

UTFPR – UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

MATEUS XAVIER DE LIMA

PERFORMANCE DE DIFERENTES SUBSTRATOS EM SISTEMAS DE
WETLANDS CONSTRUÍDOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE SINTÉTICO
EM CONDIÇÕES SUBTROPICAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CURITIBA

2018

MATEUS XAVIER DE LIMA

PERFORMANCE DE DIFERENTES SUBSTRATOS EM SISTEMAS DE
WETLANDS CONSTRUÍDOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE SINTÉTICO
EM CONDIÇÕES SUBTROPICAIS

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil, do Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Meio Ambiente.

Orientadora: Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig

CURITIBA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

L732pd Lima, Mateus Xavier de
2018 Performance de diferentes substratos em sistemas de
wetlands construídos no tratamento de efluente sintético
em condições subtropicais / Mateus Xavier de Lima.--
2018.
128 f.: il.; 30 cm.

Disponível em: World Wide Web.
Texto em português, com resumo em inglês.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Civil, Curitiba, 2018.
Bibliografia: p. 110-125.

1. Tijolos. 2. Aspirina. 3. Esgotos - Purificação
- Remoção de nutrientes. 4. Aguapé (Botânica). 5.
Engenharia civil - Dissertações. I. Carvalho, Karina
Querne de, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do
Paraná - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, inst.
III. Título.

CDD: Ed. 22 -- 624

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba
Bibliotecária Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 140

A Dissertação de Mestrado intitulada PERFORMANCE DE DIFERENTES SUBSTRATOS EM SISTEMAS DE *WETLANDS* CONSTRUÍDOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE SINTÉTICO EM CONDIÇÕES SUBTROPICAIS, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Mateus Xavier de Lima**, no dia 05 de março de 2018, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, área de concentração Meio Ambiente, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

BANCA EXAMINADORA:

Prof(a). Dr(a). Karina Querne de Carvalho Passig - Presidente - UTFPR

Prof(a). Dr(a). Alisson Carraro Borges – UFV

Prof(a). Dr(a). Fernando Hermes Passig - UTFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 05 de março de 2018.

Carimbo e Assinatura do(a) Coordenador(a) do Programa

*Dedico este trabalho às pessoas oprimidas,
marginalizadas e desacreditadas que lutam dia após dia
para sobreviver aos preconceitos.*

AGRADECIMENTOS

Minha eterna gratidão...

Ao meu Pai celeste por toda proteção, força e amor. Ao seu filho Jesus por minha salvação e ensinamentos sobre caridade, altruísmo e bondade. Ao Espírito Santo, meu companheiro de todo momento, por compartilhar sua sabedoria, luz, paciência e união. Em resumo, agradeço a Deus por me ensinar a ser sempre melhor e a amar.

Aos meus pais, Antonio e Eli, por não desistirem de mim e me amarem com um amor singular na Terra. Sem vocês, nada do que sou, vivi e fiz seria possível; portanto, meus mais sinceros, puros e emocionados agradecimentos. Vocês são minha inspiração de bondade e doação.

Aos meus irmãos, Arielli e Marco Antonio, por serem meus apoios e companhias nesta caminhada. Nós aprendemos muito cedo que amor não se mede com quilômetros e eu os agradeço por me ensinarem que esse amor é infinito, atemporal e imensurável. Vocês são minha inspiração de luta e superação.

À minha orientadora Professora Karina Querne de Carvalho Passig por me dar a oportunidade de crescer pessoal e profissionalmente sob sua orientação. Muito obrigado por partilhar de seus conhecimentos comigo, por toda dedicação e disposição em orientar, ter paciência em me guiar por essa trajetória, me incentivar e confiar a mim este trabalho. Serei eternamente grato pela oportunidade, muito obrigado!

Às amigadas que se intensificaram e se fizeram: Thayse Nathalie Ferro, Izadora Consalter Pereira, André Gustavo Patel, Thiago Castanho Pereira e Diego Moraes. Vocês são pessoas incríveis e não existem palavras suficientes em mim para agradecer por TUDO que passamos juntos: cada lágrima, abraço, festa, sorriso, risada, tensão, oração e tantas outras emoções. Vocês representam o significado de companheirismo nesta jornada.

Aos integrantes e colegas queridos de trabalho do LabSan, Aldria Diana Belini, Jéssica Luiza Bueno Trevizani, Daiane Cristina de Freitas, Gabriela Ribeiro Marcelino, Mateus Pauli Kreutz, Danielle Thaise Maidel, Mariana Irene Hoppen, Augusto Frederico Junqueira Schmidt, Lucas Lacerda Cabral,

Leonardo Michelin e Aline Yumi Hattori. Meus sinceros agradecimentos por toda ajuda, companhia, conversas e suportes que fizeram esta jornada mais leve de se caminhar.

Aos Professores Fernando Hermes Passig e Alisson Carraro Borges por contribuírem tão significativamente para a elaboração e melhoria deste trabalho compartilhando seus conhecimentos e incentivando esta pesquisa.

À UTFPR por ceder o suporte físico para a realização deste trabalho, aos técnicos e servidores que desempenham papel fundamental para o funcionamento da UTFPR.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) e em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) por todo auxílio e maestria em compartilhar conhecimentos.

Ao Professor Júlio César Rodrigues de Azevedo e Tais Cristina Filipe por tão gentilmente me auxiliarem e receberem no Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA) e no Núcleo Interdisciplinar de Pesquisa em Tecnologias Ambientais (NIPTA) durante as análises de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Ao Alexandre José Gonçalves pela realização das análises de MEV e EDS no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) do Departamento Acadêmico de Mecânica da UTFPR – Curitiba.

Ao Professor José Alberto Cerri por conceder os laboratórios e equipamentos para realização da moagem e análise granulométrica. Aos técnicos Gustavo Macioski e Felipe Peretto por me auxiliarem e acompanharem durante a realização das moagens, análise granulométrica, gentilmente cederem os resíduos de tijolo e brita utilizados neste estudo e compartilhar seus conhecimentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

À Fundação Nacional de Saúde pelo financiamento do projeto “Implantação de estações de fitotratamento com espécies de macrófitas aquáticas nativas em escala piloto para tratamento de esgotos sanitários – EFES”, aprovado no Edital de chamamento público DESAM/FUNASA 01/2014 (Processo nº 25100.011.282/2014-87).

Às pessoas que sofreram e batalharam para que LGBTQIs*, pessoas negras, mulheres e demais minorias sociais pudessem resistir e lutar por justiça, equidade e direito de viver.

*“O Senhor guardará a tua entrada e a tua saída,
desde agora e para sempre.”*

Salmos 121:8

*“E conhecereis a Verdade, e a Verdade vos
libertará.”*

João 8:32

RESUMO

LIMA, M. X. de. **PERFORMANCE DE DIFERENTES SUBSTRATOS EM SISTEMAS DE WETLANDS CONSTRUÍDOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE SINTÉTICO EM CONDIÇÕES SUBTROPICAIS**. 2018. 131 f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

Foram avaliados *wetlands* construídos (WC) preenchidos com brita (WC-B e WC-BP), argila expandida (WC-A e WC-AP) e tijolo (WC-T e WC-TP), e um CW com *Eichhornia crassipes* flutuante (WC-MF) no tratamento de efluente sintético simulando esgotos sanitários em batelada com ciclos de 48 h-48 h-72 h. Temperatura, pH, oxigênio dissolvido, potencial de oxirredução, alcalinidade total, ácidos voláteis, ácido acetilsalicílico (AAS), demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal (NAT) e fósforo total (PT) foram determinados em amostras do afluente e efluente. A degradação da matéria carbonácea foi avaliada com modelos cinéticos de primeira ordem ajustados a dados experimentais de ensaios cinéticos. A adsorção e dessorção de fósforo foram determinadas em tijolo. Os teores de nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT) foram determinados na biomassa seca das plantas utilizadas nos sistemas vegetados. O melhor desempenho global foi observado no WC-TP, com remoções de 8,84 gDQO m⁻², 1,92 gNTK m⁻², 0,37 gNATm⁻² e 0,98 gPT m⁻² e de 92% do AAS. O modelo proposto por Brasil *et al.* (2007) melhor se ajustou aos dados cinéticos de DQO, principalmente no WC-AP (k_B 1,61 d⁻¹; n 0,35; R^2 0,992) e os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados da cinética de equilíbrio do fósforo (R^2 0,98). As isotermas de Langmuir e Freundlich se ajustaram aos dados experimentais (R^2 0,99) com adsorção máxima de 2,27 mgP g⁻¹ e coeficiente f_m de 0,853, indicador de alta capacidade de retenção no tijolo. Maiores teores de NT (17,13 g) e PT (10,54 g) foram notados na biomassa proveniente do WC-MF ao fim do período experimental.

Palavras-chave: Tijolo; Ácido acetilsalicílico; Remoção de nutrientes; *Eichhornia crassipes*.

ABSTRACT

LIMA, M. X. de. **PERFORMANCE OF DIFFERENT SUBSTRATES IN CONSTRUCTED WETLANDS IN THE TREATMENT OF SYNTHETIC WASTEWATER UNDER SUBTROPICAL CONDITIONS.** 2018. 131 p. Graduate Program in Civil Engineering – The Federal University of Technology of Paraná. Curitiba, 2018.

Constructed wetlands (CW) filled with gravel (CW-G and CW-GP), light expanded clay (CW-C and CW-CP), clay bricks (CW-B and CW-BP) and one with floating *Eichhornia crassipes* (CW-FM) were evaluated in the treatment of synthetic wastewater simulating sanitary sewage in batch mode with cycles of 48 h-48 h-72 h. Temperature, pH, dissolved oxygen, oxidation-reduction potential, total alkalinity, total volatile acids, acetylsalicylic acid (ASA), chemical oxygen demand (COD), total Kjeldahl nitrogen (TKN), ammonia nitrogen (TAN) and total phosphorus (TP) were determined in influent and effluent samples. Organic matter degradation was evaluated through first-order models adjusted to experimental data. Phosphorus adsorption and desorption in bricks were determined. Total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) content were determined in the dry biomass of plants from the vegetated systems. The best overall performance was observed in CW-BP, with removals of 8.84 gCOD m⁻², 1.92 gTKN m⁻², 0.37 gNATm⁻², 0.98 gTP m⁻² and 92% of ASA. The model presented by Brasil *et al.* (2007) best adjusted to COD experimental data, specially in CW-CP (k_B 1,61 d⁻¹; n 0,35; R² 0,992) and the pseudo-first and pseudo-second order models to phosphorus adsorption kinetics data (R² 0.98). Langmuir and Freundlich isotherms adjusted to experimental data (R² 0.99) with maximum adsorption of 2.27 mgP g⁻¹ and *f_m* of 0.853, indicating high phosphorus retention capacity in bricks. The biomass from CW-FM presented the major nitrogen and phosphorus content, 17.13 g and 10.54 g, respectively, at the end of the experimental period.

Key words: Clay bricks; Acetylsalicylic acid; Nutrient removal; *Eichhornia crassipes*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção acadêmica sobre sistemas de wetlands construídos no Brasil até 2017 com base no Scopus.	25
Figura 2 - Fluxograma das etapas experimentais realizadas nesta pesquisa. .	39
Figura 3 - Desenho esquemático dos sistemas WC-A, WC-AP, WC-T, WC-TP, WC-B e WC- BP.....	42
Figura 4 - Fotomicrografias da superfície externa (a – 500x, b – 5.000x, c – 10.000x) e interna (d – 500x, e – 2.000x, f – 5.000x) da argila expandida.	55
Figura 5 - Fotomicrografias da superfície externa da brita (a – 500x, b – 2.000x).....	57
Figura 6 - Fotomicrografias da superfície externa (a – 500x, b – 2.000x, c – 5.000x, d – 10.000x) e interna (e – 500x, f – 2.000x, g – 5.000x, h – 20.000x) do tijolo.	58
Figura 7 - Variação das concentrações de matéria carbonácea em termos de DQO bruta nas amostras afluente e efluente dos sistemas WC-A, WC-AP, WC-T, WC-TP, WC-B, WC-BP e WC-MF com pontos máximos, mínimos, 1o quartil, 3o quartil, média e mediana.	71
Figura 8 - Variação das concentrações de nitrogênio total de Kjeldahl (NTK) nas amostras afluente e efluente dos sistemas WC-A, WC-AP, WC-T, WC-TP, WC-B, WC-BP e WC-MF com pontos máximos, mínimos, 1o quartil, 3o quartil, média e mediana.	74
Figura 9 - Variação das concentrações de nitrogênio amoniacal (NAT) nas amostras afluente e efluente dos sistemas WC-A, WC-AP, WC-T, WC-TP, WC-B, WC-BP e WC-MF com pontos máximos, mínimos, limites superiores e inferiores, 1o quartil, 3o quartil, média e mediana.	78
Figura 10 - Variação das concentrações de fósforo total (PT) nas amostras afluente e efluente dos sistemas WC-A, WC-AP, WC-T, WC-TP, WC-B, WC-BP e WC-MF com pontos máximos, mínimos, 1o quartil, 3o quartil, média e mediana.....	81
Figura 11 - Variação da concentração de fósforo nas amostras do afluente e efluente dos sistemas WC-T e WC-TP durante o período experimental.	84
Figura 12 - Curvas de ajuste dos dados experimentais dos ensaios de cinética de degradação de matéria carbonácea nos sistemas WC-A, WC-AP, WC-T, WC-TP, WC-B, WC-BP e WC-MF.	86
Figura 13 - Variação da concentração de fósforo obtida durante o período de ensaio da cinética de equilíbrio da adsorção.....	92
Figura 14 - Massa de fósforo adsorvida por massa de tijolo no ensaio cinético de equilíbrio de adsorção.	93
Figura 15 - Cinética de adsorção do fósforo no tijolo.	94
Figura 16 - Eficiências de remoção do fósforo nas isotermas de adsorção.	96
Figura 17 - Isotermas de adsorção do fósforo no tijolo.	97
Figura 18 - Variação da concentração do fósforo na solução regenerante nos ensaios das isotermas de dessorção.....	100
Figura 19 - Ajuste linear entre PR e PAD com coeficiente linear igual a zero.	102

Figura 20 - Curva analítica de determinação de fósforo inorgânico.	127
Figura 21 - Curva analítica para determinação de ácido acetilsalicílico em efluente sintético.....	128

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Substratos comumente selecionados para CWs.....	31
Quadro 2 - Resumo das principais funções das macrófitas em wetlands construídos.	33
Quadro 3 - Famílias, espécies e origem de plantas utilizadas em WCs no Brasil.....	35
Quadro 4 - Fitoacumulação de contaminantes orgânicos e inorgânicos de soluções aquosas por aguapé (<i>E. crassipes</i>).	38
Quadro 5 - Modelos de ajuste cinético para degradação de matéria carbonácea utilizadas neste trabalho.....	49
Quadro 6 - Modelos de ajuste cinético aplicados no ajuste dos dados dos ensaios de adsorção do fósforo.	51
Quadro 7 - Isotermas de Langmuir e Freundlich.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do ácido acetilsalicílico e do ácido salicílico.....	23
Tabela 2 - Volume útil e porosidade dos sistemas WC-A, WC-AP, WC-T, WC-TP, WC-B, WC-BP, WC-MF.....	40
Tabela 3 - Composição do efluente sintético simulando esgoto sanitário	44
Tabela 4 - Parâmetros analisados e metodologias utilizadas.	46
Tabela 5 - Análise elementar pelo espectro de raios-x por energia dispersiva (EDS) de brita, argila expandida e tijolo.	60
Tabela 6 - Média dos resultados das análises físico-químicas para o período de monitoramento.....	61
Tabela 7 - Valores da média aritmética, desvio padrão, coeficiente de variação, valores máximos e mínimos obtidos nas avaliações das amostras do afluente e do efluente dos sistemas com argila expandida e macrófitas flutuantes.	65
Tabela 8 - Valores da média aritmética, desvio padrão, coeficiente de variação, valores máximos e mínimos obtidos nas avaliações do efluente dos sistemas com tijolo e brita.	66
Tabela 9 - Parâmetros médios estimados (C^* , n , k , k_B) para os ensaios I e II de perfil de concentração de DQO utilizando as equações de Reed <i>et al.</i> (1995) e Brasil <i>et al.</i> (2007).....	88
Tabela 10 - Parâmetros estimados com os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem para adsorção de fósforo no tijolo.	95
Tabela 11 - Parâmetros estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich nas isotermas de adsorção do fósforo no tijolo.	98
Tabela 12 - Massa de fósforo adsorvida, retida e f obtidos experimentalmente.	101
Tabela 13 - Número de indivíduos de <i>E. crassipes</i> e densidade vegetal por sistema no plantio e colheita.	103
Tabela 14 - Nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT) na biomassa seca de <i>E. crassipes</i> do WC-AP, WC-BP, WC-TP e WC-MF no 296º dia de operação.....	104
Tabela 15 - Valores-p obtidos por meio das análises estatísticas para dados de DQO, NTK, NATe PT.....	126

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO DE LITERATURA	18
3.1 IMPORTÂNCIA DO TRATAMENTO DE ESGOTOS	18
3.2 CONTAMINANTES EMERGENTES	19
3.2.1 Importância Ambiental de Contaminantes Emergentes	21
3.2.2 Ácido Acetilsalicílico e Ácido Salicílico	22
3.3 WETLANDS CONSTRUÍDOS	24
3.3.1 Configurações de Escoamento	26
3.3.2 Formas de Alimentação.....	28
3.3.3 Substrato	29
3.3.4 Cobertura Vegetal	32
3.3.4.1 Aguapé (<i>Eichhornia crassipes</i>).....	37
4 MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1 CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL.....	40
4.2 COBERTURA VEGETAL	43
4.3 EFLUENTE SINTÉTICO.....	43
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS	44
4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	45
4.6 MONITORAMENTO DOS SISTEMAS	45
4.6.1 Ácido Acetilsalicílico e Ácido Salicílico	46
4.6.1.1 Extração de fase sólida	46
4.6.1.2 Cromatografia líquida de alta eficiência.....	47
4.6.2 Quantificação de Nitrogênio e Fósforo na <i>E. crassipes</i>	47
4.7 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA CARBONÁCEA	49
4.8 TESTES ADSORTIVOS DE FÓSFORO	49
4.8.1 Cinética de Adsorção	50
4.8.2 Isotermas de Adsorção.....	51
4.9 ESTATÍSTICA	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS	55
5.2 MONITORAMENTO PRÉVIO DOS SISTEMAS	61
5.3 AVALIAÇÃO DO WC.....	63
5.3.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	70
5.3.2 Nitrogênio	73
5.3.2.1 Nitrogênio total Kjeldahl (NTK)	74
5.3.2.2 Nitrogênio amoniacal (NAT)	78
5.3.3 Fósforo Total	81
5.4 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA CARBONÁCEA	85
5.5 ENSAIOS CINÉTICOS DE FÓSFORO	92
5.5.1 Cinética de Adsorção	92
5.5.2 Isotermas de Adsorção.....	96
5.5.3 Isotermas de Dessorção.....	99
5.6 QUANTIFICAÇÃO DE NUTRIENTES NO TECIDO VEGETAL.....	103
6 CONCLUSÕES	107
REFERÊNCIAS	110

APÊNDICE A – ALGORITMO DE BUSCA NO BANCO DE DADOS SCOPUS	126
APÊNCIDE B – NÍVEIS DESCRITIVOS DE TESTE (VALORES-P) OBTIDOS POR MEIO DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS PARA DADOS DE DQO, NTK, NAT E PT.....	126
APÊNDICE C – CURVA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO INORGÂNICO E ÁCIDO ACETILSALICÍLICO	127

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de mananciais e deterioração da qualidade da água têm se tornado uma das principais preocupações ambientais em parte do mundo, especialmente em regiões onde este recurso é escasso. Adicionam-se a estes fatores o crescimento populacional, que impacta diretamente no aumento da geração de esgotos domésticos, aliado à falta de saneamento básico.

No Brasil, apenas 40,8% do esgoto sanitário de origem doméstica gerado é tratado e a maior parte deste é proveniente da zona urbana (MINISTÉRIO DAS CIDADES, 2016). Dentre a parcela não atendida, a maior parte não possui acesso a qualquer forma de tratamento.

Por este motivo, sistemas descentralizados têm sido cada vez mais estudados, pois podem ser a única forma viável de tratamento dos esgotos em algumas comunidades, sítios turísticos, instalações comerciais e residências rurais devido à distância da rede coletora (HOFFMAN *et al.*, 2013). Buscam-se comumente sistemas capazes de remover nutrientes e matéria carbonácea destes esgotos como forma de reduzir a contaminação de aquíferos e evitar eutrofização de águas superficiais (NIVALA *et al.*, 2013).

Somados aos parâmetros já regulamentados e estudados, a detecção de compostos que até então tinham pouca ou nenhuma relevância ambiental em esgotos sanitários tornou-se possível. Segundo Snyder (2008), o que torna a detecção da presença de qualquer produto químico comercializado é a capacidade de detecção analítica dos métodos de avaliação e monitoramento empregados.

Dentre estes compostos, comumente denominados contaminantes emergentes, destacam-se os produtos provenientes de fármacos, como analgésicos, anti-inflamatórios, estimulantes e ansiolíticos, e produtos de higiene e cuidados pessoais, como fragrâncias.

Compostos pertencentes a estes grupos vêm sendo identificados tanto nos efluentes de estações de tratamento de esgotos sanitários (ETE) (HIJOSAVALSERO *et al.*, 2010a; MATAMOROS e BAYONA, 2006; SPONBERG e WITTER, 2008) quanto no ambiente (SPONBERG e WITTER, 2008).

Isto pode indicar ineficiência em remover estes contaminantes em sistemas de tratamento convencionais implantados em ETEs. Nota-se então a necessidade de buscar alternativas eficazes e economicamente viáveis de serem implantadas e mantidas.

Neste sentido, os sistemas de *wetlands* construídos (WCs) vêm se mostrando cada vez mais interessantes por serem sistemas descentralizados, com baixo custo de operação e instalação, além baixa demanda energética (VALIPOUR; AHN, 2016). Outra vantagem é a manutenção simplificada e facilitada que, de forma genérica, resume-se ao manejo e cuidado com as plantas utilizadas, não havendo necessidade de treinamento especializado de pessoal.

Em relação às eficiências de tratamento estes sistemas mostram-se eficazes no tratamento de esgotos sanitários em zonas rurais e pequenas comunidades na remoção de matéria carbonácea e nutrientes (ZURITA *et al.*, 2009; VYMAZAL, 2009).

Quanto aos contaminantes emergentes, vários estudos vêm sendo desenvolvidos, mais especificamente na última década, para investigar a capacidade de tratamento dos sistemas WCs (ÁVILA *et al.*, 2013; CONKLE *et al.*, 2008; HIJOSA-VALSERO *et al.*, 2011; HIJOSA-VALSERO *et al.*, 2016; MATAMOROS *et al.*, 2007; MATAMOROS; BAYONA, 2006).

Contudo, as vias e eficiências de remoção destes compostos ainda é objeto de estudo, visto que existem inúmeros microambientes e formas de remoção de contaminantes no interior destes sistemas, como apontado por Imfeld *et al.* (2009). Dentre as principais formas de degradação de fármacos e produtos de cuidado pessoal (FPCPs), Zhang *et al.* (2014) destacam a degradação fotolítica, sorção, absorção da planta e fitodegradação, e degradação microbiana.

Além disto, dados sobre a presença de FPCPs e seus subprodutos na natureza e nas águas e águas residuárias, bem como a capacidade de remoção destes compostos no Brasil são ainda escassos. Como resultado, a quantidade de contaminantes emergentes lançados em sistemas aquáticos e os possíveis riscos ambientais aliados a estes permanecem raros e insuficientes.

Neste contexto, o comportamento de diferentes configurações de WCs foi avaliado no tratamento de efluente sintético, simulando esgoto sanitário de baixa concentração em termos de matéria carbonácea, na remoção de matéria carbonácea, nitrogenada, fosfatada e de ácido acetilsalicílico.

Ainda, objetivou-se compreender a influência das diferentes configurações do substrato, papel da macrófita *Eicchornia crassipes* (Mart.) Solms na eficiência de remoção destes contaminantes e sua adaptação aos substratos. Desta forma, pretende-se contribuir com o preenchimento da lacuna de dados a respeito deste tópico nas pesquisas desenvolvidas no Brasil.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o comportamento de sistemas de *wetlands* construídos tratando efluente sintético na remoção de matéria carbonácea, nitrogenada, fosfatada e de ácido acetilsalicílico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcance do objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Caracterizar os materiais utilizados como meio suporte quanto microestrutura e composição;
- Monitorar a estabilidade e a eficiência dos sistemas por meio de determinação de parâmetros físico-químicos;
- Avaliar a influência da macrófita *E. crassipes* na remoção de matéria carbonácea, nitrogenada e fosfatada;
- Quantificar a capacidade de armazenamento de nitrogênio e fósforo nas raízes, caules e folhas da *E. crassipes* e;
- Comparar os substratos utilizados para determinar o material ideal a ser utilizado como meio suporte.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 IMPORTÂNCIA DO TRATAMENTO DE ESGOTOS

Uma das preocupações globais sobre necessidades básicas é de minimizar o número de pessoas sem acesso à água potável, bem como as demais estruturas de saneamento básico.

No entanto, de acordo com dados do Relatório de Progresso em Saneamento e Água da OMS em parceria com a UNICEF (OMS/UNICEF, 2015) apenas 68% da população mundial tem acesso ao saneamento básico no mundo, sendo que este número representa 80% da população urbana e 51% da zona rural.

Os países com menor acesso ao saneamento básico são àqueles em desenvolvimento, principalmente nas regiões da África, América Central e Latina, Ásia e Oceania (OMS/UNICEF, 2015).

No Brasil o cenário é ainda mais precário que o mundial, visto que apenas 40,8% dos esgotos sanitários de origem doméstica gerados são propriamente tratados, e, assim como visto na maior parte do mundo, a população mais afetada é a rural (MINISTÉRIO DAS CIDADES, 2016).

Os principais parâmetros avaliados no tratamento de esgotos sanitários são nutrientes e matéria carbonácea visto que a principal consequência do excesso de nutrientes é a eutrofização de rios e lagos. Assim, o excesso de matéria orgânica aumenta a demanda de oxigênio, diminuindo a quantidade disponível para o desenvolvimento e sobrevivência da biota (NIVALA *et al.*, 2013).

Contudo, a partir do refinamento de métodos analíticos e aumento da capacidade de identificação e avaliação de novos compostos, os contaminantes emergentes passaram a ser classificados como contaminantes de preocupação emergente. Tal fato é devido à escassez de estudos sobre o tratamento, identificação, quantificação, remoção e efeitos dos mesmos.

3.2 CONTAMINANTES EMERGENTES

Um grande número de compostos farmacêuticos, fragrâncias e produtos de cuidado pessoal, bem como seus metabólitos, vem sendo identificados nos cinco continentes (FERREY *et al.*, 2015; PAÍGA *et al.*, 2016). Estes contaminantes têm sido encontrados nos mais diversos ambientes aquáticos como aquíferos, lagos, mananciais superficiais e zonas marinhas.

Mesmo sendo associados a ambientes relativamente protegidos, aquíferos também são alvo de contaminação por uma série de contaminantes.

Schaider *et al.* (2014) verificaram que água potável em 15 de 20 poços utilizados como fonte de abastecimento continham pelo menos um contaminante orgânico cuja origem eram os esgotos sanitários. Os autores atribuíram fossas sépticas como a fonte majoritária de contaminação e identificaram sulfametoxazol (antibiótico) e sulfonato de perfluorooctano (fluorosurfactante sintético). Todos os poços avaliados eram aquíferos rochosos ou arenosos e vulneráveis à contaminação.

Del Rosario *et al.* (2014) avaliaram a qualidade de águas subterrâneas rasas na região circundante à estação de tratamento de esgotos sanitários na região costeira da Carolina do Norte, EUA. Os autores identificaram cafeína, ibuprofeno, DEET (N, N-dimetil-m-toluamida, repelente de insetos) e homosalato nos pontos avaliados e nos esgotos tratados na ETE e observaram que ibuprofeno e DEET migraram mais de 15 m de distância da zona de drenagem para córregos adjacentes por meio de análises no solo.

Isso indica que tais contaminantes podem se espalhar longitudinalmente para outros mananciais e ambientes, mesmo que não sejam diretamente impactados por ETEs ou contaminação pontual direta. Tem-se então a necessidade de avaliar outros ambientes aquáticos impactados indiretamente, como lagos, por exemplo.

De acordo com Ferrey *at al.* (2015) ambientes lênticos também são objetos de contaminação conforme verificaram em 50 lagos aleatórios no estado de Minnessota, nos Estados Unidos da América (EUA). Durante o período de amostragem e análise, os autores detectaram 38 micropoluentes do total de 125 analisados, sendo os mais abundantes o DEET, amiriptilina

(antidepressivo tricíclico), antidepressivos, cocaína, analgésicos, anti-inflamatórios e reguladores endócrinos.

As formas de contaminação destes ambientes não foram estudadas, mas os autores sugeriram que tenham sido principalmente pela via atmosférica. No entanto, estes ressaltaram que não deve-se descartar a contaminação via hídrica em manancial subterrâneo, como já mencionado previamente.

Quanto aos ambientes lóticos, Paíga *et al.* (2016) quantificaram 26 fármacos e metabólitos no rio Lis, em Portugal durante 11 meses, e em duas estações de tratamento de esgotos (lodos ativados e reatores anaeróbios e aeróbios) durante 9 meses que descartam o efluente tratado neste corpo receptor. Os autores observaram predomínio de fármacos e produtos de cuidado pessoal (FPCP) como acetaminofeno e ibuprofeno, com ocorrência de aproximadamente 100% nas análises.

Thomas *et al.* (2014) detectaram 10 compostos, entre fármacos (analgésicos, anti-inflamatórios e antidepressivos) e metabólitos, cocaína e o metabólito benzoilecgonina nos córregos Igarapé Mindu e Igarapé do 40 que cruzam a cidade de Manaus, AM e no rio Negro.

Além de mananciais de águas doces, há estudos em ambientes salinos visando identificar e quantificar possíveis contaminantes emergentes presentes no ambiente, visto que mares e oceanos são pontos finais de lançamento de efluentes por corpos hídricos.

Alygizakis *et al.* (2016) investigaram 158 fármacos, drogas abusivas e seus metabólitos em 9 diferentes pontos no leste do mar Mediterrâneo, em uma região que recebe efluente tratado proveniente de Atenas e região metropolitana. Destes poluentes, 38 compostos foram identificados, dos quais 15 foram constatados com frequência superior a 50%, com destaque para amoxicilina, cafeína e ácido salicílico em concentrações que variaram de 5,0 a 127,8 ng L⁻¹, 5,2 a 78,2 ng L⁻¹ e 0,4 a 53,3 ng L⁻¹, respectivamente.

3.2.1 Importância Ambiental de Contaminantes Emergentes

Grande parte de fármacos e produtos de cuidado pessoal possuem curto tempo de meia-vida; contudo, baseando-se em sua frequência de ocorrência e disponibilidade ambiental, alguns contaminantes emergentes podem ser classificados como persistentes no ambiente (JASIM *et al.*, 2006).

Os efeitos de fármacos e produtos de cuidado pessoal (FPCPs) ainda são pouco explorados e estudados, visto a gama de diferentes compostos existentes e liberados diariamente, principalmente em ambientes aquáticos.

Rahman *et al.* (2009) mencionaram algumas anomalias provenientes da exposição aguda a fármacos e produtos de cuidado pessoal. Dentre elas, destacam-se alterações sexuais em peixes, diminuição da população e morfologia sexual em lagartos, inibição reprodutiva em *Daphnia pullex* e falha hepática em pássaros.

Apesar dos efeitos da exposição aguda aos FPCPs, pouco se sabe sobre os efeitos crônicos destes nas comunidades expostas continuamente por longos períodos (VERLICCHI *et al.*, 2012).

Mais recentemente, Prichard e Granek (2016) publicaram uma revisão de 73 estudos primários e 23 estudos de revisão sobre efeitos de fármacos em organismos marinhos. De acordo com suas investigações, 62 FPCPs foram estudados em 55 diferentes espécies de 20 classes taxonômicas diferentes.

As observações de efeitos toxicológicos listadas por Prichard e Granek (2016) variaram de observações em material genético à deformações morfológicas, alterações comportamentais, inibição de funções fisiológicas e mortandade. Nestes trabalhos foram investigadas, em sua maioria, exposições agudas, tendo apenas 9 estudos revisados sobre exposições a contaminantes superiores a 30 dias.

Grande parte dos estudos se concentraram no efeito de um único composto isolado, ignorando possíveis efeitos aditivos, sinérgicos ou de potencialização, resultantes da combinação de dois ou mais compostos (PRICHARD; GRANEK, 2016; VERLICCHI *et al.*, 2012).

Devido às incertezas e possíveis consequências do lançamento de FPCPs em corpos hídricos, existem no mundo organizações regulamentando

os padrões e limites máximos de lançamento de alguns compostos, como a Agência de Proteção Ambiental (EPA) nos Estados Unidos da América.

Apesar de não haver regulamentação específica para contaminantes emergentes no Brasil, alguns autores criaram metodologias que auxiliam na avaliação dos possíveis riscos associados à presença dos FPCPs.

De Souza *et al.* (2009) e Hernando *et al.* (2006) sugeriram uma classificação baseada em quocientes de risco (QR), em que $QR < 1$ representam baixo risco a organismos aquáticos, $0,1 < QR < 1,0$ representam risco médio e $QR > 1,0$ representam risco alto.

Além da avaliação do risco, estudos ecotoxicológicos podem ser realizados. Segundo Costa *et al.* (2008), para ensaios de exposição aguda (tempo de exposição: 24 – 96 h), os principais parâmetros-resposta utilizados são concentração letal média (CL_{50}), concentração efetiva média (CE_{50}). Para os ensaios de toxicidade crônica (tempo de exposição: 7 dias), são utilizados a concentração de efeito não observado (CENO) e a concentração de efeito observado (CEO).

Baseados nestes parâmetros, Verlicchi *et al.* (2012) listaram 67 compostos, organismos estudados e as CE_{50} obtidas em sua revisão sobre a ecotoxicidade de diversos compostos encontrados em ambientes aquáticos. Posteriormente, estes autores calcularam o QR dos fármacos com massa mais representativa e os classificaram conforme metodologia supracitada.

Dentre os FPCPs listados por estes autores, o ácido acetilsalicílico (AAS) e o ácido salicílico (AS) estão entre os mais comumente encontrados na natureza devido ao seu consumo mundial. Portanto, faz-se necessário melhor compreender suas estruturas e principais possíveis efeitos na biota, visto que ainda poucos estudos são reportados a respeito destes fármacos.

3.2.2 Ácido Acetilsalicílico e Ácido Salicílico

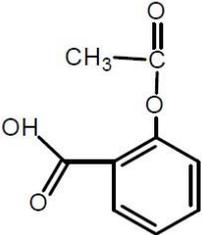
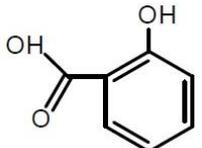
O ácido salicílico é um composto fenólico endógeno de várias espécies vegetais que possui um anel aromático e um grupo hidroxil. É considerado um hormônio vegetal responsável por regular o crescimento e o metabolismo das

plantas onde é naturalmente produzido (HAYAT *et al.*, 2010). Este composto passou a ser sintetizado nos anos 1878, quando se tornou o medicamento sintético mais comercializado na Alemanha (RASKIN *et al.*, 1990).

Uma derivação sintética do AAS é o ácido acetilsalicílico, fármaco pertencente ao grupo dos anti-inflamatórios não-esteroides possuindo também aplicações analgésicas e antipiréticas (ANVISA, S/A). Sua ingestão pode variar de 0,075 a 1,0 g, dependendo da posologia proposta para o tratamento objetivado.

No geral, tanto o AAS quanto o AS são consumidos mundialmente e são conhecidos popularmente como aspirina (AGUIAR *et al.*, 2009). Por tamanha popularidade e uso, estes encontram-se entre os FPCPs mais comumente encontrados no ambiente. Um resumo das principais propriedades do AAS e AS são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do ácido acetilsalicílico e do ácido salicílico.

Composto	CAS	Estrutura Química	M	ρ	pK_a
Ácido acetilsalicílico	50-78-2		180,157	1,4	3,49
Ácido salicílico	69-72-7		138,121	1,44	2,97

Legenda: CAS – Código CAS (*Chemical Abstract Service*); M – Massa Molar (mg mol^{-1}); ρ – densidade (g cm^{-3}); pK_a – constante de ionização (adimensional).
Fonte: Autoria própria (2018).

Os possíveis riscos ambientais associados a estes fármacos têm se tornado de interesse crescente por sua constante reincidência no ambiente, mais especificamente em habitats aquáticos.

Dentre os efeitos derivados da exposição aguda ao AS, podem ser citadas inibições de crescimento de *Phaeodactylum tricornutum* observadas por Claessens *et al.* (2013) que realizaram ensaios de toxicidade aguda com 72 h de exposição. A partir destes ensaios, os autores indicaram CE₅₀ e CE₁₀ de 225,5 e 96,7 mg L⁻¹, respectivamente.

Sanderson *et al.* (2003) também realizaram ensaios de toxicidade aguda expondo peixes (*Pimephales promelas*), *Daphnia magna* e algas (*Selenastrum capricornutum*) ao AS e AAS por 96 h, 48 h e 48 h, respectivamente. Como resultado, os autores observaram CE₅₀ para o AS e AAS de 1,28 e 786 mg L⁻¹ para os peixes, 59 e 8.858 mg L⁻¹ para a *Daphnia magna*, e de 48 e 61 mg L⁻¹ para as algas, respectivamente.

Apesar destes estudos, verifica-se a necessidade de estudos que investiguem formas de remoção e remediação tanto do AAS quanto do AS visto que pouco se sabe sobre os efeitos resultantes da interação destes compostos com demais FPCPs presentes na natureza.

Dentre as formas de mitigação da contaminação de ambientes aquáticos, surgem os sistemas de *wetlands* construídos que têm se mostrado capazes de remover uma gama de FPCPs (ÁVILA *et al.*, 2013; HIJOSA-VALSERO *et al.*, 2016).

3.3 WETLANDS CONSTRUÍDOS

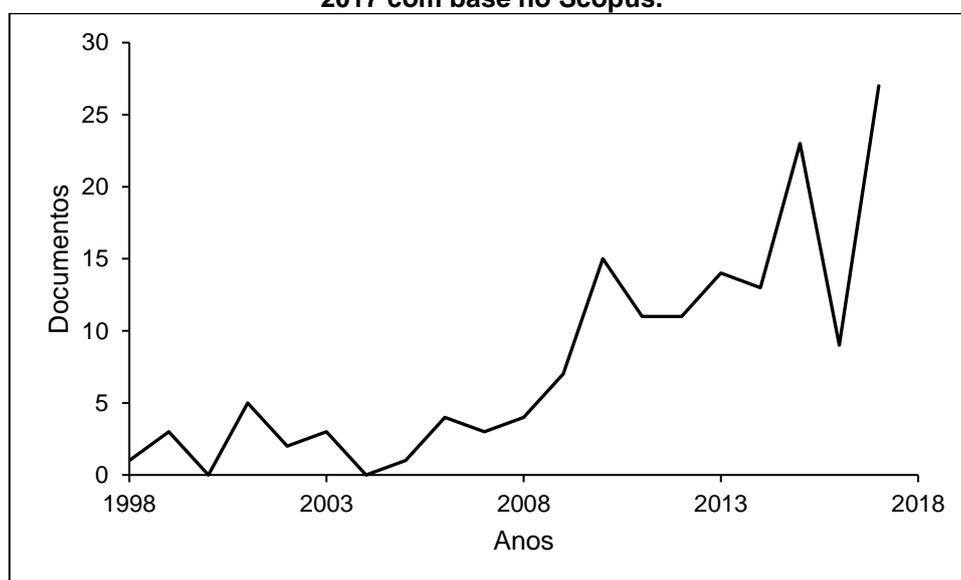
Wetlands construídos (WC) são sistemas desenvolvidos para tratamento de águas residuárias (esgotos sanitários de origem doméstica e efluentes industriais) visando enfatizar características intrínsecas às *wetlands* naturais (alagados, pântanos) aprimoradas com conceitos de engenharia.

Estes sistemas podem ser encontrados na literatura também como sistemas alagados construídos (SAC) ou zona de raízes. Nestes sistemas estão envolvidos processos naturais de remoção de contaminantes e patógenos utilizando solo, vegetação e microrganismos na sua configuração básica (KADLEC; WALLACE, 2009).

O interesse nestes sistemas tem aumentado devido à sua descentralização, o que permite atingir áreas afastadas sem presença de rede coletora de esgotos sanitários (HOFFMAN *et al.*, 2013).

A partir de um algoritmo de busca sobre *wetlands* construídos no Brasil na base de dados *Scopus* até o ano de 2017 (Apêndice 1), foi possível observar o número de documentos científicos produzidos por ano disponíveis em base de dados internacionais, conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Produção acadêmica sobre sistemas de *wetlands* construídos no Brasil até 2017 com base no *Scopus*.



Fonte: Autoria própria (2018).

Observa-se na Figura 1 a tendência crescente de produção científica nesta temática, que denota a importância e notoriedade que WCs têm ganhado no Brasil.

Contudo, como a maioria dos estudos nestes sistemas são focados na América do Norte, China e Europa, há muito a se estudar e compreender em relação ao funcionamento e otimização de WCs no Brasil.

3.3.1 Configurações de Escoamento

Os WCs são normalmente classificados em sistemas de escoamento superficial (WC-ES) e subsuperficial (WC-ESS), sendo adotadas a nomenclatura e classificação proposta por Fonder e Headley (2013) neste trabalho.

Em termos gerais, define-se como WC-ES sistemas aquáticos que formam uma coluna de água acima de um substrato bentônico onde ocorre passagem da maior parte do escoamento. Contudo, alguns sistemas podem não possuir qualquer substrato de fundo, contando apenas com a presença de macrófitas e coluna líquida (FONDER; HEADLEY, 2013).

Fonder e Headley (2013) também classificaram o sistema de escoamento superficial com macrófitas flutuantes (WC-MF) por estes possuírem maior flexibilidade em relação às oscilações de volume desde que as plantas mantenham-se boiando na coluna de água.

Os principais processos de tratamento existentes nos sistemas WC-ES são: sedimentação, filtração, oxidação, redução, adsorção e precipitação (KADLEC; WALLACE, 2009). Estes sistemas permitem entrada de luz, o que pode favorecer processos de degradação fotolítica dos contaminantes, visto que este processo é um dos principais meios de remoção de alguns fármacos e contaminantes emergentes (ANDREOZZI *et al.*, 2003; HIJOSA-VALSERO *et al.*, 2010b).

Contudo, devido a semelhança aos sistemas de *wetlands* naturais, é comum e esperada a presença de insetos e possíveis vetores de doenças, principalmente em climas mais quentes, além do maior risco de exposição aos patógenos por humanos.

Para reduzir o risco de proliferação de insetos e otimizar os processos de tratamento em *wetlands* construídos, surgiram os sistemas de *wetlands* construídos de escoamento subsuperficial (WC-ESS), também conhecidos como filtros biológicos plantados. Estes sistemas possuem controle de nível de água e promovem aumento da área de contato entre os esgotos e microrganismos por meio da fixação do biofilme no meio suporte (substrato).

Zhang *et al.* (2014) afirmaram que sistemas de escoamento subsuperficial são eficientemente capazes de remover matéria carbonácea e nutrientes de forma significativa. Segundo esses autores, sistemas WC-ESS possuem maior interação solo-planta-microrganismo, aumentando a intensidade de variação do potencial redox e esta interface aumenta os processos de sorção.

Sistemas de escoamento subsuperficial são subdivididos em dois sub-grupos: escoamento vertical (WC-ESSV) e horizontal (WC-ESSH).

Os sistemas de *wetlands* construídos verticais (WC-ESSV) são amplamente utilizados especialmente por estes ocuparem menor área superficial sendo preferencialmente implantados em locais com menor área disponível. Estes sistemas são projetados para obter maior transferência de oxigênio atmosférico para o meio através da entrada superior dos esgotos, que percolam no meio e saída pela parte inferior (KADLEC; WALLACE, 2009).

Como resultado, pode-se obter efluente nitrificado, ou seja, estes sistemas se mostram eficazes na remoção de nitrogênio (LIU *et al.*, 2005). Os sistemas de WC-ESSV são capazes de remover eficientemente matéria carbonácea (ABDELHAKHEEM *et al.*, 2016; ABOU-ELELA *et al.*, 2014) podendo alcançar remoções de DQO e DBO superiores a 90% (ABOU-ELELA *et al.*, 2013).

Além dos parâmetros convencionais, estes sistemas são optados para remoção de contaminantes emergentes com maior potencial de biodegradabilidade. Isto ocorre também como resultado da maior oxigenação que promove maior e mais rápida atuação da degradação microbiana (ZHANG *et al.*, 2014).

Hijosa-Valsero *et al.* (2016) mostraram que os sistemas de WC-ESSV plantados são capazes de remover no mínimo 50% de alguns contaminantes emergentes altamente recorrentes, como naproxeno, ácido salicílico, cafeína, galaxolide (fragrância) e tonalide (fragrância).

Os sistemas de *wetlands* construídos de escoamento subsuperficial horizontal (WC-ESSH) são caracterizados por possuírem entrada lateral e movimento tendencialmente horizontal, fazendo com que o efluente seja retirado na extremidade oposta à entrada. Isso permite que o líquido passe por

todas as zonas do sistema, rizosfera, zona aeróbia, anóxica e anaeróbia, durante todo o caminho.

Estes sistemas geralmente são comumente utilizados como etapa de pós-tratamento, como polimento ou em conjunto com sistemas verticais, formando *wetlands* construídos híbridos (WCH). Esta associação permite melhor remoção de frações nitrogenadas e fosfatadas (CUI *et al.*, 2015; PENG *et al.*, 2014), além de auxiliar na remoção de contaminantes emergentes como fármacos (HIJOSA-VALSERO *et al.*, 2010b; ZHANG *et al.*, 2015).

De acordo com Machado *et al.* (2017), a maior aplicação de sistemas de *wetlands* construídos no Brasil são para tratamento municipal de esgoto doméstico. Contudo, devido à área requerida para a implementação, esses sistemas são considerados viáveis principalmente para esgoto sanitário em pequenas comunidades, efluentes industriais, pecuários e agrícolas (FIA *et al.*, 2014; MATOS *et al.*, 2010; MATOS *et al.*, 2012; SEZERINO *et al.*, 2012).

Ao considerar a utilização desses sistemas, contudo, é importante observar algumas limitações quanto a sua aplicabilidade e uso.

Estes sistemas são viáveis somente onde há terreno disponível e de baixo custo, apresentam alterações sazonais na performance de tratamento, podem sofrer inibições temporárias com altas descargas de efluente e requerem quantidade mínima de água para sobrevivência dos agentes biológicos (DAVIS, 1995).

3.3.2 Formas de Alimentação

A forma de alimentação é um parâmetro de projeto importante na configuração de sistemas de *wetlands* construídos, pois pode influenciar principalmente nas condições de oxirredução, transferência e difusão de oxigênio no meio (WU *et al.*, 2015). Como consequência, a eficiência de determinado sistema pode ser afetada significativamente.

No geral, há três formas de alimentação dos sistemas de WCs: fluxo contínuo, intermitente ou batelada. Sistemas alimentados em fluxo intermitente e em batelada são apresentados como forma de otimizar as remoções de

nutrientes e contaminantes emergentes (SAEED; SUUN, 2012; ZHANG *et al.*, 2012).

Zhang *et al.* (2012) compararam seis sistemas de escoamento subsuperficial horizontal em escala de mesocosmo (1,2 m x 0,6 m x 0,6 m) plantados com *Typha angustifolia* operando em fluxo contínuo e batelada. No fim dos experimentos, os autores constaram superioridade significativa na oxidação da amônia e remoção de fósforo nos sistemas operados em batelada.

Similarmente, Jia *et al.* (2011) evidenciaram maiores remoções de amônia nos sistemas de WCs em microcosmos com escoamento subsuperficial com fluxo intermitente (circulares com 0,18 m² de área superficial e 0,65 m de profundidade) plantados com *Phragmites australis* comparados a sistemas de fluxo contínuo.

Em relação à remoção de contaminantes emergentes, Ávila *et al.* (2013) reportaram remoções superiores em sistemas alimentados em batelada em relação aos de fluxo contínuo para ibuprofeno (85%), bisfenol A (89%) e diclofenaco (70%). Os sistemas utilizados possuíam escala de mesocosmos (1,5 m x 1,1 m x 0,5 m) e microcosmos (0,95 m x 0,7 m x 0,45 m) plantados com *P. australis*.

Apesar do número de estudos indicando melhor performance de sistemas alimentados em batelada e fluxo intermitente, muitos sistemas ainda são operados em fluxo contínuo, visto que há outros fatores intervenientes na eficiência de um WC.

3.3.3 Substrato

Outro parâmetro fundamental para o funcionamento de WCs é o substrato que constitui meio suporte para crescimento das plantas e biofilme. O substrato proporciona movimento do efluente no interior do sistema resultando no aumento de contato entre a fração líquida e as zonas ativas (biofilme e rizosfera) de tratamento, se comparado com WC-ES (KADLEC; WALLACE, 2009).

Adicionalmente, o substrato é um dos fatores com significativa influência na remoção de FPCP e fósforo. No Brasil, de acordo com levantamento realizado por Machado *et al.* (2017), os principais materiais utilizados são brita, areia, areia de cascalho, cascalhinho e escória siderúrgica.

Como resultado, em sistemas utilizando estes substratos, o principal mecanismo de remoção de fósforo é via precipitação resultante da associação com íons de cálcio, alumínio e ferro destes materiais. Todavia, outros materiais como argila expandida, zeólita, biocerâmica e dolomita, por exemplo, tem alta capacidade de sorção em sua estrutura (JU *et al.*, 2014; OZENGIN *et al.*, 2016; PROCHASKA; ZOUBOULIS, 2006).

Apesar de não serem tão explorados em território nacional, outros materiais já têm sido amplamente investigados mundialmente. Wu *et al.* (2015) apresentaram revisão sobre uso de *wetlands* construídos para tratar efluentes (Quadro 1).

Quadro 1 - Substratos comumente selecionados para CWs

TIPO DE SUBSTRATOS	REFERÊNCIA
Materiais naturais	
Areia	Saeed e Sun (2013)
Brita	Calheiros <i>et al.</i> (2008)
Argila	Calheiros <i>et al.</i> (2008)
Calcita	Ann <i>et al.</i> (1999)
Mármore	Arias <i>et al.</i> (2001)
Vermiculita	Arias <i>et al.</i> (2001)
Bentonita	Xu <i>et al.</i> (2006)
Dolomita	Ann <i>et al.</i> (2011)
Calcário	Tao e Wang (2009)
Conchas	Seo <i>et al.</i> (2005)
Xisto	Saeed e Sun (2012)
Turfa	Saeed e Sun (2012)
Wollastonita	Brooks <i>et al.</i> (2000)
Rodolitos	Saeed e Sun (2012)
Zeólita	Crunch <i>et al.</i> (2011)
Resíduos industriais	
Escória	Cui <i>et al.</i> (2010)
Cinzas particuladas	Xu <i>et al.</i> (2006)
Cinzas de carvão	Ren <i>et al.</i> (2007)
Lodo de alumínio	Babatunde <i>et al.</i> (2010)
Cascalho de tijolo	Ren <i>et al.</i> (2007)
Moleanos	Mateus <i>et al.</i> (2012)
Retalhos de wollastonita	Hill <i>et al.</i> (1997)
Casca de dendê	Chong <i>et al.</i> (2013)
Produtos Artificiais	
Carvão ativado	Ren <i>et al.</i> (2007)
Agregados de baixa massa	Saeed e Sun (2012)
Adubo	Saeed e Sun (2012)
Silicato de cálcio hidratado	Li <i>et al.</i> (2011)
Ceramsite	Li <i>et al.</i> (2011)

Fonte: Adaptado de Wu *et al.* (2015)

Dentre os materiais apresentados no Quadro 1, destacam-se agregados de argila expandida e materiais que possuam argila em sua composição. A argila, em especial, tem ganhado destaque por seu baixo custo, disponibilidade natural e ser ecologicamente vantajosa para processos de adsorção.

Este material, bem como produtos à base de argila, possui alta capacidade de sorção e pode ser reutilizado, mesmo após saturação com fósforo, como fertilizante, por exemplo (WHITE *et al.*, 2011).

White *et al.* (2011) observaram que argila calcinada e tijolos de argila têm alta capacidade de retenção de fósforo. Após análises de adsorção e dessorção, os autores reportaram retenções médias de fósforo de 95,7, 495 e 1230 mg kg⁻¹ para tijolo, argila calcinada grosseira e argila calcinada fina, respectivamente.

Desta forma, indica-se que materiais à base de argila podem auxiliar sistemas de *wetlands* construídos via sorção na retenção de fósforo. Como exemplo, Ozengin *et al.* (2016) observaram remoções de fósforo total e ortofosfato superiores a 60 e 50%, respectivamente, das concentrações no afluente de 4 a 8 mg L⁻¹ de fósforo total e de 2,5 a 5 mg L⁻¹ de ortofosfato.

Além da remoção do fósforo, Dordio *et al.* (2009) reportaram que argila expandida tem capacidade de reter FPCPs. Após contato de 24 h com argila expandida, os compostos carbamazepina, ibuprofeno e ácido clorifíbrico foram removidos com eficiências variando de 60,1 a 95,1%, 54,5 a 92,5% e 30,6 a 58,1%, respectivamente. Para os ensaios, foram utilizadas soluções aquosas com concentrações variando de 1 a 50 mg L⁻¹.

Conclui-se desta forma que materiais ricos em argila devem ser melhor estudados como substrato alternativo aos convencionais no Brasil. Deve-se ressaltar que a seleção de materiais utilizados em sistemas de WCs deve ser cada vez mais criteriosa para promover otimização na eficiência dos sistemas.

Por fim, é essencial que a seleção do substrato leve em consideração sua capacidade de utilização como meio suporte para cobertura vegetal, visto a função da planta nos processos de remoção de contaminantes.

3.3.4 Cobertura Vegetal

A cobertura vegetal em WCs pode influenciar os processos de tratamento de efluente principalmente nos aspectos físicos e biológicos contribuindo para maior diversidade dos mecanismos de remoção dos contaminantes.

Dentre as principais funções físicas destacam-se a transpiração, base para crescimento de microrganismos nas raízes, retenção de particulados, redução da velocidade de escoamento, prevenção de ressuspensão e aumento da condutividade hidráulica (BRIX, 1994; KADLEC; WALLACE, 2009; VYMAZAL, 2011; VYMAZAL, 2013).

Como contribuição biológica, direta e indireta, destacam-se a liberação de oxigênio e exsudatos pelas raízes, adsorção pelas raízes e incorporação de alguns compostos à biomassa das macrófitas.

O aumento do oxigênio na rizosfera fornece condições para crescimento da microbiota aeróbia enquanto os exsudatos podem ser utilizados como fonte de carbono para estes mesmos organismos (CHEN *et al.*, 2016; MARTIN *et al.*, 2013). Assim, o crescimento de microrganismos nitrificantes e desnitrificantes é favorecido, aumentando a oxidação da amônia e otimizando os processos de nitrificação e desnitrificação (SINDILARIU *et al.*, 2008; PENG *et al.*, 2014).

Carranza-Diaz *et al.* (2014) observaram maiores remoções de nitrogênio em sistemas plantados em relação aos não plantados e atribuíram à oxidação da amônia na rizosfera e à retirada do nitrogênio pela planta.

Outros autores também têm relatado na literatura a capacidade de absorção de nutrientes pelas plantas através das raízes, especialmente do nitrogênio (JESUS *et al.*, 2017; SARMENTO *et al.*, 2012). Além do nitrogênio, alguns compostos como fósforo, cafeína e ácido clofibrico podem ser absorvidos pela biomassa vegetal, dependendo das características da planta e do efluente tratado (DORDIO *et al.*, 2009; JESUS *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2014).

Um resumo das principais possíveis contribuições das macrófitas para sistemas de *wetlands* construídos são expostos no Quadro 2.

Quadro 2 - Resumo das principais funções das macrófitas em *wetlands* construídos.

Parte da macrófita	Papel no processo de tratamento
Tecido vegetal aéreo	Atenuação da luz – redução do crescimento de fito-plâncton Isolamento durante o inverno Redução da velocidade do vento Atrativo estético para o sistema Acúmulo de nutrientes
Tecido vegetal submerso	Efeitos de filtração Redução da velocidade hidráulica – aumento da taxa de sedimentação e diminuição dos riscos de ressuspensão Fornecimento de área para crescimento de biofilme Liberação de oxigênio – aumento da degradação aeróbia Absorção de nutrientes
Raízes e rizomas no sedimento	Diminuição da erosão no sedimento Prevenção de colmatção em sistemas verticais Liberação de oxigênio – aumento de biodegradação e nitrificação Absorção de nutrientes Liberação de antibióticos

Fonte: Adaptado de Brix (1997)

É imprescindível levar em consideração que nem toda cobertura vegetal impacta positivamente nos sistemas de *wetlands* construídos. Brisson e Charazenc (2009) constataram que a seleção da espécie é de extrema importância em estudo sobre a influência de macrófitas em 35 experimentos com sistemas de WCs. De acordo com os autores, isto se deve às diferentes estruturas que compõem cada espécie e sua adaptação ao modelo do sistema utilizado, podendo favorecer, dificultar ou ter influência nula nos processos de tratamento.

Tais afirmações foram confirmadas por Vymazal (2011) que apresentou comparativo de estudos apontando a não influência ou influência negativa da presença de macrófitas no tratamento dos esgotos sanitários. Dentre os principais parâmetros identificados como não influenciados ou influenciados negativamente vale destacar a concentração de matéria carbonácea (em termos de demanda química de oxigênio - DQO), nitrato, fósforo, coliformes, óxidos de enxofre.

Portanto, a seleção da espécie vegetal deve ser estudada para que seja um fator de impacto positivo nas remoções dos poluentes em sistemas de WCs.

No Quadro 3 são apresentadas algumas das espécies mais comumente utilizadas para otimizar sistemas de WCs no Brasil, segundo levantamento realizado por Machado *et al.* (2017) avaliando 39 trabalhos brasileiros sobre *wetlands* construídos.

Quadro 3 - Famílias, espécies e origem de plantas utilizadas em WCs no Brasil.

Família	Espécie	Origem	Configuração	Referência
Amaranthaceae	<i>Alternanthera philoxeroides</i> Griseb	Nativa	WC-H	Matos <i>et al.</i> (2010)
Cannaceae	<i>Canna sp.</i>	Nativa	WC-H	Paulo <i>et al.</i> (2013)
Cyperaceae	<i>Cyperus spp.</i>	Nativa	WC-V	Sarmento <i>et al.</i> (2013)
	<i>Cyperus isocladius</i>	Exótica	WC-H	Paulo <i>et al.</i> (2013)
	<i>Cyperus papyrus</i>	Nativa	WC-H	Sezerino <i>et al.</i> (2012)
			WC-V	Trein <i>et al.</i> (2015)
	<i>Cyperus papyrus nanus</i>	N.D.	WC-V	Trein <i>et al.</i> (2015)
Heliconiaceae	<i>Heliconia psittacorum</i> L.F.	Nativa	WC-H	Paulo <i>et al.</i> (2013)
				Teodoro <i>et al.</i> (2014)
	<i>Heliconia rostrata</i>	Nativa	WC-V	Sarmento <i>et al.</i> (2013)
Juncus	<i>Juncus spp.</i>	Nativa	WC-H	Sousa <i>et al.</i> (2004)
Orchidaceae	<i>Arundina bambusifolia</i>	Exótica	WC-V	Paulo <i>et al.</i> (2013)
	<i>Avena strigosa</i> Schreb	Nativa	WC-H	Matos <i>et al.</i> (2010)
	<i>Brachiaria decumbens</i>	Naturalizada	WC-V	Mant <i>et al.</i> (2006)
	<i>Brachiaria humidicola</i>	Exotica	WC-SS	Bastos <i>et al.</i> (2010)
			WC-V	Fia <i>et al.</i> (2014)
			WC-H	Matos <i>et al.</i> (2012)
	<i>Cynodon spp</i>	Nativa	WC-V	Calderón-Vallejo <i>et al.</i> (2015)
			WC-V	Lana <i>et al.</i> (2013)
			WC-V	Von Sperling (2015)
Poaceae			WC-H	Fia <i>et al.</i> (2015)
	<i>Cynodon dactylon</i> Pers.	Nativa	WC-H	Matos <i>et al.</i> (2010)
				Rossmann <i>et al.</i> (2012)
	<i>Lolium multiflorum</i> Lam.	Cultivada	WC-H	Rossmann <i>et al.</i> (2013)
				Fia <i>et al.</i> (2010)
	<i>Oryza sativa</i>	Cultivada	WC-H	Meira <i>et al.</i> (2013)
	<i>Pennisetum purpureum</i> schum	Nativa	WC-H	Matos <i>et al.</i> (2012)
			WC-V	Mant <i>et al.</i> (2006)
	<i>Phragmites australis</i>	Naturalizada	WC-V	Mant <i>et al.</i> (2006)

(Continua)

(Continuação)

	<i>Hymenachne grumosa</i>	Nativa	WC-H	Silveira <i>et al.</i> (2015)
			WC-H	Horn <i>et al.</i> (2014)
			WC-V	Fia <i>et al.</i> (2015)
	<i>Zizaniopsis bonarienses</i>	Nativa	WC-H	Kafer <i>et al.</i> (2015)
			WC-H	Philippi <i>et al.</i> (2006a)
Pontederiaceae	<i>Eichhornia crassipes</i>	Nativa	WC-MF	Philippi <i>et al.</i> (1999)
			WC-V	Borges <i>et al.</i> (2008)
			WCH	Platzer <i>et al.</i> (2007)
	<i>Typha spp</i>	Nativa	WC-H	Fia <i>et al.</i> (2014)
			WC-ES	Bastos <i>et al.</i> (2010)
			WC-V	Philippi <i>et al.</i> (2006b)
	<i>Typha domingensis</i>	Nativa	WC-V	Sezerino <i>et al.</i> (2012)
			WC-H	
Typhaceae			WC-V	Pelissari <i>et al.</i> (2014)
			WC-ESS	Gomes <i>et al.</i> (2014)
			WC-H	Matos <i>et al.</i> (2010)
			WC-H	Costa <i>et al.</i> (2013)
	<i>Typha latifolia</i>	Nativa	WC-H	Costa <i>et al.</i> (2015)
			WC-H	Dornelas <i>et al.</i> (2009)
			WC-H	Von Sperling <i>et al.</i> (2010)
			WC-H	Von Sperling (2015)
			WC-H	Barreto <i>et al.</i> (2015)
Zanthorrhoeaceae	<i>Hemerocallis flava</i>	Exótica	WC-H	Prata <i>et al.</i> (2013)
Zingiberaceae	<i>Alpinia purpurata</i>	Exótica	WC-V	Paulo <i>et al.</i> (2013)
Zingiberaceae	<i>Hedychium coronarium</i>	Naturalizada	WC-V	Sarmiento <i>et al.</i> (2013)

Legenda: N.D. – não determinado; WC-ES – wetlands construídos de escoamento superficial; WC-ESS – *wetland* construído de escoamento subsuperficial; WC-H – *wetland* construído de escoamento subsuperficial horizontal; WC-V – *wetland* construído de escoamento subsuperficial vertical; WC-MF – wetlands construídos de escoamento superficial com macrófitas flutuantes.

Fonte: Adaptado de Machado *et al.* (2017).

Neste trabalho foi escolhida a macrófita *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms., popularmente conhecida como aguapé, devido à sua presença natural na região e sua ampla utilização em sistemas de WCs, inclusive em sistemas de escoamento subsuperficial (BURGOS *et al.*, 2017; PATIL *et al.*, 2016; MELLO *et al.*, 2017; RADU *et al.*, 2015).

3.3.4.1 Aguapé (*Eichhornia crassipes*)

O aguapé (*Eichhornia crassipes*) é uma planta nativa da região Amazônica que pode ser encontrada por toda a extensão nacional. Esta espécie foi difundida globalmente para uso ornamental devido ao valor paisagístico atribuído à flor desta espécie (BARRETT, 1980).

De acordo com Souza e Lorenzi (2005), o aguapé pertence à família Pontederiaceae, onde incluem-se plantas angiospermas monocotiledôneas. Sua estrutura inclui aerênquimas, estruturas intercelulares preenchidas por ar, e possui 95% de água em sua composição. Isto permite à esta espécie a capacidade de flutuação em meio líquido, sendo apta para sistemas de macrófitas flutuantes.

Em ambientes aquáticos naturais, devido ao seu rápido crescimento e capacidade de consumo de oxigênio e nutrientes, esta macrófita é considerada uma espécie invasora, visto que há inibição do crescimento de outras espécies no mesmo local (SINGH *et al.*, 2015).

Contudo, em ambientes controlados como sistemas de *wetlands* construídos, estas plantas têm sido utilizadas e visto como promissoras para remoção de contaminantes, em especial nutrientes e metais.

Os principais mecanismos de remoção na *Eichhornia crassipes* são fitovolatilização nas folhas, fitoacumulação, fitoextração e biodegradação nos pecíolos e rizofiltração nas raízes flutuantes (MISHRA; MAITI, 2017).

No Quadro 4 são expostos os principais contaminantes removidos pelo aguapé e as porcentagens de remoção encontradas na planta, de acordo com Mishra e Maiti (2017).

Quadro 4 - Fitoacumulação de contaminantes orgânicos e inorgânicos de soluções aquosas por aguapé (*E. crassipes*).

Contaminante	Condição experimental	Remoção máxima	Referência
Ag, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn	Tempo de contato: 20 d Concentração inicial: 0, 0,1, 0,3, 0,5, 1,0, 3,0, 5,0 mM	Porcentagem de tolerância: Ag (53,35%), Cd (48,52%), Cr (56,39%), Cu (47,59%), Hg (16,52%), Ni (26,30%), Pb (52,50%), Zn (85,50%)	Odjegba e Fasidi (2007)
As	Concentração inicial: 400 µg L ⁻¹	100%	Misbahuddin e Fariduddin (2002)
Cd	Concentrações iniciais: 0,06 -10 mg L ⁻¹	82-90%	Prakash <i>et al.</i> (1987)
Cd, Pb e Sr	Concentrações iniciais: 5, 25, 50 e 100 µg cm ⁻³	Raízes (50%) e folhas (30%) Remoções: 100, 91 e 82% a 0,1, 0,5 e 1,0 mg L ⁻¹ , respectivamente	Orajasg <i>et al.</i> (1987)
Clorpirifós	Concentração inicial: 0,1, 0,5 e 1,0 mg L ⁻¹ Tempo de contato: 20 d	Absorção: raízes (310 (28) mg kg ⁻¹), pecíolo (180 (12) mg kg ⁻¹) e folhas (295 (25) mg ⁻¹) para 1 mg L ⁻¹	Anudechakul <i>et al.</i> (2015)
Corantes têxteis (vermelho RB e preto B)	Concentração inicial: 10-50 mg L ⁻¹ Tempo de contato: 6 d	Vermelho RB (95%) e preto B (99,5%)	Muthunarayanan <i>et al.</i> (2011)
Cr e Zn	Concentração inicial: 1, 5, 10 e 20 mg L ⁻¹ Tempo de contato: 11 d	Cr (84%) e Zn (95%)	Mishra e Tripathi (2009)
¹²³ Cs	Concentração inicial: 30-260 Bq mL ⁻¹ Tempo de contato: 21 d	33%	Saleh (2012)
Cu e Cd	Concentração inicial: Cu (0,35, 0,70 e 1,05 mg L ⁻¹) e Cd (0,27, 0,54 e 0,81 mg L ⁻¹)	90%	Swain <i>et al.</i> (2014)
Dicofol	Concentração inicial: 1 mg L ⁻¹	53,24 µg g ⁻¹ (95%)	Xia (2008)
Ethion	Concentração inicial: 0,05, 0,1 e 1,0 mg L ⁻¹ Tempo de contato: 21 d	69%	Xia e Ma (2006)
Fe, Zn, Cu, Cr e Cd	Concentração inicial 1, 2 e 5 mg L ⁻¹	> 90%	Mishra e Tripathi (2008)
Naftaleno	Concentração inicial: 15 mg L ⁻¹ Tempo de contato: 21 d	100%	Nesterenko-Malkovskaya <i>et al.</i> (2012)
Pb	Concentração inicial: 0,5-12 mg L ⁻¹ Tempo de contato: 6 h	7,27-148,8 mg kg ⁻¹ dia ⁻¹ 85-92%	Prakash <i>et al.</i> (1987)

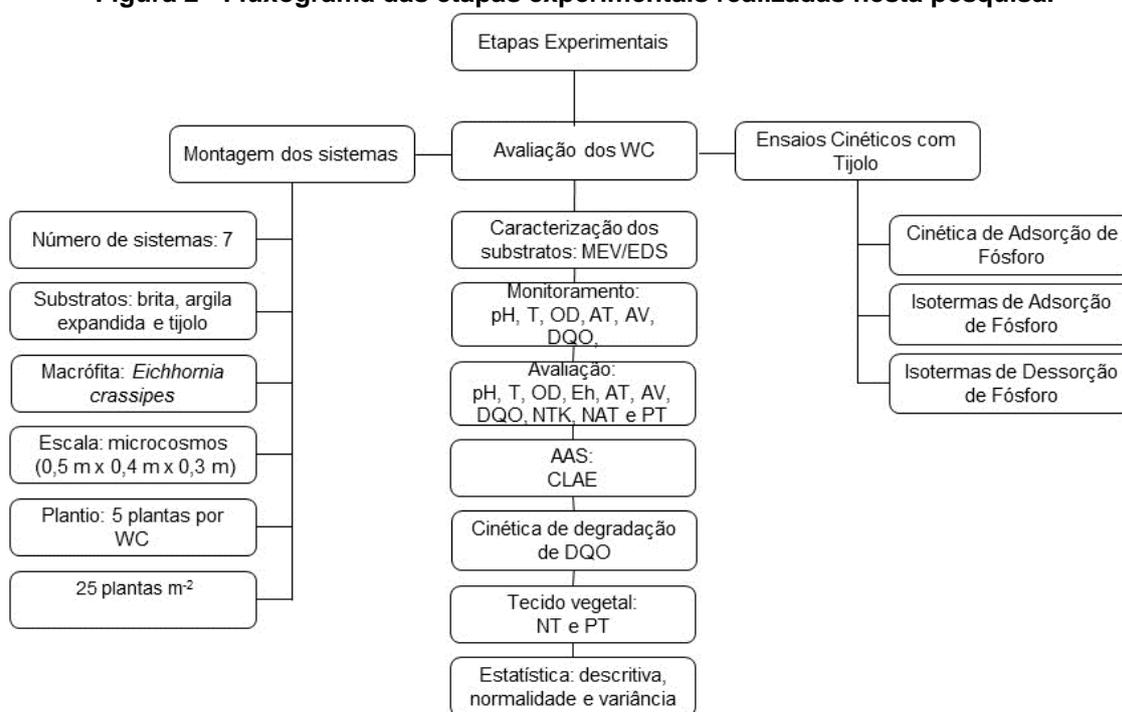
Fonte: Adaptado de Mishra e Maiti (2017)

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são descritas as etapas metodológicas aplicadas para o cumprimento dos objetivos propostos. A parte experimental compreende as etapas de projeto, confecção, montagem, instalação e operação dos sistemas de *wetlands* construídos.

Os procedimentos experimentais adotados neste trabalho são apresentados no fluxograma esquemático na Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma das etapas experimentais realizadas nesta pesquisa.



Fonte: Autoria própria (2018)

4.1 CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL

O experimento foi conduzido no Laboratório de Saneamento (LabSan) na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Curitiba, sede Ecoville (25°26'39"S, 49°21'16"O) em 934,36 m de altitude e clima temperado, com verão ameno (Cfb).

Para realizar a comparação de diferentes parâmetros de projeto que podem influenciar na eficiência do tratamento de esgotos sanitários com menor concentração de matéria carbonácea ("fraco"), sete sistemas de *wetlands* construídos (WC) foram montados, sendo quatro destes plantados e três não plantados.

Os sistemas foram divididos em sistema não plantado preenchido com brita (WC-B), sistema plantado preenchido com brita (WC-BP), sistema não plantado preenchido com argila expandida (WC-A), sistema plantado preenchido com argila expandida (WC-AP), sistema não plantado preenchido com tijolo vermelho (WC-T), sistema plantado preenchido com tijolo vermelho (WC-TP) e sistema com macrófitas flutuantes (WC-MF), como apresentado na Figura 3.

Os sistemas, em escala de microcosmos – área superficial < 0,5 m² (LI *et al.*, 2014), foram confeccionados em caixas de polipropileno nas dimensões de 0,50 m x 0,40 m x 0,30 m, totalizando volume total de 60 L.

Os sistemas foram preenchidos com uma camada de altura de 0,2 m de cada substrato, e foi mantida uma camada de 0,05 m de altura (zona morta). Os valores de volume útil e porosidade são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Volume útil e porosidade dos sistemas WC-A, WC-AP, WC-T, WC-TP, WC-B, WC-BP, WC-MF.

Sistema	Volume útil (L)	Porosidade (%)
WC-A	10	33
WC-AP	10	33
WC-T	12	40
WC-TP	12	40
WC-B	9	30
WC-BP	9	30
WC-MF	10*	-

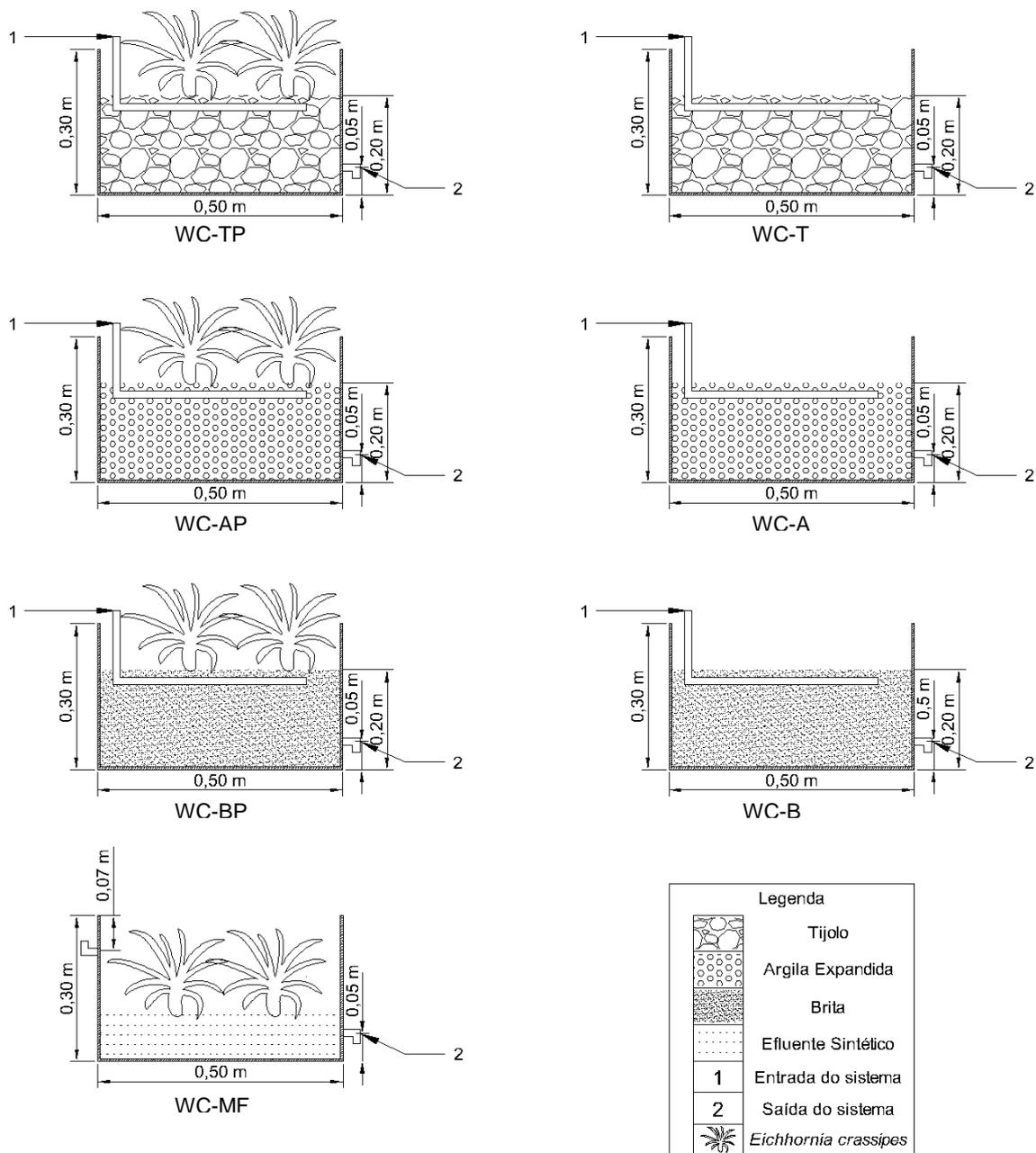
Legenda: *Volume utilizado para fins de comparação com os demais sistemas.

Fonte: Autoria própria (2018)

O sistema com macrófitas flutuantes foi alimentado com 10 L de efluente para não diferir dos demais sistemas em volume. A alimentação dos sistemas foi feita em batelada para garantir melhor controle, maior estabilidade e aeração, visto que este modo operacional pode favorecer a eficiências de tratamento de WC.

Os sistemas foram alimentados três vezes por semana, às segundas, quartas e sextas-feiras, com efluente sintético, simulando esgoto sanitário com baixa concentração de matéria carbonácea (“fraco”), resultando em bateladas com ciclos de 48 h-48 h-72 h.

Figura 3 - Desenho esquemático dos sistemas WC-A, WC-AP, WC-T, WC-TP, WC-B, WC- BP e WC-MF.



Legenda: WC-A – *wetlands* construído com argila expandida; WC-AP – *wetlands* construído com argila expandida plantado; WC-T – *wetlands* construído com tijolo; WC-TP – *wetlands* construído com tijolo plantado; WC-B - *wetlands* construído com brita; WC-BP - *wetlands* construído com brita plantado; WC-MF - *wetlands* construído com macrófitas flutuantes.

Fonte: Autoria própria (2018)

4.2 COBERTURA VEGETAL

Para verificar o papel da cobertura vegetal no comportamento dos sistemas de WCs, foi escolhida a macrófita aquática *Eichhonia crassipes* (Mart.) Solms por ser uma espécie nativa da região e por ter apresentado resultados satisfatórios na remoção contaminantes (Quadro 4).

As mudas da *Eichhonia crassipes* foram coletadas no Parque Náutico, localizado em Curitiba, PR, e transportadas ao LabSan da UTFPR, sede Ecoville da UTFPR, onde foram mantidas em caixas de estabilização até o dia do plantio.

Após duas semanas, as plantas foram lavadas com água deionizada abundante a fim de remover impurezas presentes em suas superfícies. Após a lavagem, cinco mudas foram transferidas para cada sistema com substrato a ser plantado, totalizando densidade de 25 plantas m⁻² e 7 plantas para o sistema flutuante, totalizando 35 plantas m⁻².

Posteriormente ao plantio, as plantas foram acompanhadas visualmente por aproximadamente um mês, sendo verificadas semanalmente para investigar sua adaptação aos sistemas instalados.

Durante este período, assim como no decorrer da operação dos sistemas, as plantas foram semanalmente manejadas, sendo substituídos indivíduos que tenham morrido e removidas partes que tenham sido desmembradas de cada sistema para evitar que contaminantes ou matéria carbonácea fossem reinseridos devido à decomposição das plantas.

4.3 EFLUENTE SINTÉTICO

Na alimentação dos sistemas, foi utilizado efluente sintético simulando esgoto sanitário com baixa concentração de matéria carbonácea (DQO < 250 mg L⁻¹) de acordo com classificação de Metcalf e Eddy (2005). O efluente foi preparado de acordo com Torres (1992), sendo adicionado o fármaco ácido acetilsalicílico (AAS), conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição do efluente sintético simulando esgoto sanitário

Descrição	Quantidade para 1 L (g)
Extrato de Carne	0,1
Amido Solúvel PA (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	0,005
Farinha de Trigo	0,1
Sacarose (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)	0,00875
Cloreto de Amônio PA – ACS (NH ₄ Cl)	0,051
Detergente (gota)	1
Celulose Microcristalina USP	0,0015
Cloreto de Sódio PA (NaCl)	0,25
Cloreto de Magnésio PA (MgCl ₂ ·6H ₂ O)	0,007
Cloreto de Cálcio Anidro PA (CaCl ₂)	0,0045
Fosfato de Potássio Mono. PA – ACS (KH ₂ PO ₄)	0,0132
Bicarbonato de Sódio PA – ACS (NaHCO ₃)	0,1
Ácido acetilsalicílico PA - C ₉ H ₈ O ₄	300 x 10 ⁻⁶

Fonte - Adaptado de Torres (1992).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Para caracterização dos substratos, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS) no microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo EVO/MAI 15.

O preparo das amostras consistiu primeiramente na secagem do material em estufa de recirculação forçada da marca Medclave a 40 °C por 48 ou 72 h. Posteriormente, os materiais foram levados ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da UTFPR, câmpus Curitiba, sede Centro. As amostras foram fixadas a suportes metálicos com fitas de carbono e recobertas com outro no metalizador Quorum, modelo Q150RES, para evitar o acúmulo de cargas negativas (DEDAVID *et al.*, 2007).

A análise de MEV consistiu na obtenção de fotomicrografias da estrutura física dos substratos nas amplitudes de 500, 2.000, 5.000, 10.000 e 20.000 vezes. Paralelamente foi realizada a análise de EDS, utilizada para identificação qualitativa da composição química dos materiais utilizados: brita, argila expandida e tijolo.

4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para fins de avaliação, os procedimentos experimentais foram divididos em duas etapas: Monitoramento Prévio e Avaliação dos sistemas.

O monitoramento prévio teve início no dia 11 de outubro de 2016, 30 dias após início da operação dos sistemas, e término em 01 de novembro de 2016. Nesta etapa, as avaliações dos sistemas foram realizadas semanalmente.

A etapa de avaliação dos sistemas teve início em 28 de novembro de 2016 e término em 05 de julho de 2017. Os sistemas foram operados durante 296 dias.

4.6 MONITORAMENTO DOS SISTEMAS

Para monitorar a estabilidade e desempenho dos sistemas em estudo, amostras de afluente e efluente foram coletadas 24 h após a alimentação. As análises laboratoriais foram realizadas imediatamente após a coleta das amostras.

Os parâmetros físicos e químicos foram determinados no Laboratório de Saneamento (LabSan) do Departamento Acadêmico de Construção Civil e do ácido acetilsalicílico (AAS) no Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA) e no Núcleo Interdisciplinar de Pesquisa em Tecnologias Ambientais (NIPTA) do Departamento Acadêmico de Química e Biologia, pertencentes a UTFPR, câmpus Curitiba, sede Ecoville.

Os parâmetros, métodos de análise, número dos métodos e as referências utilizados na caracterização do efluente sintético e no monitoramento dos sistemas de WCs são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros analisados e metodologias utilizadas.

Parâmetros	Método de Análise	Número do Método	Referência
T (°C)	Potenciométrico	-	-
pH	Potenciométrico	4500-H ⁺ B	Rice <i>et al.</i> (2012)
OD (mg L ⁻¹)	Polarográfico*	4500-O B'	Rice <i>et al.</i> (2012)
E _H	Potenciométrico	2580 ORP	Rice <i>et al.</i> (2012)
AT (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	Titulométrico	-	Ripley, Boyle e Converse (1986)
AV (mgHAc L ⁻¹)	Titulométrico	-	Dillalo e Albertson (1961)
DQO (mg L ⁻¹)	Espectrofotométrico	5220 D	Rice <i>et al.</i> (2012)
NTK (mg L ⁻¹)	Titulométrico	4500-N _{org}	Rice <i>et al.</i> (2012)
NAT(mg L ⁻¹)	Titulométrico	4500-N C	Rice <i>et al.</i> (2012)
Nitrito	Espectrofotométrico	4500-NO ₂ ⁻ B	Rice <i>et al.</i> (2012)
Nitrato	Espectrofotométrico	4500-NO ₃ ⁻ dimetilfenol	Rice <i>et al.</i> (2012)
PT (mg L ⁻¹)	Espectrofotométrico	4500_P	Rice <i>et al.</i> (2012)
AAS (mg L ⁻¹)	CLAE	-	Ide <i>et al.</i> (2017)**

Legenda: pH – potencial Hidrogeniônico; T (°C) – temperatura do líquido; OD (mg L⁻¹) – oxigênio dissolvido; E_H (mV) – potencial de oxirredução; AT (mgCaCO₃ L⁻¹) – alcalinidade total; AV (mgHAc L⁻¹) – ácidos voláteis; DQO (mg L⁻¹) – demanda química de oxigênio; NTK (mg L⁻¹) – nitrogênio total de Kjeldahl; NAT(mg L⁻¹) – nitrogênio amoniacal; PT (mg L⁻¹) – fósforo total; AAS (mg L⁻¹) – ácido acetilsalicílico; CLAE – cromatografia líquida de alta eficiência; * – sonda YSI, modelo F-1550a; ** – metodologia adaptada.

Fonte: Autoria própria (2018)

4.6.1 Ácido Acetilsalicílico e Ácido Salicílico

Como a concentração do ácido acetilsalicílico (AAS) adicionada aos sistemas foi de aproximadamente 300 ng L⁻¹, foi necessário adotar o método de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para ter maior precisão e eficiência na determinação deste fármaco nas amostras analisadas.

4.6.1.1 Extração de fase sólida

Previamente ao uso do CLAE, foi feita extração da fase sólida (EFS) dos analitos das amostras aquosas para extrair o AAS da fase aquosa, além de isolar e pré-concentrar o fármaco para que outras possíveis espécies existentes no meio não interferissem nas análises.

Inicialmente, foram filtrados 250 mL da amostra em membrana de acetato de celulose 0,45 µm de porosidade para remover o material

particulado, e ajustado o pH para 3,0 por meio de adição de solução de HCl 6 mol L⁻¹.

A extração da fase sólida foi realizada em cartucho de octadesilcilano, C18. Cada cartucho foi pré-condicionado com 6 mL de hexano, 6 mL de acetato de etila, 6 mL de metanol e 6 mL de água ultrapura (pH 3).

A eluição dos analitos foi realizada com 6 mL de acetona e 6 mL de acetonitrila, recolhidas em balões de vidro borossilicato de 200 mL de fundo chato. As amostras foram secas em rotaevaporador, reconstituídas com 0,5 mL de acetonitrila, e posteriormente mantidas no ultrassom durante 30 segundos.

4.6.1.2 Cromatografia líquida de alta eficiência

A cromatografia líquida de alta eficiência foi realizada em um cromatógrafo *Agilent* modelo 1260, equipado com bomba quaternária de 600 bar, coluna de octadecilsilano (*Eclipse Plus C18*) com 5 µm de diâmetro de poro, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno. O cromatógrafo contém um detector com arranjo de fotodiodos, modelo 1260.

A vazão escolhida foi 1,0 mL min⁻¹ e foi utilizada eluição isocrática com composição de fase móvel 1:1 entre solução ácida com pH 3,5 e acetonitrila. O comprimento de onda utilizado foi de 230 nm para leitura do ácido acetilsalicílico e ácido salicílico (Apêndice C).

4.6.2 Quantificação de Nitrogênio e Fósforo na *E. crassipes*

Cinco amostras de cada sistema foram coletadas e lavadas com água deionizada. Em seguida, as plantas foram desmembradas em raízes, caules e folhas, e secas em estufa com circulação de ar a 60 °C por 72 h para atingir massa constante. Após este período, as amostras foram trituradas com triturador tipo Milley e separadas para determinação do teor de nitrogênio.

Para determinação de nitrogênio total, de acordo com a metodologia proposta pela Embrapa (1999), 0,3 g da amostra da planta, acrescida de 0,3 g de ácido salicílico, foram levadas para a digestão de nitrogênio total de Kjeldahl. A adição de ácido salicílico promove a redução do nitrato ao nitrogênio amoniacal. Após resfriamento, as amostras foram destiladas e tituladas para a determinação de NTK conforme metodologia proposta por Rice *et al.* (2012).

Após a primeira etapa da secagem, é recomendada separação de 0,3 g de amostra novamente, que devem ser mantidas na estufa a 105 °C por uma hora para correção final da matéria seca. As amostras utilizadas na quantificação de nitrogênio não devem ser levadas à esta temperatura para não haver interferência analítica devido à perda de nitrogênio por volatilização.

A quantificação de fósforo foi realizada seguindo metodologia proposta por Pompêo e Moschini-Carlos (2003). Após a etapa de secagem e trituração, 0,3 g de amostra foram calcinadas em mufla a 550 °C por uma hora em cadinhos previamente calcinados também a 550 °C por 1 h. Após resfriamento em dessecador, as cinzas foram retiradas com lavagens sucessivas com 25 mL de solução de ácido clorídrico 1 N e transferidas para erlenmeyers de 125 mL.

Em seguida, os erlenmeyers foram aquecidos por 15 min em chapa aquecedora e, após resfriamento, as amostras serão primeiramente diluídas em balões de 100 mL com água destilada. As diluições adicionais foram realizadas em tubos de ensaio de 10 mL. A determinação do teor de fósforo se deu a partir da adição de 1 mL de reagente misto na amostra final diluída em tubos de no máximo 15 mL e agitação manual. Após aproximadamente 15 min de reação, as amostras foram lidas em espectrofotômetro HACH UV-vis, DR 5000, com comprimento de onda de 882 nm.

Este procedimento foi repetido para cada parte triada das plantas, ou seja, raízes, caules e folhas, possibilitando determinar a parte que mais contribuiu para armazenamento deste nutriente.

4.7 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA CARBONÁCEA

Além da avaliação da eficiência de operação dos sistemas WCs, foram realizados ensaios cinéticos de degradação de matéria orgânica para obtenção dos coeficientes de degradação de matéria orgânica (k e k_B).

As amostras foram coletadas em duplicata de hora em hora durante 8 h. Posteriormente, os modelos de primeira ordem, Brasil *et al.* (2007) e Kadlec e Knight (1996), também conhecido como k - C^* , foram ajustados aos dados obtidos experimentalmente de acordo com as equações apresentadas no Quadro 5.

Quadro 5 - Modelos de ajuste cinético para degradação de matéria carbonácea utilizadas neste trabalho.

Modelos	Equações
Primeira ordem	$C_e = C_a \times e^{(-k \times t)}$
Brasil <i>et al.</i> (2007)	$C_e = C_a \times e^{(-k_B \times t^n)}$
Kadlec e Knight (1996) – k - C^*	$C_e - C^* = (C_a - C^*) \times e^{(-k^* \times t)}$

Legenda: C_e – DQO efluente (mg L^{-1}); C_a – DQO afluente (mg L^{-1}); C^* – DQO residual (mg L^{-1}); k – coeficiente de decaimento de primeira ordem (d^{-1}); k_B – coeficiente de decaimento de primeira ordem proposto por Brasil *et al.* (2007) (d^{-1}); k^* – coeficiente de decaimento de primeira ordem proposto por Kadlec e Knight (1996); t – tempo (d^{-1}); n – coeficiente de aumento da resistência da matéria orgânica remanescente (adimensional).

Fonte: Autoria própria (2018).

4.8 TESTES ADSORTIVOS DE FÓSFORO

Testes adsorptivos de fósforo foram realizados com utilização do tijolo como material adsorvente para melhor compreensão desta possível via de remoção nos sistemas plantados preenchidos com tijolos. Assim, foram realizados ensaios de equilíbrio (cinética) de adsorção e de isothermas de adsorção e dessorção.

4.8.1 Cinética de Adsorção

Previamente à realização dos ensaios, o tijolo foi seco em estufa marca Medclave, a 60 °C por 24 h. Posteriormente, esse material foi triturado em moinho de panelas Diarmática, modelo HSM100 e peneirado em agitador de peneiras BERTEL utilizando a fração entre 0,3 mm e 4,8 mm.

Após o preparo do adsorvente, 3 g de tijolo transferidos para tubos tipo Falcon de 50 mL, onde foram adicionados 45 mL de solução de fósforo (KH_2PO_4) na concentração de 250 mg L⁻¹ de fósforo inorgânico em solução de KCl 0,01 M. Os frascos foram tampados e agitados a aproximadamente 25 °C durante 96 h em incubadora *Shaker* SL222 SOLAB a 150 rpm.

Os ensaios foram realizados em seis réplicas com amostras sendo retiradas a cada hora entre os intervalos de tempo de 0-3 h, a cada três horas entre os intervalos de tempo de 3-12 h, e a cada doze horas entre os intervalos de tempo de 12-96 h. Em seguida, as amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo faixa azul (12,5 cm de diâmetro) e preparadas para quantificação do fósforo inorgânico por espectrofotometria (RICE *et al.*, 2012) na solução remanescente (Apêndice C).

A determinação do teor de fósforo se deu de a partir da adição de 1 mL de reagente misto em 10 mL de amostra e agitação manual. Após aproximadamente 15 min de reação, as amostras foram lidas em espectrofotômetro HACH UV-vis, DR 5000, com comprimento de onda de 882 nm.

Assim, os modelos cinéticos teóricos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram ajustados às curvas experimentais utilizando o *software* Origin® 8.5.1 para identificar o mecanismo de controle do processo de adsorção.

As equações utilizadas para os ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais são apresentadas no Quadro 6.

Quadro 6 - Modelos de ajuste cinético aplicados no ajuste dos dados dos ensaios de adsorção do fósforo.

Modelos	Equações
Pseudo-primeira ordem*	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 \times t})$
Pseudo-segunda ordem**	$q_t = \frac{q_e^2 \times k_2 \times t}{1 + q_e \times k_2 \times t}$

Legenda: * - Lagergren (1898); ** - Ho e McKay (1999); q_t – massa adsorvida de fósforo por massa de tijolo no instante “t” (mg g^{-1}); q_e – massa adsorvida de fósforo por massa de tijolo no equilíbrio (mg g^{-1}); t – tempo de contato (h); k_1 – constante de reação de primeira ordem (h^{-1}); k_2 – constante de reação de segunda ordem (h^{-1}).

Fonte: Autoria própria (2018).

4.8.2 Isotermas de Adsorção

Os ensaios para determinação das isotermas de adsorção foram conduzidos em seis réplicas, a partir da adaptação da metodologia utilizada por White *et al.* (2011). O adsorvente (tijolo) foi preparado de forma similar ao descrito no item 4.8.1. Após o preparo, 3 g de material foram transferidos para tubos tipo Falcon de 50 mL, seguido da adição de 45 mL de solução aquosa contendo fósforo na concentração variável de 5 a 150 mg L^{-1} , e em solução de KCl 0,01 M, conforme mencionado no item 4.8.1.

Os tubos tipo Falcon foram fechados e mantidos em agitação a 150 rpm a temperatura controlada de 25 °C durante 48 h em incubadora *Shaker* SL222 SOLAB. Após a retirada, as amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo faixa azul (12,5 cm de diâmetro) e preparadas para quantificação de fósforo inorgânico por espectrofotometria (RICE *et al.*, 2012) na solução remanescente. A determinação do teor de fósforo se deu de forma similar a descrita no item 4.8.1.

Os modelos das isotermas de Langmuir e de Freundlich (Quadro 7) e plotados os gráficos da quantidade de fósforo inorgânico adsorvida por unidade de massa do adsorvente tijolo *versus* concentração de exposição.

Quadro 7 - Isotermas de Langmuir e Freundlich.

Modelos	Equações
Langmuir	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \times k_L \times C_t}{1 + (k_L \times C_t)}$
Freundlich	$q_e = k_f \times C_t^{1/n}$

Legenda: q_e – quantidade de adsorvato por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}); $q_{m\acute{a}x}$ – capacidade máxima de adsorção por massa de adsorvente (mg g^{-1}); k_L – constante de Langmuir (L mg^{-1}); k_f – Constante de Freundlich ($\text{mg}^{-1(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$); C_t – concentração de fósforo no tempo t em fase fluida (mg L^{-1}); $1/n$ – expoente de Freundlich.

Fonte: Autoria própria (2018).

4.8.3 Isotermas de Dessorção

Os ensaios de dessorção de fósforo foram realizados imediatamente no adsorvente residual das isotermas de adsorção. Assim, para as mesmas seis réplicas de cada ponto, foram adicionados 45 mL de solução de KCl 0,01 M.

Os tubos tipo Falcon foram fechados e mantidos novamente em agitação a 150 rpm por 48 h a 25 °C na incubadora *shaker*. Após este período, a fração remanescente foi filtrada em papel de filtro quantitativo faixa azul (12,5 cm de diâmetro) e preparadas para determinação do teor de fósforo inorgânico por espectrofotometria (RICE *et al.*, 2012). A determinação do teor de fósforo se deu de forma similar a descrita no item 4.8.1.

A massa de fósforo retida no substrato foi calculada como a diferença entre a massa de fósforo adsorvida no tijolo e a massa de fósforo na solução de KCl 0,01 M. Assim, a capacidade de retenção de fósforo (P_R) pode ser definida, segundo White *et al.* (2011), como a massa de fósforo ligada ao substrato após 48 h.

De acordo com a metodologia reportada por Pant *et al.* (2001), o parâmetro f é obtido pela diferença entre a massa de fósforo adsorvida (P_{AD}) e a massa recuperada na solução líquida. Assim, P_R pode ser calculado de acordo com a Equação 1.

$$P_R = P_{AD} \times f \quad \text{(Equação 1)}$$

Em que: f é a fração média de fósforo retida no tijolo, P_R é a massa de fósforo retida no tijolo (mg g^{-1}) e P_{AD} é a massa de fósforo adsorvida no tijolo (mg g^{-1}). O coeficiente angular f pode ser obtido por meio do gráfico P_R versus P_{AD} adotando os pontos 0,0 para obtenção do coeficiente linear.

4.9 ESTATÍSTICA

Estatísticas descritivas foram usadas para descrever os dados experimentais nos sistemas de WCs. Na comparação entre os sistemas foi aplicado o teste não paramétrico de *Kruskal-Wallis* para distribuição não normal dos dados. Foi realizado pós-teste de *Student-Newman-Keuls* para verificação da diferença significativa entre cada par de sistemas avaliados (Apêndice B).

Para avaliar o grau de influência da cobertura vegetal com *Eicchornia crassipes*, os sistemas plantados e não plantados foram comparados quanto à remoção dos parâmetros avaliados e as seguintes hipóteses foram aventadas:

- H_0 : a presença da macrófita não interfere na remoção do parâmetro avaliado;
- H_1 : a presença da macrófita interfere na remoção do parâmetro avaliado.

Para avaliar a influência do substrato, os sistemas plantados foram comparados com o sistema flutuante quanto à remoção dos parâmetros avaliados e as seguintes hipóteses foram aventadas:

- H_0 : a presença de substrato não interfere na remoção do parâmetro avaliado;
- H_1 : a presença de substrato interfere na remoção do parâmetro avaliado.

Em relação à determinação do melhor substrato a ser utilizado nos sistemas de WCs, os sistemas não plantados foram comparados e as seguintes hipóteses foram aventadas:

- H_0 : a diferença de substrato não interfere na remoção do parâmetro avaliado;
- H_1 : a diferença de substrato interfere na remoção do parâmetro avaliado.

Para todas as avaliações e comparações, a hipótese nula foi rejeitada para $p\text{-valor} \leq 0,05$, sendo aceita então a hipótese alternativa nestas condições.

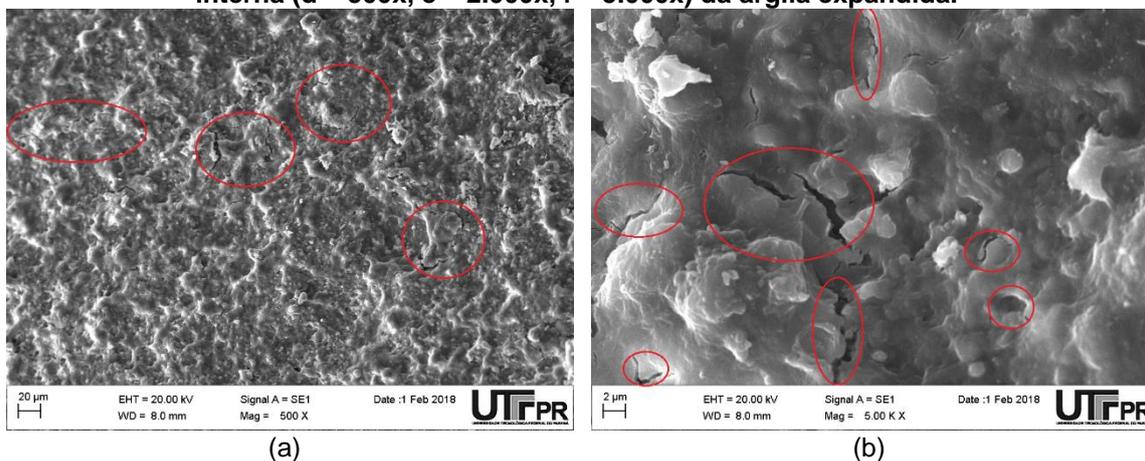
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na etapa experimental realizada são apresentados neste item, nos subitens caracterização dos substratos, monitoramento prévio, avaliação do comportamento dos sistemas, cinética de degradação de matéria carbonácea, cinética de adsorção de fósforo e nutrientes nas plantas.

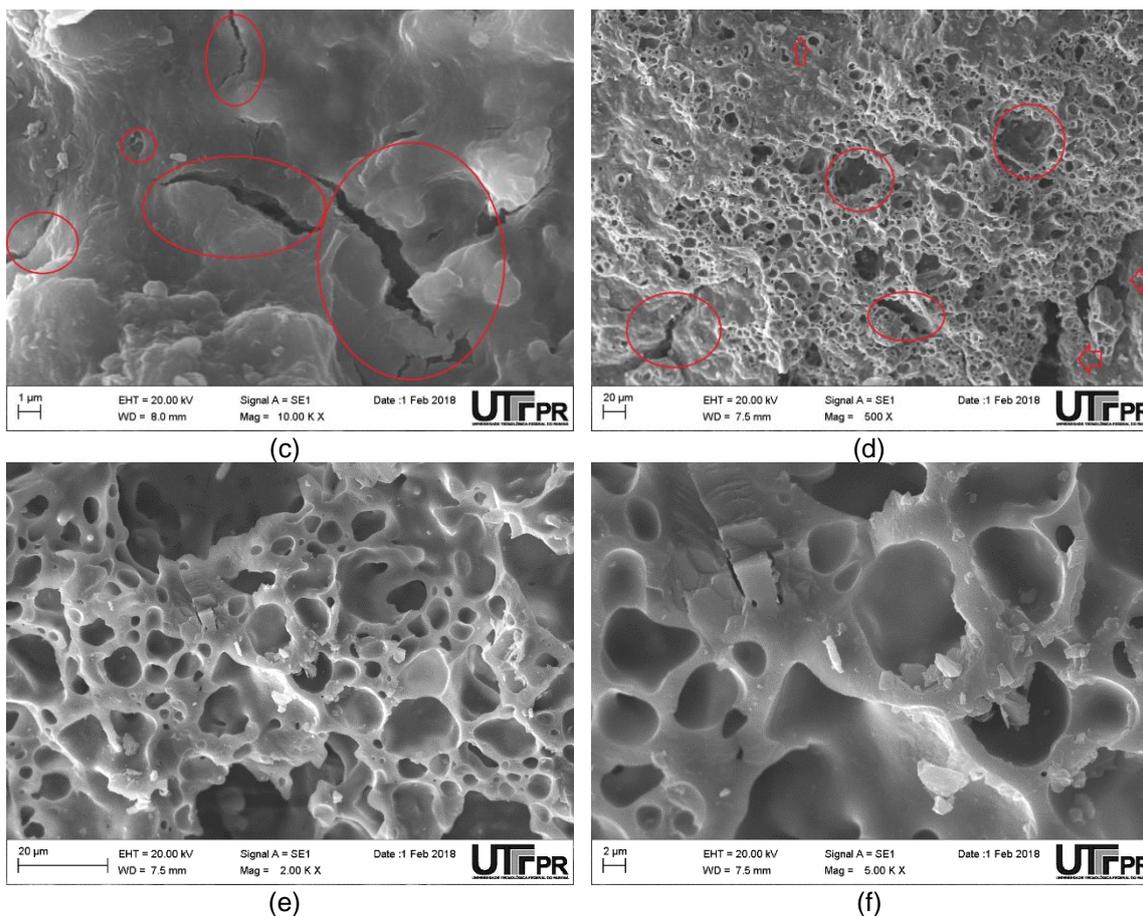
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS

As fotomicrografias obtidas e a composição química dos substratos foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As fotomicrografias da superfície externa e interna da argila expandida nas ampliações de 500 a 10.000 vezes são apresentadas na Figura 4.

Figura 4 - Fotomicrografias da superfície externa (a – 500x, b – 5.000x, c – 10.000x) e interna (d – 500x, e – 2.000x, f – 5.000x) da argila expandida.



(Continua)



Fonte: Autoria própria (2018).

A partir da Figura 4 ((a), (b) e (c)), pode-se observar argila expandida com rugosidade na superfície externa com microfissuras e sulcos não uniformes. Na parte interna, observa-se elevada porosidade, com microporos, fendas e cavidades não uniformes e dimensões não homogêneas (Figura 4 (d), (e) e (f)).

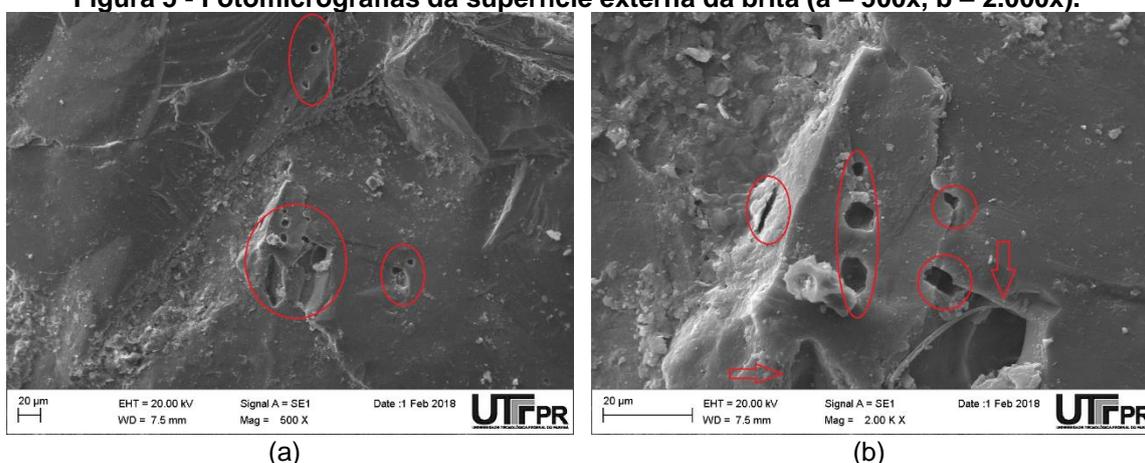
Salem *et al.* (2014) observaram dimensão de poros variando de 2 μm a 300 μm em análise de MEV para argila expandida com dimensões de 4 mm a 16 mm, resultando em porosidade total de aproximadamente 42%.

Caldeira e Das Neves (2015) reportaram porosidade variando entre 72 e 80% e dimensão dos poros variando de 10 nm a 10^5 nm para argilas expandidas com dimensões entre 1 mm e 10 mm.

De acordo com Cessa *et al.* (2009), a porosidade influencia na área superficial específica de sólidos. Isto pode contribuir na otimização de processos adsortivos e maior crescimento microbiano. Segundo Greg e Sing (1982), microporos possuem elevada área superficial e podem contribuir expressivamente no aumento da área superficial interna de materiais sólidos.

Na Figura 5 (a) e (b) podem ser observadas as fotomicrografias obtidas das análises de imagem de MEV da superfície externa da brita nas ampliações de 500 e 2.000 vezes.

Figura 5 - Fotomicrografias da superfície externa da brita (a – 500x, b – 2.000x).



Fonte: Autoria própria (2018).

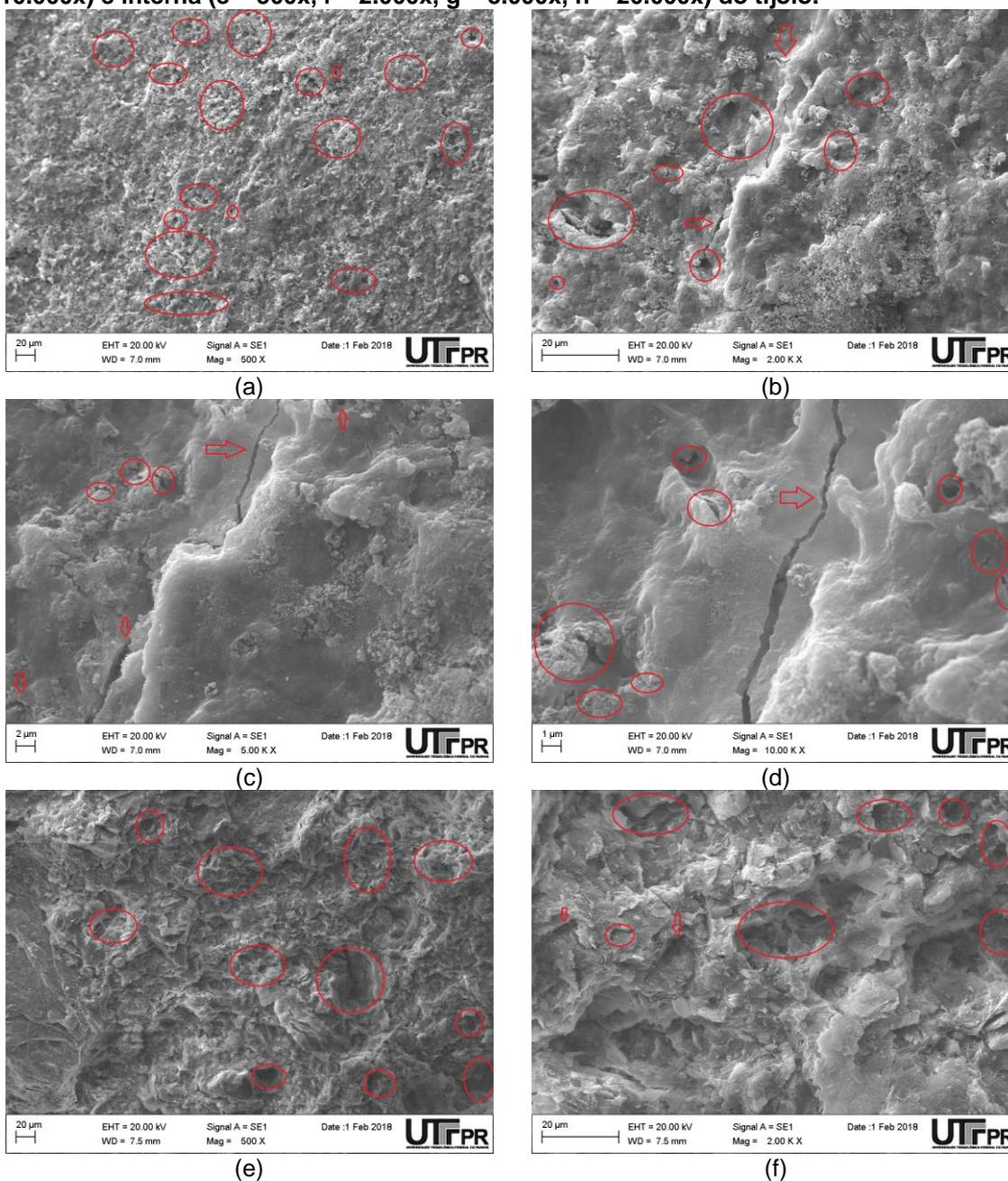
Como observado na Figura 5 (a) e (b), a estrutura da brita, apesar de irregular, é mais linearizada, maciça e lisa que a argila expandida, com presença de poucos poros ou fissuras que permitam o contato entre a superfície externa e seu interior. Por este motivo, não foram analisadas imagens da parte interna deste material. É provável que as interações entre substrato e efluente ocorram principalmente na superfície.

Sizirici *et al.* (2017) observaram superfície irregular com presença de microfissuras na parte externa da brita avaliada na análise de MEV com ampliação de 500 vezes.

Similarmente, Wu *et al.* (2017) constataram características foliadas e protruções irregulares na superfície da brita em ampliações de até 50.000 vezes. Os autores atribuíram a irregularidade e presença de microfissuras à abrasão causada por pressão externa e interações com demais fragmentos.

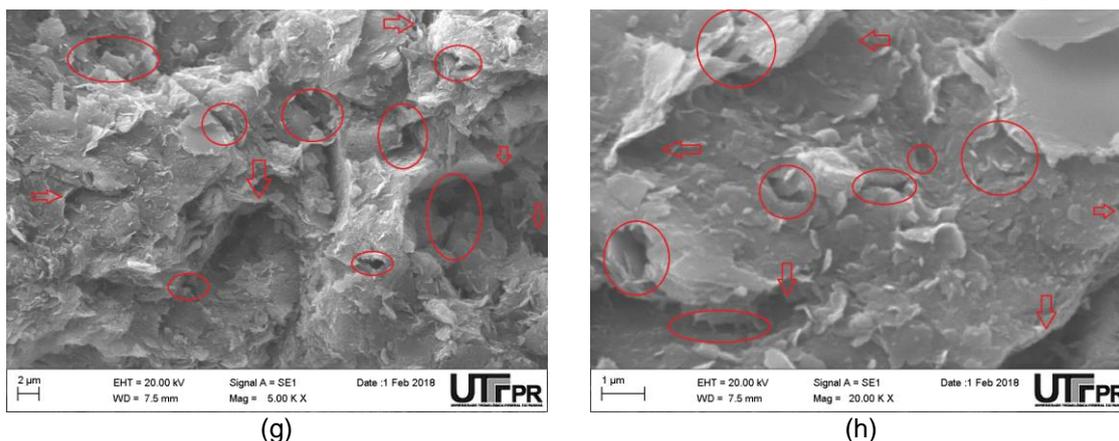
As fotomicrografias da superfície externa e interna do tijolo nas ampliações de 500 a 20.000 vezes são apresentadas na Figura 6 (a) a (h).

Figura 6 - Fotomicrografias da superfície externa (a – 500x, b – 2.000x, c – 5.000x, d – 10.000x) e interna (e – 500x, f – 2.000x, g – 5.000x, h – 20.000x) do tijolo.



(Continua)

(Continuação)



Fonte: Autoria própria (2018)

A partir da Figura 6 ((a), (b), (c) e (d)), foi verificada superfície externa com rugosidade, presença não uniforme de sulcos, poros e microfissuras. Similarmente, pode-se notar a mesma distribuição irregular de sulcos, poros com tamanhos não homogêneos e microfissuras na Figura 6 ((e), (f), (g) e (h)), promovendo superfície interna com rugosidade elevada, garantindo ao tijolo possível área superficial superior em relação à brita.

Os tijolos utilizados neste estudo foram previamente quebrados e, devido à elevada presença de poros e fissuras nas superfícies tanto externa quanto interna, pode-se assumir que o tijolo foi o material com maior área superficial disponível para contato entre efluente e substrato.

Tuyan *et al.* (2018) analisaram as propriedades físicas e químicas de resíduos de tijolo e, para fragmentos de tijolo com dimensões de 10 µm a 100 µm, obtiveram área superficial de 5570 cm² g⁻¹. De acordo com os autores, as formações angulares na superfície do tijolo podem ser resultado do processo de quebra do material.

Além disso, é comum que tijolos de argila possuam elevada porosidade. Munir *et al.* (2018) reportaram porosidade aparente de 32% em tijolos à base de argila, com volume de poros de 0,13 cm³.

Amin *et al.* (2017) observaram elevada distribuição de poros na superfície de tijolo, resultando em porosidade de 35% a 48% diretamente proporcional à quantidade de água utilizada na fabricação do tijolo.

Após a análise com EDS, realizada em duplicata, foi possível identificar a presença dos principais elementos que compõem os substratos (Tabela 5).

Tabela 5 - Análise elementar pelo espectro de raios-x por energia dispersiva (EDS) de brita, argila expandida e tijolo.

Substrato	Amostra	O (%)	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	C (%)	K (%)	Outros (%)	Total
Argila Expandida	1	44	23	8	14	-	4	7	100
	2	55	24	9	4	-	3	5	100
Brita	1	54	16	1	-	17	3	9	100
	2	58	10	6	2	13	-	11	100
Tijolo	1	61	22	8	2	3	-	4	100
	2	60	15	17	5	-	-	3	100

Fonte: Autoria própria (2018).

Pode-se verificar que os principais elementos componentes dos substratos foram oxigênio, silício e alumínio na argila expandida e tijolo provavelmente devido à presença de argila em sua composição (Tabela 5).

Salem *et al.* (2014) observaram silício e alumínio como os principais constituintes de argila pura, com elevados teores de SiO₂ (50%), Al₂O₃ (20%) e Fe₂O₃ (14%).

Em concordância, Sharifnia *et al.* (2016) reportaram teores de 65% de SiO₂, 15% de Al₂O₃ e 7% de Fe₂O₃ em agregados de argila expandida. Munir *et al.* (2018) notaram presença majoritária de SiO₂ em tijolos de argila, seguido de Fe₂O₃ e NaAlSi₃O₈, sem informar os teores de cada composto.

Na brita, os principais elementos observados foram oxigênio, carbono e alumínio. Similarmente, Sizerici *et al.* (2017) observaram teores de 62% de oxigênio e 22% de carbono. Munir *et al.* (2018) relacionaram a presença de silício em minerais à composição de quartzos, essencialmente constituído de sílica (SiO₂). É importante ressaltar que a composição da brita pode variar devido às diferentes formações rochosas da região de onde são extraídas.

5.2 MONITORAMENTO PRÉVIO DOS SISTEMAS

A operação dos sistemas teve início em 12 de setembro de 2016 com a alimentação com efluente sintético e o período de monitoramento teve início após 30 d, em 11 de outubro de 2016.

Este monitoramento foi feito semanalmente durante quatro semanas de operação a fim de verificar a estabilidade dos sistemas de WCs plantados e não plantados preenchidos com argila (WC-A e WC-AP), brita (WC-B e WC-BP), tijolo (WC-T e WC-TP) e com macrófitas flutuantes (WC-MF). Um resumo dos resultados obtidos nas determinações físico-químicas é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Média dos resultados das análises físico-químicas para o período de monitoramento.

PARÂMETROS	AFL	WC-A	WC-AP	WC-B	WC-BP	WC-T	WC-TP	WC-MF
pH	6,80	6,82	6,83	6,73	6,87	6,86	6,74	6,81
T	19,90	19,33	19,63	19,87	19,25	19,77	19,90	20,03
OD	0,33	1,61	1,26	1,30	1,02	1,27	1,33	0,87
AT	181	261	287	307	294	253	237	226
AV	38	60	41	55	46	53	40	32
DQO	230	138	117	170	170	97	69	107
R-DQO	-	40	49	26	26	58	70	54

Legenda: Número de amostras – 4; pH – potencial Hidrogeniônico; T (°C) – temperatura do líquido; OD (mgO₂ L⁻¹) – oxigênio dissolvido; AT (mgCaCO₃ L⁻¹) – alcalinidade total; AV (mgHAc L⁻¹) – ácidos voláteis; DQO (mg L⁻¹) – demanda química de oxigênio; R-DQO (%) – remoção de DQO.

Fonte: Autoria própria (2018).

Conforme observado na Tabela 6, não houve variações consideráveis nos valores de pH em nenhuma das amostras, tanto do afluente quanto do efluente dos sistemas. Segundo Kadlec e Wallace (2009), os valores encontram-se na faixa de 6,5 a 7,5 em que as bactérias desnitrificantes apresentam melhores resultados no processo de remoção de nitrogênio, sugerindo favorecimento da remoção de nitrogênio via microrganismos.

Os valores da temperatura variaram de 19 °C a 21 °C durante o monitoramento dos sistemas, resultando inferior à faixa ótima de 25 °C a 35 °C para desnitrificação, conforme sugerido por Sezerino *et al.* (2015). De acordo com Kadlec e Wallace (2009), a temperatura é um fator limitante para os processos microbiológicos, especialmente na degradação da matéria orgânica e no processo de desnitrificação. Como os valores obtidos são inferiores à faixa recomendada, pode haver diminuição ou retardamento deste processo nos sistemas avaliados.

Com base nos valores de OD obtidos ao longo do monitoramento, os sistemas podem ser classificados em anóxicos, de acordo com classificação de Metcalf e Eddy (2005), que indicam concentração inferior a 2,0 mgO₂ L⁻¹. Contudo, outros fatores como potencial de oxirredução, alcalinidade, concentração de nitrato ou identificação de outro aceptor de elétrons devem ser considerados ao classificar os sistemas e principais meios de remoção de contaminante.

Todos os sistemas apresentaram produção de alcalinidade durante o período de monitoramento em relação à alcalinidade afluyente, de 181 mgCaCO₃ L⁻¹. Os sistemas com maiores valores médios de alcalinidade são WC-B e WC-BP, 307 e 294 mgCaCO₃ L⁻¹, respectivamente, seguidos pelos sistemas com argila expandida, WC-A (261 mgCaCO₃ L⁻¹) e WC-AP (287 mgCaCO₃ L⁻¹). Por fim, os sistemas que apresentaram menor alcalinidade foram WC-T, WC-TP e WC-MF, 253, 237 e 226 mgCaCO₃ L⁻¹, respectivamente.

De acordo com Younger *et al.* (2002), pode-se considerar a predominância dos microrganismos produtores de alcalinidade em sistemas de *wetlands* construídos saturados nos quais há produção de alcalinidade. Estes são geralmente heterotróficos e não utilizam oxigênio dissolvido para sua sobrevivência.

Esta produção ainda pode indicar baixas condições nitrificantes, visto que para a nitrificação de 1 g de amônia são necessários 7,1 g de alcalinidade em termos de carbonato de cálcio (CaCO₃) (KADLEC; WALLACE, 2009). Assim, a ocorrência da produção de alcalinidade pode indicar a inibição ou deficiência do processo de nitrificação.

A quantificação da matéria carbonácea, em termos de DQO, deu respaldo ao objetivo do trabalho em avaliar o tratamento de esgoto sanitário “fraco” com DQO de até 250 mg L⁻¹ segundo Metcalf e Eddy (2005).

Além disso, pode-se observar que, em apenas um mês de operação, os WCs foram capazes de remover parcialmente a matéria carbonácea. Os valores médios de DQO observados nos sistemas foram 40 mgDQO L⁻¹ no WC-A, 49 mgDQO L⁻¹ no WC-AP, 26 mgDQO L⁻¹ nos WC-B e WC-BP, 58 mgDQO L⁻¹ no WC-T, 70 mgDQO L⁻¹ no WC-TP e 54 mgDQO L⁻¹ no WC-MF.

Eficiências similares às observadas neste estudo foram reportadas por Manjate *et al.* (2015) no tratamento de esgoto sanitário com DQO afluente média de 465 mgDQO L⁻¹. Foram avaliados dois sistemas WCs em escala plena (9,4 m x 3,1 m x 1,0 m), plantado com *Cynodon* spp. (59%) e não plantado (61%). De acordo com os autores, a presença da macrófita não afetou a eficiência de remoção de DQO, obtendo desempenho considerado satisfatório.

Como os sistemas de brita (WC-B e WC-BP) ainda apresentaram médias muito baixas de remoção (26%), os sistemas foram operados por mais 27 dias para permitir maior tempo de estabilização e crescimento da comunidade microbiana antes da etapa de avaliação.

5.3 AVALIAÇÃO DOS WCS

A etapa de avaliação da performance dos WCs teve início em 28 de novembro de 2016 sendo analisados nitrogênio total de Kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal (N-NAT) e fósforo total (PT) além dos parâmetros do monitoramento.

Na Tabela 7 são apresentados os valores da média aritmética (X), desvio padrão (DP), mínimo (Mín) e máximo (Máx) obtidos no monitoramento dos sistemas plantados e não plantados em argila expandida (WC-AP e WC-A) e com macrófitas flutuantes (WC-MF) em amostras do afluente e do efluente.

Na Tabela 8 são apresentados os mesmos resultados obtidos no monitoramento dos sistemas plantados e não plantados em tijolo (WC-TP e WC-T) e brita (WC-BP e WC-B) em amostras do efluente.

Tabela 7 - Valores da média aritmética, desvio padrão, coeficiente de variação, valores máximos e mínimos obtidos nas avaliações das amostras do afluente e do efluente dos sistemas com argila expandida e macrófitas flutuantes.

PARÂMETROS	AFLUENTE				WC-A				WC-AP				WC-MF			
	X	DP	Mín	Máx	X	DP	Mín	Máx	X	DP	Mín	Máx	X	DP	Mín	Máx
pH	7,06	0,36	6,51	7,81	6,99	0,26	6,61	7,4	7,04	0,24	6,69	7,39	7,00	0,24	6,7	7,34
T	20,65	1,84	16,6	22,50	20,40	3,41	12,8	23,3	20,57	3,35	13,00	23,10	20,73	3,02	23,10	23,10
Eh	-	-	-	-	30	12,52	18	51	53	22,96	30	93	48	20,60	23	79
OD	0,38	0,21	0,11	0,88	0,89	0,37	0,49	1,63	1,17	0,58	0,56	2,26	0,70	0,34	0,31	1,26
AT	223	20,29	193	251	329	36,89	277	381	299	51,45	197	386	259	31,36	222	323
AV	34	9,18	21	45	53	15,16	30	77	41	18,37	21	72	33	18,66	12	70
DQO**	192	44,86	123	285	94	25,69	43	142	78	45,89	17	170	97	60,85	4	202
R-DQO	-	-	-	-	49	17,38	15	76	58	24,82	10	91	53	23,63	28	96
NTK	69	5,79	61	79	63	11,45	46	78	56	15,05	34	80	54	13,45	38	75
R-NTK	-	-	-	-	9	16,02	-11*	35	20	17,77	-1*	45	23	17,38	-11*	44
NAT	40	6,21	30	48	52	14,46	22	74	50	8,07	37	63	42	6,80	27	52
R-NAT	-	-	-	-	-35*	50,56	-145*	32	-32*	40,63	-97*	12	-7*	23,96	-42*	37
PT	18,80	1,90	16,70	22,50	16,51	1,96	13,50	20,10	13,72	2,16	9,19	16,90	15,49	3,15	11,60	22,40
R-PT	-	-	-	-	12	10,87	3	36	26	14,88	9	56	18	11,87	0	39

Legenda: Número de amostras – 10; X – média aritmética; DP – desvio padrão; Máx – valor máximo; Min – valor mínimo; pH – potencial Hidrogeniônico; T (°C) – temperatura do líquido; OD (mgO₂ L⁻¹) – oxigênio dissolvido; E_H (mV) – potencial de oxirredução; AT (mgCaCO₃ L⁻¹) – alcalinidade total; AV (mgHAc L⁻¹) – ácidos voláteis; DQO (mg L⁻¹) – demanda química de oxigênio; R-DQO (%) – remoção de DQO; NTK (mgN-NTK L⁻¹) – nitrogênio total de Kjeldahl; R-NTK (%) – remoção de NTK; NAT(mgN-NH₄⁺ L⁻¹) – nitrogênio amoniacal; R-NAT(%) – remoção de NAT; PT (mgPO₄-P L⁻¹) – fósforo total; R-PT (%) – remoção de PT; * – aumento em relação à concentração nas amostras do afluente;** Número de amostras – 20.

Fonte: Autoria própria (2018).

Tabela 8 - Valores da média aritmética, desvio padrão, coeficiente de variação, valores máximos e mínimos obtidos nas avaliações do efluente dos sistemas com tijolo e brita.

PARÂMETROS	WC-T				WC-TP				WC-B				WC-BP			
	X	DP	Mín	Máx	X	DP	Mín	Máx	X	DP	Mín	Máx	X	DP	Mín	Máx
pH	7,04	0,33	6,62	7,52	6,87	0,18	6,58	7,14	6,92	0,31	6,64	7,57	7,01	0,16	6,8	7,29
T	20,55	3,49	12,7	22,80	20,47	3,41	12,8	23,00	20,91	3,49	13,20	23,30	20,90	3,16	14,10	23,1
Eh	46	13,74	30	68	48	19,12	31	83	36	17,25	17	58	48	17,88	24	74
OD	0,80	0,62	0,36	2,49	1,15	0,61	0,52	2,21	1,03	0,34	0,53	1,63	1,09	0,28	0,70	1,71
AT	286	29,46	232	331	248	46,22	191	315	347	44,80	300	417	334	44,57	281	432
AV	32	9,69	21	50	30	10,73	18	53	54	18,07	31	93	32	14,65	8	49
DQO**	79	41,45	31	146	51	21,11	22	82	111	44,77	44	175	50	31,54	18	110
R-DQO	59	18,67	23	76	74	8,23	62	87	42	23,54	7	75	75	10,70	56	88
NTK	48	14,61	22	72	37	11,95	19	60	61	12,39	44	81	56	15,27	31	77
R-NTK	31	18,54	8	64	47	14,60	24	68	12	15,19	-9*	42	20	19,00	-7*	50
NAT	43	6,37	32	54	33	4,29	28	40	52	7,31	44	62	45	9,03	31	61
R-NAT	-12*	30,78	-67*	31	13	20,27	-24*	35	-36*	32,75	-91*	2	-17*	40,51	-90*	33
PT	3,43	0,54	2,51	4,35	2,49	0,80	0,65	3,87	16,33	2,18	12,3	18,1	13,98	3,65	5,31	18,3
R-PT	82	2,58	79	87	87	3,86	83	97	12	15,15	0	41	25	21,02	5	75

Legenda: Número de amostras – 10; X – média aritmética ; DP – desvio padrão; Máx – valor máximo; Min – valor mínimo; pH – potencial Hidrogeniônico; T (°C) – temperatura do líquido; OD (mgO₂ L⁻¹) – oxigênio dissolvido; E_H (mV) – potencial de oxirredução; AT (mgCaCO₃ L⁻¹) – alcalinidade total; AV (mgHAc L⁻¹) – ácidos voláteis; DQO (mg L⁻¹) – demanda química de oxigênio; R-DQO (%) – remoção de DQO; NTK (mgN-NTK L⁻¹) – nitrogênio total de Kjeldahl; R-NTK (%) – remoção de NTK; NAT(mgN-NH₄⁺ L⁻¹) – nitrogênio amoniacal; R-NAT(%) – remoção de NAT; PT (mgPO₄-P L⁻¹) – fósforo total; R-PT (%) – remoção de PT; * – aumento em relação à concentração nas amostras do afluente;** Número de amostras – 20.

Fonte: Autoria própria (2018).

Conforme apresentado na Tabela 7, o pH das amostras afluentes variou entre 6,51 e 7,81, tendo valor médio de 7,06, indicando neutralidade. Em concordância ao que já havia sido observado na etapa de monitoramento, os valores de pH das amostras líquidas afluentes encontram-se na faixa sugerida por Kadlec e Wallace (2009) para desenvolvimento de microrganismos desnitrificantes.

Os valores de pH nas amostras efluentes aos sistemas variaram entre 6,61 e 7,4 no WC-A, 6,69 e 7,39 no WC-AP, e 6,7 e 7,34 no WC-MF (Tabela 6), e entre 6,62 e 7,52 no WC-T, 6,58 e 7,14 no WC-TP, 6,64 e 7,57 no WC-B, e 6,8 e 7,29 no WC-BP (Tabela 8).

Não foi constatada diferença significativa ($p = 0,69$) entre as amostras analisadas, tanto no afluente quanto no efluente dos sistemas. Isto pode indicar limitação nos processos de nitrificação, visto que a alcalinidade é consumida nestes processos, resultando em redução do pH nos sistemas (LI; TAO, 2017).

Quanto à temperatura, as variações no afluente foram de 16,6 a 22,5 °C no afluente, 12,8 a 23,3 °C no WC-A, 13,0 a 23,1 °C no WC-AP e 13,5 a 23,1 °C no WC-MF (Tabela 7), e 12,7 a 22,8 °C no WC-T, 12,8 a 23 °C no WC-TP, 13,2 a 23,3 °C no WC-B, e 14,1 a 23,1 °C no WC-BP (Tabela 8).

Esta variação entre as dez avaliações realizadas foi provavelmente influenciada pela temperatura externa. O período de avaliação teve início em novembro de 2016, quando a média de temperatura do ar foi de aproximadamente 25 °C, e fim em julho de 2017, com temperatura do ar média de aproximadamente 15 °C (INMET, 2017). Apesar da variação sazonal, não foram observadas diferenças significativas de temperatura entre os sistemas ($p = 0,658$).

Este parâmetro pode apresentar correlação direta com o desenvolvimento de microrganismos oxidantes de nitrito e amônia, como reportado por Peng *et al.* (2014). Segundo estes autores, quanto menor a temperatura, menores são as comunidades de microrganismos responsáveis pelo processo de nitrificação. Conforme mencionado no item de monitoramento, a faixa ótima para o desenvolvimento destes microrganismos é entre 25 e 35 °C (SEZERINO *et al.*, 2015).

O monitoramento do potencial redox (E_H) nas amostras efluentes dos sistemas indicou que os WCs operam sob condições levemente oxidantes, com valores de E_H entre 0 e 100 mV. Foram verificadas variações de 18 a 51 mV no WC-A, 30 a 93 mV no WC-AP, e 23 a 79 mV no WC-MF (Tabela 7), e 30 a 68 mV no WC-T, 31 a 83 mV no WC-TP, 17 a 58 mV no WC-B e 24 a 74 mV no WC-BP (Tabela 8).

Além de indicar condições oxidantes ou redutoras, alguns autores utilizam o potencial de oxirredução associados aos valores de OD para classificar quanto a condições anaeróbias, aeróbias e anóxicas.

As concentrações do OD nas amostras do afluente variaram de 0,11 a 0,50 mg L⁻¹, favorecendo o crescimento de microrganismos heterotróficos facultativos e anaeróbios. A presença destes organismos pode ser evidenciada também pela geração de alcalinidade nos sistemas, conforme discutido na etapa de monitoramento.

A concentração de oxigênio dissolvido (OD) é outro fator que influencia diretamente as comunidades microbiológicas em processos biológicos. A disponibilidade do OD no meio é fator limitante para crescimento microbiano, influenciando diretamente os processos de nitrificação e desnitrificação (METCALF; EDDY, 2005).

Segundo os autores, concentrações de OD superiores a 2 mgO₂ L⁻¹ favorecem os processos de nitrificação e concentrações inferiores a 0,5 mgO₂ L⁻¹ favorecem processos de desnitrificação.

Nas amostras do efluente dos sistemas, as concentrações do OD obtidas variaram de 0,49 a 1,63 mgO₂ L⁻¹ no WC-A, 0,56 a 2,26 mgO₂ L⁻¹ no WC- AP, e 0,31 a 1,26 mgO₂ L⁻¹ no WC-MF (Tabela 7), e 0,36 a 2,49 mgO₂ L⁻¹ no WC-T, 0,52 a 2,21 mgO₂ L⁻¹ no WC-TP, 0,53 a 1,63 mgO₂ L⁻¹ no WC-B e 0,70 a 1,71 mgO₂ L⁻¹ no WC-BP (Tabela 8).

Associando as médias de OD no efluente de cada sistema aos valores do E_H obtidos, pode-se sugerir que os sistemas operaram sob condições anóxicas. Para Metcalf e Eddy (2005), sistemas com valores de OD inferiores a 2,0 mgO₂ L⁻¹ e próximos de zero podem ser considerados anóxicos. De acordo com Matos *et al.* (2010), ambientes com potencial redox entre -100 e 100 mV são considerados anóxicos.

Contudo, deve-se ressaltar que na literatura não há uma padronização sobre a classificação quanto ao potencial de oxirredução, sendo também importante identificar o aceptor final de elétrons para que seja possível tal classificação.

Quando as médias de OD nas amostras dos efluentes dos sistemas são comparadas com a média nas amostras do afluente, é possível observar aumento significativo ($p \leq 0,05$) nas concentrações, indicando ocorrência de oxigenação do meio. Apesar do papel das plantas na liberação de oxigênio na rizosfera e a difusão atmosférica, pode-se atribuir à alimentação em batelada como o principal fator responsável pelo aumento de OD nos sistemas com substrato.

Isto se deve ao processo de esvaziamento seguido de preenchimento com líquido nos sistemas, que resulta na entrada de oxigênio nos microporos do substrato, criando microambientes aeróbios em todo o sistema (BRIX; SCHIERUP, 1990).

Similarmente ao período de monitoramento, pôde-se observar aumento significativo na alcalinidade efluente dos sistemas, exceto para os sistemas WC-TP ($p = 0,254$) e WC-MF ($p = 0,168$). A alcalinidade afluente média foi de $223 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$.

Os valores de alcalinidade variaram de 277 a $381 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ no WC-A, 197 a $386 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ no WC-AP, e 222 a $323 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ no WC-MF (Tabela 7), e 232 a $331 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ no WC-T, 191 a $314 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ no WC-TP, 300 a $417 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ no WC-B e 281 a $432 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ no WC-BP (Tabela 8).

Desta forma, observa-se a possível predominância de organismos heterotróficos produtores de alcalinidade. Portanto, pode-se verificar a possibilidade da inibição do processo de nitrificação, que será abordada no item 5.3.2.

Dos monitoramentos realizados só foi possível obter resultados da concentração do ácido acetilsalicílico (AAS) em apenas três monitoramentos. As concentrações médias obtidas nas amostras resultaram em $41,58 \text{ ng L}^{-1}$ no afluente, $9,57 \text{ ng L}^{-1}$ no WC-A, $15,33 \text{ ng L}^{-1}$ no WC-AP, $9,83 \text{ ng L}^{-1}$ no WC-T, $3,20 \text{ ng L}^{-1}$ no WC-TP, $18,80 \text{ ng L}^{-1}$ no WC-B, $11,27 \text{ ng L}^{-1}$ no WC-BP e $14,77 \text{ ng L}^{-1}$ no WC-MF.

O sistema WC-MF alcançou menor eficiência de remoção do AAS (21%). Nos demais sistemas, as eficiências de remoção foram superiores a 50%, sendo a maior eficiência observada no sistema de tijolo plantado WC-TP (92%). Para os sistemas com brita e tijolo, as réplicas plantadas obtiveram eficiências de remoção superiores às não plantadas, sendo de 55% no WC-B, 73% no WC-BP e 76% no WC-T. Nos sistemas com argila, o sistema não plantado (WC-A) alcançou eficiência de remoção de 77%, ou seja, superior ao sistema plantado (WC-AP) de 63%.

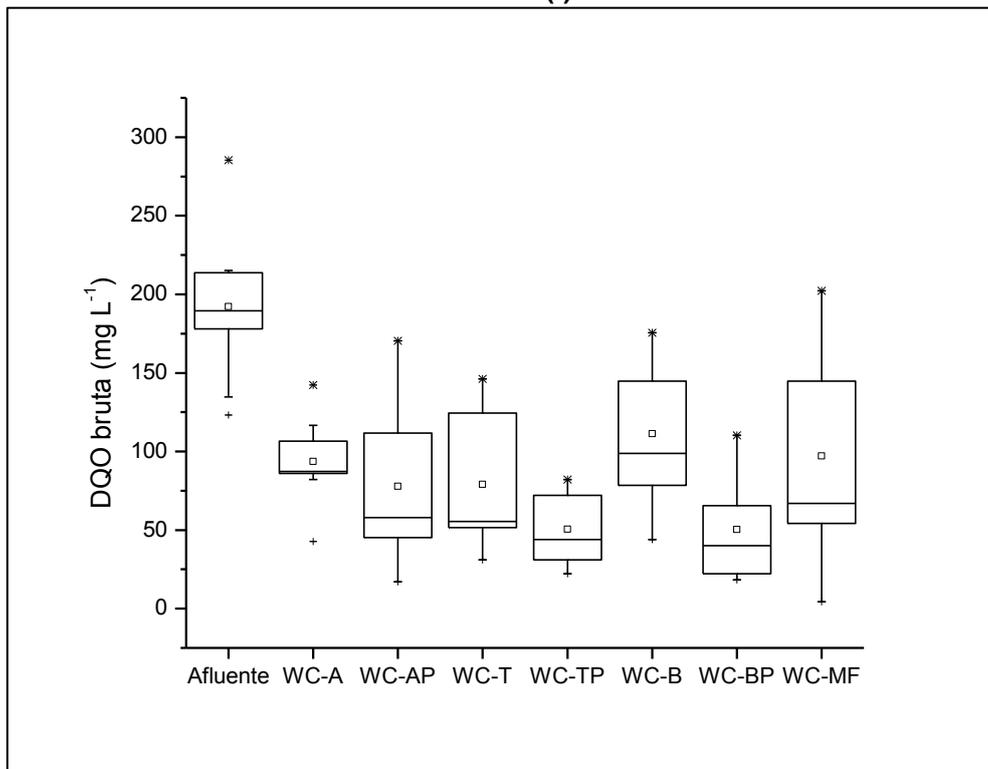
Há diversos estudos que indicam a capacidade de remoção de hormônios, pesticidas e outros micro-poluentes orgânicos (HERRERA-CÁRDENA *et al.*, 2016; HERRERA-MELIAN *et al.*, 2017; LV *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2015). Contudo, há poucos estudos sobre a remoção do AAS em sistemas de tratamento biológico.

Comumente estuda-se a capacidade de remoção de ácido salicílico (AS), principal subproduto do AAS. As principais vias de remoção relacionadas a este composto são absorção por plantas através das raízes (HIJOSA-VALSERO *et al.*, 2016; MATAMOROS *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2013) e biodegradação microbológica (HIJOSA-VALSERO *et al.*, 2010; REYES-CONTRERAS *et al.*, 2012). Desta forma, pode-se assumir que estas também podem ter sido as principais vias de remoção de AAS nos WCs.

5.3.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Na Figura 7 é apresentada a variação da DQO pelo tempo nas amostras do afluente e efluente dos sistemas WC-A, WC-AP, WC-T, WC-TP, WC-B, WC-BP e WC-MF.

Figura 7 - Variação das concentrações de matéria carbonácea em termos de DQO bruta nas amostras afluente e efluente dos sistemas WC-A, WC-AP, WC-T, WC-TP, WC-B, WC-BP e WC-MF com pontos máximos (*), mínimos (+), 1º quartil, 3º quartil, média (□) e mediana (-).



Fonte: Autoria própria (2018).

Na Figura 7, pode-se observar que os sistemas com menores dispersões de dados foram WC-A, WC-TP e WC-BP. Todos os conjuntos de dados apresentam distribuição positivamente assimétrica com valores de mediana inferiores aos apresentados com a média.

A média de DQO afluente observada foi de 192 mg L^{-1} o que permite a classificação do efluente sintético como esgoto sanitário fraco, pela classificação proposta por Metcalf e Eddy (2005). Os autores classificam como fracos, em relação à matéria carbonácea, esgotos com DQO inferior a 250 mg L^{-1} .

As eficiências de remoção de DQO variaram de 25 a 76% no WC-A, 10 a 91% no WC-AP, 23 a 76% no WC-T, 62 a 87% no WC-TP, 7 a 75% no WC-B, 56 a 88% no WC-BP e de 28 a 96% no WC-MF (Tabelas 7 e 8).

A partir destes dados, pode-se observar melhor desempenho dos sistemas WC-TP e WC-BP, com eficiências médias de remoção de DQO de 74% e 75%, respectivamente.

Chang *et al.* (2012) obtiveram remoções de 59,9% e 62,8% em sistemas de WCs (1 m x 1 m x 1 m) alimentados com esgoto sintético com DQO média de 288 mg L⁻¹, plantados com *Typha orientalis* e *Arundo donax* var. *Versicolor* (sistema I), e *Canna indica* e *Pontederia cordata* (sistema II) utilizando brita e areia como substrato.

Similarmente, Ramesh *et al.* (2017) reportaram remoções médias de 52% sistemas de WCs (2,5 m x 1,5 m x 0,8 m) plantado com *Typha latifolia* tratando esgoto doméstico com DQO afluente média de 240 mg L⁻¹. O sistema era composto de diferentes granulometrias de brita e areia.

Abou-Elela *et al.* (2013) obtiveram remoções superiores às encontradas neste trabalho, sendo de 92,3% em um sistema vertical (21,95 m x 20,85 m x 0,85 m) preenchido com brita e areia plantado com *Phragmite australis* e *Canna indica*, alimentado com esgoto sanitário com DQO média afluente de 246 mg L⁻¹.

Estes autores atribuíram a elevada média de remoção à presença de mais de uma espécie de planta, ao mecanismo de filtração física e a menor porosidade da brita. Assim, possibilita-se maior tempo para a biodegradação microbiana dos sólidos orgânicos.

Comparando os sistemas plantados com o sistema de macrófitas flutuantes, só foi constatada diferença significativa ($p = 0,032$) entre os sistemas de WC-BP e WC-MF. Assim, a hipótese alternativa só é aceita para esta comparação, indicando que a presença do substrato brita pode interferir significativamente na remoção de DQO.

Porém, vale ressaltar que após a análise estatística, é possível considerar que sistemas sem substrato podem obter remoções satisfatórias de matéria carbonácea. Desta forma, este sistema pode apresentar maior vantagem por apresentar menores dimensões e volume total utilizado, com menores custos de implantação e operação.

Valipour *et al.* (2014) observaram remoções médias de 75% de DQO para sistemas com *Eichhornia crassipes* flutuantes tratando esgoto sanitário com DQO afluente de 323 mgDQO L⁻¹. A superior remoção em relação à observada no sistema WC-MF (58%) pode ter sido influenciada pela maior densidade de plantas, 198-199 plantas m⁻² em um sistema com volume útil de 52 L e área superficial de 0,111 m².

Em relação à análise da influência da cobertura vegetal, comparando os sistemas plantados com as respectivas réplicas não plantadas (WC-AP e WC-A, WC-TP e WC-T, WC-BP e WC-B), foi verificada influência positiva da *Eicchornia crassipes* somente no sistema com brita ($p = 0,005$), o que indica que a presença desta espécie interferiu na remoção de DQO para este substrato.

Isto pode ser devido ao maior contato da matriz substrato-biofilme-raízes devido à menor porosidade deste material comparado aos demais, conforme aventado por Zhang *et al.* (2012). Assim, tem-se maior interação das raízes com o biofilme do substrato, podendo haver otimização de processos de degradação de matéria carbonácea nestas áreas.

Quanto ao tipo de substrato a ser utilizado, ao comparar os sistemas não plantados, não foram constatadas diferenças significativas ($p > 0,05$), indicando que a diferença de substrato isoladamente não interfere na remoção da matéria carbonácea.

Desta forma, pode-se observar a cobertura vegetal pode influenciar significativamente na remoção de DQO, desde que associada ao substrato brita.

Manjate *et al.* (2015) observaram o mesmo comportamento reportando no presente estudo, reportando remoções de 59% e 61% em sistemas plantado com *Cynodon* spp. e não plantado, respectivamente. Os sistemas em escala plena (9,4 m x 3,1 m x 1,0 m) foram utilizados no tratamento de esgoto sanitário com DQO afluente média de 465 mg L⁻¹.

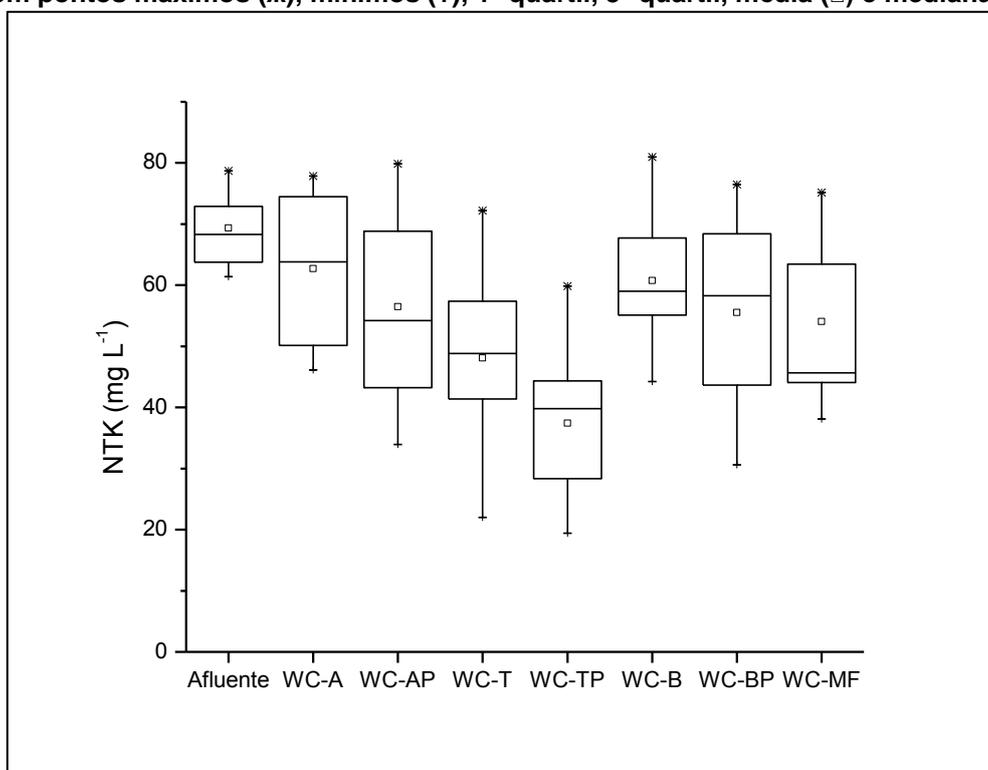
5.3.2 Nitrogênio

A remoção das frações nitrogenadas nos sistemas de WC foi avaliada por meio da quantificação de nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e de nitrogênio amoniacal (NAT).

5.3.2.1 Nitrogênio total Kjeldahl (NTK)

Na Figura 8 é apresentada a variação do NTK pelo tempo nas amostras do afluente e efluente dos sistemas WC-A, WC-AP, WC-T, WC-TP, WC-B, WC-BP e WC-MF.

Figura 8 - Variação das concentrações de nitrogênio total Kjeldahl (NTK) nas amostras afluente e efluente dos sistemas WC-A, WC-AP, WC-T, WC-TP, WC-B, WC-BP e WC-MF com pontos máximos (*), mínimos (+), 1º quartil, 3º quartil, média (□) e mediana (-).



Fonte: Autoria própria (2018)

O conjunto de dados com menor dispersão foi observado no WC-A e para os outros sistemas as dispersões foram similares (Figura 8). Quanto à assimetria de distribuição, somente foram observadas nos dados dos sistemas WC-AP e WC-BP distribuição negativamente assimétrica, sendo observadas distribuições positivamente assimétricas para os demais conjuntos de dados.

Nas amostras do afluente, foi verificada concentração média de 69 mgN-NTK L⁻¹, característica de esgoto com concentração média, de acordo

com classificação proposta por Metcalf e Eddy (2005), que englobam concentrações entre 40 e 85 mgN-NTK L⁻¹.

Foram verificadas eficiências médias de remoção de 9% para WC-A, 19% para WC-AP, 31% para WC-T, 47% para WC-TP, 12% para WC-B, 20% para WC-BP e 22% para WC-MF (Tabelas 7 e 8). Os sistemas preenchidos com tijolo obtiveram as maiores eficiências de remoção, sendo observada a eficiência de remoção máxima de 68% no WC-TP, sistema com eficiências de remoção de NTK significativamente superior ($p \leq 0,05$) aos demais sistemas com diferentes ou sem substrato.

Chang *et al.* (2012) reportaram baixas remoções de NTK de 15,0% e 12,8%, em sistemas de escoamento vertical, descendente e ascendente, plantados com *Typha orientalis* e *Arundo donax var. versicolor* (sistema 1) e *C. indica* e *Pontederia cordata* (sistema 2), respectivamente. Segundo os autores, as menores eficiências se devem às baixas concentrações de OD (inferiores à 1,5 mgO₂ L⁻¹), fator limitante para o processo de oxidação da amônia.

Neste trabalho, as baixas médias de remoção verificadas nos sistemas utilizando argila expandida, brita e macrófitas flutuantes podem ser justificadas pela baixa disponibilidade do OD com concentração média inferior a 1,05 mg L⁻¹. Assim, entende-se que o processo de nitrificação nos sistemas de WC preenchidos com brita e argila e no sistema de WC com macrófitas flutuantes pode ter sido limitado por este parâmetro.

Remoções próximas às encontradas nos sistemas de WC-T e WC-TP deste trabalho foram relatadas por Peng *et al.* (2014) variando de 22,9% a 35,8% em sistemas plantados com *Juncus effusus* e *Canna*, respectivamente. No entanto estas remoções foram verificadas em sistemas compostos por dois módulos conectados (3 m x 8 m x 0,8 m) em escala piloto e escoamento vertical de fluxo descendente e ascendente. A concentração afluenta média de nitrogênio total (NT) no esgoto doméstico a ser tratado nos sistemas foi 17 mg L⁻¹.

Para estes autores, as vias de remoção mais importantes neste sistema foram nitrificação e desnitrificação, que são os processos mais estudados sobre remoção microbiológica de nitrogênio em sistemas de *wetlands* construídos.

No entanto, Ren *et al.* (2007) verificaram adsorção de NH_4^+ de aproximadamente $0,70 \text{ mg g}^{-1}$ de tijolo e atribuíram a capacidade deste material na adsorção dos íons NH_4^+ como um dos fatores no melhor desempenho do tijolo em comparação à brita e argila.

Outros estudos têm reportado diferentes processos na remoção do nitrogênio como a oxidação anaeróbia da amônia (Anammox) e a remoção autotrófica completa do nitrogênio sobre o nitrito (Canon).

Além dos processos microbiológicos, outras formas de remoção listadas por Saeed e Sun (2012) apontam processos como assimilação no biofilme, absorção pela planta (0,5 a 40%), adsorção e volatilização da amônia, especialmente em sistemas de escoamento superficial.

Assim, não é possível afirmar seguramente as principais vias de remoção nos sistemas estudados. Contudo, pode-se considerar que podem ter ocorrido a retirada de nitrogênio pela *E. crassipes* nos sistemas plantados, incorporação no biofilme, adsorção nas raízes, adsorção no meio, nitrificação, desnitrificação, dentre outros.

Ozengin *et al.* (2016) reportaram eficiências de remoção de nitrogênio total (NT) maiores em sistema plantado comparado a um sistema não plantado em escala piloto (0,2 m x 2,45 m x 0,45 m), sendo de 83,95% para o sistema plantados com *P. australis* e preenchidos com argila expandida como substrato, e de 66,8% no sistema não plantado. Estas eficiências foram alcançadas no tratamento de efluente sintético simulando esgoto doméstico fraco em termos de DQO ($\sim 250 \text{ mg L}^{-1}$) com concentração no afluente de aproximadamente 25 mg L^{-1} .

Os autores também avaliaram o tratamento do efluente sintético mais concentrado com concentrações de aproximadamente 500 mg L^{-1} e de 50 mg L^{-1} , respectivamente. Os autores obtiveram eficiências de remoção de 70,15% e 65,29% nos sistemas plantado e não plantado, respectivamente e concluíram que a planta pode ter contribuído em 4% e 17% nestas remoções nos sistemas de escoamento subsuperficial.

Neste trabalho não foi verificada diferença significativa ($p > 0,05$) após análise estatística na comparação entre os sistemas plantados e não plantados. Assim, aceitou-se a hipótese nula, ou seja, a presença da macrófita não interfere na remoção do NTK.

No entanto, foi possível notar diferença significativa ($p = 0,03$) entre os sistemas de WC-TP e WC-MF contendo *E. crassipes* quanto à influência da presença do substrato. Para o sistema preenchido com tijolo foi aceita a hipótese alternativa, ou seja, a presença deste substrato interferiu na remoção do NTK.

Em relação ao melhor substrato utilizado nos sistemas de WC, foi possível verificar diferença significativa ($p = 0,02$) entre os sistemas de WC-A e WC-T quando os sistemas não plantados foram comparados entre si. Com isso, foi aceita a hipótese alternativa de que a diferença do substrato interferiu na remoção do NTK, com exceção do sistema preenchido com brita (WC-B).

Esta afirmação é reforçada quando os sistemas plantados em substrato foram comparados entre si, obtendo-se diferenças significativas na comparação entre os WC-BP e WC-TP ($p = 0,016$) e WC-AP e WC-TP ($p = 0,01$).

Assim, é possível concluir que a variação do substrato associado à presença da planta contribuiu na otimização dos processos de remoção do NTK em sistemas de WCs em escala de microcosmo.

Mateus *et al.* (2016) observaram maiores eficiências de remoção de NT em sistemas plantados com cana-de-açúcar em tijolo (60%) e calcário (58%) em comparação às réplicas não plantadas, 55% e 51%, respectivamente. Os quatro sistemas (1,1 m x 0,9 m x 0,56 m) foram alimentados com efluente sintético simulando esgoto sanitário secundário com concentrações afluentes de NT de 30 mg L⁻¹.

Manjate *et al.* (2015) também observaram remoções de NTK superiores no sistema plantado com *Cynodon* spp. (56%) em relação ao sistema não plantado (47%). Os sistemas foram operados tratando esgoto sanitário com concentração afluente de 31 mg L⁻¹.

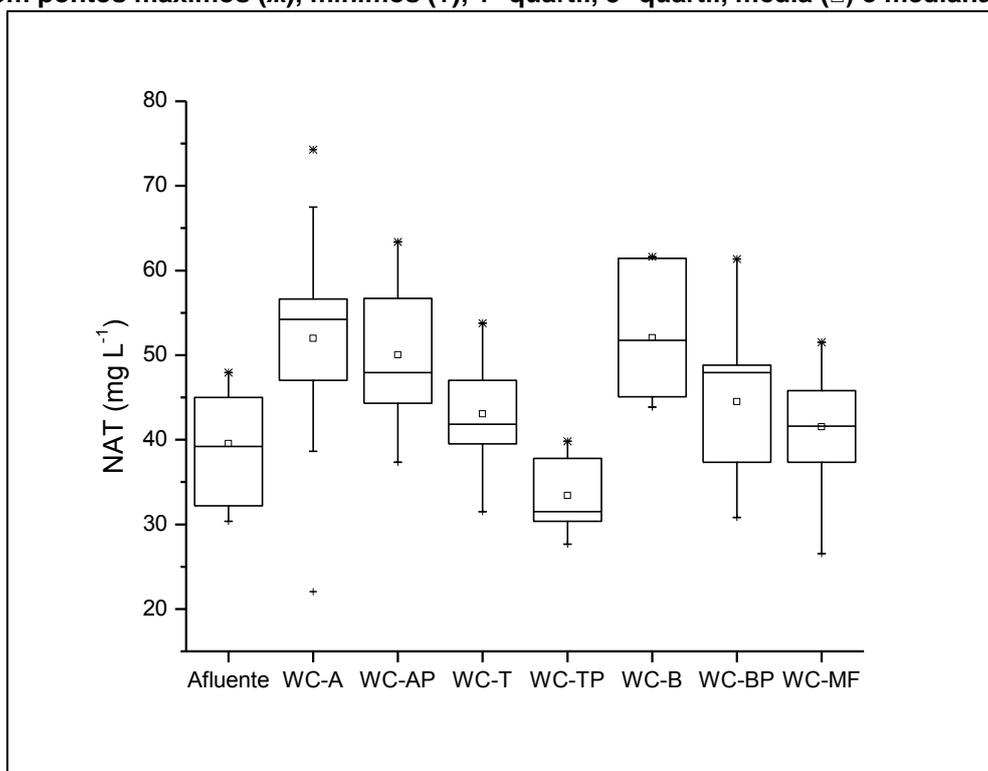
As eficiências de remoção negativas observadas para o nitrogênio total foram atribuídas ao carreamento de sólidos, de partes desprendidas da planta ou do biofilme no efluente, acarretando no aumento da concentração nas amostras do efluente.

5.3.2.2 Nitrogênio amoniacal (NAT)

Na Figura 9 é apresentada a variação do NAT pelo tempo nas amostras do afluente e efluente dos sistemas WC-A, WC-AP, WC-T, WC-TP, WC-B, WC-BP e WC-MF.

Em relação à concentração afluente aos sistemas, o esgoto sintético pode ser classificado como médio para nitrogênio amoniacal com concentração média de 40 mg L^{-1} , dentro da faixa indicada na classificação de Metcalf e Eddy (2005). Segundo estes autores, são considerados esgotos médios em nitrogênio amoniacal os que apresentam concentrações entre 25 e 50 mg L^{-1} .

Figura 9 - Variação das concentrações de nitrogênio amoniacal (NAT) nas amostras afluente e efluente dos sistemas WC-A, WC-AP, WC-T, WC-TP, WC-B, WC-BP e WC-MF com pontos máximos (*), mínimos (+), 1º quartil, 3º quartil, média (□) e mediana (-).



Fonte: Autoria própria (2018).

Com a Figura 9 é possível observar a distribuição simétrica de dados no afluente, WC-B e WC-MF, onde os valores da mediana foram similares à média para cada conjunto de dados. A menor amplitude de dispersão no WC-TP e a maior amplitude de dispersão no WC-A. Pode-se observar distribuição positivamente assimétrica em WC-AP, WC-T e WC-TP, enquanto há distribuição negativamente assimétrica em WC-A e WC-BP.

Similarmente ao verificado na avaliação do NTK, foram notadas eficiências de remoção negativas quanto ao NAT nos sistemas. As maiores eficiências de remoção alcançadas foram 32% no WC-A, 12% no WC-AP, 31% no WC-T, 35% no WC-TP, 2% no WC-B, 32% no WC-BP e 37% no WC-MF (Tabelas 7 e 8).

Estatisticamente, a produção de NAT foi significativa somente nos sistemas WC-A, WC-AP e WC-B, enquanto nos demais sistemas não houve diferença ($p > 0,05$) em relação à concentração afluente. Isto pode ser explicado pelo processo de amonificação, ou seja, a liberação da amônia de compostos nitrogenados utilizados como fonte de carbono (ALEF; KLEINER, 1986). Segundo Saeed e Sun (2012), a transformação do nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal é o primeiro passo para remoção do nitrogênio total em sistemas de *wetlands* construídos de escoamento subsuperficial.

Vale ressaltar que em nenhum dos sistemas estudados foi verificado o atendimento ao limite máximo de 20 mg L^{-1} de nitrogênio amoniacal total (NAT) estabelecido na resolução CONAMA 430 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (BRASIL, 2011).

Observa-se que apesar do pH favorável ao processo de desnitrificação via microrganismos, os sistemas podem ter tido nitrificação limitada pela menor disponibilidade do OD, conforme mencionado anteriormente.

De acordo com Du *et al.* (2009), os processos de nitrificação são favorecidos em ambientes com concentração de OD superiores a $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ e para Metcalf e Eddy (2005) superiores a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Zhang *et al.* (2012) verificaram o favorecimento do processo de nitrificação para oxidação de amônia em sistemas de WCs ($1,2 \text{ m} \times 0,6 \text{ m} \times 0,6 \text{ m}$), plantado e não plantado com *Typha angustifolia* com eficiências de remoção de NAT de 46% e 93% para concentração inicial de 24 mg L^{-1} em

esgoto sintético. As concentrações de OD obtidas em cada sistema foram de 4,5 mg L⁻¹ e 3,7 mg L⁻¹, respectivamente.

Ozengin *et al.* (2016) reportaram eficiências médias de remoção de 66% e 57,4% para sistemas plantado com *P. australis* e não plantado com concentrações de OD de 1,74 mg L⁻¹ e 2,01 mg L⁻¹, respectivamente.

Além da baixa disponibilidade de OD no meio, a alcalinidade afluente sozinha não seria suficiente para a oxidação completa dos íons de amônia. Li e Tao (2017) afirmam ainda que durante o processo de nitrificação ocorre o consumo de alcalinidade e diminuição de pH. De acordo com Kadlec e Wallace (2009), são necessários 7,1 g de CaCO₃ para a oxidação de 1 g de NH₃.

Desta forma, seriam necessários 284 mgCaCO₃ para a oxidação de 40 mg de NAT, valor superior à média afluente dos sistemas, 224 mgCaCO₃. Este valor é ainda maior quando consideramos a liberação de íons de amônia na transformação de nitrogênio orgânico. Assim, pode-se indicar limitações nos processos de oxidação da amônia em todos os sistemas.

Outro indicador da limitação destes processos é a não observação da presença de nitrito e nitrato durante as primeiras avaliações. Por este motivo, estes dados não foram incluídos na metodologia ou tabela de resultados.

Estatisticamente, foi verificada diferença significativa ($p = 0,045$) entre os sistemas de WC-AP e WC-MF. Desta forma, pode-se concluir que o substrato de argila expandida interferiu negativamente na remoção do NAT.

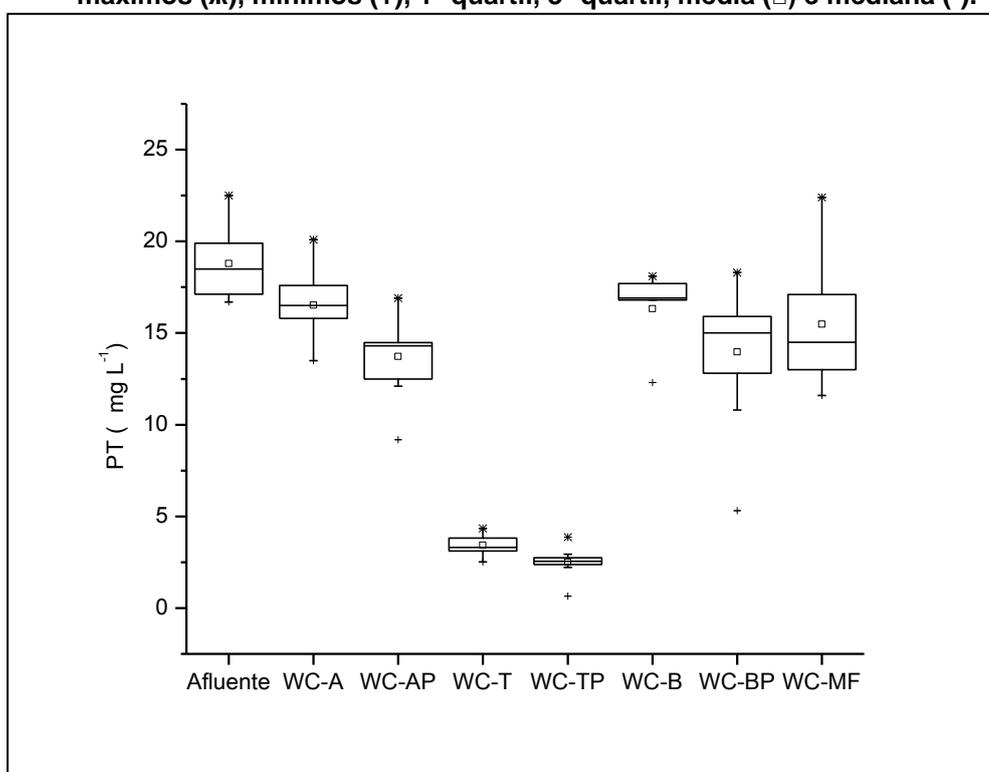
Em relação à presença da macrófita, foram notadas diferenças significativas ($p = 0,019$) somente entre os sistemas preenchidos com tijolo, indicando a influência da planta na remoção do NAT apenas para este substrato.

Adicionalmente, comparando os sistemas sem cobertura vegetal, só foi constatada diferença significativa ($p = 0,038$) entre os sistemas WC-T e WC-B, indicando melhor desempenho do tijolo como substrato. Assim, concluiu-se que há possibilidade da planta e do substrato otimizarem os processos de remoção do NAT.

5.3.3 Fósforo Total

Na Figura 10 é apresentada a variação do PT pelo tempo nas amostras do afluente e efluente dos sistemas WC-A, WC-AP, WC-T, WC-TP, WC-B, WC-BP e WC-MF.

Figura 10 - Variação das concentrações de fósforo total (PT) nas amostras afluente e efluente dos sistemas WC-A, WC-AP, WC-T, WC-TP, WC-B, WC-BP e WC-MF com pontos máximos (*), mínimos (+), 1º quartil, 3º quartil, média (□) e mediana (-).



Fonte: Autoria própria (2018).

A partir da Figura 10 é possível primeiramente observar as menores amplitudes de dispersão nos sistemas WC-T e WC-TP, em oposição aos sistemas WC-BP e WC-MF, com as maiores amplitudes de dispersão. Pôde-se verificar distribuição simétrica de dados no afluente e WC-A, também com valores de mediana similares à média.

Para os sistemas WC-AP e WC-BP, verificou-se distribuição negativamente assimétrica, enquanto foi verificada distribuição positivamente

assimétrica para WC-T, WC-TP, WC-B e WC-MF. É válido ainda ressaltar que para o WC-B, o valor da média ficou abaixo da maioria dos dados avaliados provavelmente por presença de *outliers*, que são valores discrepantes do conjunto de dados.

Em relação à concentração da fração fosfatada nas amostras do afluente, o esgoto sintético pode ser classificado como forte com concentração média de fósforo de 18,79 mg L⁻¹, ou seja, superior a 15 mg L⁻¹ como indicado na classificação de Metcalf e Eddy (2005).

Em geral, os principais mecanismos de remoção de fósforo nos sistemas de *wetlands* construídos são assimilação, adsorção, complexação, retirada pela planta e precipitação (BRIX; ARIAS; BUBBA, 2001).

Os sistemas alcançaram eficiências de remoção variando de 3% a 36% no WC-A, 9% a 56% no WC-AP, 79% a 87% no WC-T, 83% a 97% WC-TP, 0% a 41% no WC-B, 5% a 75% no WC-BP e de 0% a 39% no WC-MF (Tabelas 7 e 8).

Abdelhakeem *et al.* (2016) obtiveram remoções médias de 16% de fósforo total em sistemas de microcosmos (0,3 m x 0,3 m x 0,3 m) plantados com *P. australis* e preenchidos com brita como substrato. Os autores atribuem a baixa remoção deste nutriente ao substrato utilizado devido a sua menor capacidade de sorção.

Ozengin *et al.* (2016) notaram eficiências de remoção de 40,52% e 37,91% em sistemas plantado com *P. australis* e não plantado, preenchidos com agregados de argila expandida como substrato, respectivamente, no tratamento de efluente sintético fraco com concentração no afluente de 4 mg L⁻¹. Zhang *et al.* (2012) reportaram eficiências de remoção de 37% e 58% para sistemas horizontais em escala de mesocosmo (1,2 m x 0,6 m x 0,6 m) não plantado e plantado com *Typha angustifolia*, respectivamente. Os sistemas foram alimentados com concentração média de 22 mg L⁻¹.

Para ambos os estudos, as principais formas atribuídas à remoção de fósforo foram adsorção no meio, troca iônica e co-precipitação. De acordo com Zhang *et al.* (2012) estes processos foram favorecidos pela alimentação em batelada, proporcionando maior disponibilidade de oxigênio nos microporos do substrato.

Segundo Vymazal (2007), as remoções de fósforo em sistemas de *wetlands* construídos tendem a ser baixas, a menos que sejam utilizados substratos específicos com alta capacidade de sorção.

Neste trabalho, estatisticamente não foram observadas diferenças significativas ($p > 0,05$) entre os sistemas plantados e não plantados com mesmo substrato. Portanto, é possível afirmar que a presença de *E. crassipes* não interferiu na remoção do PT para estas condições analisadas.

As eficiências médias de remoção resultaram em 82% e 87% nos sistemas de WC-T e WC-TP preenchidos com tijolo, respectivamente, ou seja, o melhor desempenho durante o período de. As análises estatísticas corroboraram estes resultados, apontando diferenças significativas ($p \leq 0,05$) para todas as comparações dos sistemas de tijolo (WC-T e WC-TP) com os demais sistemas.

Primeiramente foi possível verificar diferença significativa entre WC-T e WC-A ($p = 0,0001$) e WC-T e WC-B ($p < 0,0001$). Além disto, ao comparar os sistemas com cobertura vegetal, pode-se observar diferença significativa entre WC-TP e WC-AP ($p = 0,004$) e WC-TP e WC-BP ($p = 0,0008$).

Na comparação dos sistemas plantados em substratos e os sistemas com macrófitas flutuantes, somente o WC-TP se diferenciou significativamente WC-MF ($p = 0,0001$).

Logo, pode-se concluir que a presença do tijolo como substrato foi o fator que mais influenciou na remoção do PT, visto que este se destaca tanto nos sistemas plantados quanto não plantados. Deste modo, pode-se considerar o tijolo vermelho como melhor substrato utilizado nos sistemas de WCs para remoção de PT nas condições avaliadas neste trabalho.

Segundo Du *et al.* (2015) a adsorção é a via mais provável de remoção do PT nos sistemas em comparação à retirada pela planta pela absorção na biomassa em esgotos com concentração de fósforo superior a $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

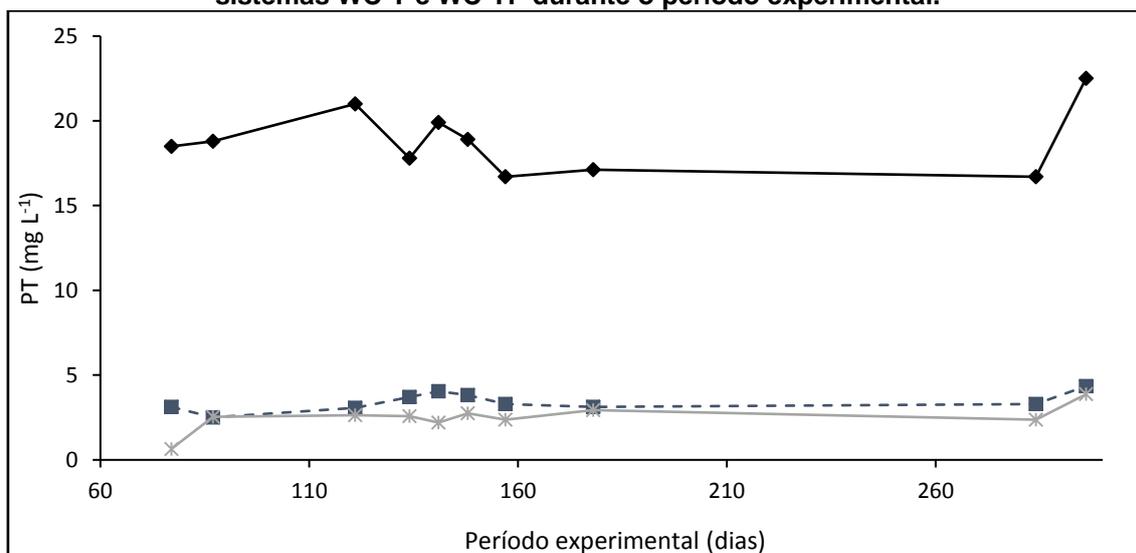
White *et al.* (2011) observaram adsorção média de fósforo de 120 mg kg^{-1} de tijolo proveniente de subprodutos de resíduos de argila em ensaios cinéticos em escala laboratorial. Estes autores realizaram ensaios de adsorção de fósforo para materiais compostos de argila objetivando sua utilização como substrato e WCs.

Mateus *et al.* (2016) reportaram remoções médias de 77% e 69% em sistemas plantado com cana-de-açúcar e não plantado, respectivamente, preenchidos com fragmentos de tijolos de argila. Os sistemas (1,1 m x 0,9 m x 0,56 m) foram alimentados com efluente sintético simulando esgoto sanitário secundário com concentrações afluentes de fósforo de 10,6 mg L⁻¹.

Para estes autores, as eficiências superiores em relação aos sistemas plantados com calcário moleanos, devem-se à maior capacidade da argila em adsorver íons de ortofosfato, em comparação ao calcário.

Vale ressaltar que durante todo o período experimental o comportamento dos sistemas preenchidos com tijolo WC-T e WCTP se manteve estável quanto à remoção de fósforo, como pode ser observado na Figura 11.

Figura 11 - Variação da concentração de fósforo nas amostras do afluente e efluente dos sistemas WC-T e WC-TP durante o período experimental.



Legenda: ◆ – afluente; ■ – efluente do WC-T; ✕ – efluente do WC-TP.

Fonte: Autoria própria (2018)

Não foi verificada dessorção de fósforo no meio líquido durante o período experimental, o que pode indicar ligação entre o fósforo e o adsorvente tijolo. Além disso, a saturação não foi atingida ao final dos 296 dias de operação (Figura 11).

Desta forma, observa-se a necessidade de mais ensaios e com maiores tempos de duração a fim de investigar o comportamento, a capacidade de adsorção máxima de fósforo no tijolo, a capacidade de dessorção, retenção e saturação deste material.

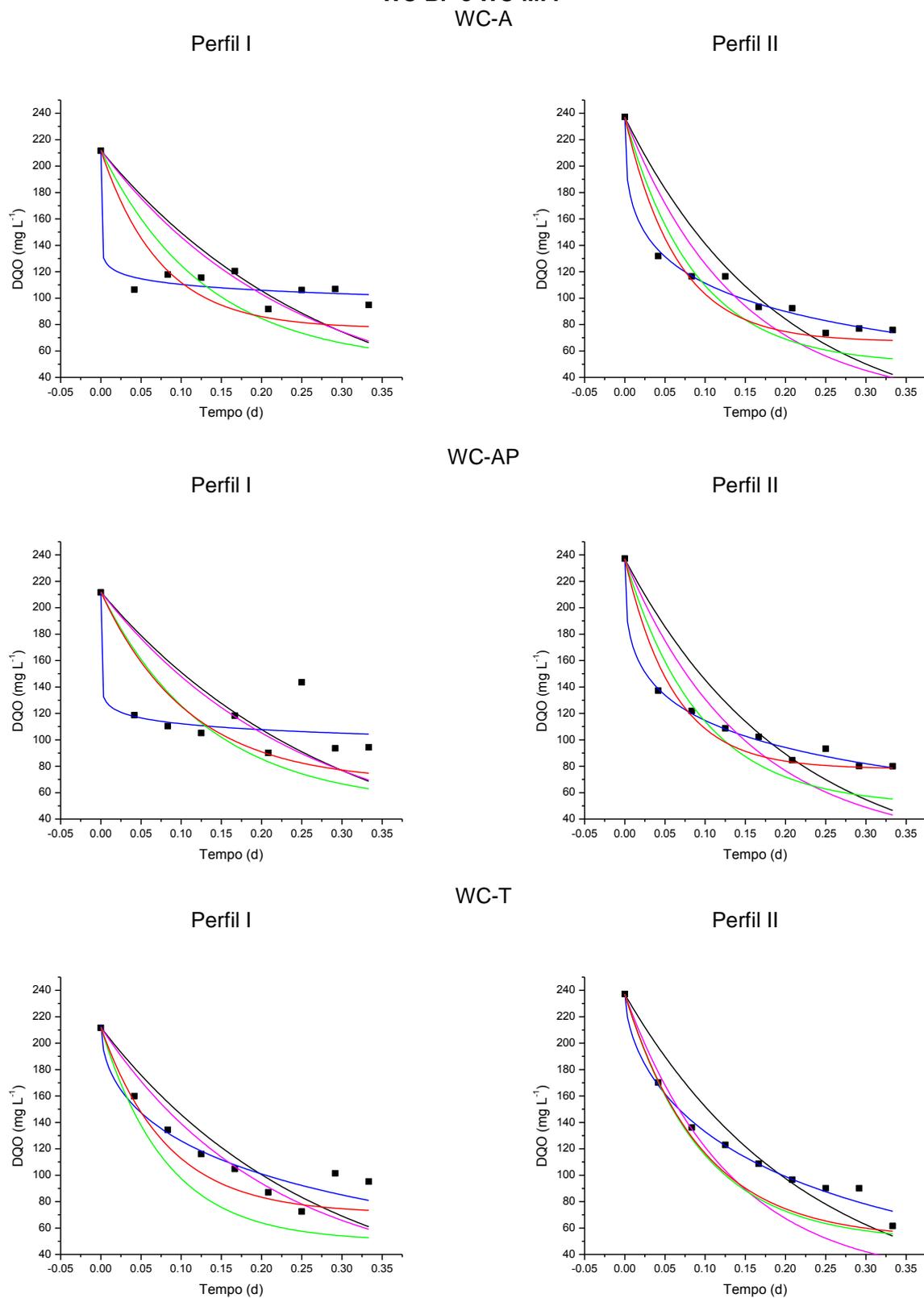
5.4 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA CARBONÁCEA

Após a realização dos ensaios cinéticos e obtenção dos dados, as curvas de variação da matéria carbonácea em termos de DQO pelo tempo foram ajustadas pelo modelo cinético de primeira ordem, modelo proposto por Brasil *et al.* (2007) e modelo proposto por Kadlec e Knight (1996) ($k-C^*$). Nestes ajustes, foi fixado o valor inicial (C_0) para a DQO observada experimentalmente, ou seja, de 212 mg L^{-1} no perfil I e 237 mg L^{-1} no perfil II.

Além disso, para o modelo Kadlec e Knight (1996), foi fixado o valor da DQO residual (C^*) com o menor valor observado experimentalmente para cada sistema ($k-C^*$), ou seja, em 50 mg L^{-1} correspondente ao menor valor observado durante todo o experimento ($k-C^*-50$) e em 20 mg L^{-1} , assumido como matéria orgânica não biodegradável ($k-C^*-20$).

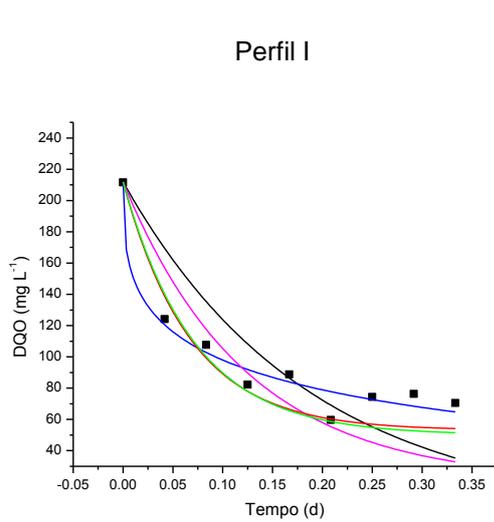
Na Figura 12 são apresentadas as curvas do ajuste dos modelos teóricos aos dados experimentais deste trabalho. As linhas nas cores preta, azul, vermelho, verde e magenta representam os modelos de primeira ordem, Brasil *et al.* (2007), $k-C^*$, $k-C^*-50$ e $k-C^*-20$.

Figura 12 - Curvas de ajuste dos dados experimentais dos ensaios de cinética de degradação de matéria carbonácea nos sistemas WC-A, WC-AP, WC-T, WC-TP, WC-B, WC-BP e WC-MF.

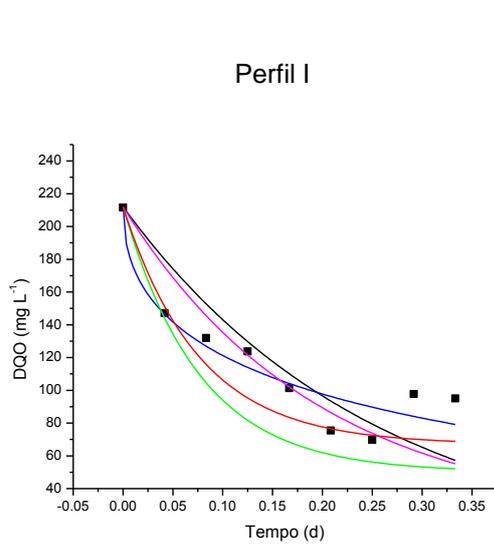
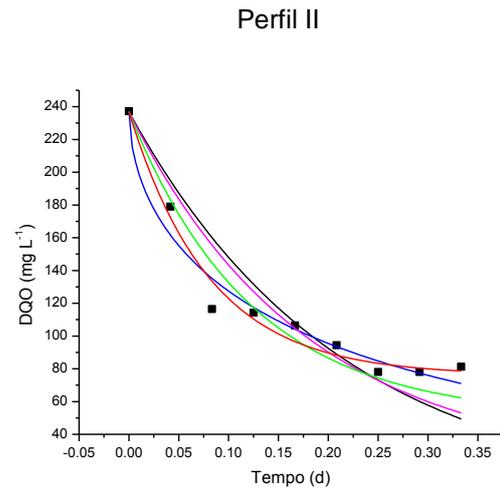


(Continua)

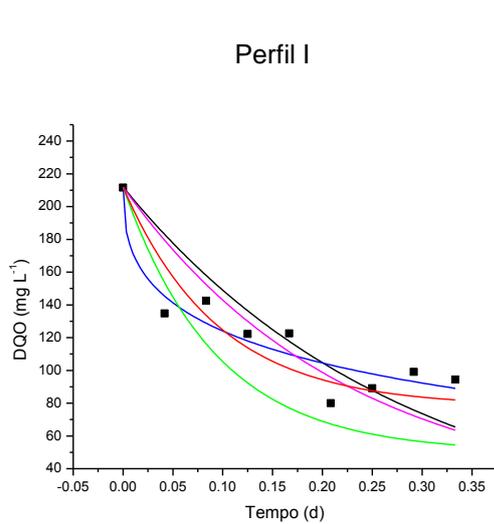
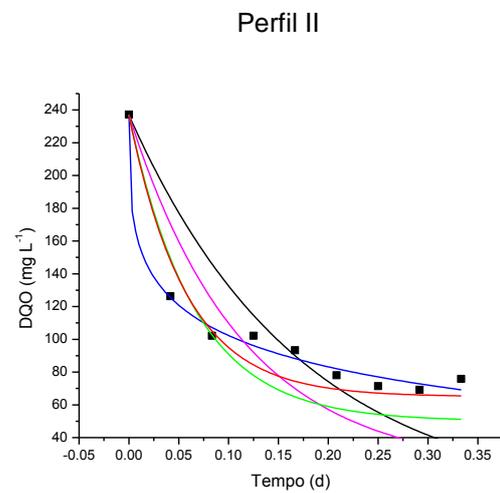
(Continuação)



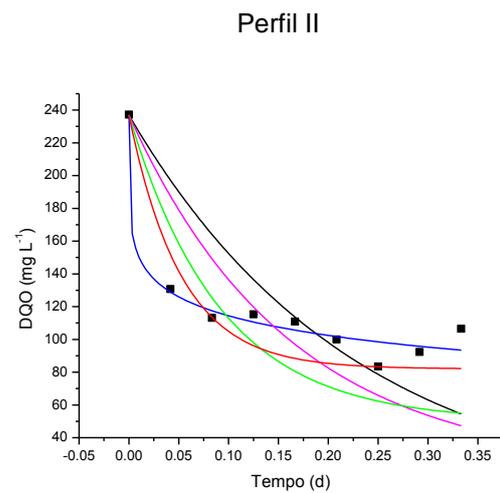
WC-TP



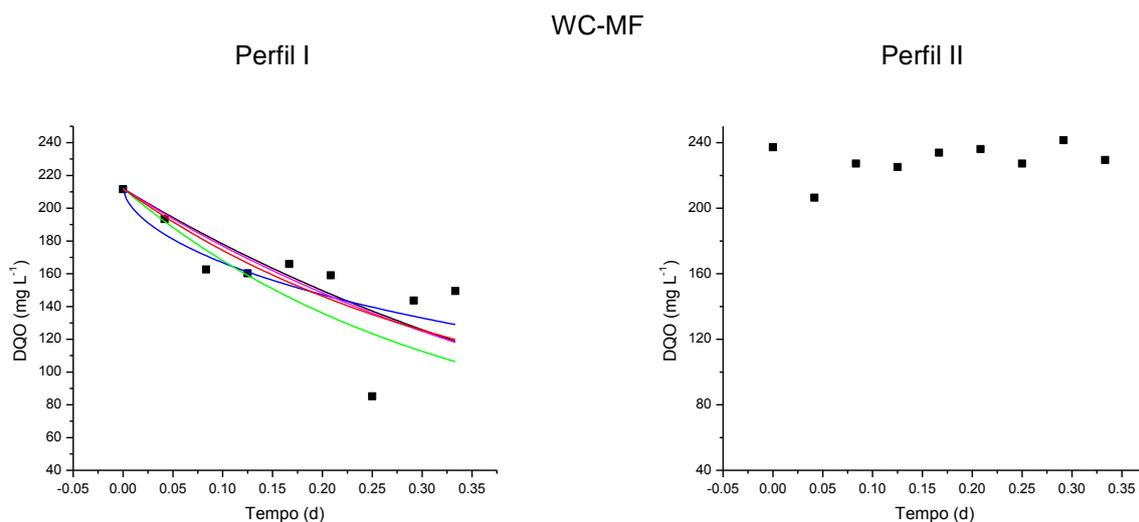
WC-B



WC-BP



(Continua)



Legenda: cor preta – modelo de primeira ordem; azul – modelo de Brasil *et al.* (2007); vermelha – modelo k-C*; verde – modelo k-C*-50; magenta – modelo k-C*-20.
Fonte: Autoria própria (2018).

Pode-se observar a partir da Figura 12 que os modelos propostos se ajustaram aos dados experimentais de todos os sistemas, exceto para WC-MF no perfil II. Além disso, observa-se que a degradação da matéria orgânica não ocorreu de forma contínua em qualquer um dos sistemas de WCs.

Na Tabela 9 são apresentados os parâmetros médios estimados para cada modelo durante os perfis I e II: concentração residual (C^* , mg L^{-1}), coeficiente associado ao aumento da resistência à degradação e redução do TDH (n , adimensional), coeficiente de decaimento de primeira ordem (k , d^{-1}), coeficiente de decaimento de primeira ordem proposto por Brasil *et al.* (2007) (k_B , d^{-1}), coeficiente de decaimento de primeira ordem de k-C* (k^* , d^{-1}), coeficiente de determinação ajustado (R^2) e quadrado médio do erro (QME, do inglês RMSE – *root mean square error*).

Tabela 9 - Parâmetros médios estimados (C^* , n , k , k_B) para os ensaios I e II de perfil de concentração de DQO utilizando as equações de Reed *et al.* (1995) e Brasil *et al.* (2007).

Perfil	Sistemas	Equações	C^*	n	k , k_B , k^*	R^2	RMSE
I	WC-A	Primeira ordem	-	-	3,49	0,020	35,66
		Brasil <i>et al.</i> (2007)	-	0,087	0,80	0,932	9,4
		k-C*	77	-	13,53	0,456	26,59
		k-C*-50	50	-	7,72	0,067	34,80
		k-C*-20	20	-	4,19	-0,039	36,72
	WC-AP	Primeira ordem	-	-	3,38	-0,019	38,28
		Brasil <i>et al.</i> (2007)	-	0,090	0,782	0,796	17,15
		k-C*	68	-	9,19	0,240	33,07
		k-C*-50	50	-	7,58	-0,008	38,08
		k-C*-20	20	-	4,06	-0,093	39,64
WC-T	Primeira ordem	-	-	3,74	0,758	21,10	

(Continua)

(Continuação)

	Brasil <i>et al.</i> (2007)	-	0,504	1,69	0,917	12,35
	k-C*	71	-	12,19	0,858	16,16
	k-C*-50	50	-	12,27	0,398	33,32
	k-C*-20	20	-	4,78	0,760	21,06
	Primeira ordem	-	-	5,38	0,639	27,89
WC-TP	Brasil <i>et al.</i> (2007)	-	0,357	1,75	0,962	9,07
	k-C*	53	-	14,81	0,879	16,12
	k-C*-50	50	-	14,04	0,856	17,60
	k-C*-20	20	-	8,11	0,646	27,61
	Primeira ordem	-	-	3,93	0,710	23,47
WC-B	Brasil <i>et al.</i> (2007)	-	0,470	1,65	0,894	14,17
	k-C*	67	-	13,05	0,785	20,19
	k-C*-50	50	-	13,04	0,414	33,36
	k-C*-20	20	-	5,09	0,707	23,58
	Primeira ordem	-	-	3,53	0,635	24,09
WC-BP	Brasil <i>et al.</i> (2007)	-	0,400	1,35	0,896	12,88
	k-C*	78	-	10,54	0,818	17,03
	k-C*-50	50	-	10,73	0,253	34,47
	k-C*-20	20	-	4,46	0,619	26,72
	Primeira ordem	-	-	1,74	0,525	24,10
WC-MF	Brasil <i>et al.</i> (2007)	-	0,605	0,97	0,535	23,85
	k-C*	66	-	2,99	0,495	24,85
	k-C*-50	50	-	3,17	0,372	27,71
	k-C*-20	20	-	2,01	0,466	25,57
	Primeira ordem	-	-	5,18	0,666	29,5
WC-A	Brasil <i>et al.</i> (2007)	-	0,359	1,73	0,984	6,25
	k-C*	67	-	15,49	0,897	16,39
	k-C*-50	50	-	11,45	0,803	22,66
	k-C*-20	20	-	7,17	0,665	29,57
	Primeira ordem	-	-	4,88	0,638	29,38
WC-AP	Brasil <i>et al.</i> (2007)	-	0,346	1,61	0,993	4,24
	k-C*	78	-	16,53	0,946	11,44
	k-C*-50	50	-	10,73	0,775	23,41
	k-C*-20	20	-	6,72	0,632	29,93
	Primeira ordem	-	-	4,44	0,888	17,69
WC-T	Brasil <i>et al.</i> (2007)	-	0,594	2,27	0,986	6,22
	k-C*	52	-	10,52	0,837	21,34
	k-C*-50	50	-	10,53	0,811	22,96
	k-C*-20	20	-	7,62	0,669	30,34
WC-TP	Primeira ordem	-	-	4,70	0,833	21,96
	Brasil <i>et al.</i> (2007)	-	0,551	2,21	0,959	10,85
	k-C*	76	-	12,34	0,974	8,72
	k-C*-50	50	-	8,16	0,926	14,62
	k-C*-20	20	-	5,64	0,852	20,71
	Primeira ordem	-	-	5,81	0,621	32,24
WC-B	Brasil <i>et al.</i> (2007)	-	0,318	1,75	0,999	5,26
	k-C*	65	-	17,46	0,929	13,96
	k-C*-50	50	-	15,19	0,818	22,42
	k-C*-20	20	-	8,82	0,617	32,51
	Primeira ordem	-	-	4,11	0,342	37,01
WC-BP	Brasil <i>et al.</i> (2007)	-	0,204	1,16	0,967	8,33
	k-C*	82	-	19,12	0,847	17,85
	k-C*-50	50	-	10,88	0,447	33,93
	k-C*-20	20	-	6,22	0,291	33,44
WC-MF*	*	*	*	*	*	

Legenda: C* – DQO residual (mg L⁻¹); *n* – coeficiente associado ao aumento da resistência à degradação e redução do TDH (adimensional); k – coeficiente de decaimento de primeira ordem (d⁻¹); kB – coeficiente do decaimento de primeira ordem proposta por *Brasil et al.* (2007) (d⁻¹); k* – coeficiente de decaimento de primeira ordem k-C* (d⁻¹); R² – coeficiente de determinação ajustado; * - Não foi possível realizar o ajuste para este ensaio.

Como observado na Tabela 9, não foi possível realizar ajustes com os modelos cinéticos para o WC-MF no perfil II. O melhor ajuste pelo modelo de Brasil *et al.* (2007) no perfil I resultou em $k_B = 0,97 \text{ d}^{-1}$, $R^2 = 0,535$ e $n = 0,605$.

Quanto mais próximo de zero for o RMSE, melhor será o ajuste do modelo aos dados experimentais. Com estes dados, foram definidos os dois melhores ajustes para cada conjunto de dados e a comparação entre os modelos foi realizada por meio do critério de informação de Akaike (CIA, do inglês *Akaike information criterium* - AIC).

Assim, foi verificado que o modelo de Brasil *et al.* (2007) foi o que melhor se ajustou aos conjuntos de dados, exceto para WC-TP no perfil I no qual o modelo k-C* melhor se ajustou aos dados experimentais.

No perfil I, o modelo de Brasil *et al.* (2007) foi melhor ajustado aos dados do WC-TP (RMSE = 9,07; $R^2 = 0,962$) e WC-AP (RMSE = 9,4; $R^2 = 0,932$). Contudo, os modelos com maiores velocidades de degradação de matéria carbonácea foram obtidos para os sistemas WC-TP e WC-T com valores de k_B de $1,75 \text{ d}^{-1}$ e $1,69 \text{ d}^{-1}$, respectivamente.

Para o perfil II, os conjuntos de dados com melhores ajustes por Brasil *et al.* (2007) foram para os sistemas WC-AP (RMSE = 4,24; $R^2 = 0,993$) e WC-B (RMSE = 5,26; $R^2 = 0,999$). As maiores velocidades de degradação de matéria carbonácea foram observadas nos sistemas WC-T ($k_B = 2,27 \text{ d}^{-1}$) e WC-TP ($k_B = 2,21 \text{ d}^{-1}$).

Nota-se que os sistemas com tijolo (WC-T e WC-TP) são os modelos com maior velocidade de degradação da matéria carbonácea, indicando o provável papel deste material na otimização deste processo.

Os valores dos coeficientes de decaimento (k , k_B e k^*) são dependentes das configurações dos sistemas de tratamento, o que contribuiu para a variação de valores, o que dificulta a comparação entre os valores obtidos e reportados na literatura para sistemas de *wetlands* construídos (BRASIL *et al.*, 2007; CHAGAS *et al.*, 2011).

Chagas *et al.* (2011) estudaram o comportamento cinético da degradação da matéria carbonácea em quatro sistemas de WCs similares plantados com *Hemelocaris flava* em escala plena (24 m x 1 m x 0,3 m), tratando esgotos sanitários com DQO afluente média de aproximadamente 600 mg L^{-1} . Os autores obtiveram constantes cinéticas k_B de $0,45 \text{ d}^{-1}$, $0,69 \text{ d}^{-1}$,

1,23 d⁻¹ e 1,72 d⁻¹ para os sistemas WC1, WC2, WC3 e WC4, respectivamente, pelo modelo proposto por Brasil *et al.* (2007) e afirmaram que estes valores são diretamente proporcionais às concentrações de matéria carbonácea disponíveis.

Brasil *et al.* (2007) observaram melhor ajuste pelo seu modelo em comparação com o ajuste pelo modelo cinético de primeira ordem. Com os ajustes realizados, os autores obtiveram valores de R² de 0,978 e 0,981 para seu modelo e de 0,773 e 0,788 para o modelo de primeira ordem, respectivamente. Os autores avaliaram quatro sistemas de escoamento horizontal subsuperficial (24 m x 1,0 m x 0,3 m) plantados com *Typha* sp. no tratamento de esgoto sanitário fraco em termos de DQO (< 250 mg L⁻¹).

Para o modelo proposto por Brasil *et al.* (2007), Chagas *et al.* (2011) obtiveram valores de R² de 0,747 no WC1, 0,806 no WC2, 0,991 no WC3 e 0,946 no WC4.

Fia *et al.* (2012) utilizaram quatro modelos cinéticos de decaimento da matéria carbonácea em termos de DQO em dois sistemas de *wetlands* construídos em escala de bancada (0,4 m x 0,1 m x 0,15 m). Os autores verificaram melhor ajuste aos dados experimentais pelo modelo proposto por Brasil *et al.* (2007) com valores de R² de 0,99.

Os valores de *n* obtidos com o ajuste pelo modelo proposto por Brasil *et al.* (2007) são dados em função das variações de matéria orgânica recalcitrante ou do grau de dispersão hidráulica nos sistemas, sendo inversamente proporcional ao último.

Dentre os sistemas com substrato, foram observados os maiores valores de *n* de 0,456 e 0,593 no sistema WC-T nos perfis I e II, respectivamente. No sistema de escoamento superficial com as macrófitas flutuantes (WC-MF), foi obtido valor de *n* de 0,550 no perfil I.

Estes valores de *n* estão de acordo com a faixa reportada por Brasil *et al.* (2007) de 0,203 e 0,249 e por Chagas *et al.* (2011) de 0,448, 0,107, 0,327 e 0,461 nos quatro sistemas utilizados para a análise.

Neste trabalho, foram observados menores valores de *n* para os sistemas plantados comparados àqueles obtidos para os sistemas não plantados utilizando o mesmo substrato, o que indica menor degradação da matéria carbonácea nos sistemas com cobertura vegetal.

Assim, pode-se concluir que o modelo proposto por Brasil *et al.* (2007) melhor se ajustou aos dados cinéticos experimentais do WC-AP no perfil II e os sistemas de WCs com tijolo apresentaram a mais rápida velocidade de degradação em comparação com os demais substratos.

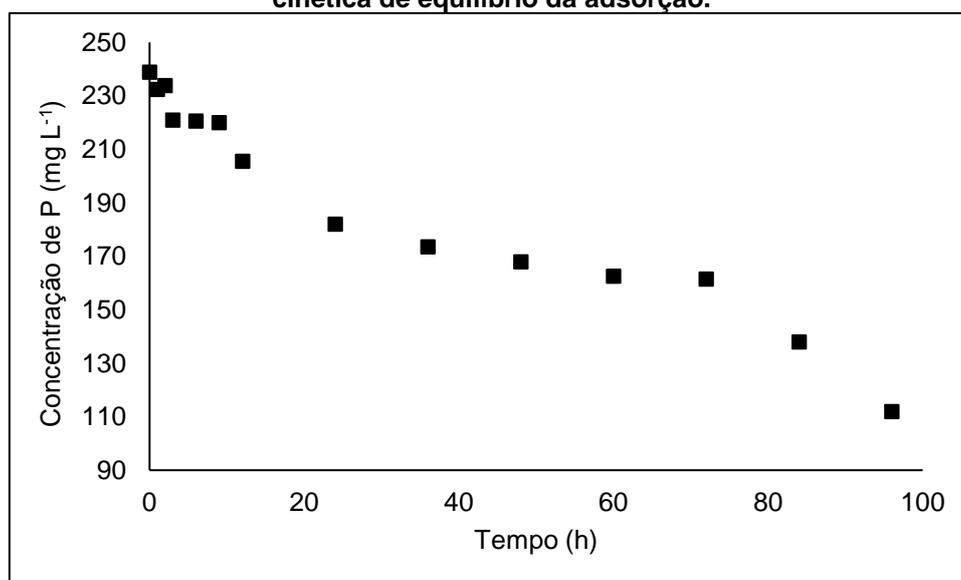
5.5 ENSAIOS CINÉTICOS DE FÓSFORO

Ensaio de equilíbrio (cinética) e isotermas de sorção e dessorção foram realizados para avaliação do comportamento do tijolo na adsorção do fósforo presente no efluente sintético.

5.5.1 Cinética de Adsorção

O comportamento da cinética de adsorção do fósforo no tijolo é apresentado na Figura 13 e na Figura 14.

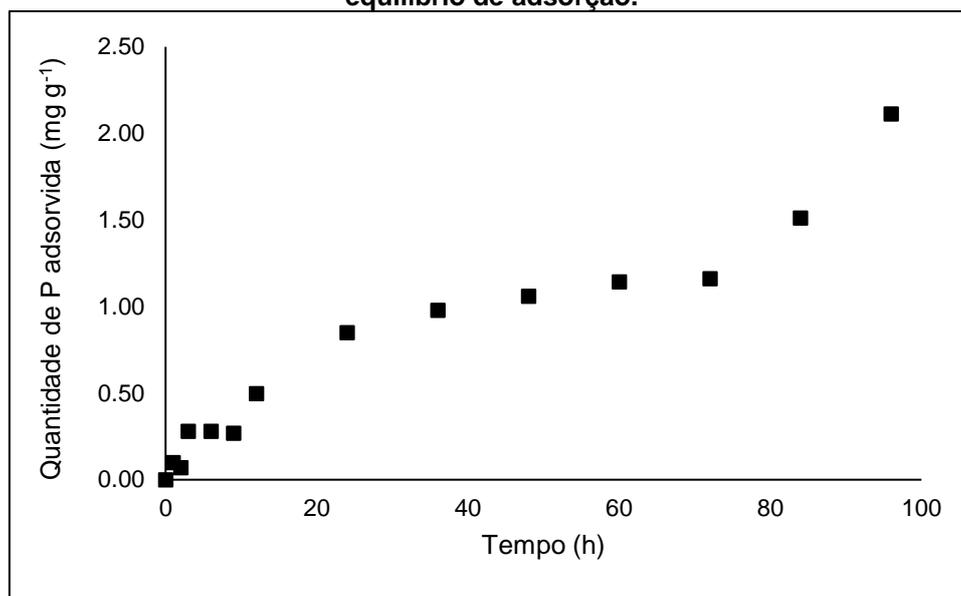
Figura 13 - Variação da concentração de fósforo obtida durante o período de ensaio da cinética de equilíbrio da adsorção.



Fonte: Autoria própria (2018).

Na Figura 13 é possível notar o decréscimo da concentração do fósforo ao longo do tempo do ensaio de aproximadamente 53%, ou seja, de 239 mg L⁻¹ para 112 mg L⁻¹.

Figura 14 - Massa de fósforo adsorvida por massa de tijolo no ensaio cinético de equilíbrio de adsorção.



Fonte: Autoria própria (2018).

Pode-se observar a partir das Figuras 13 e 14 que o fósforo é mais rapidamente adsorvido nas primeiras 24 h (24%), seguido de diminuição da velocidade de adsorção no intervalo de tempo entre 24 h e 72 h. Neste período pode ser observada tendência de se tornar constante, porém após 72 h há aumento da velocidade de adsorção.

Adicionalmente, até 96 h de experimento não foi constatado o equilíbrio na adsorção, indicando que o adsorvente ainda não atingiu a saturação. A menor concentração média observada de fósforo no meio líquido foi de aproximadamente 112 mg L⁻¹ no tempo de 96 h, representando 53% de eficiência de adsorção ou adsorção média de 2,11 mg g⁻¹ tijolo⁻¹.

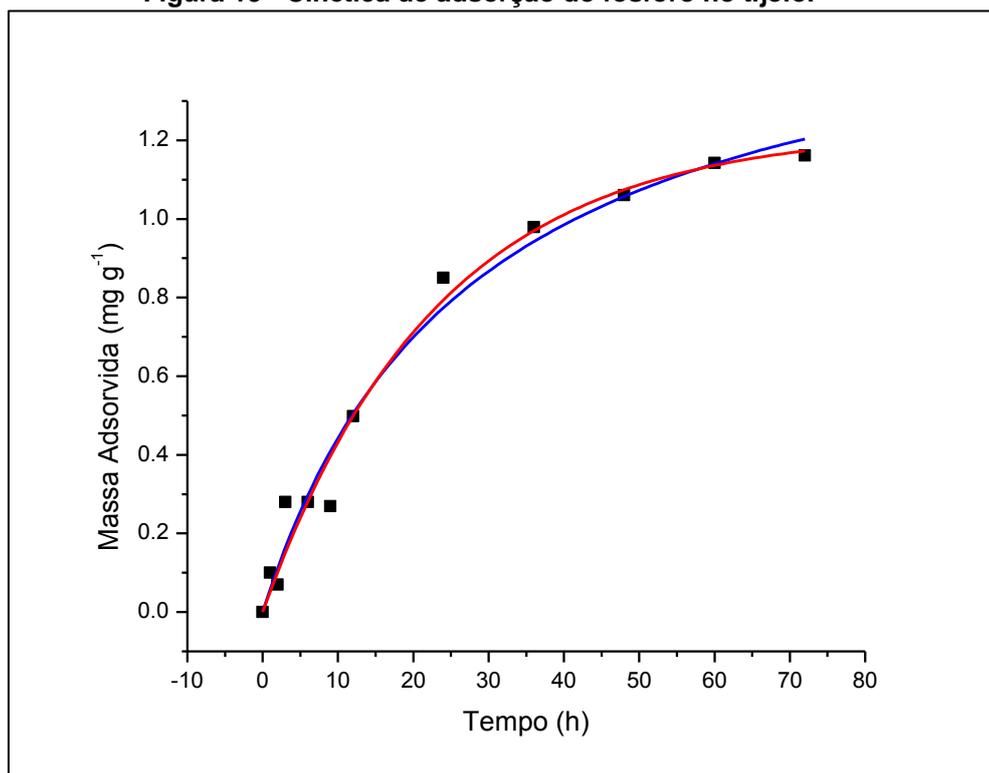
Gu *et al.* (2013) observaram máxima remoção de fósforo em tijolos à base de argila após 48 h de experimento, sendo alcançado posteriormente o

equilíbrio da adsorção. Segundo os autores, a máxima remoção obtida foi de 90%, resultando na adsorção máxima de aproximadamente $0,3 \text{ mg g}^{-1}$.

White *et al.* (2011) obtiveram máxima adsorção do fósforo em fragmentos de tijolo em 6 h e em argila calcinada em 48 h para agregados finos e 72 h para partículas grosseiras. Os autores atribuíram os novos picos de adsorção para ambas as argilas após 168 h de experimento à ação microbiológica.

Assim, os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais com valores até 72 h, considerado como ponto de equilíbrio, como também foi adotado por White *et al.* (2011) (Figura 15).

Figura 15 - Cinética de adsorção do fósforo no tijolo.



Legenda: Linha vermelha – modelo de pseudo-primeira-ordem; linha azul – modelo de pseudo-segunda-ordem.

Fonte: Autoria própria (2018).

Os valores obtidos para coeficiente de determinação (R^2), constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e massa adsorvida (q_{eq}) pelos modelos cinéticos são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros estimados com os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem para adsorção de fósforo no tijolo.

Modelo	R^2	K (h^{-1})	q_{eq} ($mg\ g^{-1}$)
Pseudo-primeira ordem	0,980	0,0434 (0,006)	1,23 (0,006)
Pseudo-segunda ordem	0,977	0,0217 (0,006)	1,67 (0,140)

Legenda: Valores entre parênteses representam os valores de erro padrão das amostras.
Fonte: Autoria própria (2018)

Observando a Figura 15 e Tabela 10, é possível notar que o valor de q_{eq} obtido pelo ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem ($1,23\ mg\ g^{-1}$) foi o que melhor se aproximou do observado experimentalmente. Ambos os modelos se ajustaram similarmente aos dados obtidos, sendo obtidos R^2 de 0,980 e 0,977 para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

Gu *et al.* (2013) analisaram a adsorção do fósforo em tijolos à base de argila incorporados com diferentes resíduos minerais e reportaram R^2 de 0,98 para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem e q_{eq} de $0,2903\ mg\ g^{-1}$ mais aproximado ao observado experimentalmente, ou seja, similar ao obtido no presente estudo. O ajuste pelo modelo de pseudo-segunda ordem resultou em menor R^2 (0,92).

No entanto, Peña *et al.* (2017) ao estudarem diferentes argilas na adsorção do fósforo observaram que o ajuste pelo modelo de pseudo-segunda ordem resultou em maior R^2 ($> 0,98$) com q_{eq} variando de 0,14 a $0,22\ mg\ g^{-1}$. De acordo com estes autores, este modelo é capaz de descrever ligações tanto rápidas quanto lentas, representando adequadamente a adsorção de nutrientes em diferentes adsorventes.

Similarmente ao reportado neste trabalho, Wang *et al.* (2016) verificaram que os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem se ajustaram adequadamente aos dados experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio de adsorção de fósforo em cerâmicas à base de argila. Foram obtidos R^2 de 0,995

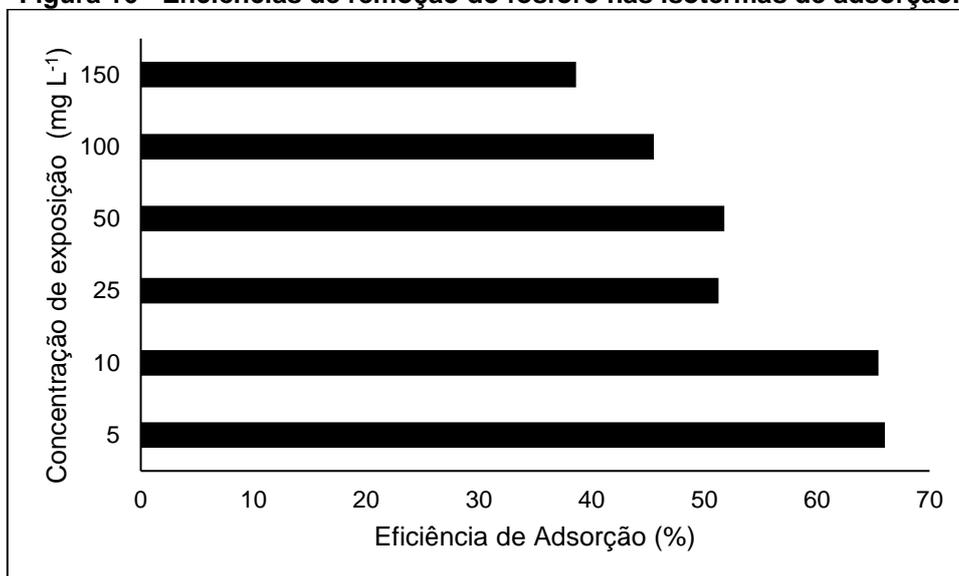
e 0,997 e q_e estimados de $1,04 \text{ mg g}^{-1}$ e $1,40 \text{ mg g}^{-1}$ para os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, respectivamente.

Como o modelo de pseudo-primeira ordem representa predominantemente o processo de fisissorção e o modelo de pseudo-segunda ordem o processo de quimissorção, pode-se afirmar que ambos os processos podem ter atuado na adsorção do fósforo no tijolo utilizado neste estudo.

5.5.2 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção representam o equilíbrio entre a massa adsorvida do fósforo no tijolo a temperatura constante de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de contato de 48 h. Na Figura 16 são apresentadas as eficiências de remoção do fósforo após 48 h do ensaio de adsorção.

Figura 16 - Eficiências de remoção do fósforo nas isotermas de adsorção.



Fonte: Autoria própria (2018)

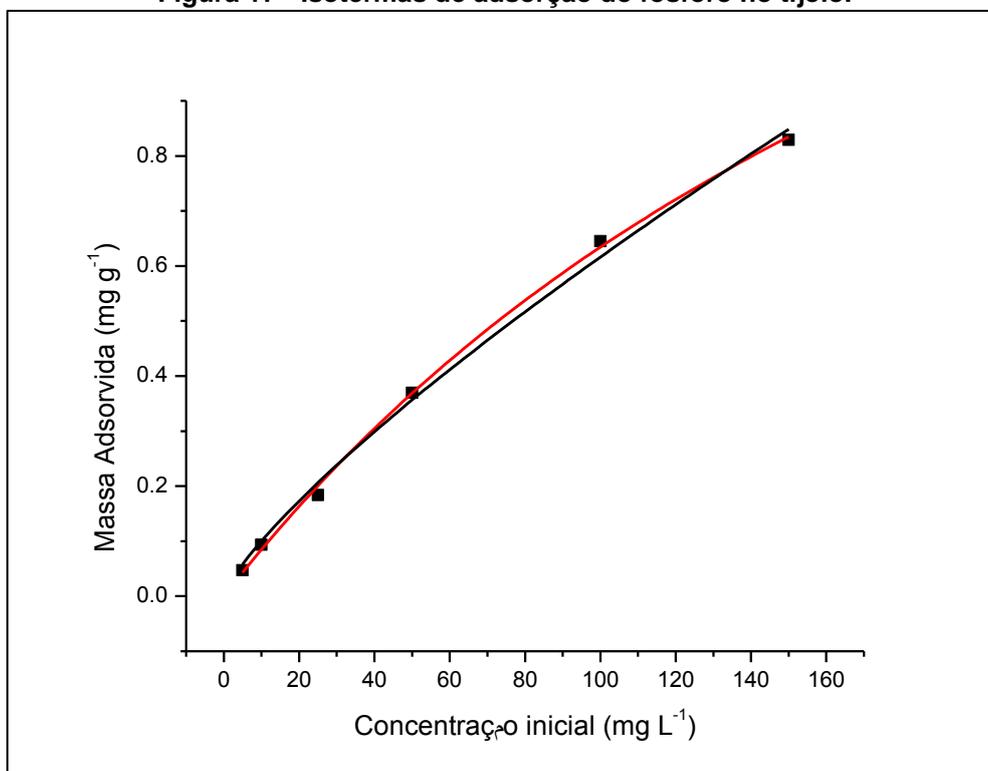
Na Figura 16, pode-se observar que foram removidos aproximadamente 65% das concentrações iniciais de fósforo de 5 e 10 mg L^{-1} em 48 h com

aproximadamente 3 g de tijolo, representando adsorção de 0,05 e 0,09 mg g⁻¹ de tijolo, respectivamente.

Melhor remoção do fósforo foi obtida no tijolo estudado neste trabalho em comparação ao avaliado por White *et al.* (2011) que obtiveram eficiências de remoção inferiores a 25% para concentrações iniciais variando de 10 a 1000 mg L⁻¹. Remoções similares foram obtidas pelos autores utilizando argila fina calcinada para concentrações iniciais de 10 e 50 mg L⁻¹.

Na Figura 17 são apresentadas as curvas obtidas nos ajustes dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais.

Figura 17 - Isotermas de adsorção do fósforo no tijolo.



Legenda: Linha vermelha – isoterma de Langmuir; linha preta – isoterma de Freundlich.
Fonte: Autoria própria (2018).

Foi verificada adsorção máxima do fósforo de 0,83 mg g⁻¹ no tijolo (Figura 17). O valor de $q_{\text{máx}}$ estimado pelo modelo Langmuir, correspondente a 2,27 mg g⁻¹, foi superior ao observado nas isotermas. Contudo, este valor é similar ao observado experimentalmente de 2,11 mg g⁻¹ nos ensaios cinéticos

de adsorção, o que pode indicar que o tijolo utilizado nas isotermas ainda não atingiu sua capacidade máxima de adsorção.

Os resultados dos ajustes dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich nas isotermas de adsorção do fósforo no tijolo.

Langmuir		
R ² (%)	K _L (L mg ⁻¹)	q _{máx} (mg g ⁻¹)
0,999	3,89 x 10 ⁻³ (4,86 x 10 ⁻⁴)	2,27 (0,197)
Freundlich		
R ² (%)	K _F (L mg ⁻¹)	1/n
0,995	0,016 (0,003)	0,794 (0,063)

Legenda: Valores entre parênteses representam os valores do erro padrão das amostras.
Fonte: Autoria própria (2018)

A partir da Figura 17 e Tabela 11, pode-se afirmar que os modelos se ajustaram adequadamente aos dados experimentais, com valores similares do coeficiente de correlação (99%). Isto pode indicar que a adsorção do fósforo no tijolo pode ter ocorrido nas formas de monocamada e multicamada.

A afinidade entre o adsorvente tijolo e o adsorvato fósforo estimada pelo parâmetro $1/n$ do modelo de Freundlich resultou em 0,794, ou seja, próxima da unidade que indica adsorção favorável.

Adicionalmente, pode-se observar que as isotermas são do tipo L, segundo classificação de Giles *et al.* (1960), onde há afinidade entre adsorvente e adsorvato e formação de monocamadas.

Pelo modelo de Langmuir, pôde-se estimar que cada grama tijolo tem capacidade máxima de adsorver 2,27 mg de fósforo.

Valores de q_{máx} superiores aos observados neste estudo foram reportados por Gu *et al.* (2013) de 3,77 mg g⁻¹ com ajuste pelo modelo de Langmuir (R² = 0,981). Contudo, menor afinidade foi notada por estes autores entre tijolo e fósforo ao determinarem $1/n$ de 0,331 pelo modelo de Freundlich (R² = 0,966).

Wang *et al.* (2016) obtiveram melhor desempenho da adsorção em materiais cerâmicos à base de argila, com $q_{\text{máx}}$ de $5,36 \text{ mg g}^{-1}$ pelo ajuste do modelo de Langmuir ($R^2 = 0,886$). Os autores observaram reação mais lenta que a deste estudo com $1/n$ igual a $0,325$ pelo ajuste do modelo de Freundlich ($R^2 = 0,991$).

O tijolo avaliado neste estudo obteve melhor desempenho que o tijolo à base de argila analisado por White *et al.* (2011) que reportaram R^2 de $0,790$ pelo modelo de Langmuir e $q_{\text{máx}}$ de $6,79 \text{ mg kg}^{-1}$. A afinidade ($1/n$) de $0,74$ foi similar à estimada neste estudo pelo ajuste com o modelo de Freundlich ($R^2=0,957$).

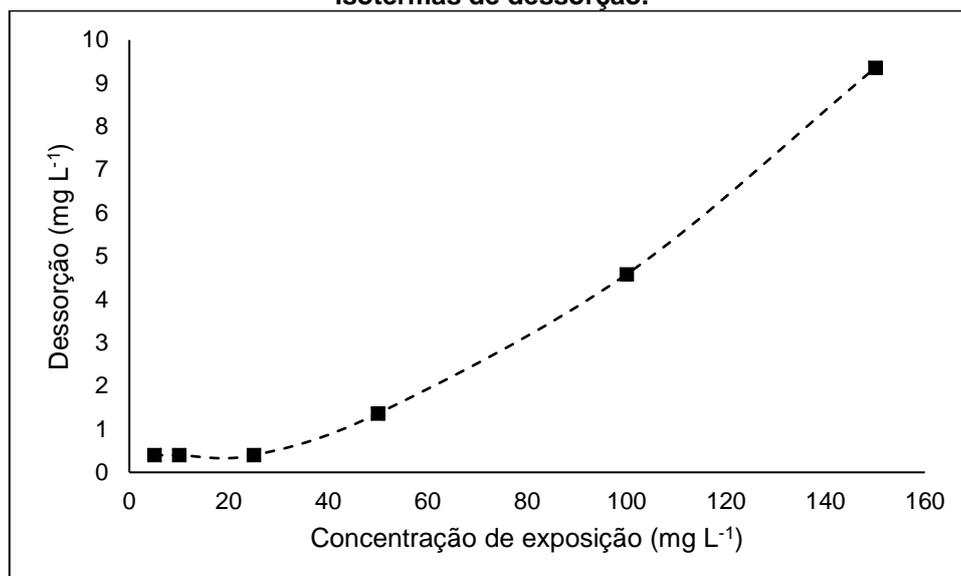
Fang *et al.* (2017) obtiveram ajuste dos dados experimentais de adsorção do fósforo com caulinita, montmorillonita e hematita, minerais à base de argila, pelo modelo de Langmuir com R^2 de $0,979$, $0,980$ e $0,937$ e $q_{\text{máx}}$ de $0,491$, $0,228$ e $0,064 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

Assim, pode-se verificar a capacidade de adsorção do fósforo no tijolo e grande afinidade de reação entre este adsorvente e o adsorvato.

5.5.3 Isotermas de Dessorção

A variação da concentração do fósforo no líquido regenerante proveniente do fósforo adsorvido no tijolo nos ensaios das isotermas de adsorção em função da concentração de exposição é apresentada na Figura 18.

Figura 18 - Variação da concentração do fósforo na solução regenerante nos ensaios das isotermas de dessorção.



Fonte: Autoria própria (2018).

É possível perceber maior concentração dessorvida do fósforo com o aumento da concentração de exposição inicial (Figura 18). Porém, é necessário considerar que os valores de dessorção são baseados nas concentrações remanescentes do fósforo provenientes das isotermas de adsorção.

A eficiência média da dessorção do fósforo foi de 9%, com valores variando de 3 a 16%. As menores eficiências estão de acordo com o parâmetro estimado $1/n$ do modelo de Freundlich, comprovando a afinidade da ligação tijolo e fósforo.

Utilizando metodologia similar à explorada neste estudo, White *et al.* (2011) reportaram eficiência média de dessorção do fósforo de 2,2% utilizando tijolo à base de argila como adsorvente e solução regenerante de KCl 0,01 M.

Gu *et al.* (2013) obtiveram eficiências de dessorção do fósforo de aproximadamente 4% em 48 h de experimento. Deve ser notado, contudo, que os autores utilizaram apenas água deionizada como regenerante, o que pode interferir na comparação entre os materiais.

Eficiência de dessorção similar foi reportada por Wang *et al.* (2016) após 24 h de ensaio com cerâmica à base de argila em água ultrapura como regenerante. Em pH neutro, os autores observaram dessorção de 5,82%,

sendo obtidas maiores reações em meio ácido (83,53% em pH 2) e básico (20,88% em pH 13).

A massa de fósforo retida no tijolo (P_R) foi calculada para cada ponto com a diferença entre a massa de fósforo adsorvida no tijolo (P_{AD}) e a massa de fósforo desorvida no meio líquido (P_D). Com esta relação, pode-se calcular o parâmetro f que representa a razão entre a P_R e P_{AD} (Tabela 12).

Tabela 12 - Massa de fósforo adsorvida, retida e f obtidos experimentalmente.

Concentração inicial (mg L ⁻¹)	P_{AD} (mg g ⁻¹)	P_R (mg g ⁻¹)	f
5	0,047	0,040	0,843
10	0,093	0,088	0,936
25	0,184	0,178	0,968
50	0,369	0,353	0,957
100	0,645	0,552	0,856
150	0,829	0,683	0,824

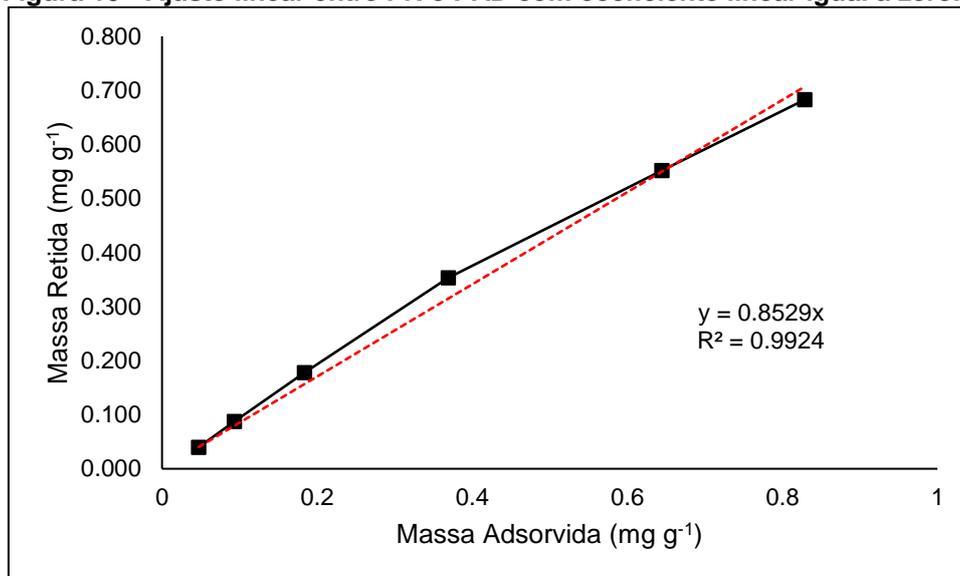
Legenda: P_{AD} (mg g⁻¹) – massa do fósforo adsorvida no tijolo; P_R (mg g⁻¹) – massa do fósforo retida no tijolo; f – razão de P_R/P_{AD} .

Fonte: Autoria própria (2018)

Para as concentrações de 10, 25 e 50 mg L⁻¹ foram obtidos valores de f superiores a 0,93, indicando maior retenção de fósforo no adsorvato (Tabela 12). Ressalta-se que todos os valores de f foram superiores a 0,824, indicando que pelo menos 82% da massa de fósforo adsorvida foi retida no tijolo.

Com os dados de P_R e P_{AD} , foi feito o ajuste linear a partir da origem zero para obtenção do coeficiente angular (f_m) que representa o valor médio de f para a razão P_R/P_{AD} (Figura 19), conforme reportado por Pant *et al.* (2001).

Figura 19 - Ajuste linear entre PR e PAD com coeficiente linear igual a zero.



Legenda: P_{AD} (mg g⁻¹) – massa do fósforo adsorvida no tijolo; P_R (mg g⁻¹) – massa do fósforo retida no tijolo.

Fonte: Autoria própria (2018).

A integração dos dados permitiu a obtenção do coeficiente angular (f_m) de 0,853 (Figura 19), indicando alta capacidade de retenção do fósforo no tijolo. Assim, baseado no $q_{m\acute{a}x}$ estimado com o modelo de Langmuir e na Equação 1, pode-se estimar que a capacidade máxima de retenção do fósforo no tijolo foi de 1,93 mg g⁻¹.

Este parâmetro é de suma importância para estimar a vida útil de determinado substrato nos sistemas de WC. Contudo, poucos autores têm reportado este parâmetro, focando somente na eficiência da dessorção, dificultando assim a comparação entre os estudos.

A massa de tijolo utilizada neste estudo foi de aproximadamente 47 kg por sistema, e portanto pode-se estimar que os sistemas WC-T e WC-TP serão capazes de adsorver aproximadamente 107 g de fósforo, dos quais aproximadamente 91 g ficarão retidos.

Baseado na concentração média aplicada e no número de alimentações semanais efetuadas, pode-se ainda calcular o tempo para atingir a máxima quantidade adsorvida. Assim, considerando concentração afluyente de fósforo de 19 mg L⁻¹, frequência de alimentação de três vezes por semana e volume útil do sistema de 12 L, foi possível estimar que o meio atingiria sua saturação máxima em aproximadamente 3 anos.

White *et al.* (2011) obtiveram f_m superior a 0,96 e afirmaram a viabilidade de retirada do substrato após a saturação, desinfecção e posterior uso como auxiliar de suplementação em uso de fertilizantes para agricultura. Desta forma, segundo os autores, seria possibilitada a ciclagem de nutrientes e redução em custos com gastos para aquisição de fertilizantes.

5.6 QUANTIFICAÇÃO DE NUTRIENTES NO TECIDO VEGETAL

Após o término da etapa de avaliação dos sistemas, a cobertura vegetal foi retirada dos sistemas plantados, quantificada e desmembrada para a quantificação de nutrientes nos tecidos vegetais.

A quantidade de indivíduos de *E. crassipes* e a densidade vegetal de cada sistema no primeiro e último dia de experimento são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Número de indivíduos de *E. crassipes* e densidade vegetal por sistema no plantio e colheita.

WC	Plantio		Colheita	
	Nº plantas	Densidade (plantas m ⁻²)	Nº plantas	Densidade (plantas m ⁻²)
WC-AP	5	25	9	45
WC-BP	5	25	8	40
WC-TP	5	25	10	50
WC-MF	7	35	14	70

Fonte: Autoria própria (2018).

Observando a Tabela 13, pode-se concluir que a densidade vegetal aumentou de 25 plantas m⁻² para 45 plantas m⁻² (80%) no WC-AP, 40 plantas m⁻² (60%) no WC-BP e 50 plantas m⁻² (100%) no CW-TP. No sistema WC-MF, a densidade vegetal aumentou de 35 plantas m⁻² para 70 plantas m⁻², totalizando aumento de 100%.

Considerando este parâmetro, pode-se concluir que o sistema subsuperficial com melhor adaptação da macrófita *E. crassipes* foi o sistema

WC-TP, totalizando aumento de 100%, similar ao sistema WC-MF. Esta similaridade pode estar associada à maior porosidade deste sistema, visto que menores porosidades podem limitar o crescimento das raízes desta espécie flutuante.

Assim, a macrófita flutuante *E. crassipes* também pode ser utilizada em sistema de WC de escoamento subsuperficial vertical (WC-ESSV) devido ao seu desenvolvimento mesmo na presença dos substratos avaliados, assim como reportado por Mello *et al.* (2017).

Os valores médios das análises de nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT) na biomassa seca após 296 dias de operação, bem como a quantificação total de nutrientes por sistema são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT) na biomassa seca de *E. crassipes* do WC-AP, WC-BP, WC-TP e WC-MF no 296º dia de operação.

WC	Parte da planta	NT (mg g ⁻¹)	NT (g WC ⁻¹)	PT (mg g ⁻¹)	PT (g WC ⁻¹)
WC-AP	Raiz	58,90	6,27	21,29	2,36
	Pecíolo	49,31	2,67	18,87	1,07
	Folha	53,55	1,91	19,97	0,74
	TOTAL	55,97	10,85	20,55	4,18
WC-BP	Raiz	62,99	2,82	24,05	2,55
	Pecíolo	47,67	1,82	15,13	0,84
	Folha	45,20	1,57	12,53	0,46
	TOTAL	55,00	6,21	20,40	3,84
WC-TP	Raiz	67,74	8,70	4,38	0,48
	Pecíolo	31,02	1,74	6,60	0,39
	Folha	37,92	1,40	0,85	0,02
	TOTAL	55,21	11,84	4,39	0,89
WC-MF	Raiz	62,18	11,42	23,35	4,74
	Pecíolo	59,17	3,47	39,63	3,55
	Folha	76,99	2,24	39,23	2,24
	TOTAL	63,58	17,13	29,28	10,53

Fonte: Autoria própria (2018)

As raízes são responsáveis por armazenar a maior quantidade de nutrientes armazenados nos tecidos vegetais, provavelmente devido ao contato direto com a fração líquida e ser a parte responsável pela absorção dos mesmos (Tabela 14).

Comumente, plantas como *Typha* spp. e *Phragmites australis*, amplamente utilizadas em WC, possuem raízes que se fixam e ramificam no interior do substrato, dificultando a retirada sem danificar o biofilme e a estrutura interna dos WCs.

Nestas situações, é realizado somente o manejo e retirada das partes aéreas, o que pode favorecer a absorção de nutrientes pelas raízes segundo Vymazal (2005) e Brix (1997). Contudo, a falta de manejo das raízes em sistemas de WCs pode resultar na liberação de nutrientes para o meio devido a processos de decomposição (KADLEC; WALLACE, 2009).

A adaptação da *E. crassipes* em sistemas de escoamento subsuperficial e a constatação do maior armazenamento de nitrogênio e fósforo nas raízes podem representar uma vantagem no manejo de nutrientes em WC. Por ser uma macrófita flutuante, as raízes atingiram profundidade máxima de 0,10 m apesar de suas raízes possuírem entre 0,15 e 0,50 m de comprimento.

O teor total de nitrogênio na biomassa seca foi similar entre os sistemas de escoamento subsuperficial e de 55,97 mg g⁻¹ no WC-AP, 55,21 mg g⁻¹ no WC-TP e 55 mg g no WC-BP. Maior concentração de nitrogênio de 63,58 mg g⁻¹ foi observada na biomassa seca do sistema WC-MF.

Os teores de fósforo total entre os sistemas de argila (WC-AP) e brita (WC-BP) resultaram similares e iguais a 20,55 mg g⁻¹ e 20,40 mg g⁻¹, respectivamente. A maior concentração foi observada no WC-MF de 29,29 mg g⁻¹ e a menor no WC-TP de 4,39 mg g⁻¹.

Provavelmente, foram observados maiores teores no sistema flutuante em relação aos sistemas de escoamento subsuperficial devido ao maior contato das raízes com o líquido sem limitação por substrato. Isto explica também o menor teor de fósforo total no WC-TP devido a maior massa de fósforo adsorvida no tijolo, que diminui a disponibilidade deste nutriente na fração líquida.

Lu *et al.* (2018) reportaram teores de nitrogênio e fósforo total de 40,34 mg g⁻¹ e 24,81 mg g⁻¹ em sistemas de escoamento superficial com *E.*

crassipes, valores próximos aos observados neste estudo. De acordo com os autores, estes valores representam remoção direta de 45,05% e 58%, respectivamente, por meio de absorção.

Teores inferiores foram observadas por Datta *et al.* (2016) que indicaram teores de nitrogênio e fósforo total na biomassa seca de 26,82 mg g⁻¹ e 6,76 mg g⁻¹, respectivamente. De acordo com os autores, o menor teor de nutrientes em *E. crassipes* pode ter sido devido à presença de *Pistia stratiotes* (alface d'água), que pode ter aumentado a competição por nutrientes no meio.

Em relação à contribuição da *E. crassipes* na remoção total de nitrogênio e fósforo, as plantas foram capazes de remover aproximadamente 10,85 g e 4,19 g no WC-AP e 10,46 g e 3,85 g no WC-BP, respectivamente.

O melhor desempenho foi observado no WC-MF, sendo absorvidos pela planta aproximadamente 10,54 g de fósforo total e 17,13 g de nitrogênio total. A menor quantidade de fósforo foi observada no WC-TP, com retirada de 0,89 g pela *E. crassipes*. Contudo, a remoção de nitrogênio (11,84 g) foi superior a dos demais sistemas de escoamento subsuperficial avaliados.

Estes valores foram calculados com base na biomassa seca total de *E. crassipes* em cada sistema no fim do período experimental (g WC⁻¹) e nos teores de nitrogênio e fósforo quantificados na biomassa amostral analisada (mg g⁻¹).

6 CONCLUSÕES

Ao fim do trabalho, pôde-se verificar a microestrutura e composição química dos substratos. Observou-se que a argila expandida possui superfície externa rugosa com microfissuras e sulcos não uniformes e superfície interna com elevada porosidade. A brita possui superfície mais linearizada do que a da argila, com poucos poros e fissuras que podem limitar o contato entre substrato e efluente. O tijolo possui elevada rugosidade e porosidade não uniformes, com presença de microfissuras nas superfícies interna e externa.

Os principais elementos que compõem a brita avaliada foram oxigênio, carbono e alumínio. Para a argila expandida e o tijolo, os principais elementos observados foram silício, alumínio e ferro, provavelmente devido aos compostos SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 .

Notou-se que os sistemas de WC mantiveram-se estáveis não sendo observadas variações significativas no pH e T. Com base nos valores de E_H de 0 a 100 mV, e OD inferiores a $2 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, pode-se considerar que os WCs operaram sob condições levemente oxidantes com baixa concentração de OD.

As remoções de nitrogênio foram possivelmente limitadas pelas baixas concentrações de OD no efluente. Como resultado, ocorreu o processo de amonificação, resultando no aumento da concentração de amônia na maioria dos WCs.

Foi possível observar que a planta contribuiu significativamente na remoção da matéria carbonácea em termos de DQO somente nos sistemas com brita ($p = 0,005$) e de NAT somente nos sistemas com tijolo ($p = 0,02$).

Contudo, após a quantificação do nitrogênio e fósforo na biomassa seca ao término do período experimental, a *E. crassipes* foi capaz de armazenar 17,13 g de NT e 10,54 g de PT, os maiores teores no sistema WC-MF.

Apesar de menores desempenhos nos sistemas com substrato, foi notável a adaptação da macrófita aos substratos, com densidades vegetais de 45 plantas m^{-2} , 40 plantas m^{-2} e 50 plantas m^{-2} nos sistemas WC-AP, WC-BP e WC-TP, respectivamente. Nos sistemas WC-MF (70 plantas m^{-2}) e WC-TP, foi possível verificar aumento da densidade em 100% entre o início e fim dos experimentos, indicando melhor adaptação da *E. crassipes* ao tijolo.

O modelo que melhor se ajustou aos dados da cinética de DQO foi o de Brasil *et al.* (2007), com melhor ajuste dos dados do WC-A no perfil II (RMSE = 4,24 e $R^2 = 0,993$). As maiores velocidades de degradação da matéria carbonácea foram verificadas nos sistemas WC-T ($k_B = 1,69 \text{ d}^{-1}$ – perfil I; $k_B = 2,27 \text{ d}^{-1}$ – perfil II) e WC-TP ($k_B = 1,75 \text{ d}^{-1}$ – perfil I; $2,21 \text{ d}^{-1}$ perfil II).

Não foram constatadas diferenças significativas na remoção da DQO entre os substratos utilizados como meio suporte. Os resultados no WC-T indicaram desempenho significativamente superior ao do WC-A na remoção do NTK ($p = 0,025$) e superior ao do WC-B na remoção do NAT ($p = 0,0386$).

Na remoção do fósforo, o melhor desempenho foi obtido também no WC-T, sendo significativamente superior ao do WC-A ($p = 0,0001$) e ao do WC-B ($p < 0,0001$), provavelmente devido à capacidade do tijolo de adsorver fósforo por quimissorção e fisissorção.

Com os ajustes das isothermas de Langmuir e Freundlich, foi possível verificar a elevada afinidade entre o tijolo e o fósforo ($1/n = 0,794$) e a máxima massa de fósforo capaz de ser adsorvida ($2,27 \text{ mg g}^{-1}$). Além disso, foi obtido o coeficiente f_m , razão entre a massa de fósforo adsorvida e desorvida, de 0,853, indicador de elevada capacidade de retenção de fósforo em tijolo.

Conclusivamente, o sistema WC-TP apresentou melhor desempenho global, com eficiências de remoção de carga de DQO, NTK, NAT, PT e AAS de $8,84 \text{ g m}^{-2}$ (74%), $1,92 \text{ g m}^{-2}$ (47%), $0,37 \text{ g m}^{-2}$ (13%) e $0,98 \text{ g m}^{-2}$ (87%) e $2,36 \mu\text{g m}^{-2}$ (92%).

Assim, foi verificada a viabilidade da utilização da *Eichhornia crassipes* em sistemas de escoamento subsuperficial e utilização de tijolo como substrato para otimizar sistemas de *wetlands* construídos, especialmente para remoção de fósforo.

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se:

- realizar caracterizações mais detalhadas do tijolo por ensaios de análise termogravimétrica (ATG) e térmica diferencial (ATD), picnometria de hélio, porosimetria por intrusão de mercúrio, análise de área de superfície por isothermas de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Blaine, teor de hidróxido de cálcio fixado (Chapelle Modificado) e difratometria de raios-x (DRX);

- testar outros resíduos da construção civil como meio suporte nos sistemas de *wetlands* construídos;

- avaliar outras espécies de macrófitas associadas ao tijolo;
- analisar a influência da granulometria da argila expandida na remoção de contaminantes;
- verificar a capacidade de remoção de microcontaminantes orgânicos sistemas de *wetlands* construídos com tijolo e;
- considerar a utilização de diferentes FPCPs associados e isolados, e seus possíveis efeitos na cobertura vegetal e no substrato.

REFERÊNCIAS

ABDELHAKHEEM, S. G.; ABOULROOS, S. A.; KAMEL, M. M. Performance of a vertical subsurface flow constructed wetland under different operational conditions. **Journal of Advanced Research**, v. 7, n. 5, p. 803-814. Set. 2016.

ABOU-ELELA, S. I.; GOLINELLI, G.; ABOU-TALEB, E. M.; HELLAL, M. S. Municipal wastewater treatment in horizontal and vertical flows constructed wetlands. **Ecological Engineering**, v. 61 A, p. 460-468. Dez. 2013.

ABOU-ELELA, S. I.; GOLINELLI, G.; SAAD EL-TABL, A.; HELLAL, M. S. Treatment of municipal wastewater using horizontal flow constructed wetlands in Egypt. **Water Science and Technology**, v. 69, n. 1, p. 38-47. Jan. 2014.

AGUIAR, J. L. N.; LEANDRO, K. C.; ABRANTES, S. M. P.; ALBERT, A. L. M. Development of a new analytical method for determination of acetylsalicylic and salicylic acids in tablets by reversed phase liquid chromatography. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 45, n. 4, p. 723-727. Out./Dez. 2009.

ALEF, K.; KLEINER, D. Arginine ammonification, a simple method to estimate microbial activity potentials in soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 18, n. 2, p. 233-235. 1986.

ALYGIZAKIS, N. A.; GAGO-FERRERO, P.; BOROVA, V. L.; PAVLIDOU, A.; HATZIANESTIS, I.; THOMAIDIS, N. S. Occurrence and spatial distribution of 158 pharmaceuticals, drugs of abuse and related metabolites in offshore seawater. **Science of the Total Environment**, v. 541, n. 1, p. 1097-1105. Jan. 2016.

AMIN, Sh. K.; EL-SHERBINY, S. A.; ABO EL-MAGD, A. A. M.; BELAL, A.; ABADIR, M. F. Fabrication of geopolymer bricks using ceramic dust waste. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 610-620. Dez. 2017.

ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, n. 1, p. 1319-1330. Mar. 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Ácido acetilsalicílico. Disponível em:

<http://www.anvisa.gov.br/datavisa/fila_bula/frmvisualizarbula.asp?pnutransacao=9023672015&pidanexo=2891796>. Acesso em: 07 mar. 2017.

ÁVILA, C.; REYES, C.; BAYONA, J. M.; GARCÍA, J. Emerging organic contaminant removal depending on primary treatment and operational strategy in horizontal subsurface flow constructed wetlands: Influence of redox. **Water Research**, v. 47, n. 1, p. 315-325. Jan. 2013.

BARRETT, S. C. H. Sexual reproduction in *Eichhornia crassipes* (Water Hyacinth). II. Seed production in natural populations. **Journal of Applied Ecology**, v. 17, n. 1, p. 113-124. Abr. 1980.

BRASIL. **Conselho Nacional de Meio Ambiente** – CONAMA. Resolução n.º 430. Condições e padrões de lançamento de efluentes. Presidente do conselho Izabella Teixeira. Brasília, DF: Ministério do Meio ambiente. 13 de maio de 2011.

BRASIL, M. S.; DE MATOS, A. T.; SILVA, C. M.; CECON, P. R.; SOARES, A. A. Modeling of pollution removal in constructed wetlands with horizontal subsurface flow. **Agricultural Engineering Research**, v. 13, p. 48-56. Jan. 2007.

BRISSON, J.; CHAZARENC, F. Maximizing pollutant removal in constructed wetlands: Should we pay more attention to macrophyte species selection? **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 13, p. 3926-3930. Jun. 2009.

BRIX, H.; SCHIERUP, H. Soil oxygenation in constructed reed beds: the role of macrophyte and soil-atmosphere interface oxygen transport. **Constructed Wetlands in Water Pollution Control**, v. 53, p. 53-66. 1990.

BRIX, H. Functions of macrophytes in constructed wetlands. **Water Science and Technology**, v.29, n. 4, p. 71-78. Jan. 1994.

BRIX, H. Do macrophytes play a role in constructed treatment wetlands? **Water Science and Technology**, v. 35, n. 5, p. 11-17. Dez. 1997.

BRIX, H.; ARIAS, C. A.; BUBBA, M. DEL. Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 11-12, p. 47-54. Fev. 2001.

BURGOS, V.; ARAYA, F.; REYES-CONTRERAS, C.; VERA, I.; VIDAL, V. G. Performance of ornamental plants in mesocosm subsurface constructed wetlands under different organic sewage loading. **Ecological Engineering**, v. 99, n. 1, p. 246-255. Fev. 2017.

CALDEIRA, L. M. M. S.; DAS NEVES, E. M. Mechanical characterization of lightweight expanded clay aggregate materials for modeling their geotechnical behavior. **Journal of Material in Civil Engineering**, v. 27, n. 11, Nov. 2015. ([https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001286](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001286))

CARRANZA-DIAZ, O.; SCHULTZE-NOBRE, L.; MOEDER, M.; NIVALA, J. KUSCHK, P.; KOESER, H. Removal of selected organic micropollutants in planted and unplanted pilot-scale horizontal flow constructed wetlands under conditions of high organic load. **Ecological Engineering**, v. 71, n. 1, p. 234-245. Out. 2014.

CESSA, R. M. A.; CELI, L.; VITORINO, A. C. T.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 5, p. 1153-1162. Out. 2009.

CHAGAS, R. C.; DE MATOS, A. T.; CECON, P. R.; LO MONACO, P. A. V.; FRANÇA, L. G. F. Cinética de remoção de matéria orgânica em sistemas alagados construídos cultivados com lírio amarelo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola**, v. 15, n. 11, p. 1186 - 1192. Nov. 2011.

CHANG, J.; WU, S.; DAI, Y.; LIANG, W.; WU, Z. Treatment performance of integrated vertical-flow constructed wetland plots for domestic wastewater. **Ecological Engineering**, v. 44, p. 152-159. 2012

CHEN, Z.; TIAN, Y.; ZHANG, Y.; SONG, B.; LI, H.; CHEN, Z. Effect of root organic exudates on rhizosphere microbes and nutrient removal in the constructed wetlands. **Ecological Engineering**, v. 92, n. 1, p. 243-250. Jul. 2016.

CLAESSENS, M.; VANHAECKE, L.; WILLE, K.; JANSSEN, C. R. Emerging contaminants in Belgian marine waters: Single toxicant and mixture risks of pharmaceuticals. **Marine Pollution Bulletin**, v. 71, n. 1-2, p. 41-50. Jun. 2013.

CONKLE, J. L.; WHITE, J. R.; METCALFE, C. D. Reduction of pharmaceutically active compounds by a lagoon wetland wastewater treatment systems in Southeast Louisiana. **Chemosphere**, v. 73, n. 11, p. 1741-1748. Dez. 2008.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. R. M.; ESPÍNDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e método de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830. Set. 2008.

CUI, L.; OUYANG, Y.; YANG, W.; HUANG, Z.; XU, Q.; YU, G. Removal of nutrients from septic tank effluent with baffle subsurface-flow constructed wetlands. **Journal of Environmental Management**, v. 153, n. 1, p. 33-39. Abr. 2015.

DATTA, A.; WANI, S. P.; PATIL, M. D.; TILAK, A. S. Field scale evaluation of seasonal wastewater treatment efficiencies of free surface-constructed wetlands in ICRISAT, India. Soil and Water Management. **Current Science**, v. 110, n. 09, p. 1756-1763. 2016.

DAVIS, L. **A Handbook of Constructed Wetlands**. United States Environmental Protection Agency, p. 17-18, 1995.

DE SOUZA, S. M. L.; DE VASCONCELOS, E. C.; DZIEDZIC, M.; DE OLIVEIRA, C. M. R. Environmental risk assessment of antibiotics: an intensive care unit analysis. **Chemosphere**, v. 77, n. 7, p. 962-967. Nov. 2009.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007

DEL ROSARIO, K. L.; MITRA, S.; HUMPHREY JR., C. P.; O'DRISCOLL, M. A. Detection of pharmaceuticals and other personal care products in groundwater beneath and adjacent onsite wastewater treatment systems in a coastal plain shallow aquifer. **Science of the Total Environment**, v. 487, n. 1, p. 216-223. Jul. 2014.

DILLALO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 33, n. 4, p. 356-365. 1961.

DORDIO, A. V.; DUARTE, C.; BARREIROS, M.; CARVALHO, A. J. P.; PINTO, A. P.; DA COSTA, C. T. Toxicity and removal efficiency of pharmaceutical metabolite clofibric acid by *Typha* spp. - Potential use for phytoremediation? **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1156-1161. Fev. 2009.

DU, X.; SHI, C.; MA, F. Influence of intermittent aeration and organic loading rate on lab-scale constructed wetland systems treating synthetic wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 21, p. 9651-9659. Jul. 2015.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: EMBRAPA, 1999. 370 p.

FANG, H.; CUI, Z.; HE, G.; HUANG, L.; CHEN, M. Phosphorus adsorption onto clay minerals and iron oxide with consideration of heterogeneous particle morphology. **Science of the Total Environment**, v. 605-606, p. 357-367. Dez. 2017.

FERREY, M. L.; HEISKARY, S.; GRACE, M.; HAMILTON, M. C.; LUECK, A. Pharmaceuticals and other anthropogenic tracers in surface water: A randomized survey of 50 Minnesota lakes. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 34, n. 11, p. 2475-2488. Out. 2015.

FIA, R. L.; DE MATOS, A. T.; FIA, R.; BORGES, A. C.; TEIXEIRA, D. L. Remoção de matéria orgânica e determinação de parâmetros cinéticos em sistemas alagados construídos em escala laboratorial. **Acta Scientiarum Technology**, v. 34, n. 2, p. 149-156. Abr./Jun. 2012.

FIA, R.; VILAS BOAS, R. B.; CAMPOS, A. T.; FIA, F. R. L.; SOUZA, E. G. Removal of nitrogen, phosphorus, copper and zinc from swine breeding waste water by bermudagrass and cattail in constructed wetlands. **Engenharia Agrícola**, v. 34, n. 1, p. 112-123. Jan./Fev. 2014.

FONDER, N.; HEADLEY, T. The taxonomy of treatment wetlands: A proposed classifications and nomenclature system. The taxonomy of treatment wetlands: A proposed classification and nomenclature system **Ecological Engineering**, v. 51, p. 203-211. Fev. 2013.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, n. 111, p. 3973–3993, 1960.

GREGG, S.J., SING, K.S.W. **Adsorption, surface area, and porosity**. London, Academic Press, 1982. 303p.

GU, D.; ZHU, X.; VONGSAY, T.; HUANG, M.; SONG, L.; HE, Y. Phosphorus and nitrogen removal using novel porous bricks incorporated with wastes and minerals. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 22, n. 5, p. 1349-1356. Jan. 2013.

HAYAT, Q. HAYAT, S.; IRFAN, M.; AHMAD, A. Effect of exogenous salicylic acid under changing environment: A review. **Environmental and Experimental Botany**, v. 68, n. 1, p. 14-25. Mar. 2010.

HERNANDO, M. D.; MEZCUA, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; BARCELÓ, D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface Waters and sediments. **Talanta**, v. 69, n. 2, p. 334-342. Abr. 2006.

HERRERA-CÁRDENAS, J.; NAVARRO, A. E.; TORRES, E. Effect of porous media, macrophyte type and hydraulic retention time on the removal of organic load and micropollutants in constructed wetlands. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 51, n. 5, p. 380-388. Abr. 2016.

HERRERA-MELIÁN, J. A.; GUEDES-ALONSO, R.; BORREGUERO-FABELO, A.; SANTANA-RODRÍGUEZ, J. J.; SOSA-FERRERA, Z. Study on the removal of hormones from domestic wastewater with lab-scale constructed wetlands with different substrates and flow directions. **Environmental Science and Pollution Research**. Mai. 2017. (Artigo aguardando impressão)

HIJOSA-VALSERO, M.; MATAMOROS, V.; SIDRACH-CARDONA, R.; MARTÍN-VILLACORTA, J.; BÉCARES, E.; BAYONA, J. M. Comprehensive assesment of the design configuration of constructed wetlands for the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters. **Water Research**, v. 44, n. 12, p. 3669-3678. Jun. 2010.

HIJOSA-VALSERO, M.; MATAMOROS, V.; MARTÍN-VILLACORTA, J.; BÉCARES, E.; BAYONA, J. M. Assessment of full-scale natural systems for the removal of PPCPs from wastewater in small communities. **Water Research**, v. 44, n. 5, p. 1429-1439. Mar. 2010.

HIJOSA-VALSERO, M.; MATAMOROS, V.; PEDESCOLL, A.; MARTÍN-VILLACORTA, J.; BÉCARES, E.; GARCÍA, J.; BAYONA, J. M. Evaluation of primary treatment and loading regimes in the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters by subsurface-flow constructed wetlands. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 91, n. 7-8, p. 632-653. Jun./Jul. 2011.

HIJOSA-VALSERO, M.; REYES-CONTRERAS, C.; DOMÍNGUEZ, C.; BÉCARES, E.; BAYONA, J. M. Behavior of pharmaceuticals and personal care products in constructed wetland compartments: Influent, effluent, pore water, substrate and plant roots. **Chemosphere**, v. 145, p. 508-517. Fev. 2016.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudosecond order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HOFFMAN, H.; PLATZER, C.; VON MÜNCH, E.; WINKER, M. **Technology review of constructed wetlands**: subsurface flow constructed wetlands for greywater and domestic wastewater treatment. 1 ed. Eschborn, Alemanha: Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit, 2011. 35 p.

IDE, A. H. ; OSAWA, R. A. ; MARCANTE, L. O. ; DA COSTA PEREIRA, J. ; DE AZEVEDO, J. C. R. . Occurrence of pharmaceutical products, female sex hormones and caffeine in a subtropical region in Brazil. **CLEAN-Soil Air Water**, v. 45, n. 9, p. 1600-1637. Set. 2017.

IMFELD, G.; BRAECKEVELT, M.; KUSCHK, P.; RICHNOW, H. Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands. **Chemosphere**, v. 74, n. 3, p. 349-362. Jan. 2009.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). **Estações e dados**. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/>>. Acesso em: 19 jul. 2017.

JASIM, S. Y.; IRABELLI, A.; YANG, P.; AHMED, S.; SCHWEITZER, L. Presence of pharmaceuticals and pesticides in Detroit river water and the effect of ozone on removal. **Ozone: Science and Engineering**, v. 28, n. 6, p. 415-423. Dez. 2006.

JESUS, J. M.; CASSONI, A. C.; DANKO, A. S.; FIÚZA, A.; BORGES, M. Role of three different plants on simultaneous salt and nutrient reduction from saline synthetic wastewater in lab-scale constructed wetlands. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 447-455. Fev. 2017.

JIA, W.; ZHANG, J.; LI, P.; XIE, H.; WU, J.; WANG, J. Nitrous oxide emissions from surface flow and subsurface flow constructed wetland microcosms: Effect of feeding strategies. **Ecological Engineering**, v. 37, n. 11, p. 1815-1821. Nov. 2011.

JU, X.; WU, S.; HUANG, X.; ZHANG, Y.; DONG, R. How the novel integration of electrolysis in tidal flow constructed wetlands intensifies nutrient removal and odor control. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 605-613. Jul. 2014.

KADLEC, R.H., KNIGHT, R.L. **Treatment Wetlands**. Boca Raton, FL: CRC Press, 1996. 893p.

KADLEC, Robert H; WALLACE., Scott. **Treatment wetlands**. 2 ed. Boca Raton, EUA: CRC Press, 2009. 1046 p.

LAGERGREN, S. Zur Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungl. Svenska vetenskapsakademiens, **Handlingar**, v. 24, p. 139, 1898.

LI, H.; TAO, W. Efficient ammonia removal in recirculating vertical flow constructed wetlands: Complementary roles of anammox and denitrification in simultaneous nitrification, anammox and denitrification process. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 972-979. Jun. 2017.

LIU, W., DAHAB, M. F.; SURAMPALLI, R. Y. Nitrogen transformations modeling in subsurface flow constructed wetlands. **Water Environment Research**, v. 77, n. 3, p. 246-258. Maio/Jun. 2005.

LU, B.; XU, Z.; LI, J.; CHAI, X. Removal of water nutrients by different aquatic plant species: An alternative way to remediate polluted rural rivers. **Ecological Engineering**, v. 110, p. 18-26. 2018.

LV, T.; CARVALHO, P. N.; ZHANG, L.; ZHANG, Y.; BUTTON, M.; ARIAS, C. A.; WEBER, K.P.; BRIX, H. Functionality of microbial communities in constructed wetlands used for pesticide remediation: Influence of system design and sampling strategy. **Water Research**, v. 110, p. 241-251. Mar. 2017.

MACHADO, A. I.; BERETTA, M.; FRAGOSO, R.; DUARTE, E. Overview of the state of the art of constructed wetlands for decentralized wastewater management in Brazil. **Journal of Environmental Management**, v. 187, p. 560-570. Fev. 2017.

MANJATE, E. S.; LANA, L. C. O.; MORAES, D. C.; VASCONCELLOS, G. R.; MACIEL, G. R. M.; VON SPERLING, M. First stage of the French vertical flow constructed wetland system: experiments with the reduction of surface area and number of units. *Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development*, v. 5, n. 1, p. 50-55. Mar. 2015.

MARTIN, M.; GARGALLO, S.; HERNÁNDEZ-CRESPO, C.; OLIVER, N. Phosphorus and nitrogen removal from tertiary treated urban wastewaters by a vertical flow constructed wetland. **Ecological Engineering**, v. 61A, p.34-42. Dez. 2013.

MARATOMOS, V.; BAYONA, J. M. Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 18, p. 5811-5816. Set. 2006.

MATAMOROS, V.; ARIAS, C.; BRIX, H.; BAYONA, J. M. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from urban wastewater in a pilot vertical flow constructed wetland and a sand filter. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 23, p. 8171-8177. Dez. 2007.

MATAMOROS, V.; NGUYEN, L.X.; ARIAS, C.A.; SALVADÓ, V.; BRIX, H. Evaluation of aquatic plants for removing polar microcontaminants: a microcosm experiment. **Chemosphere**, v. 88, n. 10, p. 1257-1264. Aug. 2012.

MATEUS, D. M. R.; VAZ, M. M. N.; CAPELA, I.; PINHO, H. J. O. The potential growth of sugarcane in constructed wetlands designed for tertiary treatment of wastewater. **Water**, v. 8, n. 3, p. 93-107. Mar. 2016.

MATOS, A. T.; FREITAS, W. S.; BRASIL, M. S.; BORGES, A. C. Influência da espécie vegetal cultivada nas condições redox de sistemas alagados construídos. **Engenharia Agrícola**, v. 30, n. 3, p. 518-526. Maio/Jun. 2010.

MATOS, A. T.; ABRAHÃO, S. S.; LO MONACO, P. A. V. Eficiência de sistemas alagados construídos na remoção de poluentes de águas residuárias de indústria de laticínios. **Engenharia Agrícola**, v. 32, n. 6, p. 1144-1155. Nov./Dez. 2012.

MELLO, D.; CARVALHO, K. Q.; PASSIG, F. H.; FREIRE, F. B.; BORGES, A. C.; LIMA, M. X.; MARCELINO, G. R. Nutrient and organic matter removal from low strength sewage treated with constructed wetlands. **Environmental Technology**. 2017. (DOI: 10.1080/09593330.2017.1377291)

METCALF, L.; EDDY, H. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 5. ed. Estados Unidos, McGraw-Hill. 2005.

MINISTÉRIO DAS CIDADES - SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS). **Diagnóstico anual de água e esgoto** . Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/>>. Acesso em: 14 mar. 2017.

MISHRA, S.; MAITI, A. The efficiency of *Eichhornia crassipes* in the removal of organic and inorganic pollutants from wastewater: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 9, p. 7921-7937. Mar. 2017.

MUNIR, M. J.; KAZMI, S. M. S.; WU, Y. -F.; HANIF, A.; KHAN, M. U. A. Thermally efficient fired clay bricks incorporation waste marble sludge: An industrial-scale study. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 1122-1135. Jan. 2018.

NIVALA, J.; HEADLEY, T.; WALLACE, S.; BERNHARD, K.; BRIX, H.; VAN AFFERDEN, M.; MÜLLER, R. A. Comparative analysis of constructed wetlands: The design and construction of the ecotechnology research facility in Langenreichenbach, Germany. **Ecological Engineering**, v. 61B, p. 527-543. Dez. 2013.

UNICEF. Organização Mundial da Saúde. **Progresso on sanitation and drinking water**. 2015 update and MDG assessment, 1ed. Geneva, Suíça. 2015. 90p.

OZENGİN, N.; ELMACI, A.; YONAR, T. Application of artificial neural network in horizontal subsurface flow constructed wetland for nutrient removal prediction. **Applied Ecology and Environmental Research**, v. 14, n. 4, p. 305-324. 2016.

PAÍGA, P.; SANTOS, L. H. M. L. M.; RAMOS, S.; JORGE, S.; SILVA, J. G.; DELERUE-MATOS, C. Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation. **Science of the Total Environment**, v. 573, p. 164-177. Dez. 2016.

PANT, H.K.; REDDY, K.R.; LEMON, E. Phosphorus retention capacity of root bed media of sub-surface flow constructed wetland. **Ecological Engineering**, v. 17, n. 4, p. 345–355. Ago. 2001.

PATIL, S. S.; DHULAP, V. P.; KAUSHIK, G. Application of constructed wetland using *Eichhornia crassipes* for sewage treatment. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 7, n. 9, p. 3256-3263. 2016.

PEÑA, A.; GÁLVEZ, A.; RODRÍGUEZ-LIÉBANA, J. A.; CISNEROS, C. J. de; GALINDO, A. L.; VISERAS, C.; CABALLER, E. Adsorption capacity of natural Spanish clays for enriching seed coatings. **Adsorption**, v. 23, n. 6, p. 821-829. Ago. 2017.

PENG, L.; HUA, Y.; CAI, J.; ZHAO, J.; ZHOU, W.; ZHU, D. Effects of plants and temperature on nitrogen removal and microbiology in a pilot-scale integrated vertical-flow wetland treating primary domestic wastewater. **Ecological Engineering**, v. 64, p. 285-290. Mar. 2014.

POMPÊO, Marcelo L. M.; MOSCHINI-CARLOS, Viviane. **Macrófitas aquáticas e perifiton**: aspectos ecológicos e metodológicos. São Carlos, SP: RiMa, 2003. 124p.

PRICHARD, E.; GRANEK, E. F. Effects of pharmaceuticals and personal care products on marine organisms: from single-species studies to an ecosystem-based approach. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 23, n. 22m p. 22365-22384. Nov. 2016.

PROCHASKA, C. A.; ZOUBOULIS, A. I. Removal of phosphates by pilot vertical-flow constructed wetlands using a mixture of sand and dolomite as substrate. **Ecological Engineering**, v. 26, p. 293-303. Mar. 2006.

RADU, V. M.; IONESCU, P.; DEÁK, G. Y. Decreasing nutrients concentration from aquatic environment using aquatic plants. **Journal of Environmental Protection and Ecology**, v. 16, n. 2, p. 610-619. Jan. 2015.

RAHMAN, M. F.; YANFUL, E. K.; JASIM, S. Y. Endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the aquatic environment: implications for the drinking water industry and global environmental health. **Journal of Water and Health**, v. 7, n. 2, p. 224-243. Jun. 2009.

RAMESH, G.; GOEL, M.; DAS, A. A study on comparison of horizontal and vertical flow wetland system in treating domestic wastewater. **International Journal of Civil Engineering and Technology**, v. 8, n. 5, p. 1302-1310. Maio 2017.

RASKIN, I.; SKUBATZ, H.; TANG, W.; MEEUSE, B. J. D. Salicylic acid levels in thermogenic and non-thermogenic plants. **Annals of Botany**, v. 66, n. 4, p. 369-373. Out. 1990.

REN, Y.; ZHANG, B.; LIU, Z.; WANG, J. Optimization of four kinds of constructed wetlands substrate combination treating domestic sewage. **Wuhan University Journal of Natural Sciences**, v. 12, n. 6, p. 1136-1142. Nov. 2007.

REYES-CONTRERAS, C.; HIJOSA-VALSERO, M.; SIDRACH-CARDONA, R.; BAYONA, J.M.; BÉCARES, E. Temporal evolution in PPCP removal from urban wastewater by constructed wetlands of different configuration: a medium-term study. **Chemosphere**, v. 88, n. 2, p.161-167. Jun. 2012.

RICE, E. W.; BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; CLESCERI, L. S. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22 ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, 2012.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 58, p. 406-411, 1986.

SAEED, T.; SUN, G. A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: Dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media. **Journal of Environmental Management**, v. 112, p. 429-448. Dez. 2012.

SALEM, N.; LTIFI, M.; HASSIS, H. Characterization of lightweight aggregates manufactured from Tunisian clay. **Journal of Science Research**, v. 4, n. 7, p. 43-51. Jul. 2014.

SANDERSON, H.; JOHNSON, D. J.; WILSON, C. J.; BRAIN, R. A.; SOLOMON, K. R. Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnia and algae by ECOSAR screening. **Toxicology Letters**, v. 144, n. 3, p. 383-395. Oct. 2003.

SARMENTO, A. P.; BORGES, A. C.; MATOS, A. T. Evaluation of vertical-flow constructed wetlands for swine wastewater treatment. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 223, n. 3, p. 1065-1071. Mar. 2012.

SCHAIDER, L. A.; RUDEL, R. A.; ACKERMAN, J. M.; DUNAGAN, S. C.; BRODY, J. G. Pharmaceuticals, perfluorosurfactants, and other organic wastewater compounds in public drinking water wells in a shallow sand and gravel aquifer. **Science of the Total Environment**, v. 468-469, p. 384-393. Jan. 2014.

SEZERINO, P. H.; BENTO, A. P.; DECEZARO, S. T.; CARISSIMI, E.; PHILIPPI, L. S. Constructed wetlands and sand filter applied as onsite post-treatment of anaerobic effluent. **Water Practice and Technology**, v. 7, n. 3, p. 1-9. Jan. 2012.

SEZERINO, P.; BENTO, A. P.; DECEZARO, S. T.; MAGRI, M. E.; PHILIPPI, L. S. Experiências brasileiras com wetlands construídos aplicados ao tratamento de águas residuárias: parâmetros de projeto para sistemas horizontais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 1, p. 151-158. Jan./Mar. 2015.

SHARIFNIA, S.; KHADIVI, M. A.; SHOJAEIMEHR, T.; SHAVISI, Y. Characterization, isotherm and kinetic studies for ammonium ion adsorption by light expanded clay aggregate (LECA). **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, n. 1, p. S345-S351. Set. 2016.

SINDILARIU, P.; WOLTER, C.; REITER, R. Constructed wetlands as a treatment method for effluents from intensive trout farms. **Aquaculture**, v. 277, n. 3-4, p. 179-184. Jun. 2008.

SINGH, R.; BALAGURUMURTHY, B.; PRAKASH, A.; BHASKAR, T. Catalytic hydrothermal liquefaction of water hyacinth. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 157-165. Fev. 2015.

SIZIRICI, B.; YILDIZ, I.; ALYAMMAHI, A.; OBAIDALLA, F.; ALMEHAIRBI, M.; ALKHAJEH, S.; ALHAMMADI, T. A. Adsorptive removal capacity of gravel for metal cations in the absence/presence of competitive adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**. Dez. 2017. (artigo aceito para publicação)

SNYDER, Shane A. Occurrence, Treatment, and Toxicological Relevance of EDCs and Pharmaceuticals in Water. Ozone: Science and Engineering: **The Journal of the International Ozone Association**, v. 30, n. 1, p. 65-69. Mar. 2008.

SOUZA, V. C.; LORENZI, H. **Botânica Sistemática**: guia ilustrado para identificação das famílias de Angiospermas da flora brasileira, baseado em APG II. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, 2005. 640p.

SPONVERG, A. L.; WITTER, J. D. Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio. **Science of the Total Environment**, v. 397, n. 1-3, p. 178-157. Jul. 2008.

THOMAS, K. V.; DA SILVA, F. M. A.; LANGFORD, K. H.; DE SOUZA, A. D. L.; NIZZETO, L.; WAICHMAN, A. V. Screening for selected human pharmaceuticals and cocaine in the urban streams of Manaus, Amazonas, Brazil. **Journal of the American Water Resources Association**, v. 50, n. 2, p. 302-308. Abr. 2014.

TORRES, P. Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgotos sanitários. São Carlos, 1992. **Dissertação de mestrado** – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, 1992.

TUYAN, M.; ANDIÇ-ÇAKIR, Ö.; RAMYAR, K. Effect of alkali activator concentration and curing condition on strength and microstructure os waste clay brick powder-based geopolymer. **Composites Part B**, v. 135, p. 242-252. Fev. 2018.

VALIPOUR, A.; AHN, Y. H. Constructed wetlands as sustainable ecotechnologies in decentralization practices: a review. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 23, n. 1, p. 180-197. Jan. 2016.

VALIPOUR, A.; AZIZI, S. H.; RAMAN, V. K.; JAMSHIDI, S.; HAMNABARD, N. The comparative evaluation of the performance of two phytoremediation systems for domestic wastewater treatment. **Journal of Environmental Science and Engineering**, v. 56, n. 3, p. 319-326. Jul. 2014.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment - A review. **Science of The Total Environment**, v. 429, p. 123-155. Jul. 2012.

VYMAZAL, J. Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetlands systems for wastewater treatment. **Ecological Engineering**, v. 25, n. 5, p. 478-490. Dec. 2005.

VYMAZAL, J. Removal of nutrients in varios types of constructed wetlands. **Science of the Total Environment**, v. 380, n. 1-3, p. 48-65. Jul. 2007.

VYMAZAL, J. The use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater. **Ecological Engineering**, v. 35, n. 1, p. 1-17, Jan. 2009.

VYMAZAL, J. Long-term performance of constructed wetlands with horizontal sub-surface flow: Ten case studies from the Czech Republic. **Ecological Engineering**, v. 37, p. 54-63, 2011.

VYMAZAL, J. Vegetation development in subsurface flow constructed wetlands in the Czech Republic. **Ecological Engineering**, v. 61B, p. 575-581. Dez. 2013.

WANG, D.; HU, W.; CHEN, N.; YU, Y.; TIAN, C.; FENG, C. Removal of phosphorus from aqueous solutions by granular mesoporous ceramic adsorbent based on Hangjin clay. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 47, p. 22400-22412. Jan. 2016.

WHITE, S. A.; TAYLOR, M. D.; ALBANO, J. P.; WHITWELL, T.; KLAINÉ, S. J. Phosphorus retention in lab and field-scale subsurface-flow wetlands treating plant nursery runoff. **Ecological Engineering**, v. 37, n. 12, p. 1968-1976. Dez. 2011.

WU, H.; ZHANG, J.; NGO, H. H.; GUO, W.; HU, Z.; LIANG, S.; FAN, J.; LIU, H. A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: Design and operation. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 594-301.

WU, J.; WANG, L.; MENG, L. Analysis of mineral composition and microstructure on gravel aggregate based on XRD and SEM. *Road Materials and Pavement Design*, v. 18, p. 139-148. Jun. 2017.

YOUNGER, P.L., BANWART, S.A. & HEDIN, R.S. **Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation**. 1 Ed. Kluwer, Amsterdam: Springer, 2002. 442p.

ZHANG, D. Q.; TAN, S. K.; GERSBERG, R. M.; ZHU, J.; SADREDDINI, S.; LI, Y. Nutrient removal in tropical subsurface flow constructed wetlands under batch and continuous flow conditions. **Journal of Environmental Management**, v. 96, p. 1-6, 2012.

ZHANG, D. Q.; GERSBERG, R. M.; HUA, T.; ZHU, J. F.; GOYAL, M. K.; NG, W. J.; TAN, S. K. Fate of pharmaceutical compounds in hydroponic mesocosms planted with *Scirpus validus*. **Environmental Pollution**, v. 181, p. 98-106. Oct. 2013.

ZHANG, D.; GERSBERG, R. M.; NG, W. J.; TAN, S. K. Removal of pharmaceuticals and personal care products aquatic plant-based systems: A review. **Ecological Engineering**, v. 184, p. 620-639. Jan. 2014.

ZHANG, D.; NI, W.; GERSBERG, R. M.; NG, W. J.; TAN, S. K. Performance characterization of pharmaceutical removal by horizontal subsurface flow constructed wetlands using multivariate analysis. **Clean Soil Air Water**, v. 43, n. 8, p. 1115-1266. Ago. 2015.

ZURITA, F.; ANDA, J. D.; BELMONT, M. A. Treatment of domestic wastewater and production of commercial flowers in vertical and horizontal subsurface-flow constructed wetlands. **Ecological Engineering**, v. 35, n. 5, p. 861-869. Maio 2009.

APÊNDICE A – ALGORITMO DE BUSCA NO BANCO DE DADOS SCOPUS

Neste apêndice é apresentado o algoritmo de busca utilizado no banco de dados *Scopus*, como segue: **title-abs-key (constructed and wetlands) and (limit-to (affilcountry, "brazil")) and (exclude (pubyear, 2006) or exclude (pubyear, 2005) or exclude (pubyear, 2003) or exclude (pubyear, 2002) or exclude (pubyear, 2001) or exclude (pubyear, 1999) or exclude (pubyear, 1998))**).

APÊNDICE B – NÍVEIS DESCRITIVOS DE TESTE (VALORES-P) OBTIDOS POR MEIO DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS PARA DADOS DE DQO, NTK, NAT E PT.

Neste apêndice é apresentada a Tabela 15 com os valores-p obtidos com o pós-teste de *Student-Newman-Keuls* para as análises de DQO, NTK, NAT e PT.

Tabela 15 – Valores-p obtidos por meio das análises estatísticas para dados de DQO, NTK, NAT e PT.

Grupos	DQO	NTK	NAT	PT
Grupos (1 e 2) =	0,0017	0,3055	0,0058	0,1333
Grupos (1 e 3) =	< 0,0001	0,0409	0,0138	0,0016
Grupos (1 e 4) =	< 0,0001	0,0011	0,3944	< 0,0001
Grupos (1 e 5) =	< 0,0001	< 0,0001	0,1384	< 0,0001
Grupos (1 e 6) =	0,0236	0,1272	0,0035	0,1718
Grupos (1 e 7) =	< 0,0001	0,0269	0,2057	0,0077
Grupos (1 e 8) =	0,0004	0,0145	0,6442	0,0308
Grupos (2 e 3) =	0,4037	0,3077	0,7692	0,0969
Grupos (2 e 4) =	0,3311	0,0253	0,0567	0,0001
Grupos (2 e 5) =	0,0104	0,0003	< 0,0001	< 0,0001
Grupos (2 e 6) =	0,378	0,6168	0,8701	0,8928
Grupos (2 e 7) =	0,1808	0,2347	0,1358	0,2443
Grupos (2 e 8) =	0,7139	0,1558	0,0217	0,5098
Grupos (3 e 4) =	0,8912	0,2235	0,107	0,0323

(Continua)

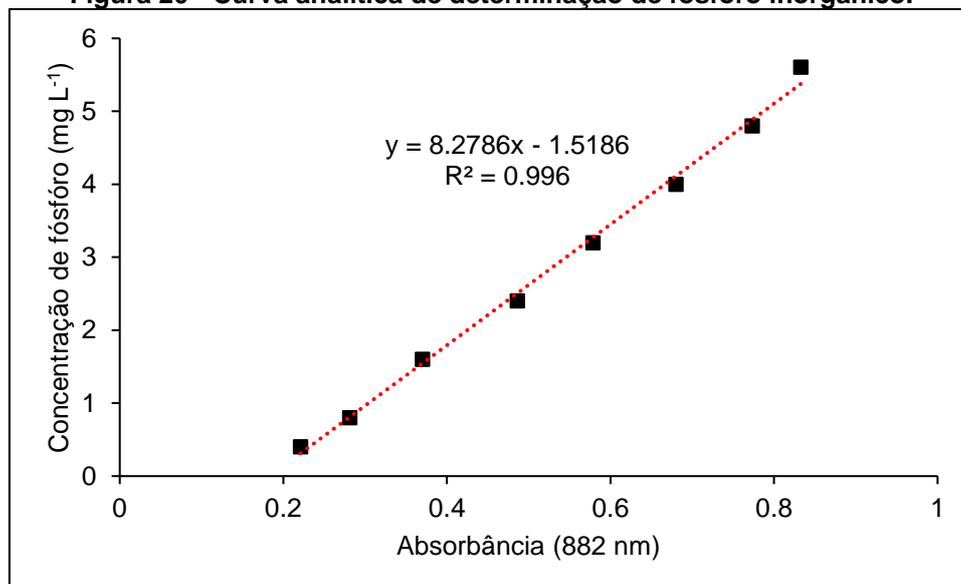
(Continuação)				
Grupos (3 e 5) =	0,0839	0,0102	< 0,0001	0,0043
Grupos (3 e 6) =	0,086	0,6033	0,6476	0,0727
Grupos (3 e 7) =	0,6147	0,8663	0,2309	0,6202
Grupos (3 e 8) =	0,6395	0,6896	0,0453	0,317
Grupos (4 e 5) =	0,1115	0,1764	0,0196	0,4764
Grupos (4 e 6) =	0,0638	0,0824	0,0386	< 0,0001
Grupos (4 e 7) =	0,7139	0,2942	0,679	0,0084
Grupos (4 e 8) =	0,545	0,4134	0,6968	0,0017
Grupos (5 e 6) =	0,0006	0,002	< 0,0001	< 0,0001
Grupos (5 e 7) =	0,2206	0,0164	0,006	0,0008
Grupos (5 e 8) =	0,028	0,03	0,0519	0,0001
Grupos (6 e 7) =	0,0264	0,4914	0,0979	0,1939
Grupos (6 e 8) =	0,212	0,3581	0,0139	0,4273
Grupos (7 e 8) =	0,3311	0,8174	0,4217	0,6134

Legenda: 1 – afluente; 2 – WC-A; 3 – WC-AP; 4 – WC-T; 5 – WC-TP; 6 – WC-B; 7 – WC-BP; 8 – WC-MF.

APÊNDICE C – CURVA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO INORGÂNICO E ÁCIDO ACETILSALICÍLICO.

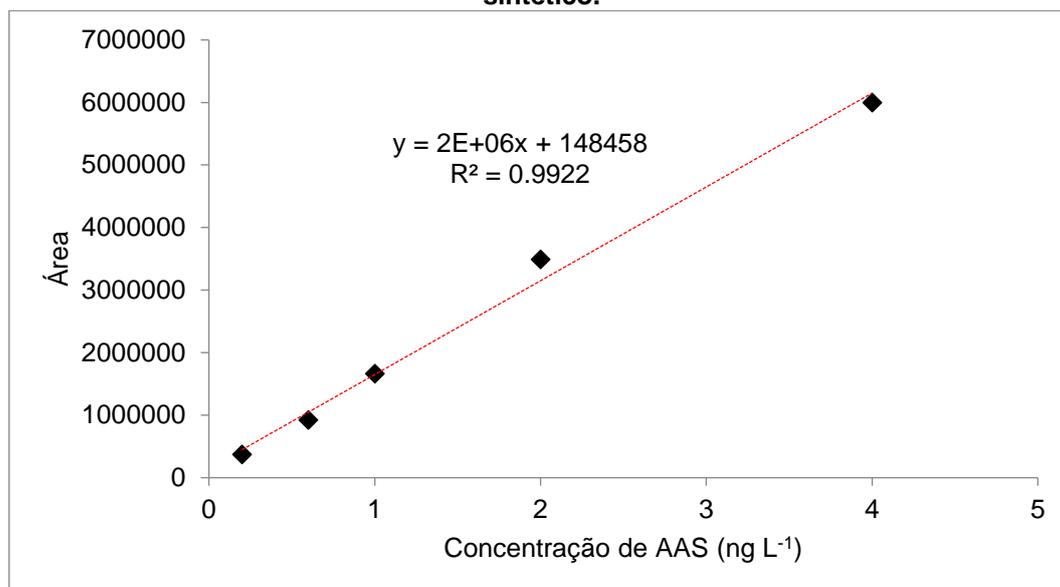
Neste apêndice são apresentadas as curvas analíticas utilizadas na determinação de fósforo inorgânico total (Figura 20) e ácido acetilsalicílico (Figura 21).

Figura 20 - Curva analítica de determinação de fósforo inorgânico.



Legenda: Em vermelho – linha de tendência linear.

Figura 21 – Curva analítica para determinação de ácido acetilsalicílico em efluente sintético.



Legenda: Em vermelho – linha de tendência linear.