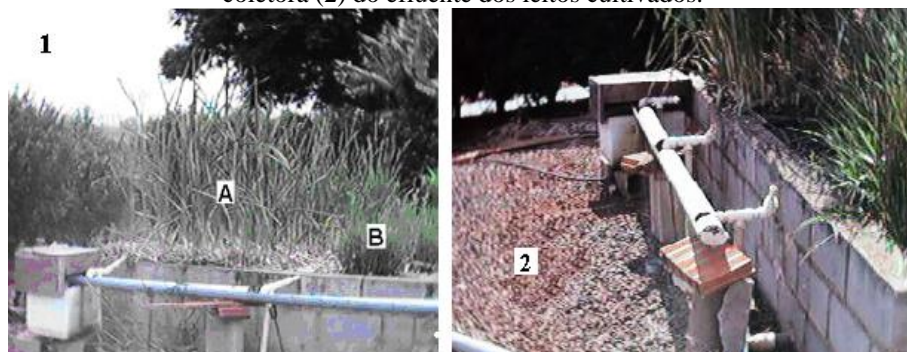


Fonte: Autores.

4.1 ARRANJO EXPERIMENTAL NA FEAGRI – UNICAMP

Utilizaram-se os compartimentos de perfil quadrado (2x2m) com os cultivares das espécies *Typha sp* e *Eleocharis sp*. (conforme a Figura 11).

Figura 11 – Em (1) observa-se um leito com *Typha sp* (A) e um com *Eleocharis* (B). Dreno do leito e detalhe da calha coletora (2) do efluente dos leitos cultivados.



Fonte: Autores.

A escolha do compartimento quadrado foi resultante de que as plantas emergentes encontravam-se dispostas de forma mais homogênea o que não ocorreu no compartimento retangular. As amostras foram coletadas durante o período de 16 semanas (uma coleta semanal), compreendendo o período de 12 de junho até 25 de setembro de 2025. Tudo com a finalidade de se verificar o

comportamento do sistema quanto à remoção de metais presentes no esgoto. A amostragem foi semanal com retiradas de amostras no afluente e efluente para a verificação da eficiência do sistema, resultando num total de 48 amostras de esgoto.

Essas 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 adicionado 100 µL (102,5 mg.L⁻¹) de uma solução padrão de Gálio (Ga), 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), que foram secadas 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 posterior análise por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF) para análise dos metais.

A excitação das amostras pela técnica SR-TXRF foi por um tempo de 100 segundos enquanto que na detecção foi empregado um detector semicondutor de Ge hiperpuro, com resolução de 150 eV a 5,9 keV. Na SR-TXRF não há a 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 muito fina da amostra (SIMABUCO, 1993).

Portanto, a análise quantitativa é feita através da equação 1.

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

Onde:

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

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

S_{Ri} = sensibilidade relativa para o elemento i (cps/ppm ou cps.mL. µg⁻¹).

4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE POR SR-TXRF

Na análise por SR-TXRF, a amostra deve ser previamente digerida e depositada sobre um suporte. Para que ocorra a reflexão total, o suporte da amostra deve ser polido e plano.

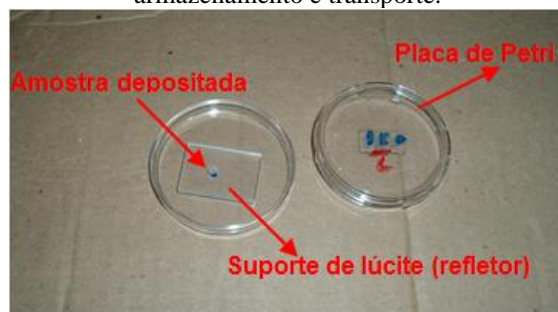
Normalmente, suportes de quartzo são utilizados como refletor. Entretanto estes apresentam algumas desvantagens: a radiação fluorescente do silício presente no quartzo torna inviável uma determinação quantitativa de silício na amostra. Além disso, os suportes de quartzo são caros (US\$ 50,00 cada) e a limpeza, tanto dos suportes novos, quanto dos usados, deve ser feita cuidadosamente, caso contrário, pode permanecer uma contaminação, principalmente, pelos elementos Fe, Cu e Zn.

O lúcite (Perspex) é um material que pode ser utilizado sem uma limpeza prévia e como é relativamente barato (R\$ 1,00 cada), pode ser utilizado somente uma vez e em seguida descartado. Ele contém somente os elementos hidrogênio, carbono e oxigênio e dificilmente são contaminados por outros elementos.

O refletor de lúcite pode ser encontrado na forma de placas retangulares, com superfícies muito lisas que não necessitam de polimento, isto reduz o custo e o risco de contaminação. 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 12 mostra um suporte de lúcite, depositado em uma placa de Petri utilizada para armazenamento e transporte das amostras.

Figura 12 – Suporte de lúcite utilizado para a deposição da amostra, acondicionado em Placas de Petri para armazenamento e transporte.



Fonte: Autores.

Para a análise por SR-TXRF, o filtro amostrado é colocado em um béquer, onde se adicionam 1 mL de ácido nítrico (HNO_3) e 3 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrados. Em seguida o béquer contendo o filtro é colocado em um banho de ultrassom para a remoção do material particulado (KLOCKENKÄMPER *et al.*, 1992).

A suspensão é mantida a 100°C durante cerca de 20 minutos ou até uma redução considerável do volume. O material resultante é recuperado em 10 mL utilizando água deionizada e desmineralizada (Milli-Q).

A cada 1ml de amostra foram adicionados $100\ \mu\text{L}$ de uma solução de Gálio ($102,5\ \text{mg.L}^{-1}$) usado como padrão interno, resultando em uma concentração de $9,32\ \text{mg.L}^{-1}$ do padrão em cada amostra. O padrão interno 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.

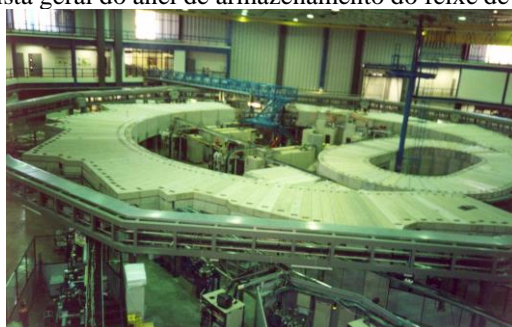
Com a adição do padrão interno, o resultado obtido será sempre em relação a este padrão, não importando, dessa forma, a posição da amostra. Ao final do preparo $5,0\ \mu\text{L}$ da solução resultante é

então pipetada sob o suporte de lúcite (SCHMITT et al, 1987) e seca com auxílio de uma lâmpada infravermelha (SAVAGE e HASWELL, 1998).

4.3 LINHA DE LUZ SÍNCROTRON

Denomina-se Linha de Luz a instrumentação que é 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. Na Figura 13 tem-se uma 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 13 – Vista geral do anel de armazenamento do feixe de Luz síncrotron.



Fonte: Autores.

4.4 ESTAÇÃO EXPERIMENTAL - LINHA DO9B – XRF FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A linha de XRF – Fluorescência de Raios X 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. A Figura 14 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 14 – Foto da tubulação do anel para a linha DO9B – XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, por onde passa o feixe de luz síncrotron.

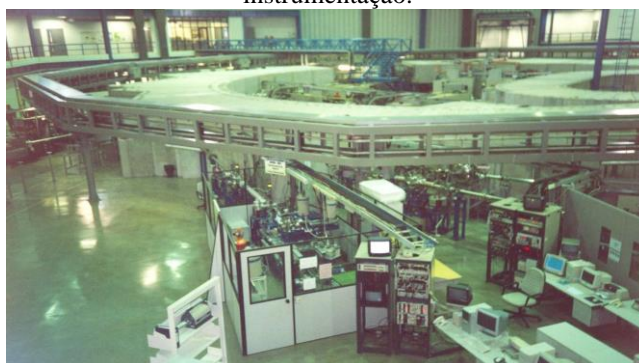


Fonte: Autores.

4.5 INSTRUMENTAÇÃO DA LINHA DE D09B-XRF DO LNLS

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 μm de espessura, uma área ativa de 30 mm^2 , acoplado a um módulo amplificador e placa analisadora multicanal, inserida em microcomputador (Figura 15).

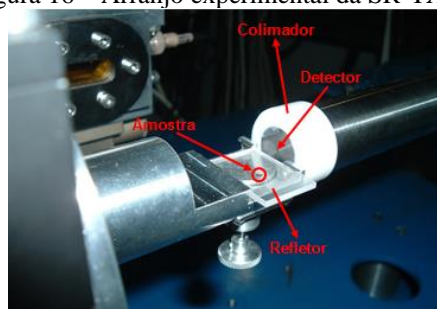
Figura 15 – Vista geral da estação experimental D09B-XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron com a instrumentação.



Fonte: Autores.

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 16 mostra em detalhe a amostra depositada sobre o refletor e o detector com o colimador.

Figura 16 – Arranjo experimental da SR-TXRF.



Fonte: Autores.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

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.

Foi determinada a sensibilidade experimental para os elementos contidos nas soluções e os resultados obtidos são apresentados na tabela 1.

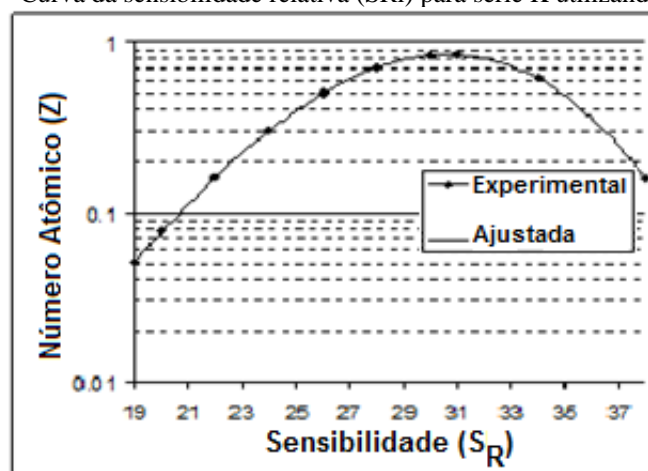
Tabela 1- Sensibilidade experimental para a série K.

<i>Número Atômico</i>	<i>Elemento Químico</i>	<i>Sensibilidade</i>
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

Fonte: Autores.

Com os dados da tabela 1 foi obtido o gráfico da Figura 17 que representa a sensibilidade relativa para os elementos na faixa de interesse de estudo.

Figura 17 – Curva da sensibilidade relativa (SRi) para série K utilizando SR-TXRF.



Fonte: Autores.

Obtida a curva de sensibilidade, juntamente com os dados levantados em laboratório por SR-TXRF, foram determinadas 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 em 2025.

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

Fonte: Autores.

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.

Tabela 3 - Concentração (mg.L⁻¹) no efluente do leito com *Eleocharis sp* em 2025.

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

Fonte: Autores.

Tabela 4 - Concentração (mg.L⁻¹) no efluente do leito com *Typha sp* em 2025.

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

Fonte: Autores.

O valor médio ao longo das 16 semanas para as duas espécies e mostrado na Tabela 5 (a seguir).

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

Fonte: Autores.

Pode-se notar pela tabela 5 que ao se fazer uma análise gravimétrica dos valores de afluente e efluente para cada tipo distinto de macrófita, o sistema revela a eficiência percentual de cada leito.

Pode-se constatar que houve um bom desempenho do sistema com uma eficiência considerável para cada elemento. Destaque para as eficiências de fosforo (71,04%) e cloro (33,01%) para a wetland com *Eleocharis sp.* Enquanto que para *Typha sp* o melhor destaque foi para o elemento manganês (27,78%).



6 CONCLUSÕES

Pode-se notar pela proposta que o sistema alternativo de tratamento de esgoto torna-se uma ferramenta ambientalista muito importante para uma prática sustentável de recursos hídricos.

Isso é importante uma vez que o recurso água tem escassez e torna-se vital cada vez mais para a sobrevivência em nosso planeta. Ainda com base nos valores médios determinados pela tabela 5, pode-se observar que existe diferença significativa na remoção nas duas espécies de macrófitas para os elementos químicos: P, S, Fe e Zn.

Para enxofre (S) e cromo (Cr) a remoção foi mais efetiva para a espécie *Eleocharis sp.*, enquanto que a *Typha sp* não teve a mesma eficiência.

Para o fósforo (P) a *Eleocharis sp* apresentou melhor eficiência, sendo que a pior eficiência na remoção de metal ocorreu para a *Typha sp*, onde ficou em 4,40%.

Porém mesmo para esse valor o sistema mostrou-se eficiente, pois devido à alta toxicidade desse elemento, qualquer remoção é benéfica ao ecossistema.

As concentrações de: Cr, Mn, Fe e Zn foram comparadas com os valores estabelecidos pela CETESB, e pode-se observar que para estes elementos as concentrações na saída do sistema tanto para a *Eleocharis sp* quanto para a *Typha sp* estão abaixo dos limites máximos permitidos, assim podendo, por exemplo, o esgoto após o tratamento ser descartado diretamente no corpo d'água ou utilizado num sistema de irrigação por sulco em culturas agrícolas (não hortaliças).

AGRADECIMENTOS

A UNICAMP e FEAGRI na cooperação de projeto e ao CNPq pela liberação de recursos para o projeto ligado a UNICAMP.



REFERÊNCIAS

ALBIZZATI, Erika Couto; MEIRELLES, Thiago Pereira; TELES, Wesley Martins. **Comparativo entre estações de tratamento de efluentes convencionais jardins filtrantes**. BE_310 CIÊNCIAS DO AMBIENTE – UNICAMP, p. 1,4, Campinas, 2012.

CETESB, **Relatório da qualidade do ar no Estado de São Paulo** – 2001. São Paulo: CETESB. 117p., 2002.

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, nº 7, p. 1080-1086, 1968.

GIAUQUE, R. D.; GARRET, R.B. e 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, nº 4, p. 511-516, 1979.

GIAUQUE, R. D.; GOULDING, F. S.; JAKLEVIC, J. M. et al. Trace element determination with semiconductor detector X-ray spectrometers. **Analytical Chemistry**, v. 45, p. 671-681, 1973.

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.893pp. 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. e LAURER, G. R. Isotope excited X-Ray Fluorescence. **Analytical Chemistry**, v. 44, nº 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, página do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na Internet. **www.lnls.br**. Acesso em: 15 de dezembro de 2025 atualizado).

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



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.

ODETE ROCHA (São Paulo) (Org.). **A DIVERSIDADE DE MACRÓFITAS AQUÁTICAS NOS LAGOS DO MÉDIO RIO DOCE (MG) E NO SISTEMA DO RIO TIETÊ (SP) - APLICAÇÃO EM MATERIAIS DE EDUCAÇÃO AMBIENTAL: INTRODUÇÃO** - Macrófitas. CA 2017. Disponível em: <http://www.ufscar.br/~probio/intro_mono_kat.html>. Acesso em: 26 abril 2026.

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.

SAVAGE, I.; HASWELL, S. J. Multivariate experimental methodology for the evaluation of sample preparation techniques used in simultaneous multielemental analysis using total reflection X-ray fluorescence spectroscopy. **AnalyticaChimicaActa**, v. 376, p. 145-151, 1998.

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 rations, **Analytical Chemistry**, v. 45, n. 11, p. 1804-1808, 1973.

SCHMITT, M.; HOFFMANN, P.; LIESER, K. H. Perspex as sample carrier in TXRF. **Fresenius ZeitschriftfürAnalytischeChemie**, 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. e 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, 1994b.

SIMABUCO, S. M. e NASCIMENTO, V. F. F. Study on Vinasse Dynamics in Soil Using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence with Radioisotope Excitation, **Scientia Agricola**, v. 51, n. 2, p. 207-215, 1994c.

YAP, C. T. e GUNAWARDENA, V.R. TXRF Spectrometric Analysis of major Elements in Mineral Sands. **Applied Spectroscopy**, v. 43, n^o4, p. 702-704, 1989.