

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CÂMPUS MEDIANEIRA**

**MATHEUS DELLA TONIA MARCHESI**

**REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA, NUTRIENTES E  
ANTIBIÓTICOS EM ESGOTOS DOMÉSTICOS POR WETLANDS  
CONSTRUÍDAS DE FLUXO VERTICAL**

TRABALHO DE DISSERTAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS  
PPGTAMB

**MEDIANEIRA**

**2020**

**MATHEUS DELLA TONIA MARCHESI**

**REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA, NUTRIENTES E  
ANTIBIÓTICOS EM ESGOTOS DOMÉSTICOS POR WETLANDS  
CONSTRUÍDAS DE FLUXO VERTICAL**

Trabalho de Dissertação apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – PPGTAMB – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Medianeira.

Discente: Matheus Della Tonia Marchesi.

Orientadora: Juliana Bortoli Rodrigues Mees.

Coorientador: Ismael Laurindo Costa Junior.

**MEDIANEIRA**

**2020**

---

### **Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**

---

Marchesi, Matheus Della Tonia  
Remoção de matéria orgânica, nutrientes e antibióticos em esgotos domésticos por wetlands / Matheus Della Tonia Marchesi. – Medianeira, 2020.  
1 arquivo de texto (81 f):PDF/A ; 2,49 MB.

Orientadora: Juliana Bortoli Rodrigues Mees  
Coorientador: Ismael Laurindo Costa Junior  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Medianeira, 2020.  
Inclui bibliografias.

1.Poluentes. 2.Ciprofloxacina. 3. Tecnologias Ambientais - Dissertações I. Mees, Juliana Bortoli Rodrigues, orient. II. Costa Junior, Ismael Laurindo, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. IV. Título.

---

### **Biblioteca da UTFPR - Câmpus Medianeira**

Bibliotecária/Documentalista:  
Marci Lucia Nicodem Fischborn – CRB-9/1219

## **TERMO DE APROVAÇÃO**

### **REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA, NUTRIENTES E ANTIBIÓTICOS EM ESGOTOS DOMÉSTICOS POR WETLANDS CONSTRUÍDAS DE FLUXO VERTICAL**

Por

**MATHEUS DELLA TONIA MARCHESI**

Essa dissertação foi apresentada às 14 horas, do dia 04 de agosto de 2020, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, Linha de Pesquisa Tecnologias de tratamento e valorização de resíduos, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. JULIANA BORTOLI RODRIGUES MEES (Orientador – PPGTAMB)

---

Prof. Dr. ISMAEL LAURINDO COSTA JUNIOR (Coorientador – UTFPR)

---

Profa. Dr<sup>a</sup>. GIOVANA CLARICE POGGERE (Membro Interno – UTFPR)

---

Prof. Dr. ALICE JACOBUS DE MORAES (Membro Externo – UNIVEL)

**“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa”**

## **AGRADECIMENTOS**

Presto meus agradecimentos aos meus pais, Pedro Cesar Marchesi Neto e Iolanda Cristina Della Tonia Marchesi pela imensurável dedicação e esforço que me proporcionaram alcançar esta importante conquista.

Agradeço a oportunidade de trabalhar em conjunto com os estimados professores Dr<sup>a</sup>. Juliana Bortoli Rodrigues Mees e Dr. Ismael Laurindo Costa Junior, sou grato pela dedicação e atenção prestados no desenvolvimento desta pesquisa.

Agradeço aos colegas do Programa de Pós Graduação em Tecnologias Ambientais (PPGTamb) da turma de 2018. E também a Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Medianeira e seus servidores.

Agradeço também a colaboração do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Herbário Virtual da Flora e dos Fungos (INCT-HVFF) e aos pesquisadores e professores que fizeram parte da banca examinadora pelas respectivas contribuições.

Por fim, expresso minha gratidão ao Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro prestado a esta pesquisa.

## RESUMO

MARCHESI, Matheus Della Tonia. Remoção de matéria orgânica, nutrientes e antibióticos em esgotos domésticos por wetlands construídas de fluxo vertical. 2020. 81 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Programa de Pós Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2020.

O elevado consumo de antibióticos pela sociedade contemporânea tem despertado preocupações globais devido à recorrência e efeitos adversos destes poluentes em matrizes ambientais. As wetlands construídas (WCs) são ecotecnologias convenientes ao tratamento descentralizado de esgotos domésticos, o modelo de fluxo vertical com leito parcialmente saturado (WCFV-LS) tem se apresentado como um método promissor para intensificar a remoção de poluentes de esgotos, sobretudo de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo. Apesar disso, pouco se sabe sobre o potencial de remoção de poluentes emergentes em WCs. Deste modo, o presente estudo se propôs a comparar a eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO), nitrogênio total de Kjeldal (NTK), nitrogênio amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ), fósforo total ( $\text{P}_T$ ) e dos antibióticos Ciprofloxacina (CIP) e Sulfametoxazol (SMX) de esgoto doméstico sintético por três WCFV em escala piloto, com e sem a saturação parcial do leito. O experimento foi conduzido em duas etapas experimentais, na primeira etapa os reatores detinham 50 % de saturação (0,4 m) enquanto foram aplicadas cargas distintas de poluentes. Na segunda etapa os leitos detinham altura de saturação distintas (0, 25 e 50%) enquanto aportaram cargas hidráulicas e de poluentes equivalentes, além disso, foram incluídos  $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de CIP e SMX aos efluentes submetidos ao segundo tratamento. O modelo WCFV-LS com 25% de saturação apresentou resultados promissores, com taxas de remoção superiores a 90, 85, 85 e 65% para DQO, NTK,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{P}_T$  respectivamente, enquanto o WCFV (sem saturação) apresentou melhores taxas de remoção de  $\text{P}_T$  (> 75%). Para a CIP e SMX foram constatadas taxas de remoção superiores a 80 e 65% respectivamente. Além disso, neste estudo foi estabelecido um método prático para extração, detecção e quantificação simultânea de CIP e SMX a partir do método QuEChERS seguido de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e espectrofotometria com detecção por fluorescência. Os limites de detecção e quantificação (LD e LQ) obtidos foram de 0,008 e  $0,010 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para a CIP e 0,030 e  $0,040 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para SMX. A partir dos resultados obtidos neste experimento pode-se aconselhar o uso de WCFV-LS com 25% de saturação para o polimento de esgotos domésticos com cargas de  $100 \text{ mm}\cdot\text{d}^{-1}$ ,  $40 \text{ gDQO}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ,  $5,5 \text{ gNTK}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ,  $5,0 \text{ gNH}_4^+\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  e  $0,55 \text{ gP}_T\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ . Apesar disso, ainda se faz necessário averiguar as evidências aqui obtidas em condições reais de operação, bem como elucidar os possíveis impactos relativos à recorrência de antibióticos em esgotos domésticos e o polimento destes esgotos por WCs, o que inclui a possibilidade de incidência de resistência bacteriana e dispersão de metabólitos e subprodutos destes poluentes no ambiente natural.

**Palavras-chave:** Tratamento de esgotos. Saturação parcial. Poluentes orgânicos emergentes. Ciprofloxacina. Sulfametoxazol.

## ABSTRACT

MARCHESI, Matheus Della Tonia. Removal of organic matter, nutrients and antibiotics in domestic sewers by vertical flow constructed wetlands. 2020. 81 p. Dissertation (Master in Environmental Technologies) - Postgraduate Program in Environmental Technologies, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2020.

The high use of antibiotics has raised global concerns, mainly due to the recurrence and adverse effects of these pollutants in the environment. Constructed wetlands (WCs) are ecotechnologies suitable for decentralized treatment of domestic sewage, the vertical flow model with partially saturated bed (WCFV-LS) has been presented as a promising method to intensify the removal of pollutants from these sewers, mainly for organic matter and nitrogen. Despite this, little is known about antibiotic removal in WCs. This study aimed to compare the efficiency of removing organic matter (COD), total Kjeldal nitrogen (NTK), ammoniacal nitrogen ( $\text{NH}_4^+$ ), total phosphorus ( $\text{P}_T$ ) and the antibiotics Ciprofloxacin (CIP) and Sulfamethoxazole (SMX) from synthetic domestic sewage by three WCFV on a pilot scale, with and without partial bed saturation. The experiment was conducted in two stages, in the first one the beds was 50% saturated (0.4m) while different pollutant loads were applied. In the second stage, the beds were 0, 25 and 50% saturated while providing the same hydraulic and pollutant loads, in addition, 200  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  of CIP and SMX were included to the effluents. The WCFV-LS model with 25% saturation showed promising results, with removal rates greater than 90, 85, 85 and 65% for COD, NTK,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{P}_T$  respectively, while WCFV (without saturation) showed better  $\text{P}_T$  removal rates (> 75%). CIP and SMX removal rates were higher than 80 and 65% respectively. In addition, a practical method for simultaneous extraction, detection and quantification of CIP and SMX was established using the QuEChERS method followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and spectrophotometry with fluorescence detection. The limits of detection and quantification obtained were 0.008 and 0.010  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  for CIP and 0.030 and 0.040  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  for SMX. From the results obtained in this experiment, can be recommended the WCFV-LS with 25% saturation for polishing domestic sewage with loads of 100  $\text{mm}\cdot\text{d}^{-1}$ , 40  $\text{gDQO}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ , 5.5  $\text{gNTK}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ , 5.0  $\text{gNH}_4^+\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  e 0.55  $\text{gP}_T\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ . Despite this, it is still necessary to investigate those evidence under real operating conditions, as well as to elucidate the possible impacts related to the recurrence of antibiotics in domestic sewers and the polishing of these sewers by WCs, which includes the possibility of incidence of bacterial resistance and dispersion of metabolites and by-products of these pollutants in the natural environment.

**Keywords:** Wastewater treatment. Partial saturation. Organic emerging contaminants. Ciprofloxacin. Sulfamethoxazol.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - PRINCIPAIS VIAS DE DISPERSÃO DOS ANTIBIÓTICOS NOS RECURSOS HÍDRICOS.....	22
FIGURA 2 – ESPECIAÇÃO DA MOLÉCULA DA CIPROFLOXACINA EM FUNÇÃO DO PH DO MEIO.....	24
FIGURA 3 - ESPECIAÇÃO DO SULFAMETHOXAZOL (SMX) EM FUNÇÃO DO PH DO MEIO.....	25
FIGURA 4 – REGISTROS FOTOGRÁFICOS DO PROCESSO DE CONFECÇÃO DAS UNIDADES EXPERIMENTAIS.....	35
FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA UNIDADE EXPERIMENTAL DURANTE A PRIMEIRA ETAPA DO EXPERIMENTO.....	38
FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS UNIDADES EXPERIMENTAIS DURANTE A SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO.....	39
FIGURA 7 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO MÉDIA DE DQO EM WCFV-LS COM APORTE DE CARGAS DISTINTAS.....	46
FIGURA 8 – REMOÇÃO MÉDIA DE $\text{NH}_4^+$ DURANTE EM WCFV-LS COM APORTE DE CARGAS DISTINTAS.....	48
FIGURA 9 – CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO ( $\text{NO}_x$ ) NOS EFLUENTES DE WCFV-LS COM APORTE DE CARGAS DISTINTAS..	49
FUNTE: AUTORIA PRÓPRIA.....	49
FIGURA 10 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO ( $\Delta\text{OD}$ ) NO INTERIOR DE WCFV-LS APÓS PULSO HIDRÁULICO.....	50
FIGURA 11 – DESEMPENHO DA REMOÇÃO DE DQO EM WCFV E WCFV-LS.....	53
FIGURA 12 – DESEMPENHO DA REMOÇÃO DE NTK EM WCFV E WCFV-LS.....	54
FIGURA 13 – DESEMPENHO DA REMOÇÃO DE $\text{NH}_4^+$ EM WCFV E WCFV-LS.....	55
FIGURA 14 – CONCENTRAÇÃO DE $\text{NO}_x$ NOS EFLUENTES DE WCFV E WCFV-LS.....	56
FIGURA 15 – REGISTROS FOTOGRÁFICOS DAS MACRÓFITAS EM W3 NA ÚLTIMA SEMANA DO EXPERIMENTO.....	58
FIGURA 16 – DESEMPENHO DA REMOÇÃO DE $\text{P}_T$ EM WCFV E WCFV-LS.....	59
FIGURA 17 – REGRESSÃO LINEAR QUE CORRELACIONA ÀS MASSAS DOS REAGENTES EM FUNÇÃO DA DQO NO EFLUENTE DOMÉSTICO SINTÉTICO RECONSTITUÍDO.....	72
FIGURA 18 - ENSAIO DE DEGRADAÇÃO DA DQO DO EFLUENTE DOMÉSTICO SINTÉTICO A 10, 25 E 40 °C AO LONGO DE 7 DIAS.....	73
FIGURA 19 – CLIMOGRAMA DO MUNICÍPIO DE MEDIANEIRA - PARANÁ DURANTE O PERÍODO EXPERIMENTAL.....	74
FIGURA 20 – CROMATOGRAMA DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA DA CIPROFLOXACINA E DO SULFAMETOXAZOL EM SOLUÇÕES PADRÃO COM CONCENTRAÇÃO DE $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	75
FIGURA 21 – CROMATOGRAMA DE FLUORESCÊNCIA DE PADRÃO ANALÍTICO DE CIPROFLOXACINA NA CONCENTRAÇÃO DE $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ....	76
FIGURA 22 – CROMATOGRAMA DE FLUORESCÊNCIA DE PADRÃO ANALÍTICO DE SULFAMETOXAZOL NA CONCENTRAÇÃO DE $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ..	76

FIGURA 23 – CROMATOGRAMA DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA DE CIPROFLOXACINA DE UMA AMOSTRA DE EFLUENTE TRATADO POR W1. .....	77
FIGURA 24 – CROMATOGRAMA DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA DE SULFAMETOXAZOL DE UMA AMOSTRA DE EFLUENTE TRATADO POR W1.....	77
FIGURA 25 – CROMATOGRAMA DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA DE CIPROFLOXACINA DE UMA AMOSTRA DE EFLUENTE TRATADO POR W2. .....	78
FIGURA 26 – CROMATOGRAMA DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA DE SULFAMETOXAZOL DE UMA AMOSTRA DE EFLUENTE TRATADO POR W2.....	78
FIGURA 27 – CROMATOGRAMA DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA DE CIPROFLOXACINA DE UMA AMOSTRA DE EFLUENTE TRATADO POR W3. .....	79
FIGURA 28 – CROMATOGRAMA DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA DE SULFAMETOXAZOL DE UMA AMOSTRA DE EFLUENTE TRATADO POR W3.....	79
FIGURA 29 – CROMATOGRAMA DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA DE CIPROFLOXACINA DE UMA AMOSTRA DE EFLUENTE BRUTO.....	80
FIGURA 30 – CROMATOGRAMA DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA DE SULFAMETOXAZOL DE UMA AMOSTRA DE EFLUENTE BRUTO.....	80

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO TÍPICA DOS ESGOTOS DOMÉSTICOS BRUTOS.....	18
TABELA 2 – CLASSIFICAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES QUANTO SUA FINALIDADE E POSSÍVEIS EFEITOS ADVERSOS À SAÚDE HUMANA.....	19
TABELA 3 - EXEMPLOS DAS PRINCIPAIS CLASSES DE ANTIBIÓTICOS DE USO HUMANO E VETERINÁRIO.....	21
TABELA 4 – RECORRÊNCIA DE CIPROFLOXACINA E SULFAMETOXAZOL EM DIFERENTES MATRIZES AMBIENTAIS E LOCALIDADES GEOGRÁFICAS.....	23
TABELA 5 – CONSTITUINTES, REAGENTES E CONCENTRAÇÕES DE SAIS MINERAIS INCORPORADOS AO ESGOTO SINTÉTICO.....	36
TABELA 6 – CARGAS DE POLUENTES APLICADOS NOS TRATAMENTOS DURANTE A PRIMEIRA ETAPA EXPERIMENTAL.....	37
TABELA 7 – CARGAS DE POLUENTES APLICADOS NOS REATORES DURANTE A SEGUNDA ETAPA EXPERIMENTAL.....	39
TABELA 8 – MÉTODOS ANALÍTICOS E INSTRUMENTAIS UTILIZADOS PARA A CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS EFLUENTES.....	40
TABELA 9 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO EFLUENTE SINTÉTICO BRUTO.....	44
TABELA 10 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS EFLUENTES BRUTOS E TRATADOS POR WCFV-LS SOB APORTE DE DIFERENTES CARGAS HIDRÁULICAS E DE POLUENTES.....	45
TABELA 11 – REMOÇÃO MÉDIA DE DQO POR WCFV-LS COM APORTE DE DIFERENTES CARGAS.....	46
TABELA 12 – REMOÇÃO MÉDIA DE $\text{NH}_4^+$ POR WCFV-LS SOB APORTE DE CARGAS DISTINTAS.....	48
TABELA 13 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS MÉDIAS DOS EFLUENTES BRUTOS E TRATADOS.....	51
TABELA 14 – REMOÇÃO MÉDIA DE POLUENTES EM WCFV E WCFV-LS.....	52
TABELA 15 – REMOÇÃO DE CIP E SMX EM WCFV E WCFV-LS.....	60
TABELA 16 – PARÂMETROS DA ANÁLISE DA LINEARIDADE E LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO.....	81

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
APHA	American Public Health Association.
CIP	Ciprofloxacina
CLAE	Cromatografia Líquida de alta eficiência
DQO	Demanda química de oxigênio
LD	Limite de detecção
Log $K_{ow}$	Logaritmo do potencial de partição octanol-água.
LQ	Limite de quantificação
$NH_4^+$	Nitrogênio amoniacal
$NO_2^-$	Nitrogênio na forma de Nitrito
$NO_3^-$	Nitrogênio na forma de Nitrato
NTK	Nitrogênio total de Kjeldal
OD	Oxigênio dissolvido
OMS	Organização Mundial da Saúde
PEAD	Polietileno de alta densidade
pH	Potencial hidrogeniônico
$P_{ka}$	Constante de dissociação
POEs	Poluentes orgânicos emergentes
PVC	Policloreto de vinila
$P_T$	Fósforo total
SMX	Sulfametoxazol
QuEChERS	Quick, Easy, Cheap, Rugged and Safe
W1	Tratamento 1
W2	Tratamento 2
W3	Tratamento 3

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>16</b>
2.1 ESGOTOS DOMÉSTICOS E POLUIÇÃO HÍDRICA.....	16
2.2 POLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES.....	19
2.2.1 Antibióticos.....	20
2.2.1.1 Ciprofloxacina (CIP).....	23
2.2.1.2 Sulfametoxazol (SMX).....	24
2.4 WETLANDS CONSTRUÍDAS (WCs).....	26
2.4.2 Wetlands construídas de fluxo vertical (WCFV) .....	29
2.4.1.1 WCFV com leito parcialmente saturado (WCFV-LS). .....	29
2.5 MECANISMOS DE REMOÇÃO DE ANTIBIÓTICOS EM WCs.....	31
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>33</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	33
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	33
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>34</b>
4.2 RECONSTITUIÇÃO DO ESGOTO DOMÉSTICO SINTÉTICO.....	35
4.3 ETAPAS EXPERIMENTAIS .....	37
4.3.1 Comparação do efeito da variação das cargas. ....	37
4.3.2 Comparação do efeito da altura de saturação.....	38
4.4 COLETA E MONITORAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DOS EFLUENTES.....	40
4.5 GANHO DE BIOMASSA PELAS MACRÓFITAS.....	42
4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	42
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>44</b>
5.2 COMPARAÇÃO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DAS CARGAS .....	45
5.2.1 Remoção de matéria orgânica (DQO).....	45
5.2.2 Degradação do nitrogênio amoniacal.....	47
5.3 COMPARAÇÃO DO EFEITO DA ALTURA DE SATURAÇÃO.....	51
5.3.1 Remoção de matéria orgânica (DQO).....	52
5.3.2 Remoção e degradação de nitrogênio. ....	53
5.3.3 Ganho de biomassa pelas macrófitas. ....	57
5.3.4 Remoção de fósforo .....	59
5.3.5 Remoção dos antibióticos (CIP e SMX).....	60
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	<b>62</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>63</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A poluição dos recursos hídricos tende a ser um impacto ambiental negativo de elevada relevância para a fauna, flora e saúde pública. Dentre as fontes de poluição hídrica, ressaltam-se aquelas atribuídas às contribuições pontuais ou difusas de esgotos domésticos brutos ou tratados em águas superficiais.

Notadamente nas últimas décadas muito se discute acerca da poluição dos recursos hídricos por Poluentes Orgânicos Emergentes (POEs), cuja recorrência e efeitos adversos ao meio ambiente e seres vivos ainda não estão cientificamente bem compreendidos. Deste modo, ainda se faz necessário obter informações sobre a toxicidade destes compostos aos seres vivos, recorrência destas substâncias em matrizes ambientais, bem como uma melhor compreensão das fontes de disseminação e mecanismos de remoção de POEs em tecnologias aplicáveis ao tratamento de resíduos onde recorrem estas substâncias.

Os esgotos domésticos têm apresentado a recorrência de uma grande variedade de POEs, sobretudo de produtos de higiene pessoal, fármacos e fragrâncias. Dentre estes, os antibióticos possuem particular relevância no que tange a poluição dos recursos hídricos, devido sua elevada toxicidade e persistência, além do uso amplamente difundido destas substâncias pela sociedade contemporânea.

A Ciprofloxacina (CIP) e o Sulfametoxazol (SMX) são antibióticos sintéticos utilizados globalmente na medicina humana e veterinária. Estas substâncias já foram detectadas em diversas matrizes ambientais, apesar disto, os mecanismos de remoção destes poluentes em efluentes domésticos pelas tecnologias aplicáveis ainda são pouco conhecidos.

Diversos autores apresentam alternativas promissoras para alcançar a efetiva remoção de POEs das águas residuárias, tais quais os processos adsortivos e os processos oxidativos avançados. Entretanto, este tipo de tecnologia raramente é aplicada em casos onde se requer o tratamento descentralizado de esgotos domésticos.

Dentre as tecnologias aplicáveis ao tratamento descentralizado de esgotos domésticos, as Wetlands Construídas (WCs) representam uma tendência tecnológica global, sobretudo para comunidades com baixa densidade populacional e distantes das redes municipais coletoras de esgotos. Justamente por se tratar de um método robusto e quando bem projetado, demonstra ser eficiente e adaptável a diversas localidades geográficas, além de apresentarem custo construtivo e operacional relativamente baixo.

Neste contexto, enfatiza-se a necessidade de se compreender o potencial de remoção dos POEs de esgotos domésticos por WCs, de modo a considerar suas variáveis construtivas, operacionais e sazonais, com ênfase em poluentes recorrentes, de elevada toxicidade e que apresentem elevado risco ao meio ambiente e vida humana.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ESGOTOS DOMÉSTICOS E POLUIÇÃO HÍDRICA

A sustentabilidade ambiental é uma questão relevante na sociedade contemporânea, sobretudo no âmbito do uso dos recursos e da dispersão de poluentes no ambiente natural (TCHOBANOGLIOUS et al., 2016). É notável que a qualidade dos recursos hídricos represente singular relevância, justamente por estabelecer íntima relação com a saúde pública (OMS, 2017).

A poluição dos recursos hídricos refere-se essencialmente ao incremento de substâncias ou energia ao ambiente aquático, de modo a causar alterações diretas ou indiretas nas características físico-químicas das águas e afetar negativamente seus legítimos usos (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2005). As principais fontes de poluição hídrica podem ser atribuídas às águas residuárias, áreas agrícolas, entre outras contribuições pontuais e difusas (JORDÃO; PESSOA, 2017).

Os esgotos sanitários representam o conjunto do despejo líquido doméstico, industrial, além de águas de infiltração e contribuição pluvial e parasitária de uma determinada municipalidade (ABNT, 1986). Estes esgotos são frequentemente drenados por redes coletoras e submetidos às estações de tratamento de efluentes municipais (TCHOBANOGLIOUS et al., 2016).

Nas últimas décadas, o setor de tratamento de esgotos tem se preocupado com a questão ambiental e de saúde pública, especialmente em função do crescimento populacional e das zonas urbanas (TCHOBANOGLIOUS et al., 2016). Entretanto, apesar da notável evolução tecnológica observada no setor de saneamento, muitos avanços ainda são necessários para se alcançar a almejada universalização do saneamento (UNICEF; OMS, 2015). De modo que mais de 30 % da população global ainda não detém acesso a infraestrutura sanitária adequada (OMS, 2017).

Nota-se que a escassez dos serviços sanitários, que incluem o tratamento de esgotos, tende a se intensificar em países em desenvolvimento econômico, notadamente em suas zonas rurais (UNICEF; OMS, 2015; OMS, 2017). Deste modo, no intuito de sanar este déficit, muito se discute sobre o



tratamento descentralizado de esgotos domésticos (AVILA et al., 2017; KRAIEM et al., 2019). Sobretudo em países emergentes e com baixas densidades populacionais (GARCIA et al., 2010).

Os esgotos domésticos correspondem às águas residuárias resultantes do incremento líquido referente ao uso para fins pessoais e de necessidades fisiológicas humanas (ABNT, 1986). Estes esgotos são oriundos basicamente de excreta humana, águas de banho, de processamento alimentício e, portanto, são constituídos basicamente de partículas sólidas, matéria orgânica, nutrientes, patógenos e traços de compostos orgânicos e inorgânicos (TCHOBANOGLIOUS et al., 2016; VON SPERLING; CHERNICHARO, 2005).

As concentrações de muitos destes poluentes estão sujeitos a variações de concentração de curto prazo e a sazonalidade climática (TCHOBANOGLIOUS et al., 2016). A Tabela 1 apresenta a caracterização físico-química típica de esgotos domésticos brutos, de modo a considerar contribuições per capita de esgotos com cargas baixas, médias e altas, que correspondem às contribuições *per capita* de 570, 380 e 190 L·hab<sup>-1</sup> ao dia respectivamente.

Os compostos orgânicos recorrentes nos esgotos domésticos são de natureza complexa e podem ser classificados quanto seus constituintes agregados ou individuais (TCHOBANOGLIOUS et al., 2016). Os quais são constituídos basicamente de carbono, hidrogênio, oxigênio e agregados de nitrogênio e apresentam tipicamente as proporções de 40 a 60% proteínas, 25 a 50% carboidratos e de 8 a 12% lipídeos (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2007).

Dentre os sais minerais contidos nos esgotos domésticos, consideram-se o nitrogênio e o fósforo aos mais representativos e de maior relevância quanto à poluição dos recursos hídricos (JORDÃO; PESSOA, 2017). Pois quando estes se encontram em desequilíbrio no ambiente, podem induzir o crescimento excessivo ou deficitário de algas, além de que determinadas espécies de nitrogênio (amônio e nitrato) podem inferir em efeitos tóxicos a vida aquática e saúde humana (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2007).

**Tabela 1 – Composição típica dos esgotos domésticos brutos.**

Constituinte	Unidade	Concentração		
		Baixa	Média	Alta
Sólidos Totais	mg·L <sup>-1</sup>	537,0	808,0	1612,0
Sólidos Dissolvidos Totais	mg·L <sup>-1</sup>	374,0	560,0	1121,0
Sólidos Dissolvidos Fixos	mg·L <sup>-1</sup>	224,0	336,0	672,0
Sólidos Dissolvidos Voláteis	mg·L <sup>-1</sup>	150,0	225,0	449,0
Sólidos Suspensos Totais	mg·L <sup>-1</sup>	130,0	195,0	389,0
Sólidos Suspensos Fixos	mg·L <sup>-1</sup>	29,0	49,0	86,0
Sólidos Suspensos Voláteis	mg·L <sup>-1</sup>	101,0	152,0	304,0
Sólidos Sedimentáveis	ml·L <sup>-1</sup>	8,0	12,0	23,0
Demanda Química de Oxigênio	mg·L <sup>-1</sup>	339,0	508,0	1016,0
Demanda Bioquímica de Oxigênio	mg·L <sup>-1</sup>	133,0	200,0	400,0
Óleos e graxas	mg·L <sup>-1</sup>	51,0	76,0	153,0
Nitrogênio total	mg·L <sup>-1</sup>	23,0	35,0	69,0
Nitrogênio orgânico	mg·L <sup>-1</sup>	10,0	14,0	29,0
Nitrogênio amoniacal	mg·L <sup>-1</sup>	14,0	20,0	41,0
Nitrito	mg·L <sup>-1</sup>	0,0	0,0	0,0
Nitrato	mg·L <sup>-1</sup>	0,0	0,0	0,0
Fósforo total	mg·L <sup>-1</sup>	3,7	5,6	11,0
Potássio	mg·L <sup>-1</sup>	11,0	16,0	32,0
Sulfato	mg·L <sup>-1</sup>	24,0	36,0	72,0
Cloreto	mg·L <sup>-1</sup>	39,0	59,0	118,0
Bicarbonato <sup>(1)</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	-	60,0 a 121,0	-
Cálcio <sup>(1)</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	-	8,0 a 18,0	-
Magnésio <sup>(1)</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	-	4,0 a 13,0	-
Sódio <sup>(1)</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	-	74,0 a 84,0	-

Fonte: Adaptado de Tchobanoglous et al., (2016).

**Nota:**

(1) Incremento mineral típico devido ao uso doméstico de água.

Os esgotos domésticos podem conter ainda uma ampla diversidade de moléculas orgânicas, naturais ou sintéticas, as quais são originárias de produtos farmacêuticos, de higiene pessoal e produtos de limpeza e manutenção doméstica (TCHOBANOGLIOUS et al., 2016).

Estes componentes são em grande parte responsáveis pela depleção do oxigênio dissolvido no ecossistema aquático e pelas alterações das características físico-químicas das águas superficiais (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2007). Além disso, a recorrência destas substâncias no meio

ambiente pode ocasionar efeitos negativos no meio ambiente e aos seres vivos (O'ROURKE et al., 2020)

## 2.2 POLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES

Os Poluentes Orgânicos Emergentes (POEs) são substâncias sintéticas ou naturais, exógenas ao meio ambiente e que possuem o potencial de alterar as características físico-químicas do ambiente natural e de impactar a saúde humana (RAGHAV et al., 2013). Em 2016 foi catalogada a presença de 1036 POEs em matrizes ambientais, cujo comportamento e efeitos toxicológicos ainda não são completamente compreendidos (NORMAN, 2016).

A classificação dos POEs frequentemente considera seu propósito, uso ou característica comum (RAGHAV et al, 2013). Em relação aos seus impactos ambientais negativos são usualmente priorizados de acordo com sua taxa de consumo, frequência de detecção, potencial risco ao ecossistema e saúde humana, bem como a disponibilidade de dados acerca do poluente (TRAN et al, 2018; NORMAN, 2016; Tabela 2).

**Tabela 2 – Classificação de poluentes orgânicos emergentes quanto sua finalidade e possíveis efeitos adversos à saúde humana.**

<b>Classe</b>	<b>Exemplo</b>	<b>Efeitos adversos</b>
Antibióticos	Fluorquinolonas, Sulfonamidas.	Tóxico, interferem no desenvolvimento de resistência bacteriana em organismos patogênicos.
Desinfetantes	Álcoois, Aldeídos, Clorofórmio.	Genotóxico, Citotóxico, Carcinogênico.
Esteroides	Coprostanol, Estrona, Progesterona.	Distúrbios endócrinos.
Estimulantes	Cafeína.	Stress celular, nocivo à atividade reprodutiva de animais.
Antidepressivos	Fluoxetina.	Carcinogênicos, danoso aos órgãos.
Pesticidas	Permetrina, Fenitrotona, Glifosato.	Distúrbios endócrinos, carcinogênicos, tóxicos.
Plasticidas	Diocil Ftalato.	Distúrbios endócrinos, carcinogênicos.
Solventes	Etanol, Querosene, Dipentilamina.	Distúrbios endócrinos, danoso ao fígado e rim, carcinogênicos.

Fontes: Adaptado de Raghav et al., (2013); Tran et al., (2018).

É importante observar que tanto a substância poluente quanto suas concentrações podem variar regionalmente no ambiente aquático, notadamente em função de fatores socioeconômicos e hábitos sociais (BOXALL et al, 2012). Além de padrões de consumo hídrico, infraestrutura e eficiência das tecnologias empregadas nas estações de tratamento de efluentes (TRAN et al, 2018).

Notadamente nas últimas décadas a crescente produção industrial e o uso amplamente difundido de muitas destas substâncias pela sociedade moderna, em especial a classe dos antibióticos tem sido amplamente discutido pela comunidade científica, que discorrem principalmente acerca de sua ocorrência no ambiente natural (CAMPANHA et al., 2014; TARPANI; AZAPAGIC, 2018), riscos relacionados às suas propriedades toxicológicas (BALAKRISHNA et al., 2017; BENGTSON-PALME; LARSON, 2016) e mecanismos que promovem a remoção destes poluentes nas estações de tratamento de efluentes (TRAN et al., 2018).

### 2.2.1 Antibióticos

O termo “antibiótico” é empregado no campo da medicina moderna para se referir a um amplo grupo de substâncias químicas com propriedades antibactericidas, antifúngicas ou antiparasitas (KUMMERER et al, 2008). Existem centenas de antibióticos naturais, semissintéticos e sintéticos que são utilizadas globalmente, sobretudo para o tratamento ou prevenção de infecções causadas por bactérias. (SHAMWEEL; PHARM, 2011).

Os antibióticos são comumente classificados quanto sua origem, mecanismo de atuação, espectro de atuação ou ainda quanto sua estrutura química (SHAMWEEL; PHARM, 2011; TABELA 3). Entre os anos de 2000 e 2015 foi observado um acréscimo global de 65 % no consumo de antibióticos, atingindo 34,8 bilhões de doses diárias em 2015 (KLEIN et al., 2018).

**Tabela 3 - Exemplos das principais classes de antibióticos de uso humano e veterinário.**

<b>Classe</b>	<b>Exemplo</b>
β-Lactâmicos	Ceftazidima, Meropenem, Amoxicilina.
Fluorquinolonas	Ciprofloxacina, Enrofloxacina, Ofloxacina.
Lincosamidas	Lincomicina, Clindamicina.
Macrolídeos	Eritromicina, Azitromicina, Claritromicina.
Sulfonamidas	Sulfametoxazina, Sulfametoxazol.
Inibidores 5α-redutase	Alfatradiol, Finasterida, Trimetoprim.
Tetraciclinas	Doxiciclina, Tetraciclina, Minociclina.
Glicopeptídicos	Oritavancina, Vancomicina

Fontes: Adaptado de Bengtsson-Palme; Larsson, (2016); Tran et al., (2018).

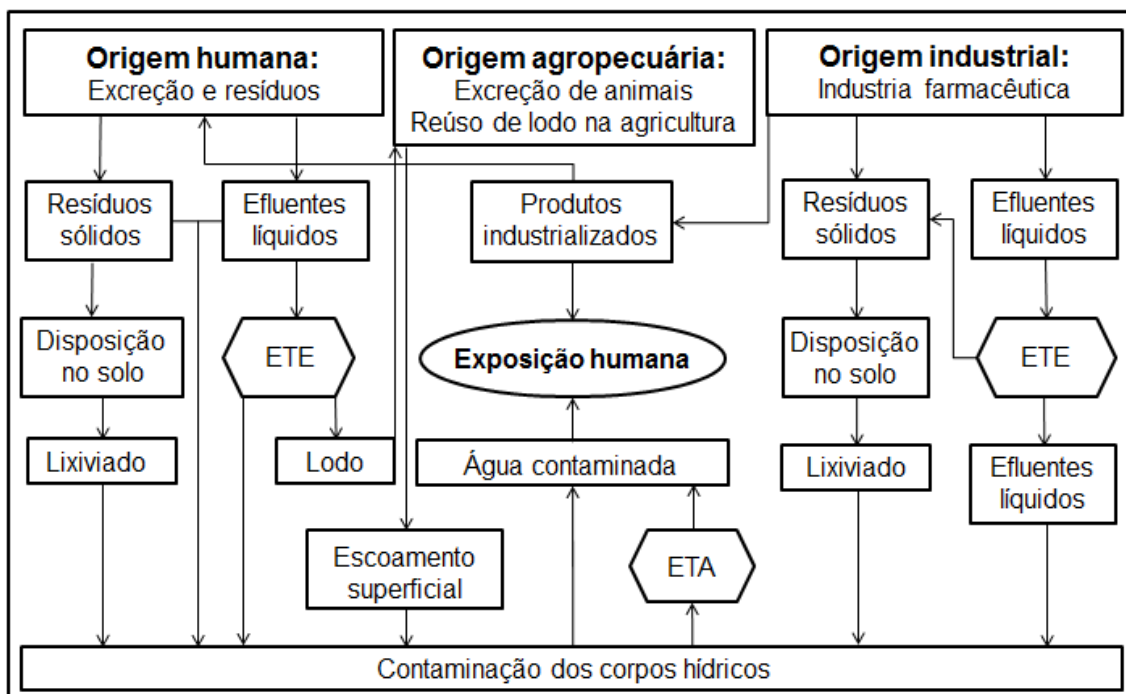
O acréscimo no consumo de antibióticos vem despertando preocupações no âmbito da saúde pública e da poluição ambiental, sobretudo devido aos efeitos negativos atribuídos ao uso excessivo destas substâncias e o desenvolvimento de resistência bacteriana em microrganismos patogênicos (O'ROURKE et al., 2020; TRAN et al., 2018).

Durante a administração médica a estrutura molecular de muitos dos antibióticos utilizados comercialmente é apenas parcialmente metabolizada pelo organismo humano (GUZMÁN et al., 2018). Deste modo, os efluentes sanitários, hospitalares e domésticos podem representar uma parcela significativa da disseminação de antibióticos no ambiente natural (RODRÍGUEZ-MOZAZ et al., 2015; SOCHACKI et al, 2018).

Balakrishna et al., (2017) argumentam que as ETEs representam um ponto de convergência no que tange a poluição dos recursos hídricos por antibióticos. Justamente porque não são projetados para remoção destas substâncias das águas residuárias (TRAN et al, 2018). Deste modo tendem a disseminar continuamente estes e outros POEs nos corpos hídricos receptores (TARPANI; AZAPAGIC, 2018).

Aquino et al., (2013); Balakrishna et al., (2017); Tran et al., (2018) apontam que as principais vias pelas quais os antibióticos são introduzidos no ambiente natural incluem contribuições de efluentes brutos ou tratados em corpos hídricos, águas de escoamento superficial e lixiviado de aterros, que podem alcançar as águas superficiais, lençol freático e eventualmente ocorrer

em água potável e por fim na exposição humana indesejada destas substâncias (Figura 1).



**Figura 1 - Principais vias de dispersão dos antibióticos nos recursos hídricos.**

Fontes: Adaptado de Aquino et al., (2013); Balakhrisna et al., (2017); Quesada et al., (2019).

**Notas:**

ETE: Estação de tratamento de efluentes. ETA: Estação de tratamento de águas.

Já foi detectada a presença de antibióticos em matrizes ambientais, muitas vezes em concentrações superiores às concentrações mínimas previstas para o desenvolvimento de resistência genética em microrganismos patogênicos (BENGTSSON-PALME; LARSSON, 2016; Tabela 4).

Bengtsson-Palme; Larsson, (2016) argumentam que a recorrência de antibióticos nos corpos hídricos pode afetar diretamente a atividade microbiológica do meio. Pode ainda ocasionar o desenvolvimento de seleção e resistência microbiológica em organismos patogênicos, o que tende a dificultar o tratamento de doenças causadas por estes organismos (O'ROURKE et al., 2020).

**Tabela 4 – Recorrência de Ciprofloxacina e Sulfametoxazol em diferentes matrizes ambientais e localidades geográficas.**

Substância	Concentração ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Matriz	Localidade	Referência
CIP	0,048 $\pm$ 0,008	Águas superficiais	Espanha	1
	3,496	Esgoto sanitário	Ásia	2
	0,852 $\pm$ 0,006	Esgoto sanitário	Espanha	1
	13,780 $\pm$ 0,023	Efluente hospitalar	Espanha	1
	12,000	Efluente hospitalar	Itália	3
SMX	0,320	Águas superficiais	EUA	4
	0,072 $\pm$ 0,002	Águas superficiais	Espanha	1
	1,172	Esgoto sanitário	Ásia	2
	34,500	Esgoto sanitário	África do sul	5
	2,800	Esgoto sanitário	EUA	6
	4,090	Esgoto sanitário	EUA	7
	0,402 $\pm$ 0,001	Esgoto sanitário	Espanha	1
	4,817 $\pm$ 0,212	Efluente hospitalar	Espanha	1
1,800	Efluente hospitalar	Itália	3	

Fontes: (1) Rodríguez-Mozaz et al., 2015; (2) Tran et al., (2016); (3) Matamoros et al., 2012 (4) Ferrer; Thurman (2012); (5) Matongo et al., (2015); (6) Batt et al., (2007); (7) Conkle et al., (2008)

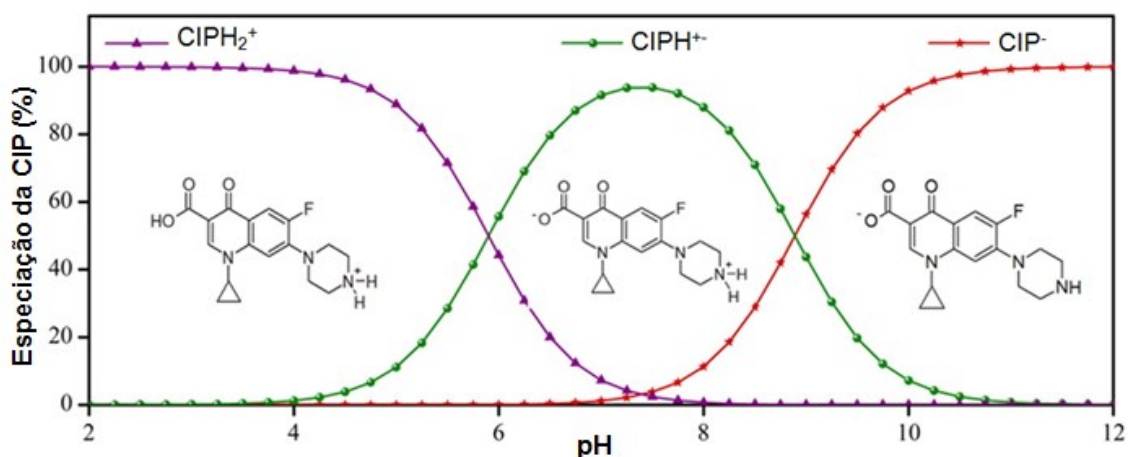
Observa-se neste contexto, a necessidade de os órgãos reguladores em definir normativas para definir concentrações máximas de POEs permissíveis para emissão de efluentes no ambiente aquático (BALAKRISHNA et al., 2018). Apesar disto, as normas internacionais e nacionais não preveem nenhum tipo de restrição quanto ao lançamento destes poluentes em corpos de água receptores (BENGTSON-PATERN; LARSON, 2016).

### 2.2.1.1 Ciprofloxacina (CIP)

A Ciprofloxacina (CIP) é um antibiótico sintético da classe das Fluorquinolonas (TRAN et al., 2018). Este composto de fórmula molecular  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$  possui 331,3  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e sua solubilidade em água é de até  $2,59\cdot 10^{-4}$   $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  a 25 °C. (YALKOWSKY et al, 2010).

A CIP possui dois sítios protonados que determinam sua constante de dissociação (pKa), o primeiro ( $\text{pKa}_1 = 5,90$ ) corresponde a um ácido carboxílico

e o segundo ( $pK_{a2} = 8,89$ ) corresponde a um grupo básico de amina terciária (JALIL et al., 2015). Deste modo a CIP pode ocorrer em três espécies iônicas distintas, em proporções condicionadas pelo pH do meio (Figura 2)



**Figura 2 – Especificação da molécula da Ciprofloxacina em função do pH do meio.**

Fonte: Adaptado de JALIL et al., (2015)

O coeficiente de partição octanol-água ( $\text{Log } K_{ow}$ ) da CIP é de 1,24 (HALLING-SORENSEN et al., 2000). E as concentrações inibitórias mínimas (em bactérias) e as concentrações preditas de não efeito de resistência bacteriana (*Predicted no-effect concentrations*) para a CIP são de 1,000 e  $0,064 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivamente (BENGTSSON-PALME; LARSSON, 2016).

A CIP é frequentemente empregada no tratamento de infecções do trato respiratório, ouvidos, olhos, rins, órgãos reprodutores e articulações (CLORIDRATO DE CIPROFLOXACINO®). E após a administração terapêutica os níveis de excreção da CIP pelo organismo humano se apresentam entre 40 e 50 % da dose total administrada (GUZMÁN et al., 2018).

#### 2.2.1.2 Sulfametoxazol (SMX)

O Sulfametoxazol (SMX) é um antibiótico sintético da classe das Sulfanilamidas (TRAN et al., 2018). Esta substância possui fórmula molecular



$C_{10}H_{11}N_3O_3S$ , massa molecular de  $253,28 \text{ g mol}^{-1}$  e sua solubilidade em água ocorre entre  $0,281$  e  $0,500 \text{ g L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (YALKOWSKY et al., 2010). E o  $\text{Log } K_{ow}$  do SMX é de  $0,89$  (BENOTTI et al., 2012). O SMX possui duas constantes de dissociação que correspondem a uma amina ácida ( $\text{pKa}_1 = 1,6$ ) e uma amina básica ( $\text{pKa}_2 = 5,7$ ) (BOREEN et al, 2004; Figura 3)

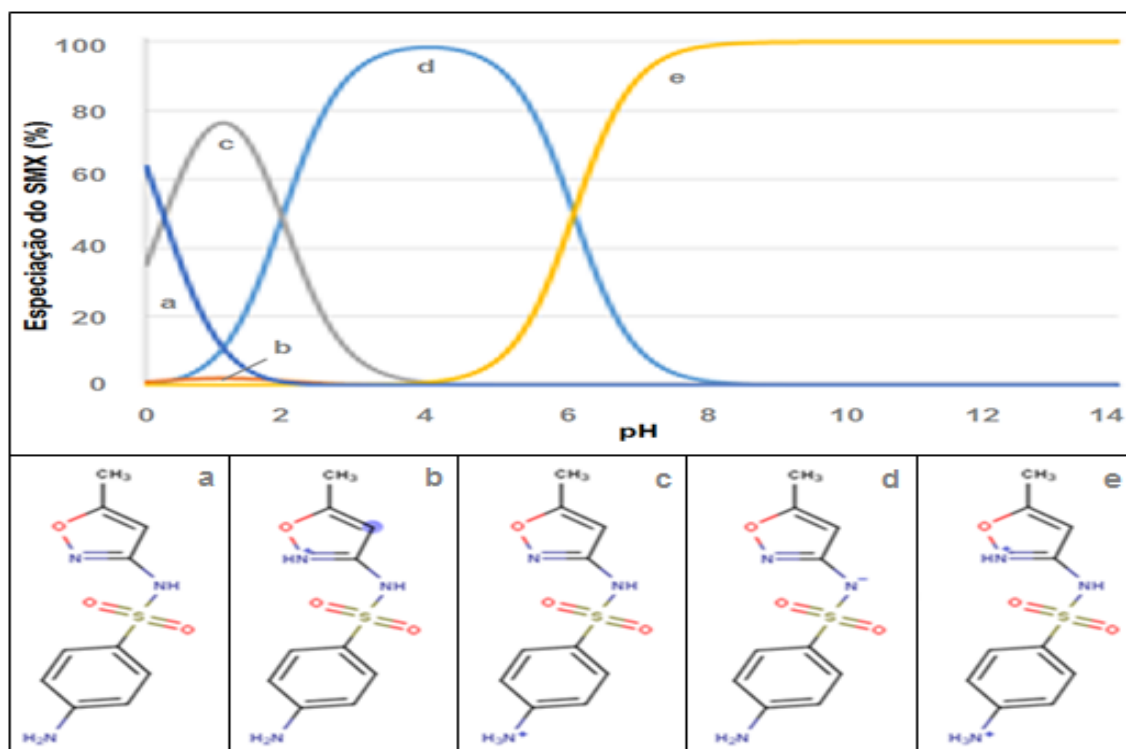


Figura 3 - Especificação do Sulfamethoxazol (SMX) em função do pH do meio.  
Fonte: Adaptado de SCHNEIDER, J. D. (2018).

O SMX é globalmente utilizado na prevenção ou tratamento de infecções causadas por uma grande diversidade de bactérias, como *Escherichia coli*, *Haemophilus*, *Morganella*, e outros organismos como: *Pneumocystis jiroveci* (BACTRIM®). Após cumprir sua função quimioterapêutica os níveis de excreção humana do SMX podem variar entre 60 a 90 % (AL-AHMAD, 1999). As concentrações inibitórias mínimas (em bactérias) de SMX são de  $16 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  e as concentrações preditas de não efeito de resistência bacteriana (*Predicted no-effect concentrations*) de  $125 \mu\text{g L}^{-1}$  (BENGTSSON-PALME; LARSSON, 2016).

## 2.4 WETLANDS CONSTRUÍDAS (WCs)

As Wetlands Construídas (WC) são ecotecnologias convenientes ao tratamento descentralizado de efluentes líquidos (ÁVILA et al., 2017). Estes sistemas são comumente projetados para maximizar processos específicos que ocorrem em regiões naturais de solo alagado (DOTRO et al, 2017).

Os princípios fundamentais da remoção de poluentes em WCs estão relacionados à vegetação característica de zonas úmidas, substrato e microbiota associada (DOTRO et al, 2017; ALARCÓN-HERRERA et al, 2018). O que possibilita uma grande diversidade de adaptações construtivas e aplicações destes sistemas (FONDER; HEADLEY, 2013).

As características construtivas e operacionais adotadas nas WCs podem favorecer tanto os processos físicos, químicos e biológicos em uma combinação de reatores, ou até mesmo em um único reator (DOTRO et al., 2017). Dentre estes processos, pode-se destacar a decantação, adsorção, absorção, degradação química, crescimento bacteriano, entre outros mecanismos que envolvem a fixação e ou degradação de poluentes (ALARCÓN-HERRERA et al, 2018).

As macrófitas exercem um papel fundamental nas WCs, uma vez que suas raízes possibilitam o crescimento microbiano e a formação de biofilme (lodo) no interior dos reatores (DOTRO et al., 2017). As espécies vegetais ainda favorecem o fluxo hídrico difuso no interior do leito, além de efetuarem o transporte de pequenas quantidades de oxigênio e carbono para o meio (ALARCÓN-HERRERA et al, 2018).

Deste modo, o manejo da biomassa vegetal é um fator essencial para a aplicação adequada desta tecnologia, de modo que deve-se atentar ao período de senescência dos indivíduos (DOTRO et al., 2017). Recomenda-se o desbaste da fração aérea dos indivíduos após completarem o período de senescência, o que possibilita o sequestro de nutrientes e tende a evitar o declínio no desempenho de tratamento hídrico (ÁVILA et al., 2017).

Para povoar as WCs, recomenda-se o uso de macrófitas emergentes típicas de zonas alagadas (DOTRO et al., 2017). Vymazal (2013) relata a aplicação de mais de 150 espécies de macrófitas aplicadas em WC-FL

distribuídas em 43 países, dentre elas, as mais comuns são representantes do gênero *Typha* spp, *Scirpus* spp, *Phragmites* sp, *Juncus* spp, e *Eleocharis* spp.

Na América do sul e América central recomendam-se o uso de *Phragmites australis* e *Typha domingensis* (VYMAZAL, 2013). Já no Brasil as principais espécies vegetais utilizadas para povoar as WCs são representantes do gênero *Typhaceae*, popularmente conhecidas como Taboa (SEZERINO et al., 2015). As quais possuem uma ampla variedade de espécies de ocorrência nativa em diversas regiões, além de que estas são bem adaptadas aos climas tropicais da América do sul (MACHADO et al., 2017).

Alarcón-Herrera et al., (2018) recomendam densidades de plantio de 10 plantas m<sup>-2</sup> para as espécies dos gêneros *Esparganium*, *Typhaceae* e *Juncaceae*. Entretanto, alguns autores recomendam o transplante de apenas 4 rizomas metro quadrado para *Typha* spp. e *Phragmites australis* (SEZERINO et al., 2012). Enquanto outros autores aconselham o transplante de até 50 plantas por metro quadrado para estas mesmas espécies (REYES-CONTRERAS et al., 2012).

Quanto aos tipos de substrato utilizados para preencher os leitos das WCs, os mais recorrentes são a brita, seguido da areia (DOTRO et al, 2017). Alguns autores ainda recomendam a composição de uma combinação destes, ou ainda de outros substratos como cascalho, bambu, escória de aciaria (SEZERINO et al, 2015). Além de outros materiais a base de argila (CHANG et al, 2019).

Segundo Fonder e Headley, (2013) as principais hierarquias de classificação das WCs se baseiam nos atributos físicos dos reatores, de modo que estes podem ser categorizados quanto à hidrologia e o tipo de vegetação utilizado. Quanto à hidrologia os principais modelos são de fluxo superficial e de fluxo subsuperficial (DOTRO et al., 2017).

As WCs de fluxo superficial, também denominadas WCs de fluxo livre comumente mantém o modo de abastecimento constante (FONDER; HEADLEY, 2013) E são empregadas em situações onde se requer o polimento de águas com baixa concentração de poluentes e elevadas taxas hidráulicas, como a contenção de águas pluviais, ou ainda no tratamento terciário (polimento) de esgotos sanitários (DOTRO et al., 2017).

Já as WCs de fluxo subsuperficial possuem diversos *layouts* consolidados pela literatura científica, de modo que os mais tradicionais são os de Fluxo Horizontal (WCFH) e de Fluxo Vertical (WCFV) (DOTRO et al., 2017). As WCFH se caracterizam pelo fluxo predominantemente horizontal do efluente no interior do leito, que se mantém a baixo do maciço filtrante, porém, condicionando a saturação integral e constante do substrato, o que preconiza condições predominantemente anaeróbias no interior do reator (ALARCÓN-HERRERA et al, 2018).

Já nas WCFV o efluente percola verticalmente no interior do leito de modo ascendente ou descendente (FONDER; HEADLEY, 2013). Os carregamentos hidráulicos comumente são aplicados de modo intermitente, o que possibilita a aeração do leito entre os pulsos hidráulicos e favorece a condição aeróbia no interior do reator durante o processo de tratamento hídrico (DOTRO et al, 2017).

Além destes modelos tradicionais, algumas adaptações construtivas e operacionais têm sido aplicadas, principalmente no intuito de aprimorar a remoção de alguns poluentes específicos (FONDER; HEADLEY, 2013). Dentre estas adaptações, destaca-se o emprego de modelos híbridos, onde WCs de diferentes modelos são combinados em série para promover condições operacionais diversas e deste modo intensificar a remoção de poluentes no sistema (SOCHACKI et al., 2018).

O emprego de modais híbridos tem se apresentado uma alternativa promissora por se demonstrarem eficientes quanto ao incremento da remoção de nitrogênio total (AVILA et al., 2017), bem como de matéria orgânica (ILYAS; MASIH, 2017) e de POEs (HIJOSA-VALSERO et al, 2011; SGROI et al, 2018).

Além disso, outros autores tem destacado o uso da recirculação do efluente ou de parte deste no reator (ÁVILA et al., 2017), a aeração artificial do leito (SOCHACKI et al, 2018), operação em *tidal flow* (CHANG et al., 2019) e também a saturação parcial do leito das WCFV (PELLISSARI et al., 2018; KRAIEM et al., 2019).

## 2.4.2 Wetlands construídas de fluxo vertical (WCFV)

As WCFV possuem uma ampla variedade de nomenclaturas, que se referem basicamente as características hidráulicas do sistema, como o fluxo hídrico (ascendente ou descendente), o modo de abastecimento (constante, livre ou intermitente) (FONDER; HEADLEY, 2013). Mas de maneira geral, estes reatores são projetados para manter o leito livre (insaturado) e são operadas de forma intermitente por meio de pulsos hídricos (KADLEC; WALLACE, 2009).

É recomendado que o carregamento hidráulico seja aplicado em pulsos, com intervalos de 3 a 6 horas, deste modo, contaminantes degradados aerobiamente, como o caso dos agregados orgânicos e nitrogênio amoniacal são facilmente removidos nestes sistemas (DOTRO et al., 2017).

Nas ETEs as WCFV podem ser empregadas nas etapas de tratamento secundário ou terciário, de modo que estes requerem um tratamento preliminar e primário efetivo, sobretudo em relação à remoção de sólidos suspensos (DOTRO et al, 2017).

Recomendam-se para as WCFV cargas hidráulicas de até 80 mm dia<sup>-1</sup>, entretanto, em regiões temperadas, estes sistemas podem aportar cargas de 200 mm d<sup>-1</sup> (DOTRO et al, 2017). Sezerino et al., (2012) recomenda para a região sul do Brasil WCFV aplicadas ao pós-tratamento de lagoa anaeróbia, taxas hidráulicas de até 230 mm·dia<sup>-1</sup>, com aplicação intermitente por meio de 3 pulsos diários e aporte de cargas de até 41 gDQO·m<sup>-2</sup>·dia<sup>-1</sup>, 15 gSST·m<sup>-2</sup>·dia<sup>-1</sup>, 12,7 gNTK·m<sup>-2</sup>·dia<sup>-1</sup> e 10,2 gNH<sub>4</sub><sup>+</sup>·m<sup>-2</sup>·dia<sup>-1</sup>.

### 2.4.1.1 WCFV com leito parcialmente saturado (WCFV-LS).

As WCFV com leito parcialmente saturado (WCFV-LS) consistem em um modelo construtivo e operacional no qual a fração superior do leito de uma WCFV convencional se mantém insaturado enquanto a zona inferior permanece alaga (DOTRO et al., 2017)

Esta estratégia tende a possibilitar que se consolide uma zona aeróbia na fração superior do leito, e uma zona anaeróbia/anóxica em sua camada inferior (PELISSARI et al., 2018). O que pode elevar diversidade microbiana do reator e conseqüentemente promover múltiplas vias de degradação e remoção de poluentes em WCFV (KRAIEM et al., 2019).

KRAIEM et al., (2019) argumentam que a saturação parcial do leito das WCFV favorece o processo de nitrificação e desnitrificação sequencial via nitrificação autotrófica e desnitrificação heterotrófica. Deste modo, o potencial de desnitrificação de uma WCFV-LS tende a se apresentar superior em comparação com uma WCFV convencional, enquanto o potencial de nitrificação tende a ser mais elevado nas WCFV convencionais (PELISSARI et al, 2018).

Dong; Sun. (2007) e Kraiem et al., (2019) argumentam que em WCFV-LS, as bactérias heterotróficas podem coexistir com bactérias anaeróbias oxidantes de amônia, portanto, com um *design* apropriado, as bactérias heterotróficas tendem a consumir grande parte do oxigênio do meio, e desta forma promover um ambiente anóxico, o que pode favorecer o processo de oxidação anaeróbia de amônia (ANAMMOX).

Dotro et al, (2017) ressaltam que o incremento de 0,4 m de saturação do leito tende a possibilitar um incremento na remoção de nitrogênio total em comparação a saturação de 0,2 m. Silveira et al, (2015) observaram decréscimo significativo na remoção de DQO e SST, atribuídos a redução de 0,25 m para 0,15 m de saturação de uma WCFV em escala piloto aplicado ao tratamento de esgoto doméstico bruto.

Quanto ao substrato utilizado para preencher o leito, Dotro et al., (2017) recomendam o uso de brita com diâmetro médio entre 1 a 4 mm, enquanto Pelissari et al., (2018) e Silveira et al., (2015) recomendam uso de brita de diferentes diâmetros médios dispostos em camadas subsequentes.

Já em relação à espécie vegetal, costuma-se utilizar as macrófitas emergentes também empregadas em WCFV, como *Typha spp*, *Phragmites australis* (PELISSARI et al., 2018; KRAIEM et al., 2019), *Canna indica* (SAEED; SUN. 2017), *Canna hybrids* e *Zantedeschia aethiopica* (NAKASE et al., 2019).

## 2.5 MECANISMOS DE REMOÇÃO DE ANTIBIÓTICOS EM WCs

Muito embora as WCs não sejam designadas especificamente à remoção de POEs de águas residuárias (DOTRO et al, 2016). Esta ecotecnologia tem se apresentado promissora em atenuar cargas de diversos poluentes emergentes de esgotos domésticos (HIJOSA-VALSERO et al., 2011; SOCKACKI et al, 2018).

Os principais componentes responsáveis pela remoção de POEs em WCs tendem a ser o substrato, a microbiota associada e as macrófitas (LI et al., 2014). Hijosa-Valsero et al, (2011) ressaltam que nas WCs os antibióticos podem ser degradados por processos físicos, químicos e biológicos e a eficiência de remoção destes poluentes pode variar significativamente em função da espécie vegetal, do fluxo hídrico e das características construtivas dos reatores.

Os substratos são os principais responsáveis pelo processo de sorção, que pode ocorrer por partição hidrofóbica, interações de Van der Waals e eletroestáticas, ionização e complexação (LI et al., 2014). Kalavrouziotis, I. K. (2017) argumentam que poluentes orgânicos hidrofóbicos ( $\text{Log } K_{ow} > 3,5$ ) tendem a ser adsorvidos pelo substrato, enquanto se apresentam recalcitrantes em relação à biodegradação.

Kalavrouziotis, I. K. (2017) ressaltam que a biodegradação é um importante mecanismo de remoção de POEs em WCs. Tran et al., (2018) argumentam que durante o tratamento biológico de efluentes os antibióticos tendem a ser mineralizados ou degradados de maneira completa ou incompleta via atividade metabólica (mineralização) ou via interações co-metabólicas.

Apesar disto, muitos POEs são tóxicos aos microrganismos e recorrem em concentrações traço (BENGTSSON-PALME; LARSSON; 2016). Deste modo, a biodegradação destes poluentes tende a ocorrer via atividade co-metabólica e, portanto, dependem do aporte de substratos primários (carbono orgânico, nitrogênio e sais minerais) e ainda da presença dos microrganismos envolvidos no processo (TRAN et al., 2018).

A presença de algumas espécies de macrófitas também pode desempenhar papel significativo na remoção de diversos POEs em WCs

(HIJOSA-VALSERO et al, 2011). Apesar de não ser comum o transporte de substâncias orgânicas xenófilas no tecido vegetal das macrófitas, a captação e o translocamento de algumas substâncias pode ocorrer por meio de difusão (Li et al., 2014).

A difusão de POEs no tecido vegetal das macrófitas depende de algumas características físico-químicas destes poluentes, como sua concentração no meio e a solubilidade destas substâncias (LI et al., 2014). Matamoros et al. (2017) acrescentam que o pH,  $P_{ka}$  e  $\text{Log } K_{ow}$  são fatores determinantes na translocação destes compostos nas espécies vegetais.

Os compostos hidrofílicos não ionizados ( $\text{log } K_{ow} < 0$ ) podem ser transcolados tanto pelo xilema quanto pelo floema (MATAMOROS et al. 2016). Enquanto aqueles com  $\text{Log } K_{ow}$  entre 0,5 e 3,5 são lipofílicos o suficiente para ser transportados pela camada lipídica das membranas celulares de plantas e solúveis o bastante para serem transportados pelos fluidos celulares (LI et al., 2014)

As macrófitas podem ainda estimular a atividade das populações microbiológicas pela rizodeposição de substâncias, como exudado, mucigel e células mortas (LI et al., 2014). Além disso, algumas espécies vegetais como a *Typha domingensis* e *Phragmites australis* são capazes de liberar oxigênio ao entorno de suas raízes (HIJOSA-VALSERO et al, 2011)

O incremento de OD no interior do leito tende a estimular os processos químicos oxidativos, bem como os mecanismos de biodegradação aeróbia no interior das WCs (LI et al., 2014). Além disso, a volatilização de alguns poluentes também pode representar parte da remoção/degradação de alguns POEs (TRAN et al, 2018).



### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Quantificar o potencial de remoção de matéria orgânica, nitrogênio, fósforo e dos antibióticos CIP e SMX de esgoto doméstico sintético por WCFV e WCFV-LS.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Comparar o potencial de WCFV-LS (50% saturação) quanto à remoção de DQO e  $\text{NH}_4^+$  de esgoto doméstico sob o aporte de diferentes cargas hidráulicas, orgânicas e de nutrientes.
- ii. Comparar o efeito da saturação do leito de WCFV quanto à eficiência de remoção de DQO, NTK,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{P}_T$  e dos antibióticos CIP e SMX de esgoto doméstico.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 LOCAL DE ESTUDO E CONFECÇÃO DAS UNIDADES EXPERIMENTAIS

O experimento foi conduzido a céu aberto nas dependências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Medianeira, Paraná, Brasil (S25°17'55", O54°06'50"), que se encontra a uma altitude de 410 metros. O clima da região é classificado como Cfa (Köppen-Geiger), caracterizado como subtropical húmido de verão quente e com precipitação média recorrente entre 1600 e 1900 mm ao ano (ALVARES et al., 2013).

O objeto de estudo compreende três WCFV em escala piloto, os reatores foram confeccionados a partir de recipientes de polietileno de alta densidade (PEAD) de formato cilíndrico (0,80 m de altura e 0,55 m de diâmetro). O maciço filtrante foi composto de pedra brita nº zero (pedrisco) e o sistema de adução foi composto de canos e conexões de policloreto de vinila (PVC) com 50 mm de diâmetro.

Foi alocado no interior dos reatores um cano de PVC de 50 mm de diâmetro e com perfurações de 3 mm dispersas em sua superfície na posição horizontal, se estendendo até o fundo dos reatores. Este duto foi destinado ao monitoramento do oxigênio dissolvido e temperatura dos efluentes no interior dos reatores.

A drenagem do efluente foi realizada por meio de um sistema adutor que possuía perfurações de 8,0 mm de diâmetro distribuídos em toda sua extremidade. O cano de drenagem foi posicionado no fundo do leito na horizontal, se estendendo por todo o diâmetro das unidades. O sistema de adução foi acoplado em uma das extremidades do reator, onde compõe uma estrutura regulatória do tipo sifão, externa ao leito.

Os leitos foram povoados com *Typha domingensis* na densidade de 16 plantas por metro quadrado. Os propágulos foram coletados manualmente em uma área alagada natural localizada no interior de uma propriedade rural (S25°25'06", O54°02'05") no início do mês de abril de 2019. A coleta foi realizada de modo que os rizomas se mantivessem preservados e em seguida,

foram cuidadosamente transportadas e transplantadas nas unidades experimentais (Figura 4).



**Figura 4 – Registros fotográficos do processo de confecção das unidades experimentais.**  
Fonte: Autoria própria.

**Notas:**

(A) Área interna do leito e sistema adutor. (B) Etapa de preenchimento do leito com brita. (C) Perspectiva superficial dos leitos preenchidos com o substrato. (D) Perspectiva externa das unidades experimentais e tanques de equalização.

## 4.2 RECONSTITUIÇÃO DO ESGOTO DOMÉSTICO SINTÉTICO

O efluente utilizado neste experimento foi reconstituído com base nas características físico-químicas típicas dos esgotos domésticos brutos com cargas poluidoras médias (TCHOBANOGLOUS et al., 2016). A água utilizada foi proveniente de poço artesiano local, onde as águas subterrâneas contêm baixas concentrações de matéria orgânica e sais minerais (FLORES et al., 2017).

As reconstituições de matéria orgânica respeitaram as proporções de 50 % proteínas, 40 % carboidratos e 10 % de lipídeos e os sais minerais foram consideradas com base nas concentrações típicas de sais minerais devido ao uso doméstico de água (TCHOBANOGLIOUS et al., 2016).

Os compostos orgânicos foram incorporados a partir da adição de extrato de soja, sacarose, amido de milho, óleo de soja (CARVALHO, K. Q., 2006; SOCHACKI et al., 2018) de modo a resultar em um efluente contendo 400 mgDQO·L<sup>-1</sup> (Apêndice 1). Os sais minerais foram incluídos a partir da dissolução de cloreto de amônio, bicarbonato de sódio, cloreto de cálcio, cloreto de magnésio hexahidratado e fosfato monopotássico, todos de padrão analítico (Tabela 5).

**Tabela 5 – Constituintes, reagentes e concentrações de sais minerais incorporados ao esgoto sintético.**

Constituinte	Reconstituente	Concentração	Unidade
Bicarbonatos	NaHCO <sub>3</sub>	60,00	mg·L <sup>-1</sup>
Sódio <sup>(1)</sup>	-	20,00	mg·L <sup>-1</sup>
Cálcio	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	13,00	mg·L <sup>-1</sup>
Cloreto <sup>(1)</sup>	-	8,50	mg·L <sup>-1</sup>
Magnésio	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	8,50	mg·L <sup>-1</sup>
Nitrogênio amoniacal	NH <sub>4</sub> Cl	50,00	mg·L <sup>-1</sup>
Fósforo	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	5,60	mg·L <sup>-1</sup>
Potássio <sup>(1)</sup>	-	16,00	mg·L <sup>-1</sup>

Fonte: Autoria própria

**Nota:**

(1) Reconstituído a partir do residual de outros reagentes.

Adicionalmente foi realizado um experimento para avaliar a degradação espontânea da matéria orgânica (em termos de DQO) no efluente sintético ao longo do tempo em diferentes temperaturas. 0,5 L do efluente reconstituído na concentração de 400 mgDQO·L<sup>-1</sup> foram armazenados em frascos de PEAD de 1 litro e acondicionados em incubadoras BOD (*Biochemical oxygen demand*) nas temperaturas de 10, 25 e 40 °C.

Os ensaios foram realizados em duplicata experimental e nos dias 0, 1, 3 e 5 foi aferida a DQO dos efluentes em triplicata. Por fim foi calculada a taxa de degradação da matéria orgânica do efluente (Apêndice 1).

### 4.3 ETAPAS EXPERIMENTAIS

O experimento foi dividido em duas etapas subsequentes. Em ambas estas etapas as três unidades experimentais foram operadas em paralelo, sob o regime de abastecimento e repouso de 3,5 dias por semana, com o aporte de cargas hidráulicas distribuídas em três pulsos diários conduzidos as 09, 13 e 17 horas.

#### 4.3.1 Comparação do efeito da variação das cargas.

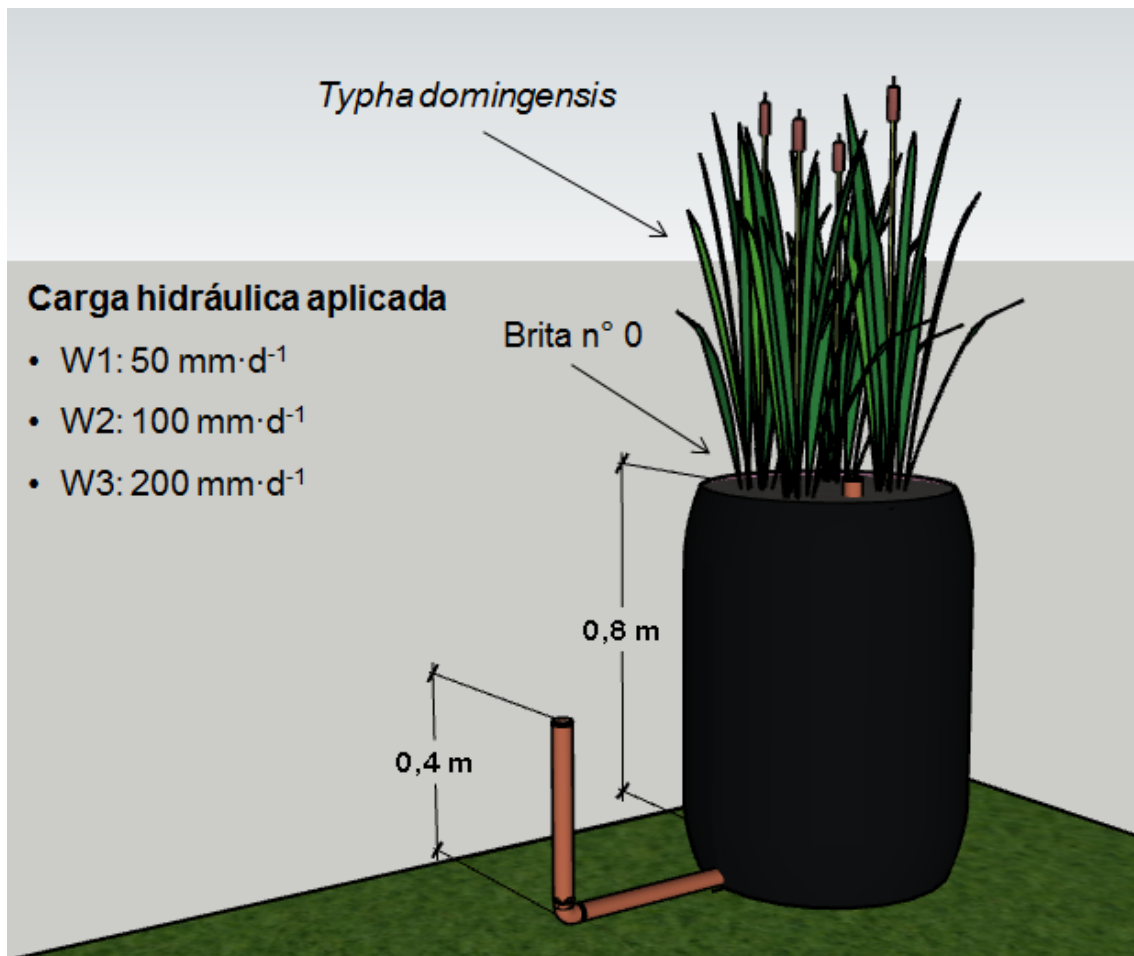
A primeira etapa do experimento se dedicou a comparar o efeito de diferentes cargas hidráulicas e de poluentes em WCFV-LS. Esta primeira etapa experimental ocorreu entre os meses de maio e setembro de 2019 (outono e inverno), quando os reatores detinham 50% do leito saturado (Figura 5).

Neste período experimental os reatores receberam o aporte de cargas hidráulicas de 50, 100 e 200 mm·dia<sup>-1</sup>, o que preconizou as cargas de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo descritos na Tabela 7.

**Tabela 6 – Cargas de poluentes aplicados nos tratamentos durante a primeira etapa experimental.**

Parâmetro	Concentração (mg·L <sup>-1</sup> )	Carga (g·m <sup>-2</sup> ·dia <sup>-1</sup> )		
		W1	W2	W3
DQO	400,00	20,00	40,00	80,00
NTK	55,00	2,75	5,50	11,00
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	50,00	2,50	5,00	10,00
P <sub>t</sub>	5,50	0,28	0,55	1,10

Fonte: Autoria própria.



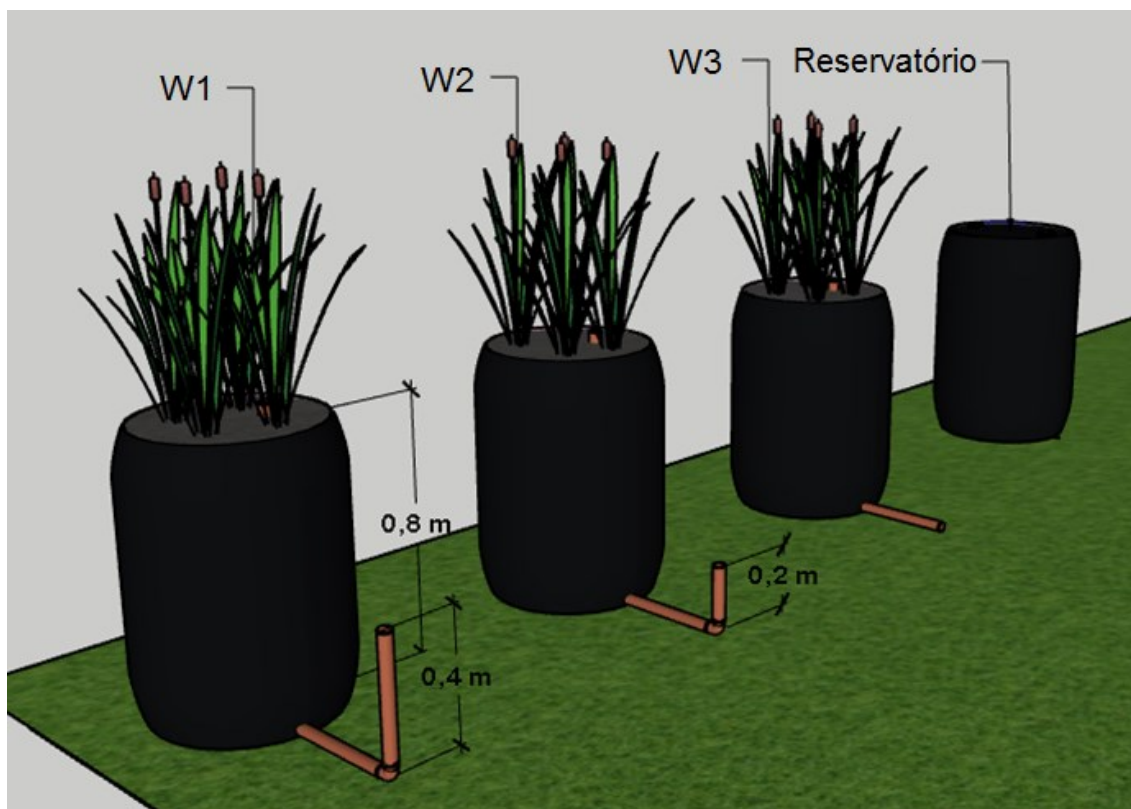
**Figura 5 – Representação esquemática de uma unidade experimental durante a primeira etapa do experimento.**

Fonte: Autoria própria.

#### 4.3.2 Comparação do efeito da altura de saturação.

Durante a segunda etapa experimental que ocorreu entre os meses de setembro de 2019 e março de 2020 (primavera e verão) foram realizadas 23 campanhas semanais de monitoramento físico-químico, exceto para as análises de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, que foi procedida a cada 21 dias.

Nesta segunda etapa experimental os leitos detinham diferentes proporções de saturação, ou seja, 50, 25 e 0 % para W1 W2 e W3 respectivamente, enquanto as cargas hidráulicas e de poluentes aplicadas foram equivalentes para os três tratamentos (Figura 6).



**Figura 6 – Representação esquemática das unidades experimentais durante a segunda etapa do experimento.**

Fonte: Autoria própria.

As cargas hidráulicas e de poluentes aplicadas aos tratamentos nesta segunda etapa experimental foram determinadas a partir dos resultados obtidos na primeira etapa experimental. Além disso, foram incorporados os antibióticos CIP e SMX ao efluente (Tabela 8).

**Tabela 7 – Cargas de poluentes aplicados nos reatores durante a segunda etapa experimental**

Parâmetro	Concentração	Unidade	Cargas	Unidade
DQO	400,00	mg·L <sup>-1</sup>	40,00	g·m <sup>-2</sup> ·dia <sup>-1</sup>
NTK	55,00	mg·L <sup>-1</sup>	5,50	g·m <sup>-2</sup> ·dia <sup>-1</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	50,00	mg·L <sup>-1</sup>	5,00	g·m <sup>-2</sup> ·dia <sup>-1</sup>
P <sub>T</sub>	5,50	mg·L <sup>-1</sup>	0,55	g·m <sup>-2</sup> ·dia <sup>-1</sup>
CIP	200,00	µg·L <sup>-1</sup>	20,00	mg·m <sup>-2</sup> ·dia <sup>-1</sup>
SMX	200,00	µg·L <sup>-1</sup>	20,00	mg·m <sup>-2</sup> ·dia <sup>-1</sup>

Fonte: Autoria própria.

#### 4.4 COLETA E MONITORAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DOS EFLUENTES

O monitoramento físico-químico dos efluentes brutos e tratados foi realizado semanalmente após um período de aclimação de 4 semanas. As amostras dos efluentes foram coletadas a partir do reservatório de efluentes brutos e dos tanques de armazenamento de efluentes tratados.

A coleta dos efluentes tratados foi procedida após a drenagem do último pulso hidráulico semanal, de modo a contemplar uma amostra que representa os efluentes coletados ao longo de 24 horas de operação. As amostras dos efluentes brutos e tratados foram coletadas, acondicionadas, preservadas e armazenadas de acordo com as recomendações da NBR 9898 (ABNT, 1987). Os métodos analíticos, instrumentais e de preparo de amostras utilizados para as determinações de DQO, NTK,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{N-NO}_2^-$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{P}_T$ , CIP e SMX estão especificadas na Tabela 6.

**Tabela 8 – Métodos analíticos e instrumentais utilizados para a caracterização físico-química dos efluentes.**

Parâmetro	Método	Referência
Demanda química de oxigênio	5220D	APHA et al, 2012.
Nitrogênio total de Kjeldal	4500-NTK	APHA et al. 2012
Nitrogênio amoniacal	4500-NH <sub>3</sub> F	APHA et al. 2012
Nitrito	8507-LR	Hach DR2800
Nitrato	8039-HR	Hach DR2800
Fósforo total	4500-PB	APHA et al., 2012
Ciprofloxacina	QuEChERS-UHPLC	BORGES et al., 2015
Sulfametoxazol	QuEChERS-UHPLC	BORGES et al., 2015

Fonte: Autoria própria.

A temperatura do efluente ( $^{\circ}\text{C}$ ) e o OD ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) foram aferidos antes e após a drenagem dos últimos pulsos hidráulicos semanais, as leituras foram realizadas a aproximadamente 0,10 m em relação à superfície inferior dos leitos com o uso de uma sonda polarográfica (Lutron/DO-5519) que foi posicionada no interior dos canos de monitoramento localizado no interior dos



reatores na posição vertical. Foram obtidas a temperatura média e a diferença da concentração de oxigênio dissolvido ( $\Delta OD$ ) dos efluentes antes e após a drenagem pelo meio filtrante.

As determinações de DQO,  $N-NO_2^-$  e  $N-NO_3^-$  foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis (Hach/DR2800). As determinações de  $NH_4^+$  foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis (ParkinElmer/Lambda 45). Oxigênio dissolvido e temperatura foram determinados com sensor digital portátil marca (Lutron/DO5519), o pH foi aferido com pHmetro de bancada (Hanna/FT-P21).

A determinação e quantificações dos antibióticos CIP e SMX cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção por fluorescência, o preparo das amostras foi realizado a partir método de extração denominado QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*) (BORGES et al., 2015).

O procedimento (QuEChERS) foi realizado com 25 ml de amostra. Utilizou-se acetonitrila ( $CH_3CN$ ) como solvente na proporção de 5:1 v/v (amostra/solvente), para a etapa de partição (efeito “*salting out*”) foi utilizado mistura de 2,0 g de cloreto de sódio ( $NaCl$ ) e 11,0 g de sulfato de magnésio ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ).

As amostras foram homogeneizadas em vortex (Logen/LSM54) e o processo de centrifugação foi procedido em centrifugar (Cientec/CT5000) a 3500 rpm por 3 minutos. As determinações foram realizadas em cromatógrafo de fase líquida (Dionex/U3000) equipado com detector de fluorescência e coluna C18 (Dionex/Acclaim120). Utilizou-se como fase móvel solução tampão dihidrogenofosfato de potássio  $0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  com  $100 \mu\text{g} \cdot L^{-1}$  de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e acetonitrila, na proporção de 80/20 (% v/v) com fluxo de  $1,00 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  a 85 bar e  $35,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A linearidade foi verificada mediante ao preparo de duas curvas com cinco pontos cada em triplicata na faixa de 0,05 a  $45,00 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ , em seguida foi aplicada a análise de regressão com análise de variância (ANOVA) e teste de falta de ajuste ao nível de 95%. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados a partir do desvio padrão do intercepto ( $S_a$ ) das curvas de calibração e do coeficiente angular (b) (Equações 1 e 2).

$$LD = 3 \cdot Sa \cdot b^{-1} \quad (\text{Equação 1})$$

$$LQ = 10 \cdot Sa \cdot b^{-1} \quad (\text{Equação 2})$$

#### 4.5 GANHO DE BIOMASSA PELAS MACRÓFITAS

Após findado o período experimental, as macrófitas de cada um dos leitos foram coletadas separadamente. A poda foi realizada rente ao solo e em seguida as macrófitas foram lavadas com água corrente, cortadas em pedaços de aproximadamente 10 cm e dessecadas em estufa de recirculação de ar a 65 °C por 48 horas.

Posteriormente foi determinada a matéria seca de folha de cada leito e posteriormente foi determinada a produção de biomassa total por metro quadrado de leito e o ganho de biomassa diário, de modo a considerar todo o período experimental. Foi determinado ainda o teor de nitrogênio contido nas folhas das macrófitas a partir do método 4500-NTK (APHA et al., 2012).

Para tanto, a biomassa seca de cada um dos tratamentos foi triturada em moinho de facas separadamente e o método analítico (NTK) foi realizado em triplicata. Deste modo, determinou-se a percentagem de nitrogênio contida nas folhas das macrófitas e em seguida a retenção total de nitrogênio por metro quadrado de leito durante todo o período experimental e a média diária de retenção de nitrogênio de cada um dos tratamentos.

#### 4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As sequências de dados experimentais de remoção de DQO, NTK,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{P}_T$  e dos antibióticos (CIP e SMX) de cada um dos tratamentos e em cada uma das etapas experimentais foram analisados de modo independente. Primeiramente foi procedido o teste de Shapiro-Wilk e em seguida os

tratamentos foram comparados a partir do teste de Fisher seguido do teste de Tukey (ANOVA).

Também foi verificada a correlação de Pearson entre a temperatura, pH,  $\Delta$ OD, cargas aplicadas, as taxas de remoção dos poluentes e fração da saturação dos leitos entre os tratamentos. Todas as análises estatísticas consideraram o nível de confiança de 95 % ( $\alpha = 0,05$ ) e foram realizadas com o uso dos softwares BioEstat 5.3 com auxílio do Excel 2010.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO.

Os efluentes reconstituídos durante o experimento detinham características físico-químicas equivalentes aos esgotos domésticos brutos, com cargas orgânicas médias e concentrações de sais minerais de média a alta, contendo ainda baixas concentrações de sólidos (Tabela 9).

**Tabela 9 – Características físico-químicas do efluente sintético bruto.**

Parametro	Unidade	Média	DP	CV	p-valor	n
T	°C	23,83	4,34	18,23	0,18	28
pH	-	7,10	0,61	8,64	0,01	36
OD	mg·L <sup>-1</sup>	4,33	1,04	24,12	0,86	28
ST	mg·L <sup>-1</sup>	559,00	33,94	6,07	0,21	5
SSd	ml·L <sup>-1</sup>	0,66	0,02	2,94	0,76	5
DQO	mg·L <sup>-1</sup>	400,43	50,36	12,58	0,42	36
NTK	mg·L <sup>-1</sup>	54,39	2,51	4,62	0,18	23
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	51,22	4,04	7,88	0,29	32
P <sub>T</sub>	mg·L <sup>-1</sup>	5,25	0,27	5,17	0,24	23

Fonte: Autoria própria.

**Notas:** DP: Desvio padrão, CV: Coeficiente de variação, p-valor: Shapiro-Wilk ( $\alpha=0,05$ ), n: número amostral, T: Temperatura, pH: potencial Hidrogeniônico, OD: Oxigênio dissolvido, ST: Sólidos Totais, SSd: Sólidos sedimentáveis, DQO: Demanda química de oxigênio, NTK: Nitrogênio total de Kjeldal, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: Nitrogênio amoniacal, P<sub>T</sub>: Fósforo total.

O pH dos efluentes se apresentou dentro da faixa de neutralidade e com desvio padrão abaixo de 10%. Foi observada uma taxa de degradação de matéria orgânica 9,5, 22,8 e 42,2 % para efluentes sintéticos conservados a 15, 30 e 40 °C após 5 dias de armazenamento (Apêndice 1). Já o Apêndice 2 expressa o climograma do município de Medianeira - PR durante o período experimental.

## 5.2 COMPARAÇÃO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DAS CARGAS.

A primeira etapa do experimento ocorreu entre junho e setembro de 2019 (inverno). Durante este período a precipitação acumulada na região foi inferior a 60 mm ao mês e as temperaturas médias do ar e dos efluentes se mantiveram próximas a 20°C (Apêndice 2).

O pH dos esgotos brutos e tratados apresentaram valores médios próximos a neutralidade, de modo que não foi observada diferença estatística entre o pH dos efluentes brutos e tratados. As concentrações dos poluentes estão especificados na Tabela 10.

**Tabela 10 - Características físico-químicas dos efluentes brutos e tratados por WCFV-LS sob aporte de diferentes cargas hidráulicas e de poluentes.**

Parâmetros	Unidade	Efluente bruto	Efluente tratado		
			W1	W2	W3
T	°C	20,6 ± 3,6	20,6 ± 4,3	20,6 ± 4,4	20,1 ± 4,1
pH	-	7,24 ± 0,52	7,24 ± 0,46	7,39 ± 0,42	7,26 ± 0,39
DQO	mg·L <sup>-1</sup>	388,5 ± 60,5	31,2 ± 30,3	41,4 ± 35,0	62,9 ± 36,8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	47,9 ± 4,2	2,9 ± 1,7	10,1 ± 2,6	22,2 ± 5,1
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	1,5 ± 1,2	1,1 ± 2,2	0,9 ± 1,3	1,3 ± 1,3
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	1,1 ± 0,6	8,8 ± 5,5	3,5 ± 3,2	1,9 ± 3,0

Fonte: Autoria própria.

**Notas:** Número experimental = 11, pH: potencial Hidrogeniônico, OD: Oxigênio dissolvido, DQO: Demanda química de oxigênio, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: Nitrogênio amoniacal, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>: Nitrogênio nitrito, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: Nitrogênio nitrato; ±: Desvio padrão.

### 5.2.1 Remoção de matéria orgânica (DQO)

As taxas médias de remoção de DQO se apresentaram superiores a 80% para todos os tratamentos durante as 13 campanhas de monitoramento físico-químico da primeira etapa experimental, de modo que W1 apresentou as taxas de remoção mais elevadas, seguido de W2 e W3 respectivamente (Tabela 11).

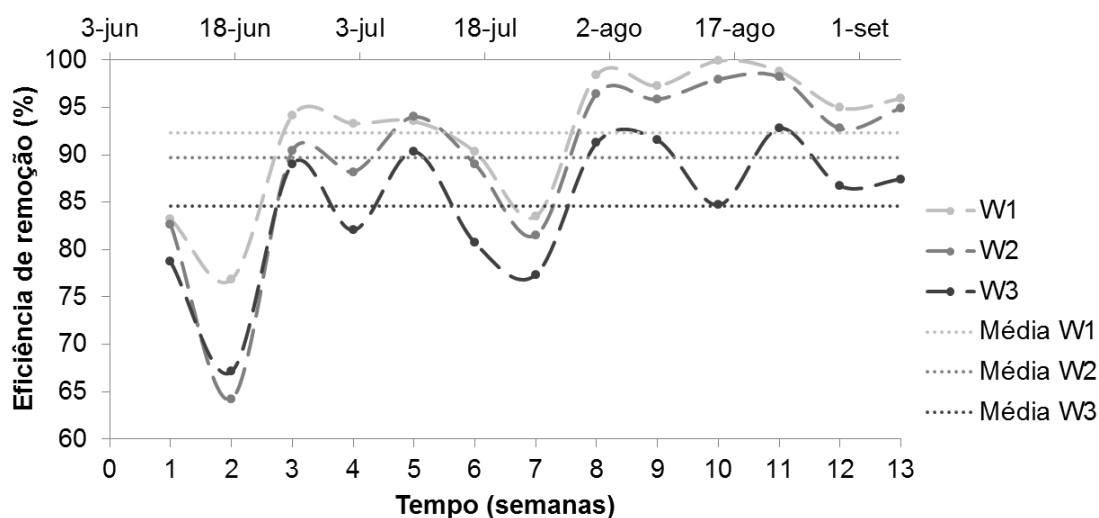
**Tabela 11 – Remoção média de DQO por WCFV-LS com aporte de diferentes cargas.**

Unidade	Remoção de DQO			Diferença
	W1	W2	W3	
%	90,5 ± 9,7	87,5 ± 11,7	81,1 ± 10,8	ac
g·m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup>	17,0 ± 4,0	33,2 ± 8,5	62,2 ± 15,5	-

Fonte: Autoria própria.

**Notas:** W1: 20 gDQO·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>, W2: 40 gDQO·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>, W3: 80 gDQO·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>. Valores numéricos: média aritmética ± desvio padrão, DQO: Demanda química de oxigênio, Diferença: estatística ANOVA,  $\alpha = 0,05$ . a: W1, b: W2, c: W3.

Foi observada diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) apenas entre os tratamentos W1 e W3. Esta diferença pode estar relacionada as diferentes cargas orgânicas aplicadas aos reatores, já que foi constatada correlação significativa ( $r^2 = 0,99$ ) e inversamente proporcional entre a carga de DQO aplicada nos reatores e as taxas de remoção média de DQO semanal (Tabela 11, Figura 7).



**Figura 7 – Eficiência de remoção média de DQO em WCFV-LS com aporte de cargas distintas.**

Fonte: Autoria própria.

**Notas:** Cargas de DQO: W1: 20 g·m<sup>-2</sup>·dia<sup>-1</sup>, W2: 40 g·m<sup>-2</sup>·dia<sup>-1</sup>, W3: 80 g·m<sup>-2</sup>·dia<sup>-1</sup>.

Nota-se que houve oscilações na taxa médias semanais de remoção de DQO ao longo deste período experimental, principalmente nas semanas 2 e 7,

o que pode ter relação com uma possível instabilidade biológica durante o período inicial de operação, ou ainda, às baixas temperaturas registradas na 7ª semana (média de 14,8 °C), de modo que a partir da 8ª semana as taxa de remoção de DQO foram superiores às médias dos respectivos tratamentos (Figura 8).

Os resultados obtidos neste experimento foram semelhantes ao relatado por Santos et al. (2015) que alcançaram a taxas médias de remoção de DQO de 90 % de esgotos sanitários em WCFV-LS com 0,40 m de saturação com aporte de cargas de 41 gDQO·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> em modo de operação e repouso de 3 dias e 4 dias respectivamente. Já Pelissari et al. (2018) relataram taxas médias de remoção de DQO de 27,5 gDQO·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> (66 %) em WCFV-LS com 0,35 m de saturação (43%) no tratamento de esgotos sanitários pós tanque Imhof, onde foi aportado cargas médias de 40 gDQO·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> e 133 mm·d<sup>-1</sup>, em operação contínua com 8 pulsos ao dia.

Deste modo, infere-se que as elevadas taxas de remoção de DQO observadas no presente experimento possivelmente tiveram influência com o modo de operação utilizado, que inclui um período de repouso de 3,5 dias por semana. Uma vez que o período de repouso tende a possibilitar a mineralização da matéria orgânica e o crescimento microbiano no interior dos leitos (DOTRO et al., 2017). Além disso, o carregamento hidráulico intermitente tende a consolidar condições aeróbias na superfície insaturada do meio filtrante, além de elevar o potencial de redução do leito (SGROI et al., 2018).

Kraiem et al. (2019) relataram taxas de remoção de DQO de até 86 % para WCFV-LS com 0,35 m de saturação para esgotos rurais com 1110 mgDQO·L<sup>-1</sup> sob o carregamento hidráulico de 150 mm·d<sup>-1</sup>, com 2 dias de operação e 5 dias de repouso por semana.

### 5.2.2 Degradação do nitrogênio amoniacal.

Foram observadas elevadas taxas de degradação do NH<sub>4</sub><sup>+</sup> durante todo o período experimental. Houve diferença estatística significativa (p < 0,05)

entre todos os tratamentos, de modo que as maiores taxas foram observadas por W1, seguido de W2 e W3 respectivamente (Tabela 12).

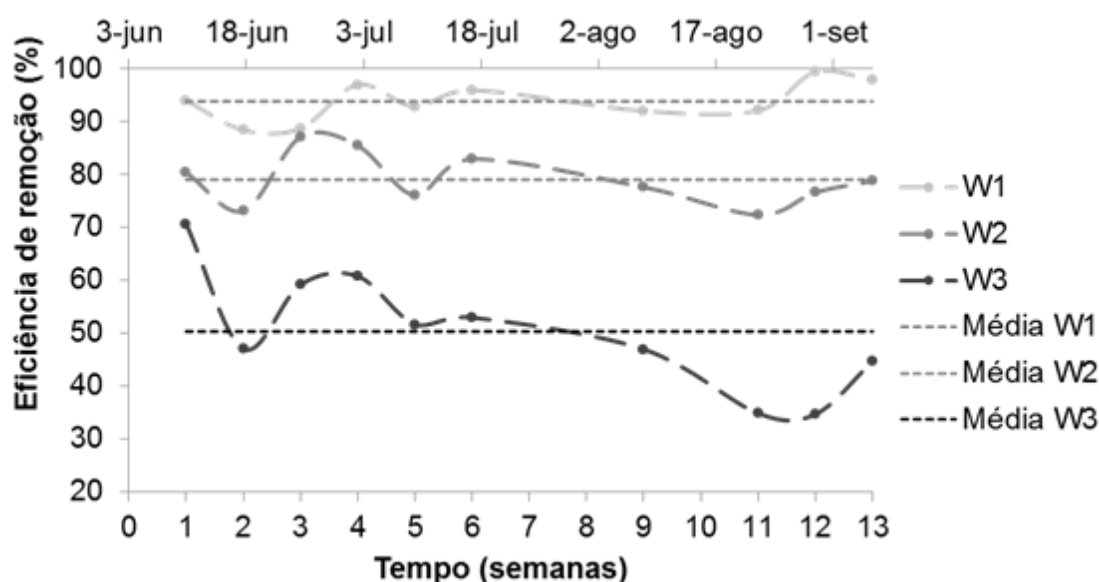
**Tabela 12 – Remoção média de  $\text{NH}_4^+$  por WCFV-LS sob aporte de cargas distintas.**

Unidade	Remoção			Diferença
	W1	W2	W3	
%	94,5 ± 3,3	79,8 ± 5,8	53,7 ± 10,5	ab, ac, bc.
$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$	2,3 ± 0,2	3,8 ± 0,4	5,2 ± 1,1	-

Fonte: Autoria própria.

**Notas:** W1:  $2,5 \text{ gNH}_4^+\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ , W2:  $5,0 \text{ gNH}_4^+\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ . W3:  $10,0 \text{ gNH}_4^+\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ . Valores numéricos: média aritmética ± desvio padrão. Diferença: estatística ANOVA,  $\alpha = 0,05$ . a: W1. b: W2, c: W3.

A diferença entre os três tratamentos na degradação do  $\text{NH}_4^+$  observada neste experimento pode ter relação com as diferentes cargas aplicadas aos tratamentos, uma vez que a eficiência média de remoção deste poluente apresentou correlação significativa ( $r^2 = 0,99$ ) e inversamente proporcional entre as cargas aplicadas aos reatores (Tabela 12, Figura 8).



**Figura 8 – Remoção média de  $\text{NH}_4^+$  durante em WCFV-LS com aporte de cargas distintas**  
Fonte: Autoria própria.

**Notas:** Cargas de  $\text{NH}_4^+$ : W1:  $2,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ , W2:  $5,0 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ , W3:  $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ .



Os resultados obtidos neste experimento foram semelhantes ao referido por Sgroi et al. (2018), que obtiveram taxas médias de remoção de  $\text{NH}_4^+$  iguais a 76 % em efluentes sanitários contendo  $21,2 \text{ mgNH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ , ou Pelissari et al. (2018) que relataram taxas médias de remoção de 69 % de  $\text{NH}_4^+$  de efluentes sanitários sob carregamento de  $2,5 \text{ gNH}_4^+ \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  em WCFV-LS.

Nota-se que as concentrações médias de  $\text{NH}_4^+$  contida nos efluentes tratados por W3 (que aportou cargas de  $10 \text{ gNH}_4^+ \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ) foram elevadas ( $22,2 \text{ mgNH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ ) e não atendem os padrões da legislação nacional vigente que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos (CONAMA nº 430/2011). Deste modo, para as condições inerentes ao experimento, recomenda-se cargas de até  $5,0 \text{ gNH}_4^+ \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  em WCFV-LS com 50% de saturação para o tratamento de esgotos domésticos.

Além disso, foi observado o incremento de óxidos de nitrogênio ( $\text{N-NO}_2^-$  e  $\text{N-NO}_3^-$ ) nos efluentes tratados ao longo de todo o experimento, sobretudo na forma de nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ) que se apresentou de maneira mais expressiva nos efluentes tratados por W1 (Figura 9).

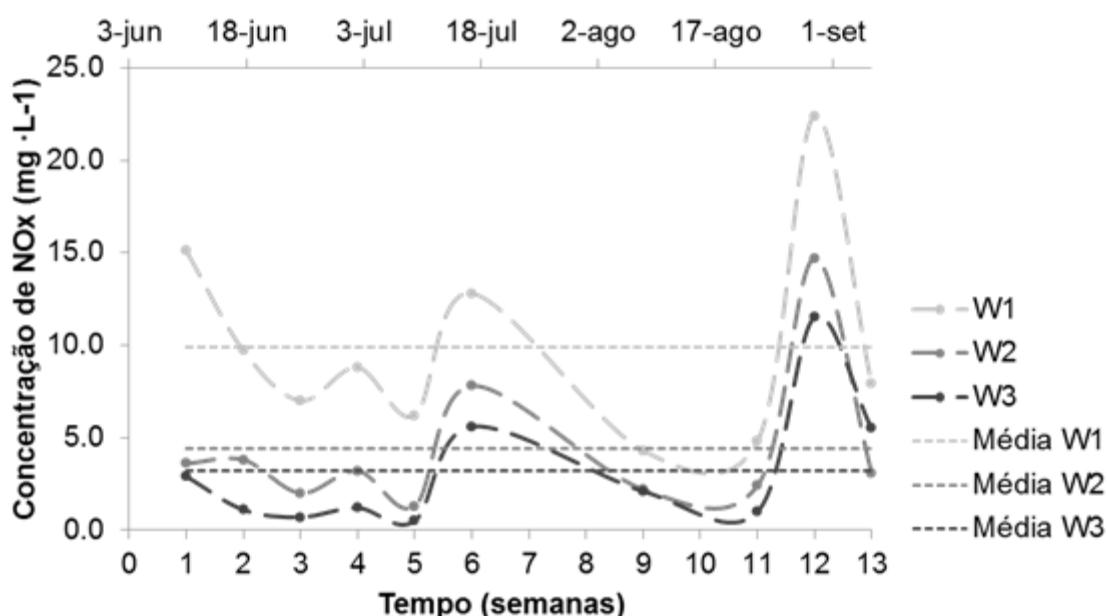
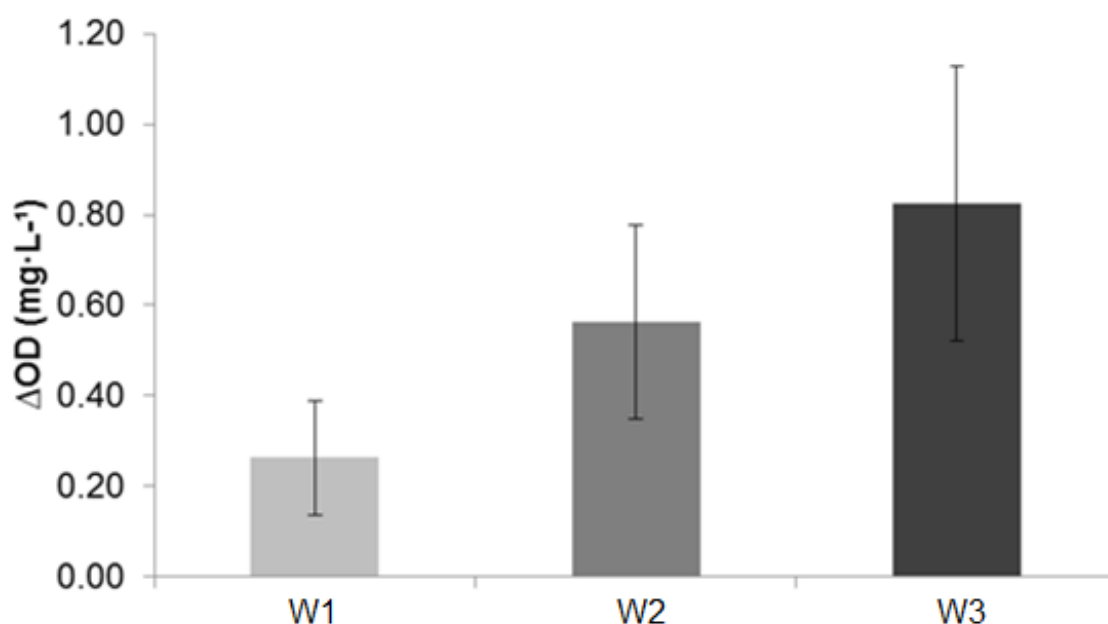


Figura 9 – Concentração média de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) nos efluentes de WCFV-LS com aporte de cargas distintas.

Fonte: Autoria própria.

Foi verificada diferença estatística significativa entre as concentrações de  $\text{NO}_x$  de W1 e W2, bem como de W1 e W3, de modo que as concentrações de  $\text{NO}_x$  mais elevadas foram observadas na 7<sup>a</sup> e 12<sup>a</sup> semanas de monitoramento. As concentrações mais elevadas foram de 22,4, 14,7 e 11,5  $\text{mgNO}_x\cdot\text{L}^{-1}$  nos efluentes tratados pelos reatores W1, W2 e W3 respectivamente.

Também foi constatada correlação significativa ( $R^2 = 0,98$ ) e diretamente proporcional entre as cargas hidráulicas aplicadas e o incremento de OD nos reatores W1, W2 e W3. Além disso, foi observada diferença estatística significativas ( $p < 0,05$ ) entre W1 e W2 e entre W1 e W3 em relação a  $\Delta\text{OD}$  (Figura 10).



**Figura 10 – Variação da concentração de oxigênio dissolvido ( $\Delta\text{OD}$ ) no interior de WCFV-LS após pulso hidráulico.**

Fonte: Autoria própria.

**Notas:** Carga hidráulica: W1:  $50 \text{ mm}\cdot\text{d}^{-1}$ , W2:  $100 \text{ mm}\cdot\text{d}^{-1}$ , W3:  $200 \text{ mm}\cdot\text{d}^{-1}$ .

Deste modo, a diferença nas concentrações de  $\text{NO}_x$  observadas nos efluentes dos tratamentos podem estar relacionadas ao incremento de oxigênio dissolvido no efluente nos leitos ( $\Delta\text{OD}$ ) (DOTRO et al. 2017). Este efeito também foi relatada por Saeed; Sun (2017) e Pelissari et al. (2018).

Em condições operacionais já mencionadas anteriormente, Pelissari et al., (2018) observaram o acúmulo de apenas  $0,89 \text{ mgNO}_x \cdot \text{L}^{-1}$  para WCFV com fundo saturado e  $26,2 \text{ mgNO}_x \cdot \text{L}^{-1}$  para WCFV. Saeed; Sun (2017) observaram acúmulo de  $4,4 \pm 4,8 \text{ mgNO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$  e  $0,7 \pm 0,5 \text{ mgNO}_3^-$  após o tratamento de efluentes sanitários brutos com  $33,4 \pm 12,1 \text{ mgNH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$  por WCFV e WCFV-LS com 0,43 m de altura de saturação respectivamente quando submetido ao carregamento hidráulico de  $50 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$ .

### 5.3 COMPARAÇÃO DO EFEITO DA ALTURA DE SATURAÇÃO.

A Tabela 13 expressa a caracterização físico-química dos efluentes brutos e tratados pelas três unidades experimentais que detinham altura de saturação distintas. Neste período as temperaturas médias dos efluentes e do ar se mantiveram próximas a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto a precipitação média mensal não ultrapassou 200 mm (Apêndice 2).

**Tabela 13 - Características físico-químicas médias dos efluentes brutos e tratados.**

Parâmetro	Unidade	Efluente bruto <sup>(a)</sup>	Efluente tratado		
			W1	W2	W3
T	°C	$25,57 \pm 3,83$	$26,14 \pm 4,07$	$25,75 \pm 4,10$	$25,49 \pm 3,56$
pH	-	$6,99 \pm 0,56$	$7,63 \pm 0,72$	$7,61 \pm 0,68$	$7,19 \pm 0,62$
DQO	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$407,17 \pm 50,49$	$22,35 \pm 6,98$	$22,84 \pm 10,08$	$31,30 \pm 8,08$
NTK	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$54,39 \pm 2,51$	$12,78 \pm 3,27$	$7,27 \pm 2,63$	$15,70 \pm 1,23$
$\text{NH}_4^+$	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$51,22 \pm 4,04$	$12,69 \pm 2,76$	$6,74 \pm 2,48$	$11,37 \pm 3,82$
$\text{N-NO}_2^-$	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	< LD <sup>(b)</sup>	$0,78 \pm 1,20$	$2,44 \pm 6,07$	$10,67 \pm 9,92$
$\text{N-NO}_3^-$	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	< LD <sup>(c)</sup>	$0,42 \pm 0,48$	$3,01 \pm 2,07$	$10,01 \pm 4,78$
$\text{P}_T$	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$5,25 \pm 0,27$	$2,51 \pm 0,24$	$1,70 \pm 0,31$	$1,13 \pm 0,24$

Fonte: Autoria própria.

**Notas:** W1: 50 % de saturação, W2: 25 % de saturação, W3: insaturado. Número experimental = 21. (a): Média  $\pm$  desvio padrão. < LD: A baixo do Limite de detecção. (b):  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . (c):  $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Foi observado que o pH médio dos efluentes se apresentaram levemente superior ao pH dos efluentes brutos, de modo que  $W1 > W2 > W3$ , apesar disto, não houve diferença estatística entre o pH dos efluentes tratados. Saeed; Sun (2017) e Santos et al., (2015) também observaram pH neutro e estável para efluentes sanitários e domésticos tratados por WCFV e WCFV-LS com alturas de saturação entre 0,15 e 0,43 metros.

### 5.3.1 Remoção de matéria orgânica (DQO)

As taxas de remoção média de DQO obtidas nesta segunda etapa do experimento foram superiores a 90 % para os três tratamentos. As taxas mais elevadas foram observadas nos tratamentos W1 e W2, de modo que foi constatada diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre as taxas de remoção de DQO dos tratamentos W1 e W3, bem como entre W2 e W3 nesta segunda etapa do experimento (Tabela 14).

**Tabela 14 – Remoção média de poluentes em WCFV e WCFV-LS**

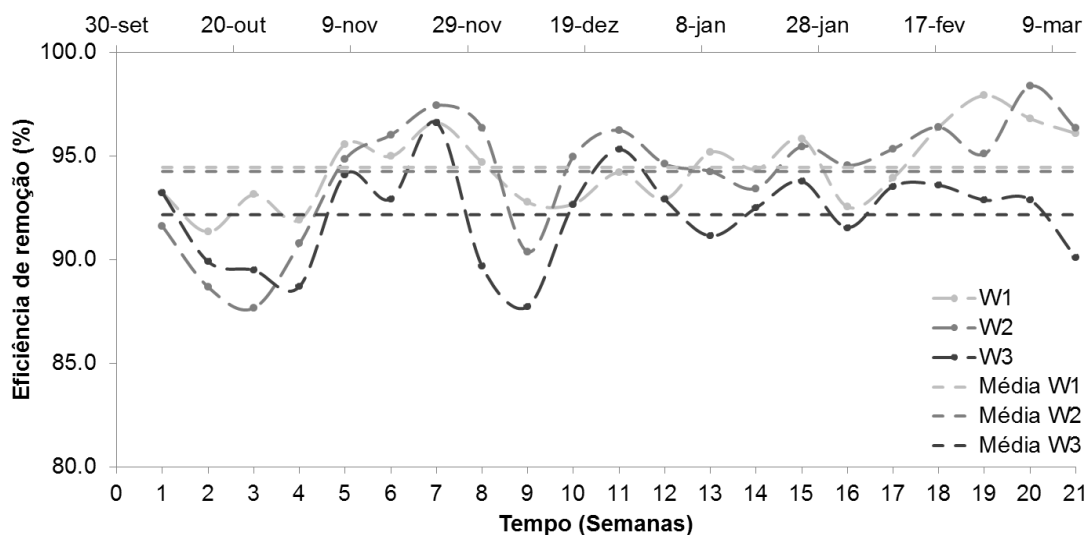
Parâmetro	Taxa de remoção (%)			Diferença
	W1	W2	W3	
DQO	94,46 ± 1,78	94,26 ± 2,72	92,17 ± 2,13	ac, bc
NTK	76,52 ± 5,42	86,65 ± 4,58	71,07 ± 1,94	ab, ac, bc
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	75,06 ± 5,50	86,83 ± 4,48	77,71 ± 7,20	ab, bc
P <sub>T</sub>	52,12 ± 3,63	67,59 ± 6,29	78,59 ± 4,36	ab, ac, bc

Fonte: Autoria própria.

**Notas:** W1: 50 % de saturação, W2: 25 % de saturação, W3: Insaturado. Valores: média aritmética ± desvio padrão, DQO: Demanda química de oxigênio, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: Nitrogênio amoniacal, ±: Desvio padrão, Diferença: estatística ANOVA,  $\alpha = 0,05$ : a: Efluente Bruto, b: W1, c: W2, d: W3.

Comportamentos similares também foram relatados por Pelissari et al., (2018) e Dong; Sun, (2007) que relataram maiores taxas de remoção de DQO para WCFV-LS em comparação a WCFV. Além disso, apesar da diferença estatística do tratamento W3 (WCFV sem saturação) todos os tratamentos

apresentaram excelentes taxas de remoção de DQO, de modo que as cargas de DQO removidas foram de 38,48, 38,43 e 37,59 gDQO·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> para W1, W2 e W3 respectivamente (Figura 11).



**Figura 11 – Desempenho da remoção de DQO em WCFV e WCFV-LS.**

Fonte: Autoria própria.

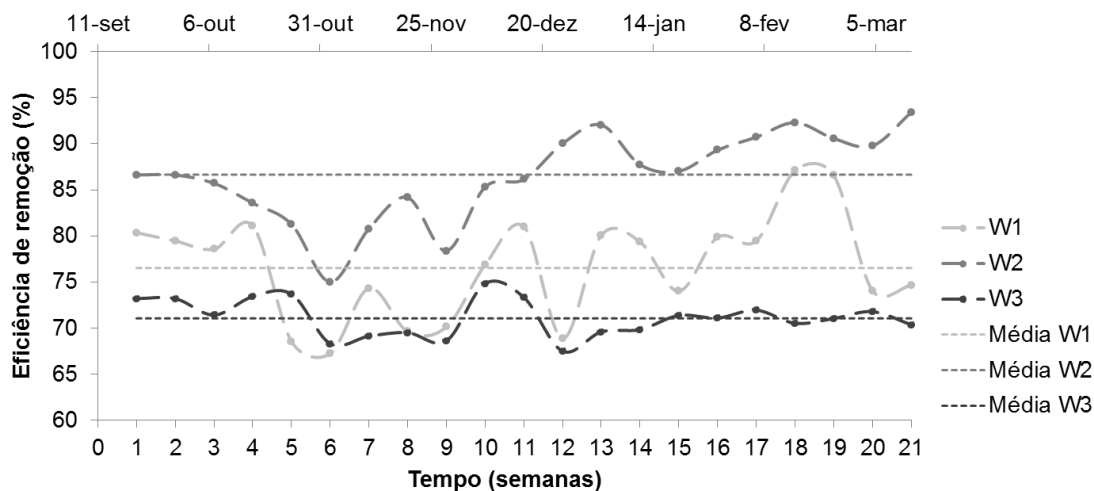
**Notas:** W1: 50 % de saturação, W2: 25 % de saturação W3: Insaturado.

Outros estudos apontaram resultados semelhantes em WCFV com uso de recirculação do efluente (FALADORI et al., 2013; PROST-BOUCLE; MOLLE, 2012) e também com uso de WCFV com operação em *tidal-flow* (WU et al., 2015). Entretanto, a estratégia da saturação do leito tende a elevar as taxas de remoção de matéria orgânica e nutrientes em WCFV sem necessidade de incremento de energia externa ou área requerida para construção de reatores complementares (SGROI et al., 2018).

### 5.3.2 Remoção e degradação de nitrogênio.

As taxas médias de remoção de NTK foram superiores a 70% para todos os tratamentos durante a segunda etapa experimental, além disso, foi

observada diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre todos os tratamentos, de modo que  $W2 > W1 > W3$  (Tabela 14, Figura 12).



**Figura 12 – Desempenho da remoção de NTK em WCFV e WCFV-LS.**  
Fonte: Autoria própria.

**Notas:** W1: 50 % de saturação, W2: 25 % de saturação W3: Insaturado.

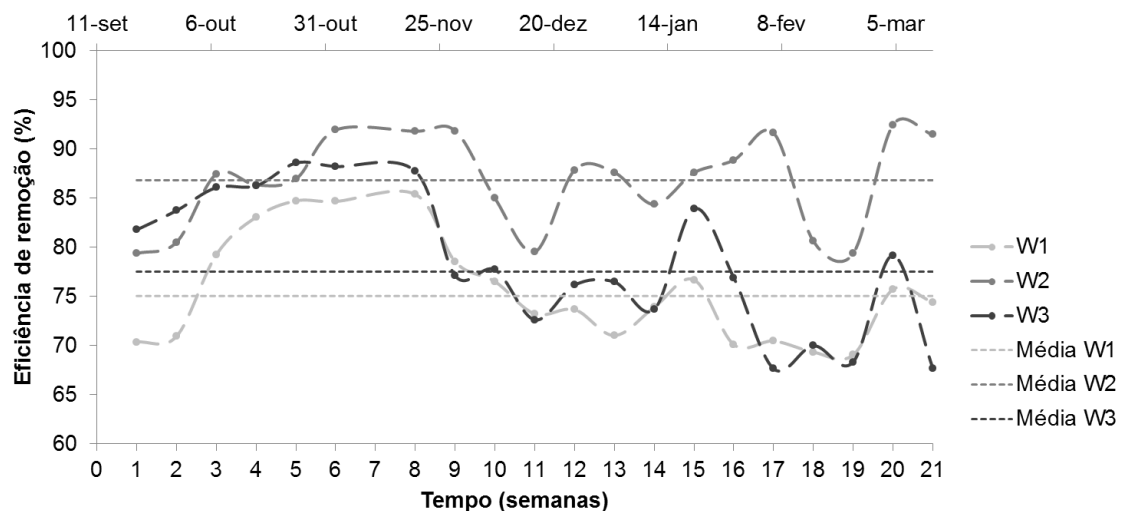
A diferença entre os tratamentos sugere que a saturação parcial do leito de WCFV tende a refletir efeito significativo no potencial de remoção de NTK de esgotos domésticos. Liu et al., 2018 justificam este efeito ao processo de nitrificação e desnitrificação sequencial, que pode ocorrer em um único reator nas WCFV-LS. O que tende a elevar o potencial de remoção de nitrogênio sem necessidade do incremento de espaço e/ou energia (KRAIEM et al. 2019).

Estes resultados estão de acordo com Pelissari et al. (2018) que observaram diferença estatística significativa entre a remoção de NTK por WCFV-LS com 0,35m de saturação ( $4,91 \pm 1,63 \text{ gNTK} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ) e WCFV ( $2,94 \pm 1,18 \text{ gNTK} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ). Silveira et al. 2015 reportaram maiores taxas de remoção de NTK em WCFV-LS com 0,25m de saturação ( $9,1 \text{ gNTK} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ) em comparação ao uso de 0,15m de saturação ( $5,9 \text{ gNTK} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ). Os autores justificam que a redução da altura de saturação tende a limitar o processo de desnitrificação em WCFV-LS (PELISSARI et al., 2018; SILVEIRA et al., 2015).

Em contrapartida, Liu et al. (2018) observaram maiores taxas de remoção de NTK por WCFV-LS com 0,51m de saturação ( $7,52 \pm 0,38 \text{ gNTK} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ).

$2 \cdot d^{-1}$ ) em comparação a WCFV-LS com 0,19m de saturação ( $7,07 \pm 0,35$  gNTK $\cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ ), apesar disto, ambos estes tratamentos apresentaram taxas de remoção de NTK superiores em comparação ao leito totalmente saturado ( $6,49 \pm 0,50$  gNTK $\cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ ).

Este efeito pode ter relação com o a diminuição da camada aeróbia do leito (superior) que tende a limitar o potencial de nitrificação em WCFV-LS (KRAIEM et al., 2019). Concomitantemente, as taxas de degradação do  $NH_4^+$  se apresentaram elevadas pelos três tratamentos, de modo que  $W2 > W3 > W1$ , além de que foi observada diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre W1 e W2 e entre W2 e W3 (Tabela 14, Figura 13).



**Figura 13 – Desempenho da remoção de  $NH_4^+$  em WCFV e WCFV-LS.**

Fonte: Autoria própria.

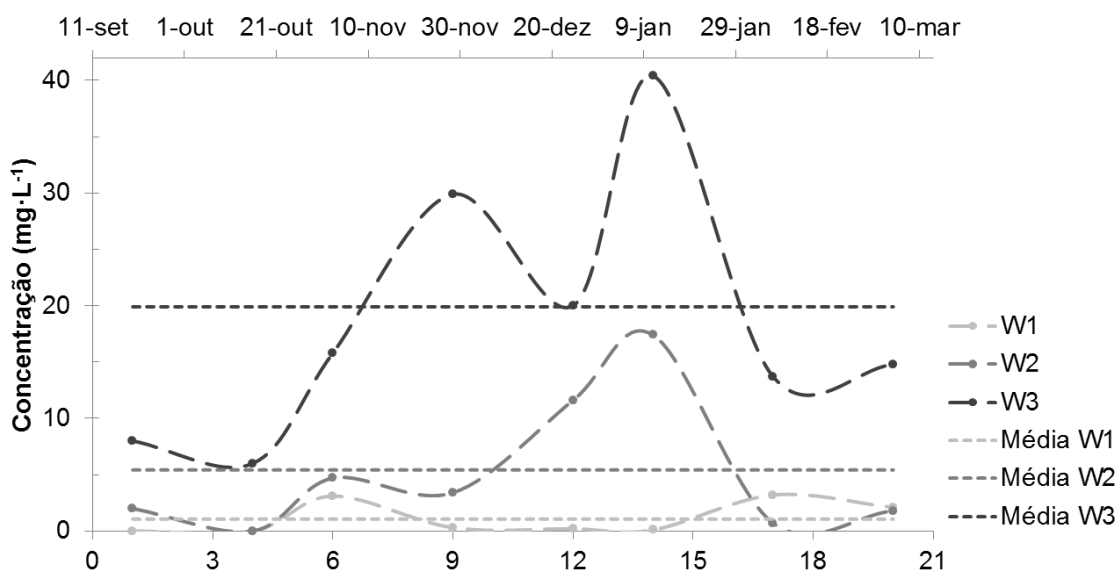
**Notas:** W1: 50 % de saturação, W2: 25 % de saturação W3: Insaturado.

A diferença entre W2 e W1 possivelmente pode ser explicada pelas condições predominantemente aeróbias proporcionadas por W2 (25% saturado) que tende a possibilitar maiores condições para a nitrificação em comparação ao uso de 50 % de saturação (W1). Estes resultados estão de acordo com o que foi reportado por Liu et al., 2018, que concluiu que a diminuição da saturação do leito tende a incrementar a degradação do  $NH_4^+$ .

Liu et al., 2018 relataram menores taxas de degradação de  $\text{NH}_4^+$  com leito totalmente saturado ( $5,08 \pm 0,12 \text{ gNH}_4^+ \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ) em comparação aos outros tratamentos ( $5,93 \pm 0,15$  e  $5,68 \pm 0,07 \text{ gNH}_4^+ \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  para 0,19 cm e 0,51 cm de saturação respectivamente). O que enfatiza o potencial da zona insaturada do leito na degradação do  $\text{NH}_4^+$  (Pelissari et al., 2018)

Por outro lado, as maiores taxas de W2 em comparação a W3 podem indicar que o uso de 25% de saturação seja suficiente para promover vias alternativas de remoção de  $\text{NH}_4^+$  na fração anaeróbia/anóxica, como por exemplo, a oxidação anaeróbia de amônia - ANAMMOX (KRAIEM et al., 2018).

Além disso, foi observado que as concentrações de  $\text{NO}_x$  nos efluentes de W2 foram inferiores em comparação a W1 e superiores em comparação a W3 (Figura 14).



**Figura 14 – Concentração de  $\text{NO}_x$  nos efluentes de WCFV e WCFV-LS.**

Fonte: Autoria própria.

**Notas:** W1: 50 % de saturação, W2: 25 % de saturação W3: Insaturado.

Pelissari et al., (2018) também observaram maiores concentrações de  $\text{NO}_x$  em WCFV em comparação a WCFV-LS, os autores ressaltam que o modelo de fundo saturado tende a possibilitar maior grau de desnitrificação.



Saeed; Sun, 2017 também observaram o mesmo efeito ao comparar WCFV e WCFV-LS em diferentes proporções de saturação.

Os autores argumentam que em comparação as WCFV, as WCFV-LS são mais convenientes para promover a desnitrificação, entretanto deve-se atentar as cargas de  $\text{NH}_4^+$ , uma vez que o aumento da altura de saturação do leito tende a limitar o processo de nitrificação (PELLISSARI et al. 2018; SAEED; SUN, 2017).

Deste modo, considerando que as taxas de degradação de  $\text{NH}_4^+$  também foram superiores para W2 em comparação a W1, pode-se inferir que o uso de 25% de saturação (0,2 m) seja uma alternativa viável para promover a nitrificação e desnitrificação sequencial de efluentes com até  $40 \text{ mgNH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ .

### 5.3.3 Ganho de biomassa pelas macrófitas.

Foi observado crescimento vegetativo pouco expressivo durante o período experimental. No final do experimento haviam seis indivíduos de *Typha domingensis* em W1, enquanto W2 e W3 constavam apenas 4 e 2 indivíduos respectivamente. A massa seca da fração superficial das macrófitas (folhas) resultou em 57,6, 45,0 e 29,2  $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$  após os 11 meses de experimento para W1, W2 e W3 respectivamente.

Weller et al., (2016) observaram a retenção média de 935,5 gramas de massa seca por metro quadrado de leito cultivado com *Typha* spp e *Schoenoplectus* spp, após um ano de operação de uma WC em escala real, de modo que as macrófitas continham em sua composição  $1,29 \pm 0,08\%$  de nitrogênio. Kadlec; Wallace (2009) observaram valores consideravelmente superiores a estes em leitos cultivados com *Typha* spp. ( $2900 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ ).

O baixo desenvolvimento vegetativo das macrófitas pode estar relacionado a um possível stress hídrico durante o experimento, notadamente em W3 (WCFV sem saturação) durante os períodos de repouso dos leitos (3,5 dias por semana), de modo que foi observado o amarelamento, ressecamento e lesões nas folhas das macrófitas (Figura 16).

Além disso, foi constatado ainda que  $0,91 \pm 0,02$  % da biomassa seca das folhas da macrófita é composto de nitrogênio (NTK), deste modo, a remoção de nitrogênio pelas folhas das macrófitas representa 0,53, 0,41 e 0,27  $\text{gN}\cdot\text{m}^{-2}$ , ou ainda 1,69, 1,32 e 0,86  $\text{mgN}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ .



**Figura 15 – Registros fotográficos das macrófitas em W3 na última semana do experimento.**

Fonte: Autoria própria.

**Notas:** (A) Folhas amareladas com pontas ressecadas. (B) Folhas jovens com lesões.

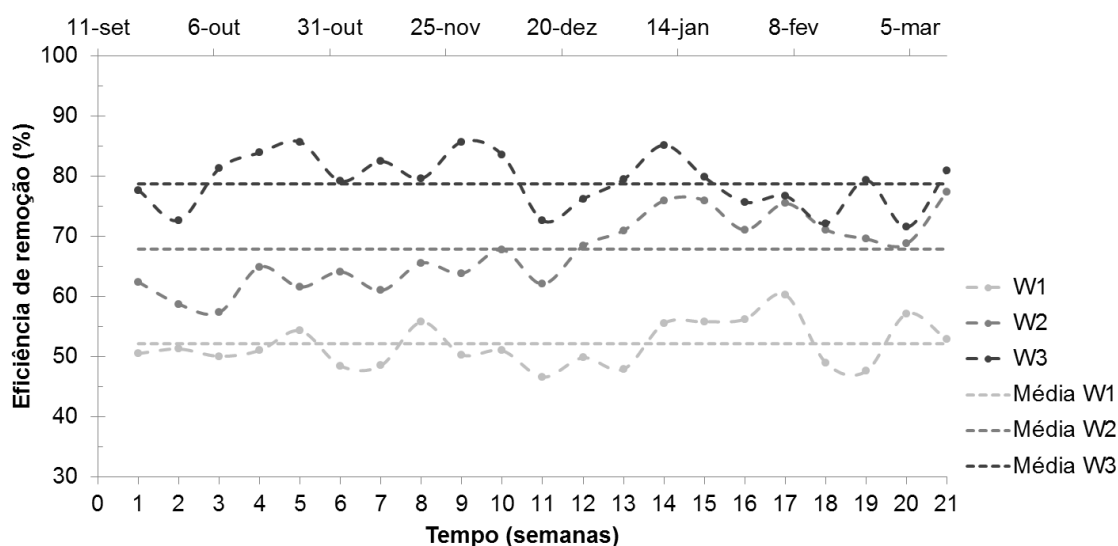
Estes resultados possivelmente indicaram uma melhor adaptação das macrófitas nas WCFV-LS. Nakase et al., (2019) apontam que as WCFV-LS consolidam condições semelhantes ao habitat natural das macrófitas emergentes e deste modo, tendem a promover um crescimento vegetativo mais expressivo.

O crescimento pouco expressivo das macrófitas pode ainda ter relação com a toxicidade dos antibióticos (CIP e SMX) em relação às espécies vegetais (LI et al., 2014; NEWROTEK et al., 2018). Uma vez que este efeito não foi observado na primeira etapa experimental. Sochacki et al., (2018) também

verificou uma rápida deterioração da vegetação presente em WCs ao conduzir experimentos com efluentes sintéticos contendo SMX.

### 5.3.4 Remoção de fósforo

As taxas de remoção de  $P_T$  se apresentaram elevadas para os três tratamentos nesta segunda etapa do experimento. Além disso, foi constatada diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre todos os tratamentos, de modo que  $W3 > W2 > W1$  (Figura 16, Tabela 13).



**Figura 16 – Desempenho da remoção de  $P_T$  em WCFV e WCFV-LS.**

Fonte: Autoria própria.

**Notas:** W1: 50 % de saturação, W2: 25 % de saturação W3: Insaturado.

Saeed et al., (2019) e Nakase et al., (2019) ressaltam os mecanismos de adsorção como os principais responsáveis pela remoção de  $P_T$  em WCFV-LS. Dotro et al. (2017) complementam que além da precipitação química e dos mecanismos de sorção, a sedimentação e a bioacumulação por parte das plantas e microrganismos interferem na remoção de fósforo em WCs.

Deste modo, a diferença entre as taxas de remoção de  $P_T$  pelos tratamentos pode estar relacionada às limitações no transporte de oxigênio atmosférico ocasionada pela fração saturada do leito, uma vez que foi constatada correlação linear forte ( $R^2 = 0,99$ ) e inversamente proporcional entre a taxa de saturação do leito e as taxas de remoção de  $P_T$ .

Ilyas; Masih (2018) argumentam que o incremento de oxigênio no meio tende a acelerar os processos de precipitação e adsorção de fósforo no substrato em WCs. Nakase et al., (2019) ressaltam que as macrófitas tendem a remeter efeito positivo na remoção de  $P_T$  em WCFV-LS. Saeed et al., (2019) acrescentam que o potencial de adsorção de fósforo em WCs pode ser intensificado com o uso de substratos que contenham cálcio, alumínio e ferro em sua composição.

Saeed et al., (2019) também observaram elevadas taxas de remoção de  $P_T$  em WCFV com uso de brita como substrato (68,1%) e WCFV-LS com biochar e brita (78,2). Nakase et al., (2019) reportaram taxas de remoção de  $P_T$  de até 95% para WCFV-LS com 0,16 m de saturação com uso de rocha tezontle como substrato.

### 5.3.5 Remoção dos antibióticos (CIP e SMX)

As taxas de remoção de CIP e SMX se apresentaram elevadas para os três tratamentos. Além disso, não foi observada diferença estatística significativa ( $p > 0,05$ ) entre W1, W2 e W3 (Tabela 15).

**Tabela 15 – Remoção de CIP e SMX em WCFV e WCFV-LS**

Parâmetro	Remoção (%)			Diferença
	W1	W2	W3	
CIP	82,11 ± 0,50	82,56 ± 0,16	82,49 ± 0,55	ns
SMX	68,36 ± 2,44	67,30 ± 3,25	67,75 ± 3,28	ns

Fonte: Autoria própria.

**Notas:** Valores: média aritmética ± desvio padrão, DQO: Demanda química de oxigênio,  $NH_4^+$ : Nitrogênio amoniacal, ±: Desvio padrão, Diferença: estatística ANOVA,

Nota-se que a altura de saturação não refletiu efeito na remoção de CIP e SMX. Possivelmente as elevadas taxas de remoção dos antibióticos sofreram influência dos mecanismos de sorção (NEWROTEK et al., 2018). Uma vez que a estrutura molecular da CIP é mais hidrofóbica em comparação ao SMX (BENOTTI et al., 2012; HALLING-SORENSEN et al., 2000). Deste modo, a diferença entre as taxas de remoção dos antibióticos (CIP > SMX) condiz com o caráter hidrofóbico destas substâncias (VERLICCHI; ZAMBELLO, 2014).

Além disso, a bioacumulação por difusão também pode ter relação com a contenção destes poluentes nas unidades experimentais, porém em menor intensidade, uma vez que a CIP e o SMX apresentam Log  $K_{ow}$  baixo (Log  $K_{ow}$  < 0,5) e moderado (0,5 < Log  $K_{ow}$  < 3,5) (LI et al., 2014). Apesar disso, Newrotek et al. (2018) argumentam que a presença de espécie vegetal não costuma ter efeito significativo na remoção de SMX.

Verlicchi et al. 2013 também observaram taxas de remoção mais elevadas para a CIP (67 %) em comparação ao SMX (16 %) em esgotos domésticos brutos por WCFH. Enquanto Nowrotek et al., (2018) relataram taxas médias de remoção de SMX pouco expressivas em WCFV (30 ± 14 %).

Adicionalmente, as taxas de remoção de CIP e SMX podem estar relacionadas com a biodegradação destes poluentes (LI et al., 2014). O que pode ser observado a partir da presença de suas formas conjugadas nos efluentes tratados (ÁVILA et al., 2017). Sochacki et al., (2018) detectaram a presença de cinco formas conjugadas de SMX em efluentes sintéticos contendo este antibiótico após submetido ao tratamento em WCs.

## 6 CONCLUSÕES

Este estudo evidenciou o elevado potencial de WCFV e WCFV-LS para remoção de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo de esgoto doméstico sintético contendo antibióticos.

A saturação de uma fração do leito das WCFV tende a oferecer benefícios em relação ao tratamento de esgotos, principalmente quanto a remoção de compostos nitrogenados e matéria orgânica. O modelo WCFV-LS com 25 % de saturação apresentou as maiores taxas de remoção de DQO, NTK,  $\text{NH}_4^+$ . Enquanto WCFV foi mais eficiente na remoção de  $\text{P}_T$ .

Recomenda-se o uso de WCFV-LS com saturação de 25 % para o tratamento de esgotos domésticos com o aporte de cargas hidráulicas de até  $100 \text{ mm}\cdot\text{d}^{-1}$  e com cargas poluidoras inferiores a  $80 \text{ gDQO}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ,  $5,5 \text{ gNTK}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ,  $5,0 \text{ gNH}_4^+\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  e  $0,55 \text{ gP}_T\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  podendo alcançar taxas de remoção superiores a 90, 85, 85 e 65 % respectivamente.

Foram constatadas taxas de remoção dos antibióticos CIP e SMX superiores a 80 e 65 % respectivamente, tanto em WCFV quanto em WCFV-LS com 25 e 50 % de saturação, de modo que não houve diferença estatística significativa entre os tratamentos.

O método analítico QuEChERS seguido de CLAE e espectrofotometria com detecção por fluorescência se apresentou como uma alternativa promissora para a extração, determinação e quantificação simultânea de CIP e SMX em esgotos domésticos sintéticos brutos e tratados.

Ainda se faz necessário avaliar o potencial das WCs para remoção de antibióticos presentes em esgotos domésticos, além de elucidar as possíveis vias de degradação e/ou retenção destes poluentes nestes reatores, bem como avaliar os possíveis efeitos adversos relacionados ao uso deste tipo de tecnologia para o tratamento de esgotos domésticos contendo antibióticos e outros poluentes emergentes.

## REFERÊNCIAS

APHA, American Public Health Association, AWWA, American Water Works Association, WEF, Water Environment Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. Washington, D.C. USA. 2012.

ALVARES, C. A. STAPE, J. L. SENTELHAS, P. C. GONÇALVES, J. L. de M. SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**. v. 22, n. 6, p. 711 - 728, 2013.

ALARCÓN-HERRERA, M. T. ZURITA, M. F. LARA-BORRERO, J. A. VIDAL S. G. C. **Humedales de tratamiento: alternativa de saneamiento de aguas residuales aplicable en América Latina**. Bogotá. 2018.

AL-AHMAD, A. DASCHNER, K. KÜMMERER, K. Biodegradability of Cefotiam, Ciprofloxacin, Meropenem, Penicillin G, and Sulfamethoxazole and Inhibition of Wastewater Bacteria. **Archives of Environmental Contamination Toxicology**. v. 37, p. 158 - 163, 1999.

AQUINO, S. F. BRANDT, E. M. CHERNICHARO. C. A. de L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.18, n. 13, p. 187-204, jul. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9.648**: Estudos de Concepção de Sistemas de Esgoto Sanitário, Notas de estudo de Engenharia Civil: Brasil. 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9.898**: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores: Brasil. 1987.

ÁVILA, C. PELISSARI, C. SEZERINO, P. H. SGROI, M. ROCCARO, P. GARCÍA, J. Enhancement of total nitrogen removal through effluent recirculation and fate of PPCPs in a hybrid constructed wetland system treating urban wastewater. **Science of the total environment**, v. 584, p. 414 - 425, 2017.

BACTRIN. Sulfamethoxazole and Trimethoprim DS (double strength) tablets and tablets USP. Hoffmann - La Roche Inc. 2013.

BALAKRISHNA, K. RATH, A. PRAVEENKUMARREDDY, Y. GURUGE, K. S. SUBEDI, B. A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. **Ecotoxicology and environmental safety**. v. 137, p. 113 - 120, 2017.

BATT, A. L. KIM, S. AGA, D. S. Comparison of the occurrence of antibiotics in four fullscale wastewater treatment plants with varying designs and operations. **Chemosphere**. v. 68, n. 3, p. 428-435, 2007.

BENGTSSON-PALME, D.G; LARSSON. J. D. G. Concentrations of antibiotics predicted to select for resistant bacteria: Proposed limits for environmental regulation. **Environment International**. v. 86, p. 140-149, 2016.

BENOTTI, M. J. SONG, R. WILSON, D. SNYDER, S. A. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds through pilot- and full-scale riverbank filtration **Water Science & Technology: Water Supply**. v. 12, n. 1, p. 11-22, 2012.

BOREEN, A. L. ARNOLD, W. A. MCNEILL, K. Photochemical Fate of Sulfa Drugs in the Aquatic Environment: Sulfa Drugs Containing Five-Membered Heterocyclic Groups. **Environmental Science & Technology**. v. 38, n. 14, p. 3933 - 3940, 2004.

BORGES, K. B. FIGUEIREDE, E. C. QUEIROZ, M. E. C. **Preparo de Amostras para Análise de Compostos Orgânicos**. 1 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

BOXALL, A. B. A. et al. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions?. **Environmental health perspectives**. v. 120, n. 9, p. 1221-1229, 2012.

BRASIL, Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Diário Oficial da União nº 92, de maio de 2011. p. 89

CAMPANHA, M. B. AWAN, A. T. SOUSA, D. N. R. GROSSELI, G. M. MOZETO, A. A. FADINI, P. S. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 22, p. 7936-7947, 2014.



CARVALHO, Karina Q. **Resposta dinâmica de reator UASB em escala piloto submetido a cargas orgânicas e hidráulicas cíclicas: Modelos matemáticos e resultados experimentais.** 2006. 116 p. Tese – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

CHANG, J. MEI, J. JIA, W. CHEN, J. LI, X. JI, B. WU, H. Treatment of heavily polluted river water by tidal-operated biofilters with organic/inorganic media: Evaluation of performance and bacterial community. **Bioresource Technology.** v. 279, p. 34 - 42, 2019.

CLORIDRATO DE CIPROFLOXACINO, Comprimido Revestido 500 mg: Bula do Paciente. Zydus Nikkho Farmacêutica Ltda. v. 1.

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

DONG, Z. SUN, T. A potential new process for improving nitrogen removal in constructed wetlands Promoting coexistence of partial-nitrification and ANAMMOX. **Ecological engineering.** v. 3, n. 1, p. 69-78, 2007

DOTRO, G; LANGERGRABER, G; MOLLE, P; NIVALA, J; PUIGAGUT, J; STEIN, O. SPERLING, V. M. **Biological Wastewater Treatment Series: Treatment Wetlands.** v. 7, 1. ed. London. IWA publishing. 2017.

FERRER, I. THURMAN, E. M. Analysis of 100 pharmaceuticals and their degradates in water samples by liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography.** v. 1259, p. 148-157, 2012.

FLORES, E. L. M. et al. Determinação de ânions para análise da qualidade da água subterrânea no município de Medianeira (PR). **Águas Subterrâneas.** v. 31, n. 4, p. 292-298, 2017.

FOLADORI, P. RUABEN, J. ORTIGARA, A. R. C. Recirculation or artificial aeration in vertical flow constructed wetlands: a comparative study for treating high load wastewater. **Bioresource Technology.** v. 149, p. 398-405. 2013.

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

GARCIA, J. ROUSSEAU, D. P. L. MARATÓ, J. LESAGE, E. MATAMOROS, V. BAYONA, J. M. Contaminant Removal Processes in Subsurface-Flow Constructed Wetlands: A Review. **Environmental Science and Technology**. v. 40, n. 7, p. 561 - 661, 2010.

GUZMAN, M. L. ROMAÑUC, C. B. SANCHEZ, M. F. GIACOBBE, L. C. L. ALARCÓN-RAMIREZ, L. P. BATTISTINI, F. D. ALOVERO, F. L. JIMENEZ-KAIRUZ, A. F. MANZO, R. H. OLIVERA, M. E. Urinary excretion of ciprofloxacin after administration of extended release tablets in healthy volunteers. Swellable drug-polyelectrolyte matrix versus bilayer tablets. **Drug Delivery and Translational**. v. 8, p. 123 - 131, 2018.

HALLING-SORENSEN, B. et al. Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**. v. 46, p. 53-58, 2000.

HIJOSA-VALSERO, M. et al. Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization. **Chemosphere**. v. 83 n. 5, p. 713-719. 2011

ILYAS, H. MASIH, I. The performance of the intensified constructed wetlands for organic matter and nitrogen removal: A review. **Journal of Environmental Management**. v. 198, p. 372-383, 2017.

JALIL. M. E. R; BASCHINI. M; SAPAG. K. Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. **Applied Clay Science**. v. 114, p. 69-76, 2015.

JORDÃO, Eduardo Pacheco; PESSOA, Constantino Arruda. **Tratamento de esgotos domésticos**. 4. ed. Rio de Janeiro. 2005.

KALAVROUZOTIS, Ioannis, K. **Wastewater and Biosolids Management**. IWA Publishing, 2017.

KADLEC, R. H; WALLACE, S. D. **Treatment wetlands**. 2 ed. London: Taylor & Francis Group, 2009.

KLEIN, E. Y. et al. Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015. **Proceedings of the National Academy of Sciences**. v. 115, n. 15, 2018.

KRAIEM, K. KALLALI, H. WAHAB, M. A. FRA-VAZQUEZ, A. MOSQUERA-CORRAL, A. JEDIDI, N. Comparative study on pilots between ANAMMOX favored conditions in a partially saturated vertical flow constructed wetland and a hybrid system for rural wastewater treatment. **Science of the Total Environment**. v. 670, p. 644-653, 2019.

KUMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment - a review - part I. **Chemosphere**. v. 75, n. 4, p. 417-434. 2008.

LI, Y. ZHU, G. NG, W. J. TAN, S. K. A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: Design, performance and mechanism. **Science of the Total Environment**. v. 468, p. 908 - 932, 2014.

LIU, G. SHE, Z. GAO, M. LIANG, J. JIN, C. GUO, L. ZHAO, Y. Influence of saturated zone depth and vegetation on the performance of vertical flow-constructed wetland with continuous feeding. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 25, p. 33286 - 33297, 2018.

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

MATAMOROS, V. JOVER, E. BAYONA, J. M. Part-per-Trillion Determination of Pharmaceuticals, Pesticides, and Related Organic Contaminants in River Water by Solid-Phase Extraction Followed by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**. v. 82, n. 2, 2010.

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

MATAMOROS, V., RODRÍGUEZ, Y. ALBAIGÉS, J. A comparative assessment of intensive and extensive wastewater treatment technologies for removing emerging contaminants in small communities. **Water research**, v. 88, p. 777-785. 2016.

MATONGO, S., Birungi, G., Moodley, B., Ndungu, P., Pharmaceutical residues in water and sediment of msunduzi river, KwaZulu-Natal, South Africa. **Chemosphere** v. 134, p. 133 - 140. 2015.

NAKASE, C. et al. Nitrogen Removal from Domestic Wastewater and the Development of Tropical Ornamental Plants in Partially Saturated Mesocosm-Scale Constructed Wetlands. **International Journal of Environmental Research and Public Health**. v. 16, 2019.

NORMAN. (2016). Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances. Disponível em: <<http://www.norman-network.net/>>. Acesso em: dez. 2019.

O'ROUKE, A. et al. Mechanism-of-Action Classification of Antibiotics by Global Transcriptome Profiling. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**. v. 64, n. 3, 2020.

OMS. **Inheriting a sustainable world? Atlas on children's health and the environment**. Switzerland: World Health Organization, 2017.

PELLISSARI, C. GUIVERNAU, M. VIÑAS, M. GARCIA, J. VALESCO-GALILEA, M. SOUZA, S. S. SEZERINO, P. H. ÁVILA, C. Effects of partially saturated conditions on the metabolically active microbiome and on nitrogen removal in vertical subsurface flow constructed wetlands. **Water research**, v. 141, p. 185-195. 2018.

PROST-BOUCLE, S. MOLLE, P. Recirculation on a single stage of vertical flow constructed wetland: treatment limits and operation modes. **Ecological Engineering**. v. 43, 81-84. 2012.

QUESADA, H. B. BAPTISTA, A. T. A. CUSIOLI. L. F. SEIBERT, D. BEZERRA, C. de O. BERGAMASCO, R. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. **Chemosphere**. v. 222, p. 766 - 780, 2019.

RAGHAV, M. A. D. H. U. M. I. T. H. A. et al. Contaminants of emerging concern in water. **Water Resources Research Center Annual Technical Report AZ**. 2013.

REYES-CONTRARES, C. HIJOSA-VALSERO, M. SIDRACH-CARDONA, R. BAYONA, J. M. Temporal evolution in PPCP removal from urban wastewater by constructed wetlands of different configuration: A medium-term study. **Chemosphere**. v. 88, p. 161 - 167, 2012.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S. CHAMORRO, S. MARTI, E. HUERTA, B. GROS, M. SÀNCHEZ-MELSIÓ, A. BORREGO, C. M. BARCELÓ, D. BALCÁZAR, J. L. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river. **Water research**. v. 69, p. 234 - 242, 2015.

SANTOS, M. O. PELISSARI, C. ROUSSO, B. Z. SEZERINO, P. H. Influência da saturação de fundo de maciços filtrantes componentes de wetlands construídos verticais aplicados no tratamento de esgoto sanitário. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica**. v. 9, n. 3, 303 - 316, 2016

SAEED, T. SUN, G. Pollutant removals employing unsaturated and partially saturated vertical flow wetlands: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**. v. 325, p. 332 - 341, 2017.

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, 2019.

SHAMWEEL, A. PHARM, M. I. B. Antibiotics and Preventing their Misuse. **Physicians Academy**. v. 5, n. 3, 2011.

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

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

SGROI, M. PELISSARI, C. ROCCARO, P. SEZERINO, P. H. GARCIA, J. VAGLIASINDI, F. G. A. ÁVILA, C. Removal of organic carbon, nitrogen, emerging contaminants and fluorescing organic matter in different constructed wetland configurations. **Chemical Engineering Journal**. v. 332, p. 619 - 627, 2018.

SCHNEIDER, James D. PPCP Characterization. In: pH Effects on the Sorption of Fluoxetine and Sulfamethoxazole by Three Powdered Activated Carbons. Utah: Utah State University, 2018.

SILVEIRA, D. D. FILHO, P. B. PHILIPPI, L. S. KIM, B. MOLLE, P. Influence of partial saturation on total nitrogen removal in a single-stage French constructed wetland treating raw domestic wastewater. **Ecological Engineering**. v. 77, p. 257 - 264, 2015.

SOCHACKI, A. FELIS, E. BAJKACZ, S. NEWROTEK, M. MIKSCH, K. Removal and transformations of diclofenac and sulfamethoxazole in a twostage constructed wetland system. **Ecological Engineering**. v. 122, p. 159 - 168, 2018.

TARPANI, R. R. Z.; AZAPAGIC, A. A methodology for estimating concentrations of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in wastewater treatment plants and in freshwaters. **Science of The Total Environment**, v. 622, p. 1417 - 1430, 2018.

TCHOBANOGLIOUS, G. STENSEL, H. D. TSUCHIHASHI, R. BURTON, F. ABU-ORF, M. BOWDEN, G. PFANG, W. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. Porto Alegre: McGraw Hill Brasil, 2016.

TRAN, N. H. CHEN, H. REINHARD, M. MAO, F. Occurrence and removal of multiple classes of antibiotics and antimicrobial agents in biological wastewater treatment processes. **Water research**. v. 104, p. 461 - 472, 2016.

TRAN, N. H; REINHARD, M; GIN, K. Y. H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. **Water research**, v. 133, p. 182-207. 2018.

UNICEF; OMS. **Progress on Sanitation and Drinking Water. 2015 update and MDG assessment**. Switzerland: WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, 2015.

VERLICCHI, P. GALLETI, A. PETROVIC, M. BARCELÓ, D. AL AUKIDY, M. ZAMBELLO, E. Removal of selected pharmaceuticals from domestic wastewater in an activated sludge system followed by a horizontal subsurface flow bed—analysis of their respective contributions. **Science of the Total Environment**. v. 454, p. 411 - 425, 2013.

VERLICCHI, P; ZAMBELLO, E. How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review. **Science of the Total Environment**. v. 470, p. 1281 - 1306, 2014.

VON SPERLIN, Marcos. **Biological wastewater treatment in warm climate regions** 2 ed. London: IWA Publishing, 2005.

VON SPERLIN, Marcos. **Wastewater characteristics treatment and disposal**. 1 ed. London: IWA Publishing, 2007.

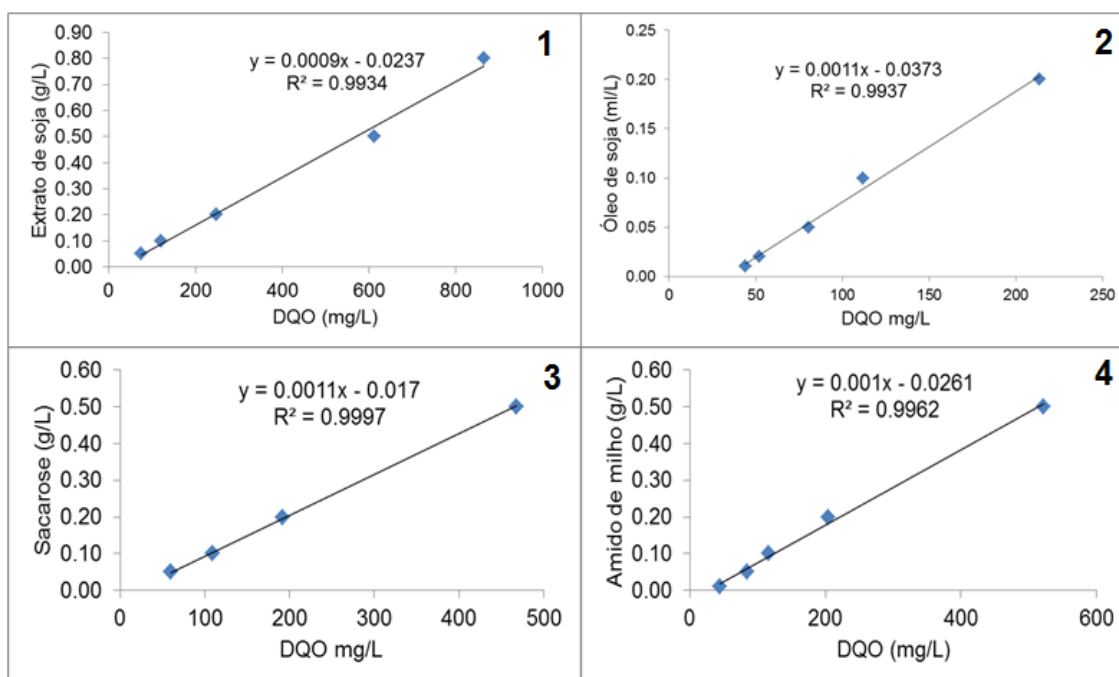
VYMAZAL, Jan. Emergent plants used in free water surface constructed wetlands: A review. **Ecological Engineering**. v. 61, p. 582 - 592, 2013

WU, S. DONG, X. CHANG, Y. CARVALHO, P. N. PANG, C. CHEN, L. DONG, R. Response of a tidal operated constructed wetland to sudden organic and ammonium loading changes in treating high strength artificial wastewater. **Ecological Engineering**. v. 82, p. 643 - 648, 2015.

YALKOWSKY, S. H. YAN, H. JAIN, P. **Handbook of Aqueous Solubility Data**. USA: Taylor & Francis Group. 2010.

## Apêndice 1

Para determinar a massa necessária para a reconstituição da matéria orgânica do efluente foram realizados ensaios em triplicata, onde foi obtido a DQO da solução aquosa em função da massa de extrato de soja, sacarose, amido de milho e óleo de soja (Figura 16).



**Figura 17 – Regressão linear que correlaciona às massas dos reagentes em função da DQO no efluente doméstico sintético reconstituído.**

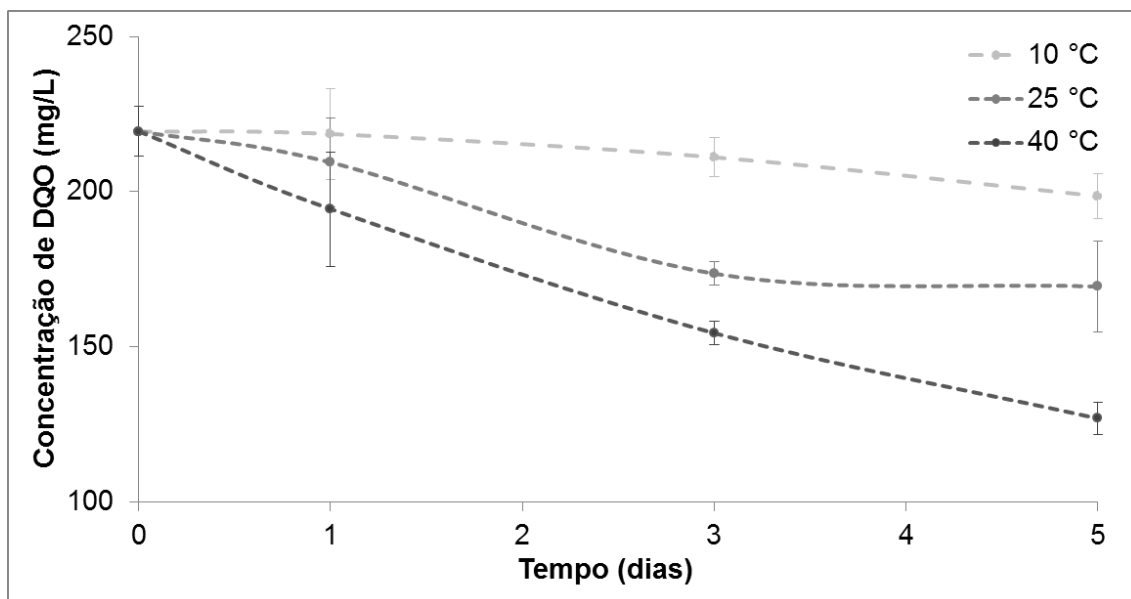
Fonte: Autoria própria.

### Notas:

(1) Extrato de soja. (2) Óleo de soja e detergente. (3) Sacarose. (4) Amido de milho.

Os ensaios de estabilidade da matéria orgânica no efluente sintético estão expressos na Figura 18. Foi observado a degradação de 0,4, 4,6 e 11,4 % da matéria orgânica após 24 horas de armazenamento, 3,8, 20,9 e 29,6 % e 9,5, 22,8 e 42,1 % após 72 e 120 horas respectivamente nos efluentes armazenados a 10, 25 e 40 °C.



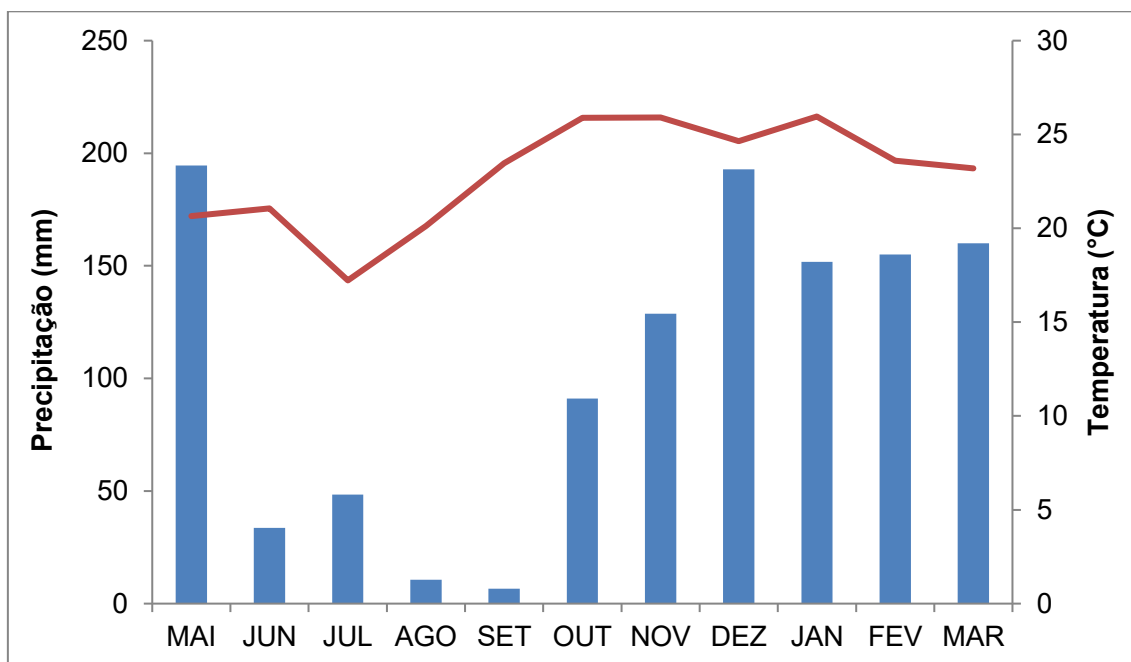


**Figura 18 - Ensaio de degradação da DQO do efluente doméstico sintético a 10, 25 e 40 °C ao longo de 7 dias.**

Fonte: Autoria própria.

## Apendice 2

A Figura 19 representa o climograma do município de Medianeira – PR durante o período experimental.

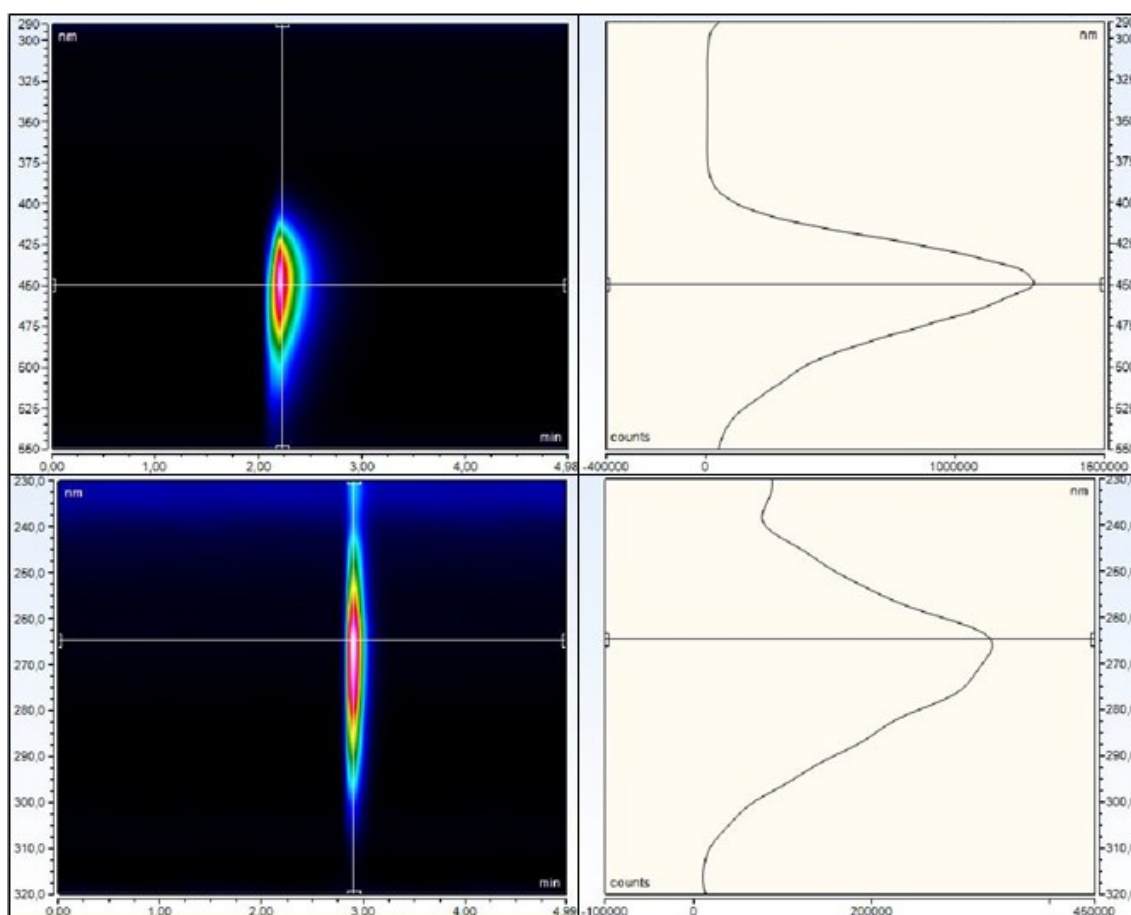


**Figura 19 – Climograma do município de Medianeira - Paraná durante o período experimental.**

Fonte: Adaptado de IAPAR, (2020); SIMEPAR, (2020).

### Apendice 3

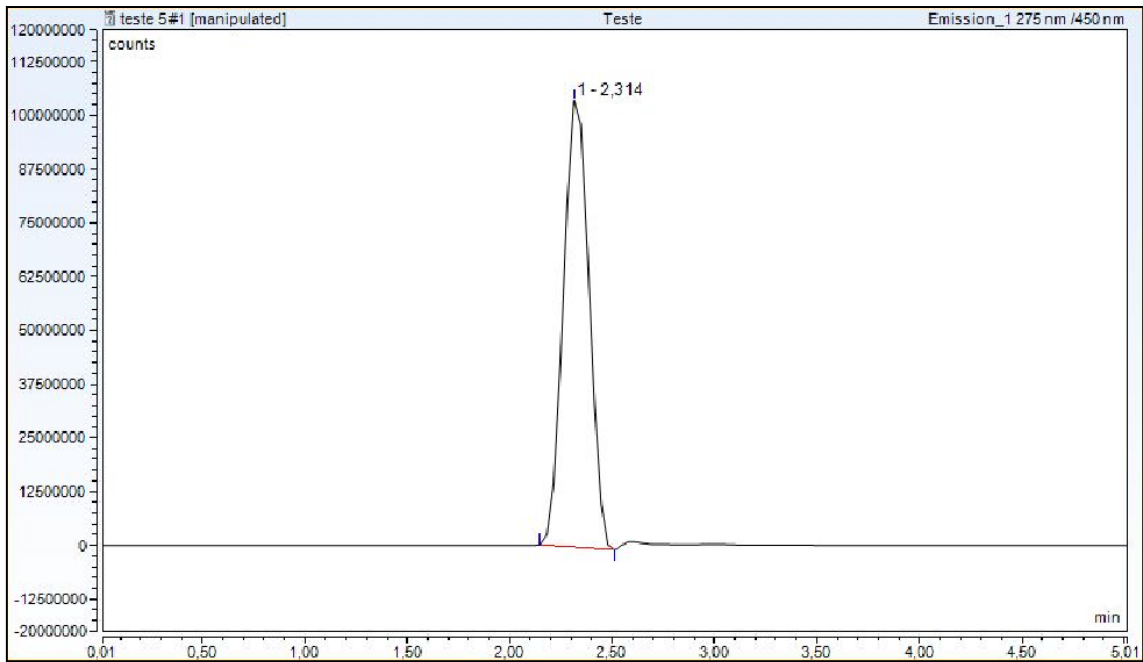
A Figura 20 representa os cromatogramas de fluorescência do padrão analítico de CIP e SMX. Os comprimentos de onda de excitação ótimos dos analitos foram de 275 nm e 263 nm, enquanto os de emissão foram de 450 nm e 345 nm para CIP e SMX respectivamente.



**Figura 20 – Cromatograma de emissão de fluorescência da Ciprofloxacina e do Sulfametoxazol em soluções padrão com concentração de 0,05 mg·L<sup>-1</sup>.**

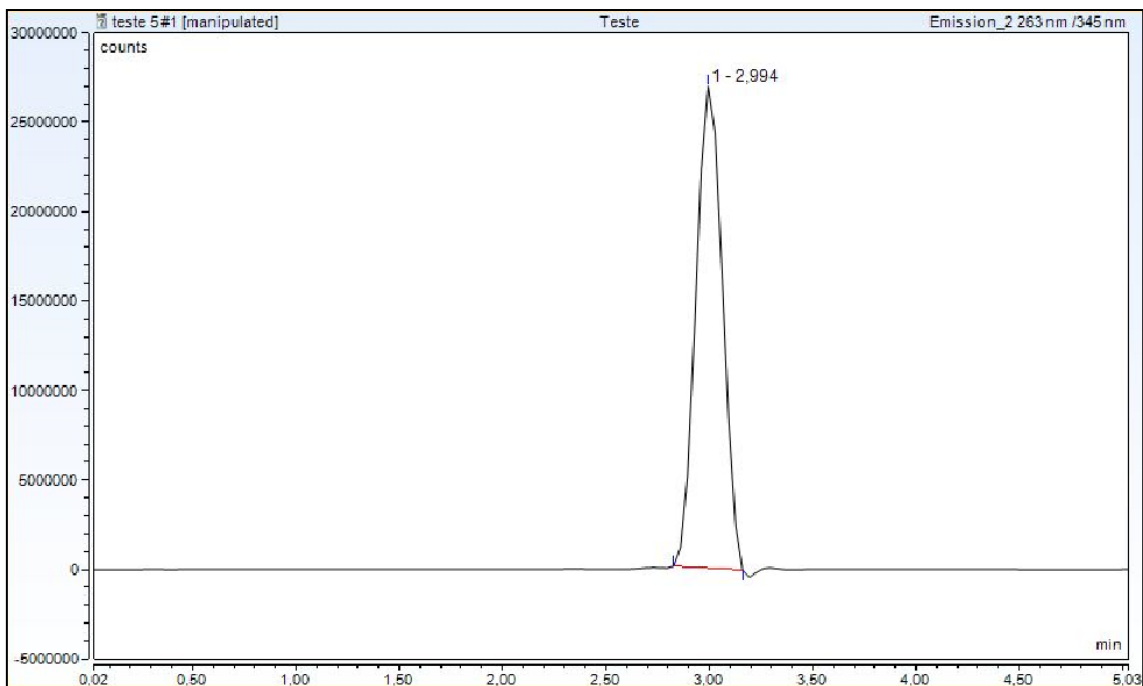
Fonte: Autoria própria.

As Figuras 21 e 22 expressam respectivamente os cromatogramas de emissão de fluorescência de CIP e SMX para padrões analíticos na concentração para o método de 0,5 mg·L<sup>-1</sup>.



**Figura 21 – Cromatograma de fluorescência de padrão analítico de Ciprofloxacina na concentração de 0,5 mg·L<sup>-1</sup>.**

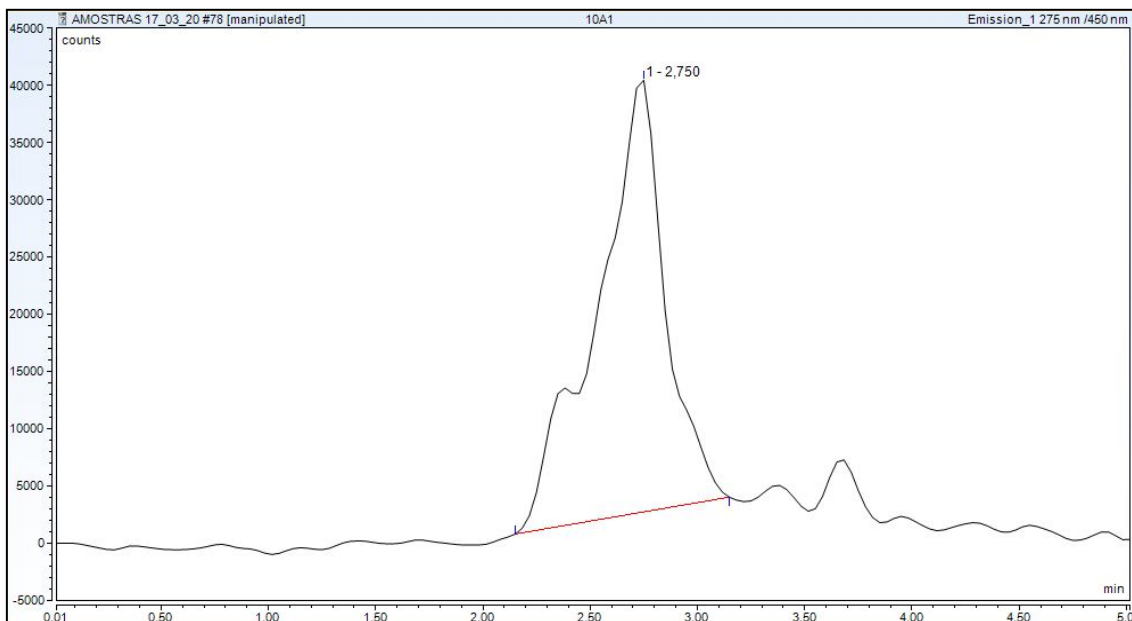
Fonte: Autoria própria



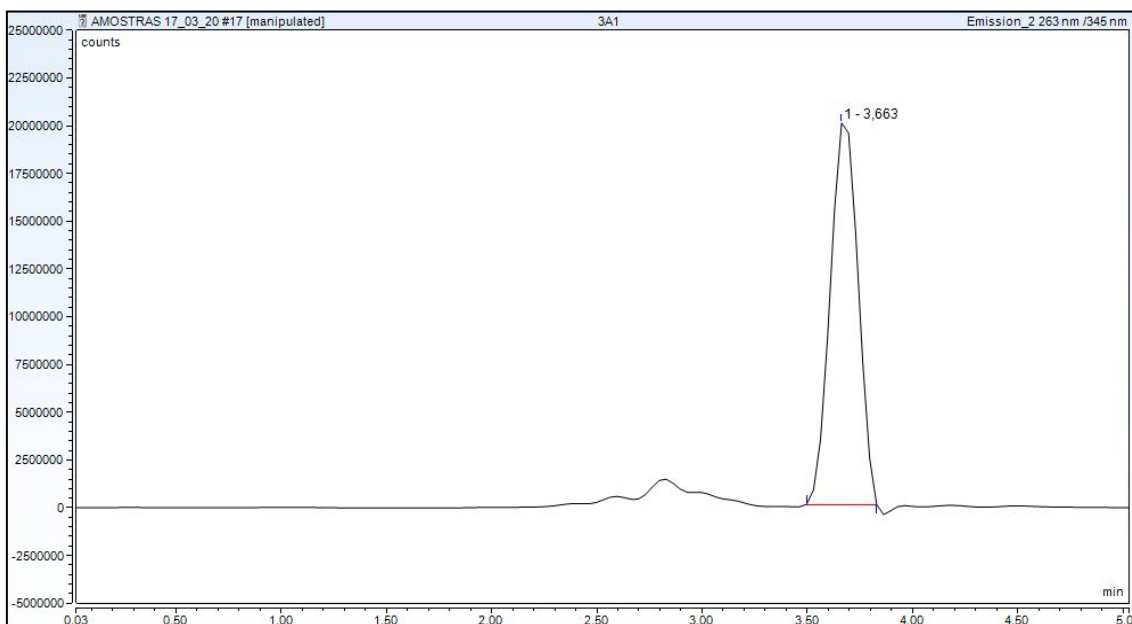
**Figura 22 – Cromatograma de fluorescência de padrão analítico de Sulfametoxazol na concentração de 0,5 mg·L<sup>-1</sup>.**

Fonte: Autoria própria

As Figuras 23 e 24 expressam os cromatogramas de CIP e SMX para uma amostra do efluente tratado por W1.

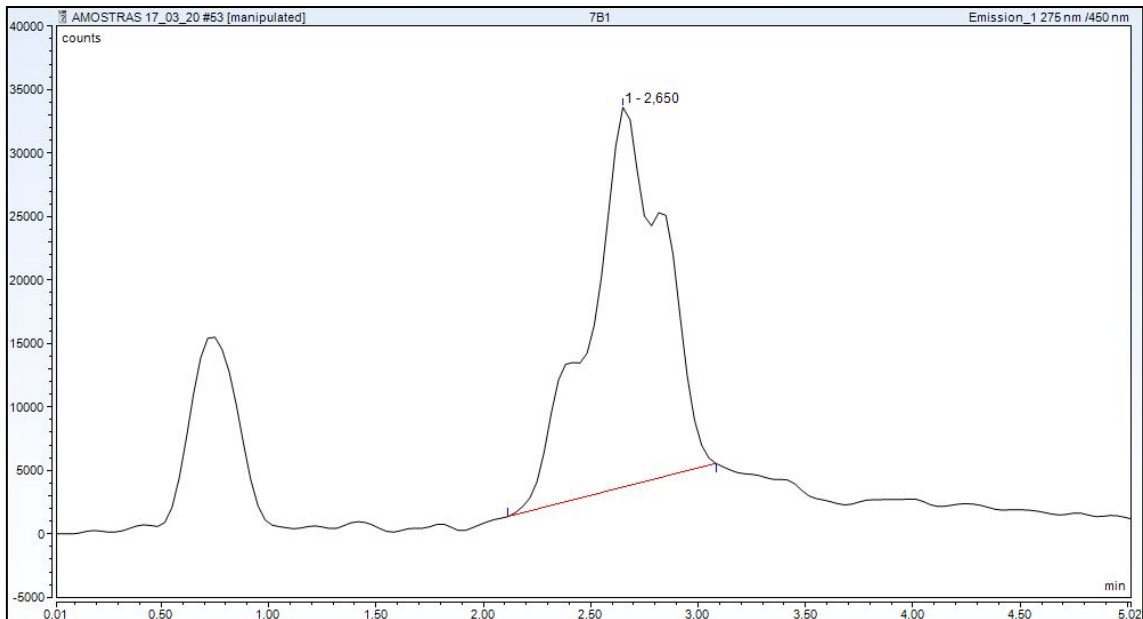


**Figura 23 – Cromatograma de emissão de fluorescência de Ciprofloxacina de uma amostra de efluente tratado por W1.**  
 Fonte: Autoria própria.



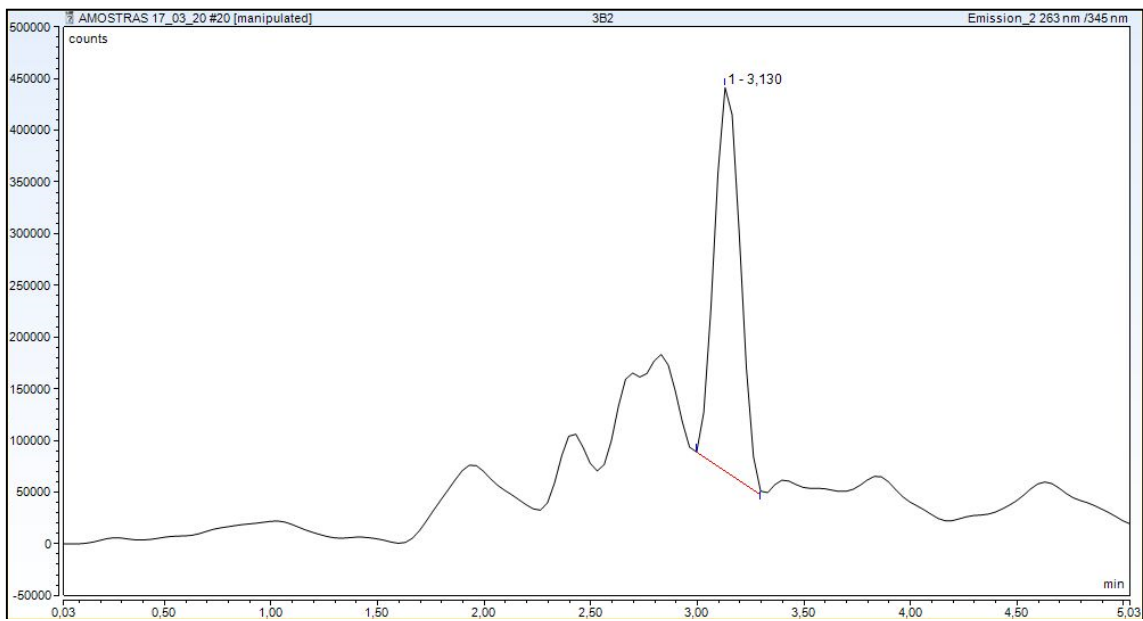
**Figura 24 – Cromatograma de emissão de fluorescência de Sulfametoxazol de uma amostra de efluente tratado por W1.**  
 Fonte: Autoria própria.

As Figuras 25 e 26 expressam os cromatogramas de fluorescência de CIP e SMX de uma amostra do efluente tratado por W2.



**Figura 25 – Cromatograma de emissão de fluorescência de Ciprofloxacina de uma amostra de efluente tratado por W2.**

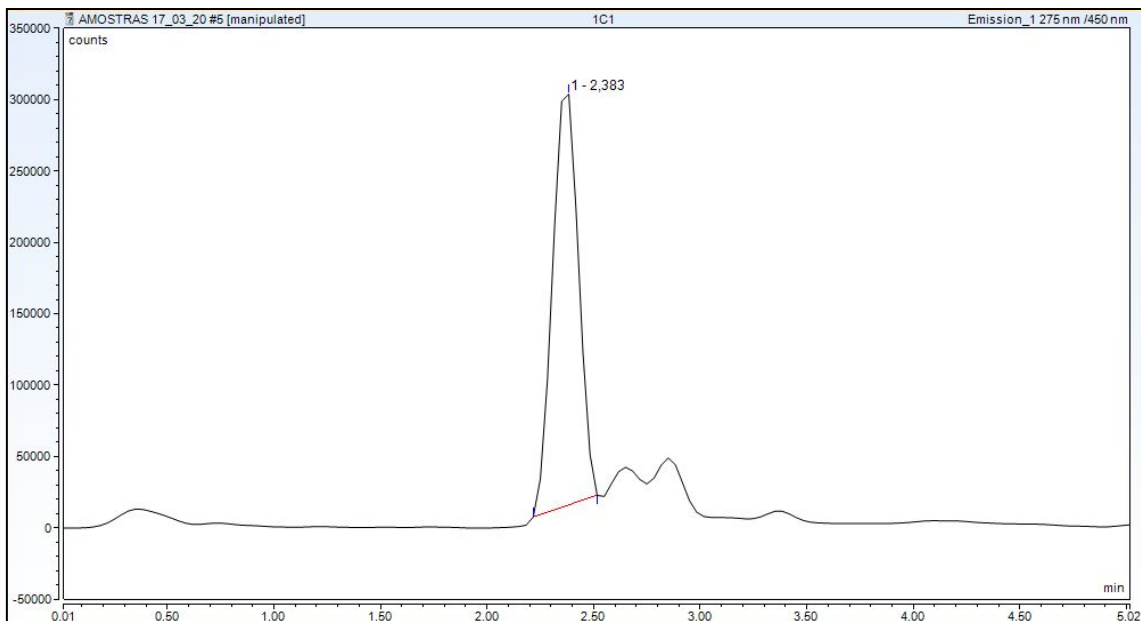
Fonte: Autoria própria.



**Figura 26 – Cromatograma de emissão de fluorescência de Sulfametoxazol de uma amostra de efluente tratado por W2.**

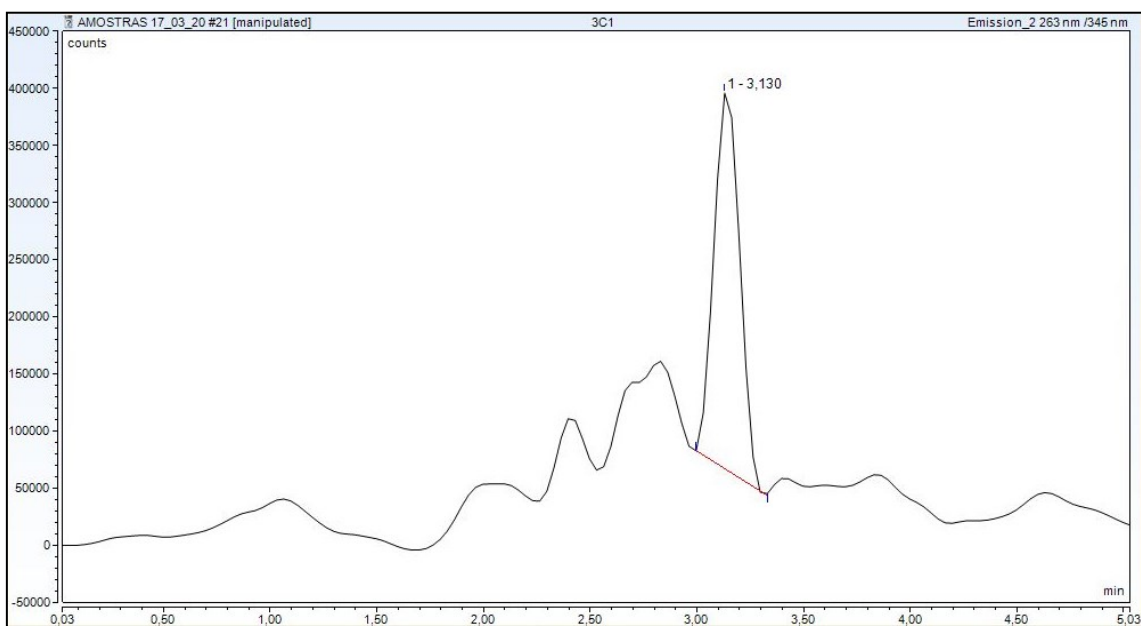
Fonte: Autoria própria.

As Figuras 27 e 28 expressam os cromatogramas de fluorescência de CIP e SMX de uma amostra do efluente tratado por W3.



**Figura 27 – Cromatograma de emissão de fluorescência de Ciprofloxacina de uma amostra de efluente tratado por W3.**

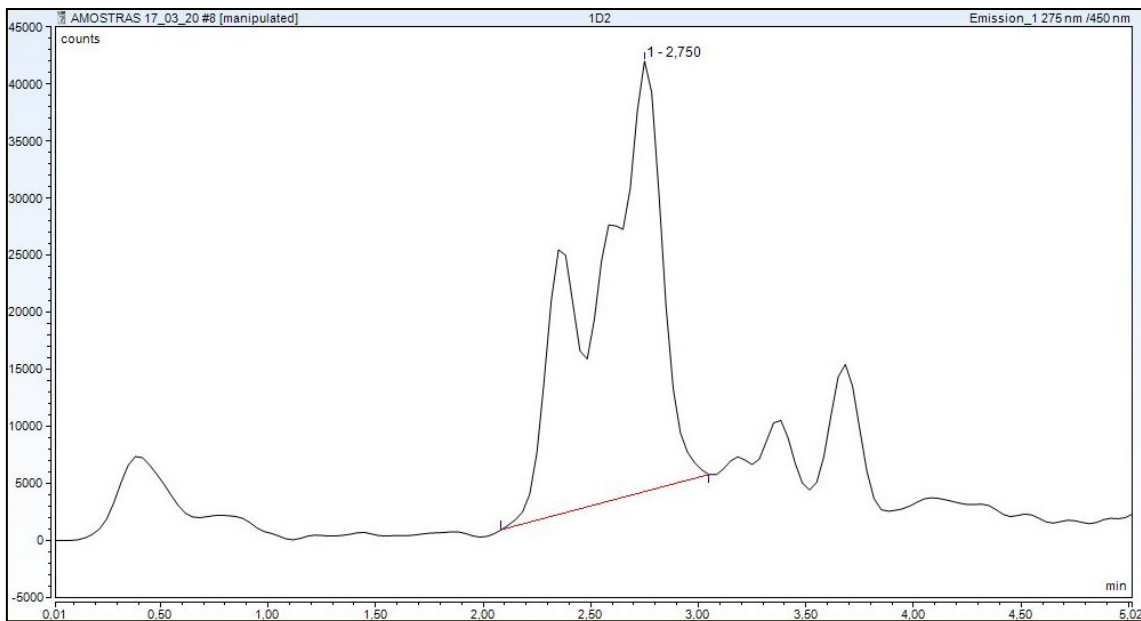
Fonte: Autoria própria.



**Figura 28 – Cromatograma de emissão de fluorescência de Sulfametoxazol de uma amostra de efluente tratado por W3.**

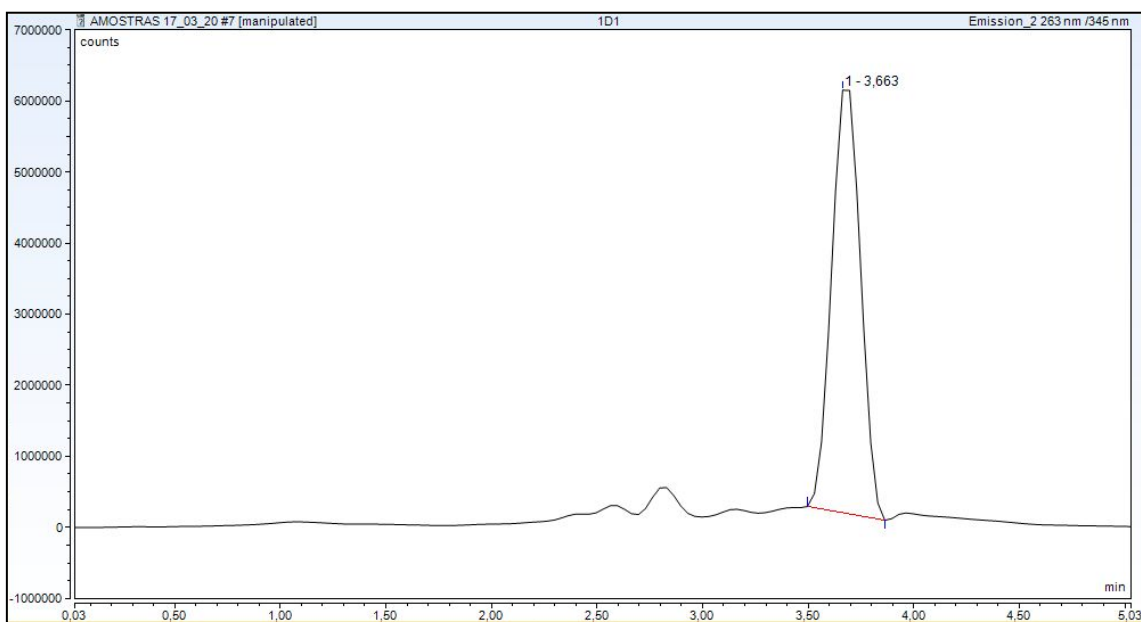
Fonte: Autoria própria.

As Figuras 29 e 30 expressam os cromatogramas de CIP e SMX de uma amostra do efluente bruto.



**Figura 29 – Cromatograma de emissão de fluorescência de Ciprofloxacina de uma amostra de efluente bruto.**

Fonte: Autoria própria.



**Figura 30 – Cromatograma de emissão de fluorescência de Sulfametoxazol de uma amostra de efluente bruto.**

Fonte: Autoria própria.



## Apendice 4

No estudo da linearidade verificou-se que a resposta do método na faixa de trabalho utilizada foi adequada para todos os analitos, com valores de  $R^2$  de 99,9% (Tabela 15). A regressão para cada curva foi avaliada através da análise de variância (ANOVA) no nível de confiança de 95%, indicando que o modelo linear se ajusta bem aos dados, sendo, portanto, estatisticamente significativo.

**Tabela 16 – Parâmetros da análise da linearidade e limites de detecção e quantificação.**

Analito	Parâmetros de Regressão Equação	R <sup>2</sup>	Validação					
			Regressão		Erro		LD	LQ
			F <sub>calc</sub>	p	F <sub>calc</sub>	p		
CIP	ÁREA= -628·(±2345)+883657·(±8163)·CIP	99,9	11717	ns	0,7	0,6	<b>0,008</b>	<b>0,030</b>
SMX	ÁREA= +445·(±928)+254899·(±3230)·SMX	99,9	6228	ns	2,9	0,1	<b>0,010</b>	<b>0,040</b>

Fonte: Autoria própria.

### Notas:

F<sub>crítico</sub> de regressão (1;9;0,05) = 5,1.

F<sub>crítico</sub> do erro (3;5; 0,05) = 5,4.

As regressões foram consideradas satisfatórias ( $p < 0,05$ ) e o modelo linear não apresentou indícios de falta de ajuste ( $p > 0,05$ ). A capacidade do método em detectar e determinar os analitos foi estimada pelos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ). Os valores calculados de variaram de 0,008 a 0,010 mg·L<sup>-1</sup> e de 0,030 a 0,040 mg·L<sup>-1</sup> para CIP e SMX respectivamente.