

**UNIVERSIDADE TECNÓLOGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**SILVANA SVENAR**

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE INUNDAÇÃO, MULTIPLAS *TIDES* E  
INTENSIFICAÇÃO DA NITRIFICAÇÃO EM UM SISTEMA DE *WETLANDS*  
CONSTRUIDO *TIDAL FLOW* TRATANDO ÁGUA DE CORREGO URBANO NA  
REMOÇÃO DO ETINILESTRADIOL E TRICLOSAN**

**DISSERTAÇÃO**

**CURITIBA**

**2023**

SILVANA SVENAR

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE INUNDAÇÃO, MULTIPLAS *TIDES* E  
INTENSIFICAÇÃO DA NITRIFICAÇÃO EM UM SISTEMA DE *WETLANDS*  
CONSTRUIDO *TIDAL FLOW* TRATANDO ÁGUA DE CORREGO URBANO NA  
REMOÇÃO DO ETINILESTRADIOL E TRICLOSAN**

**INFLUENCE OF FLOOD TIME, MULTIPLE TIDES AND INTENSIFICATION OF  
NITRIFICATION IN A TIDAL FLOW CONSTRUCTED WETLANDS SYSTEM  
TREATING URBAN STREAM WATER ON THE REMOVAL OF ETINYL  
ESTRADIOL AND TRICLOSAN**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Área de Concentração: Tecnologias e Processos Ambientais.

Linha de Pesquisa: Tratamento de Águas de Abastecimento e Residuárias

Orientador(a): Prof. Dr. Fernando Hermes Passig

Coorientador(a): Prof. Dr. Altair Rosa

**CURITIBA**

**2023**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite que outros distribuam, remixem, adaptem e criem a partir do seu trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que lhe atribuam o devido crédito pela criação original.



**Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Curitiba**



SILVANA SVENAR

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE INUNDAÇÃO, MULTIPLAS TIDES E INTENSIFICAÇÃO DA NITRIFICAÇÃO EM UM SISTEMA DE WETLANDS CONSTRUÍDO TIDAL FLOW TRATANDO ÁGUA DE CORREGO URBANO NA REMOÇÃO DO ETINILESTRADIOL E TRICLOSAN.**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência E Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologias E Processos Ambientais.

Data de aprovação: 25 de Abril de 2023

Dr. Fernando Hermes Passig, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Ariuska Karla Barbosa Amorim, Doutorado - Universidade de Brasília (Unb)

Dra. Daniele Damasceno Silveira, Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina (Ufsc)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 25/04/2023.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente, por esta oportunidade e pelas pessoas especiais que colocou na minha caminhada nos momentos mais oportunos. Com elas a caminhada se tornou mais leve.

A minha família e amigos, pelo apoio e incentivo em todos os momentos. Em especial aos meu pais, Casturina e Emilio e a sogra, Vera Lúcia, por todo amor, orações, incentivos e suporte para a realização de mais esta etapa da minha vida.

Ao meu namorado, Aryon, pela compreensão da minha ausência em alguns momentos, pelo incentivo em despertar o meu melhor e por todo o companheirismo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fernando Hermes Passig, por todos os direcionamentos, ensinamentos e suporte para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Altair Rosa, por me apresentar ao programa de pós-graduação em Ciências e Tecnologias Ambientais, o qual me apaixonei. E por todo o apoio e incentivo.

Gratidão a Dr. Jossy Karla Brasil Bernardelli, que me auxiliou e apoiou durante toda esta etapa. Os seus ensinamentos foram fundamentais para a realização deste trabalho.

À Professora Dr. Karina Querne de Carvalho por ser inspiração e compartilhar seus conhecimentos, enriquecendo ainda mais o meu trabalho.

À Professora Dr. Daniele Damasceno Silveira pelo suporte, disponibilidade e contribuições para melhoria deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório por todo o companheirismo, em especial a Paula Tatiany Mendes, o Lucas de Carvalho Silva, Regiane Cristina Calisto e Daiane Cristine Kuhn. Agradeço toda ajuda, os arranjos tecnológicos e os momentos de distração, que deixaram mais leve os momentos mais pesados.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná e toda equipe técnica dos laboratórios por proporcionar a realização deste sonho.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná juntamente com seus professores, técnicos e servidores responsáveis pelo funcionamento da estrutura, fornecimento de recursos e serviços, os quais foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

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).

## RESUMO

SVENAR, Silvana. **Influência do tempo de inundação, múltiplas *tides* e intensificação da nitrificação em um sistema de *wetlands* construído *tidal flow* tratando água de córrego urbano na remoção do 17 $\alpha$ -etinilestradiol e triclosan.** 2023. 136 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2023.

Os contaminantes emergentes tem sido uma preocupação constante, pois estão cada vez mais presente no meio ambiente, dentre eles o 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) e o triclosan (TCS), que mesmo em baixas concentrações tem potencial de causar sérios risco aos organismos vivos. Perante o cenário da falta de cobertura da infraestrutura de saneamento ou até mesmo ineficiência do sistema atual, investir em processos de tratamentos alternativos como *wetlands* construídos, pode ser uma alternativa econômica e ambientalmente viável. Neste estudo foi avaliado o comportamento de um sistema de *wetlands* construído *tidal flow* (WCTF) na remoção dos contaminantes emergentes 17 $\alpha$ -etinilestradiol e triclosan, matéria orgânica carbonácea, nitrogenada e fosforada, bem como sua influência na estrutura da comunidade microbiana. O sistema operou por 223 dias sob variação do tempo de inundação, quantidade de *tides* e intensificação do processo de nitrificação. Como material suporte foi utilizado o resíduo de material de construção cível (fragmentos de bloco cerâmico vermelho) e plantado com a macrófita *Althernanthera philoxeroides*. Os resultados foram levantados através das análises de 4 etapas operacionais: sendo as duas primeiras etapas com apenas uma *tide*, variado o tempo de inundação com um tempo fixo de repouso - Etapa EI com 48 h de inundação e 12 h de repouso e Etapa EII com 36 h de inundação e 12 h de repouso; a terceira etapa com recirculação do efluente (duas *tides*) - Etapa EIII com 6 h de inundação, 6 h de repouso e recirculação do efluente com 6 h horas de inundação e 6 h de repouso; e a quarta etapa EIV com recirculação e oxigenação do efluente - Etapa EIV com 6 h de inundação, 6 h de repouso e recirculação do efluente oxigenado no reservatório de recirculação, com mais 6 h horas de inundação e 6 h de repouso. Os resultados obtidos apresentaram níveis satisfatórios de remoção. Os contaminantes emergentes EE2 e TCS obtiveram remoção máxima de 85% e 97% na etapa EIV. Para o N-Amon, NT e PT a remoção máxima também ocorreu na etapa EIV, com valores 89%, 75% e 78%, respectivamente. Enquanto para a matéria orgânica carbonácea, a remoção máxima ocorreu na etapa EI para DBO<sub>5</sub> (98%) e na etapa EIII para DQO (90%). A redução dos contaminantes emergentes apresentaram correlação (Pearson) positiva com a remoção de N-Amon e NT, indicando que a redução de EE2 e TCS no sistema de WCTF pode ter relação com o processo de nitrificação em condições aeróbias. A recirculação e oxigenação do efluente foram as estratégias operacionais que mais influenciaram na estrutura e abundância da comunidade microbiana. Foi constatado a presença de microrganismos potenciais no processo de nitrificação e desnitrificação simultânea, às *Dechloromonas*, *Zoogloea* e *Acinetobacter*, que podem ter atuado na remoção da matéria orgânica carbonácea, nitrogenada, bem como na remoção dos contaminantes emergentes EE2 e TCS. Considerando o desempenho global do sistema, considera-se que a etapa EIV apresentou melhor desempenho, as múltiplas *tides* e intensificação da nitrificação aprimoram ainda mais a remoção da matéria orgânica nitrogenada, fosforada e dos contaminantes emergentes EE2 e TCS.

**Palavras-chave:** Intensificação da nitrificação; resíduo de construção civil; múltiplas *tides*; *Althernanthera Pliloxeroides*; Sequenciamento nova geração.

## ABSTRACT

SVENAR, Silvana. **Influence of flood time, multiple *tides* and intensification of nitrification in a tidal flow constructed *wetland* system treating urban stream water on the removal of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol and triclosan.** 2023. 136 f. Dissertation (Master in Environmental Science and Technology) – Federal Technological University of Paraná, Curitiba, 2023.

Emerging contaminants have been a constant concern, as they are increasingly present in the environment, including 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol (EE2) and triclosan (TCS), which, even at low concentrations, can potentially cause severe risks to living organisms. Faced with the lack of coverage of sanitation infrastructure or even the current system's inefficiency, investing in alternative treatment processes such as constructed *wetlands* can be an economically and environmentally viable alternative. In this study, the behavior of a constructed *tidal flow wetland* system (WCTF) was evaluated in the removal of emerging contaminants 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol and triclosan, carbonaceous, nitrogenous and phosphorous organic matter, as well as their influence on the structure of the microbial community. The system operated for 223 days under variation of flooding time, amount of *tides* and intensification of the nitrification process. As support material, the residue of civil construction material (red ceramic block fragments) was used and planted with the macrophyte *Althernanthera philoxeroides*. The results were raised through the analysis of 4 operational stages: the first two stages with only one *tide*, varying the flooding time with a fixed rest time - Stage EI with 48 h of flooding and 12 h of rest and Stage EII with 36 h of flooding and 12 h of rest; the third stage with effluent recirculation (two *tides*) - Stage EIII with 6 h of flooding, 6 h of rest and effluent recirculation with 6 h of flooding and 6 h of rest; and the fourth stage EIV with recirculation and oxygenation of the effluent - Stage EIV with 6 hours of flooding, 6 hours of rest and recirculation of the oxygenated effluent in the recirculation reservoir, with another 6 hours of flooding and 6 hours of rest. The results obtained showed satisfactory levels of removal. Emerging contaminants EE2 and TCS achieved maximum removal of 85% and 97% in step EIV. For N-Amon, NT, and PT, the maximum removal also occurred in the EIV step, with values of 89%, 75%, and 78%, respectively. While for carbonaceous organic matter, the maximum removal occurred in step EI for BOD<sub>5</sub> (98%) and in step EIII for COD (90%). The reduction of emerging contaminants showed a positive correlation (Pearson) with the removal of N-Amon and NT, indicating that the decrease in EE2 and TCS in the WCTF system may be related to the nitrification process under aerobic conditions. Effluent recirculation and oxygenation were the operational strategies that most influenced the structure and abundance of the microbial community. The presence of potential microorganisms in the process of simultaneous nitrification and denitrification, *Dechloromonas*, *Zoogloea* and *Acinetobacter*, was verified, which may have acted in the removal of carbonaceous and nitrogenous organic matter, as well as in the removal of emerging contaminants EE2 and TCS. Considering the overall performance of the system, it is considered that the EIV stage presented the best performance, the multiple *tides* and the intensification of nitrification further improve the removal of nitrogenous and phosphorous organic matter and the emerging contaminants EE2 and TCS.

**Keywords:** Nitrification enhancement; construction waste; multiple *tides*; *Althernanthera Philoxeroides*; New generation sequencing.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - <i>Alternanthera philoxeroides</i> (Mart.) Griseb .....	26
<b>Figura 2</b> – Árvore de classificação policotômica dos WCs. ....	29
<b>Figura 3</b> - Fontes e rotas de contaminantes emergentes no ambiente.....	36
<b>Figura 4</b> - Fluxograma das etapas operacionais.....	42
<b>Figura 5</b> - Representação gráfica do sistema de WCTF.....	43
<b>Figura 6</b> - Estrutura do leito do sistema de WCTF.....	44
<b>Figura 7</b> - Etapas operacionais monitoradas no sistema de WCTF.....	46
<b>Figura 8</b> - Amostra do afluente e efluente do sistema de WCTF. ....	49
<b>Figura 9</b> - Variação da temperatura atmosférica e temperatura do líquido a 25 cm abaixo da superfície durante os períodos de inundação nas etapas I (48 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), II (36 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), III (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> ) e IV (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> + oxigenação).....	64
<b>Figura 10</b> - Variação dos valores do POR nas amostras do afluente no reservatório antes da inundação, do afluente no sistema após a inundação e do efluente nas etapas I (48 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), II (36 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), III (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> ) e IV (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> + oxigenação) (n = 16). ....	67
<b>Figura 11</b> - Variação das concentrações de OD nas amostras do afluente no reservatório de armazenamento antes da inundação do afluente no sistema, após a inundação e do efluente nas etapas I (48 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), II (36 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), III (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> ), IV (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> + oxigenação) (n = 16).....	69
<b>Figura 12</b> - Variação dos valores de pH nas amostras do afluente e efluente nas etapas I (48 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), II (36 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), III (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> ) e IV (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> + oxigenação) (n = 16). ....	70
<b>Figura 13</b> - Variação dos valores de CE nas amostras do afluente e efluente nas etapas I (48 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), II (36 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), III (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> ) e IV (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> + oxigenação) (n=16). ....	71
<b>Figura 14</b> - Variação dos valores de Turbidez nas amostras do afluente e efluente nas etapas I (48 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), II (36 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), III (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> ) e IV (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> + oxigenação) (n = 16). ....	72
<b>Figura 15</b> - Variação dos valores de concentração da DBO <sub>5</sub> em amostras brutas de afluente e efluente, e eficiência média de remoção nas etapas I (48 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), II (36 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), III (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> ) e IV (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> + oxigenação) (n = 16). ....	73



<b>Figura 16</b> - Variação dos valores de concentração de DQO em amostras brutas de afluente e efluente, e eficiência média de remoção nas etapas estudadas EI (48 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), EII (36 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), EIII (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> ) e EIV (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> + oxigenação) (n = 16). .....	75
<b>Figura 17</b> - Variação dos valores de concentração da matéria carbonácea em termos de DQO em amostras filtradas de afluente e efluente, e eficiência média de remoção nas etapas I (48 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), II (36 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), III (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> ) e IV (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> + oxigenação) (n = 16). .....	76
<b>Figura 18</b> - Taxa de carregamento orgânico em termos de DBO <sub>5</sub> e suas eficiências de remoção durante o período de operação. ....	78
<b>Figura 19</b> - Taxa de carregamento orgânico em termos de DQO e suas eficiências de remoção durante o período de operação. ....	79
<b>Figura 20</b> - Variação das concentrações de nitrogênio total N-NTK, N-Amon, nitrito e nitrato nas amostras do afluente e do efluente das etapas I (48 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), II (36 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), III (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> ) e IV (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> + oxigenação) (n = 16). ....	81
<b>Figura 21</b> - Variação da taxa de carregamento orgânico em termos de nitrogênio total (TCN), e a eficiência de remoção ao longo do tempo de operação das etapas (I, II, III e IV). ....	88
<b>Figura 22</b> - Variação dos valores de concentração de PT nas amostras filtradas de afluente e efluente e eficiência média de remoção nas etapas I (48 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), II (36 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), III (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> ) e IV (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> + oxigenação) (n = 16). ....	90
<b>Figura 23</b> - Variação da taxa de carregamento de matéria orgânica em termos de fósforo total e a eficiência de remoção ao longo do período de operação das etapas I, II, III e IV. ....	94
<b>Figura 24</b> - Variação dos valores de concentração de EE2 nas amostras de afluente e efluente e eficiência média de remoção nas etapas estudadas EI (48 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), EII (36 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), EIII (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> ) e EIV (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> + oxigenação) (n = 16). ....	96
<b>Figura 25</b> - Variação dos valores de concentração de TCS nas amostras de afluente e efluente e eficiência média de remoção nas etapas estudadas EI (48 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), EII (36 h/ 12 h, uma <i>tide</i> ), EIII (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> ) e EIV (6 h/ 6 h, duas <i>tides</i> + oxigenação) (n = 16). ....	99
<b>Figura 26</b> - Eficiências de remoção de TCEE2 e TCTCS durante o período operacional. ....	103
<b>Figura 27</b> - Correlação positiva na remoção do EE2 e TCS com a remoção de N-Amon, NT e DQO nas etapas avaliadas. ....	104

<b>Figura 28</b> - Gráfico de análise de coordenadas principais (PCoA) usando a matriz de diversidade beta Bray-Curtis, nas amostras de cada etapa operacional (A), sob redução do tempo de inundação (B), condição de recirculação (C) e condição de oxigenação (D). .....	107
<b>Figura 29</b> - Taxonomia dos gêneros mais abundantes e outros de interesse encontradas nas amostras E0 (amostra controle), EI (48 h/ 12 h, uma tide), EII (36 h/ 12 h, uma tide), EIII (6 h/ 6 h, duas tides) e EIV (6 h/ 6 h, duas tides + oxigenação), usando a métrica de distâncias de Bray-Curtis. ....	109
<b>Figura 30</b> - Variação da abundância relativa dos filos de bactérias identificadas nas amostras representativas das etapas E0, EI, EII, EIII e EIV. ....	113

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Características físico-química de alguns parâmetros dos esgotos sanitários. ....	22
<b>Tabela 2</b> - Níveis de tratamento de esgoto e descrição da remoção em cada nível. ....	23
<b>Tabela 3</b> - Processos unitários utilizados para remover constituintes de importância encontrados no esgoto. ....	23
<b>Tabela 4</b> - Desempenho de remoção de DQO, N-Amon e PT nos principais arranjos experimentais de WC. ....	31
<b>Tabela 5</b> - Desempenho de remoção de EE2 e TCS em sistemas de fluxo horizontal e vertical convencionais, fluxo superficial e sistemas híbridos. ....	32
<b>Tabela 6</b> - Desempenho de remoção de DQO, NT e PT em alguns sistemas de WCTF. ....	34
<b>Tabela 7</b> - Composição do esgoto sanitário sintético de concentração média. ....	47
<b>Tabela 8</b> - Parâmetros físico-químico analisados nas etapas operacionais. ....	48
<b>Tabela 9</b> - Condições operacionais do sistema de WCTF durante o estudo. ....	50
<b>Tabela 10</b> - Resultados de média, desvio padrão, coeficiente de variação, valores mínimos e máximos das amostras do afluente e efluente, taxas de carregamento e eficiências de remoção dos parâmetros monitorados na Etapa I (48 h/12 h inundado/repouso, uma <i>tide</i> ) do sistema WCTF. ....	60
<b>Tabela 11</b> - Resultados de média, desvio padrão, coeficiente de variação, valores mínimos e máximos das amostras do afluente e efluente, taxas de carregamento e eficiências de remoção dos parâmetros monitorados na Etapa II (36 h/12 h inundado/repouso, uma <i>tide</i> ) do sistema WCTF. ....	61
<b>Tabela 12</b> - Resultados de média, desvio padrão, coeficiente de variação, valores mínimos e máximos das amostras do afluente e efluente, taxas de carregamento e eficiências de remoção dos parâmetros monitorados na Etapa III (6h/6h inundado/repouso, duas <i>tides</i> ) do sistema WCTF. ....	62
<b>Tabela 13</b> - Resultados de média, desvio padrão, coeficiente de variação, valores mínimos e máximos das amostras do afluente e efluente, taxas de carregamento e eficiências de remoção dos parâmetros monitorados na Etapa IV (6h/6h inundado/repouso, duas <i>tides</i> – com aeração do efluente recirculado) do sistema WCTF. ....	63

<b>Tabela 14</b> - Valores de oxigênio dissolvido e potencial de oxirredução do afluente, após a alimentação e após o período de inundação, monitorados no sistema de WCTF nas Etapas I, II, III e IV. ....	66
<b>Tabela 15</b> - Taxas de carregamento de EE2 e TCS durante o período de operação do sistema de WCTF. ....	102
<b>Tabela 16</b> - Índice de diversidade alfa das amostras.....	105
<b>Tabela 17</b> - Nitrogênio total e fósforo total na massa seca de <i>Alternanthera Philoxeroides</i> após 223 dias de operação. ....	118
<b>Tabela 18</b> - Balanço de massa de NT e PT.....	118
<b>Tabela 19</b> - Eficiências (%) gerais dos parâmetros avaliados neste estudo. ....	121

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1</b> - Características do sistema WCTF.....	45
--	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACN	Acetonitrila
Al	Alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio
ANA	Agência Nacional de águas e Saneamento Básico
Ca	Cálcio
CaO	Óxido de cálcio
CE	Condutividade elétrica
COT	Carbono orgânico total
CTC	Capacidade de troca catiônica
CV	Coefficiente de variação
DBO <sub>5</sub>	Demanda biológica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
DV	Desvio padrão
E%	Eficiência em porcentagem
EE2	17 $\alpha$ -etinilestradiol
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de esgoto
EUA	Estados Unidos da América
FaD	Enchimento e Drenagem
Fe <sup>3+</sup>	Íon férrico
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido férrico
H <sub>2</sub> O	Água
HPLC-DAD/FLU	Cromatógrafo líquido de alta eficiência - acoplada a detector de arranjo de diodos e fluorescência
K <sub>2</sub> O	Óxido de potássio
LAMEAA	Laboratório Multiusuário de equipamentos e Análises ambientais
Na <sub>2</sub> O	Óxido de sódio
N <sub>2</sub>	Nitrogênio gasoso
N <sub>2</sub> O	Óxido nitroso

N-Amon	Nitrogênio amoniacal
NDS	Nitrificação e desnitrificação simultânea
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Amônio
NH <sub>3</sub>	Amônia
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitrito
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrato
NT	Nitrogênio total
NTK	Nitrogênio total Kjeldahl
OD	Oxigênio dissolvido
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organizações das Nações Unidas
OTU	Unidade Taxonômica Operacional
PCoA	Análise de Coordenadas Principais
PCR	Reação em cadeia da polimerase
pH	Potencial de hidrogeniônico
PNSR	Plano Nacional de Saneamento Rural
POR	Potencial de oxirredução
PT	Fósforo total
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
TCN	Taxa de carregamento orgânico em termos de nitrogênio
TCO	Taxa de carregamento orgânico
TCP	Taxa de carregamento orgânico em termo de fósforo
TCS	Triclosan
TDH	Taxa de detenção hidráulica
UV	Radiação ultravioleta
UTFPR - CT	Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Curitiba
WC	<i>Wetlands</i> construído
WCHSSF	<i>Wetlands</i> construído subsuperficial de fluxo horizontal
WCSE	<i>Wetlands</i> construído de fluxo superficial
WCVF	<i>Wetlands</i> construído de fluxo vertical
WCTF	<i>Wetlands</i> construído <i>Tidal Flow</i>

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1 OBJETIVOS.....	19
1.1.1 Objetivo geral.....	19
1.1.2 Objetivos específicos.....	19
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>20</b>
2.1 ESGOTAMENTO SANITÁRIO.....	20
2.2 SISTEMAS DE <i>WETLANDS</i> CONSTRUIDOS (WC).....	24
2.2.1 Macrófitas aquáticas.....	25
2.2.2 Material suporte.....	26
2.2.3 Microrganismos.....	28
2.3 CLASSIFICAÇÃO DOS <i>WETLANDS</i> CONSTRUIDOS.....	28
2.4 <i>TIDAL FLOW</i> .....	32
2.5 REMOÇÃO DOS POLUENTES EM WCTF.....	34
2.5.1 Contaminantes emergentes.....	35
2.5.1.1 17 $\alpha$ -etinilestradiol.....	37
2.5.1.2 Triclosan.....	38
2.5.2 Nutrientes.....	39
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>42</b>
3.1 LOCALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO.....	43
3.2 ARRANJO EXPERIMENTAL.....	43
3.3 OPERAÇÃO E MONITORAMENTO.....	45
3.3.1 Afluente.....	47
3.3.2 Monitoramento do sistema.....	48
3.4 ANÁLISE DOS CONTAMINANTES EMERGENTES.....	51
3.4.1 Preparo do padrão.....	51
3.4.2 Preparo dos materiais e das amostras.....	51
3.4.3 Procedimento de extração em fase sólida.....	51
3.4.4 Condições cromatográficas.....	52
3.5 SEQUENCIAMENTO GENÉTICO.....	53
3.6 QUANTIFICAÇÃO DE NUTRIENTES NO TECIDO VEGETAL.....	54



3.7 DESSORÇÃO DE FOSFATO DO MATERIAL FILTRANTE.....	55
3.8 ESTATÍSTICA .....	55
3.9 PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO.....	56
3.9.1 Nitrogênio total .....	56
3.9.2 Eficiência de remoção .....	57
3.9.3 Balanço de massa .....	57
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>59</b>
4.1 AVALIAÇÃO DO SISTEMA WCTF.....	59
4.2 REMOÇÃO DE MATÉRIA CARBONÁCEA, NITROGENADA E FOSFORADA.....	72
4.2.1 Remoção de matéria carbonácea em termos de DBO <sub>5</sub> .....	73
4.2.2 Remoção de matéria carbonácea em termos de DQO.....	74
4.2.3 Remoção de matéria nitrogenada .....	80
4.2.4 Remoção de matéria fosforada .....	90
4.3 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE INUNDAÇÃO, RECIRCULAÇÃO E OXIGENAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES.....	95
4.3.1 Remoção de 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2).....	95
4.3.2 Remoção de Triclosan (TCS) .....	99
4.4 COMUNIDADE MICROBIANA.....	105
4.5 BALANÇO DE MASSA DE NITROGÊNIO E FÓSFORO .....	117
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>122</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>124</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento e a evolução das cidades e todo o complexo modo de vida desenvolvido atualmente acarretam a geração excessiva de esgoto doméstico, que aliado à falta ou ineficiência do esgotamento sanitário podem comprometer a qualidade e os usos das águas, implicando prejuízos na saúde pública e ao equilíbrio do meio ambiente.

Historicamente, o tratamento de esgoto no Brasil esteve focado no tratamento ofertado pela esfera pública no meio urbano e por fossas sépticas e/ou sumidouros no meio rural. De acordo com dados do SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (2021), apenas 55% da população brasileira é atendida com rede coletora de esgoto, sendo a região norte (14%) e nordeste (30,2%) com menor índice de atendimento. E do volume total de esgoto gerado, em relação ao volume de água consumido, apenas 50,8% recebe tratamento, o que significa que cerca da metade do esgoto produzido no país pode estar sendo descartado no meio ambiente sem qualquer tipo de tratamento.

Além disso, nota-se, que as unidades de tratamentos convencionais de esgoto podem não estar sendo suficientes mediante à demanda, principalmente na área urbana, frente ao crescimento das cidades sem o correto modelo de planejamento, que deveria considerar as necessidades dos serviços de coleta, tratamento e disposição final dos esgotos. E nas regiões rurais devido as suas características de comunidades mais isoladas e de baixa densidade populacional, dificilmente são atendidos por estes serviços.

Por este motivo, sistemas descentralizados têm sido cada vez mais estudados, pois podem atender de forma efetiva as necessidades básicas de saneamento das comunidades, com menor aporte de recursos e uso de tecnologias ecologicamente sustentáveis, com simples manutenção e operação. Fomentando a universalização do esgotamento sanitário (Marco Legal de Saneamento Básico, Lei nº 14.026 de 15 de julho de 2020) e promovendo a proteção dos recursos hídricos.

Além da busca por sistemas capazes de remover nutrientes e matéria orgânica, agora a busca também é para a remoção de contaminantes emergentes, que ainda não são objeto de legislação de lançamento (no Brasil), e podem chegar ao ambiente por diferentes meios, principalmente, nas águas residuárias que passam por estações de tratamento de esgotos (ETEs), que nem sempre estão adequadas para tratar esses contaminantes, de forma que o residual não removido no tratamento é descartado aos corpos hídricos, além dos esgoto lançados diretamente no meio ambiente sem qualquer tipo de tratamento (BISOGNIN et al., 2021; VYMAZAL; BREZINOVÁ; KOZELUH, 2015; ARAÚJO et al., 2021).

Entre os contaminantes emergentes presentes no ambiente, a presença mais frequente, pode ser dos hormônios e dos produtos de higiene e de uso pessoal, que são encontrados em baixas concentrações,  $\text{ng L}^{-1}$  e  $\mu\text{g L}^{-1}$ , entretanto são compostos persistentes e podem causar sérios danos à vida aquática e à saúde humana (BISOGNIN et al., 2021; CHOWDHURY; SURAMPALLI; BHUNIA, 2022). Portanto, foi selecionado um composto representante de cada classe para o estudo, o  $17\alpha$ -etinilestradiol (hormônio) e o triclosan (produto de higiene de uso pessoal).

O  $17\alpha$ -etinilestradiol é considerado um potencial desregulador endócrino e amplamente utilizado nas formulações de pílulas anticoncepcionais, mesmo em baixas concentrações pode causar sérios danos à diversos organismos, além de ser de difícil remoção no esgoto e no tratamento de água (AQUINO et al., 2013; SODRÉ et al., 2007; BARCELLOS et al., 2020). O triclosan é um bactericida que está presente nos diversos produtos de uso diário e devido as suas características lipofílicas, acumulativas e persistentes, é considerado um agente ativo de longo prazo para ecotoxicidade (YANG et al., 2017; RATHI, KUMAR e SHOW, 2021; SUTHAR, CHAND e SINGH, 2023).

Neste contexto, surgem os estudos com os sistemas de *Wetlands* construídos que simulam processos naturais de tratamento, de maneira controlada, onde se utiliza dos micro-organismos, plantas e meio suporte para o tratamento. Os *wetlands* construídos apresentam diversas configurações, de acordo com as necessidades e as condições de aplicação. Esta tecnologia se destaca pela vantagem de apresentar baixo custo de implantação comparada a alguns sistemas de tratamento convencionais, tais como as lagoas comumente utilizadas. Além disso apresentam fácil operação e manutenção, assim como também pode ser aplicado de forma descentralizada, onde não há acesso ao tratamento convencional (DOTRO et al., 2017; TREIN et al., 2015; DORNELAS, 2008).

Com o aprimoramento dos sistemas de *wetlands* construídos, o desempenho no tratamento melhorou significativamente, principalmente para nutrientes e contaminantes emergentes. Os *wetlands* construído *tidal flow* é um dos exemplos de desenvolvimentos mais atrativos. A operação de um sistema *tidal flow*, também conhecido como fluxo de maré, consiste em períodos inundados e períodos drenados/repouso. O que promove aumento na transferência de oxigênio no meio e alternância nas condições aeróbias, anaeróbias e anóxicas. Essas condições são importantes para os diversos mecanismos físicos, químicos e biológicos que promovem a remoção dos poluentes (DOTRO et al., 2017; CHENG et al, 2021).

Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar o desempenho de um sistema de *Wetlands* construído tipo *Tidal Flow*, com meio suporte de fragmentos de cerâmica vermelha (tijolo) e

plantado com a macrófita *Althernantera philoxeroides*, operado com diferentes estratégias operacionais a fim de remover a matéria orgânica carbonácea, nitrogenada, fosforada e os contaminantes emergentes, 17 $\alpha$ -etinilestradiol e triclosan no tratamento de água de um córrego urbano.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a influência do tempo de inundação, múltiplas *tides* e intensificação da nitrificação em um sistema de *wetlands* construído *tidal flow* (WCTF) no tratamento de água de córrego urbano na remoção do 17 $\alpha$ -etinilestradiol e triclosan.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral, foram realizados os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar o desempenho do sistema na remoção da matéria orgânica carbonácea, nitrogenada e fosforada da água do córrego por meio da determinação de parâmetros físico-químicos.
- Avaliar a remoção dos contaminantes emergente 17 $\alpha$ -etinilestradiol e triclosan no WCTF;
- Verificar a correlação da remoção dos contaminantes emergentes com o processo de nitrificação;
- Verificar a composição e abundância dos microrganismos presentes no material suporte do WCTF após a finalização de cada etapa operacional (I, II, III e IV);
- Avaliar a influência das condições operacionais na estrutura da comunidade microbiana;
- Apresentar balanço global de massa em termos de remoção de matéria nitrogenada e fosforada no WCTF pela macrófita e material suporte.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 ESGOTAMENTO SANITÁRIO

No Brasil o serviço de saneamento básico é entendido como o conjunto de serviços públicos, infraestruturas e instalações operacionais, que visam oferecer a toda a população, o abastecimento de água potável, esgotamento sanitário, limpeza urbana e manejo de resíduo sólidos, drenagens e manejo das águas pluviais urbanas (SEZERINO et al., 2018; FUNASA, 2019).

A legislação brasileira, garante que o saneamento básico é direito de todos, independente da condição social, cultural ou localidade, porém a realidade para a grande maioria da população brasileira, se confirma como uma grande deficiência dos serviços ofertados. Dado do SNIS (2021) apontam que apenas 55% da população brasileira é atendida com rede coletora de esgoto, sendo a região norte (15,3%) e nordeste (27,8%) com menor índice de atendimento, enquanto a região sudeste (92,8%) apresenta maior porcentagem de acesso a rede coletora de esgoto. Onde, do total de esgoto coletado, 79,8% recebe tratamento antes de ser lançado ao corpo receptor e do volume total de esgoto gerado, em relação ao volume de água consumido, apenas 50,8% recebe tratamento, o que significa que cerca da metade do esgoto produzido no país pode estar sendo descartado no meio ambiente sem qualquer tipo de tratamento.

Nas regiões rurais, por conta da forma como está configurada, comunidades mais isoladas e distribuição mais espaiada, onde tem como característica um menor adensamento populacional, raramente são atendidas pelos serviços de saneamento. Sendo assim, fica evidente a necessidade do uso de tecnologias descentralizadas para atender os princípios essenciais das Políticas Nacionais de Saneamento e do Plano Nacional de Saneamento Rural, com o uso de tecnologias alternativas como as fossas sépticas, os filtros biológicos e os *wetlands* construídos (RODRIGUES e KAICK T, 2021; MATHEUS et al., 2018).

O esgotamento sanitário é definido pelo artigo 3º da lei nº 14.026 de 15 de julho de 2020, como um sistema constituído por infraestrutura e instalações operacionais de coleta, transporte, tratamento e disposição final adequado dos esgotos sanitários. Este sistema é responsável desde as ligações prediais até o seu lançamento final para produção de água de reuso ou lançamento de forma adequada no meio ambiente. O descarte incorreto de esgoto sanitário tem sido uma preocupação constante, pois pode ocasionar vários problemas, como a degradação da qualidade ambiental, a saúde e o bem-estar da população e dos animais,

interferindo no desenvolvimento de atividades sociais e econômicas e na estética do meio ambiente (FUNASA, 2019).

O esgoto sanitário é composto pelo esgoto doméstico, industrial e pelas águas de infiltração. O esgoto doméstico é predominantemente orgânico, proveniente da junção das águas originadas pelos dejetos humanos e águas vindas das atividades domésticas como, banho e lavagens. Já o esgoto industrial varia de orgânico a mineral, apresentando em sua composição maior quantidade de sólidos dissolvidos. E os resíduos são resultantes dos diferentes ramos da indústria, como, alimentícia, de bebidas, têxtil, celulose, cerâmica, criatório de animais de confinamento, indústria química, metalúrgica, mineração entre outras. (FUNASA, 2019; VON SPERLING, 2014).

O esgoto sanitário tem em sua composição uma elevada quantidade de matéria orgânica carbonácea, nitrogenada e fosforada, além dos contaminantes emergentes. Dentre os contaminantes emergentes destacam-se os produtos farmacêuticos, produtos de higiene de uso pessoal, esteroides e hormônios. Estes compostos em concentrações elevadas ou diferentes dos padrões tolerados podem acarretar riscos ao ser humano e a vida aquática. Estes compostos, são classificados como persistentes, podendo gerar gene de resistência a antibióticos e têm efeitos ecotoxicológicos. (ROTH et al., 2021; PAZ; SALINAS; MATAMOROS, 2019; CHOWDHURY; SURAMPALLI; BHUNIA, 2022; BŘEZINOVA et al 2018).

A concentração dos poluentes no esgoto sanitário está relacionada a contribuição per capita do poluente, quantidade de água consumida e o descarte de rejeitos industriais. Essas concentrações podem ser determinadas por meio da quantificação físico-química, através do levantamento laboratorial dos parâmetros como: potencial hidrogeniônico (pH), temperatura, oxigênio dissolvido (OD), nitrogênio total (NT) e amoniacal ( $N-NH_4^+$ ), demanda bioquímica de oxigênio ( $DBO_5$ ), demanda química de oxigênio (DQO), nitrito, nitrato, sólidos totais, sólidos totais fixos, sólidos totais voláteis, sólidos sedimentáveis, fósforo total (PT), óleos e graxas, metais pesados e com o aperfeiçoamento tecnológico os contaminantes emergentes (VON SPERLING, 2014). Na Tabela 1 é possível observar as características físico-química de alguns parâmetros dos esgotos sanitários e os valores típicos, para dar uma ideia de tendência central.

**Tabela 1 - Características físico-química de alguns parâmetros dos esgotos sanitários.**

Parâmetros	Concentração			
	Baixa	Média	Alta	Típica
Sólidos totais (mg L <sup>-1</sup> )	537	806	1612	1100
Sólidos dissolvidos totais (mg L <sup>-1</sup> )	374	560	1121	-
Sólidos suspensos totais (mg L <sup>-1</sup> )	251	377	753	-
Sólidos sedimentáveis (mg L <sup>-1</sup> )	8	12	23	-
Demanda bioquímica de oxigênio (mg L <sup>-1</sup> )	133	200	400	300
Demanda química de oxigênio (mg L <sup>-1</sup> )	339	508	1016	600
Carbono orgânico Total (mg L <sup>-1</sup> )	109	164	328	-
Nitrogênio (total como N) (mg L <sup>-1</sup> )	14	20	41	45
Orgânico (mg L <sup>-1</sup> )	10	14	29	20
Amônia livre (mg L <sup>-1</sup> )	14	20	41	25
Fósforo (total como P) (mg L <sup>-1</sup> )	3,7	5,6	11	7,0
Óleos e graxas (mg L <sup>-1</sup> )	51	76	153	-
Coliformes totais (NMP)	10 <sup>6</sup> -10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>9</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>10</sup>	-
Coliformes fecais (NMP)	10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup> -10 <sup>6</sup>	10 <sup>5</sup> -10 <sup>8</sup>	-
Metais pesados (mg L <sup>-1</sup> )	-	-	-	Traços
Contaminantes emergentes (mg L <sup>-1</sup> )	-	-	-	Traços

Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy (2016) e Von Sperling (2014).

Existem diferentes tecnologias de tratamento de esgoto, a escolha da mais adequada, está relacionada com a necessidade e o nível de tratamento, eficiência de remoção e o impacto ambiental no lançamento no corpo receptor. Os padrões de qualidade desejados do efluente final é especificado pela legislação para padrões de qualidade de lançamento ao corpo receptor (VON SPERLING, 2014). Os níveis de tratamento de esgoto são classificados em primário, secundário, terciário e avançado. Esses níveis se referem aos processos unitários agrupados para a remoção dos parâmetros desejados. O nível primário se refere a processos unitários físicos, o secundário a processos unitário químicos e biológicos e o terciário a combinação dos três (METCALF E EDDY, 2016). Na Tabela 2 é apresentado os níveis de tratamento e a descrição das remoções correspondentes.



**Tabela 2 - Níveis de tratamento de esgoto e descrição da remoção em cada nível.**

<b>Nível de tratamento</b>	<b>Descrição</b>
<b>Preliminar</b>	Remoção de sólidos suspensos grosseiros como, trapos, galhos, flotáveis, areia e graxa, que possam causar problemas operacionais ou de manutenção ao sistema de tratamento.
<b>Primário</b>	Remoção de parte de sólidos suspensos e matéria orgânica do esgoto.
<b>Secundário</b>	Remoção de matéria orgânica biodegradável e sólidos suspensos. No tratamento convencional é incluído a desinfecção.
<b>Terciário</b>	Remoção de sólidos suspensos residuais, usualmente por filtros granulares, filtros de pano ou microtelas. Também se inclui a desinfecção e a remoção de nutrientes.
<b>Avançado</b>	Remoção de materiais, suspensos ou dissolvidos, que permanecem após tratamento biológico, quando requerido para aplicações diversas de reuso.

Fonte: Adaptado de Von Sperling (2014) e Metcalf e Eddy (2016).

Na Tabela 3 é possível verificar o uso de diferentes processos unitários para a remoção de alguns constituintes do esgoto.

**Tabela 3 - Processos unitários utilizados para remover constituintes de importância encontrados no esgoto.**

<b>Constituinte</b>	<b>Processo unitário</b>
Sólidos suspensos	Gradeamento Remoção de areia Sedimentação clarificação e clarificação de alta taxa Clarificação de alta taxa Flotação Precipitação química com sedimentação, flotação ou filtração em leito profundo Filtração superficial Filtração por membrana
Orgânicos biodegradáveis	Modalidades de crescimento aeróbico em suspensão Modalidades de crescimento aeróbio fixo Modalidades de crescimento anaeróbico em suspensão Modalidades de crescimento anaeróbio aderido Sistemas físico-químicos Oxidação química Oxidação avançada Filtração por membrana
Nitrogênio	Oxidação química (cloração ao ponto de quebra) Modalidades de nitrificação e desnitrificação com crescimento em suspensão Modalidades de nitrificação e desnitrificação com filmes fixos Extração com ar
Fósforo	Troca iônica Precipitação química Remoção biológica de fósforo
Nitrogênio e fósforo	Modalidades de remoção biológica de nutrientes
Patógenos	Compostos de cloro Dióxido de cloro Ozônio Radiação ultravioleta (UV) Tratamento térmico (pasteurização)

Sólidos coloidais e dissolvidos	Membranas Tratamento químico Adsorção em carvão Troca iônica
Compostos orgânicos e voláteis	Extração por ar Adsorção em carvão Oxidação avançada
Odores	Lavadores de gás Adsorção em carvão Filtros biológicos Filtros compostos

---

**Fonte: Metcalf e Eddy (2016).**

As tecnologias convencionais de tratamento, nem sempre podem ser empregadas em tratamentos descentralizados, por motivos como falta de recursos financeiros, configuração da distribuição espacial, relevo, declividade e distâncias. A adoção de tecnologias alternativas às convencionais pode ser uma das maneiras eficientes para atender essa demanda. Dentre as alternativas de tecnologias descentralizadas que podem ser empregadas no tratamento de esgoto, têm-se o destaque para os sistemas de *wetlands* construídos (WC). Este sistema comparado com outras tecnologias apresenta as vantagens de ter baixo custo de implantação e operação, operação simplificada, eficiência na remoção de poluentes e robustez no desempenho de tratamento frente variações operacionais do sistema, atendendo de forma efetiva e satisfatória as necessidades individuais ou coletivas de tratamento de esgoto (SEZERINO et al., 2018; DOTRO et al., 2017).

## 2.2 SISTEMAS DE *WETLANDS* CONSTRUIDOS (WC)

Os sistemas de WC são tecnologias naturais de tratamento que melhoram eficientemente a qualidade de diferentes tipos de águas residuais. Estes sistemas foram otimizados para simular sistemas naturais de alagamentos, com a vantagem de ter maior controle sobre o processo, permitindo a definição de substrato ou material suporte, tipo de vegetação, padrões de fluxo e tempo de retenção, de acordo com a necessidade do tratamento. Portanto, são opções ambientalmente amigáveis e sustentáveis para o tratamento de águas residuais (DOTRO et al., 2017; SEZERINO et al., 2018; LOURENÇO, 2017; VYMAZAL, 2022; ROSA et al., 2020).

Os sistemas de WC, em comparação com outras tecnologias de tratamento de águas residuais, apresentam baixos requisitos de operação e manutenção e são robustos (apresentam bom desempenho diante as variações impostas no sistema durante o tratamento). Nos sistemas de WC ocorre naturalmente a transformação e a remoção de poluentes através da interação entre

macrófitas aquáticas, material suporte e microrganismos. O sistema envolve os processos físicos, químicos e biológicos, podendo ser utilizado para as diferentes etapas de tratamento: esgoto bruto, primário, secundário ou terciário e vários tipos de águas residuais agrícola e industriais (DOTRO et al., 2017; SEZERINO et al., 2018; LOURENÇO, 2017; VYMAZAL, 2022; FONDER; HEADLEY, 2013).

### 2.2.1 Macrófitas aquáticas

As macrófitas aquáticas desempenham um importante papel no funcionamento do sistema, além de apresentar aspecto paisagístico ao ambiente. Elas participam do processo de forma direta e indireta, onde fazem a absorção de nutrientes necessários para o seu desenvolvimento, fornecem oxigênio para os substratos anóxicos, proporcionam superfície para a aderência e desenvolvimento de microrganismos, liberam exsudatos radiculares que podem possuir propriedades antimicrobianas e auxiliam na redução da turbulência das águas causadas pelo vento, proporcionando uma melhor sedimentação de sólidos suspensos (VYMAZAL, 2022; LIMA, 2016).

A literatura especializada traz uma diversidade de macrófitas que podem ser utilizadas nos sistemas de WC. A escolha da macrófita mais adequada está diretamente relacionada ao tipo de sistema a ser utilizado, dos poluentes a serem removidos, da disponibilidade na região e adaptabilidade da espécie. Dentre as espécies destacam-se as macrófitas emergentes, tais como Junco comum (*Phragmites Australis*) e Taboa (*Typha spp*) (VYMAZAL, 2022; SEZERINO et al., 2018).

Neste estudo a macrófita utilizada foi a *Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb, que também é conhecida como erva-de-jacaré. O fator preponderante para a escolha foi devido a sua abundância na região do estudo. Além de apresentar potencial de despoluição de água, em que pode tolerar faixas de pH entre 4,8 e 7,7 e crescer em águas contaminadas com cobre, alternando ciclos de nutrientes em corpos hídricos (GUO; HU, 2012; GRISEB, 2016; SENNA, 2022). Esta espécie é nativa do Brasil, pertencente à família Amarantaceae e é considerada uma espécie emergente, perene, anfíbia ou terrestre (GRISEB, 2016). Apesar de literatura indicar como uma planta terrestre, na região de Curitiba, Paraná, foi observado seu crescimento apenas ao redor de lagos e rios (ROTH, 2020).

A espécie *Alternanthera philoxeroides* (Figura 1) possui caules ramosos e semiprostados, folhas curto-peciolados que podem ter formas laminar, elíptico, oboval e possuem flores brancas com tépalas de tons avermelhados/brancos (SENNA, 2022).

**Figura 1 - *Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb**



**Fonte: A autoria própria (2023).**

Estudos utilizando a *Alternanthera philoxeroides* na remoção de contaminantes emergentes ainda são escassos na literatura, no entanto, Roth et al. (2021) utilizou a *Alternanthera philoxeroides* num sistema de WCTF para avaliação da remoção de matéria orgânica carbonácea, nitrogenada e fosfatada. O autor obteve remoção de nitrogênio total e fósforo por esta macrófita de 2,1% e 2,7%, respectivamente, onde a remoção geral do sistema foi de 65,1% e 53,1%. Enquanto Pacheco (2022), observou remoção de 1,03% pela *Alternanthera philoxeroides* de um total de 61,49% de remoção pelo sistema. A autora avaliou o tempo de inundação/drenagem de um sistema de WCTF no tratamento de esgoto sanitário sintético.

### 2.2.2 Material suporte

A escolha do material suporte é um fator delicado e cauteloso pois, o material escolhido afetará diretamente todo tratamento realizado no sistema. O material suporte serve como suporte para a fixação das macrófitas onde se forma o biofilme, que é uma camada espessa irregular e não uniforme com diferentes microrganismos que promovem a transformação e remoção dos poluentes. Além disso, ocorre o processo de filtração, adsorção de poluentes e a maioria das reações bioquímicas por causa da diversidade de microrganismos que ali ficam aderidas (SEZERINO et al., 2018).

Para a escolha do material suporte deve-se levar em consideração a permeabilidade e o potencial de adsorção. A permeabilidade para que ocorra a filtração dos sólidos suspensos sem que ocorra a colmatação no decorrer do processo de tratamento. E a adsorção para a retenção de compostos inorgânicos presentes no esgoto através da atração química. São diversos os materiais estudados para esta finalidade, entre eles a argila, resíduos de construção (areia, brita, tijolo, etc.), plástico de polietileno, escoria de aço, zeolitas, entre outros (SEZERINO et al., 2018; MARCELINO et al 2020).

Para o experimento construído para realizar a presente pesquisa, optou-se por utilizar como material suporte fragmentos de cerâmica vermelha (tijolos) de resíduos da construção civil, sem resíduo de tintas e solventes. Este material é constituído por argilas naturais com coloração avermelhada por conter altas concentrações de ferro na maioria das matérias-primas que o constituem. Normalmente em sua composição química possuem altos teores de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), Óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) entre outros (MARCELINO et al., 2020; ROTH et al., 2021).

Este material foi escolhido por ser um resíduo de construção de descarte contínuo no ambiente e por apresentar um grande potencial de remoção de poluentes em águas, pois possuem estruturas porosas, que facilitam o crescimento de microrganismos e plantas, além de capacidade de troca catiônica (CTC). Estas características contribuem principalmente nos processos de atração eletrostática e sorção de compostos, como exemplo a amônia e o fósforo (ROTH, 2020; LI et al., 2022).

Alguns autores reportaram a elevada distribuição de poros na cerâmica vermelha, característica importante para adsorção de poluentes e aderência de microrganismos. Munir et al. (2018) observaram o valor de 32% de porosidade aparente no tijolo a base de argila e volume de poros de  $0,13 \text{ cm}^3$ . Enquanto Amin et al. (2017) reportaram a distribuição de poros na superfície de tijolo que variaram de 35% a 48% de porosidade.

Cabral et al. (2021) analisaram a capacidade de adsorção de PT pela cerâmica vermelha (1,18 e 4,75 mm) e verificaram adsorção máxima de  $2,11 \text{ mgPO}_4^{-3} \text{ g}^{-1}$  ao avaliarem a adsorção e dessorção de fósforo em resíduos de cerâmica vermelha pré-ativadas quimicamente e termodinamicamente, características, estudos de batelada e mecanismos.

Roth et al. (2021) verificou a participação da cerâmica vermelha na remoção do fósforo total de 11,1% do total de 53,38% removido pelo sistema. Os autores avaliaram a influência do tempo de inundação no desempenho de *Wetlands* construído *Tidal Flow* tratando água de um córrego urbano.

Portanto, o resíduo de construção civil, a cerâmica vermelha, pode otimizar o desempenho dos sistemas de WC na remoção principalmente de fósforo, além do reaproveitamento aliar-se a alternativa sustentável de reciclagem, minimizando a preocupação com os descartes inadequados.

### 2.2.3 Microrganismos

Os microrganismos são de extrema importância para o tratamento biológico de esgoto, pois são considerados os principais agentes na degradação de compostos biodegradáveis (SEZERINO et al., 2018; FAROOQ e al., 2023). Uma grande quantidade e variabilidade de microrganismos se desenvolvem no biofilme formado no material suporte dos WCs, principalmente do grupo de bactérias e arqueas. A variabilidade destes microrganismos depende do tipo de esgoto, da disponibilidade de oxigênio e carbono, da temperatura, do potencial redox e do material suporte (SEZERINO et al., 2018; TREIN, 2015).

Os microrganismos podem crescer tanto na superfície do material suporte como nas raízes das macrófitas, formando um biofilme (FAROOQ e al., 2023; DECEZARO, 2018). Os biofilmes são estruturas complexas e podem não apresentar uniformidade em suas características morfológicas e exibir estruturas heterogêneas (FAROOQ e al., 2023).

Nos sistemas de WC coexiste as condições aeróbias, anóxicas e anaeróbias, através da interação do biofilme com o esgoto, de acordo com a quantidade de oxigênio dissolvido no meio. O oxigênio entra no meio e é consumido gradativamente pelos microrganismos até cessar, proporcionando condições anóxicas ou anaeróbias, favoráveis ao desenvolvimento de outras comunidades de microrganismos. Nas regiões aeróbias ocorre a nitrificação, ou seja, a oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrito e na sequência a conversão a nitrato. Na região anóxica ocorre a desnitrificação e nas regiões anaeróbias ocorre a formação de ácidos orgânicos e redução de sulfatos (SEZERINO et al., 2018; DOTRO et al., 2017; LIMA, 2016).

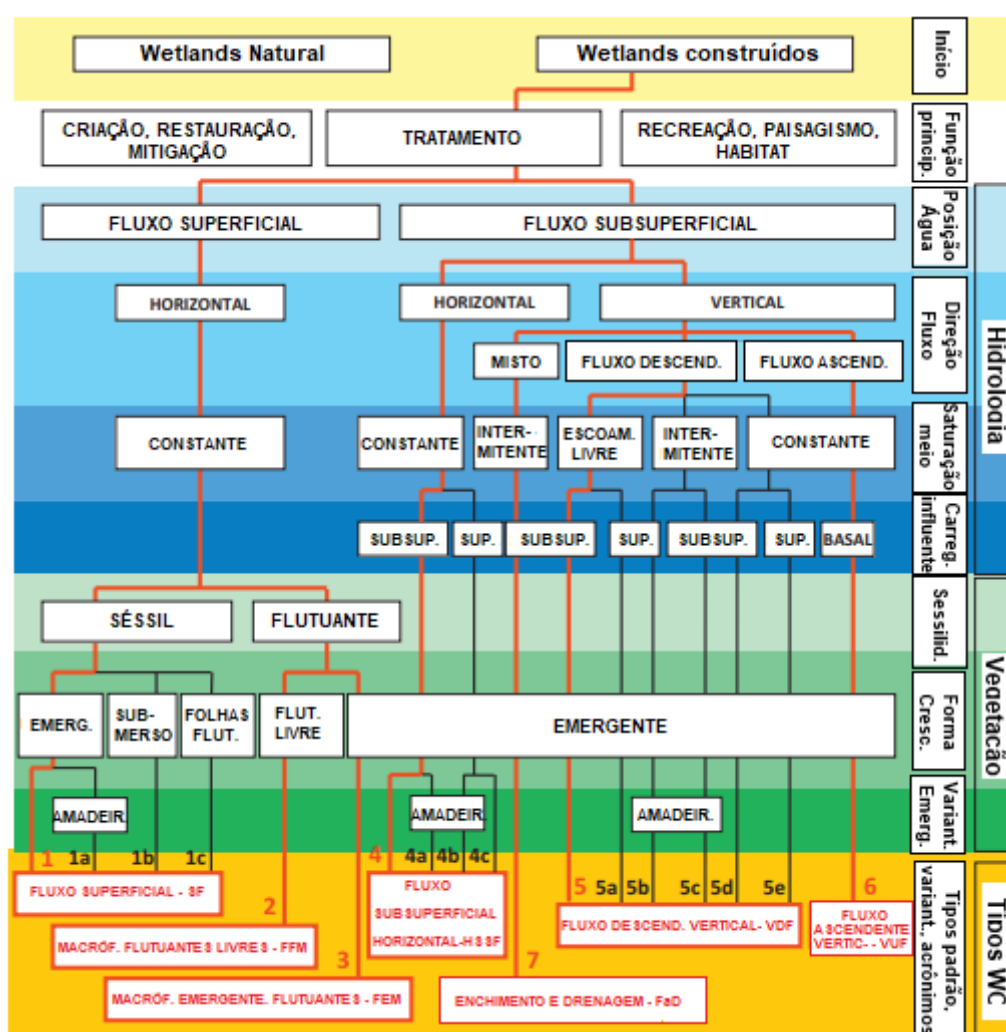
## 2.3 CLASSIFICAÇÃO DOS *WETLANDS* CONSTRUIDOS

A fim de atender os diferentes objetivos específicos de tratamento de águas residuárias, foram-se desenvolvendo ao longo dos anos diversas configurações de WC. Na Figura 2 pode-se observar as principais classificações de acordo com a árvore de classificação policotômica adaptado de Fonder e Headley (2013).

A classificação dos WCs trazida por Fonder e Headley (2013), leva em consideração dois atributos físicos principais: a hidrologia e as características da vegetação. As características hidrológicas são divididas em quatro traços específicos, a posição da água no sistema, direção do fluxo, saturação do meio e tipo de carregamento influente. E as características de vegetação são divididas em três traços específicos, a sessilidade da vegetação (localização das raízes – se são presas nos sedimentos bentônicos ou flutuantes), forma de crescimento da vegetação e variantes da vegetação emergente.

Os WCs são descritos em sete tipos distintos de configuração, de acordo com as suas características hidrológicas e vegetativas, sendo estas: fluxo superficial (SF), macrófitas flutuantes livres (FFM), macrófitas emergentes flutuantes (FEM), fluxo subsuperficial horizontal (HSSF), fluxo descendente vertical (VDF), fluxo ascendente vertical (VUF) e enchimento e drenagem (FaD), como pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 – Árvore de classificação policotômica dos WCs.



Fonte: Adaptado de Fonder e Headley (2013).

Em sistemas com fluxo superficial (WCSF) o esgoto escoar sobre a superfície e o sistema apresenta condições para uso de diferentes macrófitas aquáticas, como as flutuantes, submersas ou emergentes. Este sistema pode ou não conter material suporte, quando apresentar, o escoamento ocorre acima do material suporte de maneira horizontal e a macrófita utilizada necessariamente tem que ser do tipo flutuante (MATHEUS et al., 2018).

Em sistemas com fluxo subsuperficial o escoamento do esgoto é mantido abaixo da superfície sob um meio poroso e com vegetação do tipo macrófita aquática emergente. Os WC de fluxo horizontal (WCHSSF) são alimentados continuamente e os WC de fluxo vertical (WCVF) são alimentados intermitentemente, criando diferentes condições de oxigenação no sistema. Nos sistemas de WCHSSF predomina as condições anóxicas/anaeróbias, enquanto nos sistemas de WCVF se sobressai as condições aeróbias (DOTRO et al., 2017; VYMAZAL, 2022).

Os WCHSSF apresentam alta eficiência na remoção de matéria orgânica e sólidos suspensos, porém baixa eficiência para a remoção de fósforo nas condições normais do sistema. Por essa configuração conter condições predominantes em anóxicas/anaeróbias, favorece a desnitrificação e por consequência da falta de oxigênio a baixa nitrificação e volatilização (VYMAZAL, 2022).

Em WCVF as condições aeróbias são predominantes, pois a alimentação intermitente permite maior oxigenação do sistema, favorecendo o processo de nitrificação. Este sistema apresenta alta eficiência na remoção de matéria orgânica, sólidos suspensos e amônia. Porém a remoção do fósforo também é limitada como nos sistemas de WCHSSF, entretanto pode ser melhorada com o uso de materiais filtrantes com maior capacidade de sorção (VYMAZAL, 2022; MATHEUS et al., 2018).

Dentre os tipos de configuração do fluxo vertical, encontra-se o *tidal flow* (WCTF) (enchimento e drenagem) ou fluxo de maré. O *tidal flow* apresenta vantagem na remoção de diversos poluentes em comparação aos sistemas de WCs convencionais, inclusive para os contaminantes emergentes, pois a sua configuração pode combinar o fluxo ascendente e descendente, favorecendo as condições aeróbias, anóxicas e anaeróbias num mesmo sistema (VYMAZAL, 2022).

Na Tabela 4 são apresentadas as eficiências de remoção de demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio amoniacal (N-Amon) e fósforo total (PT) em alguns estudos realizados com sistemas de fluxo superficial, fluxo horizontal e vertical convencionais, sistemas híbridos e *Tidal Flow*.



Tabela 4 - Desempenho de remoção de DQO, N-Amon e PT nos principais arranjos experimentais de WC.

Arranjo Experimental	Vegetação	Remoção DQO	Remoção N-Amon	Remoção PT	Referências
WCVF	<i>Phragmites Australis</i> ; <i>Canna Indica</i> ; <i>Agaphantus Africanus</i> ; <i>Pistia Stratiotes</i> .	58% - 93%	50% - 96%	35% - 79%	Marcelino (2019) Ravichandran; yoganathan; philip (2021) Leiva et al. (2021) Ávila et al. (2014) Herrera-Melián et al. (2018)
WCHSSF	<i>Phragmites Australis</i>	20% - 50%	20% - 62%	21%	Ávila et al. (2015) Ávila et al. (2014) Herrera-Melián et al. (2018)
WCSF	<i>Typha spp.</i> ; <i>Scer spp.</i> ; <i>Iris Pseudacorus</i> ; <i>Carex Flacca</i> ; <i>Cyperus Rutundus</i> ; <i>Juncus spp.</i> ; <i>Antocero</i> ; <i>Lemnaminor</i> .	58% - 77%	50% - 97%	26% - 91%	Ávila et al. (2015) Liu et al. (2016) Ávila et al. (2014)
WC híbrido	<i>Typha spp.</i> ; <i>Scer spp.</i> ; <i>Iris Pseudacorus</i> ; <i>Carex Flacca</i> ; <i>Cyperus Rutundus</i> ; <i>Juncus spp.</i> ; <i>Phragmites Australis</i> .	89% - 91%	71% - 96%	47%	Ávila et al. (2015) Ávila et al. (2014)
WCTF	<i>Alternanthera Philoxeroides</i> ; <i>Phragmites Australis</i> ; <i>Canna indica L.</i>	62% - 94%	43% - 96%	28% - 96%	Roth et al. (2021) Hu, Zhão e Rymaszewicz (2014) Tan et al. (2019) Pang et al. (2015) Han et al. (2019) Tan et al. (2021)

Legenda: WCVF – *wetlands* construído de fluxo vertical; WCHSSF – *wetlands* construído subsuperficial de fluxo horizontal; WCSF – *wetlands* construído de fluxo superficial; WCTF – *wetlands* construído tipo *Tidal Flow*.

Fonte: Autoria própria (2023)

Na Tabela 5 são apresentadas as eficiências de remoção de 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) e de triclosan (TCS) em alguns estudos realizados com sistemas de fluxo superficial, fluxo horizontal e vertical convencionais e sistemas híbridos. Para os sistemas *Tidal flow*, até onde foi constatado durante a revisão bibliográfica deste estudo, estudos com contaminantes emergentes EE2 e TCS ainda são escassos ou não realizados.

**Tabela 5 - Desempenho de remoção de EE2 e TCS em sistemas de fluxo horizontal e vertical convencionais, fluxo superficial e sistemas híbridos.**

Arranjo Experimental	Vegetação	Remoção EE2	Remoção TCS	Referências
WCVF	<i>Phragmites Australis; Canna Indica; Agaphantus Africanus.</i>	50% - 69%	50% - 92%	Marcelino (2019) Ávila et al. (2015) Ilyas e Hullebush (2020) Ravichandran; Yoganathan; Philip (2021) Leiva et al. (2021) Song et al. (2009) Ávila et al. (2014)
WCHSSF	<i>Capim Vetiver; Phragmites Australis.</i>	21% - 52%	62% - 91%	Chen et al. (2016) Ávila et al. (2015) Ilyas e Hullebush (2020) Ávila et al. (2014)
WCSF	<i>Eichornia Crassipes; Oriza Satira; Hydrilla Verticellata; Myriophyllum; Cyphoma Gibbosum; Limnagibba; Cyphoma Gibbosum; Typha spp.; Scer spp.; Iris Pseudacorus; Carex Flacca; Cyperus Rutundus; Juncus spp.; Antocero; Lemnaminor.</i>	21% - 51%	> 97%	Ávila et al. (2015) Ilyas e Hullebush (2020) Liu et al. (2016) Ávila et al. (2014)
WC híbrido	<i>Typha spp.; Scer spp.; Iris Pseudacorus; Carex Flacca; Cyperus Rutundus; Juncus spp.</i>	60% - 78%	79% - 90%	Ávila et al. (2015) Ilyas e Hullebush (2020) Ávila et al. (2014)

Legenda: WCVF – *wetlands* construído de fluxo vertical; WCHSSF – *wetlands* construído subsuperficial de fluxo horizontal; WCSF – *wetlands* construído de fluxo superficial.

Fonte: Autoria própria (2023).

## 2.4 TIDAL FLOW

O sistema de WC do tipo *Tidal flow* (WCTF) é uma proposta de otimização dos sistemas de WCs tradicionais, que tem como um dos seus principais objetivos, melhorar a remoção de poluentes orgânicos e principalmente de nutrientes. Diversos estudos comprovam que esta modalidade de sistema também é eficiente na remoção de poluentes emergentes, os quais tem se tornado uma preocupação constante (CHEN et al., 2016; CHENG et al., 2021).

O sistema opera em *tidal flow*, que consiste em períodos inundados com esgoto e períodos totalmente drenados/repouso, o que permite maior oxigenação do sistema. Durante o período de inundação o oxigênio contido no material suporte   consumido gradativamente e durante o período de repouso, o oxigênio entra novamente nos poros do material suporte. Esta estratégia cria condi oes para a remo o de diversos poluentes, pois alterna as condi oes do

meio em aeróbias, anóxicas e anaeróbias, as quais são muito importantes para os diversos mecanismos que promovem a transformação e remoção dos poluentes (LI et al., 2019; ROTH et al., 2021; CHENG et al., 2021).

Estudos vêm demonstrando que a eficiência de remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal em sistemas de WCTF têm aumentado significativamente. Estes compostos são removidos principalmente pelo processo de nitrificação que é favorecido neste sistema devido a sua alta capacidade de reoxigenação (LI, WU e DONG, 2015).

Jia et al. (2010) por exemplo, obtiveram um aumento na eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQO de 92% para 96% ao utilizarem um sistema de WCTF. Enquanto Zhang et al. (2005) observaram um aumento na eficiência de remoção de 70% para 90% de nitrogênio amoniacal.

Nos sistemas de WCTF a alimentação ocorre de forma intermitente, sendo possível a aplicação de uma ou múltiplas *tides* para cada volume de esgoto tratado. Portanto, neste sistema não se aplica o conceito de tempo de detenção hidráulica (TDH), que normalmente se usa para as outras modalidades de WC (ROTH, 2020).

A aplicação de múltiplas *tides* pode aprimorar ainda mais as eficiências de remoção de poluentes, pois, proporcionam mais ciclos de adsorção e regeneração do material suporte, assim como também as condições aeróbias e anaeróbias simultaneamente, promovendo a nitrificação e desnitrificação simultânea (Hu, Zhão e Rymaszewecz, 2014; ARAUJO, 2018).

Hu, Zhão e Rymaszewecz (2014), obtiveram remoção de 43% a 96% de N-Amon e 85% de nitrogênio total ao estudarem um sistema de WCTF com múltiplas *tides*, preenchido com cascalho e plantado com *Phragmites australis*. A estratégia operacional adotada contemplava três *tides* com tempo de inundação de 50 minutos a 2 horas e 40 minutos e tempo de repouso de 10 minutos a 1 hora.

Pang et al. (2022) também observaram os efeitos positivos da recirculação do efluente na remoção de nitrogênio amoniacal (96,05%) e nitrogênio total (78,43%). Os autores avaliaram um sistema de WCTF de dois estágios inundação/repouso em horas (8:4 sem fonte de C e 8:4 com fonte de C) com recirculação do efluente.

Pesquisas referentes à remoção dos contaminantes emergentes em sistemas de WCTF ainda são escassas na literatura, pouco se sabe sobre as eficiências de remoção. Entretanto, estudos com WC convencionais mostram que os principais mecanismos de remoção de compostos orgânicos, assim como para produtos de higiene de uso pessoal e desreguladores endócrinos são a biodegradação em condições aeróbias e sorção em substrato (MATAMOROS et al., 2007; ILYAS e HULLEBUSCH, 2020).

Cheng et al. (2021) avaliaram 24 produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, incluindo 7 antibióticos, 8 hormônios esteróides e 9 biocidas em um sistema de WCTF com defletor. Os autores obtiveram remoção de 97,1% de biocidas, 99,8% de hormônios esteróides e 90,2% de antibióticos. A via de remoção dominante do sistema foi a degradação microbiana seguida da adsorção no material suporte.

A elevada eficiência de remoção de contaminantes emergentes obtidos por Cheng et al. (2021) mostra que os sistemas de WCTF apresentam uma considerável eficiência na remoção destes compostos devidos as suas características operacionais, que favorecem a biodegradação aeróbia de compostos orgânicos.

Na Tabela 6 são apresentadas as eficiências de remoção de demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT) em alguns sistemas de WCTF.

**Tabela 6 - Desempenho de remoção de DQO, NT e PT em alguns sistemas de WCTF.**

<b>Arranjo Experimental</b>	<b>Vegetação</b>	<b>Remoção DQO</b>	<b>Remoção NT</b>	<b>Remoção PT</b>	<b>Referências</b>
<b>WCTF</b> Único estágio Única tide	<i>Alternanthera Philoxeroides</i>	79%	68%	79%	Roth et al. (2021)
<b>WCTF</b> Único estágio Única tide	<i>Phragmites Australis</i>	97%	56%	92%	Jia et al. (2010)
<b>WCTF</b> Único estágio Única tide	-	86%	73%	96%	Tan et al. (2019)
<b>WCTF</b> Único estágio Múltiplas tides	<i>Phragmites Australis</i>	62% - 83%	40% - 86%	84% - 95%	Hu, Zhão e Rymaszewicz (2014)
<b>WCTF</b> Único estágio Múltiplas tides	-	94%	72%	61%	Chang et al. (2014)
<b>WCTF</b> Dois estágios Múltiplas tides	<i>Myriophyllum Verticillatum L.</i>	61%	78%	-	Pang et al. (2022)

Legenda: WCTF – wetlands construído tipo Tidal Flow.

Fonte: Autoria própria (2023)

## 2.5 REMOÇÃO DOS POLUENTES EM WCTF

A remoção de poluentes nos sistemas de WC ocorre através dos processos físicos, físico-químicos, químicos e biológicos. Os processos físicos correspondem a filtração e sedimentação, os físico-químicos correspondem a adsorção, os químicos a precipitação, fotólise

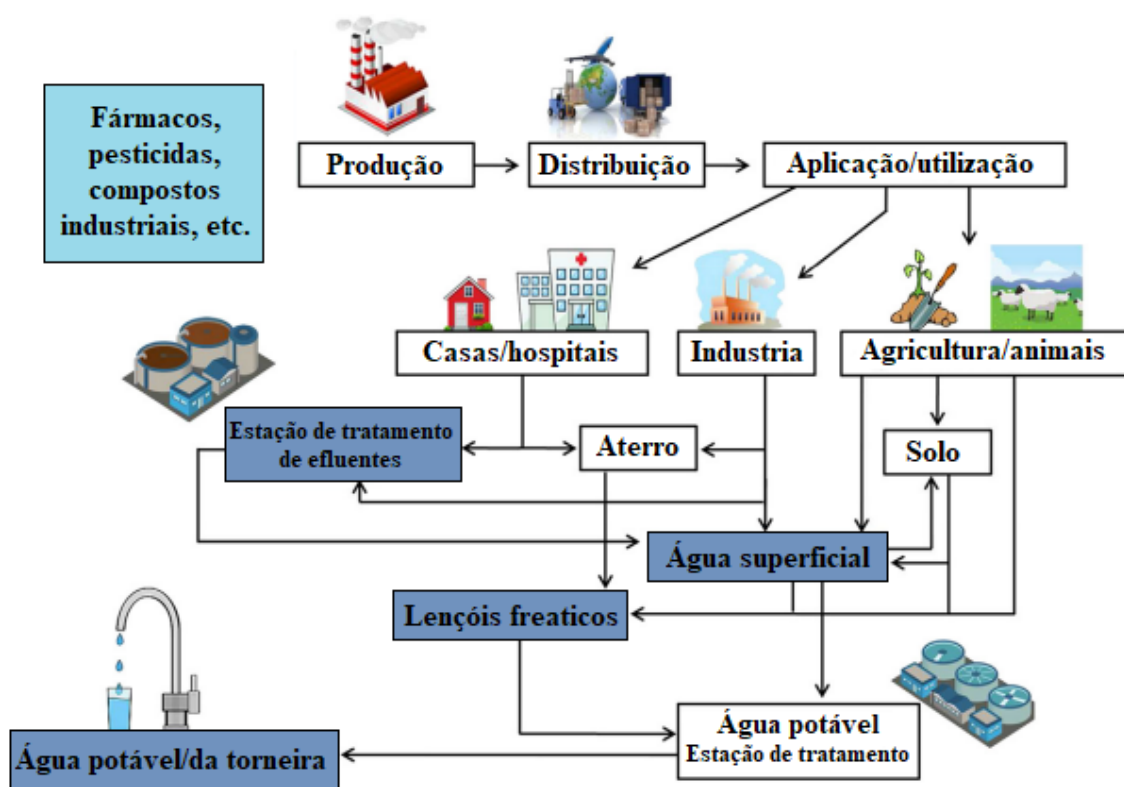
e hidrolise, e os processos biológicos a nitrificação, desnitrificação e degradação microbiana (ROTH et al., 2021; ILYAS e HULLEBUSCH, 2020).

### 2.5.1 Contaminantes emergentes

Os contaminantes emergentes são assim denominados por conter um grande potencial de entrar no meio ambiente e causar sérios danos aos seres humanos e a vida aquática, e mesmo assim não existe, ainda (no Brasil), nenhuma regulamentação que exija o seu monitoramento nas águas residuais e de abastecimento. Estes contaminantes são compostos orgânicos e provêm das diversas classes de produtos farmacêuticos, dos produtos de higiene de uso pessoal, esteroides e hormônios, fertilizantes e pesticidas, aditivos alimentares, drogas abusivas, retardadores de chama, nanopartículas e cianotoxinas (BŘEZINOVA et al., 2018; RATHI, KUMAR e SHOW, 2021).

Esses contaminantes entram no meio ambiente por diversas fontes, principalmente através das águas residuais domésticas, hospitalares, industriais, descarte inadequado do fabricante e estações de tratamento de esgoto. Os produtos farmacêuticos quando são consumidos, nem todos são totalmente metabolizados pelo organismo humano ou animal, ou mesmo são convertidos em outros compostos ativos, que podem ser mais tóxicos e apresentar maior dificuldade de serem detectados ou identificados. Conseqüentemente esses produtos são excretados e descartados no meio ambiente, onde permanecem e podem causar sérios riscos aos organismos vivos (YANG et al., 2017; NGUYEN et al., 2019; VYMAZAL et al., 2017). Na Figura 3 pode-se observar as fontes e rotas de contaminantes emergentes no ambiente.

Figura 3 - Fontes e rotas de contaminantes emergentes no ambiente.



Fonte: Adaptado de Barbosa et al. (2016).

Historicamente, os contaminantes emergentes vêm sendo descartados em águas residuárias e/ou águas superficiais, porém a falta de uma técnica analítica adequada de detecção e quantificação sempre foi limitante. Somente a partir do final da década de 1970 que foi desenvolvido e apresentado o aprimoramento de técnicas compatíveis e confiáveis para detectar e mensurar a presença destes contaminantes. Entretanto, as estações convencionais de tratamento de esgoto (ETE) e de água (ETA) não fazem a remoção destes compostos, pois não foram projetados para isto, e sim para a remoção de matéria orgânica, sólidos suspensos e nutrientes (BREZINOVA et al., 2018; YANG et al., 2017).

Apesar de tais compostos estarem em baixas concentrações no ambiente, a níveis de  $\text{ng L}^{-1}$  e  $\mu\text{g L}^{-1}$ , a exposição a eles a longo prazo é uma questão preocupante, principalmente por se tratar de substância com alto poder impactante. Pois são compostos persistentes, de introdução contínua no ambiente e podem entrar na cadeia alimentar através da bioacumulação e biomagnificação. Logo, podem causar sérios danos à saúde humana, desenvolver bactérias com resistência a antibióticos, causar a feminização dos peixes machos e toxicidade e genotoxicidade nos organismos aquáticos (VYMAZAL et al., 2017; BREZINOVA et al., 2018).

O mecanismo de remoção de alguns destes compostos pode ocorrer naturalmente por hidrólise, biodegradação, fotólise indireta e adsorção. Sendo esses processos influenciados pelos diversos mecanismos físicos, químicos e biológicos, como sorção/dessorção, fotólise, atividade microbiana, potencial redox, temperatura e pH (VYMAZAL et al., 2017). Em sistemas de WC a biodegradação microbiana, a adsorção no material suporte, a absorção pela planta e a fotodegradação são os mecanismos predominantes.

As plantas possuem uma função essencial na remoção dos contaminantes emergentes em WC de forma direta e indireta. Além de realizarem a absorção direta, através das raízes fornecem condições para o crescimento de microrganismos responsáveis pela biodegradação. As raízes liberam exsudatos na rizosfera contendo vários compostos orgânicos como carboidratos, ácidos orgânicos e aminoácidos, que contribuem tanto para o crescimento dos microrganismos como para o processo de co-metabolismo (HU et al., 2021; ARAUJO, 2018).

A adsorção no material suporte depende das características físico-químicas do composto, tais como hidrofobicidade e interações eletrostáticas. A hidrofobicidade de um composto é medida através do Log Kow (coeficiente de partição octanol/água), em que valores menores que 2,5 são caracterizados por alta hidrofiliabilidade e baixa tendência de sorção em superfícies orgânicas. Valores que ficam entre 2,5 e 4,0 têm tendência moderada a sorção. Enquanto os valores acima de 4,0 apresentam alta hidrofobicidade e elevada tendência a sorção em superfícies orgânicas (AQUINO et al., 2013).

Outro fator importante para a degradação dos contaminantes emergentes é a concentração do oxigênio dissolvido no ambiente, pois muitos compostos como o 17 $\alpha$ -etinilestradiol e o triclosan, são mais facilmente biodegradados em condições aeróbias em comparação as condições anaeróbias (ARAUJO, 2018).

Os compostos avaliados neste estudo são o 17 $\alpha$ -etinilestradiol que é um hormônio sintético e o triclosan que faz parte do grupo dos produtos de higiene de uso pessoal.

#### 2.5.1.1 17 $\alpha$ -etinilestradiol

O 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) é um hormônio sintético, derivado do hormônio natural 17 $\beta$ -estradiol (E2). Este estrogênio é utilizado nas formulações de pílulas anticoncepcionais, para reposição hormonal e como método contraceptivo, sendo este, um produto muito consumido no mundo. Por consequência, a sua presença no meio ambiente é crescente e além disso, apenas 15% deste produto é metabolizado pelo organismo humano e o restante é excretado na urina e chega ao meio ambiente (AQUINO et al., 2013; SODRÉ et al., 2007).

O EE2 é considerado um desregulador endócrino, e no meio ambiente este hormônio tem o potencial de interferir e alterar as funções normais dos sistemas endócrinos dos seres humanos e animais. Além de apresentar uma maior atividade endócrina do que os hormônios naturais (SODRÉ et al., 2007; BARCELLOS et al., 2020).

Barbosa et al. (2016) relataram as concentrações do EE2 em diferentes matrizes que estão na lista de observação da União Europeia 495/2015 para monitoramento. Esses dados são resultados de estudos em diversos países (Coréia, Alemanha, África do Sul, China, França e EUA), onde as concentrações médias estimadas de EE2 em águas residuárias, águas superficiais e subterrâneas variam de 1 a 8 ng L<sup>-1</sup>, 0,2 a 1,9 ng L<sup>-1</sup> e 0,5 a 0,23 ng L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Com relação à disposição deste contaminante ao meio ambiente, a preocupação com os efeitos adversos é crescente, dando margem para pesquisas e estudos que consigam avaliar seus impactos efetivos, pois ainda pouco se sabe sobre o potencial efeito ecotoxicológico nos organismos vivos. Alguns efeitos já conhecidos da presença deste contaminante emergente são a feminização de peixes machos, alterações no DNA e na imunidade. Em humanos estudos sugerem que a exposição a longo prazo pode causar diminuição do esperma masculino, aumento nos cânceres de testículos, próstata, ovário, mama e disfunções reprodutivas (ILYAS e HULLEBUSCH, 2020; ARAUJO, 2018).

As principais vias de remoção do EE2 são a sorção em superfícies orgânicas e biodegradação aeróbia, porém a absorção pelas macrófitas também devem ser levadas em consideração (ILYAS e HULLEBUSCH, 2020). A tendência a sorção em superfícies orgânicas resulta das suas características físico-químicas de hidrofobicidade, a qual apresenta valor de Log K<sub>ow</sub> de 3,67, sendo este, considerado um valor moderado de hidrofobicidade (VYMAZAL, BREZINOVÁ e KOZELUH, 2015).

Estudos referentes a remoção de EE2 por sistema de WCTF ainda são escassos, entretanto, em sistemas de WC tradicionais a remoção varia de 21% à 78% (ILYAS e HULLEBUSCH, 2020; ÁVILA et al., 2014; SONG et al., 2009).

#### 2.5.1.2 Triclosan

O triclosan (TCS) é um bactericida e está presente nos diversos produtos de uso diário, como cosméticos, loção para a pele, shampoo, sabonete, desodorante, creme dental e enxaguante bucal. Estes produtos são consumidos diariamente e muitos deles são utilizados na parte externa da pele humana, desta forma a ocorrência deste contaminante no meio ambiente sem alterações metabólicas é grande (YANG et al., 2017; RATHI, KUMAR e SHOW, 2021).



O TCS faz parte do grupo de produtos de higiene de uso pessoal, que vem sendo cada vez mais consumido. Neste grupo se incluem os produtos químicos domésticos utilizados para a saúde, beleza e higiene pessoal. Sendo estes, conservantes, bactericidas/desinfetantes, repelentes de insetos, fragrâncias e filtro solar ultravioleta (RATHI, KUMAR e SHOW, 2021; YANG et al., 2017)

Ainda não se conhece totalmente os efeitos deste bactericida no meio ambiente, porém estudos revelam que ele pode causar sérios problemas ambientais. Por exemplo, pode prejudicar o crescimento de algas e desenvolver resistência bacteriana (AVILA et al., 2014).

Este bactericida é frequentemente encontrado em efluente, estações de tratamento de esgoto, lagos, rios e solos e apresenta uma concentração potencialmente nociva ao meio ambiente. Segundo uma pesquisa na Austrália, as concentrações de TCS em 19 efluentes analisados apresentaram valores que variaram de 23 ng L<sup>-1</sup> a 434 ng L<sup>-1</sup> (LIU et al., 2016).

Devido a sua alta hidrofobicidade, Log Kow de 4,76, este composto tem como principais vias de remoção a sorção em superfícies orgânicas, biodegradação aeróbia e fotodegradação. A absorção pelas macrófitas também pode ocorrer (ILYAS e HULLEBUSCH, 2020).

Segundo Liu et al. (2016) a remoção de TCS em sistemas de WC tradicionais varia de 60% a 100%, o mecanismo está relacionado a todas as partes do sistema, como material suporte, macrófita e configuração operacional. Assim como na remoção do EE2, estudos referentes à remoção do TCS em WCTF ainda são escassos.

### 2.5.2 Nutrientes

Os nutrientes são substâncias essenciais para o desenvolvimento e sobrevivência dos organismos vivos. Os principais nutrientes presentes nas águas residuárias são o nitrogênio (N) e o fósforo (P) e por se tratar de nutrientes essenciais para o crescimento de algas, o excesso em lagos e lagoas podem conduzir ao processo de eutrofização de águas naturais. Em sistemas de WC são removidos principalmente pela biodegradação microbiana, sorção e absorção pelas macrófitas (VON SPERLING, 2014; DOTRO et al., 2017; LI et al., 2022).

O nitrogênio presente no efluente se encontra nas suas diversas formas, num processo inter-relacionado que converte de uma forma para outra constantemente. Em esgoto bruto as formas predominantes são o nitrogênio orgânico e a amônia, em menor parcela tem-se o nitrito (N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e o nitrato (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (VON SPERLING, 2014; DOTRO et al., 2017).

Em sistemas de WC ocorrem diversas transformações do nitrogênio até a eliminação: mineralização (amionificação), volatilização de amônia, nitrificação, desnitrificação, absorção pela macrófita, assimilação microbiana, fixação de nitrogênio, redução de nitrato, oxidação anaeróbia de amônia, adsorção, dessorção, soterramento e lixiviação (DOTRO et al., 2017).

A contribuição de cada via de remoção depende de tipo de WC que está sendo utilizado, material suporte, tipo de vegetação, taxa de carregamento empregado, tempo de retenção hidráulica e temperatura. Entretanto, é bastante citado que as principais vias que contribuem para a remoção do nitrogênio são a biodegradação microbiana, sorção e absorção pela macrófita (DOTRO et al., 2017; ROTH, 2020).

O primeiro processo de transformação do nitrogênio no efluente é a amonificação, que consiste na conversão do nitrogênio orgânico em amônio. Na sequência ocorre a nitrificação, que corresponde a oxidação do nitrogênio amoniacal em nitrito e a nitrato. Esse processo é realizado por bactérias autotróficas, com disponibilidade de oxigênio dissolvido (OD), alcalinidade e micronutrientes. O processo seguinte é a desnitrificação, que é a redução do nitrato a nitrogênio gasoso ( $N_2$  e  $N_2O$ ). Esse processo é realizado por bactérias heterotróficas em condições anaeróbias ou anóxicas, onde o nitrato é usado como acceptor de elétrons ao invés do oxigênio, como ocorre na nitrificação (DOTRO et al., 2017; MACELINO et al., 2020).

A remoção de nitrogênio em sistema de WCTF ocorre em duas etapas, no período inundado e no período de repouso: durante a inundação do sistema os íons de  $NH_4^+$  são adsorvidos a cargas negativas superficial do material suporte e durante o período de drenagem o ar é puxado para o interior dos poros do material suporte e então os íons de  $NH_4^+$  adsorvidos são rapidamente nitrificados. E na próxima inundação os íons  $NO_3^-$  e  $NO_2^-$  são dessorvidos na água e desnitrificados em condições anóxica (WU et al., 2011; HU, ZHÃO e RYMSZEWEZCZ, 2014; LI, WU e DONG, 2015; ROTH, 2021).

O fósforo chega aos sistemas de WC principalmente como fósforo orgânico e fosfato, porém em decorrência da degradação da matéria orgânica, maior parte do fósforo orgânico é transformada em fosfato (DOTRO et al., 2017).

As principais vias de remoção do fósforo são precipitação com sais metálicos (Fe, Al e Ca), sorção e absorção pelas macrófitas, sedimentação e degradação microbiana (DOTRO et al., 2017).

Os materiais suportes desempenham um papel importante na remoção do fósforo em WC, pois a adsorção e a precipitação são os principais métodos de remoção deste parâmetro (JU et al., 2014). Alguns estudos relatam que a eficiência de remoção de fósforo pode reduzir ao longo do processo de operação do sistema, devido a saturação do material suporte, podendo

até mesmo ocorrer o fenômeno de liberação de fósforo no sistema (JU et al., 2014; BRIX, 1994; JIA et al., 2010).

Os resíduos de construção civil, como cerâmica vermelha, argila expandida, porcelanato, resíduos de concreto, entre outros, passaram a ser utilizados como alternativa de material suporte em sistemas de WC. Estudos evidenciam que esses materiais apresentam potenciais de adsorção, característica essencial para remoção de fósforo. (HU, ZHÃO e RYMSZEWICZ, 2014; MARCELINO et al., 2020; ROTH et al., 2021).

Marcelino (2019) avaliou resíduos de construção à base de argilas como material suporte em WC e verificou que a cerâmica vermelha apresentou melhor desempenho de adsorção de fósforo total ( $8,84 \text{ g WC}^{-1}$ ) em relação a argila expandida ( $7,41 \text{ g WC}^{-1}$ ) e ao porcelanato ( $1,99 \text{ g WC}^{-1}$ ).

Roth et al. (2021) avaliaram a influência do tempo de inundação em um sistema de WCTF tratando água de um córrego urbano. O sistema utilizou fragmentos de cerâmica vermelha como material suporte e os autores obtiveram remoção média de fósforo total pelo sistema de 53,07%, onde pelo menos 11,1% de remoção foi contribuição do material suporte.

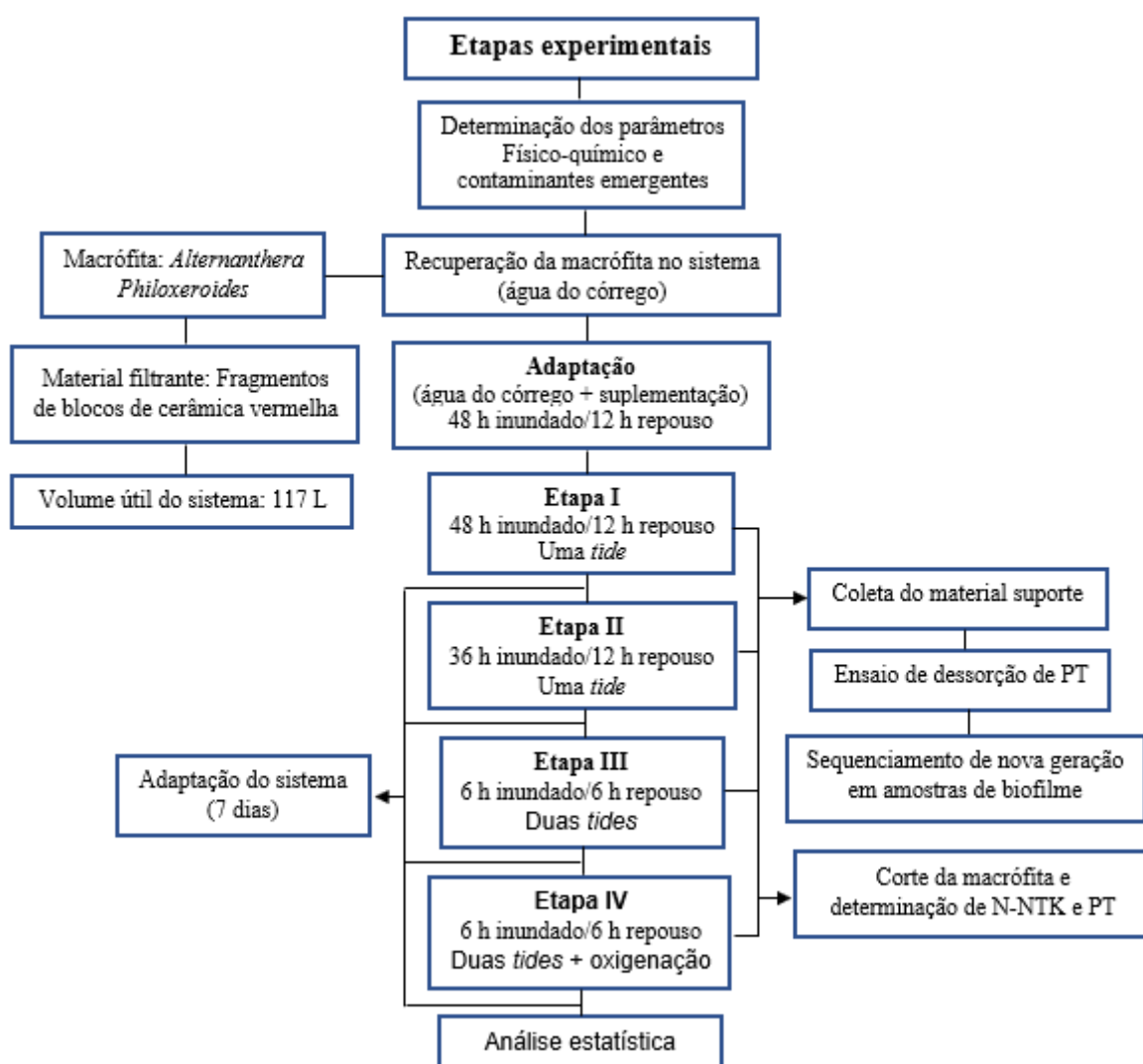
Pacheco (2022) deu sequência nos estudos no sistema de WCTF utilizado por Roth et al. (2021), avaliando a remoção de poluentes com outras modalidades operacionais por mais 248 dias e obteve remoção média de fósforo total pelo sistema de 50,95%.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item estão descritas as metodologias operacionais de monitoramento, amostragem e metodologias analíticas utilizadas em cada etapa operacional, a fim de responder aos objetivos propostos no trabalho.

Na Figura 4 é apresentado um fluxograma das etapas operacionais realizadas neste estudo.

Figura 4 - Fluxograma das etapas operacionais.



Fonte: Autoria própria (2023).

### 3.1 LOCALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO

O experimento foi realizado na área externa da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Curitiba, sede Ecoville (25°26'39''S, 49°21'16''O) a 934,36 m de altitude. O clima da região se apresenta como subtropical úmido (Cfb segundo Koppen e Geiger), com verões suaves e invernos frios.

### 3.2 ARRANJO EXPERIMENTAL

No início do desenvolvimento desta pesquisa, o sistema de *wetlands* construído *tidal flow* (WCTF) já estava em funcionamento desde 2018 (~880 dias). O sistema foi construído em escala piloto, e é composto por um leito de WCTF com volume útil de 117 L, um poço de monitoramento no centro e quatro colunas de amostragens nas laterais. Contém um tanque de afluente com volume de 310 L e um tanque reservatório de efluente de 120 L. Para auxiliar a alimentação, a drenagem e a recirculação (*tides*) do sistema, foram instaladas quatro eletrobombas (Consul-W10849469) controladas por temporizadores digitais pré-programadas (VDT-MB). A alimentação do afluente no leito acontece de modo subsuperficial descendente e a drenagem do efluente é próximo a base para o reservatório. Na Figura 5 é apresentada a representação gráfica do sistema de WCTF utilizado nas quatro etapas deste estudo.

**Figura 5 - Representação gráfica do sistema de WCTF.**



Fonte: Adaptado de Roth (2020).

O leito foi preenchido com fragmentos de cerâmica vermelha como material suporte e plantado com a macrófita *Althernanthera Philoxeroides* (Mart.) Griseb (32 indivíduos por m<sup>2</sup>). O leito do sistema WCTF foi confeccionado em um tanque de polietileno, com 0,92 m de comprimento, 0,56 m de largura e 0,60 m de altura, totalizando 309 L de volume total e 117 L de volume útil. O tanque precisou ser revestido com placas de 20 mm de isopor e placas de 10 mm de madeira compensada, para reforçar o tanque e minimizar os efeitos da luz solar. O sistema foi abrigado sob uma cobertura de plástico translúcido (espessura: 0,4 mm; dimensões: 1,20 m x 3,0 m).

No interior do leito foram instaladas as tubulações para alimentação e drenagem. Para a alimentação foram colocadas tubulações em linha horizontal ao longo do perímetro, a 0,52 m da base. Para a drenagem foram colocados três tubos em linhas paralelas próximo a base, com distanciamento de 0,16 m entre eles. Ambas as tubulações são de PVC de 25 mm, com perfuração na superfície com broca 8” e espaçamento de 10 cm e 5 cm.

No centro do leito foi instalado um poço de monitoramento e colunas de amostragens nos quadrantes. O poço de monitoramento foi confeccionado com tubos de PVC de 100 mm de diâmetro e 0,6 m de comprimento, com perfurações de 25 mm. As colunas foram confeccionadas no estilo gaveta para não causar estresse no sistema. Primeiramente foram instalados tubos de PVC de maior diâmetro e acoplado a eles, tubos de PVC de menor diâmetro (com 75 mm de diâmetro e 0,55 m de comprimento). A base foi revestida com tela de polietileno para dar suporte ao material suporte do seu interior. Na Figura 6 é possível observar a estrutura do leito do sistema de WCTF.

**Figura 6 - Estrutura do leito do sistema de WCTF.**



Fonte: Adaptado de Roth (2020).

Esta configuração facilitou as amostragens do material suporte e biofilme durante as etapas operacionais. Também viabilizou o monitoramento *in situ* de alguns parâmetros físico-químicos, com possível minimização de estresse no sistema.

Para a composição do leito de WCTF e suporte para formação de biofilme, foram utilizados blocos de cerâmica vermelha fragmentados em pedaços menores com o auxílio de um martelo, com dimensões que variam de 2,4 a 8,3 cm de comprimento, 1,4 a 4,76 cm de altura e 0,6 a 5,7 cm de largura. Em seguida foram lavados com água de torneira e colocados no leito e nas colunas de amostragem, em camada de 0,51 m de espessura. Uma camada de 4 cm de argila expandida foi colocada na superfície para fins paisagísticos.

No Quadro 1 é possível observar as características do sistema de WCTF utilizado neste estudo.

**Quadro 1 - Características do sistema WCTF.**

<b>Descrição</b>	<b>Valor</b>
Altura do leito	0,60 m
Largura do leito	0,56 m
Comprimento do leito	0,92 m
Área superficial	0,5152 m <sup>2</sup>
Volume total do leito	0,309 m <sup>3</sup>
Volume útil total	0,117 m <sup>3</sup>
Altura do material suporte no leito	0,51 m
Massa total de blocos cerâmicos	169,54 kg
Índice de espaços vazios	43,66 %
Densidade de <i>Alternanthera philoxeroides</i>	32 plantas m <sup>-2</sup>
Altura sensor de temperatura	0,45 m
Vazão da bomba de alimentação	5,85 L min <sup>-1</sup>
Vazão de bomba de drenagem	3,9 L min <sup>-1</sup>

Fonte: Adaptado de Roth (2020).

### 3.3 OPERAÇÃO E MONITORAMENTO

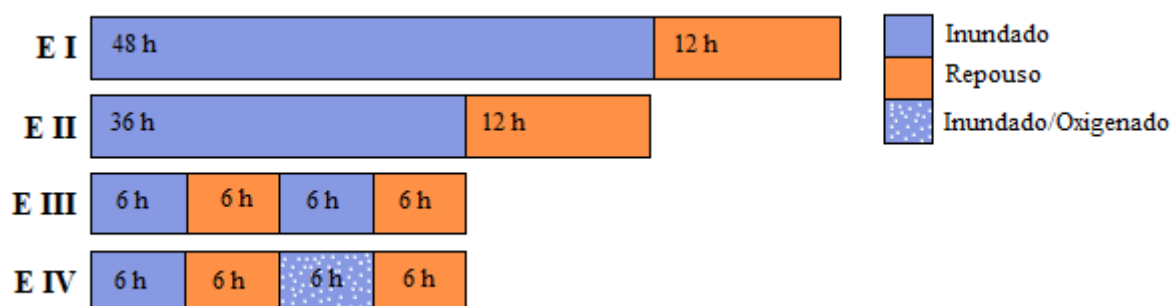
A estratégia operacional adotada compreendeu 4 etapas de operação, contemplando períodos de inundação de 12h a 48 h e repouso de 12 h. Estas etapas foram adaptadas de acordo com as metodologias de Li et al. (2015), Roth et al. (2021) e Pacheco (2022).

Nas etapas I e II os períodos de inundação e repouso foram realizados em uma única *tide*, com bombeamento do afluente bruto do reservatório de armazenamento para o sistema de WCTF, o qual permanecia inundado por 48 h (EI) e 36 h (EII). Após o período de inundação,

o efluente era drenado do sistema. Desta maneira, o sistema de WCTF permanecia vazio por 12 h até o próximo ciclo.

As Fases III e IV foram operadas com duas *tides*, com recirculação de 100% do efluente, sendo o efluente bruto bombeado para o sistema de WCTF, que permanecia inundado por 6 h (EIII e EIV). Após este período, o efluente era direcionado para um reservatório de recirculação, quando se iniciava o período de repouso. Após o período de repouso, na etapa EIII o efluente era bombeado novamente para o sistema de WCTF, onde permanecia por mais 6 h e após era realizado o descarte. Na etapa EIV o efluente permanecia sob oxigenação no reservatório de recirculação até retornar novamente para o sistema de WCTF por mais 6 h e depois ser descartado. Desta maneira, o sistema de WCTF era mantido vazio por 6 h antes do próximo ciclo. Na Figura 7 estão apresentadas de forma gráfica as etapas operacionais avaliadas neste estudo.

**Figura 7 - Etapas operacionais monitoradas no sistema de WCTF.**



Fonte: Autoria própria (2023).

A alimentação do sistema WCTF ocorreu de forma descendente e subsuperficial. O enchimento ocorreu em 18 minutos com vazão de  $6,5 \text{ L min}^{-1}$ , a drenagem ocorreu em 30 minutos com vazão de  $3,9 \text{ L min}^{-1}$  e o enchimento da recirculação ocorreu em 30 minutos com vazão de  $3,9 \text{ L min}^{-1}$ .

A operação teve início em abril de 2021 até novembro de 2021, onde 68 dias foram de adaptação e 155 dias de monitoramento das 4 etapas operacionais (EI (48 h/ 12 h, uma *tide*), EII (36 h/ 12 h, uma *tide*), EIII (6 h/ 6 h, duas *tides*) e EIV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação), totalizando 223 dias de monitoramento. A adaptação ocorreu devido ao corte parcial das macrófitas no início do experimento e aos fármacos adicionados no sistema.



### 3.3.1 Afluente

O sistema foi alimentado com água do córrego da Rua Rogério Pereira Camargo durante o período de recuperação da macrófita e adaptação do sistema WCTF (1° – 68° dia). Nas quatro etapas seguintes (69° – 223° dia), a água do córrego foi suplementada com esgoto sintético em um reservatório de armazenamento, para minimizar as variações das concentrações dos parâmetros analisados. Por ser um córrego e estar sujeito ao aporte de despejos irregulares de esgoto e diluições decorrentes de chuvas, ocorrem variações da carga orgânica. Portanto, foi adaptada uma suplementação de acordo com a metodologia de Torres (1992) para concentrações médias de até 500 mg L<sup>-1</sup> em termos de DQO (Tabela 7), tendo em vista que, segundo Von Sperling (2014) a concentração média típica, para esgoto doméstico, em termos de DQO é de 600 mg L<sup>-1</sup>.

Foi realizada análise prévia da água do córrego para verificar a presença dos contaminantes de interesse (EE2 e TCS), no entanto não foi detectada presença pelo método analítico utilizado. Portanto, foram adicionados os contaminantes EE2 e TCS de acordo com o limite de detecção e quantificação do método e equipamento. As soluções padrão de trabalho foram preparadas a partir dos padrões de EE2 (Sigma Aldrich® - pureza ≥ 98,0%) e TCS (Delaware®) na concentração de 500 µg L<sup>-1</sup> em metanol grau HPLC, e adicionados ao afluente na concentração final de 50 µg L<sup>-1</sup>.

**Tabela 7 - Composição do esgoto sanitário sintético de concentração média.**

<b>Descrição</b>	<b>Concentração (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Extrato de Carne	60
Amido Solúvel P.A. (C6H10O5)n	10
Farinha de Trigo	100
Sacarose (C12H22O11)	17,5
Cloreto de Amônio P.A. – ACS (NH4Cl)	38
Cloreto de Sódio P.A. (NaCl)	250
Cloreto de Magnésio P.A. (MgCl26H2O)	7
Cloreto de Cálcio Anidro P.A. (CaCl2)	4,5
Fosfato de Potássio Monobásico P.A. – ACS(KH2PO4)	13,2
Bicarbonato de Sódio P.A. – ACS (NaHCO3)	150
17α-etinilestradiol (EE2)	0,05
Triclosan (TCS)	0,05

**Fonte: Adaptada de Torres (1992).**

A água do córrego foi bombeada para um reservatório de armazenamento de afluente (310 L) para a suplementação com o esgoto sintético, com auxílio de uma bomba submersa (Ferrari XKS-401). Para a alimentação e drenagem do sistema foram utilizados eletrobombas

de 127 V (Emicol, Brastemp), controladas por temporizadores digitais (YDT-MB) programado para cada etapa operacional.

### 3.3.2 Monitoramento do sistema

Para avaliar o desempenho do sistema WCTF na remoção dos contaminantes emergentes, EE2 e TCS, foram monitorados juntamente a remoção de matéria carbonácea, nitrogenada e fosforada através dos parâmetros físico-química. Na Tabela 8 está descrito os parâmetros físico-química analisadas durante as etapas operacionais.

**Tabela 8 - Parâmetros físico-químico analisados nas etapas operacionais.**

Parâmetros	Método	Nº do método	Referência
Temperatura do líquido (°C)	Potenciométrico	-	-
pH	Potenciométrico	4500-H <sup>+</sup> B	Rice et al. (2012)
Turbidez (UNT)	Nefelométrico	2130 B	Rice et al. (2012)
Condutividade elétrica (µs cm <sup>-1</sup> )	Condutimétrico	2510 B	Rice et al. (2012)
Potencial de oxirredução (mV)	Potenciométrico	2580 B	Rice et al. (2012)
Oxigênio dissolvido (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Polarográfico	4500-O G	Rice et al. (2012)
DBO <sub>5</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Respiométrico	5210 D	Rice et al. (2012)
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	Espectrofotométrico	5220 D	Rice et al. (2012)
N-N-NTK (mg L <sup>-1</sup> )	Titulométrico	4500-N <sub>org</sub> D	Rice et al. (2012)
N-Amoniacal (mg L <sup>-1</sup> )	Titulométrico	4500-NH <sub>3</sub> C	Rice et al. (2012)
Nitrito (mg L <sup>-1</sup> )	Espectrofotométrico	4500-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> B	Rice et al. (2012)
Nitrato (mg L <sup>-1</sup> )	Espectrofotométrico	4500-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> B	Rice et al. (2012)
Fósforo Total (mg L <sup>-1</sup> )	Espectrofotométrico	4500-P E	Rice et al. (2012)
17α-etinilestradiol (mg L <sup>-1</sup> )	SPE – HPLC/FLD	-	Bernardelli et al (2015)
Triclosan (mg L <sup>-1</sup> )	SPE – HPLC/DAD	-	Bernardelli et al (2015)

Legenda: SPE – extração em fase sólida; HPLC – cromatografia líquida de alta eficiência; FLD – detector de fluorescência; DAD – detector de arranjo de diodos.

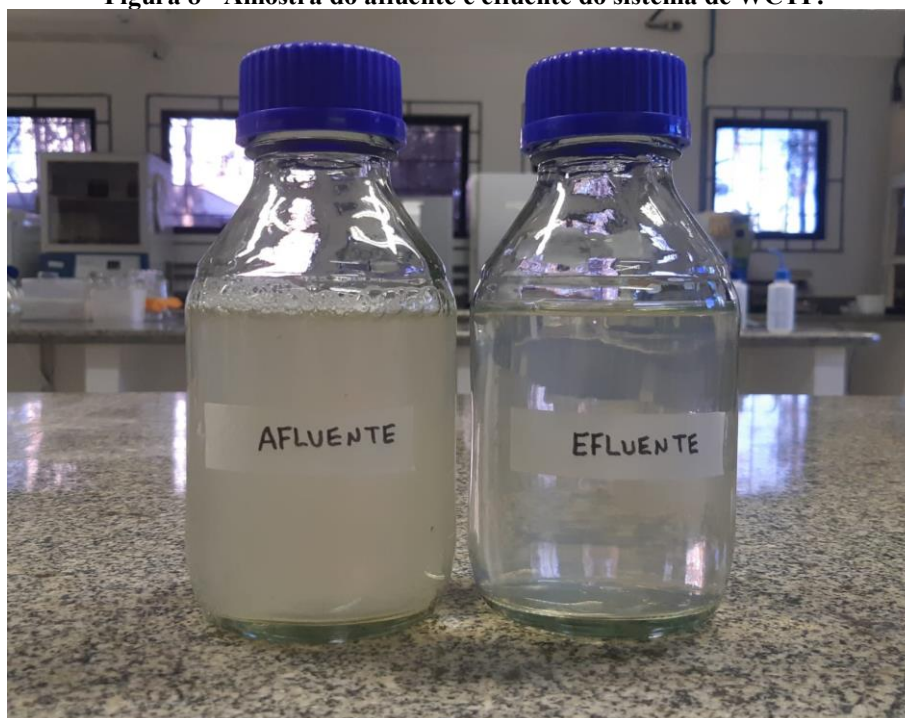
**Fonte: Autoria própria (2023).**

Os padrões dos fármacos foram adicionados ao afluente no reservatório de armazenamento dez minutos antes do abastecimento para evitar perdas, pois os compostos são fotossensíveis.

Foram realizadas oito amostragens com coletas de amostras do afluente e efluente do sistema de WCTF em cada etapa operacional, com frequência de duas a quatro vezes por semana. As análises foram feitas em duplicata com exceção do nitrogênio, DBO<sub>5</sub> e

contaminantes emergentes que foram realizadas em unicata. As análises foram conduzidas no Laboratório de Saneamento (LabSan) e no Laboratório Multiusuário de Equipamentos e Análises Ambientais (LAMEAA). Na Figura 8 pode-se observar as amostras de afluente e efluente tratado.

**Figura 8 - Amostra do afluente e efluente do sistema de WCTF.**



**Fonte: Autoria própria (2023).**

As amostras do afluente foram coletadas no reservatório de armazenamento antes do enchimento do sistema e foram feitas as medidas *in situ* de temperatura, potencial de oxirredução (sensor YSI pro 10 *professional series*) e oxigênio dissolvido (sensor YSI 550A). As mesmas medidas foram realizadas após o enchimento no poço de monitoramento a 25 cm abaixo da superfície. O sistema permaneceu inundado pelo tempo determinado em cada etapa operacional. Terminado o tempo de inundação foram realizadas novamente as medidas *in situ* no poço de monitoramento (temperatura, potencial de oxirredução e oxigênio dissolvido). Na sequência o efluente foi drenado para o reservatório de armazenamento de efluente, para a coleta da amostra a ser analisada. Para as etapas com recirculação, o efluente permaneceu no reservatório de armazenamento de recirculação pelo tempo determinado e retornou para o sistema novamente por mais um tempo determinado e drenado para o reservatório de armazenamento de efluente para análise. Na etapa IV o efluente foi oxigenado com ar comprimido no reservatório de recirculação antes de retornar para o sistema.

Para as medições *in situ* de temperatura atmosférica e do líquido (24 medições diárias) foram instalados dois sensores de temperatura no interior do sistema, um a 25 cm abaixo da superfície para monitorar a temperatura do líquido e outro acima da superfície para monitorar a temperatura atmosférica. As medidas foram automatizadas por meio de plataforma eletrônica de código aberto e módulos eletrônicos de detecção – Arduino®. Com exceção da etapa EI em que o sistema de Arduino® ainda estava em instalação.

A automação do sistema foi feita por um microcontrolador Arduino® Uno R3 pré-programado, com dois sensores de temperatura, um para fazer as medições atmosférica (DHT11; precisão: 0 a 50 °C ± 2 °C) e um sensor de temperatura a prova de água (DS18B20; precisão: -10 a 85 °C ± 0,5 °C) para as medições do afluente/efluente.

Na etapa I, o sistema foi alimentado às 08:00 h e às 20:00 h, porém foi coletado para análise somente o afluente com entrada às 08:00 h, pois as análises eram realizadas sempre logo após a coleta. Na etapa II a alimentação ocorreu sempre às 20:00 h. Nas etapas III e IV a alimentação aconteceu às 14:00 h. Os horários programados para a alimentação do sistema de WCTF era de modo a facilitar as análises que ocorriam sempre logo após a coleta do afluente e do efluente. No entanto, na segunda etapa com alimentação as 20:00 h as amostras eram acondicionadas no refrigerador a 4°C até a manhã seguinte para posterior análise.

Na Tabela 9 é possível observar o resumo das condições operacionais do sistema de WCTF durante o estudo.

**Tabela 9 - Condições operacionais do sistema de WCTF durante o estudo.**

<b>Etapa</b>	<b>Período de operação</b>	<b>Alimentação</b>	<b>Drenagem</b>	<b>Recirculação</b>	<b>Oxigenação</b>
<b>I (48 h/12 h)</b> <i>Única tide</i>	69° - 125° dia	08:00 h	08:00 h	Não	Não
<b>II (36 h/12 h)</b> <i>Única tide</i>	126° - 171° dia	20:00 h	08:00 h	Não	Não
<b>III (6 h/6 h)</b> <i>Duas tides</i>	172° - 200° dia	14:00 h	08:00 h	Sim	Não
<b>IV (6 h/6 h)</b> <i>Duas tides</i>	201° - 223° dia	14:00 h	08:00 h	Sim	Sim

Fonte: Autoria própria (2023).

### 3.4 ANÁLISE DOS CONTAMINANTES EMERGENTES

A metodologia utilizada para análise dos contaminantes emergentes EE2 e TCS foi desenvolvida e validada por Bernardelli et al. (2015) e Franzoni et al. (2022).

#### 3.4.1 Preparo do padrão

Para adicionar ao afluente e para a construção da curva analítica, foi preparado solução padrão estoque dos contaminantes emergente EE2 e TCS, na concentração de 5000  $\mu\text{g L}^{-1}$  e para solução padrão de trabalho foram diluídas para 500 e 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ , todos em metanol grau HPLC. Os padrões foram acondicionados em freezer a  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A partir das soluções padrão de trabalho foi preparado a curva analítica (100 a 2500  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e a fortificação do afluente com concentração final de 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Por se tratar de compostos fotossensíveis, o manuseio ocorreu sempre na ausência da luz.

#### 3.4.2 Preparo dos materiais e das amostras

Todo o material utilizado no processo de análise dos contaminantes emergentes, desde preparo dos padrões até a extração (frascos de armazenamento, frascos de coleta, balão volumétrico e de fundo redondo, bécker e conjunto de filtração) tiveram uma limpeza rígida: primeiramente lavados com detergente neutro; deixados de molho em solução de detergente extran 3% por 24 horas; na sequência enxaguado três vezes com água da torneira, três vezes com água destilada e três vezes com água ultrapura (Millipore – Direct-Q 8UV); por último calcinado em mufla (Zezimaq 2000.6) a  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$  por duas horas, com exceção dos balões volumétricos.

As amostras foram coletadas diretamente no reservatório do afluente (50 mL) e do efluente (250 mL), na sequência filtrados em bomba à vácuo (Primatec 121) com membrana de fibra de vidro, com porosidade de  $0,45\text{ }\mu\text{m}$ . O pH das amostras foram ajustadas com solução de ácido clorídrico  $6\text{ mol L}^{-1}$  para valores  $< 3$ . Quando a extração dos contaminantes emergentes não era realizada no mesmo dia, as amostras eram acondicionadas em refrigerador a  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  até o momento da análise, por no máximo 48 h.

#### 3.4.3 Procedimento de extração em fase sólida

Os contaminantes emergentes foram extraídos através da extração em fase sólida (SPE) que tem como princípio a separação e a pré-concentração dos compostos, por meio de

eluição sequencial fundamentados no uso de solventes de polaridade diferente. Para a extração foi utilizado cartucho C18, que contém 1000 mg de recheio e 6 mL de capacidade.

Todos os solventes utilizados foram de grau cromatográfico. A extração dos compostos foi conduzida em um sistema de Manifold (Agilent Technologies) operando com bomba a vácuo. Primeiramente os cartuchos C18 foram acondicionados para ativar os sítios ativos, com a passagem de 6 mL de metanol e 6 mL de água ultrapura com pH ajustado para valor  $< 3$ . As amostras foram passadas pelo cartucho C18 com fluxo de 8 a 10 mL  $\text{min}^{-1}$ . Após a passagem das amostras pelo cartucho C18, o vácuo continuou ligado por mais 30 minutos para secagem completa dos cartuchos. A eluição dos compostos foi realizada com a passagem de 10 mL de acetonitrila pelo cartucho C18, extraindo todos os compostos adsorvidos na fase estacionária do cartucho C18. A solução resultante foi acondicionada em balão de fundo redondo e na sequência foi conduzida para a evaporação do solvente em um retroevaporador (IKA – RV10 CONTROL) acoplado a uma bomba a vácuo (TECNAL – TE-0581), com temperatura de 40 °C e 100 rpm de rotação. Após a evaporação completa do solvente, foi feita a reconstituição da amostra com adição de 1 mL de metanol e agitação manual por 5 minutos, para os compostos se desprenderem das paredes do balão. E por fim, a amostra reconstituída foi transferida para vials âmbar de 2 mL e acondicionado no freezer a -4°C até o momento da análise cromatográfica.

#### 3.4.4 Condições cromatográficas

As análises dos contaminantes emergentes foram conduzidas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Agilent 1260 Infinity) acoplado a dois detectores, sendo um arranjo de diodos e um de fluorescência (HPLC-DAD/FLU). O cromatógrafo líquido é equipado com os seguintes módulos: bomba quaternária G1311B, injetor automático 40 G1329B, detector DAD G4212B e detector de fluorescência (Agilent 1260). A separação foi obtida em coluna analítica Zorbax Eclipse Plus C18 (250 x 4.6 mm, partículas de 5  $\mu\text{m}$ ), adaptada a uma coluna de guarda Eclipse Plus C18 (4,6 x 12,5 mm, 5  $\mu\text{m}$ ). A temperatura da coluna foi mantida a 35°C, o volume de injeção foi de 50  $\mu\text{L}$  e a vazão de 1 mL  $\text{min}^{-1}$ .

Como fase móvel foi utilizada água ultrapura (Millipore – Direct-Q 8 UV) e acetonitrila grau HPLC ( $\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$ ). As proporções de solvente foram variadas da seguinte forma: uma condição inicial  $\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$  de 60:40 por 5 min, a proporção  $\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$  foi linearmente alterada para 40:60 ao longo de 1 min e foi mantida por 7 min, a proporção  $\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$  foi linearmente alterado para 10:90 ao longo de 10 min, a proporção de  $\text{H}_2\text{O}$  foi

diminuída para zero ao longo de 1 min, a condição somente com ACN foi mantida por 10 min (limpeza da coluna) e a razão H<sub>2</sub>O:ACN foi linearmente alterada para 60:40 ao longo de 1 min e, em seguida, mantida a 60:40 ao longo de 10 min (balanceamento de coluna). O comprimento de onda monitorado por DAD foi de 210 nm, para TCS, já os valores de excitação e emissão para o detector de fluorescência foram de 280/320 nm e 280/306 nm para EE2. Os cromatogramas foram registrados pelo *software* Chemstation.

O limite de detecção e limite de quantificação dos compostos foi de 0,01 e 0,04 µg L<sup>-1</sup> para o EE2 e de 0,06 e 0,18 µg L<sup>-1</sup> para o TCS. A exatidão do método ficou de 89,8% para o TCS e 101,6% para o EE2, os valores de referência é de 70-120% (RIBANI et al., 2004), com curva analítica nos pontos 100, 200, 500, 1000, 1500 e 2500 µg L<sup>-1</sup>.

### 3.5 SEQUENCIAMENTO GENÉTICO

As análises de sequenciamento genético da comunidade microbiana foram realizadas no início e após cada etapa operacional (EI, EII, EIII, EIV). A amostra de biofilme foi coletada da coluna de amostragem. O material suporte foi transferido para uma coluna fechada de PVC juntamente com a mesma quantidade de efluente e agitado manualmente por inversões sucessivas por 30 minutos. A solução resultante foi armazenada em tubo Falcon de 25 mL e mantido em freezer a -4 °C. A análise foi conduzida pelo laboratório da empresa GoGenetic, localizada em Curitiba.

O procedimento de análise adotada pelo laboratório foi: O DNA foi extraído das amostras usando o kit DNA *easy power pro* (Qiagen); Quantificado com o espectrofotômetro Nanodrop (Thermo Scientific); O gene 16SrRNA foi amplificado na região variável V3-V4 utilizando os iniciadores 515F e 806R e codificado com índices Nextera, de acordo com fabricante (Illumina); Os produtos de PCR foram quantificados utilizando o kit Qubit DNA HS (Thermo) e sequenciados com o Kit de Sequenciamento 500V2 em um Illumina MiSeq (Illumina).

O processamento dos dados gerados pelo sequenciamento foi realizado utilizando Quantitative Insights into Microbial Ecology (QIIME2, versão 2022.11), seguindo o QIIME 2 Moving Pictures Tutorial (BOLYEN et al., 2019).

Os arquivos Fastq foram desmultiplexados, e as sequências brutas foram filtradas, sem ruído, mescladas e as quimeras foram removidas usando DADA2 para controle de qualidade (CALLAHAN et al., 2016).

Posteriormente, foram classificadas taxonomicamente usando o banco de dados Greengenes 13\_8 (DeSantis et al., 2006) e as características relacionadas a mitocôndrias ou cloroplastos foram removidas. Para análises filogenéticas foi utilizado o align-to-tree-mafft-fast tree pipeline from q2-phylogeny. As análises de diversidade alfa ( $\alpha$ ) foram realizadas para avaliar a complexidade da diversidade microbiana para cada amostra, incluindo Unidade Taxonômicas Operacionais (OTU) observadas para medir a riqueza de espécies observada e índice de Shannon para identificar a diversidade da comunidade (SILVEIRA et al., 2022).

Embora este trabalho não contenha réplicas, uma análise de diversidade beta ( $\beta$ ) também foi conduzida, através de uma Análise de Componentes Principais (PCoA) usando a abundância de gêneros, realizadas em QIIME2 com matrizes de diversidade beta Bray-Curtis para avaliar as diferenças na composição microbiana entre as amostras das diferentes etapas avaliadas.

### 3.6 QUANTIFICAÇÃO DE NUTRIENTES NO TECIDO VEGETAL

Ao final de cada etapa operacional foi determinado as concentrações de nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e fosfato na macrófita *Alternanthera philoxeroides*. As amostras foram compostas por folhas, hastes e raízes.

As amostras da macrófita foram mantidas em estufa Lucadema, modelo 80/100, a 60°C por aproximadamente 72 horas, até peso constante. Na sequência, o material seco foi triturado em um triturador do tipo Willey para posterior análise.

Para a determinação de NTK no tecido vegetal, utilizou-se a metodologia desenvolvida pela EMBRAPA (1990). A qual foi pesado 0,3 g da amostra e 0,3 g ácido salicílico e adicionado a 50 mL de água destilada. A determinação do NTK da solução resultante foi realizada de acordo com a metodologia *do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (RICE et al., 2012).

A determinação de PT ocorreu de acordo com a metodologia de Pompêo e Moschini-Carlos (2003). As amostras de macrófita foram calcinadas em cadinhos por uma hora na mufla Zezimaq, modelo 2000G, a 550°C. Em seguida foram determinadas as massas secas de cinzas das amostras, onde pesou-se de 0,1 e 0,3 g da macrófita seca e moída em cadinhos, que então foram calcinados novamente nas mesmas condições de tempo e temperatura.

As cinzas resultantes da calcinação foram transferidas para Erlenmeyer de 125 mL com a adição de 25 mL de solução de ácido clorídrico 1N. A solução resultante foi aquecida a



100°C em chapa de aquecimento por 15 minutos, sem deixar a amostra secar. Na sequência foi transferido para balão de 100 mL e realizado a diluição em tubos de ensaio de 0,5 a 0,4 mL em 10 mL. A determinação do fosfato foi de acordo com a metodologia do ácido ascórbico descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (RICE et al., 2012). As leituras foram realizadas imediatamente após 15 min de reação no espectrofotômetro HACH UV-vis (DR 5000) no comprimento de onda de 882 nm.

### 3.7 DESSORÇÃO DE FOSFATO DO MATERIAL FILTRANTE

Para verificar a contribuição do material suporte na remoção do fósforo pelo WCTF, foi realizado a dessorção do fosfato na cerâmica vermelha ao final de cada etapa operacional. Esta análise ocorreu em duplicata, em que, após cada etapa operacional foi coletado fragmentos do material suporte na coluna de amostragem. A metodologia adotada foi adaptada de Ajmal et al (2018), Kong et al (2018) e Lalley et al (2016), na qual a cerâmica vermelha foi secada em estufa a 60°C até peso constante (aprox. 72 h) e a massa foi registrada antes e após a estufa. Depois de seco foi triturado manualmente em fragmentos de 0,7 a 1,4 cm. Aproximadamente 22 g desse material foi colocado em Erlenmeyer de 125 mL, juntamente com 100 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 1N e foi mantido em agitador tipo Shaker orbital Solab, modelo SL222, a 150 rpm e 25°C por 24 horas. Após este processo, a amostra foi filtrada e a solução foi analisada de acordo com a metodologia do ácido ascórbico descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (RICE et al., 2012). As leituras foram realizadas no espectrofotômetro HACH UV-vis (DR 5000) no comprimento de onda de 882 nm.

### 3.8 ESTATÍSTICA

As análises estatísticas foram realizadas com auxílio do *software* livre BioEstat 5.0 (Tefé, Amapá, Brasil). Para determinar a normalidade de distribuição dos dados, foi utilizado o teste de Shapiro-Wilk, para número de dados entre 2 e 51 e K variáveis. Os dados avaliados foram obtidos a partir de determinações de parâmetros físico-químicos das amostras do afluente e efluente do sistema de WCTF, assim como também das eficiências de remoção.

Foram consideradas as seguintes hipóteses: distribuição normal dos dados se  $p > 0,05$  e distribuição não normal dos dados se  $p < 0,05$ . O teste paramétrico ANOVA (um critério) foi aplicado quando constatada a distribuição normal dos dados e o teste não paramétrico de KruskalWallis foi aplicado quando não foi constatada normalidade dos dados.

Para avaliar a influência do tempo de inundação, número de *tides* ou intensificação da oxigenação na remoção de matéria orgânica, nitrogenada, fosforada e nos contaminantes emergentes EE2 e TCS, foram consideradas as seguintes hipóteses:

H0: A redução do tempo de inundação, o número de *tides* e a intensificação da oxigenação não influenciam na remoção de matéria orgânica, nitrogenada, fosforada e nos contaminantes emergentes EE2 e TCS.

H1: A redução do tempo de inundação, o número de *tides* e a intensificação da oxigenação influenciam na remoção de matéria orgânica, nitrogenada, fosforada e nos contaminantes emergentes EE2 e TCS.

A hipótese nula (H0) foi aceita para os valores de  $p > 0,05$  e para a hipótese alternativa valores de  $p < 0,05$ .

Para avaliar a correlação da remoção dos contaminantes emergentes (EE2 e TCS) com o processo de nitrificação foi utilizado a correlação de Pearson ( $r$ ) com auxílio do *software* livre BioEstat 5.0 (Tefé, Amapá, Brasil). Os valores de  $r$  compreendem valores que variam dos extremos de -1 a +1, onde valores iguais a 0 indicam que não há relação associada entre as variáveis, valores maior que 0 indicam associação positiva e valores menores que 0 indicam associação negativa. Quando  $r \geq |0,9|$  a correlação é considerada forte e quando  $|0,5| \leq r < |0,7|$  a correlação é moderada.

### 3.9 PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO

Os cálculos desenvolvidos neste estudo foram a determinação da concentração de nitrogênio total (NT), eficiência de remoção, taxa de carregamento orgânico (TCO) e balanço de massa.

#### 3.9.1 Nitrogênio total

O nitrogênio total foi calculado a partir dos resultados do N-NTK, nitrito e nitrato obtidos na análise das amostras de afluente e efluente do WCTF durante as etapas operacionais, conforme disposto da Equação 1.

$$NT = N\text{-NTK}_{\text{Afl.}} + \text{Nitrito}_{\text{Afl.}} + \text{Nitrato}_{\text{Afl.}} \quad \text{Eq. 1}$$

Em que:

NT – Concentração de nitrogênio total nas amostras do afluente ( $\text{mg L}^{-1}$ );

N-NTK<sub>Afl.</sub> – Concentração de N-NTK nas amostras do afluente ( $\text{mg L}^{-1}$ );

Nitrito<sub>Afl.</sub> – Concentração de nitrito nas amostras do afluente ( $\text{mg L}^{-1}$ );

Nitrato<sub>Afl.</sub> – Concentração de nitrato nas amostras do afluente ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

### 3.9.2 Eficiência de remoção

A Equação 2 foi utilizada para calcular a eficiência da remoção da turbidez, DQO, N-NTK, N-Amon, nitrito, nitrato, NT, PT, EE2 e TCS.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{\text{Valor}_{Afl.} - \text{Valor}_{Efl.}}{\text{Valor}_{Afl.}} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Em que:

% Remoção – Eficiência de remoção (%);

Valor<sub>Afl.</sub> – Concentração do parâmetro nas amostras do afluente ( $\text{mg L}^{-1}$ );

Valor<sub>Efl.</sub> – Concentração do parâmetro nas amostras do efluente ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

### 3.9.3 Balanço de massa

Foi realizado o balanço de massa em termos de nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT) para o período de operação do sistema que compreende do dia 69° ao dia 223°, os quais correspondem as etapas I, II, III e IV.

O balanço de massa dos contaminantes emergentes (EE2 e TCS) não foram realizados por falta de equipamentos necessários para extração dos compostos na macrófita e material suporte.

A contribuição do material suporte, metabolismo microbiano e demais mecanismos de remoção do NT e PT são considerados como “outros”, assim como reportado por Wu et al. (2013), Roth et al. (2021) e Pacheco (2022).

As massas totais e as taxas de carregamento orgânico do NT e PT aplicadas no sistema durante o período de operação foram determinadas conforme as Equações 3 e 4.

$$\text{Massa total} = \sum_{i=E1}^{E4} c_i \times n_i \times v \quad \text{Eq. 3}$$

Em que:

Massa total – Massa total de nitrogênio total ou fósforo total aplicadas no sistema (mg);

i – Número de ordem da operação EI, EII, EIII e EIV – Etapas operacionais;

C – Concentração média de NT ou PT em cada etapa operacional ( $\text{mg L}^{-1}$ );

n – Número de acionamentos da bomba de alimentação do sistema realizados em cada etapa operacional;

v – Volume total do sistema (L).

Também foram calculadas as taxas de carregamento orgânico em termos de nitrogênio total, fósforo total e demanda química de oxigênio.

$$TCO = \frac{\text{Massa total}}{t \times a} \quad \text{Eq. 4}$$

TCO total – Taxa de carregamento orgânico, em termos de NT, PT,  $\text{DBO}_5$ , DQO, EE2 e TCS ( $\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ );

Massa total – massa de NT, PT,  $\text{DBO}_5$ , DQO, EE2 e TCS (g)

t – Tempo de operação do sistema (d);

a – área superficial do sistema ( $\text{m}^2$ ).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item são apresentados os resultados e discussões referentes às EI, EII, EIII e EIV de operação do WCTF, cujo delineamento foi dividido em: Avaliação do sistema; Remoção de matéria carbonácea, nitrogenada e fosforada; Influência do tempo de inundação, recirculação e oxigenação na remoção dos contaminantes emergentes; Comunidade microbiana e balanço de massa.

### 4.1 AVALIAÇÃO DO SISTEMA WCTF

A recuperação da macrófita e adaptação do sistema ocorreram em 68 dias (1° – 68° dias), onde a alimentação do sistema foi somente com a água do córrego. Nas quatro etapas seguintes (69° – 223° dias) a água do córrego passou a ser suplementada com esgoto sintético no reservatório de afluente para manter uma média nas concentrações dos parâmetros analisados. A suplementação ocorreu de acordo com a metodologia de Torres (1992) para atingir concentrações médias de até 500 mg L<sup>-1</sup> de DQO.

As Tabelas 10, 11, 12 e 13 apresentam os valores da média aritmética, desvio padrão (DV), coeficiente de variação (CV), mínimo (Mín.), máximo (Máx.), taxa de carregamento orgânico (TCO) em termo de DBO<sub>5</sub> e DQO, taxa de carregamento nitrogenado (TCN), taxa de carregamento fosforado (TCP) e eficiência de remoção (E%) referentes aos parâmetros físico-químicos analisados nas etapas EI (48 h/12 h inundado/repouso, uma *tide*) e EII (36 h/12 h inundado/repouso, uma *tide*), EIII (6h/6h inundado/repouso, duas *tide*) e EIV (6h/6h inundado/repouso, duas *tide* – com aeração do efluente recirculado) no sistema de WCTF que serão utilizadas como base para as discussões na sequência.

**Tabela 10 - Resultados de média, desvio padrão, coeficiente de variação, valores mínimos e máximos das amostras do afluente e efluente, taxas de carregamento e eficiências de remoção dos parâmetros monitorados na Etapa I (48 h/12 h inundado/repouso, uma *tide*) do sistema WCTF.**

Parâmetros	Etapa I (48 h/12 h inundado/repouso, uma <i>tide</i> )										
	Afluente					Efluente					E
	Média	DP	CV	Min.	Máx.	Média	DP	CV	Min.	Máx.	
T°C	12,25	3,67	29,99	5	16	11,78	3,14	25,81	6,9	16,3	-
pH	6,94	0,23	3,35	6,59	7,27	6,82	0,15	2,14	6,5	7,07	-
POR	-1,13	53,53	-481,2	-103	74	-22,88	48,18	-210,8	-137	23	-
OD	0,93	0,37	39,7	0,42	1,67	0,87	0,35	40,7	0,44	1,64	-
CE	1001,9	135,06	13,48	811,3	1191,5	872,46	99,16	11,37	652,8	992,5	-
Turbidez	62,44	8,49	13,6	52,9	80,1	9,27	1,84	19,83	7,04	13,15	85
DBO <sub>5</sub>	243,88	79,70	32,68	157	425	3,73	4,39	117,9	0	12	98
DQO <sub>b</sub>	349,33	72,06	20,63	266,62	472,98	39,89	13,71	34,36	18,89	58,56	88
DQO <sub>r</sub>	176,97	31,57	17,84	120,65	223,64	32,12	16,13	50,24	5,21	55,03	81
NT	59,23	12,77	21,57	38,28	79,82	20,22	3,33	16,46	16,98	2819	64
N-N-NTK	29,73	10,29	34,61	19,54	46,22	15,06	3,3	21,9	12,36	23,3	60
N-Amon	31,97	7,63	23,88	21,36	41,4	12,72	2,95	23,23	6,9	15,88	57
Nitrito	0,066	0,02	25,94	0,04	0,09	0,019	0,003	0,173	0,014	0,025	69
Nitrato	15,25	3,88	25,46	10,16	23,3	3,82	0,77	20,21	2,3	4,87	73
PT	13,6	2,24	16,46	9,85	17,03	4,92	0,61	12,43	3,99	5,87	63
TCS	18,91	2,56	13,56	15,14	22,47	1,55	0,22	14	1,3	1,93	92
EE2	39,76	5,63	14,16	35,28	52,37	19,12	1,66	8,7	16,59	21,82	51
TCO - DBO <sub>5</sub>	27,69	9,05	32,68	17,83	48,26	0,42	0,5	117,9	0	1,36	98
TCO - DQO	39,67	8,18	20,63	30,27	53,71	4,53	1,56	34,37	2,14	6,65	88
TCN	6,73	1,45	21,54	4,35	8,95	2,30	0,38	16,45	1,93	3,20	64
TCP	1,55	0,25	16,43	1,12	1,93	0,56	0,07	12,53	0,45	0,67	63

Legenda: DP – desvio padrão; CV – Coeficiente de variação (%); Mín. – valor mínimo; Máx. – valor máximo; E% - eficiência de remoção (%); T – Temperatura (°C); pH – potencial Hidrogeniônico; POR – potencial redox (mV); OD – oxigênio dissolvido (mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>); CE – condutividade elétrica (μs cm<sup>-1</sup>); Turbidez (NTU); DBO<sub>5</sub> – demanda biológica de oxigênio (mgDBO<sub>5</sub> L<sup>-1</sup>); DQO<sub>b</sub> – demanda química de oxigênio em amostra bruta (mgDQO<sub>b</sub> L<sup>-1</sup>); DQO<sub>r</sub> – demanda química de oxigênio em amostra filtrada (mgDQO<sub>r</sub> L<sup>-1</sup>); NT – nitrogênio total (mgNT L<sup>-1</sup>); N-N-NTK – nitrogênio total Kjeldahl (mgN-NTK L<sup>-1</sup>); N-Amon – nitrogênio amoniacal (mgN-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> L<sup>-1</sup>); Nitrito (mgN-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>); Nitrato (mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>); PT – fósforo total (mgPO<sub>4</sub><sup>3-</sup> L<sup>-1</sup>); TCS – triclosan (μgTCS L<sup>-1</sup>); EE2 – 17α-etinilestradiol (μgEE2 L<sup>-1</sup>); TCO - DBO<sub>5</sub> – taxa de carregamento orgânico (gDBO<sub>5</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>); TCO - DQO – taxa de carregamento orgânico (gDQO m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>); TCN – taxa de carregamento de nitrogênio (gNT m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>); TCP – taxa de carregamento de fósforo (gPT m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>).

**Fonte: Autoria própria (2023).**

**Tabela 11 - Resultados de média, desvio padrão, coeficiente de variação, valores mínimos e máximos das amostras do afluente e efluente, taxas de carregamento e eficiências de remoção dos parâmetros monitorados na Etapa II (36 h/12 h inundado/repouso, uma *tide*) do sistema WCTF.**

Parâmetros	Etapa II (36 h/12 h inundado/repouso, uma <i>tide</i> )										
	Afluente					Efluente					E%
	Média	DP	CV	Min.	Máx.	Média	DP	CV	Min.	Máx.	
T°C	17,29	1,74	10,09	16,7	22,1	17,01	1,6	9,42	14,3	19,7	-
pH	6,95	0,13	1,84	6,81	7,17	7,04	0,25	3,51	6,78	7,51	-
POR	40,63	43,47	107	-35	115	15,38	30,6	199,12	-23	80	-
OD	0,46	0,1	22,6	0,28	0,58	0,45	0,11	24,75	0,26	0,62	-
CE	883,08	88,53	10,03	741,2	984,4	817,38	53,8	6,59	727,25	892,35	-
Turb.	52,93	17	32,12	34,5	92,05	7,16	1,52	21,17	4,56	10,2	86
DBO <sub>5</sub>	232,5	51,42	22,12	174	335	20,75	9,19	44,28	7	34	91
DQO <sub>b</sub>	320,99	58,22	18,14	231,49	404,42	37,94	7,46	19,65	25,73	50,31	88
DQO <sub>f</sub>	134,28	45,2	33,66	79,59	233,94	32,91	6,45	19,61	25,26	45,03	74
NT	55,26	8,25	14,94	46,03	69,71	17,08	2,29	13,4	14,09	21,24	69
N-NTK	41,89	5,89	14,05	34,76	54,16	14,58	2,24	15,35	11,84	19,14	65
N-Amon	22,41	4,18	18,66	14,98	29,68	7,91	2,25	28,45	4,42	11,2	64
Nitrito	0,057	0,007	13,07	0,04	0,07	0,022	0,00	21,71	0,01	0,03	61
Nitrato	13,32	3,61	27,08	7,15	16,94	2,48	0,84	33,85	0,79	3,33	80
PT	14,33	2,83	19,73	9,8	18,37	3,64	1,28	35,61	0,94	4,94	73
TCS	17,15	3,93	22,9	10,66	23,73	0,86	0,35	41,24	0,42	1,51	95
EE2	37,84	13,49	35,64	30,79	73,41	10,82	1,98	18,32	8,55	15,21	70
TCO - DBO <sub>5</sub>	35,20	7,79	22,12	26,34	50,72	3,14	1,39	44,27	1,06	5,15	91
TCO - DQO	48,60	8,81	18,14	35,05	61,23	5,75	1,13	19,64	3,90	7,62	88
TCN	8,37	1,25	14,93	6,97	10,55	2,59	0,35	13,49	2,13	3,22	69
TCP	2,17	0,43	19,74	1,48	2,78	0,55	0,20	35,43	0,14	0,75	73

Legenda: DP – desvio padrão; CV – Coeficiente de variação (%); Mín. – valor mínimo; Máx. – valor máximo; E% - eficiência de remoção (%); T – Temperatura (°C); pH – potencial Hidrogeniônico; POR – potencial redox (mV); OD – oxigênio dissolvido (mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>); CE – condutividade elétrica (μs cm<sup>-1</sup>); Turbidez (NTU); DBO<sub>5</sub> – demanda biológica de oxigênio (mgDBO<sub>5</sub> L<sup>-1</sup>); DQO<sub>b</sub> – demanda química de oxigênio em amostra bruta (mgDQO<sub>b</sub> L<sup>-1</sup>); DQO<sub>f</sub> – demanda química de oxigênio em amostra filtrada (mgDQO<sub>f</sub> L<sup>-1</sup>); NT – nitrogênio total (mgNT L<sup>-1</sup>); N-N-NTK – nitrogênio total Kjeldahl (mgN-NTK L<sup>-1</sup>); N-Amon – nitrogênio amoniacal (mgN-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> L<sup>-1</sup>); Nitrito (mgN-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>); Nitrato (mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>); PT – fósforo total (mgPO<sub>4</sub><sup>3-</sup> L<sup>-1</sup>); TCS – triclosan (μgTCS L<sup>-1</sup>); EE2 – 17α-etinilestradiol (μgEE2 L<sup>-1</sup>); TCO - DBO<sub>5</sub> – taxa de carregamento orgânico (gDBO<sub>5</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>); TCO - DQO – taxa de carregamento orgânico (gDQO m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>); TCN – taxa de carregamento de nitrogênio (gNT m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>); TCP – taxa de carregamento de fósforo (gPT m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>).

**Fonte: Autoria própria (2023).**

**Tabela 12 - Resultados de média, desvio padrão, coeficiente de variação, valores mínimos e máximos das amostras do afluente e efluente, taxas de carregamento e eficiências de remoção dos parâmetros monitorados na Etapa III (6h/6h inundado/repouso, duas *tides*) do sistema WCTF.**

Parâmetros	Etapa III (6h/6h inundado/repouso, duas <i>tides</i> )										
	Afluente					Efluente					E%
	Média	DP	CV	Min.	Máx.	Média	DP	CV	Min.	Máx.	
T°C	17,16	1,6	9,31	14,4	19,6	16,24	1,86	11,45	13,4	19	-
pH	6,9	0,18	2,54	6,57	7,09	7,16	0,13	1,86	6,92	7,37	-
POR	14	29,99	214,23	-23	64	41,25	25,51	61,85	15	84	-
OD	0,7	0,24	34,23	0,33	1,2	0,43	0,04	9,19	0,34	0,48	-
CE	753,86	71,9	9,54	614,3	852,65	673,2	47,05	6,99	603,90	753,25	-
Turb.	48,04	6,13	12,76	39,35	58,45	7,08	1,62	22,84	4,78	9,69	85
DBO <sub>5</sub>	231,38	77,4	33,45	109	387	16,5	12,51	75,82	0	32	93
DQO <sub>b</sub>	384,52	89,31	23,22	266,34	530,13	38,36	12,61	32,88	22,38	62,27	90
DQO <sub>f</sub>	138,42	71,59	51,72	56,39	289,35	27,59	7,54	27,34	13,03	37,22	77
NT	43,64	9,6	22	25,24	55,75	13,29	2,77	20,87	9,35	18,02	69
N-NTK	32,04	6,93	21,63	17,18	42,58	8,24	1,22	14,77	6,24	10,16	74
N-Amon	16,42	6,07	36,96	8,22	26,56	2,22	0,63	28,27	1,3	3,52	86
Nitrito	0,053	0,012	23,01	0,035	0,074	0,12	0,06	49,58	0,033	0,24	-171
Nitrato	11,48	3,26	28,38	7,22	17,92	4,93	1,72	34,94	2,95	8,49	57
PT	11,75	1,5	12,78	8,28	13,26	3,79	1,11	29,20	2,5	5,85	68
TCS	18,68	2,99	15,98	14,13	22,17	0,63	0,22	35,17	0,32	1,07	97
EE2	34,92	2,95	8,44	29,10	38,46	6,68	1,62	24,18	5,05	10,63	81
TCO - DBO <sub>5</sub>	105,09	35,15	33,45	49,51	175,77	7,49	5,68	75,81	0	14,53	93
TCO - DQO	174,65	40,56	23,22	120,97	240,78	17,42	5,73	32,89	10,16	28,28	90
TCN	19,82	4,36	22	11,46	25,32	6,04	1,26	20,83	4,25	8,18	69
TCP	5,34	0,68	12,77	3,76	6,02	1,72	0,5	29,16	1,13	2,65	68

Legenda: DP – desvio padrão; CV – Coeficiente de variação (%); Mín. – valor mínimo; Máx. – valor máximo; E% - eficiência de remoção (%); T – Temperatura (°C); pH – potencial Hidrogeniônico; POR – potencial redox (mV); OD – oxigênio dissolvido (mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>); CE – condutividade elétrica (μs cm<sup>-1</sup>); Turbidez (NTU); DBO<sub>5</sub> – demanda biológica de oxigênio (mgDBO<sub>5</sub> L<sup>-1</sup>); DQO<sub>b</sub> – demanda química de oxigênio em amostra bruta (mgDQO<sub>b</sub> L<sup>-1</sup>); DQO<sub>f</sub> – demanda química de oxigênio em amostra filtrada (mgDQO<sub>f</sub> L<sup>-1</sup>); NT – nitrogênio total (mgNT L<sup>-1</sup>); N-N-NTK – nitrogênio total Kjeldahl (mgN-NTK L<sup>-1</sup>); N-Amon – nitrogênio amoniacal (mgN-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> L<sup>-1</sup>); Nitrito (mgN-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>); Nitrato (mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>); PT – fósforo total (mgPO<sub>4</sub><sup>3-</sup> L<sup>-1</sup>); TCS – triclosan (μgTCS L<sup>-1</sup>); EE2 – 17α-etinilestradiol (μgEE2 L<sup>-1</sup>); TCO - DBO<sub>5</sub> – taxa de carregamento orgânico (gDBO<sub>5</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>); TCO - DQO – taxa de carregamento orgânico (gDQO m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>); TCN – taxa de carregamento de nitrogênio (gNT m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>); TCP – taxa de carregamento de fósforo (gPT m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>).

**Fonte: Autoria própria (2023).**



**Tabela 13 - Resultados de média, desvio padrão, coeficiente de variação, valores mínimos e máximos das amostras do afluente e efluente, taxas de carregamento e eficiências de remoção dos parâmetros monitorados na Etapa IV (6h/6h inundado/repouso, duas *tides* – com aeração do efluente recirculado) do sistema WCTF.**

Parâmetros	Etapa IV (6h/6h inundado/repouso, duas <i>tides</i> – com aeração do efluente recirculado)										
	Afluente					Efluente					E%
	Média	DP	CV	Min.	Máx.	Média	DP	CV	Min.	Máx.	
T°C	18,58	1,77	9,53	16	21,16	17,69	1,79	10,11	14,9	19,9	-
pH	6,88	0,21	3,11	6,38	7,12	7,69	0,29	3,73	7,18	7,98	-
POR	2	27,58	1378,8	-30	58	36	11,66	32,39	20	54	-
OD	0,5	0,19	37,23	0,33	0,83	0,52	0,2	38,26	0,34	0,88	-
CE	837,5	105,39	12,58	733,55	1098	726,51	68,42	9,42	665,8	899,05	-
Turb.	48,34	4,03	8,34	43,65	55,3	8,05	1,14	14,2	6,38	9,71	83
DBO <sub>5</sub>	278,88	19,36	6,94	251	316	23,63	10	42,32	6	40	91
DQO <sub>b</sub>	372,87	53,4	14,32	314,55	461,47	40,53	8,33	20,54	27,71	52,98	89
DQO <sub>f</sub>	163,44	35,18	21,52	125,95	235,07	32,89	9,8	29,81	21,82	45,56	80
NT	53,07	5,87	11,05	44,97	65,7	13,03	1,35	10,36	11,39	15,44	75
N-NTK	40,39	5,33	13,21	31,90	50,12	8,13	0,31	3,83	7,56	8,46	79
N-Amon	23,38	4,41	18,86	19,22	32,56	2,7	0,64	23,7	1,82	3,9	89
Nitrito	0,061	0,01	16,32	0,05	0,08	0,25	0,12	47,37	0,09	0,42	-312
Nitrato	13,98	2,17	15,50	11,82	18,08	4,65	1,05	22,58	2,96	5,94	66
PT	14,23	0,83	5,8	13,2	15,96	3,14	0,52	16,58	2,27	3,81	78
TCS	19,92	5,28	26,54	15,71	32,87	0,60	0,66	109,72	0,17	2,32	97
EE2	36,13	2,10	5,81	33,22	39,07	5,37	0,71	13,2	4,55	6,48	85
TCO - DBO <sub>5</sub>	126,66	8,79	6,94	114	143,52	10,73	4,54	42,32	2,73	18,17	91
TCO - DQO	169,36	24,25	14,32	142,87	209,6	18,41	3,78	20,54	12,59	24,06	89
TCN	24,11	2,66	11,05	20,43	29,84	5,92	0,61	10,34	5,17	7,01	75
TCP	6,47	0,37	5,8	6	7,25	1,43	0,24	16,57	1,03	1,73	78

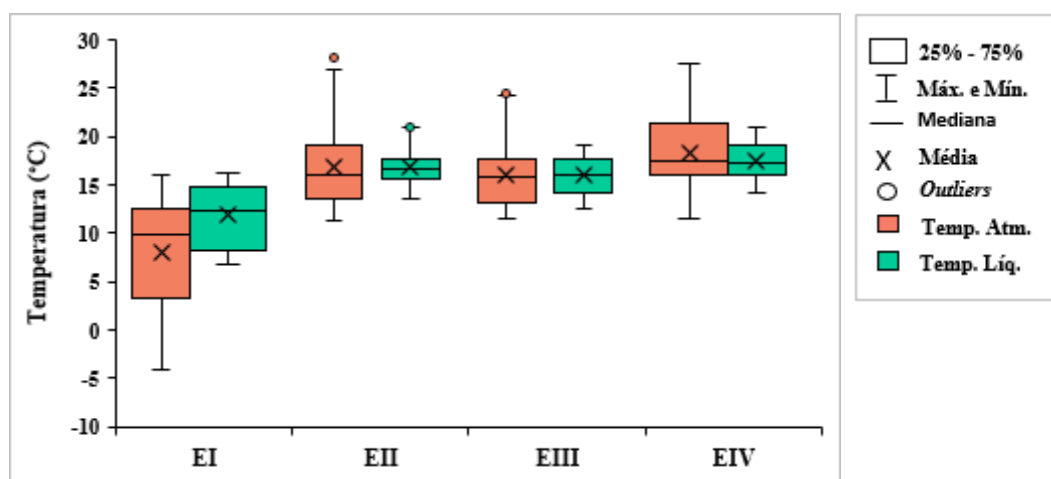
Legenda: DP – desvio padrão; CV – Coeficiente de variação (%); Mín. – valor mínimo; Máx. – valor máximo; E% - eficiência de remoção (%); T – Temperatura (°C); pH – potencial Hidrogeniônico; POR – potencial redox (mV); OD – oxigênio dissolvido (mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>); CE – condutividade elétrica (μs cm<sup>-1</sup>); Turbidez (NTU); DBO<sub>5</sub> – demanda biológica de oxigênio (mgDBO<sub>5</sub> L<sup>-1</sup>); DQO<sub>b</sub> – demanda química de oxigênio em amostra bruta (mgDQO<sub>b</sub> L<sup>-1</sup>); DQO<sub>f</sub> – demanda química de oxigênio em amostra filtrada (mgDQO<sub>f</sub> L<sup>-1</sup>); NT – nitrogênio total (mgNT L<sup>-1</sup>); N-N-NTK – nitrogênio total Kjeldahl (mgN-NTK L<sup>-1</sup>); N-Amon – nitrogênio amoniacal (mgN-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> L<sup>-1</sup>); Nitrito (mgN-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>); Nitrato (mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>); PT – fósforo total (mgPO<sub>4</sub><sup>3-</sup> L<sup>-1</sup>); TCS – triclosan (μgTCS L<sup>-1</sup>); EE2 – 17α-etinilestradiol (μgEE2 L<sup>-1</sup>); TCO - DBO<sub>5</sub> – taxa de carregamento orgânico (gDBO<sub>5</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>); TCO - DQO – taxa de carregamento orgânico (gDQO m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>); TCN – taxa de carregamento de nitrogênio (gNT m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>); TCP – taxa de carregamento de fósforo (gPT m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>).

**Fonte: Autoria própria (2023).**

O monitoramento da temperatura é importante para a operação do sistema pois, influência nas condições físico-químicas e microbiológicas do sistema (METCALF e EDDY, 2016).

Para as temperaturas atmosférica e do líquido foram realizadas 24 medições diariamente de forma automatizada. Com exceção da etapa I pois, o sistema automatizado de medida - Arduino® estava em instalação. Portanto, as medidas do EI no gráfico foram realizadas pontualmente no sistema logo após a inundação (afluente) e após o período de inundação (efluente), não sendo possível verificar as variações da temperatura durante todo o período de inundação desta Etapa. Na Figura 9 estão apresentadas as variações da temperatura nas Etapas I (n=16), II (n=288), III (n=96) e IV (n=96).

**Figura 9 - Variação da temperatura atmosférica e temperatura do líquido a 25 cm abaixo da superfície durante os períodos de inundação nas etapas I (48 h/ 12 h, uma *tide*), II (36 h/ 12 h, uma *tide*), III (6 h/ 6 h, duas *tides*) e IV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação).**



Fonte: Autoria própria (2023).

Os valores médios da temperatura ambiente nas etapas I, II, III e IV foram de 8,03 °C, 16,74 °C, 16,11 °C e 18,28 °C, respectivamente. Na etapa EI é possível verificar maior amplitude e dispersão dos valores de temperatura, com valor mínimo de -4 °C e máxima de 16 °C, enquanto os valores das outras etapas (II, III e IV) variaram de 11,3 °C a 28,2 °C e com menor dispersão. Para a temperatura média do líquido na EI foi de 11,98 °C, na EII de 16,76 °C, na EIII de 15,97 °C e na EIV foi de 17,52 °C, respectivamente.

A variação da temperatura ocorre de acordo com as estações do ano, portanto no inverno a tendência da temperatura tanto ambiente quanto do líquido é ser mais baixa, como foi constatado durante as etapas estudadas que tiveram início no inverno (EI), onde se obteve um valor mínimo de -4 °C de temperatura ambiente e 5,4 °C do líquido. Ainda sobre a EI, os valores

foram medidos pontualmente somente no período da manhã (08:00 h), por isso também das médias serem mais baixas em relação as outras etapas estudadas.

Observando a Figura 9, os valores distribuídos nos intervalos de 25% e 75% (1° e 3° quartis) correspondem aos valores majoritariamente. Logo, os valores da temperatura do líquido permaneceram principalmente entre 15,63 °C e 17,75 °C na EII, 14,24 °C e 17,75 °C na EIII, 16,06 °C e 19,19 na EIV, e na EI os valores medidos pontualmente ficaram entre 8,28 °C e 14,8 °C. Segundo Metcalf e Eddy (2016) as temperaturas ótimas para as atividades microbianas ficam entre 25 °C a 35 °C, ou seja, o sistema operou com valores inferiores à faixa de temperatura indicada pelos autores.

No entanto, pesquisas demonstram (HAN et al., 2019; PANG et al., 2022; ROTH et al., 2020; PACHECO, 2022) que o sistema de WCTF em temperaturas inferiores aos valores considerados ideais (25 °C – 35 °C) sugeridas por Metcalf e Eddy (2016), podem obter boa remoção de DQO, N-Amon e NT, indicando que o sistema de WCTF, assim como qualquer sistema WC, é robusto diante as variações de temperatura. Isso sugere-se que, uma vez que a comunidade microbiana está estabelecida, uma boa eficiência de nitrificação, por exemplo, pode ser alcançada (SILVEIRA et al., 2022).

Han et al. (2019) avaliaram um sistema de WCTF no tratamento de águas residuárias de suíno e mesmo com temperatura inferior (16 °C) às indicadas como ideais (25 °C – 35 °C), obtiveram remoção de 73,79%, 72,99% e 70,71% de DQO, N-Amon e NT com cargas superficiais de 0,103 kg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, 0,056 kg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e 0,054 kg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Os autores ressaltaram que as principais vias de remoção destes parâmetros foram a nitrificação e desnitrificação, adsorção do substrato e a absorção pela planta.

Pang et al. (2022) verificaram remoção média de 37,39% a 61,16% de DQO, 84,75% a 96,05% de N-Amon e 73,22% a 78,43% de NT ao avaliarem um sistema de WCTF sob baixa temperatura (<15 °C). Os autores atribuíram à recirculação do efluente no sistema como a estratégia das elevadas remoções de N-Amon e NT.

Roth et al. (2020) e Pacheco (2022) obtiveram elevadas eficiências de remoção de DQO (66% a 94%), N-Amon (56% a 87%) e NT (53% a 78%) ao avaliarem um sistema de WCTF com variação de temperatura de 12 °C a 24 °C. Segundo os autores, a eficiência de remoção destes parâmetros depende também de outros fatores como a presença de vegetação, configuração operacional, material suporte e concentração dos poluentes aplicados, onde a redução da temperatura não necessariamente vai afetar o desempenho do sistema.

Os valores de temperatura verificados no presente estudo permaneceram principalmente na faixa de 15,63 °C e 17,75 °C e possivelmente não teve interferência significativa no desempenho do sistema durante o experimento.

O potencial de oxirredução (POR) é um parâmetro utilizado para medir a capacidade de oxidação ou redução de uma substância. Em sistema de tratamento indica as condições do meio em transferir elétrons, estabelecido principalmente pela disponibilidade de oxigênio, onde ocorre a oxidação da amônia (NH<sub>3</sub>) a nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e a redução do nitrato a nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>). Interferindo diretamente nas condições de transformação e remoção dos poluentes (VASCONCELLOS, 2015).

Na Tabela 14 são apresentados os valores da média aritmética, desvio padrão (DP), coeficiente de variação (CV), mínimo (Mín) e máximo (Máx) do oxigênio dissolvido (OD) e potencial de oxirredução (POR) obtidos no reservatório do afluente (antes da alimentação), no leito após a alimentação (tempo inicial = 0 h) e após o término do período de inundação nas etapas I (48 h/ 12 h, uma *tide*), II (36 h/ 12 h, uma *tide*), III (6 h/ 6 h, duas *tides*) e IV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação).

**Tabela 14 - Valores de oxigênio dissolvido e potencial de oxirredução do afluente, após a alimentação e após o período de inundação, monitorados no sistema de WCTF nas Etapas I, II, III e IV.**

		Afluente		Após alimentação WCTF		Após período de inundação	
		OD	POR	OD	POR	OD	POR
Etapa I	Média	0,93	-1,13	2,14	15,63	0,87	-22,88
	DP	0,37	53,53	0,73	43,41	0,35	48,18
	CV	39,69	-481,18	33,87	277,81	40,74	-210,64
	Min.	0,42	-103	1,29	-38	0,44	-137
	Máx.	1,67	74	3,52	95	1,64	23
Etapa II	Média	0,46	40,63	0,65	67,25	0,45	15,38
	DP	0,1	43,47	0,20	44,16	0,11	30,61
	CV	22,6	107	31,4	65,66	24,75	199,12
	Min.	0,28	-35	0,32	12	0,26	-23
	Máx.	0,58	115	0,93	162	0,62	80
Etapa III	Média	0,7	14	0,8	25,63	0,43	41,25
	DP	0,24	29,99	0,43	45,71	0,04	25,51
	CV	34,23	214,23	53,39	178,39	9,19	61,85
	Min.	0,33	-23	0,12	-55	0,34	15
	Máx.	1,2	64	1,49	94	0,48	84
Etapa IV	Média	0,5	2	0,52	18,88	0,52	36
	DP	0,19	27,58	0,20	21,26	0,2	11,66
	CV	37,23	1378,86	38,15	112,62	38,26	32,39
	Min.	0,33	-30	0,32	-18	0,34	20
	Máx.	0,83	58	0,86	46	0,88	54

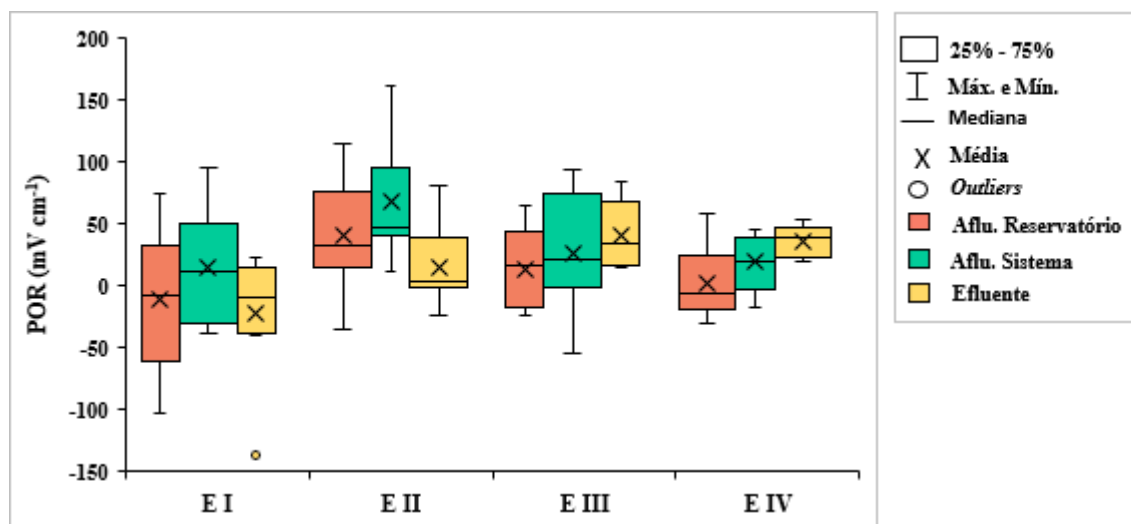
Legenda: DP – desvio padrão; CV – Coeficiente de variação; Mín – valor mínimo; Máx – valor máximo; OD – oxigênio dissolvido ( $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ ); POR – potencial de oxirredução (mV).

Fonte: Autoria própria (2023).

Pode-se observar na Tabela 14 que os valores médios de POR obtiveram um leve aumento logo após a alimentação do sistema de WCTF, de -11,13 mV foi para 15,63 mV, indicando que pode ter ocorrido o incremento de oxigênio dissolvido no afluente, alternando as condições oxidativas/redutoras do sistema.

Na Figura 10 é apresentada a variação dos valores POR ( $n = 16$ ) medidos no reservatório de afluente, logo após a inundação do sistema e ao final do período de inundação.

**Figura 10 - Variação dos valores do POR nas amostras do afluente no reservatório antes da inundação, do afluente no sistema após a inundação e do efluente nas etapas I (48 h/ 12 h, uma *tide*), II (36 h/ 12 h, uma *tide*), III (6 h/ 6 h, duas *tides*) e IV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação) ( $n = 16$ ).**



Fonte: Autoria própria (2023).

Os valores de POR nas amostras de afluente e efluente variaram de -137 a 95 mV na EI, de -35 a 162 mV na EII, de -55 a 94 mV na EIII e de -30 a 58 mV na EIV. A variação destes valores durante o período de tratamento indica que as diversas condições físicas, químicas e microbiológicas ocorreram simultaneamente. Segundo MATOS et al., (2010) os valores maiores que 100 mV de POR indicam ambientes aeróbios, enquanto valores abaixo de -100 mV indicam ambientes anaeróbios e os valores entre -100 e 100 mV indicam ambientes anóxicos.

Na Figura 10 pode-se observar que os valores de POR nas amostras de afluente e efluente ficaram majoritariamente entre -100 e 100 mV (intervalos de 25% - 75%), indicaram condições anóxicas na maior parte do tratamento e relativamente aeróbios e anaeróbios. Nas

etapas III e IV ocorreu a recirculação e oxigenação do efluente, no entanto, não foi mensurado o POR entre as *tides*.

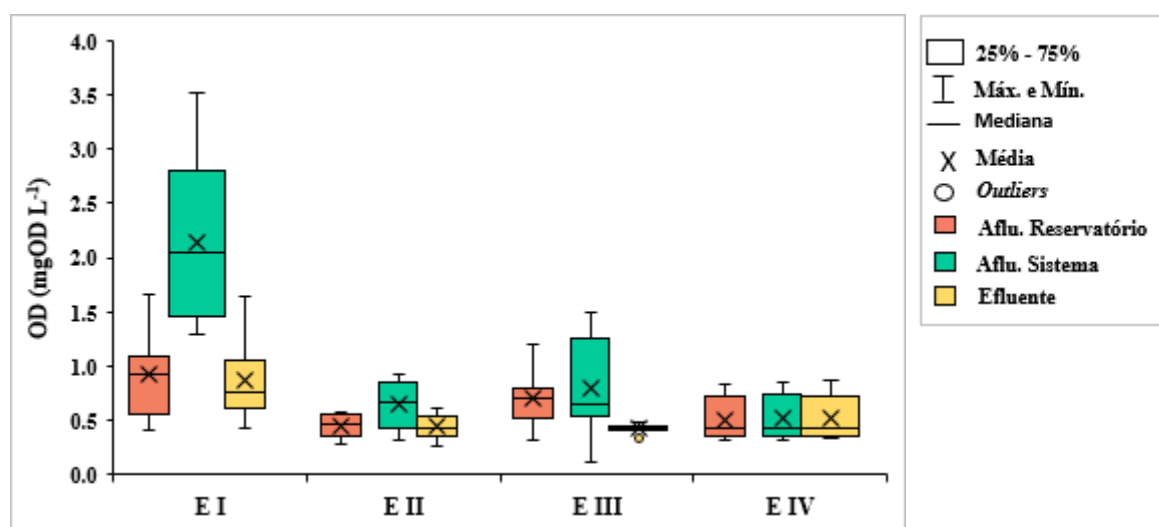
As concentrações médias de OD no afluente foram de 0,93 mg L<sup>-1</sup> na EI, 0,46 mg L<sup>-1</sup> na EII, 0,70 mg L<sup>-1</sup> na EIII e 0,50 mg L<sup>-1</sup> na EIV (Tabela 10, 11, 12 e 13), apresentando diferença estatística ( $p < 0,05$ ) apenas entre a EI e EII. Logo após o enchimento do sistema, os valores de OD tiveram um leve aumento na concentração, variando de 0,12 mg L<sup>-1</sup> a 3,52 mg L<sup>-1</sup> (Tabela 14). Esse incremento de OD ao meio líquido é devido ao sistema de alimentação ser subsuperficial vertical descendente, que proporciona a incorporação do oxigênio atmosférico presente no material suporte durante o enchimento do sistema.

A EI obteve a maior concentração média de 2,14 mg L<sup>-1</sup>, como pode ser observado na Figura 11. Apresentando diferença estatística ( $p < 0,05$ ) com as demais etapas (II, III e IV).

Roth (2020) ao avaliarem um sistema de WCTF (117 L), preenchido com fragmentos de cerâmica vermelha e plantado com *Althernanthera philoxeroides* no tratamento de água de córrego urbano suplementado com esgoto sintético com apenas uma *tide*, também verificou o incremento do OD logo após o enchimento do sistema. O autor verificou valores de OD no afluente de 0,07 mg L<sup>-1</sup> a 0,13 mg L<sup>-1</sup> e após o enchimento do sistema verificou maiores concentrações de OD ocasionado pela alimentação descendente, porém não excederam a 1,1 mg L<sup>-1</sup>.

Na etapa IV antes da segunda *tide* foi oxigenado a amostra de efluente no reservatório de recirculação, onde a concentração de OD no efluente ficou com valores entre 7,0 e 8,0 mg L<sup>-1</sup>.

**Figura 11 - Variação das concentrações de OD nas amostras do afluente no reservatório de armazenamento antes da inundação do afluente no sistema, após a inundação e do efluente nas etapas I (48 h/ 12 h, uma *tide*), II (36 h/ 12 h, uma *tide*), III (6 h/ 6 h, duas *tides*), IV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação) (n = 16).**



Fonte: Autoria própria (2023).

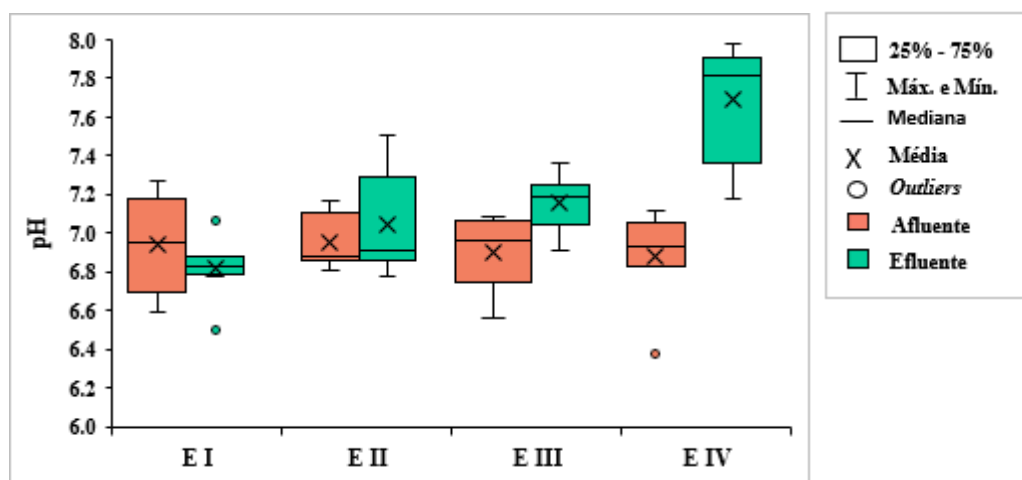
As concentrações médias de OD após o período de inundação foram de  $0,87 \text{ mg L}^{-1}$  na EI,  $0,45 \text{ mg L}^{-1}$  na EII,  $0,43 \text{ mg L}^{-1}$  na EIII e  $0,52 \text{ mg L}^{-1}$  na EIV. Se obteve diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre a EI com a EII e EIII.

Pode-se observar que na EIV a concentração de OD do efluente é aproximadamente igual ao valor de OD da amostra do afluente, enquanto nas outras etapas (I, II e III) os valores de efluente foram menores que nas amostras de afluente, pois durante o tratamento o OD é consumido, reduzindo os valores de concentração inicial. No entanto, na segunda *tide* da EIV a concentração de OD era superior ( $7,0$  e  $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) a inicial ( $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ ) e durante o tratamento a concentração de OD foi reduzida para  $0,52 \text{ mg L}^{-1}$ , o qual é  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$  maior que a inicial.

Segundo Metcalf e Eddy (2005), concentrações superiores a  $2 \text{ mg L}^{-1}$  favorecem ao processo de nitrificação, enquanto concentrações inferiores a  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  favorecem a desnitrificação e valores entre  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $2 \text{ mg L}^{-1}$  predomina as condições anóxicas. Portanto, pode-se observar na Figura 11 que os valores predominantes ficaram entre  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $2 \text{ mg L}^{-1}$  (intervalo de 25% - 75%), com exceção da Etapa IV na segunda *tide* que teve a adição da oxigenação que favoreceu o processo de nitrificação, o sistema permaneceu na maior parte do tempo nas condições anóxicas, constatada também com os valores de POR.

Na Figura 12 é apresentada a variação do pH ( $n = 16$ ) das amostras do afluente e efluente durante a operação do sistema EI, EII, EIII e EIV, com  $n = 16$ .

Figura 12 - Variação dos valores de pH nas amostras do afluente e efluente nas etapas I (48 h/ 12 h, uma *tide*), II (36 h/ 12 h, uma *tide*), III (6 h/ 6 h, duas *tides*) e IV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação) (n = 16).



Fonte: Autoria própria (2023).

O pH do afluente variou de 6,38 a 7,27, o que indica que a maior parte da amônia presente no afluente está na sua forma iônica ( $\text{NH}_4^+$ ). Segundo Von Sperling (2014), a amônia existente no afluente pode estar na forma iônica ( $\text{NH}_4^+$ ) ou na forma livre ( $\text{NH}_3$ ), onde a predominância de cada forma é influenciada pelo pH. Valores de pH abaixo de 8,0 a amônia está praticamente toda na forma iônica, pH igual a 9,5 aproximadamente 50% na forma iônica e 50% na forma livre, e pH maior que 11,0 a predominância é na forma livre. Isso tem importância devido a amônia na forma livre ser tóxica aos peixes e poder influenciar no desenvolvimento das macrófitas.

Nas amostras do efluente os valores de pH variaram de 6,5 a 7,07 na EI, na EII variaram de 6,78 a 7,51, na EIII variaram de 6,92 a 7,37 e de 7,18 a 7,98 na EIV (Tabelas 10, 11, 12 e 13). Para as amostras de afluente não houve diferença estatística significativa entre as etapas ( $p > 0,05$ ), já para as amostras de efluente houve diferença estatística significativo entre as Etapas I e III, na I e IV, II e IV e III e IV. Com a recirculação (segunda *tide*) e oxigenação do efluente na Etapa IV foi observado leve aumento do pH do meio. Com isso, verificou-se diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre a etapa EIV do efluente com as demais etapas (EI, EII e EIII) das amostras do afluente.

Os processos de transformação e remoção dos poluentes em WC são favorecidos de acordo com as faixas de pH. O processo de amonificação é favorecido em pH entre 6,5 a 8,5, enquanto a nitrificação compreende pH de 7,5 a 8,6 e a desnitrificação na faixa de 6,5 a 7,5. Durante o processo de nitrificação pode ocorrer a produção de íon hidrogênio, reduzindo os valores de pH. Enquanto no processo de desnitrificação os valores de pH são elevados através



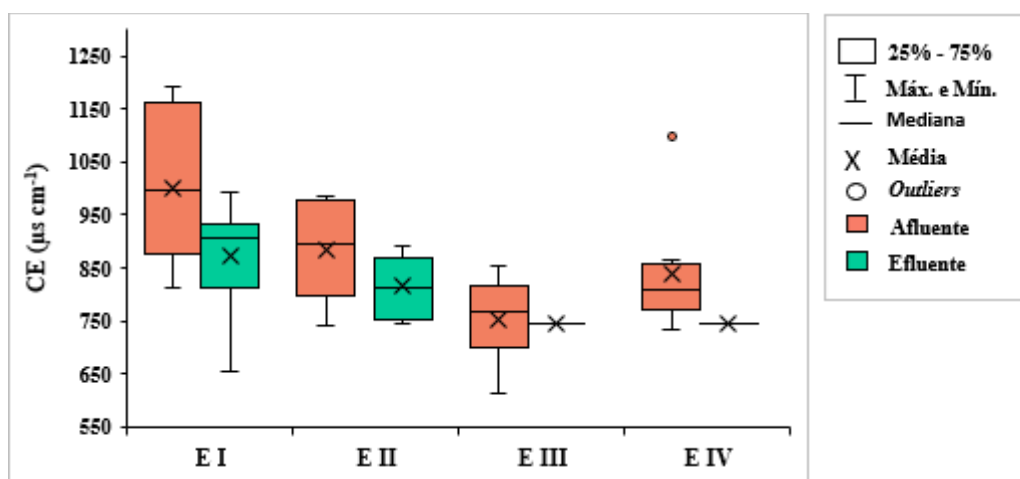
do consumo dos íons hidrogênio (IWA, 2000; COOPER et al., 1996; KADLEC; WALLACE, 2008; ROTH, 2020).

Desta forma, é possível observar que os valores médios de pH nas amostras de afluente apresentaram condições favoráveis para amonificação e desnitrificação, porém valores abaixo das condições sugeridas pelos autores para nitrificação. Entretanto não se verificou influência significativa na remoção de N-Amon (64% a 75%) e NT (57% a 89%). Nas amostras de efluente das etapas II, III e IV observou-se leve aumento no pH, indicando que pode ter ocorrido o processo de desnitrificação.

Roth et al. (2021) avaliaram sistema de WCTF com valores semelhantes de pH que variaram de 6,8 a 7,1 e 7,1 a 7,4 que favorecem ao processo de desnitrificação, entretanto também não observaram influência significativa do pH na remoção de N-Amon (58% a 82% e 84,75% a 96,05%) e NT (55% a 78% e 73,22% a 78,43%).

Na Figura 13 está apresentado a variação dos valores de condutividade elétrica (CE) nas amostras de afluente e efluente das etapas estudadas EI, EII, EIII e EIV, com  $n = 16$ .

**Figura 13 - Variação dos valores de CE nas amostras do afluente e efluente nas etapas I (48 h/ 12 h, uma *tide*), II (36 h/ 12 h, uma *tide*), III (6 h/ 6 h, duas *tides*) e IV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação) ( $n=16$ ).**



Fonte: Autoria própria (2023).

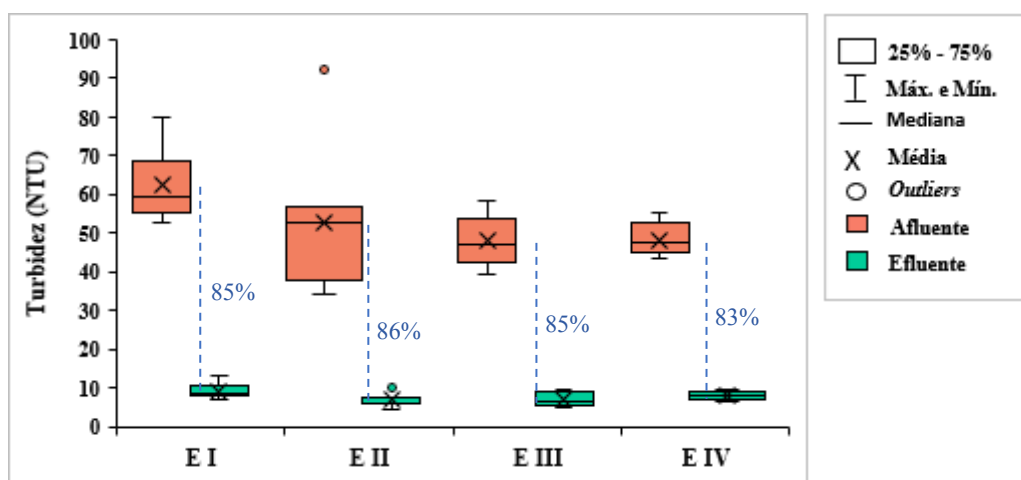
A CE aumenta conforme a concentração de íons provenientes de sais inorgânicos dissolvidos no afluente. Entretanto esse parâmetro pode ser utilizado indiretamente para medir a concentração de sólidos dissolvidos totais.

Os valores médios de CE nas amostras de afluente e efluente foram de 1001,9 e 872,46  $\mu\text{s cm}^{-1}$  na EI, 883,08 e 817,38  $\mu\text{s cm}^{-1}$  na EII, de 753,86 e 673,2  $\mu\text{s cm}^{-1}$  na EIV e de 837,5 e 726,51  $\mu\text{s cm}^{-1}$  (Tabelas 10, 11, 12 e 13). Pode-se observar na Figura 13, a variação na amplitude dos valores medidos no afluente durante o período de operação, pois é um parâmetro

susceptível as variações climáticas (períodos chuvosos ou secos), que ocasionam a diluição ou aumento na concentração do parâmetro na água do córrego.

Já a turbidez corresponde a presença de sólidos em suspensão. Porém também é susceptível as variações no clima, apresentando valores maiores em períodos secos e valores diluídos em períodos chuvosos. Na Figura 14 é apresentado os valores de turbidez (n=16) e eficiência na remoção nas etapas estudadas.

**Figura 14 - Variação dos valores de Turbidez nas amostras do afluente e efluente nas etapas I (48 h/ 12 h, uma *tide*), II (36 h/ 12 h, uma *tide*), III (6 h/ 6 h, duas *tides*) e IV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação) (n = 16).**



Fonte: Autoria própria (2023).

Pode-se observar que as eficiências de remoção de turbidez foram altas em todas as etapas, variando de 83% a 86%. Onde, os valores médios de turbidez na amostra do afluente variaram de 48,04 NTU a 62,44 NTU e na amostra do efluente variaram de 7,08 NTU a 9,27 NTU (Tabelas 10, 11, 12 e 13). Tanto entre as amostras de afluente, efluente e eficiência de remoção não apresentaram diferença estatística significativa ( $p > 0,05$ ) entre as etapas estudadas, indicando que o tempo de inundação, número de *tides* e oxigenação do efluente na segunda *tide* não influenciaram significativamente na remoção deste parâmetro.

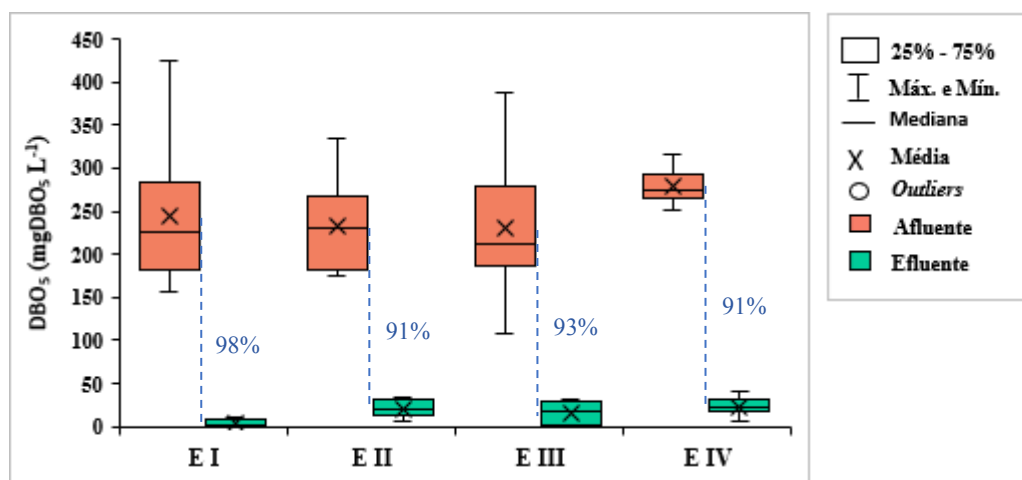
#### 4.2 REMOÇÃO DE MATÉRIA CARBONÁCEA, NITROGENADA E FOSFORADA

Neste item são apresentadas as eficiências de remoção de matéria carbonácea em termos de  $DBO_5$  e DQO, das frações de nitrogênio e de fósforo.

#### 4.2.1 Remoção de matéria carbonácea em termos de DBO<sub>5</sub>

Na Figura 15 é apresentada a variação dos valores de concentração da matéria carbonácea em termos de DBO<sub>5</sub> (n = 16) em amostras de afluente bruto e efluente nas etapas estudadas, EI, EII, EIII e EIV.

**Figura 15 - Variação dos valores de concentração da DBO<sub>5</sub> em amostras brutas de afluente e efluente, e eficiência média de remoção nas etapas I (48 h/ 12 h, uma *tide*), II (36 h/ 12 h, uma *tide*), III (6 h/ 6 h, duas *tides*) e IV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação) (n = 16).**



Fonte: Autoria própria (2023).

As concentrações médias de DBO<sub>5</sub> nas amostras de afluente foram de 243,88 mg L<sup>-1</sup>, 232,5 mg L<sup>-1</sup>, 231,38 mg L<sup>-1</sup> e 278,88 mg L<sup>-1</sup>, nas etapas EI, EII, EIII e EIV, respectivamente. Não foi verificado diferença estatística ( $p > 0,05$ ) entre as amostras do afluente das quatro etapas.

As eficiências médias de remoção da DBO<sub>5</sub> foram de 98% na EI, 91% na EII, 93% na EIII e de 91% na EIV conforme apresentado na Figura 15. Foi observado diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre a EI em relação as demais etapas (EII, EIII e EIV). A redução de tempo de inundação da etapa EI (48 h) para EII (36 h) ocasionou uma leve diminuição da eficiência de remoção de DBO<sub>5</sub>. Nas etapas seguintes (EIII e EIV) além da redução do tempo de inundação teve o incremento da recirculação (duas *tides*) e a oxigenação do efluente que foram essenciais para a manutenção da eficiência de remoção deste parâmetro.

Hu, Zhão e Rymszewecz (2014) também obtiveram elevada remoção de DBO<sub>5</sub> (79% a 94%) ao avaliarem um sistema de WCTF com múltiplas *tides*, preenchido com cascalho e plantado com *Phragmites australis*. O sistema operava com três *tides* e tempo de inundação de 50 minutos a 2 h:40 min. e tempo de repouso de 10 min. a 1 h. Os autores atribuíram a elevada

remoção de  $\text{DBO}_5$  ao período mais prolongado de repouso, onde se aumenta a oferta de OD no sistema e eleva a degradação microbiana.

Wu et al. (2011) avaliaram um sistema de WCTF com ciclos de 6 h (3 h/3 h inundado/repouso), preenchido com agregado (360 mm) e areia (920 mm). O sistema operou em duas etapas com baixa concentração de  $\text{DBO}_5$  ( $193 \text{ mg L}^{-1}$ ) e em duas etapas com concentração alta ( $366 \text{ mg L}^{-1}$ ), as eficiências de remoção foram de 84%, 82%, 86% e 91%. Os autores atribuíram a remoção às atividades de degradação aeróbia.

Saeed, Haque e Khan (2019) avaliaram três sistema híbrido de WC, composto por fluxo vertical e de fluxo horizontal e preenchidos com brita, biocarvão e areia. Os autores obtiveram remoção que variaram de 26,3% a 90,1% de  $\text{DBO}_5$ .

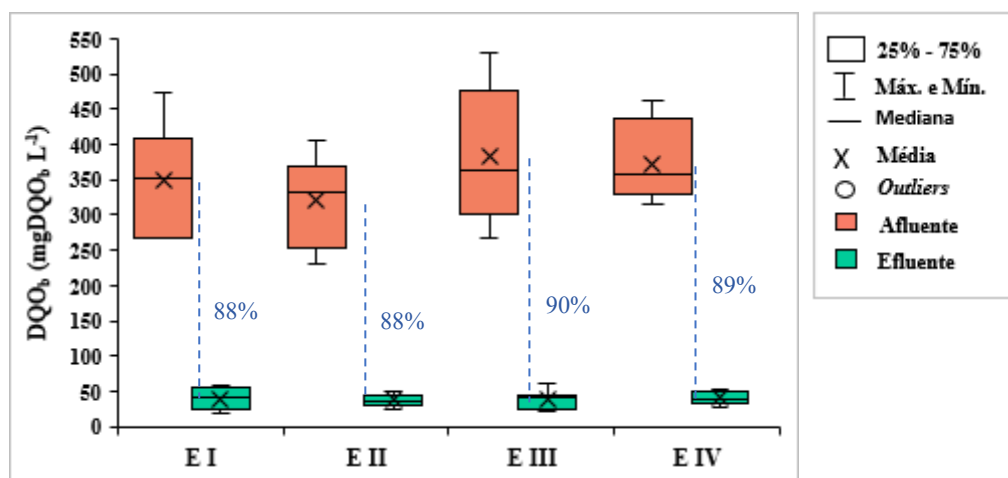
Vymazal e Kropfelová (2015) obtiveram remoção de até 92,5% de  $\text{DBO}_5$  ao estudarem um sistema híbrido de WC. O sistema era composto por três estágios, um fluxo vertical saturado, um fluxo vertical típica e um fluxo subsuperficial horizontal, plantados com *Phragmites australis* e *Phalaris arundinacea*. A taxa de carregamento orgânico do afluente variou de  $2,80 \text{ g DBO}_5 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  a  $4,49 \text{ g DBO}_5 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

As taxas de carregamento orgânico em termos de  $\text{DBO}_5$  aplicadas no sistema do presente estudo foram de  $27,69 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ,  $35,20 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ,  $105,09 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e  $126,66 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  nas etapas EI, EII, EIII e EIV. No entanto o aumento da carga orgânica em função da redução do tempo de inundação não influenciou de forma significativa na eficiência de remoção de  $\text{DBO}_5$  (98%, 91%, 93% e 91%, nas etapas I, II, III e IV).

#### 4.2.2 Remoção de matéria carbonácea em termos de DQO

Na Figura 16 é apresentada a variação dos valores de concentração da matéria carbonácea em termos de DQO ( $n = 16$ ) em amostras de afluente bruto e efluente ( $\text{DQO}_b$ ) nas etapas estudadas, EI, EII, EIII e EIV.

**Figura 16 - Variação dos valores de concentração de DQO em amostras brutas de afluente e efluente, e eficiência média de remoção nas etapas estudadas EI (48 h/ 12 h, uma *tide*), EII (36 h/ 12 h, uma *tide*), EIII (6 h/ 6 h, duas *tides*) e EIV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação) (n = 16).**



Fonte: Autoria própria (2023).

As concentrações de matéria carbonácea em termos de  $DQO_b$  nas amostras de afluente variaram de  $231,49 \text{ mg L}^{-1}$  a  $530,13 \text{ mg L}^{-1}$ , com média de  $356,93 \text{ mg L}^{-1}$  (Tabelas 10, 11, 12 e 13). Segundo classificação de Metcalf e Eddy (2016), a concentração do afluente variou de concentração baixa a concentração média durante o período de operação do sistema. Não foi verificado diferença estatística entre as amostras do afluente durante as etapas estudadas.

A relação  $DQO/DBO_5$  no afluente variou de 1,34 a 1,66, com valor médio de 1,45. Segundo Von Sperling (2014), essa relação é baixa ( $< 2,5$ ), indicando elevada fração biodegradável de matéria orgânica, onde se recomenda o tratamento biológico. Já nas amostras de efluente a relação  $DQO/DBO_5$  foi de 1,72 a 10,69, com valor médio de 4,14, ou seja, variou de relação baixa a elevada ( $> 4,0$ ). Os valores elevados de relação  $DQO/DBO_5$  indicam elevada fração inerte de matéria orgânica, o que significa que o WCTF conseguiu mineralizar a matéria orgânica contida no afluente (VON SPERLING, 2014).

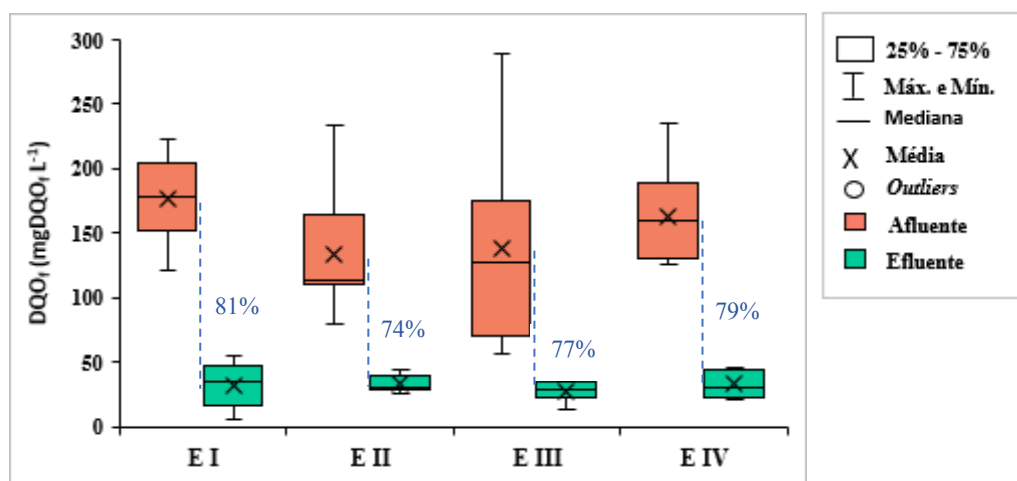
Segundo Bano et al. (2022), a remoção de  $DBO_5$  ocorre através da degradação microbiana em condições aeróbias, portanto, a variação na relação  $DQO/DBO_5$  nas amostras de efluente, podem estar relacionadas com o tempo de inundação do sistema. Onde, na EI ocorreu a maior relação  $DQO/DBO_5$  (10,69), a qual teve como estratégia operacional maior tempo de inundação (48 h) em relação as outras etapas (36 h e 12 h), o que proporcionou maior tempo de contato dos poluentes com os microrganismos e conseqüentemente, ocorreu maior remoção de  $DBO_5$  (98%), resultando numa elevada fração inerte de matéria orgânica.

As eficiências médias de remoção da  $DQO_b$  nas etapas EI, EII, EIII e EIV foram de 88%, 88%, 90% e 89%, respectivamente. Assim como nas amostras de afluente, não foi

observada diferença estatística significativa ( $p > 0,05$ ) entre as etapas. Devido as eficiências de remoção se apresentarem altas em todas as etapas (EI, EII, EIII e EIV) não foi observada influência significativa do tempo de inundação, número de *tides* e oxigenação do efluente na remoção da  $DQO_b$ .

Na Figura 17 é apresentada a variação dos valores de concentração da matéria carbonácea em termos de DQO ( $n = 16$ ) em amostras filtrada de afluente e efluente ( $DQO_f$ ) nas etapas estudadas, EI, EII, EIII e EIV.

**Figura 17 - Variação dos valores de concentração da matéria carbonácea em termos de DQO em amostras filtradas de afluente e efluente, e eficiência média de remoção nas etapas I (48 h/ 12 h, uma *tide*), II (36 h/ 12 h, uma *tide*), III (6 h/ 6 h, duas *tides*) e IV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação) ( $n = 16$ ).**



Fonte: Autoria própria (2023).

As concentrações médias de matéria carbonácea em termos de  $DQO_f$  nas amostras de afluente foram de  $176,97 \text{ mg L}^{-1}$  na EI, de  $134,28 \text{ mg L}^{-1}$  na EII,  $138,42 \text{ mg L}^{-1}$  na EIII e de  $163,44 \text{ mg L}^{-1}$  na EIV (Tabelas 10, 11, 12 e 13).

As eficiências médias de remoção da  $DQO_f$  nas etapas EI, EII, EIII e EIV foram de 81%, 74%, 77% e 79%, respectivamente. Não foi constatado diferença estatística significativa ( $p > 0,05$ ) entre as etapas das amostras de afluente e nem das eficiências de remoção.

Segundo Metcalf e Eddy (2016), a partir da relação da  $DQO_b$  e da  $DQO_f$  é possível mensurar a concentração da matéria carbonácea nas formas de sólidos dissolvidos e sólidos coloidais de sólidos suspensos que estão presente no afluente. Esse fracionamento da DQO é importante para acessar a tratabilidade do afluente.

Por exemplo, na etapa EI aproximadamente 51% da concentração da matéria carbonácea está na forma de sólido dissolvido e coloidal e 49% na forma de sólidos suspensos.

Nas etapas EII, EIII e EIV aproximadamente 40% são representados na forma de sólidos dissolvidos e coloidais, enquanto aproximadamente 60 % na forma de sólido suspenso.

Diversos estudos em sistemas de WCTF apresentaram elevadas remoções de DQO, como constatado neste estudo. Onde os autores atribuíram as eficiências de remoção principalmente ao processo de adsorção da matéria carbonácea ao material suporte, ao regime operacional e as concentrações de DQO dos afluentes.

Pacheco (2022) constatou eficiência de remoção de 75% a 89% de DQO ao avaliar um WCTF (117 L), preenchido com fragmentos de cerâmica vermelha e plantado com *Althernanthera philoxeroides* no tratamento de esgoto sanitário sintético com única *tide* e múltiplas *tides*. A concentração de DQO nas amostras de afluente variaram de 177 mgDQO L<sup>-1</sup> a 229 mgDQO L<sup>-1</sup>.

Lião et al. (2022) obtiveram remoção de 94,95%, 90,92% e 99,84% de DQO quando avaliaram um sistema de WCTF com diferentes razões inundação/repouso (1:1, 1:3, 3:1) e ciclos de 7 h. O sistema em escala laboratorial com 12 cm de diâmetro interno, era preenchido com 3 camadas, sendo a camada superior e inferior com cascalho de 7~8 mm e 3 cm de altura e a camada do meio com biochar de 6~8 mm e 10 cm de altura. Os autores atribuíram as eficiências de remoção principalmente a adsorção no biochar e pelo maior tempo de inundação.

Roth (2020) notou eficiência de remoção de DQO semelhante as determinadas neste estudo. Os valores variaram de 79% a 81% de remoção ao avaliar um sistema WCTF (117 L), preenchido com fragmentos de cerâmica vermelha e plantado com *Althernanthera philoxeroides* no tratamento de água de córrego urbano suplementado com efluente sintético com apenas uma *tide* e com diferentes tempos de inundação (48 h, 36 h, 24 h e 12 h) e um tempo fixo de repouso (12 h). A taxa média de carregamento orgânico em termos de DQO era de aproximadamente 30 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>.

Han et al. (2019) verificaram remoção de 73,79% a 84,75% em um sistema de WCTF (660 L) de único estagio. O sistema em escala piloto era composto por uma camada de escória de tijolos (70 cm) e outra de zeólita (40 cm), vegetado com Chouves do pântano, Brassica (24 plantas m<sup>-2</sup>) e alimentado com efluente de suinocultura com concentração média de 565,16 mgDQO L<sup>-1</sup>.

Xu et al. (2021) obtiveram eficiências de remoção de DQO superior a 85%. Os autores avaliaram um sistema de WCTF composto por três colunas com célula de combustível, de baixo para cima os sistemas foram preenchidos com uma camada de 10 cm de profundidade de brita de 8 a 16 mm, uma camada de ânodo de 20 cm de profundidade, uma camada de 30 cm de profundidade de brita de 8 a 16 mm, seguida do cátodo de feltro de grafite (GF, 14 cm de

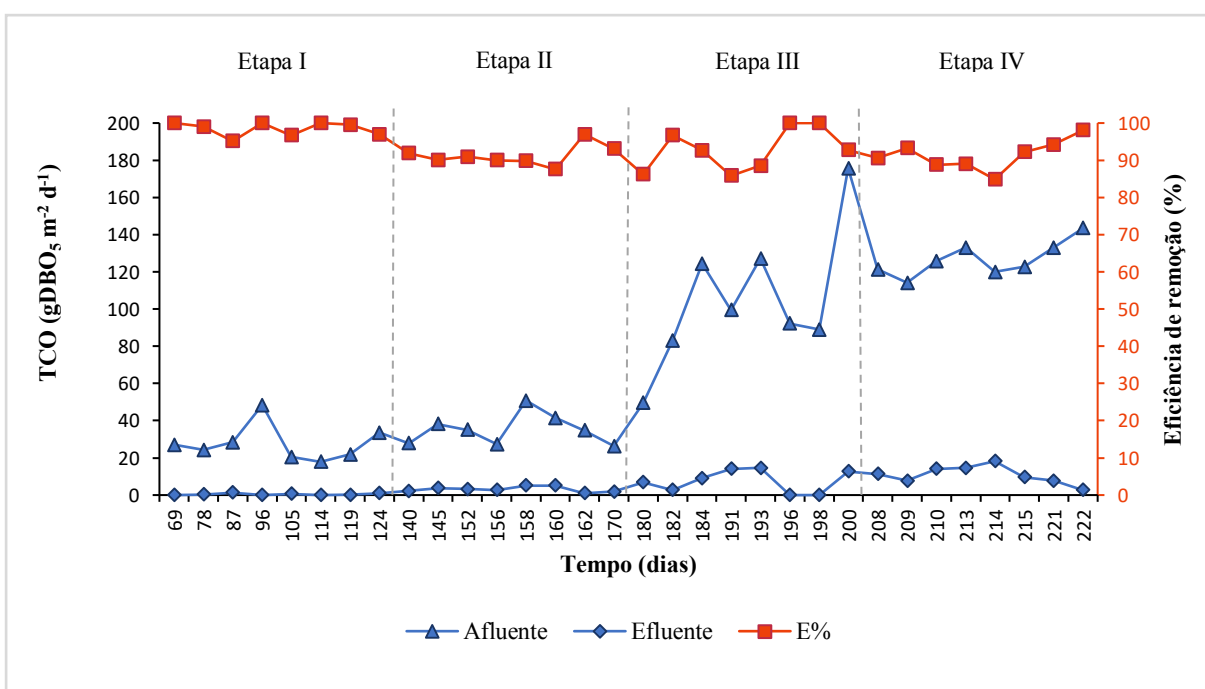
diâmetro externo  $\times$  7 cm de diâmetro interno  $\times$  0,6 cm de espessura) colocado na camada superior. Os autores avaliaram o efeito de cinco razões repouso/inundação em horas (12:12, 8:16, 6:18, 4:20, 2:22).

Pang et al. (2022) determinaram eficiências de 37,39% a 61,16% de remoção de DQO. O sistema de WCTF era preenchido com uma mistura de zeolita e pedra calcária (10 cm), brita (50 cm), fonte fixa de carbono (8 cm) e cascalho (10 cm), plantada com *Myriophyllum Verticillatum* e operado com períodos de inundação/repouso em horas de 8:4 no primeiro estágio e 4:8 no segundo estágio.

No presente estudo não foi observada diferença estatística significativa ( $p > 0,05$ ) entre as remoções de DQO nas etapas operacionais (EI, EII, EIII e EIV). Portanto, a redução do tempo de inundação, o número de *tides* e a oxigenação do efluente não influenciaram significativamente na remoção deste parâmetro.

Nas Figuras 18 e 19 são apresentadas as variações da taxa de carregamento orgânico (TCO), em termos de DBO<sub>5</sub> e DQO, e sua eficiência de remoção durante o período de operação das etapas I (48 h/ 12 h, uma *tide*), II (36 h/ 12 h, uma *tide*), III (6 h/ 6 h, duas *tides*) e IV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação).

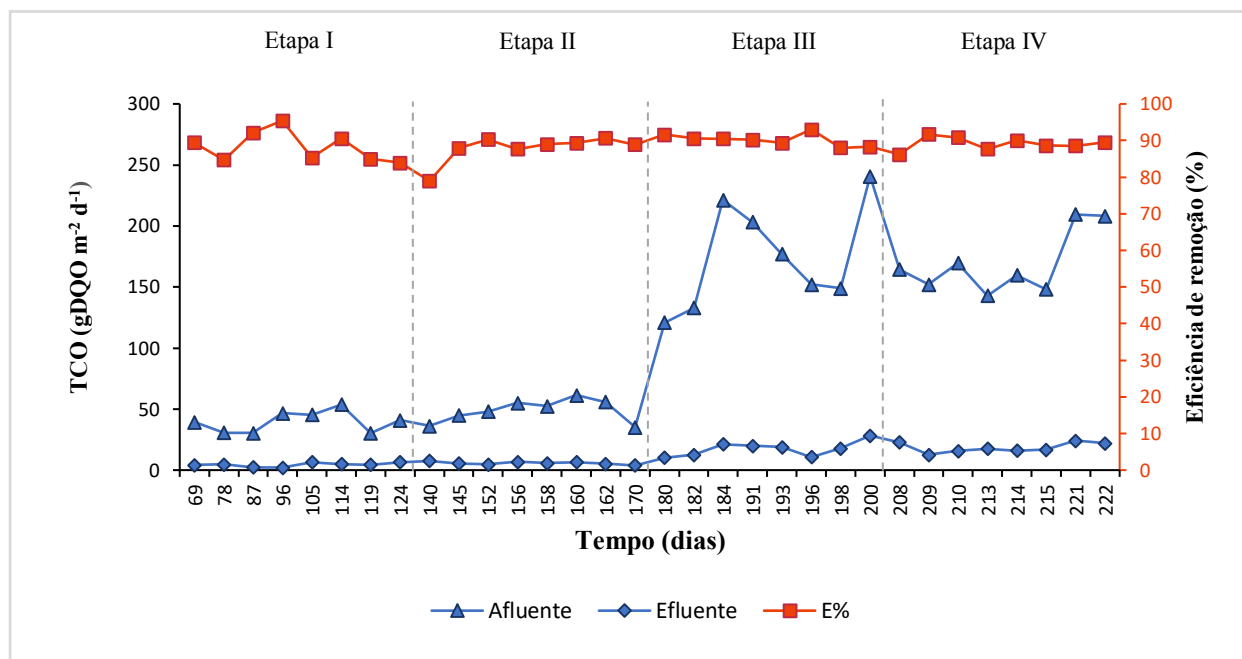
**Figura 18 - Taxa de carregamento orgânico em termos de DBO<sub>5</sub> e suas eficiências de remoção durante o período de operação.**



Fonte: Autoria própria (2023).



**Figura 19 - Taxa de carregamento orgânico em termos de DQO e suas eficiências de remoção durante o período de operação.**



Fonte: Autoria própria (2023).

As taxas de carregamento orgânico em termos de  $DBO_5$  aplicadas no sistema do presente estudo foram de  $27,69 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ,  $35,20 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ,  $105,09 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e  $126,66 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  nas etapas EI, EII, EIII e EIV. Em termos de  $DQO_b$  foram aplicadas as taxas de  $39,67 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ,  $48,60 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ,  $174,65 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e  $169,36 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  nas etapas EI, EII, EIII e EIV (Tabelas 10, 11, 12 e 13).

O sistema recebeu o maior carregamento orgânico na EIV para  $DBO_5$  e na EIII para a  $DQO$ , porém ambas obtiveram uma média elevada na eficiência de remoção, de 91% e 90%. Já os carregamentos orgânicos mais baixos, aproximadamente quatro vezes inferior, foram na EI para ambos os parâmetros  $DBO_5$  e  $DQO$ , com médias de remoção de 98% e 88% (Figura 18 e 19).

Resultado similar foi obtido por Roth et al. (2021) ao avaliar um sistema de WCTF operado em 4 etapas de inundação/repouso (48 h/ 12 h; 36 h/ 12 h; 24 h/ 12 h; 12 h/ 12 h). Com taxa de carregamento orgânico de  $DQO$  de  $29,59 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  a  $43,80 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , o sistema preenchido com fragmentos de cerâmica vermelha e plantado com *Althernanthera philoxeroides* apresentou em média 80% de remoção de  $DQO$ .

Tan et al. (2019) também verificaram uma elevada remoção de  $DQO$  (85,9%) em sistema de WCTF usando alumina ativada e cerâmica de xisto como material suporte, com

concentração média do afluente de  $246,2 \text{ mg L}^{-1}$  e operados com ciclos de 6 h, 4 h inundado e 2 h de repouso.

Araujo (2018) avaliou um sistema de WC de fluxo vertical ( $1.500 \text{ L d}^{-1}$ ) com recirculação, o sistema foi preenchido com três camadas de brita e plantada com *Heliconia Psittacorum*. A taxa de carregamento orgânico variou de  $19 \text{ gDQO m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  a  $47 \text{ gDQO m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  com remoção de 27% a 65%, uma boa eficiência de remoção, contudo, inferior aos valores obtidos neste estudo.

Não foi constatada diferença estatística significativa ( $p > 0,05$ ) entre as etapas dos parâmetros ( $\text{DBO}_5$  e DQO) analisados, ou seja, o tempo de inundação, as *tides* e a oxigenação do efluente não influenciaram significativamente na remoção da carga orgânica aplicada no sistema durante o período de operação.

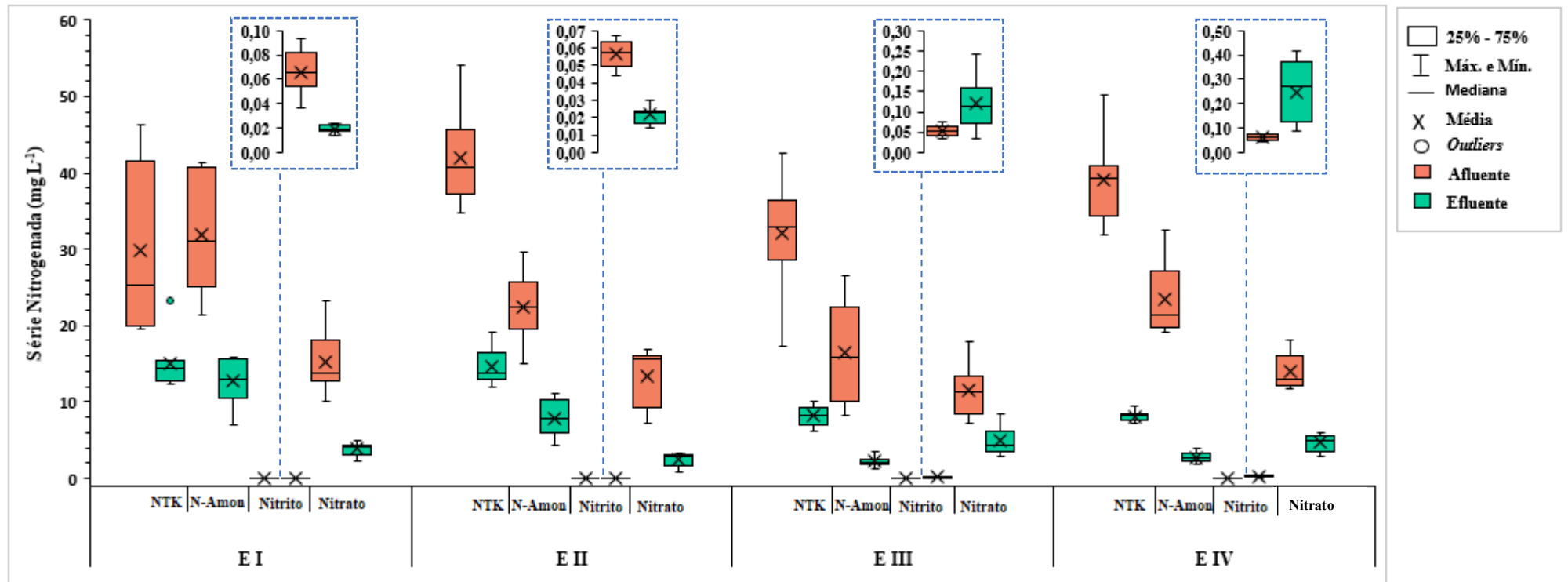
#### 4.2.3 Remoção de matéria nitrogenada

A remoção das frações de nitrogênio foi avaliada pela determinação da concentração de nitrogênio total Kjeldahl (N-NTK), N-Amon ( $\text{N-NH}_4^+$ ), nitrito ( $\text{N-NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ) nas amostras do afluente e do efluente nas etapas I, II, III e IV.

Segundo Von Sperling (2014), as formas predominantes de nitrogênio nos esgotos sanitários são o nitrogênio orgânico e a amônia, que podem ser mensuradas pelo método total Kjeldahl (N-NTK = nitrogênio orgânico + amônia) e a menor parcela é representada pelas frações de nitrito ( $\text{N-NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ).

Na Figura 20 é apresentada a variação das concentrações de N-NTK, N-Amon, nitrito e nitrato nas amostras do afluente e do efluente das etapas I, II, III e IV com  $n = 16$ .

Figura 20 - Variação das concentrações de nitrogênio total N-NTK, N-Amon, nitrito e nitrato nas amostras do afluente e do efluente das etapas I (48 h/ 12 h, uma *tide*), II (36 h/ 12 h, uma *tide*), III (6 h/ 6 h, duas *tides*) e IV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação) (n = 16).



Fonte: Autoria própria (2023).

Na Figura 20 pode-se observar que nas amostras de afluente ocorreu maior dispersão dos dados, com exceção do nitrito nas etapas III e IV. Essa dispersão pode ser justificada pela variação da concentração das frações de nitrogênio no afluente proveniente da água do córrego que estava sujeita às condições temporais (períodos secos ou chuvosos), bem como lançamentos de despejos clandestinos. Entretanto, só foi constatada diferença estatística significativa entre as concentrações de N-Amon nas etapas I e III.

As concentrações médias de nitrogênio N-NTK e N-Amon foram de 39,24 mg L<sup>-1</sup> e 23,08 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, nas amostras do afluente. Como o N-NTK corresponde à soma do nitrogênio orgânico e do N-Amon, aproximadamente 59% da fração do N-NTK presente no afluente corresponde à concentração do N-Amon. Para o nitrito e o nitrato os valores variaram de 0,035 a 0,093 mg L<sup>-1</sup> e de 7,15 a 23,30 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabelas 10, 11, 12 e 13).

O nitrogênio total (NT) corresponde a soma das parcelas N-NTK, nitrito e nitrato. A concentração média do NT nas amostras de afluente foi de 52,8 mg L<sup>-1</sup> (Tabelas 10, 11, 12 e 13), o que segundo classificação de Metcalf e Eddy (2016) pode ser classificado como esgoto de concentração “alta”, pois é superior a 41 mg L<sup>-1</sup> sugerido pelo autor.

As eficiências médias de remoção de N-NTK foram de 60%, 65%, 74% e 79% nas etapas I, II, III e IV, respectivamente. Com diferença estatística significativa entre as eficiências da EI e EIV e entre as EII e EIV. Logo, as *tides* e a oxigenação do efluente influenciaram positivamente na remoção deste parâmetro.

As eficiências médias de remoção de N-Amon foram de 57% na EI, 64% na EII, 86% na EIII e de 89% na EIV. Como constatado na remoção do N-NTK, as *tides* e a oxigenação do efluente também influenciaram na remoção do N-Amon, apresentando diferença estatística entre as etapas I e III e IV e entre as etapas II e IV. Porém, não houve diferença estatística significativa na remoção destes parâmetros em função da redução do tempo de inundação da etapa I para a etapa II.

Alguns autores reportaram eficiências de remoção de N-NTK e N-Amon semelhantes as determinadas neste estudo ao avaliarem sistemas de WCTF.

Roth et al. (2021) verificaram variações na eficiência de remoção de N-NTK de 60% a 86% e de N-Amon de 58% a 87% em um WCTF (117 L), preenchido com fragmentos de cerâmica vermelha e plantado com *Althernanthera philoxeroides* no tratamento de água de córrego urbano suplementada com efluente sintético com apenas uma *tide*. Estes valores são similares aos determinados neste estudo, porém, com menor variação. O autor avaliou diferentes tempos de inundação (48, 36, 24 e 12 h) e um tempo fixo de repouso (12 h).

Pacheco (2022) obteve remoção de 61% a 69% de NTK e 56% a 79% de remoção de N-Amon ao avaliar um WCTF (117 L), preenchido com fragmentos de cerâmica vermelha e plantado com *Althernanthera philoxeroides* no tratamento de esgoto sanitário sintético com única *tide* e múltiplas *tides*. A autora não observou diferença estatística significativa na remoção do NTK com a aplicação de múltiplas *tides*, No entanto, a aplicação de múltiplas *tides* foi significativo na remoção do N-Amon, como observado no presente estudo.

Hu, Zhão e Rymszewecz (2014), alcançaram eficiência de remoção de 43% a 96% do N-Amon em um sistema de WCTF (10 L) com múltiplas *tides*, preenchido com cascalho e plantado com *Phragmites australis*, ao tratarem águas residuais de suinocultura com características de águas residuais domésticas (200 a 600 mgDQO L<sup>-1</sup>), com concentração inicial de 23 mg L<sup>-1</sup> de N-Amon. A estratégia operacional adotada contemplava três *tides* com tempo de inundação de 50 minutos a duas horas e tempo de repouso de 10 min a uma hora. O melhor resultado (96%) foi obtido para o tempo de repouso de uma hora.

Tan et al. (2019) verificaram remoção de 85,4% de N-Amon num sistema de WCTF (9,42 L) com fluxo descendente, preenchido com alumina ativada (5 – 8 mm) como material suporte. O sistema tratou efluente sintético de concentração média (246 mgDQO L<sup>-1</sup>), com concentração inicial de N-amon de 49,3 mg L<sup>-1</sup>. Os autores atribuíram essa remoção ao processo de nitrificação e desnitrificação simultâneo (NDS).

Xu et al. (2022) avaliaram a remoção de N-Amon em um sistema de WCTF no tratamento de águas subterrâneas sintéticas. O sistema contemplava 4 tipos diferentes de materiais filtrante, cascalho, carvão ativado granular, rocha vulcânica e zeolita e como vegetação a *Canna Indica*. A concentração inicial de N-Amon era de 69 a 74 mg L<sup>-1</sup>. Os melhores resultados foram para os sistemas preenchidos com zeolita (89,20%) e carvão ativado granular (53,70%). Os autores justificaram esses resultados devido aos materiais filtrantes apresentarem alto poder de adsorção e forte capacidade de troca catiônica.

Na EIII e EIV com a segunda *tide* e a oxigenação do efluente antes de retornar ao sistema, ocorreu o aumento da disponibilidade de OD no efluente, intensificando o processo de nitrificação e elevando a remoção do N-Amon. Em relação a EI a remoção de N-Amon aumentou em média de 29% (EIII) e 32% (EIV) e em relação a EII o aumento na eficiência foi de média 22% (EIII) e 25% (EIV).

Pang et al. (2022) também observaram os efeitos positivos da recirculação do efluente na remoção de N-amon (6,87 mg L<sup>-1</sup>) em águas residuais sintética. Os autores obtiveram elevada remoção de 93% a 99% em um sistema de WCTF (40 L) de dois estágios

inundação/repouso em horas (8:4 sem fonte de C e 8:4 com fonte de C) com recirculação do efluente.

O sistema foi preenchido com uma mistura de zeólita e pedra calcária (10 cm), brita (50 cm), palha de arroz (8 cm) e cascalho (10 cm) e plantada com *Myriophyllum Verticillatum*. Os autores concluíram que a recirculação do efluente promove a inserção de OD para o sistema e o maior tempo de repouso favorece a remoção do N-Amon.

Diversos autores (Wu et al., 2011; Hu, Zhão e Rymszewecz, 2014; Li, Wu e Dong, 2015; Roth et al. 2021) descreveram a remoção do N-Amon em sistema de WCTF em duas etapas, inundado e drenado: durante a inundação do sistema os íons de  $\text{NH}_4^+$  são adsorvidos a cargas negativas superficial do material suporte e durante o período de drenagem o ar é puxado para o interior dos porosos do material suporte e então os íons de  $\text{NH}_4^+$  adsorvidos são rapidamente nitrificados. E na próxima inundação os íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  são dessorvidos na água e desnitrificados em condições anóxica.

Portanto, a recirculação do efluente e oxigenação elevaram a eficiência de remoção de N-NTK e N-Amon, como observado nas etapas III e IV deste estudo.

As eficiências de remoção de nitrito foram positivas nas EI e EII com médias de 69% e 61%, enquanto nas EIII e EIV se observou leve acúmulo na concentração das amostras de efluente. Entretanto as concentrações de nitrito no efluente foram sempre inferiores a  $0,43 \text{ mg L}^{-1}$ .

O nitrito é produto intermediário da nitrificação e desnitrificação. No processo de nitrificação ocorre a oxidação da amônia a nitrito (nitritação) e a nitrato (nitratação), e no processo de desnitrificação a redução de nitrato a nitrito e a nitrogênio gasoso. Portanto, quando os processos de nitrificação e desnitrificação não são completos pode ocorrer acúmulo tanto de nitrito quanto de nitrato no efluente (Li et al., 2019; Roth, 2020; Xu et al., 2022; Tan et al., 2021).

Nas etapas III e IV em que ocorreu acúmulo de nitrito (média de  $0,067 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,189 \text{ mg L}^{-1}$ ) pode-se observar que a eficiência de remoção do N-amon foi maior em relação as outras etapas (I e II). Segundo Guo et al. (2017), maior remoção de N-Amon pode ocasionar o aumento da concentração de nitrito, e quando este não é transformado imediatamente pode provocar acúmulo.

Tan et al (2021) obtiveram resultados semelhantes ao presente estudo, onde verificaram acúmulo de nitrito no efluente ao avaliarem um sistema de WCTF com adição de bactérias nitrificantes e desnitrificantes (*Pseudomonas Stutzri*). Dois tanques com adição de

bactéria apresentaram um acúmulo de nitrito de aproximadamente  $0,66 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  e um tanque sem adição de bactéria o acúmulo foi de  $1,91 \text{ mg L}^{-1}$ .

Segundo os autores, o processo incompleto de oxidação da amônia pode causar o acúmulo de nitrito, uma vez que foi observado a diminuição da concentração do N-Amon e o aumento da concentração do nitrito no efluente.

Xu et al. (2022) também observaram leve acúmulo de nitrito no efluente ao estudarem um sistema de WCTF com 4 diferentes materiais filtrante, cascalho, carvão ativado granular, rocha vulcânica e zeólita. O acúmulo de nitrito ocorreu com as concentrações abaixo de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ . Os autores acreditam que isso pode ter acontecido devido a desnitrificação não ter sido completa pela alta concentração de OD proporcionado pelo sistema de WCTF e baixa concentração de matéria orgânica.

LI et al. (2023) avaliaram um sistema de WCTF (160 L) na remoção de nitrogênio em águas residuais pouco poluídas, utilizando como material suporte a zeólita e o biochar e como vegetação a macrófita *Calamus*. Os autores também observaram acúmulo de nitrito e maior remoção de N-Amon, como verificado no presente estudo. Os autores sugeriram que o acúmulo de nitrito no efluente foi devido a nitrificação ter sido parcial e a desnitrificação incompleta pela baixa concentração de matéria orgânica.

Pang et al. (2022) analisaram um sistema de WCTF de dois estágios inundação/repouso em horas (8:4 sem fonte de C e 8:4 com fonte de C) com recirculação do efluente e obtiveram remoção positiva de nitrito, que variaram de 47,93% a 63,34%. Esses valores foram semelhantes as determinadas nas etapas EI e EII deste estudo. Os autores atribuíram a oxidação do nitrito para nitrato ao processo de oxigenação do sistema e ao maior tempo de repouso (8 h).

Roth (2020) obteve eficiência de remoção de nitrito de 36% a 58% em um sistema WCTF de apenas uma *tide* operando com 4 etapas diferentes, sendo duas etapas semelhante as etapas I (48 h cheio/12 h vazio) e II (36 h cheio/12 h vazio) do presente estudo. As concentrações de nitrito nas amostras de efluente se mantiveram entre  $0,004$  e  $0,016 \text{ mg L}^{-1}$ .

Segundo Han et al. (2019), Hu, Zhão e Rymaszewecz (2014), o OD preenche os poros do material suporte durante o período de drenagem e o nitrogênio aderido à superfície do material suporte é oxidado via nitrificação, devido ao ambiente aeróbico na camada externa do biofilme. Enquanto na parte interna do biofilme ocorre a resistência da difusão do OD, ocasionando baixa concentração ou nula, proporcionando um ambiente anaeróbico que promove a desnitrificação heterotrófica. Portanto, ocorre o mecanismo de remoção simultânea de nitrogênio (NDS).

As eficiências médias de remoção de nitrato foram de 73% na EI, 80% na EII, 57% na EIII e de 66% na EIV. Houve diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre as EI e EIII, EII e EIII e entre as EII e EIV. Foi possível notar que a inserção da segunda *tide* e a oxigenação do efluente acarretou uma redução da eficiência de remoção do nitrato, entretanto não houve acúmulo do mesmo no efluente.

Roth (2020) obteve valores inferiores aos observados neste estudo, os valores de eficiência de remoção de nitrato variaram de 10% a 41%. O autor avaliou um sistema de WCTF (117 L), preenchido com fragmentos de cerâmica vermelha e plantado com *Althernanthera philoxeroides* no tratamento de efluente sintético com apenas uma *tide* e quatro etapas diferentes de tempo de inundação. As eficiências de remoção diminuíram com a redução do tempo de inundação.

Diversos autores (Xu et al., 2022; Pang et al., 2022; Li et al., 2019; Li, Wu, Dong, 2015; Pang et al., 2015; Ju et al., 2014) obtiveram acúmulo de nitrato ao avaliarem sistema de WCTF e subsuperficial vertical. Os diversos estudos apontaram a desnitrificação incompleta como a principal razão deste acúmulo, o processo de desnitrificação pode ser afetado pela alta concentração de OD, baixa carga orgânica e temperatura do afluente.

A remoção do nitrogênio ocorre principalmente por degradação microbiana, nos processos de nitrificação e desnitrificação (Xu et al., 2021). Entretanto, alguns fatores influenciam na eficiência desses processos, tais como: capacidade de troca catiônica do material suporte, relação DQO/NT, número de ciclo e tempo de inundação e repouso (Roth, 2020).

Segundo Zhi e Ji (2014) a desnitrificação completa ocorre quando relação DQO/NT excede a 6. A taxa de desnitrificação tem alta relação com a disponibilidade de matéria orgânica no afluente e muitas vezes é limitada pela falta desta fonte.

No presente estudo os valores médios da relação DQO/NT foram de 5,9 na EI, 5,8 na EII, 8,8 na EIII e 7,0 na EIV. Apesar de apresentar condições próximas e superiores as ideias sugeridas por Zhi e Ji (2014) para que não ocorresse acúmulo de nitrito e nitrato, foi observado nas etapas EIII e EIV que continham a recirculação e a oxigenação do efluente, o acúmulo de nitrito.

Tan et al. (2021) salientou que a nitrificação contribui principalmente para a remoção de N-Amon e por consequência gera os íons nitrato. No entanto, nem todas as diminuições de N-Amon levam ao acúmulo de nitrato pois, o N-Amon e o nitrato podem ser removidos diretamente por nitrificação heterotrófica.



Os mesmos autores, obtiveram elevada remoção de N-Amon (72,6% - 95,5%) e NT (70,9% - 91,8%), onde as bactérias heterotróficas de nitrificação-desnitrificação aeróbias foram as principais responsáveis.

Nas etapas III e IV do presente estudo com o incremento da recirculação e oxigenação do efluente, o processo de nitrificação se intensificou, o que pode ter induzido a nitrificação parcial, onde a nitrificação foi mais rápida do que o processo de nitratação e os íons de nitrito não foram transformados logo na sequência.

A relação DQO/NT na primeira *tide* foi positiva para o processo de desnitrificação, com valores superiores a 6. Na segunda *tide* não foi mensurada a quantidade de matéria orgânica disponível para o processo de desnitrificação, entretanto, a concentração de OD era alta, desfavorecendo este processo. Portanto, pode ter ocorrido desnitrificação incompleta influenciada pela alta concentração de OD e baixa carga orgânica, ocasionando também acúmulo de nitrito.

O percentual de nitrificação e desnitrificação mostram que ocorreu tanto a nitrificação quanto a desnitrificação nas etapas avaliadas. Nas etapas III e IV com a recirculação e oxigenação, a nitrificação aumentou e a desnitrificação reduziu. Os percentuais de nitrificação foram de 49,34%, 65,19%, 74,28% e 79,87% nas etapas I, II, III e IV, respectivamente. Já para a desnitrificação foi de 73,83%, 90,84%, 78,78% e 84,81% nas etapas I, II, III e IV, respectivamente.

Pode-se notar que a nitrificação aumentou ao longo das etapas avaliadas, assim como também a eficiência de remoção de N-Amon. Enquanto a desnitrificação se apresentou elevada em todas as etapas, sendo a EII com melhor percentual e é onde ocorreu melhor remoção de nitrato (80%). Com isso, pode-se concluir que nas etapas III e IV ocorreu o processo de nitrificação e desnitrificação incompletos, causando o acúmulo de nitrito, possivelmente pela redução do tempo de tratamento, maior concentração de OD e baixa carga orgânica.

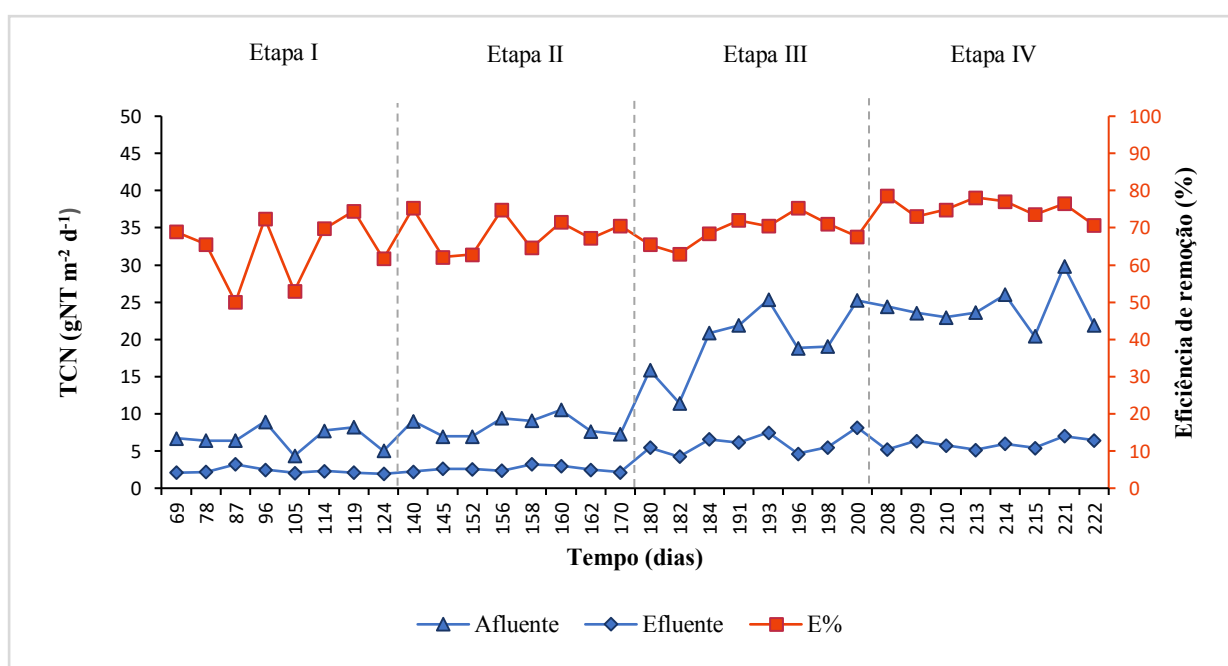
A partir dos resultados da comunidade microbiana realizado neste trabalho a fim de aprofundar as investigações sobre os processos de remoção biológica do nitrogênio (Item 4.4 a seguir), foi possível constatar a presença de microrganismos heterotróficos de nitrificação e desnitrificação aeróbia (gêneros *Dechloromonas*, *Zoogloea* e *Acinetobacter*), ou seja, bactérias que realizam o processo de nitrificação e desnitrificação simultaneamente (SND) em condições aeróbias, confirmando a ocorrência dos dois processos nas etapas avaliadas (I, II, III e IV).

As eficiências médias de remoção de NT foram de 64%, 69%, 69% e 75% nas etapas I, II, III e IV, respectivamente. Foi observado diferença estatística significativa somente entre

a EI e a EIV. Apesar de ter ocorrido acúmulo de nitrito no efluente, a eficiência de remoção de NT não foi influenciada significativamente.

Na Figura 21 é apresentada a variação da taxa de carregamento orgânico em termos de nitrogênio total (TCN), e a eficiência de remoção ao longo do tempo de operação das etapas I (48 h/ 12 h, uma *tide*), II (36 h/ 12 h, uma *tide*), III (6 h/ 6 h, duas *tides*) e IV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação).

**Figura 21 - Variação da taxa de carregamento orgânico em termos de nitrogênio total (TCN), e a eficiência de remoção ao longo do tempo de operação das etapas (I, II, III e IV).**



Fonte: Autoria própria (2023).

Pode-se observar que à medida que o tempo de ciclo foi reduzido, a taxa de carregamento orgânico em termos de NT foi aumentando. As taxas médias aplicadas foram de  $6,73 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ,  $8,37 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ,  $18,82 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e  $24,11 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  nas etapas I, II, III e IV, respectivamente. Entretanto, o aumento da carga de nitrogênio no sistema não influenciou na eficiência de remoção deste parâmetro, ao contrário, a maior eficiência de remoção (75%) ocorreu na etapa IV que apresentou maior valor de carregamento orgânico de nitrogênio ( $24,11 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ).

Roth (2020) verificou variações na eficiência de remoção de NT de 62% a 68%, valores semelhantes aos encontrados neste estudo. O autor avaliou um sistema de WCTF (117 L), operando com apenas uma *tide*. Ele manteve as características do afluente nas diferentes

etapas operacionais e observou que com a redução do tempo de inundação e repouso, a eficiência de remoção de NT diminuiu.

Diferente dos resultados observados neste estudo, em que o aumento da carga de NT e redução do tempo de inundação e repouso não ocasionaram redução da eficiência deste parâmetro. Portanto, a recirculação e oxigenação do efluente nas etapas EIII e EIV influenciaram positivamente na remoção de NT, uma vez que o N-Amon foi melhor removido nestas etapas.

Xu et al. (2022) obteve eficiência de remoção de NT de 15,65% a 75,42%. Os autores avaliaram um sistema de WCTF com 4 diferentes materiais filtrante (cascalho, carvão ativado granular, rocha vulcânica e zeolita). Os melhores resultados obtidos foram com o material suporte zeolita, devido ao seu bom desempenho de adsorção de N-Amon. Porém a eficiência de remoção de NT foi significativamente menor que a remoção de N-Amon (89,20%) devido ao acúmulo de nitrato no efluente.

Em um WCTF operado com múltiplas *tides*, Hu, Zhão e Rymaszewecz (2014) observaram médias de remoção de 40% a 86% num sistema preenchidos com cascalho. O sistema foi operado com três *tides* (inundação de 50 minutos a 2:40 horas e repouso de 10 minutos a 1 hora), a menor remoção foi devido a limitação da nitrificação por baixo tempo de repouso (10 minutos).

Pang et al. (2022) ao avaliarem um sistema de WCTF com dois estágios inundação/repouso em horas (8:4 sem fonte de C e 8:4 com fonte de C) obtiveram eficiências de remoção de 75% a 82%. Os autores atribuíram as eficiências de remoção ao processo de recirculação do efluente, e mesmo com acúmulo de nitrato no efluente a eficiência de remoção de NT não foi influenciada.

Tan et al. (2020) obtiveram elevada remoção de NT ao avaliarem um sistema WCTF em escala piloto com processo de NDS. Os valores variaram de 70,9% a 91,8% de remoção de NT, os autores ressaltaram que a circulação do efluente no sistema foi significativo para a remoção de N-amon e NT mesmo em baixa temperatura (7,1°C – 12,7°C).

A partir destes resultados foi possível verificar que a remoção do nitrogênio total pode ser influenciada por diversos fatores, como material suporte (capacidade catiônica), relação DQO/NT, macrófita, temperatura e configuração do sistema que interfere na estrutura e atividade da comunidade microbiana (SILVEIRA et al., 2022).

A redução do tempo de inundação da EI para a EII não apresentou diferença estatística significativa na remoção das frações de nitrogênio, no entanto, a EII apresentou melhores eficiências de remoção em relação a EI.

Já às múltiplas *tides* proporcionam um incremento na remoção de nitrogênio. Essa estratégia operacional permitiu que o sistema ultrapasse o limite da capacidade de adsorção do N-Amon no material suporte, pois ocorreu mais ciclos de adsorção e regeneração, assim como também ocasionaram condições aeróbias e anóxicas, intensificando o processo de nitrificação.

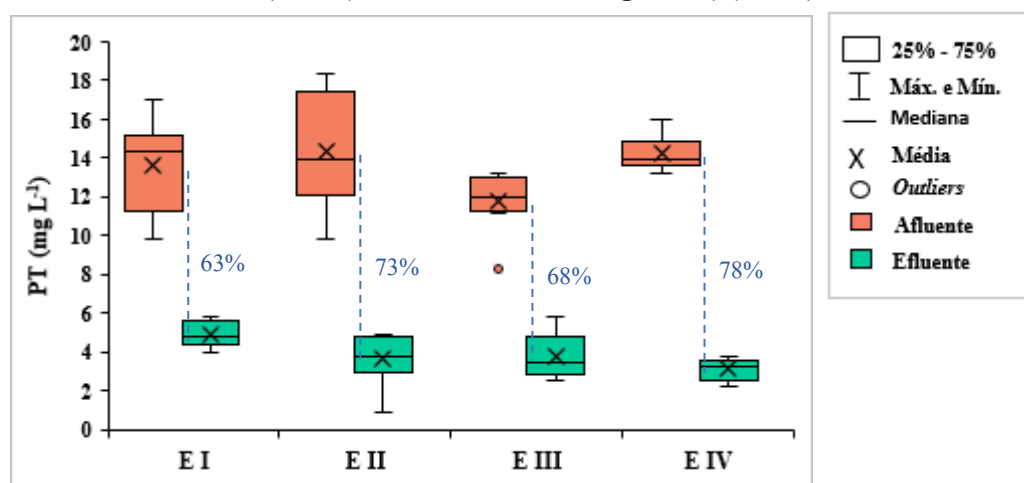
A oxigenação do efluente na segunda *tide* intensificou ainda mais o processo de nitrificação, elevando a remoção de N-Amon e N-NTK, assim como as múltiplas *tides*, ocasionaram acúmulo de nitrito no efluente. No entanto, esse acúmulo de nitrito não influenciou significativamente na remoção do NT.

#### 4.2.4 Remoção de matéria fosforada

Em WCs a remoção de fósforo total (PT) ocorre principalmente pelos processos de adsorção e precipitação com sais metálicos, como ferro (Fe), alumínio (Al) e cálcio (Ca), em menor proporção a remoção pode ocorrer através das raízes das plantas, assimilação microbiana e absorção por bactérias acumuladoras de fósforo (DOTRO et al., 2017; LI et al., 2022).

Na Figura 22 é apresentada a variação dos valores de concentração de PT (n = 16) nas amostras de afluente e efluente nas etapas I, II, III e IV.

**Figura 22 - Variação dos valores de concentração de PT nas amostras filtradas de afluente e efluente e eficiência média de remoção nas etapas I (48 h/ 12 h, uma *tide*), II (36 h/ 12 h, uma *tide*), III (6 h/ 6 h, duas *tides*) e IV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação) (n = 16).**



Fonte: Autoria própria (2023).

Os valores médios de PT nas amostras de afluente foram de 13,6 mg L<sup>-1</sup>, 14,33 mg L<sup>-1</sup>, 11,75 mg L<sup>-1</sup> e 14,23 mg L<sup>-1</sup> nas etapas I, II, III e IV, respectivamente (Tabelas 10, 11, 12 e 13). Não foi observado diferença estatística significativa (p>0,05) entre as amostras. De acordo

com classificação de Metcalf e Eddy (2016) o afluente apresenta concentração alta em relação a este parâmetro para esgoto sanitário.

As eficiências médias de remoção de PT foram de 63% na EI, 73% na EII, 68% na EIII e de 78% na EIV. Foi constatado diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) apenas entre as EI e EIV.

A redução no tempo de inundação da EI (48 h) para EII (36 h), não ocasionou a redução da remoção de PT, como observado por Roth (2020). Em relação as *tides* não foi observado diferença estatística significativa entre a EIII (duas *tides*) com as EI e EII (uma *tide*). Entretanto, a EIV operou com duas *tides* e mais o incremento da oxigenação do efluente antes da recirculação, melhorando significativamente a eficiência de remoção de PT e apresentando diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) com a EI.

Alguns autores têm considerado a adsorção e a precipitação com sais metálicos (Fe, Al e Ca), como os principais mecanismos de remoção de PT em WCs (LI et al., 2023; PACHECO, 2022; HAN et al., 2019; LIMA et al., 2016). Roth et al. (2021), ao avaliar a estrutura da cerâmica vermelha constatou que em sua composição tem-se grande porcentagem destes compostos (Fe, Al e Ca), indicando que a cerâmica vermelha pode aprimorar a remoção de PT.

Ilyas e Masih (2018) e Pacheco (2022) sugeriram que o aumento da disponibilidade de oxigênio dissolvido no sistema, por meio de aeração intermitente ou recirculação (múltiplas *tides*) pode aprimorar ainda mais a remoção do PT, através da aceleração do processo de precipitação e adsorção de PT ao substrato.

Como pode ser observado na Figura 22, a maior eficiência de remoção de PT ocorreu na EIV, onde a oxigenação do efluente na segunda *tide* pode ter ocasionado a remoção do PT também por precipitação. Pois, com maior concentração de OD no sistema ocasionado pela oxigenação do efluente, pode ocorrer a oxidação do ferro presente no material suporte (fragmentos de cerâmica vermelha) para  $Fe^{3+}$ , que ao contato com as formas de fosfato age como coagulante formando um sal insolúvel de fosfato férrico que precipita (CABRAL et al., 2021; SILVA, 2009). Desta maneira, além da remoção do PT por adsorção também pode ter ocorrido por precipitação, elevando a eficiência de remoção de PT.

Pacheco (2022), também notou elevada eficiência de remoção de PT (65% e 64%) ao aplicar duas *tides* em um WCTF (117 L), preenchido com fragmentos de cerâmica vermelha e plantado com *Althernanthera philoxeroides* no tratamento de esgoto sanitário sintético. O aumento da eficiência de remoção de PT foi de aproximadamente 38%, comparada com

aplicação de apenas uma *tide*. Segundo a autora, a recirculação proporciona renovação do OD no WCTF, acelerando a remoção do PT por adsorção no substrato e precipitação.

Neste estudo foi possível notar que mesmo com a redução do tempo de cheia (48 h para 12 h) e as altas concentrações de PT ( $\sim 13 \text{ mg L}^{-1}$ ) nas amostras de afluente não ocorreu redução da eficiência de remoção de PT. Assim, o WCTF foi capaz de suportar as variações impostas sem permitir o acúmulo deste parâmetro no efluente, mostrando mais uma vez a robustez dos sistemas de *wetlands* como descrito na literatura. A melhor eficiência de remoção de PT (78%) ocorreu com a maior taxa de carregamento orgânico de PT ( $6,47 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) no sistema.

Vale ressaltar que o WCTF do presente estudo está em funcionamento há aproximadamente 880 dias, no entanto continua apresentando elevadas eficiências de remoção de PT, devido principalmente ao material suporte (fragmentos de cerâmica vermelha) que apresenta alta capacidade adsortiva e aliado a renovação do OD no sistema, proporcionado pelo WCTF, promove mais ciclos de adsorção e regeneração do meio, mantendo a eficiência do tratamento.

Estudos vem investigando materiais suporte com capacidade adsortivas de PT para aprimorar a eficiência de remoção deste parâmetro em sistemas de WC, assim como também a sua recuperação (HAN et al., 2019; ROTH, 2020; TAN et al., 2019).

Tan et al. (2019) obtiveram remoção de 97,8% e 38,1% na concentração de PT num sistema composto por dois WCTF (9,42 L e 9,60 L) de fluxo descendente, construídos de forma idêntica, o sistema A-TFCW usando alumina ativada (AA) como substrato e S-TFCW usando ceramisita de xisto (SC). A melhor remoção ocorreu no sistema A-TFCW (97,8%), segundo o autor essa eficiência de remoção pode ter ocorrido devido ao material suporte AA conter mais grupos ativos disponíveis para ligar ao PT e apresentar maior área superficial em relação ao material suporte SC.

Hu, Zhão e Rymaszewecz (2014), observaram eficiências de remoção de 84% a 95% de PT em um sistema de WCTF com múltiplas *tides*, preenchido com cascalho e plantado com *Phragmites australis*. A estratégia operacional adotada contemplava três ciclos, onde os tempos de inundação variavam de 50 minutos a 2:40 horas e tempo de repouso de 10 minutos a 1 hora.

Os autores ressaltaram que as múltiplas *tides* proporcionam mais ciclos de adsorção/regeneração do material suporte superando essa limitação e melhorando a eficiência de remoção.

Li, Wu e Dong (2015) observaram remoção de 10% a 90% na concentração de PT em um sistema de WCTF (200 L; 41% de porosidade), preenchido com areia grossa (5 a 10 mm) e

plantado com *Juncus effusus*. O sistema foi operado com ciclos de 8 h (4 h inundado e 4 h repouso), com taxa de recirculação de 3:1 e alimentado com efluente sintético. Os autores observaram que a eficiência de remoção de PT aumentou com o aumento da concentração da matéria orgânica, em termos de COT (20 mg L<sup>-1</sup> a 200 mg L<sup>-1</sup>), indicando que pode ter ocorrido remoção biológica de PT.

Ju et al. (2014) avaliaram um sistema de WCTF integrado por eletrolise. O sistema era composto por dois WC, preenchidos com zeolita e biocerâmica e plantado com *Juncus Effusus*. Um sistema era combinado a eletrólise e outro não. O sistema eletrolisado apresentou remoção superior a 95% de PT, enquanto o sistema sem eletrólise obteve remoção de 19,8% a 43,8% de PT.

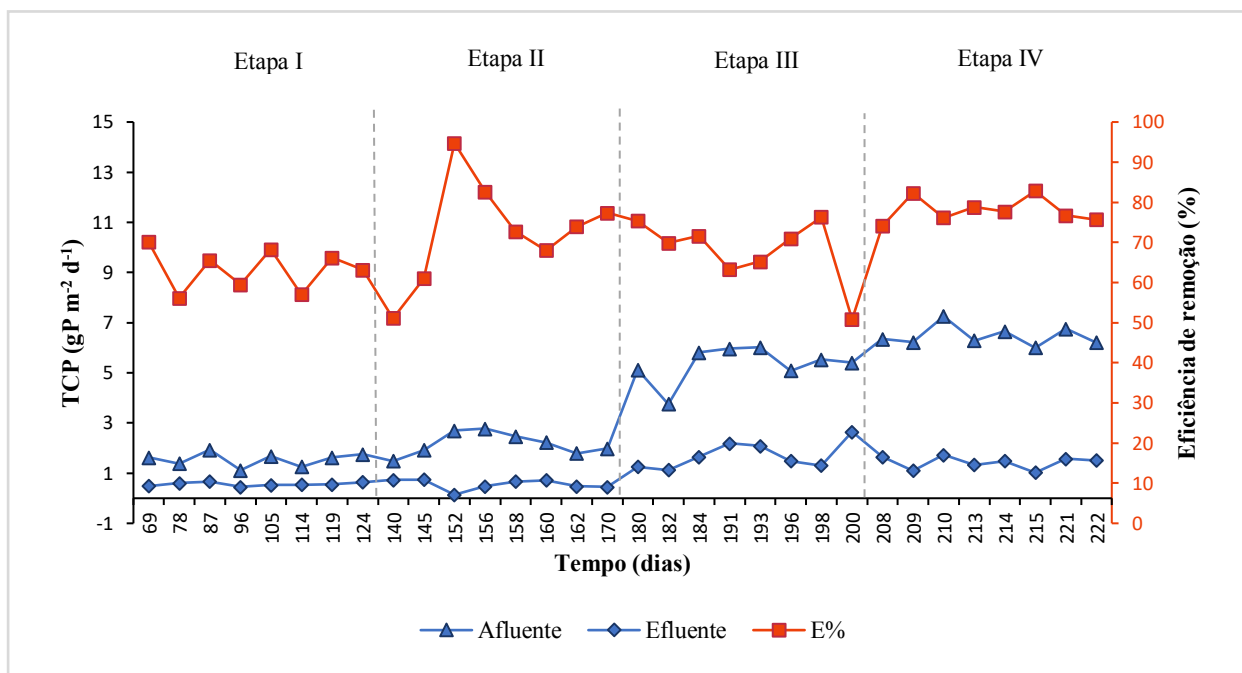
Os autores justificaram que o sistema eletrolisado obteve melhor remoção de PT devido ao coagulante de ferro férrico que se formou *in-situ* através da eletrodissolução de um ânodo de sacrifício (placa de ferro).

Tan et al. (2021) obtiveram elevada remoção de PT com valores de remoção de 83,2% a 92,4%. O sistema WCTF foi preenchido com uma mistura porosa de alumina ativada e cerâmica biológica (0,6 m) e seixos (0,1 m), com adição de bactérias nitrificantes – desnitrificantes (*Pseudomonas stutzeri*). Os autores atribuíram a remoção principalmente ao processo de adsorção pelo material suporte e intensificação pelas bactérias na remoção biológica do PT.

Os autores ressaltaram que o fósforo é removido mais rapidamente em ambiente aeróbio e que pode ocorrer liberação de fósforo no efluente ou redução da eficácia de remoção quando exposto por um período mais prolongado ao ambiente anaeróbio.

Na Figura 23 é apresentada a variação da taxa de carregamento orgânico em termos de fósforo total (TCP) e a eficiência de remoção ao longo do período de operação do sistema em cada etapa avaliada (I 48 h/12 h, uma *tide*; II 6 h/12 h, uma *tide*; III 6 h/6 h, duas *tides* e IV 6 h/6 h, duas *tides* + oxigenação).

**Figura 23 - Variação da taxa de carregamento de matéria orgânica em termos de fósforo total e a eficiência de remoção ao longo do período de operação das etapas I, II, III e IV.**



Fonte: Autoria própria (2023).

As taxas de carregamento de fósforo aplicadas no sistema de WCTF nas etapas EI, EII, EIII e EIV foram de 1,55 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, 2,17 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, 5,34 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e 6,47 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, respectivamente. Esse aumento é consequência da redução do tempo de tratamento, enquanto foi mantido, aproximadamente, as mesmas características do afluente.

É possível observar que com a redução do tempo de tratamento e aumento da taxa de carregamento orgânico em termos de PT, as eficiências de remoção não foram influenciadas, pelo contrário, a eficiência foi mantida (EIII) e aumentada em até 15% (EII e EIV), o que significa que o sistema é robusto diante das variações impostas durante o tratamento.

Li, Wu e Dong (2015) observaram que a remoção de PT aumentou com o incremento da concentração de matérias orgânica em termos de COT (20 a 200 mg L<sup>-1</sup>). A remoção variou de 0,3 a 1,9 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> de PT, com eficiência de remoção de 10% a 90%. Os autores avaliaram um sistema de WCTF (200 L), preenchido com areia grossa (5 a 10 mm) e plantado com *Juncus effusus*. O sistema foi operado com ciclos de 8 h (4 h inundado e 4 h repouso) e alimentado com efluente sintético (4,9 a 6,3 mgPT L<sup>-1</sup>).

Roth (2020) obteve valores que variaram de 28% a 79% de remoção de PT. O autor avaliou um sistema de WCTF (117 L) preenchido com fragmentos de cerâmica vermelha, plantado com *Althernanthera philoxeroides* no tratamento de efluente sintético com apenas uma *tide* em quatro etapas diferentes de tempo de inundação (48 h, 36 h, 24 h e 12 h). Foi observado



que a redução do tempo de inundação culminou na redução da eficácia de remoção de PT em função da redução do tempo de tratamento e aumento das taxas de carregamento aplicadas nas etapas E1, E2, E3 e E4 que foram de  $0,93 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ,  $1,12 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ,  $1,59 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e  $2,01 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , respectivamente. Diferentemente do que foi observado no presente estudo, onde a redução do tempo de inundação da EI para EII (48 h - 36 h) apresentou aumento na eficiência de remoção em 10%.

No presente estudo foi possível verificar que o WCTF foi capaz de suportar as variações das taxas de carregamento de PT, sem perder eficiência de remoção.

A redução do tempo de inundação da EI para a EII e a recirculação na EIII não apresentaram influência significativa na remoção deste parâmetro, porém, a EII apresentou maior percentual de remoção em relação a EI e a EIII.

Já o incremento da recirculação e oxigenação do efluente na EIV favoreceram a remoção deste parâmetro, pois além de proporcionar mais ciclos de adsorção e regeneração do material suporte, pode ter proporcionado a precipitação do PT por íons férricos. Segundo Tan et al. (2021), um ambiente aeróbico também é favorável a remoção de PT.

#### 4.3 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE INUNDAÇÃO, RECIRCULAÇÃO E OXIGENAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

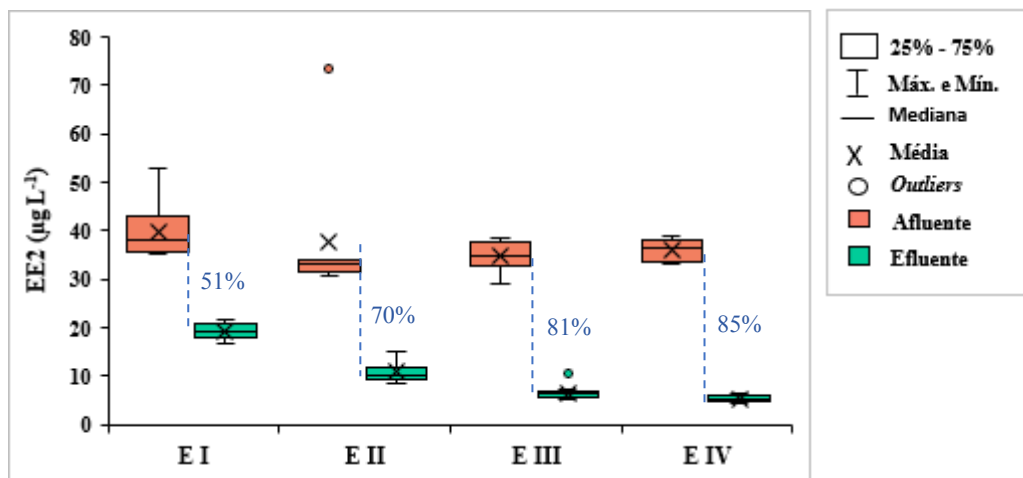
Foi analisado a eficiência de remoção de dois contaminantes emergentes no sistema de WCTF, sendo eles: o hormônio  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2) e o produto de higiene de uso pessoal triclosan (TCS).

##### 4.3.1 Remoção de $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2)

As principais vias de remoção do EE2 em sistemas de WC são a sorção em superfícies orgânicas e a biodegradação aeróbia (ILYAS e VAN HULLEBUSCH, 2020). Entretanto, não se pode ignorar os processos de remoção por absorção pelas plantas e a fotodegradação (CAMPOS et al., 2019, NUEL et al., 2018).

Na Figura 24 é apresentada a variação das concentrações de EE2 ( $n = 16$ ) nas amostras do afluente e do efluente das etapas I, II, III e IV.

**Figura 24 - Variação dos valores de concentração de EE2 nas amostras de afluente e efluente e eficiência média de remoção nas etapas estudadas EI (48 h/ 12 h, uma *tide*), EII (36 h/ 12 h, uma *tide*), EIII (6 h/ 6 h, duas *tides*) e EIV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação) (n = 16).**



Fonte: Autoria própria (2023).

As concentrações médias do contaminante emergente EE2 nas amostras de afluente foram de  $39,76 \mu\text{g L}^{-1}$  na EI,  $37,84 \mu\text{g L}^{-1}$  na EII,  $34,92 \mu\text{g L}^{-1}$  na EIII e de  $36,13 \mu\text{g L}^{-1}$  na EIV (Tabelas 10, 11, 12 e 13). Foi observada diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre a EI e EII.

O EE2 foi removido com maior eficiência na EIV com 85%, seguido pela EIII com 81%, a EII com 70% e por último a EI com 51%. No entanto, não foi constatada diferença estatística significativa ( $p > 0,05$ ) entre a EIII e EIV, as quais apresentam maiores remoções de EE2.

As melhores remoções nas EIII e EIV podem estar associadas à quantidade de *tides* aplicadas no sistema e a oxigenação do efluente antes da recirculação, proporcionando maiores taxas de transferência de oxigênio para o material suporte e um segundo momento de contato do contaminante emergente com os microrganismos contidos no material suporte, elevando a degradação microbiana.

Araujo (2018) ao avaliar a redução de micropoluentes por um sistema composto por um tanque séptico seguido de um sistema WC de fluxo vertical com recirculação, associou a melhor eficiência de remoção do sistema a recirculação do efluente. O autor acredita que a recirculação possibilita novas oportunidades de contato do efluente com os microrganismos do tratamento e melhora a entrada de oxigênio no sistema, os quais elevam a degradação microbiana dos compostos orgânicos.

Ainda segundo Araujo (2018) os rizomas das macrófitas promovem a existência de substrato e trocas gasosas para as comunidades microbianas, que são essenciais para a redução de compostos farmacêuticos.

Apesar do EE2 ter moderada tendência de adsorção em superfícies orgânicas pelas suas características físico-químicas ( $\log K_{ow} = 3,6$ ), neste estudo foi possível verificar que a melhor remoção deste hormônio ocorreu na EIV, onde foi adotado como estratégia operacional a segunda *tide* e a aeração do efluente antes da recirculação, com isso a manutenção das condições aeróbias, favorecendo a biodegradação aeróbia.

Diversos autores constataram elevadas eficiências de remoção de EE2 em sistemas de WC, onde relataram a biodegradação aeróbia como uma das principais vias de remoção do EE2 em sistema de WC.

Ilyas e Hullebusch (2020) realizaram uma revisão sobre ocorrência, destino e remoção de hormônios esteroides durante tratamento com diferentes configurações de WC, sendo estes, WC de fluxo superficial, WC de fluxo horizontal, WC de fluxo vertical e um WC híbrido. Os autores relataram que o sistema WC híbrido apresenta melhor desempenho de remoção de EE2 (78%) em relação aos outros sistemas (WC de fluxo superficial com 51%, WC de fluxo horizontal com 52% e WC de fluxo vertical com 50% de remoção). De acordo com os autores, a biodegradação aeróbia e/ou anaeróbia foi dominante nos sistemas, seguido pela sorção.

Marcelino (2019) avaliou o desempenho de um sistema de WC (12 L) de fluxo vertical, preenchido com fragmentos de cerâmica vermelha (63% de porosidade), plantado com *Pistia Stratiotes*. O sistema foi alimentado com esgoto sanitário sintético e operado em batelada. A autora obteve remoção satisfatória do EE2 com eficiência máxima de 69%.

Herrera-Melián et al. (2015) observaram que o sistema de WC de fluxo vertical removeu quase completamente os resíduos de EE2, quando estavam avaliando a redução de colmatação e a remoção de resíduos hormonais em sistema de WC de fluxo vertical como pré-tratamento para posterior passagem por um sistema de WC híbrido. Os autores atribuíram essa eficiência a combinação da adsorção no substrato orgânico e a biodegradação aeróbia.

Ávila et al. (2014) avaliaram a capacidade de um sistema WC híbrido em escala mesocosmo, construídos com dois WC de fluxo vertical (3 m<sup>2</sup>), um WC de fluxo horizontal (2 m<sup>2</sup>) e um WC de fluxo superficial (2 m<sup>2</sup>) com diferentes taxas de carga hidráulica (0,06, 0,13 e 0,18 m d<sup>-1</sup>) na remoção de contaminantes orgânicos emergentes. O sistema com fluxo vertical apresentou maior eficiência na remoção de EE2 em relação aos outros sistemas, o que é atribuído às vias de biodegradação aeróbias predominantes nos leitos de fluxo vertical.

Kumar et al. (2011) obtiveram eficiência de remoção superior a 90% para o EE2, ao estudarem a remoção dos hormônios endócrinos estrogênicos estradiol e EE2 em um sistema sequencial composto por três tanques de WC de fluxo superficial com diferentes macrófitas. Sendo estas, flutuantes (*Eichornia crassipes*), emergentes (*Oriza sativa*, *Hydrilla verticillata*, *Myriophyllum*, *Cyphoma gibbosum*) e submersas (*Limna gibba* e *Cyphoma gibbosum*). Os autores atribuíram à eficiência de remoção a adsorção e a biodegradação.

Song et al. (2009) avaliaram a remoção de EE2 em efluente municipal, tratando em sistema de WC de fluxo vertical com diferentes profundidades do material suporte (areia) (7,5, 30 e 60 cm) e plantado com *Phragmites australis*. Os autores atribuíram a maior eficiência ao sistema com menor camada de material suporte, onde se obteve eficiência de 75,3% para o EE2. O sistema operou em condições insaturadas, com maiores densidades de raízes da macrófita, proporcionando maior entrada de oxigênio e a manutenção das condições aeróbias. Apenas 12% da remoção foi atribuída a adsorção na areia.

Segundo Araujo (2018) a correlação positiva entre a eficiência de remoção de micropoluentes com o nitrogênio indica que a biodegradação pode estar associada com o processo de nitrificação.

Neste estudo foi possível verificar a correlação positiva da remoção do EE2 com NT e N-Amom. Através da correlação de Pearson foi possível confirmar a correlação positiva entre a eficiência de remoção de EE2 com o nitrogênio total ( $r = 0,8920$  e  $p = 0,1080$ ) e com o N-Amon ( $r = 0,9370$  e  $p = 0,0629$ ), indicando que o processo de nitrificação teve influência positiva na remoção de EE2.

Portanto, neste estudo é provável que a remoção do EE2 tenha ocorrido principalmente em decorrência da nitrificação em condições aeróbias proporcionadas pelo sistema de WCTF e as estratégias operacionais adotadas, que aumentaram as taxas de transferência de oxigênio no sistema e elevaram a biodegradação dos compostos orgânicos.

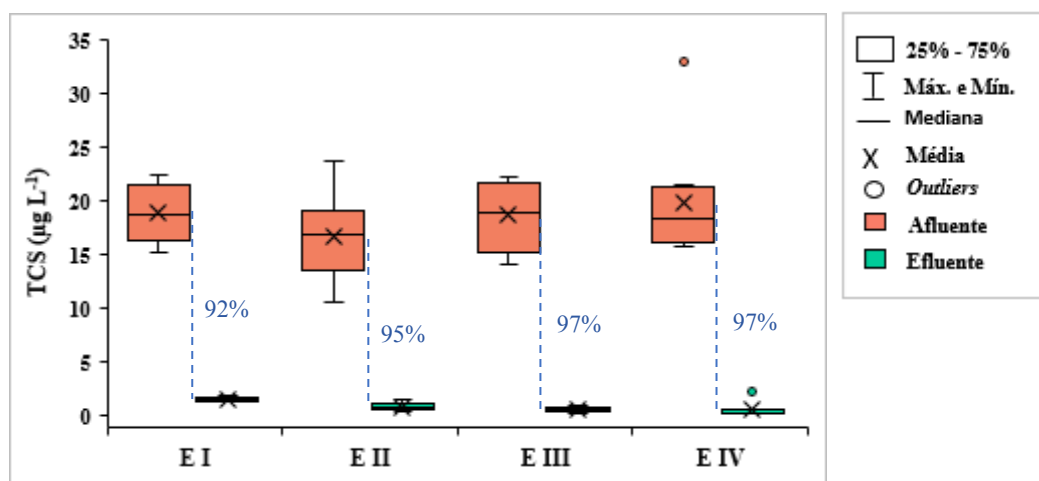
A contribuição da macrófita e do material suporte na remoção deste composto não foi mensurada neste trabalho, porém, não se pode ignorar a participação deles na remoção do EE2 devido as suas características físico-químicas de hidrofobicidade ( $\text{Log } K_{ow} = 3,67$ ), que favorece o processo de sorção em superfícies orgânica.

### 4.3.2 Remoção de Triclosan (TCS)

As principais vias de remoção do TCS em sistemas de WC são adsorção, biodegradação aeróbia e fotodegradação (ILYAS e VAN HULLEBUSCH, 2020). A absorção pela planta também pode influenciar.

Na Figura 25 é apresentado a variação das concentrações de TCS ( $n = 16$ ) nas amostras do afluente e do efluente das etapas I, II, III e IV.

**Figura 25 - Variação dos valores de concentração de TCS nas amostras de afluente e efluente e eficiência média de remoção nas etapas estudadas EI (48 h/ 12 h, uma *tide*), EII (36 h/ 12 h, uma *tide*), EIII (6 h/ 6 h, duas *tides*) e EIV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação) ( $n = 16$ ).**



Fonte: Autoria própria (2023).

As concentrações médias de triclosan (TCS) nas amostras de afluente foram de 18,91  $\mu\text{g L}^{-1}$  na EI, 17,15  $\mu\text{g L}^{-1}$  na EII, 18,68  $\mu\text{g L}^{-1}$  na EIII e 19,92  $\mu\text{g L}^{-1}$  na EIV (Tabelas 10, 11, 12 e 13). Não foi constatado diferença estatística significativa ( $p > 0,05$ ) entre as etapas.

As eficiências médias de remoção do TCS se mostraram altas em todas as etapas, variando de 92% na EI a 97% na EIV, como pode ser observado na Figura 25. Foi constatado diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre a EI e EIII e da EI e EIV, entretanto são elevadas eficiências, todas acima de 90% de remoção. Esses resultados estão de acordo com os valores relatados pela literatura para sistemas de WC, em que oscilam entre 79% e 98% de remoção (LEIVA et al., 2021).

O TCS tem elevada tendência a sorção em matéria orgânica devida as suas características de hidrofobicidade ( $\log k_{ow} = 4,76$ ), entretanto, alguns estudos não apresentaram relação distinta entre a remoção do TCS e o valor de  $\log k_{ow}$  (PARK et al., 2009,

LEIVA et al., 2021). Além disso, diversos estudos indicaram que a principal via de remoção do TCS é a biodegradação aeróbia.

Avila et al. (2014) avaliaram um sistema de WC híbrido em escala mesocosmo, composto por dois WC de fluxo vertical (3 m<sup>2</sup>), um WC de fluxo horizontal (2 m<sup>2</sup>) e um WC de fluxo superficial (2 m<sup>2</sup>) com diferentes taxas de carga hidráulica (0,06, 0,13 e 0,18 m d<sup>-1</sup>). Os autores notaram que o TCS teve maior remoção no sistema de WC de fluxo vertical com valor de 72%, sendo que a remoção total do sistema de WC híbrido foi de 90%. Eles atribuíram a maior porcentagem de remoção ao sistema de WC de fluxo vertical que proporciona um meio insaturado, com condições oxidantes, que favorecem o processo de degradação microbiana aeróbia.

Avila et al. (2015) ao estudarem a remoção de TCS de águas residuais domésticas por um sistema de WC em escala real, também obtiveram melhor remoção no sistema de WC de fluxo vertical. O sistema era composto por três sistemas com configurações diferentes operando em série, o primeiro um WC de fluxo vertical (317 m<sup>2</sup>), seguido de um WC de fluxo horizontal (229 m<sup>2</sup>) e por último um WC de fluxo superficial (240 m<sup>2</sup>). Os dois primeiros sistemas eram plantados com *Phragmites Australis* e o último com uma mistura de plantas.

Chen et al. (2016) avaliaram a ocorrência de riscos ambientais de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais em águas residuais rurais em três sistemas de WC de fluxo horizontal preenchidas com brita. Os autores obtiveram elevada remoção de TCS (62% a 91%) e verificaram a biodegradação aeróbia como principal via de remoção.

Liu et al. (2016) estudaram a remoção de TCS em WC de fluxo superficial com diferentes macrófitas, sendo elas, a *Taboa* emergente, *Antocero* submerso e *Lemnamenor* flutuante. As remoções do TCS foram superiores a 97% e os autores sugeriram que o processo de biodegradação aeróbia foi dominante, pois a análise do sedimento e da planta apresentaram baixas concentrações do composto estudado.

Ainda segundo os autores a macrófita *Taboa* possui raízes extensas e fibrosas que formam rizosfera estendida e podem fornecer maior área de fixação para os microrganismos, além do fornecimento radial de oxigênio.

Leiva et al. (2021) através da análise multivariada – PCA, avaliaram a interferência dos parâmetros de qualidade da água na remoção do TCS (10 µg L<sup>-1</sup>) em WC de fluxo vertical. Um sistema foi plantado com a macrófita *Adapanthus africanus* e o outro sistema sem planta. As eficiências de remoção ficaram com valores entre 60% a 85%, onde os autores notaram que a remoção do TCS tinha uma forte relação com o potencial de oxirredução, confirmando que as condições aeróbias favorecem a remoção do TCS.

Ravichandran, Yoganathan e Philip (2021) obtiveram remoção de 81% a 97,7% de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais em um sistema de WC de fluxo vertical. O sistema em escala real (9,1 m x 2,55 m x 1,7 m) tinha como meio filtrante brita e tijolo e plantado com as macrófitas *Canna Indica* e *Phragmites Australis*. A degradação microbiana foi predominante na remoção dos poluentes, seguido da sorção em substrato.

As eficiências de remoção do TCS neste estudo se mostraram altas em todas as etapas, como verificado também pelos autores supracitados ao estudarem sistemas de WC. A recirculação (segunda *tide*) e a oxigenação do efluente aperfeiçoaram ainda mais a remoção deste composto. Alguns autores relataram que apesar do TCS ser persistente em condições anaeróbias, em condições anóxicas pode ocorrer a degradação deste composto em WC, através de uma desalogenação mediada por microrganismos (PARK et al. 2009, LIU et al., 2016 e CHENG et al., 2022).

Como foi possível verificar neste estudo, as condições anóxicas foram predominantes no sistema de WCTF durante as etapas estudadas e a remoção do TCS se mostrou elevada em todas elas, portanto, pode-se dizer que ocorreu uma boa degradação nestas condições também, mesmo tendo a biodegradação aeróbia como via principal de remoção.

De acordo com estudo de Ravichandran, Yoganathan e Philip (2021), a degradação do TCS pode estar associada ao processo de nitrificação que ocorre no leito de WC, apresentando correlação positiva com a remoção de  $N-NH_4^+$ . Corroborando com a ideia Zang et al (2017) que concluíram que Co-metabolismo de PPCPS ocorre em WC.

Através da correlação de Pearson, foi possível verificar a correlação positiva entre a eficiência de remoção do TCS com o N-Amon ( $r = 0,9319$  e  $p = 0,0681$ ) e a DQO ( $r = 0,7735$  e  $p = 0,2264$ ), corroborando assim com esses estudos que indicam que o processo de nitrificação tem influência positiva na remoção do TCS.

Assim como para a remoção do EE2, neste estudo é provável que a remoção do TCS tenha ocorrido principalmente pelas vias de biodegradação aeróbia, tendo influência positiva do processo de nitrificação e, também é provável que tenha ocorrido degradação em condições anóxicas. A contribuição da macrófita e do material suporte na remoção deste composto não foi mensurado.

Na Tabela 15 são apresentadas as taxas de carregamento orgânico em termos de EE2 (TCEE2) e TCS (TCTCS).

**Tabela 15 - Taxas de carregamento de EE2 e TCS durante o período de operação do sistema de WCTF.**

		Etapa I		Etapa II		Etapa III		Etapa IV	
		EE2	TCS	EE2	TCS	EE2	TCS	EE2	TCS
<b>Afluente</b>	<b>Média</b>	0,0045	0,0021	0,0057	0,0025	0,00159	0,0085	0,0164	0,0090
	<b>DV</b>	0,0006	0,0003	0,0020	0,0006	0,0013	0,0014	0,0010	0,0024
	<b>CV</b>	14,15	15,5	35,62	23,16	8,44	15,99	5,82	26,53
	<b>Min.</b>	0,0040	0,0017	0,0047	0,0016	0,0132	0,0064	0,0151	0,0071
	<b>Máx.</b>	0,0060	0,0026	0,0111	0,0036	0,0175	0,0101	0,0178	0,0149
<b>Efluente</b>	<b>Média</b>	0,0022	0,0002	0,0016	0,0001	0,0030	0,0003	0,0024	0,0003
	<b>DV</b>	0,0002	0,00003	0,0003	0,0001	0,0007	0,0001	0,0003	0,0003
	<b>CV</b>	8,72	14,45	18,25	41,46	24,19	35,04	13,12	109,15
	<b>Min.</b>	0,0019	0,0002	0,0013	0,0001	0,0023	0,0002	0,0021	0,0001
	<b>Máx.</b>	0,0025	0,0002	0,0023	0,0002	0,0048	0,0005	0,0029	0,001197
	<b>E%</b>	51	92	70	95	81	97	85	97

Legenda: DP – desvio padrão; CV – Coeficiente de variação (%); Mín. – valor mínimo; Máx. – valor máximo; E% - eficiência de remoção (%); TCEE2 – taxa de carregamento de 17 $\alpha$ -etinilestradiol (gEE2 m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>); TCTCS – taxa de carregamento de triclosan (gTCS m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>).

**Fonte: A autoria própria (2023).**

As taxas de carregamento dos contaminantes emergente (EE2 e TCS) no sistema foram mais elevadas durante a etapa EIV, com valores médios de 0,0164 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> de EE2 e 0,0090 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> para o TCS. Já as cargas menores de EE2 e TCS ocorreram durante a etapa EI, em média quatro vezes inferior aos valores da etapa EIV. Esse aumento da taxa de carregamento orgânico é devido à redução do tempo de tratamento durante as etapas analisadas (EI 48 h, EII 36 h, EIII 12 h e EIV 12 h).

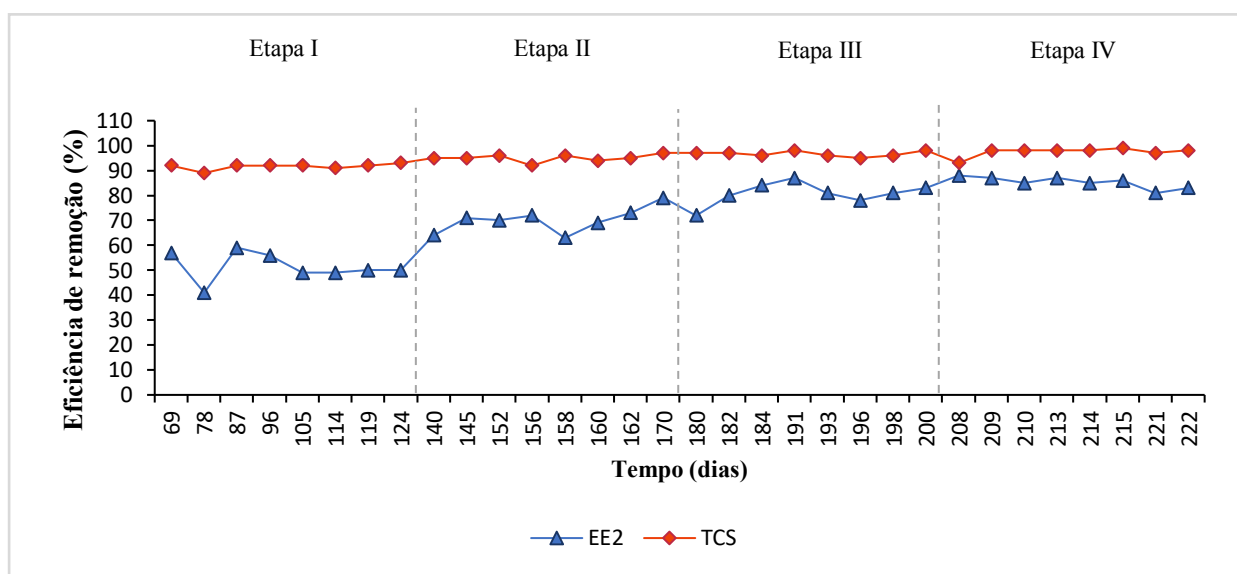
Entretanto, foi obtido elevada remoção para os dois contaminantes emergentes (EE2 - 85% e TCS - 97%) e inclusive a remoção da etapa EIV foi maior que a remoção obtida na etapa EI (EE2 - 51% e TCS - 92%).

As maiores eficiências de remoção de EE2 e TCS ocorreram nas etapas EIII e EIV, as quais tiveram como estratégia operacional a recirculação e a oxigenação do efluente. Esses resultados podem estar relacionados com essas estratégias adotadas, pois proporcionam maior taxa de transferência de oxigênio no sistema, intensificando o processo de nitrificação, bem como um segundo momento de contato dos contaminantes com os microrganismos no material suporte do WCTF, elevando a biodegradação microbiana.



Na Figura 26 pode-se observar as eficiências de remoção de carga orgânica em termos de EE2 e TCS ao longo das etapas operacionais (EI (48 h/ 12 h, uma *tide*), EII (36 h/ 12 h, uma *tide*), EIII (6 h/ 6 h, duas *tides*) e EIV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação)).

**Figura 26 - Eficiências de remoção de TCEE2 e TCTCS durante o período operacional.**



Fonte: Autoria própria (2023).

É possível observar que o TCS apresentou elevada remoção em todas as etapas operacionais, já o EE2 obteve um acréscimo a cada etapa operacional. Em que a recirculação e a oxigenação do efluente apresentaram influência significativa na remoção deste parâmetro.

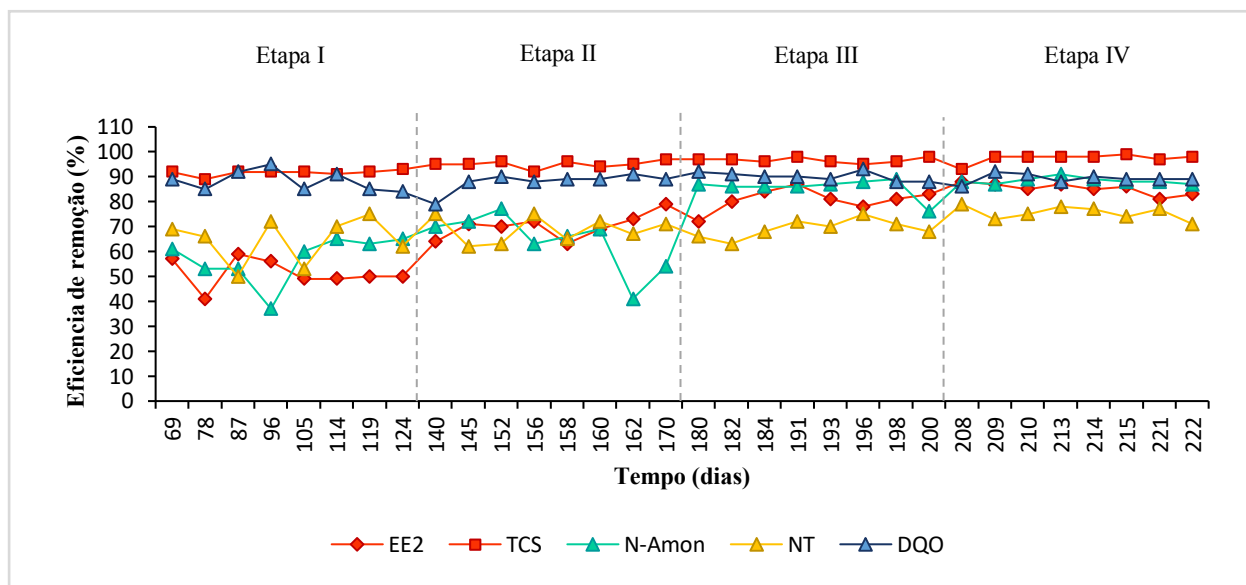
Alguns autores (ILYAS e HULLEBUSCH, 2020; RAVICHANDRAN, YOGANATHAN e PHILIP, 2021; HERRERA – MELIÁN, 2015; MATAMOROS et al., 2007; AVILA et al., 2014; LIU et al., 2016) afirmam que os principais mecanismos de remoção de compostos orgânicos como o EE2 e o TCS em WC são a biodegradação e a sorção em superfícies orgânicas. Portanto, é provável que a remoção destes compostos tenha ocorrido devido às condições aeróbias proporcionadas pelo sistema de WCTF e as estratégias operacionais adotadas.

O processo de sorção dos contaminantes emergentes não foi avaliado neste trabalho, sendo necessários estudos mais aprofundados nas amostras do biofilme e do material suporte.

Neste estudo foi observada correlação positiva das remoções dos contaminantes emergentes com a remoção de N-amon, NT e DQO, através do teste de correlação de Pearson. Logo, pode-se observar que a remoção do EE2 e do TCS aumenta à medida que a remoção dos parâmetros N-Amon, NT e DQO também aumentam.

Na Figura 27 é apresentado as remoções de EE2, TCS, N-Amon, NT e DQO ao longo das etapas avaliadas (EI (48 h/ 12 h, uma *tide*), EII (36 h/ 12 h, uma *tide*), EIII (6 h/ 6 h, duas *tides*) e EIV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação)).

**Figura 27 - Correlação positiva na remoção do EE2 e TCS com a remoção de N-Amon, NT e DQO nas etapas avaliadas.**



Fonte: Autoria própria (2023).

Pode-se observar que a remoção de N-Amon e NT apresentaram maiores médias de remoção nas etapas EIII (86% e 69%) e EIV (89% e 75%), as quais também apresentaram melhores condições de remoção para o EE2 (81% e 85%) e TCS (97%).

A remoção de nitrogênio ocorre principalmente pelo processo de nitrificação, logo a biodegradação dos contaminantes emergentes EE2 e TCS podem estar associadas com o processo de nitrificação.

A redução do tempo de inundação da EI (48 h) para a EII (36 h) foi significativa na remoção de EE2, elevando a eficiência em 19%. Enquanto na remoção de TCS, não apresentou diferença estatística significativa.

Em relação as *tides* e a oxigenação do efluente, foi observado a elevação do percentual de nitrificação e aumentaram a eficiência de remoção do EE2 e TCS.

Portanto, a recirculação e a oxigenação do efluente no sistema de WCTF se mostraram uma estratégia operacional com grande potencial para o tratamento de efluentes residuais com média/alta concentração de matéria orgânica carbonácea, nitrogenada e para os contaminantes emergentes EE2 e TCS. Entretanto, este estudo com sistema de WCTF e os contaminantes

emergente EE2 e TCS ainda é pioneira no país, sendo necessário mais avanço em pesquisas para se conhecer melhor as condições de remoção destes compostos.

#### 4.4 COMUNIDADE MICROBIANA

A análise da comunidade microbiana foi realizada para verificar a influência das estratégias operacionais adotadas em cada etapa avaliada no WCTF sobre a estrutura da comunidade microbiana presente no sistema. Inicialmente foi coletado uma amostra do biofilme formado no material suporte (conforme descrito na metodologia deste trabalho) denominada de amostra controle (E0) devido ao fato de ser uma amostra coletada antes da inserção dos contaminantes emergentes ao sistema. Posteriormente, ao término de cada etapa operacional (EI, EII, EIII e EIV), uma amostra também foi coletada.

Foram gerados no total 46.281 sequências efetivas para cinco amostras, em que foram agrupadas em um total de 979 unidades taxonômicas operacionais (OTUs – índice adotado para medir a riqueza de espécies observadas em uma amostra (SILVEIRA et al. 2022)). Os resultados de diversidade alpha para as cinco amostras analisadas neste estudo (E0, EI, EII, EIII e EIV) estão descritos na Tabela 16.

**Tabela 16 - Índice de diversidade alfa das amostras.**

<b>Amostras</b>	<b>Nº sequências brutas de DNA</b>	<b>Nº sequências efetivas *</b>	<b>Riqueza microbiana (OTU)</b>	<b>Diversidade microbiana (Shannon index)</b>
<b>E0</b>	103.764	11.383	277	7,68
<b>EI</b>	58.456	12.417	259	7,67
<b>EII</b>	46.880	10.218	196	7,23
<b>EIII</b>	27.031	5.724	101	6,12
<b>EIV</b>	26.078	6.539	146	6,73
<b>Total</b>	262.209	46.281	979	35.43

\*Leituras de baixa qualidade e quimeras removidas

**Fonte: Autoria própria (2023).**

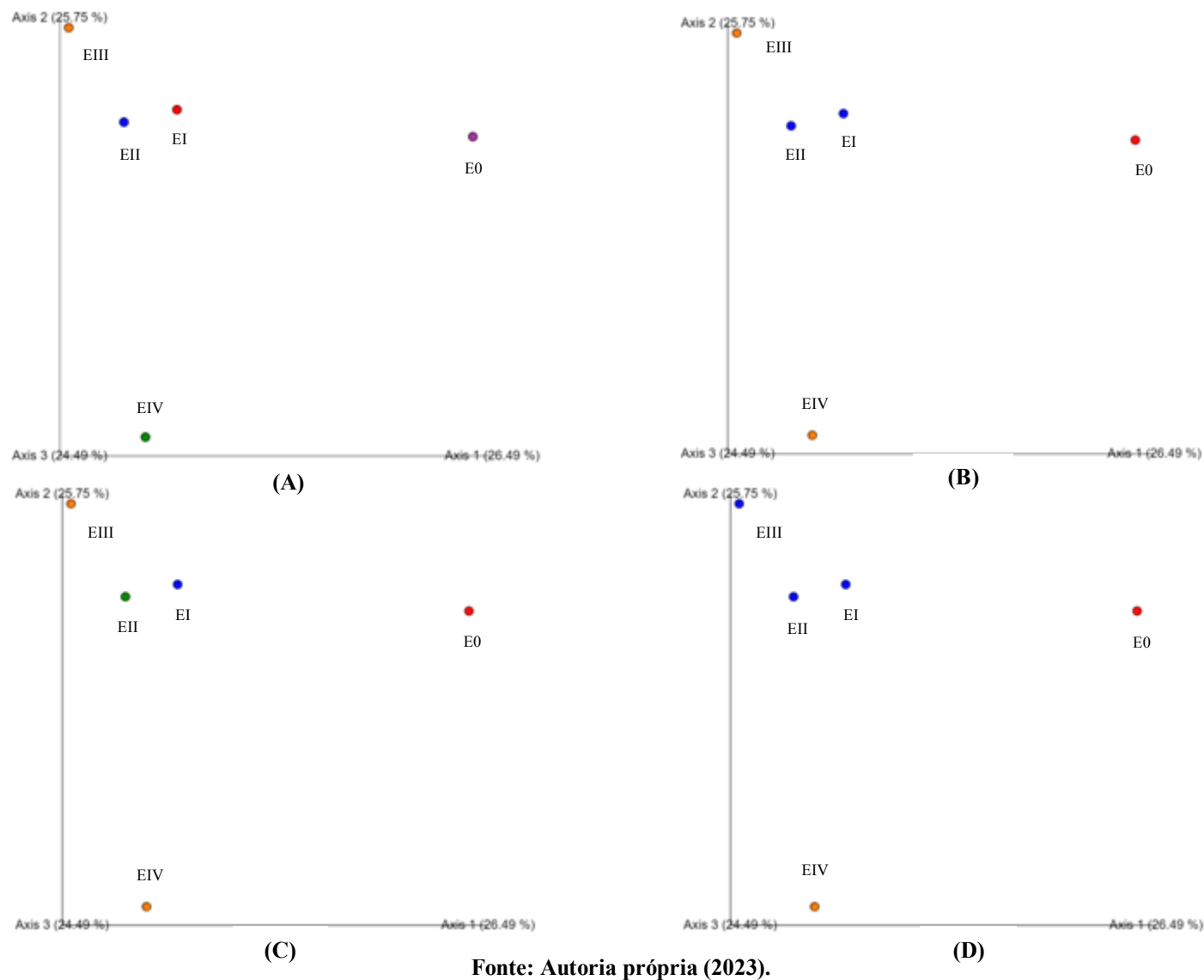
É possível observar que a riqueza microbiana (OTUs) foi maior na amostra controle (E0) e uma redução foi observada nas etapas subsequentes de tratamento (EI, EII, EIII e EIV). Essa tendência também foi observada para o índice Shannon, indicando que a diversidade da comunidade microbiana também era maior antes da adição dos contaminantes emergentes EE2

e TCS e foi reduzindo nas etapas seguintes, nesta sequência: EI, EII, EIV e EIII. A redução da riqueza e diversidade microbiana pode estar relacionada a adição dos contaminantes emergentes ao afluente e/ou as estratégias operacionais adotadas que podem ter favorecido grupos específicos de microrganismos em cada etapa operacional.

Silveira et al. (2022) ao avaliarem a dinâmica espacial estrutural e funcional de comunidades microbianas em *wetlands* de fluxo horizontal aerados e não aerados identificaram diversidades específicas de microrganismos em áreas específicas dos *wetlands* avaliados, mostrando que a comunidade microbiana se adaptou e se desenvolveu de acordo com o posicionamento espacial e disponibilidade de nutrientes ao longo do caminho do fluxo explicando a maioria das dinâmicas/diferenças da comunidade microbiana. Os resultados do estudo permitiram identificar ações para estimular a atividade microbiana em diferentes áreas dentro de um sistema *wetlands*.

Para verificar a influência das estratégias operacionais (E0 (amostra controle), EI (48 h/ 12 h, uma *tide*), EII (36 h/ 12 h, uma *tide*), EIII (6 h/ 6 h, duas *tides*) e EIV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação)) sobre a comunidade microbiana, foi realizado a comparação da diversidade microbiana de cada etapa operacional no sistema de WCTF, representada pelo índice de diversidade beta a partir do gráfico de Análise de Coordenadas Principais (PCoA) utilizando a métrica Bray-Curtis (Figura 28).

Figura 28 - Gráfico de análise de coordenadas principais (PCoA) usando a matriz de diversidade beta Bray-Curtis, nas amostras de cada etapa operacional (A), sob redução do tempo de inundação (B), condição de recirculação (C) e condição de oxigenação (D).



Pode-se notar no PCoA que a estrutura da comunidade microbiana se difere nas amostras das cinco etapas. As amostras da EI e EII, embora tenham apresentado diferença em sua estrutura microbiana, ainda assim se mostraram, pelo PCoA, mais próximas entre si, indicando que a variável redução do tempo de inundação da etapa I (48 h) para II (36 h) não teve uma forte interferência na estrutura da comunidade microbiana entre estas duas amostras. Para a EIII a estrutura da comunidade microbiana já foi mais influenciada com a redução do tempo de inundação e recirculação (duas *tides*) do efluente. Enquanto a EIV e E0 foram as etapas que mais apresentaram diferença na estrutura da comunidade microbiana. Na EIV além da recirculação, o efluente foi oxigenado antes de retornar ao WCTF, o que possivelmente causou maior diferença na estrutura da comunidade microbiana. Já na E0 as amostras de afluentes ainda não continham em sua composição os contaminantes emergentes (EE2 e TCS), o que pode ter influenciado na abundância e estrutura da comunidade microbiana.

Portanto, a partir das variáveis analisadas neste estudo, observou-se que as condições operacionais utilizadas, tais como redução do tempo de inundação, múltiplas *tides* e oxigenação do efluente na segunda *tide* influenciaram na estrutura da comunidade microbiana do WCTF. A partir do gráfico de PCoA (Figura 28 - D) pode-se notar que a oxigenação do efluente na segunda *tide* da EIV, foi a variável que mais influenciou na estrutura da comunidade microbiana, como já era esperado, seguida da recirculação do efluente (Figura 28 - C) e por último a redução do tempo de inundação (Figura 28 - B) que apresentou menor influência sobre a comunidade microbiana.

Essas estratégias operacionais adotadas poderão desenvolver e estimular a atividade de microrganismos atuante no processo de nitrificação, o qual apresentou correlação positiva com a remoção dos contaminantes emergentes EE2 e TCS (discutido nos itens 4.3.1 e 4.3.2), podendo intensificar a remoção destes compostos.

Na Figura 29 é apresentada o *heatmap* da análise taxonômica a nível de gênero, baseada na métrica de distância de Bray-curtis, com enfoque nos gêneros mais abundantes e outros grupos de interesse.

Figura 29 - Taxonomia dos gêneros mais abundantes e outros de interesse encontradas nas amostras E0 (amostra controle), EI (48 h/ 12 h, uma tide), EII (36 h/ 12 h, uma tide), EIII (6 h/ 6 h, duas tides) e EIV (6 h/ 6 h, duas tides + oxigenação), usando a métrica de distâncias de Bray-Curtis.



Legenda: A escala de frequência indica que quanto mais escura for a cor, maior é a abundância dos gêneros presentes nas amostras;

□ Grupo A – grupos com maior abundância relativa de microrganismos identificados na amostra da EIII;

□ Grupo B – grupos mais abundantes de microrganismos identificados nas amostras.

Fonte: Autoria própria (2023).

A partir do *heatmap* pode-se observar os agrupamentos (dendrograma à direita) formados pelos microrganismos em relação a abundância relativa presente em cada amostra, as quais podem estar relacionadas com a sensibilidade aos contaminantes emergente (EE2 e TCS) e/ou as condições operacionais propostas neste estudo.

É possível verificar a formação de dois grandes grupos distintos (grupo A e grupo B), onde no primeiro grupo (grupo A) a maior abundância relativa de gêneros ocorreu na etapa III, a qual tinha como estratégia operacional a redução do tempo de inundação e a recirculação do efluente. Nota-se que os gêneros deste grupo (*Acinetobacter*, *Kineosporia*, *Tolomonas*, *Candidatus Accumulibacter*, *Lactococcus*, gênero desconhecido da classe *Gammaproteobacteria* e da família *Aeromonadaceae*) não foram detectados com abundância relativa nas amostras iniciais (E0 e EI) e foram se desenvolvendo nas etapas seguintes (principalmente EIII e EIV) com a adição dos contaminantes emergentes e maior oxigenação do sistema.

O segundo grupo formado (grupo B) apresenta os gêneros mais abundantes identificados nas diferentes amostras avaliadas, com exceção dos dois gêneros, o *Mycobacterium* e o gênero desconhecido da família *Kineosporiaceae* que estavam presente nas etapas iniciais (E0, EI e EII) e não foram detectados com abundância relativa nas duas últimas etapas (III e IV).

Logo, nota-se que a estrutura da comunidade microbiana pode ser alterada de acordo com as estratégias operacionais utilizadas e com os contaminantes presentes na amostra. Onde novamente é possível constatar que a concentração de OD apresenta maior influência sobre a estrutura e abundância na comunidade microbiana. Ao longo do tratamento as bactérias vão se adaptando e se especificando sob as condições do sistema e aos contaminantes, onde algumas bactérias se reduzem, possibilitando que outras bactérias específicas predominem. Com isso, a remoção dos poluentes pode se aprimorar ao longo do tratamento.

No presente estudo, a melhor remoção de NT, EE2 e TCS ocorreu na etapa IV, o qual tinha como estratégia operacional a recirculação e oxigenação do efluente na segunda *tide*, tornando o sistema mais propício para as condições aeróbias, intensificando o processo de nitrificação e nitrificação/desnitrificação simultânea em condições aeróbias (SND), elevando a remoção de NT, EE2 e TCS. Os gêneros que predominaram nesta etapa foram os gêneros desconhecidos da ordem *Myxococcales* (5,29%), da ordem *HOC36F* (5,96%), da família *Rhodospirillaceae* (4,95%), classe *Betaproteobacteria* (3,53%) e o gênero *Nitrospira* (3,46%), pertencentes ao filo *Proteobacteria*, com exceção do gênero *Nitrospira* que pertence ao filo *Nitrospirae*.



A etapa III foi a que apresentou maior abundância relativa de microrganismos, dentre os gêneros predominantes estão os gêneros *Dechloromonas* (5,80%), *Zoogloea* (5,21%), *Kineosporia* (4,87%), *Rhodoferrax* (4,11%) e gênero desconhecido da classe *Betaproteobacteria* (4,11%). Nesta etapa, além da redução do tempo de inundação ocorreu a recirculação do efluente, o que pode ter proporcionado maior oxigenação do sistema em relação as etapas anteriores, proporcionando condições adequadas para o desenvolvimento de um grupo maior de microrganismos, comparada às outras etapas.

Enquanto a redução do tempo de inundação da EI (48 h) para a EII (36 h) não foi tão relevante na estrutura da comunidade microbiana, como foi visto no gráfico de PCoA (Figura 28).

Os gêneros predominantes na amostra EI foram os *Dechloromonas* (4,74%), *Zoogloea* (3,66%), *Geobacter* (3,22%), gênero desconhecido da ordem Bacteroidales (3,12%) e gênero desconhecido da ordem *Myxococcales* (3,08%). Enquanto na amostra EII os gêneros que se destacaram foram os gêneros desconhecidos da família *Rhodospirillaceae* (4,16%), da ordem *Myxococcales* (3,09%), classe *Betaproteobacteria* (3,07%), *Geobacter* (2,91%) e gênero desconhecido da ordem Bacteroidales (2,11%).

Os gêneros *Dechloromonas* e *Zoogloea* estão entre os gêneros mais abundantes presente nas amostras, esses dois gêneros juntamente com o gênero *Acinetobacter* são consideradas bactérias heterotróficas de nitrificação e desnitrificação aeróbia (HN-AD), ou seja, conseguem realizar a nitrificação e desnitrificação simultaneamente sob condições aeróbias (SND) (WANG et al., 2022; ZANG et al., 2022; TAN et al., 2021; XI et al., 2022).

O processo de SND ocorre com frequência em sistemas de WCTF, isso devido a sua estratégia operacional proporcionar condições aeróbias e anóxicas com maior frequência. As bactéria HN-AD apresentam vantagem em relação as bactérias nitrificantes, por se desenvolverem e predominarem mais rapidamente em sistemas, melhorando a remoção de nitrogênio e matéria orgânica já no início do tratamento (WANG et al., 2022; PACHECO, 2022; TAN et al., 2021; XI et al., 2022).

A partir do conhecimento das bactérias HN-AD a teoria tradicional de que o processo de nitrificação só ocorre por meio de bactérias autotróficas e a desnitrificação em condições anaeróbias mudou, o que é vantajoso para os sistemas de tratamentos, já que a nitrificação e desnitrificação ocorrem simultaneamente (WANG et al., 2022; PACHECO, 2022).

Tan et al. (2021) e Zhang et al. (2022) identificaram a ocorrência do processo HN-AD ao avaliarem sistema de WCTF. Tan et al. (2021) verificaram a presença principalmente dos

gêneros *Ferribacterium*, *Dechloromonas*, *Hydrogenophaga* e *Zoogloea*. Enquanto Zhang et al. (2022) observaram a presença dos gêneros *Bacillus*, *Zobellella*, *Halomonas* e *Paracoccus*.

Os gêneros *Dechloromonas* e *Zoogloea* também foram indicadas como bactérias tolerantes ao frio. Tan et al. (2021), observaram elevada abundância dos gêneros *Dechloromonas* e *Zoogloea* ao avaliarem a associação ecológica quantitativa entre nitrificação heterotrófica e desnitrificação aeróbia, genes do metabolismo do nitrogênio e bactéria chave em um sistema de WCTF. Os autores sugeriram que esses gêneros conduziram eficientemente a desnitrificação á baixas temperaturas (~ 8,5 °C) em ambientes aeróbios.

No presente estudo também ocorreu períodos (EI) com temperaturas baixas (~ 5,4 °C), no entanto o processo de desnitrificação se apresentou elevada (73,84%), indicando que possivelmente a participação desses dois gêneros (*Dechloromonas* e *Zoogloea*) foram fundamentais para a ocorrência deste processo.

Além dos grupos que promovem a remoção do nitrogênio e dos contaminantes emergentes, também foram identificados alguns grupos que fazem a remoção biológica do fósforo. A biodegradação do fósforo ocorre através de microrganismos acumuladores de fosfato (PAOs), que tem a capacidade de absorver fosfato de águas residuais e armazená-la em suas células como polifosfato (WANG et al., 2022).

Os gêneros acumuladores de fosfato observadas nas amostras foram *Candidatus Accumulibacter*, *Dechloromonas* e *Acinetobacter*. A abundância relativa de *Candidatus Accumulibacter* não se apresentou elevada na E0, enquanto na EI foi de 0,845%, na EII 0,88%, na EIII 2,99% e na EIV 0,72%. Já o gênero *Dechloromonas* foi de 4,74% na E0, 4,74% na EI, 1,18% na EII, 5,8% na EIII e de 2,16% na EIV. Enquanto a abundância do gênero *Acinetobacter* não foi elevada na E0, EI, EII, apresentando 0,65% na EIII e 1,59% na EIV.

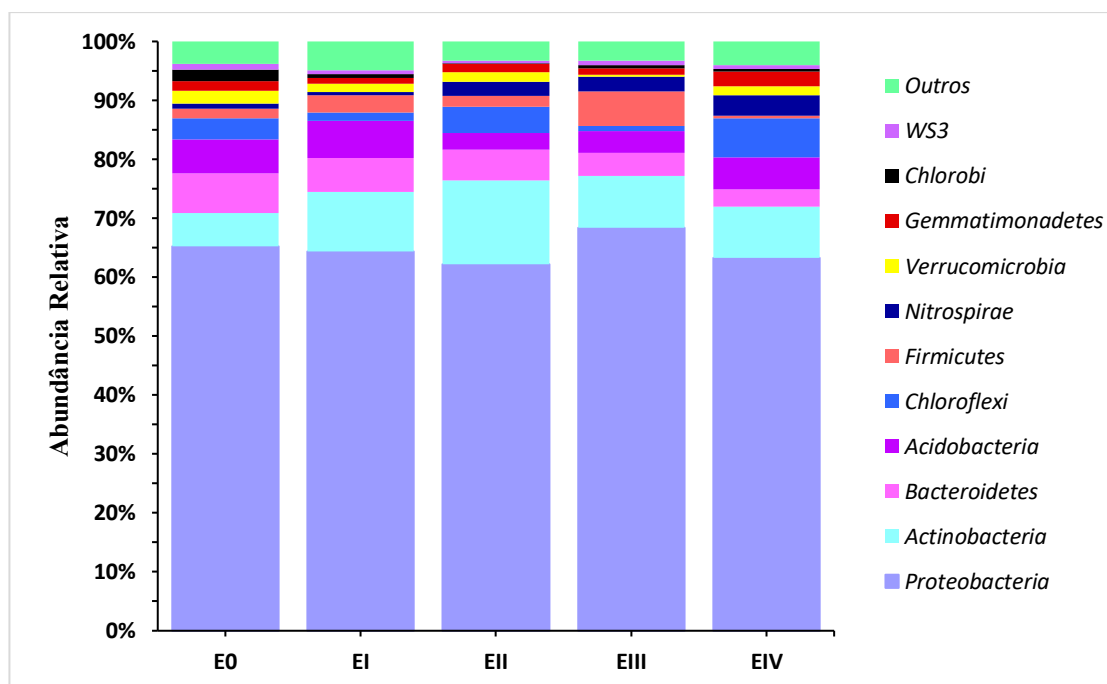
Desta maneira, pode-se considerar que ocorreu remoção biológica de fósforo, conduzido principalmente pelas bactérias *Dechloromonas* e *Candidatus Accumulibacter* nas etapas I e II. E pelas bactérias *Candidatus Accumulibacter*, *Dechloromonas* e *Acinetobacter* nas etapas III e IV. No entanto, esta via de remoção não foi o principal processo de remoção deste parâmetro.

Apesar da etapa III apresentar maior abundância relativa de gêneros, a etapa IV apresentou maior eficiência de remoção principalmente para o NT, EE2 e TCS, fato que pode ter ocorrido devido a estratégia operacional adotada nesta etapa ter favorecido grupos específicos envolvidos na degradação destes compostos.

Na Figura 30 é apresentada a estrutura da comunidade microbiana em termos de sua abundância relativa dos 11 filos de bactérias mais representativas identificadas nas amostras

coletadas na E0 (amostra controle) e ao término das etapas I (48 h/ 12 h, uma *tide*), II (36 h/ 12 h, uma *tide*), III (6 h/ 6 h, duas *tides*) e IV (6 h/ 6 h, duas *tides* + oxigenação). Os demais filós foram reunidos em um único grupo denominado, “outros”.

**Figura 30 - Variação da abundância relativa dos filós de bactérias identificadas nas amostras representativas das etapas E0, EI, EII, EIII e EIV.**



Fonte: Autoria própria (2023).

Foram identificados 30 filós no total, onde 23 destes filós estavam presentes nas amostras E0, 22 nas amostras EI, 19 nas amostras EII, 16 em EIII e 21 nas amostras EIV.

Os filós *Proteobacteria*, *Actinobacteria*, *Bacteroidetes*, *Acidobacteria* e *Chloroflexi* foram dominantes no WCTF e representaram 86,95% na amostra controle (E0) e de 85,70 a 88,93% nas amostras EI, EII, EIII e EIV com o tratamento dos contaminantes emergentes (EE2 e TCS). Os filós *Firmicutes*, *Nitrospirae*, *Verrucomicrobia*, *Gemmatimonadetes* constituíram 5,95 a 9,71% no sistema e em menor proporção os filós *Chlorobi* e *WS3*.

No entanto somente os filós *Proteobacterias*, *Actinobactéria*, *Bacteroidetes*, *Acidobacteria* apresentaram abundância relativa acima de 1% em todas as amostras. Diversos estudos indicaram que esses filós são comumente encontrados em áreas úmidas naturais e em WCs, sendo o filo *Proteobacteria* de maior predominância, como também observado neste estudo (ZHAO et al., 2015; JI et al., 2021; PACHECO, 2022; ROTH et al., 2021).

As principais bactérias envolvidas no processo tradicional de remoção de nitrogênio (nitrificação e desnitrificação) são pertencentes aos filos *Proteobacteria*, *Actinobacteria*, *Bacteroidetes*, *Chloroflexi*, *Firmicutes* e *Nitrospirae* (WANG et al., 2022).

O filo *Proteobacteria* foi o mais abundante em todas as amostras, com 65,24%, 64,40%, 62,24%, 68,38% e 63,30% nas amostras E0, EI, EII, EIII e EIV, respectivamente. Em estudos anteriores no mesmo sistema de WCTF (117 L) por Roth et al. (2021) e Pacheco (2022) também foi verificado maior predominância do filo *Proteobacteria* nas amostras, com valores de 64% a 91%.

O filo *Proteobacteria* desempenha um papel importante no processo de nitrificação e desnitrificação, já que apresenta grande diversidade de bactérias com espécies aeróbias, anaeróbias e facultativas que estão relacionadas aos ciclos de carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre (ROTH et al., 2021; TAN et al., 2019; LI et al., 2023). Como pode ser observado na Figura 30, o filo *Proteobactéria* apresentou elevada abundância relativa em todas as amostras, o que sugere que estas bactérias são tolerantes aos contaminantes emergentes EE2 e TCS.

Alguns autores (ZHAO et al., 2015; LIU et al., 2016; LIU et al., 2020; CHENG et al., 2022) indicaram que as *Proteobacterias* têm participação na remoção de Produtos Farmacêuticos e de Cuidados Pessoais (PPCPs), incluindo o TCS. Conforme discutido no item 4.3.2, a eficiência de remoção do TCS se apresentou elevada em todas as etapas (92%, 95%, 97% e 97% nas etapas I, II, III e IV), assim como a abundância relativa das *Proteobacterias* que também foram elevadas em todas as etapas, sugerindo que este filo pode estar envolvido na remoção do TCS.

Liu et al., (2020) indicaram que altas concentrações de TCS pode afetar a disponibilidade do filo *Proteobacteria* no sistema. No entanto, neste estudo não foi observado interferência na disponibilidade deste filo, já que a abundância relativa se apresentou elevada em todas as etapas.

O filo *Actinobacteria*, foi o segundo filo mais abundante em todas as amostras, com valores de 5,62%, 10,04%, 14,25%, 8,84% e 8,70% no E0, EI, EII, EIII e EIV, respectivamente. Pode-se notar que a abundância relativa obteve leve aumento com a adição dos contaminantes emergentes EE2 e TCS, sugerindo que este filo é de fácil adaptação à presença de EE2 e TCS.

Liu et al., (2020), ao avaliarem um sistema de WCTF (4 L) integrado à eletrolise na remoção de PPCPs, plantado com *Cyperus Alternifolius* e como meio suporte zeolita e brita, observaram que as bactérias do filo *Actinobacteria* foram abundantes em todas as amostras, sugerindo que se adaptam bem na presença de PPCPs. Os autores ainda relataram que essas

bactérias na presença de Diclofenaco, Ibuprofeno e Naproxeno foram enriquecidas e foram relacionadas com a remoção de diversos compostos como pesticidas e antibióticos veterinários.

O terceiro filo mais abundante foi o filo *Bacteroidetes*, com valores de 6,73%, 5,77%, 5,22%, 3,88% e 2,89% nas etapas 0, I, II, III e IV, respectivamente. As *Bacteroidetes* são bactérias desnitrificantes e são relatadas como degradadoras de matéria orgânica polimérica e compostos orgânicos cíclicos clorados através de decloração redutiva, evidenciando a possível participação na remoção do TCS e EE2 (LIU et al., 2016; CHENG et al., 2022).

Conforme a Figura 30, pode-se observar que a abundância relativa de *Bacteroidetes* obteve leve redução na EIII e EIV, as quais tiveram como estratégia operacional a recirculação e oxigenação do efluente antes da segunda *tide*, elevando a concentração de OD no sistema e favorecendo o desenvolvimento de bactérias nitrificantes.

As taxas médias de remoção de matéria carbonácea, em termos de DQO, foram de 27,27 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> na EI, 32,06 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> na EII, 97,6 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> na EIII e de 115,93 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, respectivamente, e apresentaram maior predominância das bactérias do filo *Proteobacteria* (62,24 a 68,38%) e *Actinobacteria* (5,62 a 14,23%).

Logo, o processo de transformação e remoção do carbono e nitrogênio, possivelmente foi conduzida principalmente pelos filoss *Proteobacteria* e *Actinobacteria*, entretanto também pode ter ocorrido a participação de outros microrganismos em menor abundância, como os filoss *Cloroflexi* e *Nitrospirae*.

Os filoss *Cloroflexi* e *Nitrospirae* apresentam bactérias potenciais nitrificantes. A abundância relativa foi de 3,54% na E0, 1,41 na EI, 4,42% na EII, 0,93% na EIII e 6,62 na EIV para o filo *Cloroflexi*, já para o filo *Nitrospirae* foi de 0,86% na E0, 0,60% na EI, 2,40% na EII, 2,55% na EIII e 3,46% na EIV, respectivamente. Pode-se notar que ambos os filoss apresentaram maior abundância relativa na EIV, a qual foi adicionado a oxigenação na segunda *tide*, favorecendo o crescimento e desenvolvimento das bactérias nitrificantes.

O filo *Nitrospirae* possui uma única classe (*Nitrospira*), ordem (*Nitrospirales*) e família (*Nitrospiraceae*). As bactérias deste filo são conhecidas como oxidantes de nitrito, no entanto apresentam metabolismo versátil e também são associadas a oxidação da amônia, ou seja, oxidam tanto a amônia quanto o nitrito, realizando o processo completo de nitrificação. São consideradas bactérias COMAMMOX (PELISSARI, 2017; DAIMS; WAGNER, 2018).

Além do processo tradicional de nitrificação e desnitrificação de remoção de nitrogênio, estudos indicam outra via de remoção, conhecida como ANAMMOX (oxidação anaeróbia de amônia). Neste processo a amônia é convertida diretamente em nitrogênio gasoso,

onde o nitrito é utilizado como aceptor de elétrons, tornando este, um processo alternativo para sistemas com baixos níveis de OD e baixa relação C/N (WANG et al., 2022).

As bactérias ANAMMOX pertencem principalmente ao filo *Planctomycetes* (WANG et al., 2022), as quais foram observadas em baixa abundância relativa neste estudo (0,87% na E0, 0,14% na EI, 0,37% na EII, 0% na EIII e 0,55% na EIV), evidenciando que esta via de remoção provavelmente não foi o principal mecanismo de remoção de nitrogênio.

As taxas médias de remoção de NT foram de 4,43 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, 5,78 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, 12,78 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e 18,9 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> nas amostras EI, EII, EIII e EIV, respectivamente. Logo, a presença dos filos *Proteobacteria*, *Chloroflexi* e *Nitrospirae* nas amostras foram fundamentais para que ocorresse as maiores taxas de remoção de NT nas etapas III e IV, mesmo sob redução do tempo de tratamento.

Através dos resultados da classificação taxonômica, a nível filo, foi possível verificar a presença de microrganismos potenciais tanto no processo de nitrificação quanto no processo de desnitrificação nas amostras avaliadas neste estudo.

As bactérias desnitrificantes potenciais observadas nas amostras, pertencem principalmente aos filos *Proteobacteria*, *Actinobacteria*, *Bacteroidetes*, *Acidobacteria* e *Firmicutes*, com abundância de 89,44%, 86,30%, 90,55% e 80,83% nas etapas I, II, III e IV, respectivamente. Assim como a abundância relativa destas bactérias desnitrificantes, a porcentagem de desnitrificação do sistema foi elevada em todas as etapas, com 73,84% na EI, 90,84% na EII, 78,78% na EIII e 89,81% na EIV.

Já as bactérias nitrificantes potenciais presente no sistema foram dos filos *Chloroflexi* e *Nitrospirae*, com abundância de 2,01% na EI, 6,82% na EII, 3,48 na EIII e 10,08% na EIV. E a porcentagem de nitrificação no WCTF foi de 49,34%, 65,19%, 74,28% e 79,87% nas etapas I, II, III e IV, respectivamente. Confirmando que a nitrificação foi intensificada com a maior oxigenação do sistema nas etapas III e IV.

No entanto, com a intensificação da nitrificação nas etapas III e IV ocasionou leve acúmulo de nitrito no sistema. Com isso, esperava-se observar maior abundância relativa de bactérias oxidantes de amônia do que bactérias oxidantes de nitrito. No entanto, a abundância relativa de *Nitrospirae* (oxidante de nitrito) foi maior que a abundância de *Planctomycetes* (oxidante de amônia).

Contudo, alguns estudos indicaram que as bactérias do filo *Nitrospirae* tem habilidade para realizar as duas etapas da nitrificação (PELLISSARI, 2017; DAIMS; WAGNER, 2018), o que pode justificar a maior oxidação da amônia em relação a oxidação do nitrito. Além disso o

tempo de tratamento foi menor em relação as etapas iniciais (I e II), o que possivelmente resultou na nitrificação incompleta e causou leve acúmulo de nitrito no sistema.

Pacheco (2022) também observou esse comportamento na remoção do nitrito ao avaliar um sistema de WCTF com múltiplas *tides* (duas *tides*). A autora verificou o acúmulo de nitrito no efluente, porém a proporção de microrganismos considerados oxidantes de nitrito (*Nitrospirae*) foi maior em relação as oxidantes de amônia (*Planctomycetes*). A autora sugeriu que as bactérias *Nitrospirae* consegue catalisar as duas etapas de nitrificação, justificando a melhor oxidação da amônia em relação a oxidação do nitrito.

Em relação aos contaminantes emergentes EE2 e TCS, a melhor remoção ocorreu sob maior oxigenação no sistema, já que apresentam relação positiva com o processo de nitrificação (discutido no item 4.3.1 e 4.3.2). A interferência do EE2 na comunidade microbiana em sistemas de WCs ainda não é relatada na literatura, enquanto o TCS apresenta alguns estudos (ZHAO et al., 2015; LIU et al., 2016; LIU et al., 2020; CHENG et al., 2022), no entanto ainda também é escasso.

Portanto, no presente estudo, a recirculação e oxigenação do efluente foram as estratégias operacionais que mais influenciaram na estrutura e abundância da comunidade microbiana, enquanto a redução do tempo de inundação não foi tão representativa na estrutura da comunidade microbiana.

#### 4.5 BALANÇO DE MASSA DE NITROGÊNIO E FÓSFORO

Após o período experimental (223 dias) foi realizado o corte parcial dos indivíduos de *Alternanthera Philoxeroides* para quantificar a concentração de NT e PT acumulados nas folhas, hastes e raiz durante o período de operação. Na Tabela 17 são apresentados os valores de massa seca das folhas, hastes e raiz da macrófita e as concentrações de NT e PT acumulados na massa seca após 223 dias de operação.

**Tabela 17 - Nitrogênio total e fósforo total na massa seca de *Alternanthera Philoxeroides* após 223 dias de operação.**

Tecido vegetal	Biomassa seca (g WCTF <sup>-1</sup> )	NT (mg g <sup>-1</sup> )	NT (g WCTF <sup>-1</sup> )	PT (mg g <sup>-1</sup> )	PT (g WCTF <sup>-1</sup> )
Folha	88,33	45,46	4,00	5,18	0,46
Haste	353,69	22,55	7,97	4,30	1,52
Raiz	152,19	28,83	4,39	5,98	0,91
Total	594,21	27,53	16,36	4,86	2,89

Fonte: Autoria própria (2023).

Pode-se observar que as folhas apresentaram maior acúmulo de NT por massa seca (45,46 mg g<sup>-1</sup>) do que as hastes (22,55 mg g<sup>-1</sup>) e raiz (28,83 mg g<sup>-1</sup>), no entanto, as hastes estão em maior quantidade no sistema em comparação as folhas e raiz, por isso acumulou maior concentração de NT (7,97 g WCTF<sup>-1</sup>).

O acúmulo total de NT foi de 27,53 mgNT g<sup>-1</sup>, totalizando 16,36 g WCTF<sup>-1</sup>. Já para o PT, as raízes apresentaram maior concentração (5,98 mg g<sup>-1</sup>) em relação às folhas (5,18 mg g<sup>-1</sup>) e às hastes (4,30 mg g<sup>-1</sup>), no entanto a diferença entre as raízes e as folhas é pequena. O valor total de acúmulo de PT na macrófita foi de 6,34 mgPT g<sup>-1</sup> com total de 2,88 g WCTF<sup>-1</sup>.

Na Tabela 18 é apresentado o balanço de massa para o NT e PT no sistema, com as taxas de carregamento de afluente e efluente, eficiência média total de remoção pelo sistema, concentração de NT e PT no tecido vegetal da *Alternanthera Philoxeroides* após 223 dias de operação, percentual de contribuição da macrófita e “outros mecanismos”. Assim como Wu et al. (2013), os outros mecanismos de remoção se referem a contribuição do material suporte, metabolismo microbiano e demais mecanismos de remoção do NT e PT.

**Tabela 18 - Balanço de massa de NT e PT.**

Parâmetro	Afluente mg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	Efluente mg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	Remoção % WCTF	Planta mg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	Remoção %	Outros mg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	Remoção %
NT	29087,08	8761,93	69,88	204,90	0,70	20120,25	69,18
PT	7424,64	2133,33	71,27	36,19	0,49	5255,17	70,78

Fonte: Autoria própria (2023).

A carga de NT aplicada no sistema durante o período de operação foi de 29087,08 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e se obteve remoção total pelo sistema de 69,88%, onde a macrófita *Alternanthera Philoxeroides* contribuiu com a remoção de 0,70%.



Para o PT, a carga aplicada no sistema durante o período de operação foi de 7424,64 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, tendo como contribuição da macrófita 0,49% de remoção de um total de 71,27% de remoção pelo sistema.

Roth et al. (2021) e Pacheco (2022) obtiveram valores superiores de contribuição da macrófita *Alternanthera Philoxeroides* na remoção de NT e PT ao avaliarem a porção aérea da macrófita (folhas e hastes) no mesmo sistema. No entanto, os autores trabalharam com cargas menores de NT e PT, o que possivelmente conferiu maior percentual de remoção pela macrófita.

Roth et al. (2021) verificaram valores de retenção de NT pela macrófita de 2,10% do total de 65,10% de remoção pelo sistema. Para o PT, a macrófita reteve 2,69% do total de 53,07 % removido pelo sistema. No entanto, os autores aplicaram menores cargas de NT (5298,20 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) e PT (1427,27 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) no sistema em relação a carga aplicada no presente estudo (29087,08 e 7424,69 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>).

Pacheco (2022) aplicou carga de 6854,07 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> de NT e 2336,83 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> de carga de PT no sistema. A contribuição da macrófita foi de 1,03% de retenção de NT em um total de 61,49% de remoção e de 0,805 de retenção de PT em um total de 50,95% de remoção do sistema.

Contudo, os valores de NT e PT por massa seca da macrófita observados pelos autores supracitados foram similares ao determinado neste estudo. Os valores obtidos por Roth et al. (2021) foi de 25,22 mg g<sup>-1</sup> e 8,72 mg g<sup>-1</sup> de NT e PT. Pacheco (2022) verificou 24,49 mg g<sup>-1</sup> de NT e 6,51 mg g<sup>-1</sup> de PT. Enquanto no presente estudos os valores foram de 27,53 mg g<sup>-1</sup> e 4,86 mg g<sup>-1</sup> para NT e PT (Tabela 17).

Segundo Brix (1994) e Gottschall et al. (2007) cada espécie de macrófita diferem nas necessidades nutricionais, variando a contribuição na retenção de nutrientes em *WCs*. Além disso, outros fatores influenciam na contribuição da macrófita na retenção de nutrientes, como as características do sistema, configuração, condições operacionais e composição das águas residuárias tratadas.

A contribuição do material suporte (cerâmica vermelha) na remoção de NT não foi avaliada neste estudo. Porém, Pacheco (2022) avaliou e não detectou remoção de NT pela cerâmica vermelha, sugerindo que a contribuição do material suporte foi insignificante na retenção de NT. Com isso, conclui-se que o NT foi transformado e removido principalmente pelo processo microbiológico, como discutido no item 4.2.3.

Já a contribuição do material suporte na remoção de PT foi de pelo menos 2,20% do total de 71,27% removido pelo sistema. Roth et al. (2021) observaram maior remoção de PT

pelo material suporte (cerâmica vermelha), com valor de 11,1% de remoção de um total de 53,07% removido pelo sistema.

No entanto, é válido ressaltar que no início do presente estudo o sistema já se encontrava em operação em aproximadamente 880 dias, o que pode ter reduzido a capacidade adsorptiva do material suporte.

Cabral et al. (2021) analisaram a capacidade de adsorção de PT pela cerâmica vermelha (1,18 e 4,75 mm) e verificou 2,11 mgPO<sub>4</sub><sup>-3</sup> g<sup>-1</sup>. Os autores observaram que a maior taxa de retenção de PT ocorreu nas primeiras 24 horas, no entanto, não atingiu o equilíbrio após 96 horas de ensaio em batelada.

No presente estudo foi quantificado 3,38 mgPO<sub>4</sub><sup>-3</sup> g<sup>-1</sup> no final do período de operação, portanto, o sistema estava em operação em aproximadamente 1103 dias, fato que pode ter ocasionado o maior acúmulo de PT na cerâmica vermelha e reduzido a capacidade de adsorção.

Apesar do WCTF do presente estudo estar em longo período de operação, o material suporte ainda continua a contribuir com a remoção do PT, isso provavelmente é devido a sua configuração *tidal flow*, que proporciona mais ciclos de adsorção e regeneração do material suporte, superado a limitação de adsorção.

Portanto, foi verificado a remoção de 69,88% de NT no sistema, do qual 0,70% foi removido pela macrófita e os outros 69,18% foi removido possivelmente por adsorção no material suporte e processo microbiológico.

Para o PT foi observado remoção total de 71,27% pelo sistema, do qual 0,49% foi contribuição da macrófita e pelo menos 2,20% pelo material suporte e os outros 68,58% removidos possivelmente por precipitação e processo microbiológico.

Para concluir, na Tabela 19 é apresentada as eficiências gerais de remoção (%) dos parâmetros analisados neste estudo.

Tabela 19 - Eficiências (%) gerais dos parâmetros avaliados neste estudo.

Parâmetros	Eficiência média de Remoção			
	Etapa I	Etapa II	Etapa III	Etapa IV
<b>Turbidez</b>	85%	86%	85%	83%
<b>DBO<sub>5</sub></b>	98%	91%	93%	91%
<b>DQO bruto</b>	88%	88%	90%	89%
<b>DQO filtrado</b>	81%	74%	77%	80%
<b>Fósforo</b>	63%	73%	68%	78%
<b>Nitrito</b>	69%	61%	- 171%	- 312%
<b>Nitrato</b>	73%	80%	57%	66%
<b>N-NTK</b>	60%	65%	74%	79%
<b>N-Amon</b>	57%	64%	86%	89%
<b>NT</b>	64%	69%	69%	75%
<b>Triclosan</b>	92%	95%	97%	97%
<b>Etinilestradiol</b>	51%	70%	81%	85%

Fonte: Autoria própria (2023).

Pode-se notar que as melhores eficiências de remoção para a maioria dos parâmetros ocorreram nas etapas III e IV, evidenciando que as múltiplas *tides* e oxigenação do efluente aprimoraram a remoção dos poluentes.

Portanto, o sistema de WCTF se mostrou uma solução tecnicamente viável para tratamento descentralizado de esgoto, o qual é necessário para o alcance da universalização do saneamento básico no país. Essa configuração de *Wetlands* Construído (WCTF) mostrou-se promissora diante as variações operacionais e apresentou potencial para redução de matéria orgânica carbonácea, nitrogenada, fosforada e para os contaminantes emergentes EE2 e TCS.

## 5 CONCLUSÕES

A partir das análises físico-química das amostras de afluente e efluente do WCTF, foi possível concluir que:

- O sistema de WCTF se mostrou eficiente e robusto na remoção da matéria orgânica carbonácea, nitrogenada, fosforada e para os contaminantes EE2 e TCS;
- A aplicação de múltiplas *tides* (duas) no sistema de WCTF aumentou a remoção dos contaminantes emergentes, bem como da matéria orgânica nitrogenada e fosforada;
- A variação do tempo de inundação nas etapas EI e EII foi significativa somente na remoção de DBO<sub>5</sub> e do EE2. A DBO<sub>5</sub> reduziu de 98% para 91% e o EE2 a remoção aumentou em 19%;
- O principal mecanismo de remoção dos contaminantes emergentes pode ter sido a biodegradação em condições aeróbia, proporcionadas pelas estratégias operacionais adotadas no sistema de WCTF;
- A remoção dos contaminantes emergentes apresentou forte correlação com a remoção do NT e N-Amon, sugerindo que a remoção do EE2 e do TCS tem relação positiva com o processo de nitrificação no sistema;
- A recirculação e oxigenação do efluente foram as estratégias operacionais que mais influenciaram na estrutura e abundância da comunidade microbiana, enquanto a redução do tempo de inundação não apresentou forte interferência;
- A remoção de nutrientes (NT e PT) pode ocorrer via macrófita (0,70% e 0,4%), no entanto é insignificante em comparação as outras rotas (69,18% e 70,78%), como já descreve a literatura;
- As etapas III e IV apresentaram melhor desempenho na remoção da maioria dos compostos, evidenciando que as *tides* podem aprimorar ainda mais o tratamento de efluentes;
- A etapa IV apresentou melhor desempenho na remoção de NT, PT, EE2 e TCS.

Portanto, recomenda-se a adoção das múltiplas *tides* para a remoção da matéria orgânica carbonácea, nitrogenada, fosforada e para os contaminantes emergentes EE2 e TCS. A inserção da oxigenação no efluente, aprimora ainda mais a remoção destes poluentes, no entanto, demanda maior consumo de energia (já que precisa de ar comprimido), com isso, a

adoção desta estratégia vai depender da necessidade do tratamento, características do efluente, poluentes de interesse para remoção, recursos disponíveis, entre outras necessidades.

Para trabalhos posteriores se recomenda realizar as análises de alcalinidade, oxigênio dissolvido, potencial de oxirredução e pH entre as *tides* e após a oxigenação do efluente. Também é interessante analisar a contribuição da macrófita e material suporte na remoção dos contaminantes emergentes EE2 e TCS.

## REFERÊNCIAS

- AJMAL, Z. et al. Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: Adsorption, desorption and regeneration characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 528, p. 145–155, out. 2018.
- AMIN, Sh. K. et al. Fabrication of geopolymer bricks using ceramic dust waste. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 610-620. Dez. 2017.
- AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. **Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. Eng Sanit Ambient | v.18 n.3 | jul/set. 2013.**
- ARAÚJO, R. K. **Redução de micropoluentes por sistema de Tanque Séptico e Wetland construído vertical com recirculação.** 2018. 163 p. Programa de pós-graduação em engenharia civil. Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2018.
- ÁVILA, C. et al. Attenuation of emerging organic contaminants in a hybrid constructed wetland system under different hydraulic loading rates and their associated toxicological effects in wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 470–471, p. 1272–1280, 1 fev. 2014.
- ÁVILA, C. et al. Emerging organic contaminant removal in a full-scale hybrid constructed wetland system for wastewater treatment and reuse. **Ecological Engineering**, v. 80, p. 108–116, 1 jul. 2015.
- BARCELLOS, D. DA S. et al. Priority Pharmaceutical Micropollutants and Feasible Management Initiatives to Control Water Pollution from the Perspective of Stakeholders in Metropolis of Southern Brazil. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 16, n. 6, p. 955–967, 1 nov. 2020.
- BARBOSA, M. O. et al. **Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495.** **Water Research** Elsevier Ltd, 1 maio 2016.
- BANO, H. et al. Effect of Seasonal Variation on Pollution Load of Water of Hokersar Wetland: a Case Study of Queen Wetland of Kashmir, J&K, India. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 233, n. 12, 1 dez. 2022.
- BERNARDELLI, J. K. B. et al. Removal of estrogens by activated sludge under different conditions using batch experiments. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 2, p. 421–432, 1 abr. 2015.
- BISOGNIN, R. P. et al. Occurrence and fate of pharmaceuticals in effluent and sludge from a wastewater treatment plant in Brazil. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 42, n. 15, p. 2292–2303, 2021.
- BOLYEN, E. et al. Reproducible, interactive, scalable and extensible microbiome data science using QIIME 2. **Nature Biotechnology**, vol. 37, p. 852–857, ago. 2019.
- BRASIL. **Lei nº 14.026, de 15 de julho de 2020.** Atualiza o marco legal do saneamento básico e altera a Lei nº 9.984, de 17 de julho de 2000, para atribuir à Agência Nacional de Águas e

Saneamento Básico (ANA) competência para editar normas de referência sobre o serviço de saneamento. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2019-2022/2020/lei/114026.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2020/lei/114026.htm)>. Acesso em: 17 out. 2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. **Programa Nacional de Saneamento Rural / Ministério da Saúde**, Fundação Nacional de Saúde. – Brasília: Funasa, 2019. 260 p.

BŘEZINOVA, T. D. et al. Occurrence and removal of ibuprofen and its metabolites in full-scale constructed wetlands treating municipal wastewater. **Ecological Engineering**, v. 120, p. 1–5, 1 set. 2018.

BRIX, H. Functions of Macrophytes in Constructed Wetlands. **Water Science and Technology**, v. 29, n. 4, p. 71–78, 1994.

CABRAL, L. L. et al. Adsorption and desorption of phosphate onto chemically and thermochemically pre-activated red ceramic waste: Characteristics, batch studies, and mechanisms. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, 1 dez. 2021.

CALLAHAN, B. J. et al. DADA2: High-resolution sample inference from Illumina amplicon data. **Nature Methods**, v. 13, n. 7, p. 581–583, 29 jun. 2016.

CAMPOS, J. M.; QUEIROZ, S. C. N.; ROSTON, D. M. Removal of the endocrine disruptors ethinyl estradiol, bisphenol A, and levonorgestrel by subsurface constructed wetlands. **Science of the Total Environment**, v. 693, 25 nov. 2019.

CHAND, N.; KUMAR, K.; SUTHAR, S. Enhanced wastewater nutrients removal in vertical subsurface flow constructed wetland: Effect of biochar addition and tidal flow operation. **Chemosphere**, v. 286, 1 jan. 2022.

CHANG, Y. et al. Dynamics of nitrogen transformation depending on different operational strategies in laboratory-scale tidal flow constructed wetlands. **Science of the Total Environment**, v. 487, n. 1, p. 49–56, 15 jul. 2014.

CHEN, Y. et al. Occurrence, removal and environmental risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in rural wastewater treatment wetlands. **Science of the Total Environment**, v. 566–567, p. 1660–1669, 1 out. 2016.

CHENG, C. et al. Intensified interactions of triclosan and diclofenac mitigation and nitrogen removal in manganese oxide constructed wetlands. **Chemical Engineering Journal**, v. 433, 1 abr. 2022.

CHENG, Y. X. et al. Highly enhanced biodegradation of pharmaceutical and personal care products in a novel tidal flow constructed wetland with baffle and plants. **Water Research**, v. 193, 1 abr. 2021.

CHOWDHURY, S. D.; SURAMPALLI, R. Y.; BHUNIA, P. Potential of the Constructed Wetlands and the Earthworm-Based Treatment Technologies to Remove the Emerging Contaminants: A Review. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**, v. 26, n. 2, abr. 2022.

COOPER, P.F., JOB, G.D., GREEN, M.B., SHUTES, R.B.E. **Reed Beds and Constructed wetlands for wastewater treatment**. 184 pp. WRc Swindon, UK. 1996.

DAIMS, H.; WAGNER, M. Nitrospira. **Trends in Microbiology**, v. 26, n. 5, p. 462–463, maio 2018.

DECEZARO, S. T. **Nitrificação e remoção de matéria orgânica carbonácea e sólidos de efluente doméstico em wetlands construídos de fluxo vertical**. 2018. 143 p. Programa de pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2018.

DESANTIS, T. Z. et al. Greengenes, a chimera-checked 16S rRNA gene database and workbench compatible with ARB. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 72, n. 7, p. 5069–5072, jul. 2006.

DORNELAS, F. L. **Avaliação do desempenho de wetlands horizontais subsuperficiais como pós-tratamento de efluentes de reatores UASB**. 2008. 115 p. Programa de pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

DOTRO, G. et al. Treatment Wetlands: **Biological Wastewater Treatment Series**. v. 7, p. 154. London: IWA, 20 out. 2017.

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

FAROOQ, A. J. et al. Peaks, pores, and dragon eggs: Uncovering and quantifying the heterogeneity of treatment wetland biofilm matrices. **Science of the Total Environment**, v. 855, 10 jan. 2023.

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

FRANZONI, R. M. et al. Performance of an anaerobic–oxic–anoxic (AOA) system in the simultaneous removal of nutrients and triclosan and bacterial community. **Environmental Technology (United Kingdom)**, 2022.

FUNASA – Manual de Saneamento, 2019. 5º edição, Brasília, 2019.

GRISEB, M. *Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb. **EPPO Bulletin**, v. 46, n. 1, p. 8–13, abr. 2016

GOTTSCHALL, N. et al. The role of plants in the removal of nutrients at a constructed wetland treating agricultural (dairy) wastewater, Ontario, Canada. **Ecological Engineering**, v. 29, n. 2, p. 154–163, fev. 2007.

GUO, L. LV, T. HE, K. WU, S. DONG, X. DONG, R. Removal of organic matter, nitrogen and faecal indicators from diluted anaerobically digested slurry using tidal flow constructed wetlands. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 5486-5496, 2017.



GUO, W.; HU, Z.-H. Effects of stolon severing on the expansion of *Alternanthera philoxeroides* from terrestrial to contaminated aquatic habitats. **Plant Species Biology**, v. 27, n. 1, p. 46–52, jan. 2012.

HAN, Z. et al. Nitrogen removal of anaerobically digested swine wastewater by pilot-scale tidal flow constructed wetland based on in-situ biological regeneration of zeolite. **Chemosphere**, v. 217, p. 364–373, 1 fev. 2019.

HERRERA-MELIÁN, J. A. et al. Clogging reduction and removal of hormone residues with laboratory-scale vertical flow organic-based filter and hybrid wetland. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 3, p. 1039–1052, 1 mar. 2015.

HERRERA-MELIÁN, J. A. et al. Study on the removal of hormones from domestic wastewaters with lab-scale constructed wetlands with different substrates and flow directions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 21, p. 20374–20384, 1 jul. 2018.

HU, X. et al. **A review on the role of plant in pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) removal in constructed wetlands.** *Science of the Total Environment* Elsevier B.V., 1 ago. 2021.

HU, Y.; ZHAO, Y.; RYMSZEWICZ, A. Robust biological nitrogen removal by creating multiple tides in a single bed tidal flow constructed wetland. **Science of the Total Environment**, v. 470–471, p. 1197–1204, 1 fev. 2014.

ILYAS, H. MASIH, I. The effects of different aeration strategies on the performance of constructed wetlands for phosphorus removal. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 5318-5335, 2018.

ILYAS, H.; VAN HULLEBUSCH, E. D. A review on the occurrence, fate and removal of steroidal hormones during treatment with different types of constructed wetlands. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, 1 jun. 2020.

IWA - Specialist Group on Use of Macrophytes in Water Pollution. **Constructed Wetlands for pollution Control: Process, Performance, design and Operation. Scientific and Technical Report.** N.8. London, England: IWA Publishing. 156 p, 2000.

Ji, B. et al. Greenhouse gas emissions from constructed wetlands are mitigated by biochar substrates and distinctly affected by tidal flow and intermittent aeration modes. **Environmental Pollution**, v. 271, 15 fev. 2021.

JIA, W. et al. Effect of intermittent operation on contaminant removal and plant growth in vertical flow constructed wetlands: A microcosm experiment. **Desalination**, v. 262, n. 1–3, p. 202–208, 15 nov. 2010.

JU, X. et al. Intensified nitrogen and phosphorus removal in a novel electrolysis-integrated tidal flow constructed wetland system. **Water Research**, v. 59, p. 37–45, 1 ago. 2014.

KADLEC, R. H.; WALLACE, S. **Treatment Wetlands.** 2nd Editio ed. Boca Raton: CRC Press, 2008.

KONG, L. et al. Highly effective phosphate removal from aqueous solutions by calcined nanoporous palygorskite matrix with embedded lanthanum hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 162, n. March, p. 507–517, set. 2018.

KUMAR, A. K. et al. Natural attenuation of endocrine-disrupting estrogens in an ecologically engineered treatment system (eets) designed with floating, submerged and emergent macrophytes. **Ecological Engineering**, v. 37, n. 10, p. 1555–1562, out. 2011.

LALLEY, J. et al. Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: Kinetics, equilibrium, and column tests. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1386–1396, 2016.

LEIVA, A. M. et al. Influence of water quality parameters on the removal of triclosan and ibuprofen in vertical subsurface flow constructed wetlands using multivariate analysis. **Environmental Technology and Innovation**, v. 24, 1 nov. 2021.

LI, C.; WU, S.; DONG, R. Dynamics of organic matter, nitrogen and phosphorus removal and their interactions in a tidal operated constructed wetland. **Journal of Environmental Management**, v. 151, p. 310–316, 5 mar. 2015.

LI, J. et al. Effect of oxygen supply strategy on nitrogen removal of biochar-based vertical subsurface flow constructed wetland: Intermittent aeration and tidal flow. **Chemosphere**, v. 223, p. 366–374, 1 maio 2019.

LI, L. et al. Nitrogen removal pathways in a tidal flow constructed wetland under flooded time constraints. **Ecological Engineering**, v. 81, p. 266–271, 1 ago. 2015.

LI, L. et al. Comparison of nitrogen removal performance and mechanism from low-polluted wastewater by constructed wetlands with two oxygen supply strategies: Tidal flow and intermittent aeration. **Chemosphere**, v. 313, 1 fev. 2023.

LI, Y. et al. Purification effects of recycled aggregates from construction waste as constructed wetland filler. **Journal of Water Process Engineering**, v. 50, 1 dez. 2022.

LIAO, Y. et al. Efficient removal mechanism and microbial characteristics of tidal flow constructed wetland based on in-situ biochar regeneration (BR-TFCW) for rural gray water. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, 1 mar. 2022.

LIMA, R. F. S. **Potencial dos wetlands construídos empregados no pós tratamento de esgoto: experiências brasileiras**. 2016. 81 p. Programa de pós-graduação profissional em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

LIU, J. et al. Triclosan removal in wetlands constructed with different aquatic plants. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 100, n. 3, p. 1459–1467, 1 fev. 2016.

LIU, X. et al. Intensified pharmaceutical and personal care products removal in an electrolysis-integrated tidal flow constructed wetland. **Chemical Engineering Journal**, v. 394, 15 ago. 2020.

LOURENÇO, L. S. **Remoção de matéria orgânica e nutrientes de esgoto doméstico por *wetland* na estação de tratamento Aparecida – Campos Novos**. 2017. 88 p. Programa de pós-graduação em Ciência do Solo. Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2017.

MARCELINO, G. R. **Desempenho de *wetlands* construídos preenchidos com resíduos da construção civil na remoção de matéria orgânica, ibuprofeno, paracetamol e etinilestradiol de esgotos sanitários**. 2019. 118 p. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

MARCELINO, G. R. et al. Construction waste as substrate in vertical subsuperficial constructed wetlands treating organic matter, ibuprofene, acetaminophen and ethinylestradiol from low-strength synthetic wastewater, **Science of Total Environment**, v. 728, 2020.

MATAMOROS, V. et al. **Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) from Urban Wastewater in a Pilot Vertical Flow Constructed Wetland and a Sand Filter**. *Environmental Science & Technology*. v. 41, n. 23, p. 8171 – 8177. 2007.

MATHEUS, D. R. **Manual de sistemas de *wetlands* construídas para o tratamento de esgotos sanitários: implantação, operação e manutenção**. Universidade Federal do ABC. Ministério da Saúde – FUNASA. Sabesp. 2018.

MATOS, A. T. DE et al. Influência da espécie vegetal cultivada nas condições redox 118 de sistemas alagados construídos. **Engenharia Agrícola**, v. 30, n. 3, p. 518–526, jun. 2010.

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

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5 ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

MUNIR, M. J. et al. Thermally efficient fired clay bricks incorporation waste marble sludge: An industrial-scale study. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 1122-1135. Jan. 2018.

NGUYEN, P. M. et al. **Removal of pharmaceuticals and personal care products using constructed wetlands: effective plant-bacteria synergism may enhance degradation efficiency**. *Environmental Science and Pollution Research* Springer Verlag, 1 jul. 2019.

NUEL, M. et al. Seasonal and ageing effect on the behaviour of 86 drugs in a full-scale surface treatment wetland: Removal efficiencies and distribution in plants and sediments. **Science of the Total Environment**, v. 615, p. 1099–1109, 15 fev. 2018.

PACHECO A. **Avaliação do tempo de inundação/drenagem de um sistema *wetland* tipo *tidal-flow* no tratamento de esgoto sanitário sintético**. 2022. 103 p. Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2022.

PANG, Q. et al. Functional genera for efficient nitrogen removal under low C/N ratio influent at low temperatures in a two-stage tidal flow constructed wetland. **Science of the Total Environment**, v. 804, 15 jan. 2022.

PANG, Y. et al. Cold Temperature Effects on Long-Term Nitrogen Transformation Pathway in a Tidal Flow Constructed Wetland. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 22, p. 13550–13557, 17 nov. 2015.

PARK, N. et al. Effective controls of micropollutants included in wastewater effluent using constructed wetlands under anoxic condition. **Ecological Engineering**, v. 35, n. 3, p. 418–423, 4 mar. 2009.

PAZ, A. DE LA; SALINAS, N.; MATAMOROS, V. Unravelling the role of vegetation in the attenuation of contaminants of emerging concern from wetland systems: Preliminary results from column studies. **Water Research**, v. 166, 1 dez. 2019.

PELISSARI, C. et al. Organic load and hydraulic regime influence over the bacterial community responsible for the nitrogen cycling in bed media of vertical subsurface flow constructed wetland. **Ecological Engineering**, v.95, p.180-188, 2016.

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

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S.; SHOW, P. L. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. **Journal of Hazardous Materials**, v. 409, 5 maio 2021.

RAVICHANDRAN, M. K.; YOGANATHAN, S.; PHILIP, L. Removal and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in a decentralized greywater treatment system serving an Indian rural community. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, 1 dez. 2021.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

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.

RODRIGUES, E. B.; KAICK, T. S. *Wetlands* construídos como ecotecnologia para tratamento de águas residuárias – Experiências brasileiras: **Wetlands construídos como alternativa para tratamento de esgoto para regiões rurais, periurbanas e comunidades isoladas**. Cap. 7. P. 137 – 153. 2021.

ROSA, A. et al. A contribuição de sistemas de tratamento de esgotos por zonas de raízes para gestão de recursos hídricos na região metropolitana de Curitiba. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 4, p. 17794–17805, 2020.

ROTH, J. J. **Influência do Tempo de Cheia em um Sistema de Wetland Construído Tidal Flow Tratando Água de Córrego Antropizado na Remoção de Poluentes e na Comunidade Bacteriana**. 2020. 125 p. Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2020.

ROTH, J. J. et al. Influence of the flooded time on the performance of a tidal flow constructed wetland treating urban stream water. **Science of the Total Environment**, v. 758, 1 mar. 2021.

SAEED, T.; HAQUE, I.; KHAN, T. Organic matter and nutrients removal in hybrid constructed wetlands: Influence of saturation. **Chemical Engineering Journal**, v. 371, p. 154–165, 1 set. 2019.

SENNA, L. Amaranthaceae. In: Flora do Brasil 2020 em construção. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em < <http://reflora.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB15403A>>. Acesso em: 17 de setembro, 2022.

SEZERINO, P. H. et al. **Wtlands construídos aplicado no tratamento de esgoto sanitário: recomendação para implantação e boas práticas de operação e manutenção**. Grupo de Estudos em Saneamento Descentralizados – UFSC, 2018.

SILVA, C. V. A. **Remoção de fósforo em estação compacta de tratamento de esgotos sanitários através de precipitação química**. 2009. 119 p. Programa de pós-graduação em engenharia Ambiental. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2009.

SILVEIRA, D. D. et al. Structural and functional spatial dynamics of microbial communities in aerated and non-aerated horizontal flow treatment wetlands. **Science of the Total Environment**, v. 838, 10 set. 2022.

SNIS – Sistema Nacional de Informações de Saneamento. **Panorama do Saneamento Básico no Brasil 2021**. Secretaria Nacional de Saneamento – Ministério do Desenvolvimento Regional. 206 p. Brasília – DF, dezembro 2021.

SODRÉ, F. F. et al. Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil). **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, n. 2, p. 187–196, 2007.

SONG, H. L. et al. Estrogen removal from treated municipal effluent in small-scale constructed wetland with different depth. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 12, p. 2945–2951, jun. 2009.

SUTHAR, S.; CHAND, N.; SINGH, V. Fate and toxicity of triclosan in tidal flow constructed wetlands amended with cow dung biochar. **Chemosphere**, v. 311, 1 jan. 2023.

TAN, X. et al. Enhanced simultaneous organics and nutrients removal in tidal flow constructed wetland using activated alumina as substrate treating domestic wastewater. **Bioresource Technology**, v. 280, p. 441–446, 1 maio 2019.

TAN, X. et al. Intensified nitrogen removal by heterotrophic nitrification aerobic denitrification bacteria in two pilot-scale tidal flow constructed wetlands: Influence of influent C/N ratios and tidal strategies. **Bioresource Technology**, v. 302, 1 abr. 2020.

TAN, X. et al. Multi-metabolism regulation insights into nutrients removal performance with adding heterotrophic nitrification-aerobic denitrification bacteria in tidal flow constructed wetlands. **Science of the Total Environment**, v. 796, 20 nov. 2021.

TAN, X. et al. The synergy of porous substrates and functional genera for efficient nutrients removal at low temperature in a pilot-scale two-stage tidal flow constructed wetland. **Bioresource Technology**, v. 319, 1 jan. 2021.

TORRES, P. **Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgotos sanitários**, 1992. Programa de pós-graduação em Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

TREIN C. M. **monitoramento de sistemas descentralizados de wetlands construídos de fluxo vertical aplicados no tratamento avançado de esgotos**. 2015. 134 p. Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental. Universidade federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2015.

VASCONCELLOS, G. R. **Avaliação das condições de oxirredução em sistema alagado construído de escoamento horizontal subsuperficial**. 2015. 113 p. Programa de pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo horizonte, 2015.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4° ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

VYMAZAL, J. **The Historical Development of Constructed Wetlands for Wastewater Treatment**. LandMDPI, 1 fev. 2022.

VYMAZAL, J. et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals in four full-scale constructed wetlands in the Czech Republic – the first year of monitoring. **Ecological Engineering**, v. 98, p. 354–364, 1 jan. 2017.

VYMAZAL, J.; BŘEZINOVÁ, T.; KOŽELUH, M. Occurrence and removal of estrogens, progesterone and testosterone in three constructed wetlands treating municipal sewage in the Czech Republic. **Science of the Total Environment**, v. 536, p. 625–631, 1 dez. 2015.

VYMAZAL, J.; KRÖPFELOVÁ, L. Multistage hybrid constructed wetland for enhanced removal of nitrogen. **Ecological Engineering**, v. 84, p. 202–208, 1 nov. 2015.

WANG, J. et al. **A Review on Microorganisms in Constructed Wetlands for Typical Pollutant Removal: Species, Function, and Diversity**. *Frontiers in Microbiology* Frontiers Media S.A., 5 abr. 2022.

WU, S. et al. Evaluation of a lab-scale tidal flow constructed wetland performance: Oxygen transfer capacity, organic matter and ammonium removal. **Ecological Engineering**, v. 37, n. 11, p. 1789–1795, nov. 2011.

WU, H. ZHANG, J. LI, C. FAN, J. ZOU, Y. Mass Balance Study on Phosphorus Removal in Constructed Wetland Microcosms Treating Polluted River Water. *Clean – Soil, Air, Water*, v. 41, n. 9, p. 844-850, 2013.

XI, H. et al. **Heterotrophic nitrification and aerobic denitrification process: Promising but a long way to go in the wastewater treatment.** *Science of the Total Environment* Elsevier B.V., 20 jan. 2022.

XU, D. et al. Effect of drained-flooded time ratio on ammonia nitrogen removal in a constructed wetland-microbial fuel cell system by tidal flow operation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 44, 1 dez. 2021.

XU, D. et al. Treatment of Ammonium-Nitrogen-Contaminated Groundwater by Tidal Flow Constructed Wetlands Using Different Substrates: Evaluation of Performance and Microbial Nitrogen Removal Pathways. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 233, n. 5, 1 maio 2022.

YANG, Y. et al. **Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review.** *Science of the Total Environment* Elsevier B.V., 15 out. 2017.

ZHANG, J. et al. Nitrogen removal enhanced by intermittent operation in a subsurface wastewater infiltration system. **Ecological Engineering**, v. 25, n. 4, p. 419–428, 1 nov. 2005.

ZHANG, M. et al. Molecular analysis of microbial nitrogen transformation and removal potential in the plant rhizosphere of artificial tidal wetlands across salinity gradients. **Environmental Research**, v. 215, 1 dez. 2022.

ZHANG, Y. et al. Ibuprofen and iohexol removal in saturated constructed wetland mesocosms. **Ecological Engineering**, v. 98, p. 394–402, 1 jan. 2017.

ZHI, W.; JI, G. Quantitative response relationships between nitrogen transformation rates and nitrogen functional genes in a tidal flow constructed wetland under C/N ratio constraints. **Water Research**, v. 64, n. 010, p. 32–41, 2014.

ZHAO, C. et al. Bacterial community variation and microbial mechanism of triclosan (TCS) removal by constructed wetlands with different types of plants. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 633–639, 1 fev. 2015.