

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

Ronaldo Kanopf de Araújo

**REDUÇÃO DE MICROPOLUENTES POR SISTEMA DE TANQUE
SÉPTICO E *WETLAND* CONSTRUÍDO VERTICAL COM
RECIRCULAÇÃO**

**Santa Maria, RS
2018**

Ronaldo Kanopf de Araújo

**REDUÇÃO DE MICROPOLUENTES POR SISTEMA DE TANQUE SÉPTICO E
WETLAND CONSTRUÍDO VERTICAL COM RECIRCULAÇÃO**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Civil**.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Delmira Beatriz Wolff

**Santa Maria, RS
2018**

Araújo, Ronaldo Kanopf de Araújo
Redução de micropoluentes em sistema de tanque séptico
e wetland construído vertical com recirculação / Ronaldo
Kanopf de Araújo Araújo.- 2018.
163 p.; 30 cm

Orientadora: Delmira Beatriz Wolff Wolff
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, RS, 2018

1. Saneamento Ambiental 2. Tratamento de Esgoto
Doméstico 3. Filtro Plantado com Macrófitas 4. Canna x
generalis 5. Fármacos I. Wolff, Delmira Beatriz Wolff
II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

© 2018

Todos os direitos autorais reservados a Ronaldo Kanopf de Araújo. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho somente poderá ser feita mediante a citação da fonte.

E-mail: ronaldo.kanopf@gmail.com

Ronaldo Kanopf de Araújo

**REDUÇÃO DE MICROPOLUENTES POR SISTEMA DE TANQUE SÉPTICO E
WETLAND CONSTRUÍDO VERTICAL COM RECIRCULAÇÃO**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Civil**.

Aprovado em 17 de setembro de 2018:

Delmira Beatriz Wolff, Dra. (UFSM)
(Presidenta/Orientadora)

Pablo Heleno Sezerino, Dr. (UFSC)

Ênio Leandro Machado, Dr. (UNISC)

Arci Dirceu Wastowski, Dr. (UFSM)

Djalma Dias da Silveira, Dr. (UFSM)

Santa Maria, RS2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo incentivo à seguir sempre estudando e aprendendo.

Agradeço à minha orientadora Delmira Wolff, por todo o apoio e aprendizado nesses longos anos em que trabalhamos juntos.

Agradeço à colega Samara Decezaro pela parceria, dedicação e empenho incansável para que este projeto fosse um sucesso desde o primeiro dia. Sem a sua presença ao meu lado, sempre solucionando problemas operacionais, esta pesquisa não teria acontecido.

Agradeço aos colegas que muito ajudaram na execução dessa pesquisa, Janaina Goerck, Taíse Perondi, Júlia Manfio, Mariele Fioreze, Kelly Silva dos Santos, Sheron Maciel Manganeli, Alana Pisoni, Rolando Ramírez, André Azevedo, Julia Konrad, Juliana Feijó, Gustavo Braecher.

Agradeço à Universidade Federal de Santa Maria pela oportunidade de acesso à educação gratuita e de qualidade, garantida por meio de políticas públicas.

Agradeço à Coordenação de Pessoal de Aperfeiçoamento de Nível Superior (Capes) pela bolsa de estudos.

Agradeço à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo financiamento do projeto de pesquisa.

Agradeço ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pelas bolsas de iniciação científica dos alunos de graduação que trabalharam nesse projeto.

Agradeço aos funcionários da Pro-Infra pelo auxílio na instalação e manutenção da estação experimental (Edinho, Juliomar, Gerônimo, Nilton, Gilmar, Douglas, Tiago, Jorge).

Agradeço à Schneider/Franklin Electric pela doação de bombas que foram essenciais para a condução desta pesquisa.

Agradeço à Brita Pinhal pela doação da brita, que foi fundamental para a continuidade do estudo.

Agradeço ao professor Arci Wastowski e à Química Fernanda Volpatto pelo trabalho realizado nas análises de fármacos em Frederico Westphalen.

Agradeço aos professores Osmar Prestes e Renato Zanella, bem como aos alunos do Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas, do Departamento de Química da UFSM, Júlia de Oliveira, Lenise Izeppi, Karine Reinke, Luana Floriano e Tiele M. Rizzetti, pelo auxílio e esforço nas análises de fármacos.

Agradeço à amiga Mariana Lopes Menezes pelo apoio com as análises estatísticas.

Agradeço ao companheirismo e amizade dos colegas e professores nos longos anos que estive no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental.

À Alexandra Elbakyan, criadora do Sci-Hub, que com sua luta pelo livre acesso universal ao conhecimento permite que nós cientistas avancemos em nossas pesquisas.

Obrigado a todos que de alguma forma acompanharam e colaboraram nesse intenso trabalho, dando incentivo e ideias que influenciaram positivamente não apenas nos resultados obtidos, mas também no nosso crescimento e amadurecimento como seres humanos.

Os covardes morrem várias vezes antes da sua morte, mas o homem corajoso experimenta a morte apenas uma vez.

(William Shakespeare)

RESUMO

REDUÇÃO DE MICROPOLUENTES POR SISTEMA DE TANQUE SÉPTICO E WETLAND CONSTRUÍDO VERTICAL COM RECIRCULAÇÃO

AUTOR: Ronaldo Kanopf de Araújo
ORIENTADORA: Delmira Beatriz Wolff

Os *wetlands* construídos são sistemas bem estabelecidos e conhecidos mundialmente para o tratamento de efluentes domésticos. No Brasil ainda são pouco utilizados, sendo necessários estudos aprofundados sobre a remoção não apenas de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada, mas também dos chamados contaminantes emergentes, presentes nos esgotos. Sendo assim, torna-se necessário que se busque a remoção de fármacos e desreguladores endócrinos das águas residuárias, de forma a garantir que não sejam lançados no meio ambiente, podendo causar efeitos adversos aos organismos aquáticos e atingir águas de abastecimento humano. Esses compostos químicos podem ser encontrados em água superficial, subterrânea e até mesmo em água para consumo nas estações de tratamento de água, isto devido ao seu elevado consumo e, porque os sistemas de tratamento atualmente existentes, não permitem a remoção completa. Esta pesquisa teve como objetivo avaliar a redução dos micropoluentes encontrados em um sistema experimental de tratamento de efluentes domésticos junto à Casa do Estudante Universitário no campus da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), constituído por tanque séptico (TS) seguido de *wetland* construído de fluxo vertical (WCFV). Foi avaliada a redução de poluentes emergentes em quatro fases operacionais, com utilização de diferentes taxas de aplicação hidráulica e diferentes plantas (*Heliconia psittacorum* e *Canna* spp.), denominadas Fases I, II, III e IV. A medição de vazão foi realizada em quatro pontos, utilizando medidores ultrassônicos e eletromagnéticos. Foram realizadas coletas de amostras de esgoto bruto, esgoto tratado no TS e esgoto tratado no WCFV para as análises físico-químicas e microbiológicas dos parâmetros DBO, DQO, série de sólidos, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato e temperatura. Foram realizadas no total 38 amostragens para determinação de micropoluentes utilizando UHPLC/MS-MS, incluindo: 17 α -etinilestradiol, ácido acetilsalicílico, bisfenol A, cafeína diclofenaco, estriol, estrona, ibuprofeno, paracetamol e progesterona, entre janeiro de 2016 e julho de 2017. Foi possível detectar no esgoto bruto em 100% das amostragens os poluentes: cafeína, ibuprofeno e paracetamol. A eficiência de redução de poluentes emergentes foi relativa de acordo com a operação e a sazonalidade. As maiores reduções dos parâmetros clássicos e de poluentes emergentes ocorreu na fase operacional IV, utilizando a estratégia de recirculação de 50% dos efluentes, com TAH = 90 L m² d⁻¹ e a planta *Canna* spp. Apesar das maiores remoções obtidas na fase IV, não foi observada diferença estatística significativa em comparação com a fase I. Entretanto, a fase IV destaca-se pelo bom desenvolvimento da *Canna x generalis* e da *Canna indica*, em comparação à *Heliconia psittacorum*, dentre outros pontos importantes, como a ocorrência maior de nitrificação utilizando 50% de recirculação, conforme determinado em pesquisa prévia neste mesmo experimento. A redução média de cafeína e paracetamol na Fase IV foi de 99,2 e 86,3%, respectivamente. Devido à forma de operação do WCFV, com TDH baixo, não houve relação significativa entre as reduções de cafeína, ibuprofeno e paracetamol com as temperatura das amostras do WCFV. O sistema experimental de tratamento de esgotos composto por tanque séptico e *wetland* construído fluxo vertical apresentou altas eficiências na redução de microcontaminantes na corrente líquida de esgoto doméstico, com destaque para a aplicação da recirculação de 50% dos efluentes ao TS. A reduções médias no sistema TS+WCFV obtidas foram de 86,3%, 83,3% e 91,6%, para cafeína, ibuprofeno e paracetamol, respectivamente. A redução de cafeína e paracetamol pela cloração foi de -36,0 e 75,4 %.

Palavras-chave: Saneamento Ambiental. Tratamento de Esgoto Doméstico. Filtro Plantado com Macrófitas. *Canna x generalis*. Fármacos.

ABSTRACT

REDUCTION OF PHARMACEUTICALS AND ENDOCRINE DISRUPTORS IN VERTICAL FLOW CONSTRUCTED WETLAND

AUTHOR: Ronaldo Kanopf de Araújo
ADVISOR: Delmira Beatriz Wolff

Constructed wetlands are well-established systems known worldwide for the treatment of domestic effluents. In Brazil they are still little used, and in-depth studies are needed on the removal of carbonaceous and nitrogenous organic matter, as well as the so-called emerging contaminants present in the sewage system. Therefore, it is necessary to seek the removal of drugs and endocrine disruptors from wastewater, in order to ensure that they are not released into the environment, which may cause adverse effects to aquatic organisms and reach human water supply. These chemical compounds can be found in surface water, groundwater and even in water for consumption in water treatment plants, due to their high consumption and because the existing treatment systems do not allow complete removal. The objective of this research was to evaluate the presence of drugs and endocrine disruptors and to study the reduction of the pollutants found in an experimental system of treatment of domestic effluents near the University Student House on the campus of the Federal University of Santa Maria (UFSM) septic (TS) followed by vertical flow wetland (WCFV). The reduction of emergent pollutants in four operational phases, using different rates of hydraulic application and different plants (*Heliconia psittacorum* and *Canna* spp.), called phases I, II, III and IV, were evaluated. The flow measurement was performed at four points using ultrasonic and electromagnetic meters. Samples of crude sewage, treated sewage in the TS and WCFV sewage were collected for the physical-chemical and microbiological analyzes of the parameters BOD, COD, solids series, ammoniacal nitrogen, nitrite, nitrate and temperature. A total of 38 samples were collected for the determination of micropollutants using UHPLC/MS-MS, including: 17 α -ethinylestradiol, acetylsalicylic acid, bisphenol A, caffeine diclofenac, estriol, estrone, ibuprofen, paracetamol and progesterone between January 2016 and July 2017. It was possible to detect the pollutants in 100% of samples: caffeine, ibuprofen and paracetamol. The efficiency of the reduction of emergent pollutants was relative according to the operation and the seasonality. The highest reductions of the classical parameters and of the emergent pollutants occurred in the operational phase IV, using the recirculation strategy of 50% of the effluents and the *Canna* spp plant. Despite the greater removals obtained in phase IV, no significant statistical difference was observed in comparison with phase I. However, phase IV stands out due to the good development of *Canna* spp. in comparison to *Heliconia psittacorum*, among other important points, such as the higher occurrence of nitrification using 50% of recirculation, as determined in previous research in this same experiment. The mean reduction of caffeine and paracetamol in Phase IV was 99.2 and 86.3%, respectively. Due to the mode of operation of WCFV, with low TDH, there was no significant relationship between caffeine, ibuprofen and paracetamol reductions with WCFV sample temperatures. The experimental wastewater treatment system composed of septic tank and vertical flow Constructed wetland showed high efficiencies in the reduction of microcontaminants, with emphasis on the application of 50% effluent recirculation to TS. The mean reductions obtained were 86.3%, 83.3% and 91.6% for caffeine, ibuprofen and paracetamol, respectively. The reduction of caffeine and paracetamol by chlorination was -36.0 and 75.4%.

Key words: Environmental sanitation, Sewage treatment, Emerging contaminants, Filter planted with macrophytes, *Canna x generalis*.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Redução de poluentes emergentes em <i>wetlands</i> construídos em águas residuárias	68
Tabela 2 – Características do <i>wetland</i> construído de fluxo vertical	73
Tabela 3 - Condições operacionais do WCFV em casa fase operacional da ETE	78
Tabela 4 - Datas de coletas de amostras realizadas	83
Tabela 5 - Características físico-químicas das substâncias de interesse nesse estudo	86
Tabela 6 - Limites de detecção e limites de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	87
Tabela 7 – Médias e desvios-padrão dos parâmetros analisados nas quatro fases operacionais	90
Tabela 8 - Concentrações e reduções médias de cafeína, ibuprofeno e paracetamol no esgoto bruto (EB), no tanque séptico (TS) e no <i>wetland</i> construído de fluxo vertical (WCFV).....	93
Tabela 9 - Redução de cafeína, ibuprofeno e paracetamol, nas quatro fases operacionais para WC, TS e WC+TS, em termos de carga orgânica ($\mu\text{g d}^{-1}$).....	107
Tabela 10 - Redução de cafeína (CAF) e paracetamol (PCT) por cloração	109
Tabela 11 - Temperaturas e reduções de CAF, PCT e IBU	115

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Tendências nacionais de consumo percapita de medicamentos	45
Figura 2 - Rotas de exposição de fármacos no ambiente	47
Figura 3 - Mecanismos de remoção de fármacos em <i>wetlands</i> construídos.....	59
Figura 4 - Localização da ETE experimental na UFSM	70
Figura 5 - Esquema da ETE na Casa do Estudante Universitário	71
Figura 6 - ETE experimental instalada na Casa do Estudante Universitário da UFSM.....	72
Figura 7 - Espessura das camadas de brita no WCFV (em centímetros)	74
Figura 8 – WCFV (a) após o transplante de <i>Heliconia psittacorum</i> (04/11/2015) e (b) com plantas em crescimento (02/03/2016).....	75
Figura 9 – Plantas no WCFV secando no inverno (17/06/2016).....	76
Figura 10 - WCFV plantado com <i>Canna x generalis</i> e <i>Canna indica</i>	76
Figura 11 - Fases operacionais da ETE experimental com <i>Heliconia psittacorum</i> e com <i>Canna x generalis</i> e <i>Canna indica</i>	78
Figura 12 - Pontos de coleta de efluentes na Estação Experimental: (a) EB, (b) TS, (c) WCFV e (d) CL.....	80
Figura 13 - Etapas do condicionamento dos cartuchos Strata para SPE	84
Figura 14 - Box Plot com as concentrações de paracetamol para EB, TS e WCFV nas quatro fases operacionais	94
Figura 15 - Box Plot com as concentrações de cafeína para EB, TS e WCFV nas quatro fases operacionais	95
Figura 16 - Box Plot com as concentrações de ibuprofeno para EB, TS e WCFV nas quatro fases operacionais	95
Figura 17 - Remoção de cafeína no WCFV	96
Figura 18 - Remoção de cafeína total no sistema TS+WCFV	98
Figura 19 - Remoção de ibuprofeno no WCFV	99
Figura 20 - Redução de IBU no TS e TS+WCFV	100
Figura 21 - Remoção de paracetamol no WCFV	101
Figura 22 - Remoção de cafeína, ibuprofeno e paracetamol no WCFV nas quatro fases operacionais	103
Figura 23 - Resumo de reduções de ibuprofeno, cafeína e paracetamol nas quatro fases operacionais do sistema de tratamento de esgoto, em carga (g d^{-1})	108
Figura 24 - Tempos de percolação médios nas fases operacionais do WCFV	112

Figura 25 - Remoção de micropoluentes no WCFV e temperaturas do ar e dos efluentes do WCFV e do TS (°C)..... 115

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AAS	Ácido acetilsalicílico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACN	Acetonitrila
CAS	Chemical Abstracts Service
CBZ	Carbamazepina
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCF	Diclofenaco
DPN	Dipirona
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E1	Estrona
E2	17 β -estradiol
E3	Estriol
EE2	17 α -etinilestradiol
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgotos
FM	Fase Móvel
UHPLC	<i>Ultra-High Pressure Liquid Chromatography</i>
IBU	Ibuprofeno
K _{bio}	Constante de biodegradação do composto
K _d	Coefficiente de distribuição ou partição sólido-líquido
LABEFLO	Laboratório de Ecologia Florestal
LEMA	Laboratório de Engenharia e Meio Ambiente
LMCC	Laboratório de Materiais de Construção Civil
LAPAQ	Laboratório de Pesquisa e Análise Química
LARP	Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas
MeOH	Metanol
NBR	Norma brasileira
N-NH ₄ ⁺	Nitrogênio na forma de nitrogênio amoniacal
N-NO ₂ ⁻	Nitrogênio na forma de nitrito
N-NO ₃ ⁻	Nitrogênio na forma de nitrato
n	número de amostragens

NPX	Naproxeno
pH	Potencial hidrogeniônico
pKa	Constante de ionização
PCT	Paracetamol
PROG	Progesterona
PVC	Policloreto de vinila
SPE	<i>Solid phase extraction</i> , Extração em fase sólida
SSed	Sólidos sedimentáveis
SST	Sólidos em suspensão totais
SSV	Sólidos em suspensão voláteis
ST	Sólidos totais
STV	Sólidos totais voláteis
TAH	Taxa de aplicação hidráulica
TDH	Tempo de detenção hidráulica
TS	Tanque séptico
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria
WC	<i>Wetland</i> construído
WCFH	<i>Wetland</i> construído de fluxo horizontal
WCFV	<i>Wetland</i> construído de fluxo vertical

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 JUSTIFICATIVA	29
3 HIPÓTESES	33
4 OBJETIVOS	35
4.1 OBJETIVO GERAL	35
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
5 REVISÃO DE LITERATURA	37
5.1 SANEAMENTO BÁSICO E TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS.....	37
5.2 SISTEMAS DESCENTRALIZADOS APLICADOS AO TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS	38
5.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS POR <i>WETLANDS</i> CONSTRUÍDOS	39
5.4 FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS	44
5.5 EFEITOS AMBIENTAIS DE FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS	51
5.5.1 Fármacos.....	52
5.5.2 Desreguladores endócrinos.....	55
5.6 MECANISMOS DE REMOÇÃO DE FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS	55
5.7 REDUÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES EM <i>WETLANDS</i> CONSTRUÍDOS DE FLUXO VERTICAL	61
6 MATERIAL E MÉTODOS	69
6.1 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS EXPERIMENTAL.....	69
6.2 CONDIÇÕES OPERACIONAIS	77
6.3 COLETAS DE AMOSTRAS E ANÁLISES LABORATORIAIS	79
6.3.1 Coletas de amostras e análises de parâmetros clássicos.....	80
6.3.2 Coletas de amostras e análises de micropoluentes	81
6.4 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS E VALIDAÇÃO DO MÉTODO	84
6.4.1 Análises cromatográficas.....	84
6.4.2 Validação do método cromatográfico.....	86
6.5 AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DE MICROCONTAMINANTES	87
6.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	88
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
7.1 AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS CLÁSSICOS.....	89
7.2 REDUÇÃO DE FÁRMACOS NA UNIDADE EXPERIMENTAL.....	92
7.2.1 Redução de poluentes emergentes em termos de concentração	92
7.2.2 Redução de poluentes emergentes em termos de carga orgânica.....	105
7.2.3 Redução de poluentes emergentes pós cloração do efluente do WC	108
7.3 EFEITO DO TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICO	110
7.4 EFEITO DA SAZONALIDADE NA REDUÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES	113
8 CONCLUSÃO	119
9 RECOMENDAÇÕES	121
REFERÊNCIAS	123
APÊNDICE A - Resultados do monitoramento de poluentes emergentes	145
APÊNDICE B – Teste de <i>Kruskal-Wallis</i> para cafeína e paracetamol	163

1 INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas relacionado à poluição das águas atualmente é o lançamento de efluentes sem tratamento, principalmente aqueles de origem doméstica. Dentre os serviços de saneamento, o tratamento de esgotos é o que apresenta maior déficit de cobertura no Brasil (IBGE, 2011).

Nesse sentido, sistemas descentralizados de tratamento de efluentes domésticos, como os *wetlands* construídos (WC) podem minimizar os riscos relativos ao lançamento das águas residuárias brutas no ambiente, trazendo benefícios na saúde da população. Estes sistemas naturais constituem tecnologias robustas, com baixa necessidade operacional e de custos, atuando principalmente como sistemas descentralizados. Além disso, esses sistemas podem ser utilizados para o tratamento de diversos tipos de efluentes e desempenham um importante papel na concepção de saneamento ecológico (GIZ, 2011).

A remoção de poluentes em WC ocorre de forma natural, devido à interação do material filtrante utilizado, dos micro-organismos, das plantas e do esgoto aplicado. Dentre estes elementos se destaca o papel das plantas, que além de proporcionarem o embelezamento paisagístico, atuam na retirada e armazenamento de nutrientes, na promoção de área superficial para aderência de micro-organismos nas raízes e na prevenção da colmatação do material filtrante (KADLEC et al., 2000).

Os *wetlands* construídos são atualmente uma tecnologia bem estabelecida mundialmente para o tratamento de efluentes domésticos. Há milhares de sistemas de tratamento deste tipo em municípios, áreas agrícolas e industriais na América do Norte e Europa, e um número crescente de sistemas de tratamento de fontes pontuais e não pontuais de poluição no mundo.

Sistemas naturais como *wetlands* construídos alcançam boas eficiências de tratamento e o Brasil possui condições climáticas e ambientais viáveis para a sua implantação (SILVA; ROSTON, 2010). Entretanto, pouco se sabe sobre a eficiência de remoção de contaminantes emergentes em WC.

Alguns compostos classificados como contaminantes emergentes, também são conhecidos como desreguladores endócrinos, e estão incluídos alguns fármacos de diferentes classes como: analgésicos, anti-inflamatórios, drogas psiquiátricas, antibióticos de uso humano e veterinário, contrastes de raios-X, hormônios e esteroides, além de componentes presentes em protetores solares, produtos de cuidado pessoal como fragrâncias contendo grupos nitro e

ftalatos, inseticidas repelentes e antissépticos, e também os surfactantes amplamente utilizados no consumo doméstico (GHISELLI; JARDIM, 2007).

O aumento de sensibilidade na detecção de poluentes químicos e seus efeitos biológicos têm chamado a atenção da comunidade científica. O grande progresso na instrumentação analítica nos últimos anos e o desenvolvimento de técnicas de extração mais robustas, possibilitaram a detecção e identificação de novos compostos em faixas de concentração mais baixas, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1} , contribuindo, assim, para o melhor entendimento do problema de contaminação do meio ambiente (KUSTER et al., 2008; SODRÉ et al., 2010). Li et al. (2014) fizeram um trabalho de revisão sobre a remoção de fármacos em *wetlands* construídos em que encontraram um total de 115 substâncias. Segundos os autores os *wetlands* construídos de fluxo vertical aparentam ser mais eficientes e confiáveis na eliminação de diclofenaco, ibuprofeno, ácido acetilsalicílico e cafeína, que em filtros com outras configurações. Isto pode ser atribuído à menor influência de situações de sobrecarga, tempo de retenção hidráulico, menor e melhor oxigenação em fluxos não saturados (MATAMOROS et al., 2007; MATAMOROS et al., 2009). Entretanto, há um pequeno número de estudos conduzidos com *wetlands* construídos de fluxo vertical na avaliação da redução de fármacos, o que torna esta configuração ainda inconclusiva, como destacado em estudos de Ávila et al. (2013), Ávila et al. (2014), Matamoros et al. (2007) e SgROI et al. (2018).

Assim, neste projeto teve-se como objetivo avaliar a remoção de micropoluentes em um sistema constituído por tanque séptico (TS) e *wetland* construído de fluxo vertical (WCFV), com recirculação de efluentes ao TS.

Este projeto foi desenvolvido junto à Rede Nacional de Tratamento de Esgotos Descentralizado (RENTED), com financiamento da Financiadora de Projetos e Estudos (FINEP), criada pela Chamada pública MCT/MCIDADES/FINEP/Ação Transversal – Saneamento Ambiental e Habitação – 06/2010. O objetivo principal da rede foi promover a pesquisa científica e tecnológica e a inovação que contribuam para a melhoria das condições de saneamento e de habitação, em especial a de interesse social, com a participação de treze universidades.

A Rede Nacional de Tratamento de Esgotos Descentralizados teve como objetivo geral desenvolver sistemas locais e descentralizados de manejo de águas residuárias de origem doméstica, incluindo aspectos de sustentabilidade e de gerenciamento de subprodutos líquidos, sólidos e gasosos. Neste projeto buscou-se o desenvolvimento de sistemas locais e descentralizados de esgotamento sanitário, com vistas ao tratamento de esgotos domésticos

próximos das fontes geradoras, em especial de empreendimentos habitacionais de interesse social, incluindo 5 subprojetos e 13 universidades.

Este projeto foi desenvolvido em conjunto com a pesquisa de Decezaro (2018), que avaliou a remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada, bem como sólidos, nas quatro fases operacionais do sistema experimental.

2 JUSTIFICATIVA

A importância da pesquisa do tema da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos abordado nessa tese de doutorado justifica-se pelos seguintes motivos:

(i) Primeiramente, as residências no Brasil necessitam de soluções quanto à gestão e ao tratamento de efluentes líquidos que englobem mais do que apenas a remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada, buscando também a remoção de contaminantes emergentes. Em vista disto, o desenvolvimento de sistemas locais e descentralizados replicáveis de manejo de águas residuárias de origem doméstica, incluindo aspectos de sustentabilidade e de gerenciamento de subprodutos líquidos e sólidos desponta como uma solução adequada para promover o saneamento básico à população que não dispõe de redes coletoras e sistemas de tratamento de efluentes.

(ii) Em segundo lugar, torna-se necessário também que se busque a remoção de fármacos e desreguladores endócrinos (DE) das águas residuárias, de forma a garantir que não sejam lançados no meio ambiente, podendo atingir águas de abastecimento humano. A remoção dos fármacos e desreguladores endócrinos presentes nos esgotos representa também uma importante barreira no controle do aporte de microcontaminantes para redução dos efeitos ecotoxicológicos em ambientes aquáticos. Algumas possíveis tecnologias disponíveis para a efetiva remoção desses compostos em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) podem ser citadas (VIRKUTYTE et al., 2010): processos avançados de oxidação, ozonização, reatores com lâmpadas ultravioleta, processos de adsorção em carvão ativado, dentre outras. Contudo, esses processos demandam altos custos de investimento e apresentam operação mais sofisticada.

Considerando que a maior parte das ETE ainda não empregam tais tecnologias, torna-se importante a avaliação da remoção dos microcontaminantes em sistemas de tratamento de esgoto convencionais e naturais, como o tanque séptico e os *wetlands* construídos. Nesse aspecto, existem diversos estudos que avaliaram a remoção de fármacos e DE em sistemas de lodos ativados e biorreatores com membrana, que são as configurações mais usadas nos países

européus e nos Estados Unidos, onde se realizam a maioria dos estudos no assunto (CLARA et al., 2005; MIÈGE et al., 2008; SIPMA et al., 2009). Porém, até o momento não há estudos no Brasil sobre a remoção de poluentes emergentes em sistemas como os WC, considerando o clima subtropical.

Ávila et al. (2014) afirmam que estudos sobre os fatores que interferem na remoção de contaminantes emergentes podem ajudar na otimização do *design* e do modo de operação de WCFV. O interesse no efeito do *design* e dos parâmetros operacionais na remoção desses contaminantes em WC tem aumentado na última década. Variáveis como a profundidade da água (MATAMOROS et al., 2005; MATAMOROS; BAYONA, 2006), tipo de matéria orgânica (MATAMOROS et al., 2008), tipo de material de recheio (DORDIO et al., 2009; DORDIO; CARVALHO, 2013), e modo de operação (HIJOSA-VALSERO et al., 2010; HIJOSA-VALSERO et al., 2011) tem sido o enfoque de recentes pesquisas sobre WCFV. Entretanto, ainda há poucos estudos sobre esses sistemas. Segundo Ávila et al. (2014) até o momento não há nenhum estudo que tenha investigado os recentes avanços no *projeto* de WCFV em relação à remoção de contaminantes emergentes.

Segundo Matamoros et al. (2007) os WCFV atingem maiores eficiências de remoção de contaminantes emergentes do que os *wetlands* construídos de fluxo horizontal (WCFH). Entre os parâmetros que afetam a eficiência de um WC na remoção de uma variedade de poluentes emergentes, destacam-se a disponibilidade de oxigênio e as interações de sorção. Por esse motivo os WCFV são melhores do que os WCFH (MATAMOROS; BAYONA, 2008).

Os diferentes ambientes, de acordo com a configuração do WC, são de interesse primário para a remoção de poluentes emergentes de águas residuárias, devido à alta dependência de oxigênio (ZWIENER et al.; 2002; ANDERSEN et al., 2003).

Da mesma forma, segundo Song et al. (2009) e Vymazal, Březinová e Koželuh (2015), há poucos estudos sobre a eficiência de WC na remoção de estrógenos, como estrona, progesterona e 17 α -etinilestradiol. Até o ano de 2006, segundo Matamoros e Bayona (2006) praticamente não existiam pesquisa sobre a remoção de contaminantes emergentes utilizando WC.

No mundo todo existem poucas pesquisas publicadas em que se tenha estudado a recirculação dos efluentes tratados em *wetland* construído de fluxo vertical ao tanque séptico ou outra unidade de tratamento primário de águas residuárias, visando a remoção de fármacos e desreguladores endócrinos. A pesquisa na base de dados Scielo foi realizada utilizando os termos “constructed wetland”, “recirculation”, “pharmaceuticals” e “endocrine disruptors”.

Pode-se citar o trabalho de Ávila et al. (2017), realizado na Espanha, com recirculação de 50% do efluente recirculado de volta ao tanque Imhoff após um WCFV, um WCFH e um WCFS.

Neste contexto, esta pesquisa, inserida dentro de um projeto maior com financiamento pelo governo federal, poderá contribuir de forma pioneira para o avanço da evolução dos sistemas de tratamentos de esgotos no Brasil, considerando a busca por soluções de baixo custo, alta eficiência e replicabilidade. Segundo Sezerino et al. (2015) a utilização de WCFH no tratamento de diferentes águas residuárias está em amplo crescimento no Brasil, notadamente na última década. Contudo, publicações que remetem às avaliações de desempenho de tratamento e dados operacionais de longo prazo são ainda raros, reforçando a necessidade de ações conjuntas entre os órgãos de fomento à pesquisa, instituições de ensino e pesquisa, poder público, setor privado e comunidades envolvidas. Essa necessidade deve ser estendida aos *wetlands* construídos de fluxo vertical.

De acordo com Carvalho, Arias e Brix (2017) se espera que estudos sobre a remoção de contaminantes emergentes (produtos de cuidados pessoais, pesticidas, nanopartículas, etc.) continuem em destaque pelos próximos anos. Mesmo que pesquisas com poluentes emergentes tenham sido conduzidas nos últimos 10 anos, esta segue sendo uma área desafiadora.

3 HIPÓTESES

A tese foi conduzida sob as seguintes hipóteses:

1^a - O sistema composto por tanque séptico e wetland construído fluxo vertical é capaz de reduzir em cerca de 90% os microcontaminantes em esgoto doméstico.

2^a - A recirculação do efluente do wetland construído ao tanque séptico aumenta a redução de fármacos e desreguladores endócrinos.

3^a - O uso da cloração do efluente do wetland construído aumenta a redução de fármacos e desreguladores endócrinos.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a remoção de micropoluentes em um sistema experimental de tratamento de efluentes domésticos constituído por tanque séptico (TS) seguido de *wetland* construído de fluxo vertical (WCFV), com e sem recirculação do WCFV ao TS.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar estudos de caracterização qualitativa de poluentes emergentes em águas residuárias da Casa do Estudante Universitário da UFSM;
- Avaliar a eficiência de remoção dos poluentes emergentes 17 β -estradiol, ácido acetilsalicílico, bisfenol A, cafeína, diclofenaco, estriol, estrona, ibuprofeno, paracetamol, e progesterona em sistema composto por tanque séptico e *wetland* construído de fluxo vertical tratando efluentes domésticos;
- Verificar a influência da recirculação dos efluentes do *wetland* construído de fluxo vertical para o tanque séptico, na remoção dos fármacos e desreguladores endócrinos estudados;
- Avaliar a remoção de micropoluentes emergentes considerando as diferentes estações do ano em Santa Maria, RS;
- Avaliar a remoção de micropoluentes emergentes do efluente tratado no conjunto TS+WCFV, empregando a cloração.

5 REVISÃO DE LITERATURA

5.1 SANEAMENTO BÁSICO E TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS

A importância do saneamento para a construção de um ambiente saudável e seus impactos na saúde da população é bem conhecida pela sociedade, apesar da falta de investimentos no setor. O acesso aos serviços de saneamento básico é uma condição fundamental para a sobrevivência e dignidade humana. O déficit em saneamento básico traz graves consequências em termos de saúde pública, meio ambiente e cidadania.

Na contemporaneidade o direito ao saneamento se relaciona, cada vez mais, com o próprio direito ao meio ambiente e à qualidade de vida, tornando-se um dos indicadores mais sensíveis do grau de organização da sociedade civil em busca do acesso à cidadania e da própria diminuição das desigualdades existentes na sociedade brasileira (IBGE, 2011).

Em 22 de fevereiro de 2007 entrou em vigor a Lei nº. 11.445 (BRASIL, 2007), que estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico no Brasil, setor que permanecia sem regulação específica desde então. A atual configuração do setor teve início na década de 1970, quando foi instituído o Plano Nacional de Saneamento Básico (PLANASA), que incentivou a criação de companhias estaduais de saneamento básico, que passaram a ser responsáveis por esses serviços na maior parte do país. Em relação aos serviços de esgotos e de coleta e tratamento de resíduos sólidos, o plano prevê, para 2030, cobertura de mais de 91% na área urbana.

No Brasil, a coleta de esgoto por rede geral é a principal ausência nos serviços de saneamento, pois apenas 43% da população brasileira urbana são atendidos por sistema coletivo (rede coletora e estação de tratamento de esgotos); 12%, por solução individual (tanque séptico); 18% se enquadram na situação em que os esgotos são coletados, mas não são tratados; e 27% são desprovidos de atendimento, ou seja, não há coleta nem tratamento de esgoto. Somando a parcela dos cidadãos que não têm esgoto tratado e os que não têm coleta, são 45% da população, ou 93,6 milhões (ANA, 2017).

Considerando a realidade da atual cobertura de saneamento básico no Brasil, tornam-se fundamentais estudos para aplicação de tecnologias de tratamento de efluentes domésticos que apresentem viabilidade técnica e econômica. Faz-se necessária e fundamental a busca por opções de baixo custo, com pouca manutenção, e eficiência satisfatória para a evolução do saneamento no Brasil.

O governo federal, por meio da FINEP, Financiadora de Estudos e Projetos, possui diversas publicações com os resultados de anos de pesquisas nas universidades sobre tecnologias e técnicas de tratamento de esgotos e saneamento em geral (FINEP, 2016). Seguindo uma tendência mundial, já estabelecida em países como Alemanha, Espanha e França, busca agora estudar alguns sistemas naturais e descentralizados para o tratamento de esgotos urbanos e rurais.

5.2 SISTEMAS DESCENTRALIZADOS APLICADOS AO TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS

Sistemas descentralizados de tratamento de efluentes são construídos próximo ao ponto de geração, tipicamente promovendo o tratamento em residências unifamiliares, multifamiliares ou em empresas, e muitas vezes dependem de tratamento biológico, como tanques sépticos e filtros plantados com macrófitas (EPA, 2005; OAKLEY et al., 2010).

A gestão descentralizada de efluentes pode ser definida como a coleta, tratamento e disposição final/reuso em residências, bairros, comunidade isoladas, industriais ou instituições (CRITES; TCHOBANOGLOUS, 1998). Metcalf & Eddy (2003) classificam os sistemas naturais como aqueles que fazem uso dos processos físicos, químicos e biológicos, provenientes da interação entre a água, o solo, as plantas, os micro-organismos e a atmosfera, para realizar o tratamento do esgoto. A expressão “saneamento descentralizado” está associada à ideia de “diversidade” e se contrapõe às ideias de centralismos que correspondem a concepções “monoculturais”. O tratamento de efluentes por sistemas descentralizados deve dar enfoque ao conceito de desenvolvimento sustentável, na medida em que promove concepções locais, mais próximas das pessoas e integradas aos ecossistemas e suas leis (LETINGA et al., 2001).

Estes sistemas destacam-se como uma tecnologia que apresenta baixo custo de implantação, operação e manutenção, bem como as vantagens de possibilidade de reuso e de aproveitamento de biomassa. No Brasil, as vantagens estendem-se ainda às favoráveis condições climáticas e disponibilidade de área territorial na maioria das regiões.

O grande investimento de capital em coleta e transporte de efluentes em sistemas centralizados de tratamento podem ser reduzidos, utilizando-se soluções descentralizadas, que operam em escala menor, para até 2.000 habitantes. Em 2004, 35% das residências nos Estados Unidos realizavam o tratamento de efluentes domésticos utilizando unidades descentralizadas, sendo necessário um esforço contínuo no gerenciamento dessas unidades de forma a garantir a eficiência do tratamento (EPA, 2004).

Entre os sistemas individuais para tratamento primário de efluentes domésticos mais utilizados no Brasil e no mundo, destacam-se os tanques sépticos, sendo utilizados por 22% da população brasileira (IBGE, 2010). O uso deste tipo de tratamento é vantajoso por ser uma tecnologia descentralizada, que permite o tratamento dos efluentes *in loco*, não necessitando de grandes redes de coleta para o transporte até uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) centralizada. Além disso, a elevada aplicabilidade do tanque séptico está associada a fatores como o custo relativamente baixo de construção e a simplicidade operacional do sistema. Porém, é necessária manutenção periódica, uma vez que o lodo acumulado no interior do tanque precisa ser removido, de forma a não comprometer o funcionamento do sistema, atuando apenas como uma caixa de passagem (PHILIPPI, 1993).

Os tanques sépticos são basicamente decantadores, nos quais os sólidos sedimentáveis são removidos para o fundo, onde permanecem tempo suficiente para sua estabilização (von SPERLING, 2014). O tratamento de águas residuárias em TS ocorre de forma anaeróbica, sem a presença de oxigênio (EPA, 2004). São construídos, comumente, com divisão em dois ou três compartimentos, a fim de que o lodo permaneça, em sua maior parte, no primeiro deles, diminuindo a concentração de sólidos no efluente final. As paredes divisórias são dotadas de furos e fendas situadas abaixo do nível de água. O dimensionamento é feito em função do número de pessoas e da contribuição diária *per capita*, o que depende do seu padrão de renda, de acordo com a NBR 7229 (ABNT, 1993).

A NBR 13969 (ABNT, 1997) orienta sobre a utilização de tratamento complementar ao TS, sendo indicados, dentre outras unidades, os filtros de areia e as lagoas com plantas. No Brasil ainda não há uma norma técnica para a construção de filtros que realizem o tratamento de esgotos com substrato, como areia e brita, e também plantas. Entretanto, os chamados *wetlands* construídos são apontados nas últimas décadas como uma tecnologia com grande potencial para a remoção satisfatória não apenas de matéria orgânica carbonácea, nitrogenada e sólidos, mas também de poluentes emergentes, como os fármacos e os desreguladores endócrinos (EPA, 2014).

5.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS POR *WETLANDS* CONSTRUÍDOS

Wetlands construídos são tecnologias naturais de baixo custo para o tratamento de efluentes e estão emergindo como sistemas eficientes para o tratamento de uma grande variedade de águas residuárias e cenários de tratamento (FAULWETTER et al., 2009). Estes sistemas de tratamento também são conhecidos como filtros plantados com macrófitas, filtros

de areia plantados, zonas úmidas construídas, leitos plantados, banhados biológicos construídos, leitos construídos e alagados construídos. Esses sistemas artificiais têm sido usados em diversos países para o tratamento secundário e terciário de águas residuárias (SALATI JR. et al., 1999), pois são de fácil construção, operação e manutenção e apresentam baixo custo.

Os *wetlands* construídos procuram imitar algumas das funções existentes nos *wetlands* naturais (áreas úmidas), principalmente a capacidade de degradação da matéria orgânica e a contenção de nutrientes, como fósforo e nitrogênio. Desta forma, são sistemas projetados, artificialmente, para utilizar plantas aquáticas em substratos (areia, substrato ou cascalho) onde, de forma natural, sob condições ambientais adequadas, ocorra a formação de biofilme, que agrega uma população variada de micro-organismos, localizados principalmente nas raízes dessas plantas.

No Brasil, a primeira tentativa de utilização de sistemas de WC para purificação de águas foi feita por Salati & Rodrigues (1982), na Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, com a construção de um lago artificial nas proximidades de um córrego altamente poluído, o Rio Piracicamirim, localizado em Piracicaba, no Estado de São Paulo. As experiências iniciais foram satisfatórias e os trabalhos foram continuados a partir de 1985, pela Construtora Ambiental Ltda. que posteriormente se transformou no Instituto de Ecologia Aplicada. A partir daí foram desenvolvidas novas tecnologias, procurando-se, especialmente aumentar a eficiência do sistema, diminuindo os investimentos.

De acordo com Sezerino et al. (2015), as experiências brasileiras com *wetlands* construídos se intensificaram a partir do ano 2000, com aplicações desses sistemas para o tratamento águas residuárias de diferentes tipos em todo o país, sob diferentes formas e arranjos, com utilização de diferentes materiais filtrantes e macrófitas.

Os sistemas de *wetlands* construídos podem ter como finalidade o tratamento, o polimento de águas residuárias e também a melhoria da qualidade e controle de escoamento de águas pluviais. Os WC para tratamento de esgotos podem ser de três tipos básicos, classificados de acordo com o escoamento utilizado (VYMAZAL; KROEPFELOVÁ, 2008): fluxo superficial, fluxo subsuperficial horizontal ou vertical.

Em WCFV as águas residuárias pré-tratadas são bombeadas de forma intermitente para a superfície e logo são percoladas verticalmente através do material de recheio para um sistema de drenagem na parte inferior. O processo de tratamento é caracterizado por intervalos intermitentes de carga de curta duração (de 4 a 12 bateladas por dia) e períodos de descanso nos quais o efluente infiltra através do substrato saturado (GIZ, 2011).

Comparando os dois tipos de fluxo hidráulico, *wetlands* construídos de fluxo subsuperficial requerem menos área para o sistema e não têm o fluxo de águas residuárias exposto ao ambiente, reduzindo as chances de contato com o mesmo. Por outro lado, aqueles de fluxo superficial tendem a ter custos menores em sua construção, e são menos suscetíveis a problemas de entupimento do material filtrante (TONIATO, 2005).

O WCFV é mais empregado para a degradação aeróbica e nitrificação devido à maior incorporação de oxigênio via convecção por difusão atmosférica no material filtrante e por transferência via macrófitas em comparação ao sistema com fluxo hidráulico horizontal (KADLEC; WALLACE, 2009, COOPER, 2005). Este fenômeno ocorre devido à intermitência de aplicação do efluente no leito, o que tende a promover um "arraste" do O₂ atmosférico criando um gradiente de convecção, por diferença de pressão entre a atmosfera e o interior da massa sólida. O suprimento de oxigênio no material filtrante do WCFV deve ser considerado não só para a degradação da demanda química de oxigênio (DQO) e conversão de nitrogênio, mas também para o processo de colmatção. Segundo Platzer e Mauch (1997), a demanda de oxigênio é um fator muito importante para o processo de diminuição da infiltração nos sistemas de filtros plantados com macrófitas. Porém, o mecanismo de colmatção ainda não é completamente entendido.

Os critérios de dimensionamento das instalações de tratamento, mesmo com a necessidade de aperfeiçoamento e adaptações para a realidade brasileira, são determinados em função de fatores. Destacam-se o volume de efluente, a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) do efluente a ser tratado, a análise do solo, a legislação ambiental, a profundidade do lençol freático e o tipo de vegetação a ser empregado (WAGNER; BELLOTTO, 2008).

Outra vantagem é que o WCFV é mais eficaz para a mineralização de matéria orgânica biodegradável (KANTAWANICHKUL et al., 2009). Estes sistemas de tratamento não são recomendados para o tratamento de efluentes brutos. Geralmente recebem efluentes primários para tratá-los a padrões secundários e avançados. Muitos desses sistemas também são empregados no polimento de efluentes secundários.

Os WC são cada vez mais empregados como alternativa aos sistemas convencionais para tratamento de esgoto em pequenas comunidades (GARCÍA et al., 2010). Geralmente, são utilizados em sequência com unidades de tratamento primário como os tanques sépticos, já consolidados como uma boa opção de tratamento local (EPA, 2000; GIKAS e TSIHRINTZIS, 2012; STEFANAKIS, AKRATOS e TSIHRINTZIS, 2014).

Em um estudo de García-Pérez, Harrison e Grant (2011), foi realizado o tratamento do efluente de uma residência por meio de tanque séptico seguido de WCFV com recirculação,

plantado com milho. O WC foi dimensionado de acordo com a expectativa de produção de efluente (em galões dia⁻¹), como determinado pelas regras do Departamento Estadual de Saúde de Indiana, nos Estados Unidos. Foram obtidas altas eficiências de remoção de DBO (98,4%), sólidos em suspensão (95,6%), N-NH₄⁺ (95,3%) e coliformes (99,9%).

Dentre os numerosos mecanismos que causam a remoção de matéria orgânica, destacam-se a decantação (efeito peneira causado pelo biofilme microbiano aderido às raízes e ao substrato), o predatismo e a competição entre outros micro-organismos e eventuais substâncias tóxicas produzidas pelas plantas e liberadas através de suas raízes (BRIX, 1994). Para projeto e operação satisfatória de WCFV, as variáveis hidráulicas têm importância fundamental. Giraldi et al. (2009) descrevem que o tempo de detenção hidráulica (TDH) e o grau de mistura, são fatores que podem determinar a eficiência de remoção de poluentes em WC.

Os componentes básicos de um *wetland* construído são:

- Substrato: Materiais como resíduos de mineração como areia, silte, cascalho, brita, além de resíduos orgânicos podem ser utilizados como substrato, de forma a promover espaços vazios que servem de canais de vazão, facilitando o escoamento do efluente, de acordo com sua permeabilidade. O substrato é um aliado às raízes das macrófitas plantadas, local ideal para a remoção de nutrientes e para a formação do biofilme microbiano. O substrato deverá ser colocado sobre uma proteção impermeável de lona, manta, asfalto ou argila compactada, que evite a contaminação do solo e eventual infiltração até o lençol freático (MARQUES, 1999; SALATI JR. et al., 1999);
- Macrófitas aquáticas: Podem ser usadas espécies vegetais nativas que cresçam em locais alagados a maior parte do tempo (JOLY, 1998). Suas raízes absorvem nutrientes e outras substâncias do efluente. Incorporam O₂ pelas folhas e o transferem aos rizomas e raízes através do aerênquima (tecido vegetal de preenchimento). O oxigênio passa das raízes ao substrato, que pode apresentar-se em condições de anaerobiose por estar submerso. Essa transferência de oxigênio aumenta a degradação aeróbia de compostos orgânicos no local (BRIX, 1997). As espécies mais usadas são as dos gêneros *Typha*, *Juncos*, *Scirpus*, *Carex* e *Phragmites*. Podem ser usadas plantas que melhorem o aspecto paisagístico do WC, como *Heliconia* sp. A Agência de Proteção Americana (EPA, 1993) indicou que um dos tópicos em investigações futuras (com HCFH) seja a utilização de novas espécies de plantas, as quais, a partir do conhecimento de sua interação com os demais mecanismos (de eliminação de nitrogênio), podem ser particularmente importantes para alcançar melhorias no dimensionamento e funcionamento de WC em zonas tropicais do mundo.

- Biofilme microbiano: Desenvolve-se na rizosfera, nas raízes e no substrato. Esse filme biológico é composto por colônias de bactérias, protozoários, micrometazoários e outros micro-organismos que degradam a matéria orgânica para sais inorgânicos tornando os nutrientes disponíveis para as macrófitas (MARQUES, 1999);
- Distribuição das águas residuárias no leito: Deve ser caracterizada pela simplicidade de manutenção e operação. As estruturas de entrada e saída de efluente podem ser trincheiras de pedras para facilitar a distribuição do afluente por todo o leito, diminuir o impacto da correnteza sobre o biofilme e garantir a máxima assimilação de poluentes. Para a drenagem das trincheiras recomenda-se o uso de tubos de policloreto de vinila (PVC), que também controlam o nível de água no sistema (MARQUES, 1999).

Segundo Sezerino (2006) a “era” da remoção do carbono nos efluentes domésticos já foi há muito superada nestas concepções de tratamento. As tendências de utilização dos *wetlands* construídos, tanto ao nível de sistemas descentralizados como unifamiliares, conduzem ao dimensionamento e operação baseados na transformação do nitrogênio e na retenção do fósforo, a fim de preservar a qualidade dos corpos d’água e seus usos múltiplos.

Há pouco tempo tem-se buscado estudar a eficiência na aplicação de sistemas descentralizados como os *wetlands* construídos para remoção de compostos químicos chamados de contaminantes emergentes, uma vez que passaram a ser utilizados mundialmente em larga escala pelas pessoas, sendo lançados em corpos hídricos.

Os sistemas com TS/WCFV constituem uma tecnologia de tratamento descentralizado de baixo custo, comparativamente aos sistemas de lodos ativados, por exemplo, em que pode-se obter boas eficiências de remoção de matéria orgânica carbonácea e sólidos, além de efetiva nitrificação. Porém, nesses sistemas, a desnitrificação é limitada, e por essa razão, baixas eficiências de remoção de NT são obtidas (VYMAZAL, 2007). Uma forma de melhorar a remoção de NT nos sistemas TS/WCFV, sem aumento de custos de instalação, dá-se por meio da recirculação de efluente tratado em WCFV (nitrificado) para o tratamento primário a montante do *wetland* (BRIX; ARIAS; JOHANSEN, 2002, 2003; MARTI et al., 2003; ARIAS; BRIX; MARTI, 2005; BRIX; ARIAS, 2005). A recirculação busca, em unidade de tratamento primário, fechar o ciclo do nitrogênio, por meio da desnitrificação. Este é um processo que ocorre em ambiente anóxico, na presença de micro-organismos desnitrificantes e fonte de carbono.

Conforme Decezaro (2018) a recirculação é uma modificação operacional que pode ser utilizada nos sistemas de TS/WCFV para intensificar a ocorrência dos processos de transformação e remoção de nitrogênio. Essa modificação já foi estudada na Dinamarca, cujos

resultados são apresentados nos trabalhos de Brix, Arias e Johansen (2002, 2003), Marti et al. (2003), Arias, Brix e Marti (2005) e Brix e Arias (2005). Contudo, para a realidade brasileira, ainda não foram estabelecidos parâmetros de projeto para sistemas de TS/WCFV com recirculação. Além disso, sabe-se que esses sistemas, apesar de robustos, têm seu desempenho extremamente dependente do carregamento orgânico e hidráulico e, também, das condições de contorno, tais como o tipo de planta, o clima, o material filtrante utilizado e o regime de alimentação.

No entanto, a recirculação é uma condição operacional ainda pouco estudada para *wetlands* construídos e ainda existem muitas lacunas no conhecimento, pois o desempenho desses sistemas depende de um conjunto de fatores além das taxas de recirculação. Dentre estes, os fatores mais importantes são o carregamento orgânico e hidráulico aplicado, o regime de alimentação, o tipo de planta, o material filtrante utilizado e as condições climáticas do local (STEFANAKIS; AKRATOS; TSIHRINTZIS, 2014).

De acordo com Brix e Arias (2005), uma vez que o esgoto proveniente de residências é frequentemente muito concentrado, a utilização da recirculação traz como vantagem a diluição do esgoto no tratamento, de forma que reduz as concentrações afluentes ao WCFV e assim, torna possível atingir baixas concentrações no efluente final. Além disso, a recirculação do efluente também pode ser útil na remoção de matéria orgânica carbonácea por fornecer entrada de oxigênio adicional por convecção (PLATZER, 1999), devido ao aumento da taxa de aplicação hidráulica superficial.

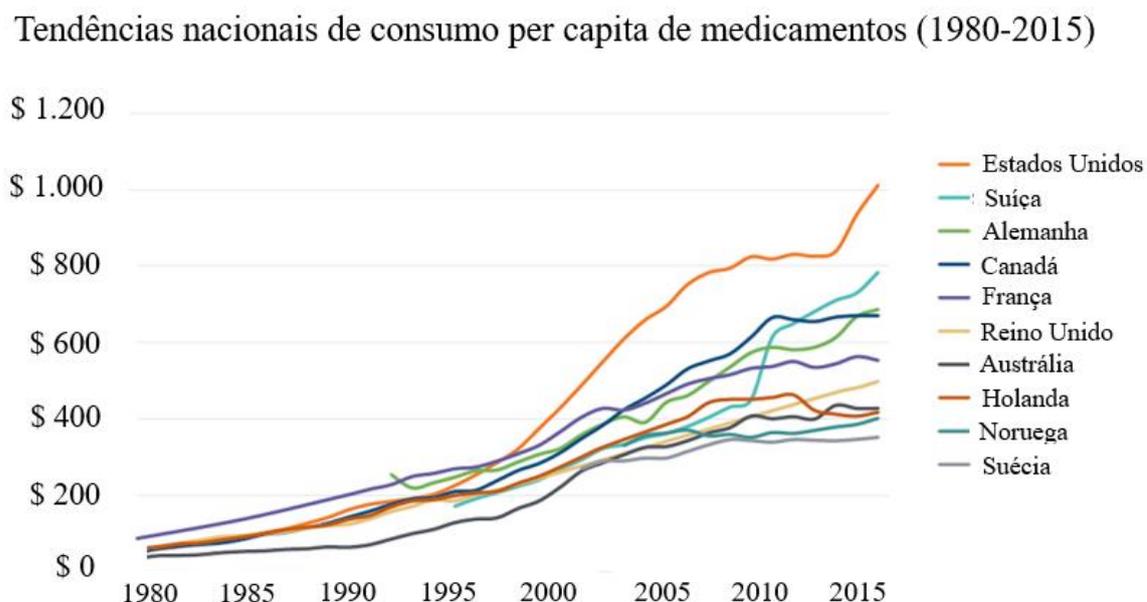
5.4 FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS

Há 20 anos Halling-Sørensen et al. (1998), e outros pesquisadores (DAUGHTON e TERNES, 1999; HEBERER, 2002), iniciaram pesquisas pioneiras com foco na atenção da comunidade científica sobre os contaminantes emergentes. Durante essas duas décadas que se passaram houve um grande crescimento nas pesquisas sobre a presença de compostos no ambiente e seus potenciais efeitos ambientais (MATAMORROS et al, 2007; ÁVILA et al., 2015; VYMAZAL et al., 2015).

O consumo de medicamentos pela população aumentou muito desde a década de 1980, passando de zero para cerca de 1.000 dólares por pessoa anualmente nos Estados (Figura 1) Unidos (SARNAK; SQUIRES; KUZMAK, 2017) Diariamente novos poluentes emergentes, tais como os fármacos e desreguladores endócrinos são lançados em corpos hídricos. Estes poluentes são liberados na urina e não são removidos totalmente nos processos convencionais

de tratamento de águas residuárias, o que leva à necessidade de estudos aprofundados e divulgação para melhorias nas ETE (BRANDT et al., 2013; RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

Figura 1 - Tendências nacionais de consumo percapita de medicamentos



Fonte: Sarnak, Squires e Kuzmak (2018).

Nas ETE convencionais, as principais etapas de remoção de contaminantes envolvem a eliminação de sólidos grosseiros; a adsorção em sólidos suspensos, sedimentação ou coagulação; biodegradação aeróbica, por meio de lodo ativado ou filtro biológico, e/ou biodegradação anaeróbica, por meio de reator anaeróbio de fluxo ascendente, RAFA (ou UASB, do inglês *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*); degradação química por processos de hidrólise ou nitrificação e, por fim, a desinfecção. Essas ETE são eficientes para a descontaminação microbiológica e remoção de quantidades elevadas de nutrientes, os maiores responsáveis pelos processos de eutrofização de um corpo d'água. Porém, algumas substâncias não são efetivamente removidas do esgoto após o tratamento, devido a suas propriedades físico-químicas (por exemplo, alta solubilidade) e, assim, permanecem no efluente final. Após o tratamento, o efluente líquido é descartado em sistemas de águas naturais, enquanto que o material sólido pode ser utilizado para fertilização e/ou condicionamento de solos agricultáveis, neste caso, os contaminantes presentes no lodo de esgoto aplicado ao solo (PESSOA et al.,

2014; REEMTSMA et al., 2006; LUO et al., 2014, MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA; 2017).

Pesquisas têm documentado que muitos produtos químicos e seus constituintes que historicamente não eram considerados contaminantes estão presentes no ambiente, em escala global, em águas superficiais e subterrâneas (MOMPELAT et al., 2009; DAUGHTON, 2010). Esses poluentes emergentes podem estar presentes em águas residuárias municipais, da agricultura e industriais. Essas substâncias, reconhecidas recentemente como contaminantes, representam uma mudança de pensamento na forma como são produzidas e descartadas como resíduo. As concentrações encontradas tipicamente em amostras ambientais são baixas. Porém, a grande variedade de compostos já detectados, a possibilidade de ocorrerem efeitos cumulativos e simultâneos das suas concentrações, associado ao grande potencial de interação bioquímica devido à própria natureza destas substâncias, tornam estes poluentes motivo de grande preocupação e tema de diversos trabalhos de investigação. (DOLAR et al., 2012; DORDIO; CARVALHO, 2013; DORDIO et al., 2009; HUSSAIN et al., 2012; QIANG et al., 2013; SANTOS et al., 2013). Assim, as implicações resultantes da descarga de fármacos no ambiente aquático sugerem a urgente necessidade de encontrar processos complementares ou alternativos eficientes e economicamente viáveis. Devido à existência de outros tipos de contaminação que não havia ou não se conhecia há poucos anos, hoje há a necessidade de inclusão de poluentes emergentes em programas de monitoramento ambiental e nas normativas ou legislações de controle ambiental. No Brasil, a resolução CONAMA n. 430, de 2011, não contempla condições e padrões de lançamento de poluentes emergentes em corpos hídricos.

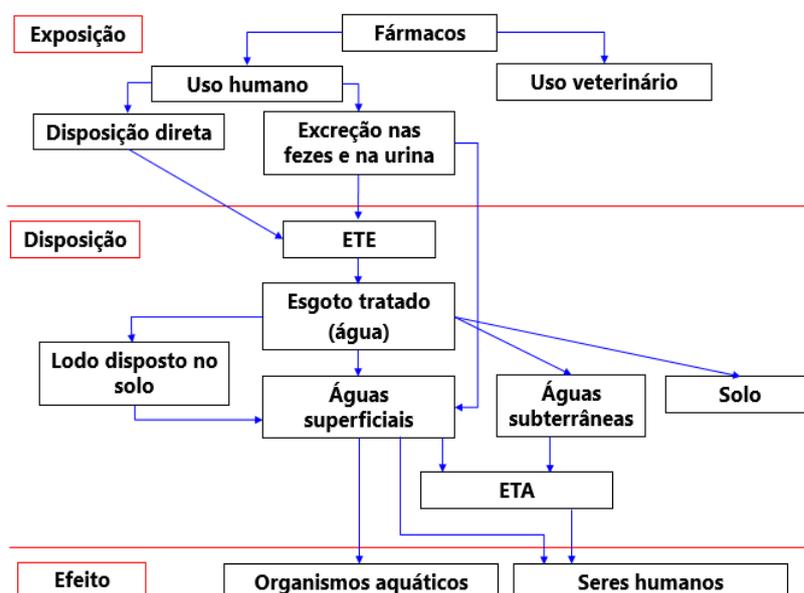
Há diversas fontes possíveis e rotas para a ocorrência de fármacos no ambiente aquático (Figura 2), de acordo com Halling-Sørensen et al. (1998). Os fármacos podem chegar às estações de tratamento de esgoto (ETE) pela disposição direta ou pela excreção na urina e nas fezes, pois são parcialmente metabolizados no corpo humano. Os anti-inflamatórios diclofenaco, ibuprofeno e ácido acetilsalicílico e o analgésico dipirona são fármacos utilizados em larga escala no mundo todo. No Brasil estes medicamentos podem ser adquiridos facilmente em farmácias, com custo baixo e sem a necessidade de prescrição médica no momento da compra.

Estudos realizados nos últimos anos têm demonstrado a presença de diclofenaco em amostras de água superficial, subterrânea e até mesmo em águas para consumo, isto devido ao seu elevado consumo e, porque os sistemas de tratamento atualmente existentes, não permitem a remoção completa deste composto da água. Este anti-inflamatório tem sido identificado como um dos mais importantes compostos ativos farmacêuticos presentes no meio hídrico. Têm sido

detectadas concentrações médias, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, nos afluentes e efluentes de estações de tratamento de águas residuais na Europa, bem como na América do Norte e América do Sul (LETZEL; METZER; LETZEL, 2009).

As ETE convencionais são uma das principais fontes de lançamento de fármacos, seus metabólitos e produtos de transformação no meio aquático, uma vez que muitos destes compostos não são totalmente removidos pelos processos de tratamento de águas residuárias utilizados (GAO et al., 2012; TROJANOWICZ, 2012; VIENO et al., 2007). As ETE convencionais geralmente não são equipadas para o tratamento de compostos como os fármacos, visto que foram dimensionadas com o objetivo principal de remover compostos facilmente ou moderadamente biodegradáveis (VERLICCHI et al., 2012). Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA; *Environmental Protection Agency*) busca soluções para o polimento de efluentes de ETE na remoção de contaminantes emergentes antes do lançamento em rios de onde se faz a captação de água para o abastecimento humano (EPA, 2014).

Figura 2 - Rotas de exposição de fármacos no ambiente



Fonte: Adaptado de Halling-Sørensen et al. (1998).

Nas duas últimas décadas se observa o crescente interesse científico e debates públicos sobre os potenciais efeitos adversos causados pela exposição a compostos químicos que são

capazes de alterar o funcionamento normal do sistema endócrino da fauna silvestre e, potencialmente, dos seres humanos (DAMSTRA, 2002). Harrison, Holmes e Humfrey (1997) relataram que muitos estudos de laboratório indicaram que compostos químicos presentes no meio ambiente podem interferir no sistema endócrino uma vez que têm potencial de causar alterações no equilíbrio hormonal dos seres humanos, resultando em uma série de problemas de saúde.

O termo desregulador endócrino será utilizado nesse trabalho como sinônimo de perturbadores endócrinos, disruptores endócrinos, interferentes endócrinos e agentes hormonalmente ativos, que na literatura internacional corresponde aos *endocrine disrupting chemicals* (EDC). O Programa Internacional de Segurança Química (IPCS), da OMS, adotou a seguinte definição para o termo desregulador endócrino (DAMSTRA, 2002): “É uma substância ou mistura exógena que altera funções do sistema endócrino e, conseqüentemente, causa efeitos adversos na saúde de um organismo intacto, seus descendentes, ou (sub) populações”.

Recentemente o monitoramento de fármacos e desreguladores endócrinos no ambiente vem ganhando grande interesse devido ao fato de muitas dessas substâncias serem frequentemente encontradas em efluentes de ETE e águas naturais, em concentrações muito baixas, na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} . Além disso, o potencial de causar danos à saúde humana mesmo em baixas concentrações é alto. Estudos demonstram que várias dessas substâncias parecem ser persistentes no meio ambiente e não são completamente removidas nas ETE (STUMPF et al.; TERNES et al., 1999; AMÉRICO et al., 2012; ROCCARO, 2018). Sendo assim, muitos fármacos residuais resistem a vários processos de tratamento convencional de água, sendo necessário considerar um tratamento avançado para remoção desses contaminantes.

O destaque dado aos sistemas de coleta e tratamento de esgotos é justificado pelo fato da maioria das substâncias químicas, utilizadas no dia-a-dia, ter como destino final os esgotos, de maneira direta ou indireta. Sobre a eficiência de remoção nos sistemas de tratamento, ainda não existem informações precisas relacionadas a cada tipo de contaminante potencialmente presente nos esgotos, seja pelos elevados custos das análises ou pela dificuldade de selecionar os parâmetros que devem ser avaliados.

Stumpf et al. (1999) e Ternes et al. (1999) foram os primeiros autores a reportarem a ocorrência de microcontaminantes no Brasil. Foram encontrados reguladores lipídicos, anti-inflamatórios, DE e metabólitos de alguns outros fármacos em esgoto sanitário, efluentes de diversas ETE, águas de rio e de consumo humano no Estado do Rio de Janeiro.

Apesar de Ternes (1998) ter registrado níveis de concentração de diclofenaco na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, no esgoto doméstico do Brasil, Heberer et al. (2001) concluíram que a concentração no esgoto varia sazonalmente. No inverno há uma maior prescrição desse anti-inflamatório por causa da baixa temperatura, baixa umidade do ar e do aumento de doenças reumáticas (HERBERER et al., 2001). Stumpf et al. (1999) confirmam essa tendência citando também a presença do diclofenaco e outros produtos farmacêuticos em efluentes de estações de tratamento.

Com relação aos DE, destacam-se na literatura os chamados estrogênios, hormônios responsáveis pelo desenvolvimento das características femininas. Entre as principais funções estão a regulação do ciclo menstrual, o estímulo ao desenvolvimento do endométrio (membrana mucosa que reveste a parede do útero) e dos seios e a influência no desenvolvimento e comportamento do organismo como um todo (NASSIF et al., 2005).

Os desreguladores endócrinos agem simulando a ação de hormônios naturais, inibindo ou modificando a síntese, transporte e função dos hormônios e, conseqüentemente, alterando as funções regulares normais dos sistemas endócrinos. Coille et al. (2002) classificam os desreguladores endócrinos em quatro tipos: estrogênios naturais, estrogênios sintéticos, fitoestrogênios e xenoestrogênios.

Dentre os diversos compostos desreguladores endócrinos estão os estrógenos 17α -etinilestradiol (EE2) e 17β -estradiol (E2), os hormônios femininos estrona (E1), estriol e progesterona (PROG),

O 17α -etinilestradiol (EE2) é um derivado de 17β -estradiol (E2), o principal estrogênio endógeno nos seres humanos. O EE2 é um estrogênio bioativo utilizado por via oral, usado em muitas formulações de pílulas anticoncepcionais orais combinadas. É um dos medicamentos mais comumente utilizados para esta finalidade. O EE2 é liberado para o meio ambiente como um xenoestrógeno a partir da urina e fezes de pessoas que o tomam como medicação (GUYTON; HALL, 2005).

A progesterona (PROG) é um hormônio esteróide produzido durante a gravidez. É o segundo hormônio feminino, produzido principalmente nos ovários, sendo responsável pela continuidade da gravidez, pois evita a descamação do endométrio (BERNE; LEVY, 2004).

Wise et al. (2011) descreveram a contribuição de contraceptivos orais na estrogenicidade da água tratada servida à população e apresentaram alguns dados sobre a contribuição estimada de estrógenos (estradiol, estrona e estriol) excretados pela população holandesa. A porcentagem de excreção atribuída aos contraceptivos foi de apenas 1% do total. Os resultados mostraram que mulheres grávidas excretam quantidades maiores de estrógenos

(44%), seguido pelas mulheres não grávidas (36%) e pelos homens (12%). Crianças, jovens e idosos contribuem muito pouco com a excreção de estrona (E1), 17β -estradiol (E2) e estriol (E3).

No Brasil existem poucos dados disponíveis sobre a presença de progesterona em efluentes e águas, bem como a respeito da remoção deste micropoluinte no tratamento de esgotos, de acordo com pesquisa na base de dados Scielo. Sodré et al. (2010) encontraram concentrações menores que 50 ng L^{-1} em água de abastecimento na Bacia do Rio Atibaia, em São Paulo. Ghiselli (2006) detectou as seguintes concentrações em Campinas-SP: esgoto sanitário: 3570 ng L^{-1} , efluente de ETE: 2.930 ng L^{-1} , água superficial: $1.400\text{-}4.200 \text{ ng L}^{-1}$ e água de abastecimento: $1.100\text{-}1.500 \text{ ng L}^{-1}$. Montagner e Jardim (2011), detectaram 195 ng L^{-1} de progesterona em amostras de água superficial em Campinas, SP.

Outros pesquisadores, como Benotti et al. (2009), encontraram $2,2 \text{ ng L}^{-1}$ de progesterona em água superficial e $0,577 \text{ ng L}^{-1}$ em água tratada nos Estados Unidos, demonstrando a presença desse poluente emergente em locais de abastecimento da população.

Vulliet e Cren-Olivé (2011) avaliaram a presença de hormônios em 71 amostras de água superficial e 70 amostras de água subterrânea na França. A progesterona foi detectada em 75% das amostras, com concentrações variando entre $1,6\text{-}3,0 \text{ ng L}^{-1}$. Petrovic et al. (2002) encontraram alguns ng L^{-1} em água superficial e Kolpin et al. (2002) detectaram a concentração de 199 ng L^{-1} .

Cabeza et al. (2012) estudaram a ocorrência de 166 substâncias em águas residuárias tratadas e águas subterrâneas na Espanha. Desses, 96 compostos foram detectados pelo menos uma vez no esgoto tratado. Os fármacos foram o grupo com maior frequência de detecção nas amostras e que apresentaram as maiores concentrações. Entre 2008 e 2010, 24 compostos apresentaram concentrações maiores do que $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ em pelo menos uma amostra de cada tipo. Os fármacos que apresentaram maiores concentrações foram gemfibrozila (regulador de colesterol, 716 ng L^{-1}) e diclofenaco (678 ng L^{-1}).

O monitoramento anual da eficiência de remoção de fármacos é essencial para obter uma avaliação robusta do efeito das condições operacionais, incluindo as maiores e menores eficiências, bem como a sensibilidade dos sistemas em relação a mudanças nas condições operacionais. No entanto, a observação durante todo o ano não é comumente realizada em estudos de remoção de poluentes emergentes em *wetlands* construídos por razões logísticas e/ou econômicas (KAHL et al., 2017).

5.5 EFEITOS AMBIENTAIS DE FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS

Há poucos estudos sobre os efeitos ambientais que podem ser causados pelos poluentes emergentes em geral. Alguns dos efeitos conhecidos da presença de poluentes emergentes em águas superficiais são a redução da diversidade de macroinvertebrados em rios (MUÑOZ et al., 2009) e mudanças comportamentais em peixes (HENRY; BLACK, 2008). Diferentes métodos ecotoxicológicos têm sido usados para avaliar o efeito da presença desses compostos em corpos hídricos, mas a estratégia mais simples ainda é a avaliação do quociente de risco (*Hazard Quotient*, HQ) entre a composição química das amostras de água e a concentração em que se espera que não ocorram efeitos (*predicted no-effect concentration*, PNEC) para diferentes organismos aquáticos (EPA, 1998). Não há evidências na literatura sobre os riscos à saúde pública pela exposição de animais e seres humanos especificamente à dipirona e ao diclofenaco. De acordo com Aquino, Brandt e Chernicharo (2013) têm havido vários debates internacionais e pesquisas científicas, sendo a divergência principal a dúvida se há evidências significativas de que tais compostos podem causar efeitos danosos em humanos e outros animais e se há níveis suficientes dessas substâncias no meio ambiente para gerar tais consequências. Segundo Fatta-Kassinos, Meric e Nicolaou (2011), devido às dúvidas que existem sobre o real perigo ao ser humano, torna-se necessário adotar o princípio da precaução e realizar o monitoramento ambiental. Outra questão em debate são os efeitos interativos causados pela mistura de diversos fármacos no meio ambiente, implicando consequências inesperadas quando combinados, mesmo nas concentrações baixas encontradas no meio ambiente, o que também é abordado por Pomati et al. (2008) e por Quinn, Gagné e Blaise (2009).

Em relação à ecotoxicologia, as pesquisas devem levar em conta os efeitos dos fármacos em outras espécies além das poucas estudadas, os efeitos sob parâmetros moleculares e comportamentais, os efeitos de pequenas doses em longo prazo, os efeitos interativos de fármacos com formas similares de ação biológica, que podem estar misturados, e os efeitos dos fármacos e outros poluentes ambientais (ÅGERSTRAND et al., 2015; CORCOLL et al., 2015).

Pouco se sabe sobre o potencial efeito ecotoxicológico de fármacos e seus metabólitos, o que torna importante os estudos de eficiência de remoção em diversos tipos de processos de tratamento de águas residuárias, de forma preventiva (LEE et al., 2013).

Um problema que se levanta é a exposição a misturas de compostos farmacêuticos, compostos estes que podem não representar risco por si só, mas que podem contribuir para aumentar a toxicidade de outros, por meio do sinergismo. De acordo com Guerrero-Preston e BrandtRauf (2008), a mistura de compostos farmacêuticos detectada no meio hídrico, mesmo

em baixas concentrações (ng L^{-1}), inibe o crescimento *in vitro* de células embrionárias de rim humano. Estes resultados sugerem que a mistura de resíduos farmacêuticos, mesmo a concentrações vestigiais, pode inibir a proliferação de células afetando a sua fisiologia e morfologia.

Pomati et al. (2006) investigaram os efeitos provocados pela mistura de 13 medicamentos detectados no ambiente em baixas concentrações (ng L^{-1}), sendo eles: atenolol, bezafibrato, carbamazepina, ciclofosfamida, ciprofloxacina, furosemida, hidroclorotiazida, ibuprofeno, lincomicina, ofloxacina, ranitidina, salbutamol e sulfametoxazol. Segundo os autores, a exposição ambiental a esta mistura de fármacos inibiu o crescimento de células embrionárias do rim humano (HEK293) (à semelhança dos resultados obtidos por Guerrero-Preston e Brandt-Rauf, 2008), tendo-se verificado um decréscimo de 30% na proliferação celular quando comparada com os ensaios com amostras de controle. Os compostos farmacêuticos induziram uma reação stress-resposta das proteínas quinases (ERK 1/2) e uma expressão acentuada do gene glutationa-S-transferase P1.

Os principais estudos toxicológicos são o crescimento, a sobrevivência, a reprodução e a imobilização de espécies, enquanto estudos entre gerações e níveis de população são esparsos. Isso demonstra que faltam dados de tempos de exposição relativamente longos em organismos que não são o alvo biológico do fármaco e principalmente como uma exposição contínua, durante diversas gerações, pode afetar uma população inteira (SANTOS et al., 2010).

A biodegradação de fármacos tem sido considerada como ambientalmente correta e também uma opção de baixo custo que tem demonstrado ter um potencial de eliminação de fármacos pela degradação em subprodutos como CO_2 e H_2O (HASAN et al., 2011; CHEN et al., 2010). A possibilidade de remoção de fármacos por meio do tratamento biológico depende de diversos fatores. Dentre eles, o tempo de detenção hidráulica é um parâmetro importante nos processos naturais de tratamento de esgotos para remoção de poluentes orgânicos, como *wetlands* construídos e lagoas de estabilização (LUO et al., 2014).

5.5.1 Fármacos

Diversas pesquisas têm buscado avaliar os possíveis efeitos da presença de fármacos no meio ambiente, pois são poluentes que ainda não se sabe com certeza se podem prejudicar os seres humanos no caso de ingestão de água contaminada. Destacam-se nessa problemática os fármacos de uso comum pela população, como a dipirona, o paracetamol, o diclofenaco, o ibuprofeno, etc. Feldmann et al. (2007) encontraram resíduos de dipirona e os seus metabólitos

aminoantipirina, 4-acetilaminoantipirina e 4-formilaminoantipirina em efluentes de hospitais, tanques de tratamento de esgoto municipais e em uma ETE em Berlin, na Alemanha.

A utilização da dipirona foi proibida em muitos países por estar associada a diversas discrasias sanguíneas, ou seja, reações adversas que causam alterações na composição do sangue (glóbulos vermelhos, glóbulos brancos e plaquetas) (GOMEZ et al., 2007). Porém, por apresentar forte efeito analgésico, formulação parenteral (múltiplas especialidades farmacêuticas) e baixo custo, é ainda utilizada em alguns países da Europa (Alemanha, Itália e Espanha) e América do Sul, e vendida sem prescrição médica nas farmácias no Brasil e na Turquia. Atualmente o uso da dipirona é proibido em mais de 30 países como Japão, Suécia, Austrália, Estados Unidos, alguns países da União Europeia, entre outros, devido aos riscos à saúde associados ao seu consumo.

Muitos estudos têm sido realizados para a avaliação da toxicidade do diclofenaco no ambiente. Ferrari et al. (2003), demonstraram a periculosidade do diclofenaco perante os organismos testados varia entre “perigoso para organismos aquáticos” e “sem classificação”.

Schwaiger et al. (2004), revelaram que a exposição de trutas arco-íris (*Oncorhynchus mykiss*), durante quatro semanas, a concentrações ambientalmente relevantes de diclofenaco, conduziu à alterações histopatológicas nos rins e guelras. Estas lesões renais e alterações nas guelras foram verificadas para concentrações de $5 \mu\text{g L}^{-1}$. Como consequência, foi estabelecida a concentração de efeito não observado (CENO) de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ baseado nas lesões histopatológicas. Contudo, de acordo com Triebkorn et al. (2004), a um nível ultra-estrutural, o diclofenaco induz reações celulares, ativando o metabolismo hepático das trutas, após a exposição a $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Com concentrações de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ poderão observar-se alterações degenerativas adicionais das células epiteliais respiratórias. Assume-se que as alterações nas guelras podem interferir com as funções respiratórias normais e, para além das lesões renais, estas alterações poderão conduzir a um dano geral preocupante na saúde dos peixes (SCHWAIGER et al., 2004).

Oaks et al. (2004) demonstraram que resíduos de diclofenaco foram a causa do declínio da população de abutres no Paquistão, que conseqüentemente tornou esta espécie criticamente ameaçada. Os autores verificaram a relação direta entre resíduos de diclofenaco e falência renal nestas aves. A causa mais provável da exposição a resíduos deste fármaco pelos abutres é o consumo de carcaças de animais tratados com diclofenaco, visto que este medicamento é amplamente utilizado na medicina veterinária no Paquistão. A concentração de $0,007 \text{ mg kg}^{-1}$ foi suficiente para causar efeitos tóxicos nos abutres.

Acuña et al. (2015), encontrou em seu estudo de revisão de literatura, 156 trabalhos sobre os efeitos ecotoxicológicos do diclofenaco, com uma grande variedade na menor concentração com efeito observado (*lowest observed effect concentration*; LOEC), entre 0,001 e 40.000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Apesar das incertezas em relação à concentração de diclofenaco que pode prejudicar organismos aquáticos, os autores concluem que de fato esse fármaco acarreta efeitos nocivos ambientais.

Além do próprio diclofenaco, alguns dos produtos da fototransformação são altamente tóxicos, como reportado em diversos estudos da toxicologia em algas (SCHULZE et al., 2010). É necessário que se estude a formação e toxicidade de subprodutos de micropoluentes orgânicos em sistemas de tratamento de esgoto descentralizados, como os WC, uma vez que podem ser ainda mais tóxicos do que o produto inicial (GRUCHLIK, LINGE e JOLL, 2018).

De acordo com Pamplona et al. (2011), a dipirona causou danos aos rins e fígado de peixes *Rhamdia quelen* (jundiá) expostos à diferentes concentrações, de 0,5; 5 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os danos ocorrem principalmente em relação ao DNA, em nível ultraestrutural. Os resultados da investigação histopatológica levaram os autores à conclusão de que a dipirona gera subprodutos ainda mais tóxicos do que ela própria aos peixes. Os autores afirmam que o lançamento constante de dipirona no ambiente tem efeitos tóxicos aos organismos aquáticos.

Lameira (2012) avaliou os efeitos letais e subletais de dipirona sódica com ensaios agudos para organismos de água doce (*D. similis*, *C. dubia*, *C. silvestrii* e *D. rerio*). Os valores das concentrações que causaram ecotoxicidade aguda e crônica não são superiores às concentrações deste composto no ambiente. Porém, de acordo com a classificação baseada na Diretiva Europeia 93/67/EEC, este composto é classificado como nocivo para o ambiente.

Cleuvers (2004) utilizou como organismo teste o microcrustáceo *Daphnia magna* e a microalga *Desmodesmus subspicatus* para avaliar a toxicidade do diclofenaco e do ibuprofeno. Os valores de concentração efetiva que causa efeito agudo (imobilidade ou morte) a 50% dos organismos-teste, durante 48 horas de exposição (CE50(48)) encontrados para o diclofenaco foram 68 mg L^{-1} e 72 mg L^{-1} , respectivamente. Já para o ibuprofeno o valor de CE50(48) encontrado foi de 108 mg L^{-1} para *D. magna* e de 315 mg L^{-1} para *D. subspicatus*. De acordo com o autor, a toxicidade aguda dos compostos testados foi relativamente baixa. Apenas o diclofenaco, com CE50 de 68,0 mg L^{-1} no teste com *Daphnia* e 71,9 mg L^{-1} no teste com algas pode ser considerado potencialmente prejudicial aos organismos aquáticos. A CENO mais baixa foi 32 mg L^{-1} (ibuprofeno no teste com algas), e mais baixa CE10 foi 15,2 mg L^{-1} (diclofenaco no teste com *Daphnia*).

Mendez et al. (2010) avaliaram a toxicidade dos mesmos fármacos ao microcrustáceo *Daphnia similis*, classificando-os como prejudiciais a este organismos aquático. O valor médio da CE50(48) foi de 97,09 mg L⁻¹ para o ibuprofeno.

Segundo Sarma et al. (2014) o diclofenaco causou efeitos adversos ao zooplâncton, provocando decaimento na abundância populacional ao aumentar a concentração de exposição. Os autores destacam que o estudo deve ser realizado para testar outros medicamentos de alívio da dor que podem não ser totalmente removidos em ETE.

5.5.2 Desreguladores endócrinos

As pesquisas com foco nos possíveis problemas de saúde causados pelos desreguladores endócrinos têm aumentado muito no mundo todo. No ambiente aquático, os estrógenos têm sido verificados como causadores de distúrbios reprodutivos em humanos e animais selvagens (HAYES et al., 2002; CAMPBELL et al., 2006; SAMIR et al., 2006) e podem ser responsáveis por efeitos como a feminilização de peixes machos (PURDOM et al., 1994; JOBLING et al., 2002; HAMILTON et al., 2015).

Esses compostos interferem na biossíntese, no metabolismo ou na ação hormonal, resultando no desvio do controle homeostático ou da reprodução (DIAMANTI-KANDARAKIS et al., 2009). As fêmeas de caracóis expostas ao ambiente com 4OP apresentaram glândulas sexuais ampliadas, bem como estimulação da produção de ovócitos e também aumento da mortalidade (OEHLMANN et al., 2000).

Alguns autores relatam que, dependendo da dose e do tempo de exposição, é possível que essas substâncias estejam relacionadas com doenças como câncer de mama, de testículos e de próstata, a ocorrência de ovários policísticos e a redução da fertilidade masculina (FOLMAR et al., 2000; HARRISON; HOLMES; HUMFREY, 1997). Entretanto, ainda não é possível afirmar que esses efeitos sejam realmente causados em seres humanos pela exposição à compostos desreguladores endócrinos. Diversos outros fatores estão relacionados ao surgimento de cânceres e estudos aprofundados são necessários (EEA, 2012).

5.6 MECANISMOS DE REMOÇÃO DE FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS

A remoção de poluentes de águas residuárias está relacionada a uma variedade de processos físicos, químicos e biológicos, que dependem da configuração da ETE. Em geral a remoção de contaminantes emergentes, como fármacos e desreguladores endócrinos, ocorre

devido a interações físicas com a matéria orgânica, a biodegradação, a assimilação por micro-organismos e plantas, a volatilização, a hidrólise e a fotodegradação. Este último processo ocorrerá apenas em WC em que houver a exposição direta da água residuária à luz solar (MATAMOROS; BAYONA, 2008; MATAMOROS et al., 2012).

No tratamento de efluentes outro mecanismo de eliminação com destaque é a adsorção, que é dependente das características do composto químico (hidrofobicidade e interações eletrostáticas), e dessa forma, poderá ocorrer a agregação com partículas ou micro-organismos. Fármacos com caráter ácido, como alguns anti-inflamatórios não-esteroides (AINEs) (ácido acetilsalicílico, ibuprofeno, diclofenaco), que tem valores de constante de ionização (pKa) variando de 4,9 a 4,1, ocorrem como íons em pH neutro, e têm pouca tendência de adsorção no lodo. Uma redução de pH aumenta razoavelmente este processo. Em pH neutro, esses compostos farmacêuticos possuem carga negativa, por isso, ocorrem principalmente na fase dissolvida no efluente. Para esses compostos, a sorção não parece ser relevante (BUSER et al., 1998; KÜMMERER et al., 1997).

O parâmetro log Kow mede a hidrofobicidade dos compostos pela partição entre octanol e água (coeficiente de partição octanol/água). Geralmente, os compostos com log Kow acima de 2,5 preferencialmente tendem a se acumular em fases sólidas em vez de permanecerem solúveis em fase aquosa (SCHÄFER; AKANYETI; SEMIÃO, 2011). Logo, o potencial para a sorção dos microcontaminantes nas matrizes sólidas presentes em ETE é função do caráter lipofílico (log Kow) e da capacidade de ionização das moléculas (pKa), ou seja, é baseada nas propriedades físico-químicas das moléculas. Essas estimativas são razoáveis, mas apresentam desvios do real potencial para a sorção. Muitos fármacos e DE possuem grupos funcionais polares (por exemplo, grupos carboxílicos, aldeídos e aminas), que podem interagir com grupos específicos da matéria orgânica presentes nos sólidos. Portanto, em alguns casos os valores log Kow e pKa são inadequados para se estimar os mecanismos de sorção nas matrizes sólidas presentes em ETE (TERNES et al., 2004). Nesses casos, o uso do coeficiente de distribuição sólido-líquido (Kd) é mais adequado por se tratar de valores baseados em estudos experimentais (BRANDT, 2012).

As plantas possuem um papel essencial na remoção de fármacos em *wetlands* construídos (MATAMOROS et al., 2012; ÖZENGIN; ELMACI, 2016; TORO-VÉLEZ et al., 2016; ZHANG et al., 2017). Segundo Zhang et al. (2011) as plantas podem facilitar a remoção de fármacos pela liberação de exsudatos pelas raízes na rizosfera. As plantas em WC atuam de forma significativa na assimilação direta de muitos poluentes orgânicos em águas residuárias. Nas membranas celulares das raízes não há transportadores específicos para que ocorra o

movimento de compostos orgânicos xenobióticos, como produtos farmacêuticos, para dentro dos tecidos das plantas, mas a absorção e a translocação destes compostos dentro plantas podem ser simplesmente acionadas por difusão (DIETZ; SCHNOOR, 2001; DORDIO et al., 2011; DORDIO; CARVALHO, 2013).

A presença de plantas em WC de fluxo subsuperficial contribuem para a remoção de ibuprofeno e gemfibrozil. As plantas eliminam micropoluentes por meio da absorção direta e assimilação, ou por criarem condições de remoção adequadas, como proporcionando um habitat favorável aos micro-organismos na rizosfera, aumentando os caminhos preferenciais, interceptando partículas e fazendo um isolamento em baixas temperaturas (COLLINS; FRYER; GROSSO, 2006).

O processo de difusão de fármacos nos tecidos vegetais depende das características físico-químicas dos compostos, incluindo a hidrofobicidade (expressa pelo coeficiente Log Kow), pela solubilidade em água e pela concentração (DORDIO; CARVALHO, 2013; STOTTMEISTER et al., 2003). Em geral, os compostos farmacêuticos caracterizados por uma faixa moderada de Log Kow entre 0,5 e 3,5 são lipofílicos o suficiente para se moverem pelas membranas celulares das plantas e também solúveis em água o suficiente para percorrer os fluidos celulares (DIETZ; SCHNOOR, 2001; DORDIO; CARVALHO, 2013; SCHRÖDER; COLLINS, 2002; STOTTMEISTER et al., 2003).

He et al. (2017) avaliaram a assimilação de transformação de ibuprofeno pela planta *Phragmites australis* e os mecanismos envolvidos. Com aplicação de $60 \mu\text{g L}^{-1}$ de IBP, foi verificada a assimilação, translocação e degradação do poluente no tecido vegetal, sendo acumulado no rizoma e nas raízes e parcialmente translocado para a arte aérea. Os autores destacam que foram encontrados quatro subprodutos da degradação do IBU no tecido da planta: hydroxy-IBP, 1,2-dihydroxy-IBP, carboxy-IBP and glucopyranosyloxy-hydroxy-IBP

A possibilidade de remoção satisfatória de diversos compostos químicos em WC pode também ser atribuída à coexistência de diferentes condições físico-químicas no maciço filtrante, com a ocorrência de rotas de degradação tanto aeróbicas quanto anaeróbicas, enquanto nas ETE convencionais a degradação é menor devido à condição homogênea encontrada nos reatores (HIJOSA-VALSERO et al., 2010; ÁVILA et al., 2010).

A concentração de oxigênio dissolvido no ambiente é outro importante fator na remoção biológica dos fármacos e desreguladores endócrinos, principalmente no caso dos DE, que são mais facilmente degradados sob condições aeróbicas em comparação às condições anaeróbicas (IWA, 2010).

A biodegradação de compostos farmacêuticos tem sido considerada como uma opção ambientalmente amigável e de baixo custo, bem como tem demonstrado potencial na eliminação de fármacos em produtos finais inócuos como CO₂ e H₂O (HASAN et al., 2011; CHEN et al., 2010).

Estão sendo desenvolvidos estudos sobre bactérias que degradam fármacos e os mecanismos de biodegradação envolvidos, como por exemplo, uma cepa bacteriana foi descrita para degradação do ibuprofeno e usa-o como fonte de carbono e energia (MURDOCH; HAY 2005). O diclofenaco é considerado biodegradável, mas a bactéria responsável ainda não é conhecida. Além disso, o fungo da podridão branca *Phanerochaete chrysosporium* é capaz de degradar completamente o ibuprofeno e o diclofenaco. (RODARTE-MORALES et al., 2012).

De acordo com Tambosi (2008), quando um composto farmacêutico estiver presente principalmente na fase dissolvida, o processo de biodegradação é sugerido como o mais importante na sua eliminação durante o tratamento de esgoto. Essa biodegradação pode ocorrer de modo aeróbio ou anaeróbio. Em geral, a decomposição biológica de micropoluentes, incluindo os fármacos, aumenta com o aumento no tempo de retenção hidráulica e com a idade do lodo, durante o tratamento pelo processo de lodos ativados. Por exemplo, o diclofenaco apresenta uma biodegradação significativa apenas quando o tempo de retenção do lodo (TRS) é maior que 8 dias (KREUZINGER et al., 2004). Em contrapartida, dados reportados por Metcalf et al. (2003), indicam que independente do tempo de retenção hidráulica, compostos com baixos índices de biodegradabilidade como a carbamazepina, só são removidos do processo em quantidades muito baixas (normalmente menos de 10%).

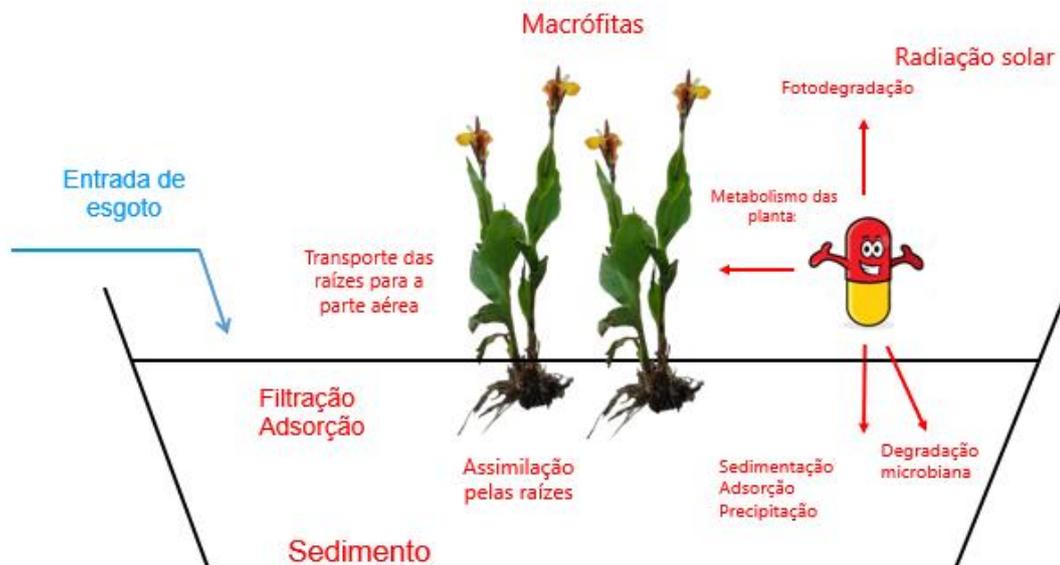
Os fármacos são frequentemente excretados como metabólitos polares, não conjugados e conjugados. Metabólitos conjugados podem, no entanto, ser divididos em ETE, resultando na liberação de compostos ativos originais como mostrado para estradiol (PANTER et al., 1999; TERNES et al., 1999), e o hormônio esteroide na pílula contraceptiva, 17 α -etinilestradiol (D'ASCENZO et al., 2003).

A fotodegradação ou fotólise pode ocorrer de forma direta ou indireta no tratamento de esgotos. A fotodegradação direta é observada quando a molécula do microcontaminante possui uma ligação química que é clivada quando exposta e excitada pela luz (GURR; REINHARD, 2006).

Zhang et al. (2014) apresentam os diversos mecanismos de degradação que podem atuar para a redução ou remoção de fármacos em *wetlands* construídos (Figura 3): a fotodegradação, a degradação microbiana, a degradação pelo metabolismo das plantas, a assimilação pelas

raízes, o transporte das raízes para a parte aérea, a filtração, a adsorção, a sedimentação, e a precipitação.

Figura 3 - Mecanismos de remoção de fármacos em *wetlands* construídos



Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2014).

As pesquisas sobre a eficiência de remoção durante o tratamento em ETE são principalmente baseadas na determinação das concentrações de poluentes emergentes nos afluentes e efluentes do sistema, e ocorre variação de acordo com a construção e tecnologia de tratamento, com o tempo de retenção hidráulica, com a estação do ano e a forma de operação. Estudos de remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em ETE no Brasil são raros e dispersos. Stumpf et al. (1999) e Ternes et al. (1999) foram os primeiros a relatar a presença de hormônios e anti-inflamatórios nos esgotos, no efluente tratado e em águas de rios no estado do Rio de Janeiro.

De Mês, Zeeman e Lettinga (2005) apontam que os processos com destaque na remoção de estrógenos (desreguladores endócrinos) em fase aquática são: adsorção, bioaugmentação aeróbica, biodegradação aeróbica, anóxica, anaeróbica e fotolítica. Segundo os autores há poucas informações disponíveis sobre a remoção anaeróbica de estrógenos, porém há indícios de que a degradação anaeróbica é mais lenta do que a aeróbica. Além disso, há poucos estudos

sobre a remoção de desreguladores endócrinos em WC, em especial os de fluxo hidráulico vertical (MATAMOROS et al., 2013; VYSTAVNA et al., 2017).

Aquino, Brandt e Chernicharo (2013) afirmam que a despeito da importância do estabelecimento da constante de biodegradação do composto ($L \text{ gss}^{-1} \text{ d}^{-1}$) (K_{bio}) para alguns fármacos e DE em diversos sistemas de tratamento sobre condições ambientais e operacionais variadas, nenhum estudo adicional foi encontrado na literatura, o que indica a necessidade do aprofundamento científico no tema. Por outro lado, segundo esses autores, os fatores que afetam a remoção biológica dos fármacos e DE são frequentemente relatados na literatura. De forma geral, a remoção é fortemente dependente das propriedades físico-químicas das moléculas, das configurações dos sistemas de tratamento e das condições operacionais aplicadas às unidades de tratamento. Os estrogênios naturais e os xenoestrogênios são os DE mais facilmente removidos (eficiências de remoção $>80\%$), possivelmente devido à sua grande tendência para adsorção (valores elevados de $\log K_{ow}$ e $\log K_d$) e à favorável cinética de biodegradação (elevados valores de K_{bio}), como é o caso dos estrogênios naturais (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

De acordo com Joss et al. (2006), os compostos com pouca tendência para a sorção na biomassa aeróbia ($\log K_d \leq 2,0$), a divisão do volume reacional do reator em vários compartimentos (reator em regime hidráulico de fluxo em pistão) melhorou significativamente a remoção dos compostos biodegradáveis, quando comparado a um reator em regime hidráulico de mistura completa. O impacto positivo da aproximação do reator ao regime hidráulico de fluxo em pistão foi menos significativo para compostos com grande tendência para a sorção.

Joss et al. (2006) propuseram a seguinte classificação dos fármacos e DE quanto ao grau de biodegradabilidade:

- Substâncias com $K_{bio} < 0,1 \text{ L gSS}^{-1} \text{ d}^{-1}$ não apresentam remoção satisfatória pelo mecanismo de biodegradação, sendo a eficiência máxima de remoção do composto na ETE inferior a 20% para compostos com grande tendência para a sorção ($\log K_d > 3$);
- Substâncias com $0,1 \leq K_{bio} \leq 10 \text{ L gSS}^{-1} \text{ d}^{-1}$ devem ser parcialmente biodegradados com eficiência de remoção de 20 a 90%;
- Para compostos com $K_{bio} > 10$, espera-se uma boa remoção biológica (acima de 90%), sendo a eficiência dependente do regime hidráulico do reator; são observadas maiores eficiências de remoções em reatores com fluxo hidráulico do tipo pistão.

O ibuprofeno é um fármaco que possui sua remoção em WC atribuída principalmente ao mecanismo de biodegradação (TERNES et al., 2004; MATAMOROS; BAYONA, 2006).

De acordo com essas propriedades, os contaminantes podem ser divididos em três grandes grupos: os lipofílicos, com alto valor de K_{ow} ; os básicos ou não-iônicos; e os compostos ácidos, que apresentam hidrofiliabilidade e são iônicos. Os hormônios naturais e sintéticos, bem como os xenoestrogênios apresentam natureza lipofílica. A cafeína e o paracetamol são exemplos de compostos básicos com valores de pK_a elevados, acima de 9 e $\log K_{ow}$ entre 0,01 e 0,5, apresentam alta solubilidade em água, por isso são encontrados em maiores concentrações em matrizes aquáticas. E por fim, os fármacos ácido acetilsalicílico, diclofenaco e ibuprofeno são compostos de natureza hidrofílica, que tendem a se dissociar mais facilmente em meio aquoso. Condições tais como, temperatura, pH, salinidade, existência de substâncias húmicas ou material particulado, influenciam significativamente na solubilidade e destino desses compostos, facilitando ou dificultando sua degradação no meio natural. Os fármacos e a cafeína dificilmente se bioacumulam, pois apresentam baixa afinidade com tecidos gordurosos.

Os alquilfenóis são compostos que possuem baixa solubilidade em água, baixa pressão de vapor ($2,9 \times 10^{-6}$ atm a 25°C para o nonilfenol) e \log de K_{ow} próximo de 4, portanto estão presentes em todas as matrizes, mas muito pouco no ar (MULLER e SCHLATTER, 1998). A toxicidade dos alquilfenóis aumenta com o decréscimo no tamanho da cadeia alquílica. Dessa forma, o octilfenol e o nonilfenol são os compostos que apresentam o maior potencial estrogênico. Para os derivados etoxilados, foi verificado que a toxicidade aumenta com o decréscimo da cadeia etoxila. Os alquilfenóis etoxilados são facilmente biodegradados em estações de tratamento de esgoto e produtos tóxicos como o p-nonilfenol e p-nonilfenol etoxilados são formados, os quais apresentam atividade estrogênica. O produto da degradação tem a hidrofobicidade aumentada comparada aos compostos precursores, no qual valores de \log de K_{ow} entre 3,9 e 6,0 são encontrados. Devido a esse aumento no coeficiente de partição octanol-água os metabólitos apresentam tendência à bioacumulação nos organismos. Algas, peixes, patos, mexilhões e caranguejos bioacumulam nonilfenol e derivados (LINTELMANN, KATAYAMA e KURIHARA, 2003).

5.7 REDUÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES EM *WETLANDS* CONSTRUÍDOS DE FLUXO VERTICAL

Geralmente, WCFV são sistemas muito eficientes para o tratamento de águas residuárias municipais. As eficiências reportadas em diferentes países do mundo sob diferentes condições climáticas mostram que esses sistemas promovem um nível de saneamento satisfatório para os

principais constituintes dos esgotos, como os sólidos em suspensão, a matéria orgânica, nitrogênio e até mesmo organismos patogênicos (STEFANAKIS, AKRATOS e TSIHRINTZIS, 2014).

Entretanto, a remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em *wetlands* construídos, em especial os de fluxo vertical, aplicados no tratamento pós-tanque séptico, foi pouco estudada, sendo encontrados poucos trabalhos na literatura. Arubla et al. (2016) investigaram a remoção de fármacos em um tanque séptico seguido de um reator anaeróbico de fluxo ascendente na Colômbia. Como esperado, por tratar-se de um sistema convencional, foi observada baixa remoção de diclofenaco (50%), aspirina (15%), cafeína (0%) e ibuprofeno (0%).

Matamoros et al. (2007) estudaram a remoção de 13 fármacos e produtos de cuidados pessoais e os parâmetros $DBO_{5,20}$, SST e $N-NH_4^+$ em um WCFV piloto e compararam com um filtro de areia (FA). Os autores testaram quatro diferentes TAH: 13, 30, 70, e 160 mm dia⁻¹. As substâncias estudadas foram agrupadas em relação à eficiência de remoção: (i) alta eficiência de remoção, ou seja, >95% de remoção em um dos sistemas (cafeína, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno); (ii) moderada eficiência de remoção, entre 70 e 90% nos dois sistemas (diclofenaco). As concentrações de diclofenaco no efluente variaram entre 0,48 e 1,28 $\mu\text{g L}^{-1}$, com média de 0,82 $\mu\text{g L}^{-1}$ (n = 10). A remoção em condição não saturada foi de 73% para o WCFV e de 76% para o FA. Sob condição de saturação as remoções foram de 53% e 39%, respectivamente. Em um WCFH a remoção foi de 15% e em uma estação de tratamento de esgoto convencional a remoção variou entre 9 e 75%.

O diclofenaco foi considerado como moderadamente removido, mas as eficiências para os WCFV foram consideradas satisfatórias porque se trata de uma substância recalcitrante, de difícil remoção, de acordo com Heberer et al. (2002) e Yu et al. (2006). Os autores concluem que o WCFV foi mais eficiente do que o WCFH e moderadamente mais eficiente do que uma ETE convencional.

A remoção de AAS foi de 98% (WCFV não saturado) e 85% (WCFV saturado). A concentração média de entrada foi de 53,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ (45,7–72,3 $\mu\text{g L}^{-1}$; n = 15). De acordo com esses resultados, os autores afirmam que o AAS foi completamente removido nos processos de tratamento estudados.

O WCFV (plantado) e o FA (não plantado) tiveram eficiências de remoção similares para os compostos, mas o WCFV foi menos sensível ao decaimento da remoção em condição de sobrecarga (mais de duas vezes a taxa de aplicação hidráulica de projeto). Sob condição simulada de colmatção, a TAH e a presença de vegetação foram dois aspectos que afetaram a

remoção de fármacos, de $\text{DBO}_{5,20}$ e de N-NH_4^+ . O WCFV foi mais eficiente em termos de remoção e carga aplicada para a maioria dos compostos estudados em comparação com WCFH e o filtro não plantado. O curto tempo de detenção hidráulica (poucas horas), em comparação com outros *wetlands* construídos com TDH maiores, de dias ou semanas, faz com que o WCFV seja considerado um sistema de tratamento de efluentes muito apropriado em locais onde haja limitação de área (MATAMOROS et al., 2007).

De acordo com Li et al. (2014) há um consenso geral entre muitos pesquisadores de que *wetlands* construídos possuem um grande potencial no tratamento secundário de águas ou no polimento de águas residuárias para remoção de fármacos, mas estudos relevantes que reportem esse potencial são escassos e não são conclusivos a esse respeito em seus resultados. Os autores afirmam que o conhecimento a respeito da remoção de fármacos em *wetlands* construídos é limitado, apresentando algumas lacunas, em relação aos mecanismos de remoção envolvidos, à toxicidade dos fármacos aos micro-organismos e às plantas e à influência de parâmetros importantes (formato, fluxo hidráulico, temperatura e sazonalidade, pH, oxigênio e potencial redox).

Verlicchi e Zambello (2014) realizaram um trabalho de revisão com dados de 47 artigos, em que verificaram a ocorrência de 137 compostos farmacêuticos em efluentes de vários tipos de WC utilizados no tratamento de esgotos urbanos. Os autores tiveram como objetivo identificar o tipo de sistema mais eficiente na remoção desses compostos mais frequentemente detectados nas pesquisas. Foram encontradas 136 estações de tratamento de esgotos nessa revisão, incluindo sistemas de fluxo superficial e também de fluxo subsuperficial horizontal e vertical. Segundo os autores os WC apresentam potencial para contribuir na remoção desses compostos. Esses sistemas apresentam habilidade para a remoção de uma gama extensa de produtos químicos, devido aos diferentes processos bióticos e abióticos que ocorrem.

Ávila et al. (2014) estudaram quatro WCFV em escala piloto com diferentes configurações na avaliação da remoção de oito contaminantes emergentes em esgoto municipal, dentre eles: ibuprofeno, diclofenaco, 17α -etinilestradiol e bisfenol A. Um dos sistemas possuía cascalho como material de recheio, e os outros dois foram preenchidos com areia. A quarta unidade possuía cascalho sob condição saturada e aeração forçada. Todos os sistemas foram operados com pulsos a cada 1 hora, exceto um dos sistemas com areia, com pulsos a cada 2 horas. As unidades possuíam área de $6,2 \text{ m}^2$, com taxa de aplicação hidráulica de 95 mm dia^{-1} , taxa de carregamento hidráulico de $7-16 \text{ g COT m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ e foram plantadas com *Phragmites australis*. O wetland com areia mostrou eficiência significativamente maior ($p < 0,05$) do que o wetland com cascalho na remoção de parâmetros físico-químicos convencionais (SST, COT,

N-NH₄⁺) e dos contaminantes emergentes, exceto para o diclofenaco ($85 \pm 17\%$ vs. $74 \pm 15\%$, respectivamente). Segundo os autores, a frequência de aplicação de pulsos (1 hora e 2 horas) não afetou a remoção dos parâmetros convencionais. Foi verificada remoção significativamente menor para o bisfenol A no WC com pulsos a cada 2 horas (volume maior por pulso), provavelmente devido à maior condição redutora. Entretanto, o diclofenaco foi o único poluente que demonstrou uma tendência oposta, alcançando alta remoção nos WC que apresentaram condições menos oxidativas. Segundo os autores, a aeração ativa no leito com cascalho saturado aumenta a eficiência em comparação ao *wetland* sem aeração e atinge remoção similar ao *wetland* com areia.

Ávila et al. (2015) estudaram um *wetland* híbrido em escala real, com 317 m² de área no WCFV, 229 m² de área no WCFH, e 240 m² no WC de fluxo superficial, operando em série. Os *wetlands* vertical e horizontal foram plantados com *Phragmites australis* e o *wetland* de fluxo superficial recebeu uma mistura de espécies. Os autores afirmam que foi verificada uma excelente remoção dos parâmetros convencionais (98–99% em média para SST, DBO_{5,20} e N-NH₄⁺; n = 8). A remoção de poluentes emergentes foi muito alta (superior a 80% para todos os compostos). Os autores atribuem isso ao efeito das temperaturas elevadas, bem como, às diferentes condições físico-químicas que ocorrem nos diferentes WC, o que permite a combinação de vários mecanismos bióticos e abióticos (biodegradação, sorção, volatilização, hidrólise, fotodegradação). Enquanto mecanismos de metabolismo aeróbio e a retenção de sólidos são incrementadas em WCFV, outros mecanismos como a degradação anaeróbia e a sorção predominarão em WCFH.

De acordo com Ávila (2013), a frequência de alimentação em WCFV mostrou diferença significativa na remoção de contaminantes emergentes, considerando pulsos a cada hora e pulsos a cada duas horas (médias de 82% e 85%, respectivamente, para todos os compostos estudados) (TAH = 95 mm d⁻¹; carga orgânica superficial = 12 g COT m⁻² d⁻¹). Isto pode ser atribuído ao menor tempo de contato e menor renovação da entrada de oxigênio no filtro com aplicação a cada uma hora. Além disso, o WC com cascalho (4-8 mm) apresentou eficiência significativamente menor do que a unidade com areia (1-3 mm) (médias de 74% e 85% para todos os compostos estudados, respectivamente). A granulometria menor da areia resultou em espaços porosos menores, promovendo uma melhor capacidade de filtração, uma área superficial maior para o crescimento do biofilme e um tempo maior de contato do efluente com o material de preenchimento, conseqüentemente aumentando a eficiência. Ainda, a utilização de aeração forçada no VCFV não resultou em um aumento na remoção de contaminantes em

comparação ao filtro típico (sem aeração mecanizada), sendo a média de remoção em ambas as unidades de 85%.

Rühmland et al. (2015) estudaram a remoção de 18 fármacos e metabólitos, com foco no processo de fotodegradação, dentre eles o diclofenaco, em um WC de fluxo subsuperficial (plantado com *Phragmites australis*, *Lemna* e algas flutuantes; A = 1320 m²; TDH = 11 dias) e duas lagoas, uma com plantas (*Iris pseudocorus*, *Scirpus* sp., *Carex* sp., *Lemna* e algas flutuantes; A = 1520 m²; TDH = 5,5 dias) e outra sem plantas (A = 1550 m²; TDH = 4 dias), que funcionavam como unidades de tratamento avançado para um reator biológico convencional municipal. Treze poluentes tiveram remoção superior a 70%. A maior remoção de diclofenaco foi de 82% no verão de 2012 (fase I), na lagoa sem plantas. Nessa fase a remoção no *wetland* foi de 20% e de 65% na lagoa com plantas. Na fase II, no verão de 2013, o comportamento foi parecido, com remoções de 81%, 71% e 35%, na lagoa, na lagoa com plantas e no *wetland*, respectivamente.

Na fase III, no inverno de 2014 a remoção para o *wetland* foi de 20% e para a lagoa sem plantas foi de 50%. Nessa fase a lagoa com plantas não foi monitorada. As concentrações de diclofenaco encontradas no efluente foram 2,2±0,44 µg L⁻¹ (fase I; verão 2012), 1,9±2,1 µg L⁻¹ (fase II; verão 2013) e 3,29±0,64 µg L⁻¹ (fase III; inverno 2014). Neste trabalho a maior remoção de diclofenaco ocorreu na lagoa sem plantas, devido ao caráter recalcitrante do diclofenaco e ao fato de haver maior possibilidade de fotodegradação nessa unidade do que na lagoa com plantas e no *wetland*.

Assim, os autores sugerem como opção de otimização do sistema na remoção geral de diversos tipos de fármacos, a aplicação de um *wetland* para remoção inicial de compostos anaerobicamente degradáveis, seguido de uma lagoa sem plantas para a remoção de uma diversidade maior de fármacos durante todo ano, por meio do processo de fotodegradação, como é o caso do diclofenaco, dentre outros compostos de remoção mais difícil. Essa ideia de otimização leva em consideração que alguns tipos de WC são melhores para a remoção de compostos específicos. O verão, que apresenta muita radiação solar e temperaturas mais elevadas, é tido como a época do ano mais eficiente na remoção de micropoluentes (HIJOSA-VALSERO et al., 2011). Dessa forma, Rühmland et al. (2015) sugerem que eficiência de remoção de fármacos em WC durante o inverno é crucial na escolha dessa tecnologia para o tratamento de águas residuárias.

Rühmland et al. (2015) afirmam que a remoção depende do processo dominante envolvido (biodegradação aeróbia, biodegradação anaeróbia e fotodegradação). Segundo os autores os sistemas que promovem o crescimento de biofilme em substrato como os WC de

fluxo subsuperficial apresentam potencial de alta remoção de compostos por biodegradação no inverno. A substituição de substrato de areia por matérias sorbentes pode aumentar a remoção pelo mecanismo de sorção, podendo ser uma alternativa para a eliminação de micropoluentes (DORDIO; CARVALHO; PALACE, 2013).

Song et al. (2009) estudaram a remoção de Estrona (E1), 17 β -Estradiol (E2) e 17 α -Ethinilestradiol (EE2) utilizando três WCFV no polimento de efluentes tratados convencionalmente por lodos ativados no Japão. Cada unidade tinha 0,15 m² de área, com medidas de 0,5 m por 0,3 m, sendo o primeiro extremamente raso (profundidade = 7,5 cm), o segundo raso (profundidade = 30,0 cm) e o terceiro com profundidade comum (60,0 cm). As unidades foram preenchidas com areia (d₅₀ = 1 mm, d₁₀ = 0,8 mm, d₉₀ = 1,2 mm, e porosidade = 26%) e plantadas com *Phragmites australis*. O tempo teórico de retenção hidráulica (TRH) foi de 3,1, 12,4 e 24,8 h, respectivamente. Cada WC recebeu 22,5 L de efluentes do tratamento terciário por dia, em 96 aplicações iguais (15 min de intervalo), o que resultou em uma taxa de carregamento hidráulico de aproximadamente 1,3 g DQO m⁻² d⁻¹. Foram realizadas apenas três coletas e análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (HPLC/MS; *high pressure liquid chromatography/spectrometry mass*). As concentrações de estrógenos no efluente aplicados nos WC (tratado por lodo ativados) foram de 0,39–10,49 ng L⁻¹ para E1, 1,35–9,05 ng L⁻¹ para E2 e 0,59–6,56 ng L⁻¹ para EE2. As três unidades apresentaram eficiências de remoção consideradas moderadamente boas pelos autores. As maiores eficiências de remoção, de 67,8 \pm 28,0% (E1), 84,0 \pm 15,4% (E2) e 75,3 \pm 17,6% (EE2) foram verificadas no WC mais raso (ER). Foi verificada maior remoção com a operação na condição não saturada, o que sugere que manter uma condição aeróbica em WC é importante para a remoção de estrógenos.

Amostragens de areia dos WC indicaram que a maior eficiência no sistema com menor profundidade pode ter ocorrido devido à maior densidade de raízes e à condição superior de entrada de oxigênio. Os estrógenos adsorvidos na areia (12%) indicam que os processos bióticos se destacam na remoção de E1, E2 e EE2.

Ávila et al. (2017) obtiveram remoção altas e moderadas para alguns poluentes emergentes em *wetlands* construídos. Foi avaliada a remoção de sulfametoxazol (antibiótico), carbamazepina (anticonvulsivo), N,N-dimetil-meta-toluamida (DEET, repelente de insetos), Tris (2-cloroetil) fosfato (TCEP, retardante de chamas), sucralose (adoçante), trimetoprim (antibiótico), cafeína e fluoxetina (antidepressivo) em um sistema experimental na Espanha composto por: um tanque Imhoff seguido de três estágios de WC (dois WCFV com 1,5 m² com alternância de alimentação e repouso, um WCFH com 2 m² e um wetland superficial de 2 m²

em série). Foi aplicada recirculação de 50% do efluente final ao tanque Imhoff. A remoção de cafeína, fluoxetina e sucralose foram de 80%, 27% e 30%, respectivamente, enquanto a remoção de sulfametoxazol, carbamazepina, TCEP foram muito baixas (insignificantes).

SgROI et al. (2018) obtiveram remoções altas de cafeína (95 vs. 90%) e dos antibióticos trimetoprima (99 vs. 87%) e sulfametoxazol (64 vs. 4%) na Espanha, em dois WCFV, sendo a redução um pouco maior no WC com fundo saturado (0,35 m) do que no WC não saturado. A remoção de DEET foi maior na unidade sem saturação parcial (34 vs. 63%). A remoção de sucralose, assim como no trabalho de Ávila et al. (2017), foi insignificante. As maiores remoções de DBO₅ (81%), DQO (67%) e COT (72%) ocorreram no WC sem saturação, enquanto o WCFH e o WFS apresentaram as maiores eficiências na remoção de nitrogênio total (60). O WC parcialmente saturado apresentou a melhor performance na redução do NT do que a unidade sem saturação (52 vs. 35%).

Na Tabela 1 apresenta-se um resumo da remoção de fármacos (cafeína, diclofenaco, dipirona, ibuprofeno e paracetamol) em *wetlands* construídos de fluxo vertical. Destacam-se os estudos sobre a remoção de diferentes tipos de poluentes emergentes na Espanha, utilizando diferentes configurações de *wetlands* construídos, de fluxo horizontal e vertical, bem como com fundo parcialmente saturado e com recirculação de efluentes tratados, estratégias utilizadas principalmente para a remoção de nitrogênio nesses sistemas.

Tabela 1 - Redução de poluentes emergentes em *wetlands* construídos em águas residuárias

Autor	Localização	Tipo	Fluxo hidráulico	Remoção (%)
Afonso-Olivares, Sosa-Ferrera e Santana-Rodríguez (2017)	Espanha	Real	WCFV+WCFH	CAF: 79,9 DCF: -25,1 DPN: 83,7 IBU: 3,91
Ávila et al. (2014)	Espanha	Real	WCFV	DFC: 89 IBU: 58 PCT: 99
Ávila et al. (2015)	Espanha	Piloto	WCFH+WCFV	DCF: 89 PCT: 99
Ávila et al. (2017)	Espanha	Piloto	WCFV/WCFH	CAF: 80
Matamoros et al. (2007)	Dinamarca	Piloto	WCFV	DCF: 73
Sgroi et al. (2018)	Espanha	Piloto	WCFV/WCFVS	CAF: >90
Vystavna et al. (2017)	Ucrânia	Real	WCFH+WCFV	CAF: 90 DCF: 95 IBU: 60 PCT: 80

* WCFV = fluxo vertical, WCFH = fluxo horizontal, WCFS = fluxo superficial, WCFVS: fluxo vertical saturado, CAF = cafeína, DCF = diclofenaco, DPN: dipirona, IBU = ibuprofeno, PCT = paracetamol.

6 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi desenvolvido em um sistema experimental de tratamento de efluentes constituído por um tanque séptico e um *wetland* construído de fluxo vertical. Esse sistema foi operado e monitorado durante 21 meses, de janeiro de 2016 a setembro de 2017, com quatro diferentes fases operacionais (períodos sem recirculação e com 50% de recirculação) e com diferentes espécies de plantas (*Heliconia psittacorum* e *Canna* spp.).

A estação experimental de tratamento de esgotos foi instalada junto ao prédio 35, sendo este o quarto de seis prédios da Casa do Estudante Universitário, dentro do Campus da Universidade Federal de Santa Maria, RS. A operação do experimento foi iniciada em setembro de 2015, sendo avaliada neste trabalho a redução de fármacos e desreguladores endócrinos nos esgotos tratados na ETE após o *start-up*, com as plantas bem desenvolvidas.

Este trabalho foi desenvolvido com recursos oriundos de um projeto de pesquisa financiado pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), denominado RENTED – Rede Nacional de Tratamento de Esgotos Descentralizados, por meio do governo federal. A rede foi criada pela Chamada pública MCT/MCIDADES/FINEP/Ação Transversal – Saneamento Ambiental e Habitação – 06/2010.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

6.1 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS EXPERIMENTAL

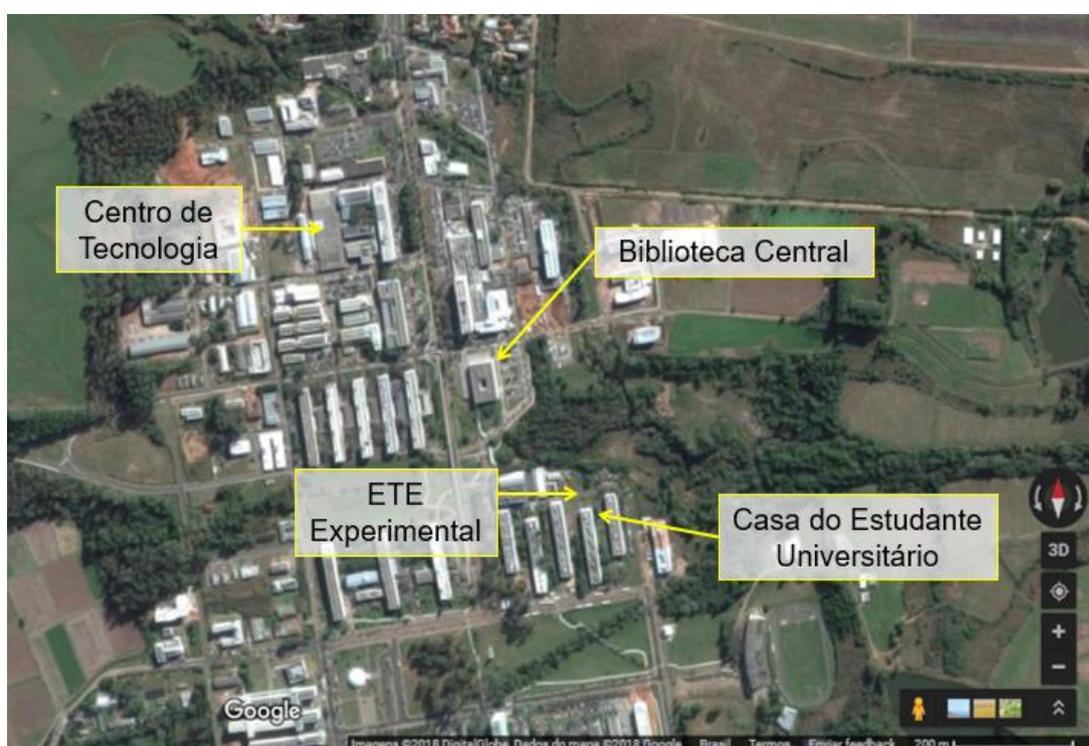
As unidades da estação de tratamento de esgotos experimental na Casa do Estudante Universitário da UFSM são: reservatório de armazenamento, tanque séptico, *wetland* construído de fluxo vertical e tanque de cloração. A vazão de projeto adotada nesta pesquisa foi de 1.500 L d⁻¹, equivalente a 10 habitantes. O efluente doméstico não segregado utilizado no sistema de tratamento foi desviado por meio de uma derivação antes de um tanque séptico do prédio 35 da Casa do Estudante Universitário, e armazenado em um reservatório em concreto circular enterrado com cerca de 3 m de profundidade.

A estação experimental funciona em escala piloto, diariamente, de forma automatizada, com ocorrência de alguns casos isolados de falta de esgoto para alimentação do sistema em finais de semana que coincidam com algum feriado. Apesar de tratar-se de um experimento em escala-piloto, o sistema funciona sob condições reais, para o tratamento de águas residuárias

domésticas não-segregadas, com entrada da precipitação pluviométrica no *wetland* construído. Na Figura 4 apresenta-se a localização da ETE experimental na UFSM.

O esgoto tratado na ETE é captado na primeira caixa de lançamento do Prédio 35, localizada a cerca de 20 m, sendo conduzido até um reservatório de armazenamento por meio de uma tubulação de PVC. O volume de esgoto gerado no prédio foi medido em 2015, resultando em cerca de 10 mil litros por dia.

Figura 4 - Localização da ETE experimental na UFSM



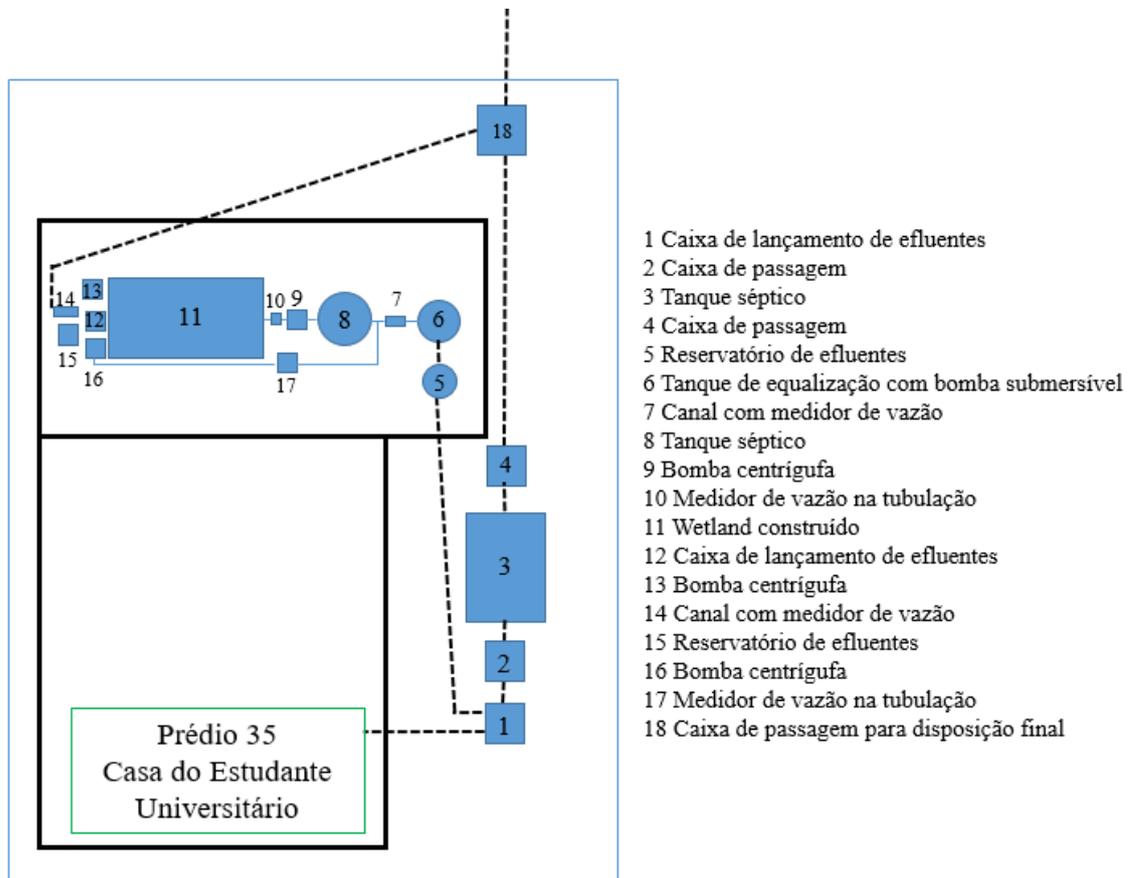
Fonte: Adaptado de Google Earth (2018).

Na Figura 5 apresenta-se um esquema com todas as unidades da ETE experimental. Na Figura 6 é apresentado um fluxograma com as unidades de tratamento e os pontos de coleta de efluentes. A caracterização quantitativa foi feita por meio de medição de vazão em quatro pontos distintos no sistema experimental, denominados pontos efluente bruto (EB), tanque séptico (TS), *wetland* construído (WC) e recirculação ao tanque séptico (R).

A medição de vazão de entrada de esgoto bruto no TS e de saída do esgoto tratado no WCFV foi realizada por meio de medidores ultrassônicos, instalados em canais com vertedores triangulares. A medição de vazão de entrada de esgoto do TS, no WCFV e também a medição

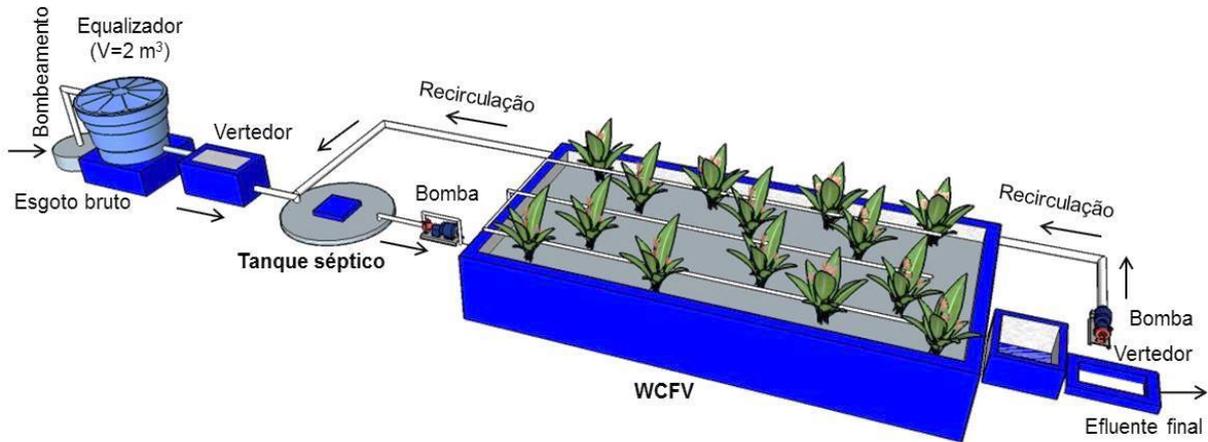
de vazão de recirculação são realizadas com a utilização de medidores eletromagnéticos instalados na tubulação.

Figura 5 - Esquema da ETE na Casa do Estudante Universitário



O tanque séptico circular foi construído abaixo do nível do solo, dimensionado de acordo com a NBR 7229 (ABNT, 1993), conforme Equação 1. Considerou-se uma habitação unifamiliar com número de pessoas (N) = 10 habitantes, uma contribuição de efluente bruto de 3.000 L d^{-1} (contribuição de $150 \text{ L pessoa}^{-1}$) mais a vazão de 100% recirculação (efluente tratado no WCFV que retorna ao tanque séptico), uma contribuição de lodo fresco (L_f) de $1 \text{ L pessoa}^{-1} \text{ d}^{-1}$, tempo de detenção (T) de 1 d, intervalo de limpeza de 1 ano e taxa de acumulação total de lodo (K) de 65 dias. Dessa forma, o TS foi projetado para um volume útil total de $4,65 \text{ m}^3$. As dimensões resultantes foram: profundidade útil = 1,5 m; diâmetro = 2,0 m e $A = 3,39 \text{ m}^2$.

Figura 6 - ETE experimental instalada na Casa do Estudante Universitário da UFSM



Fonte: DECEZARO (2018).

$$V = 1000 + N(C T + K L f) \quad (1)$$

O tanque séptico foi chamado de modificado, pois a entrada de esgoto bruto ocorre de forma intermitente, com variação de nível d'água dentro do tanque. Quando há o rebaixamento a um determinado nível, automaticamente são acionados sensores de nível instalados dentro do tanque (boias elétricas) para que ocorra a entrada de esgoto bruto. Além disso, este tanque, diferentemente dos tanques sépticos convencionais, foi projetado por receber juntamente com o esgoto bruto, o efluente do WCFV, que contém alta concentração de $N-NO_3^-$.

O WCFV foi dimensionado para uma TAH de 120 mm d^{-1} , considerando a aplicação de 100% de recirculação. Dessa forma, para atender a uma vazão de esgoto bruto de 1.500 L d^{-1} (equivalente a 10 pessoas, com contribuição de $150 \text{ L pessoa}^{-1} \text{ d}^{-1}$) mais um cenário de 1.500 L d^{-1} de recirculação (100%), a vazão afluyente ao WCFV deve ser aproximadamente 3.000 L d^{-1} . Para essa vazão e uma TAH de 120 mm d^{-1} , a área superficial necessária é de 25 m^2 . Como a relação comprimento/largura adotada foi igual a 2, as dimensões resultantes do WCFV foram 7 m de comprimento por 3,5 m de largura, ou seja, área superficial de $24,5 \text{ m}^2$. A altura total foi de 1,15 m. As laterais e o fundo do WCFV foram impermeabilizados com manta asfáltica. O dimensionamento foi realizado somando-se as entradas por convecção e difusão ao transporte de oxigênio via macrófitas ($0,02 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) (KADLEC; WALLACE, 2009). A concentração

de O₂ obtida nesse cálculo deve ser maior que a demanda, que é, aproximadamente 4,3 mg O₂ mg⁻¹ N-NH₄⁺ oxidada (PLATZER, 1999).

O WCFV possui profundidade do leito filtrante de 0,75 m. Foram preenchidas três camadas de brita: uma camada de brita 2 no fundo de 0,20 m, uma camada filtrante média brita 1 de 0,50 m (d₁₀ = 9,5 mm, d₃₀ = 12,5 mm, d₆₀ = 15 mm; coeficiente de uniformidade = 1,58) e uma camada de fundo de 0,05 m, conforme Tabela 2. Os parâmetros d₁₀ e d₆₀ são diâmetros efetivos do meio filtrante (d_n = diâmetro dos grãos do meio filtrante em milímetros, tal que n, em porcentagem, dos grãos seja menor que aquele, em termos de massa).

O ensaio granulométrico do material filtrante foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC) da UFSM, de acordo com a NBR 7181 (ABNT, 1984). Foram obtidos os coeficiente de uniformidade (U) = 1,58 e o coeficiente de curvatura (CC) = 1,10. O coeficiente de uniformidade do meio filtrante é a relação entre os diâmetros efetivos d₆₀ e d₁₀, a qual expressa a dispersão dos diâmetros de grãos componentes do meio; quanto maior este número, mais variados são os diâmetros dos grãos. O coeficiente de curvatura fornece o formato da curva permitindo detectar descontinuidades no conjunto.

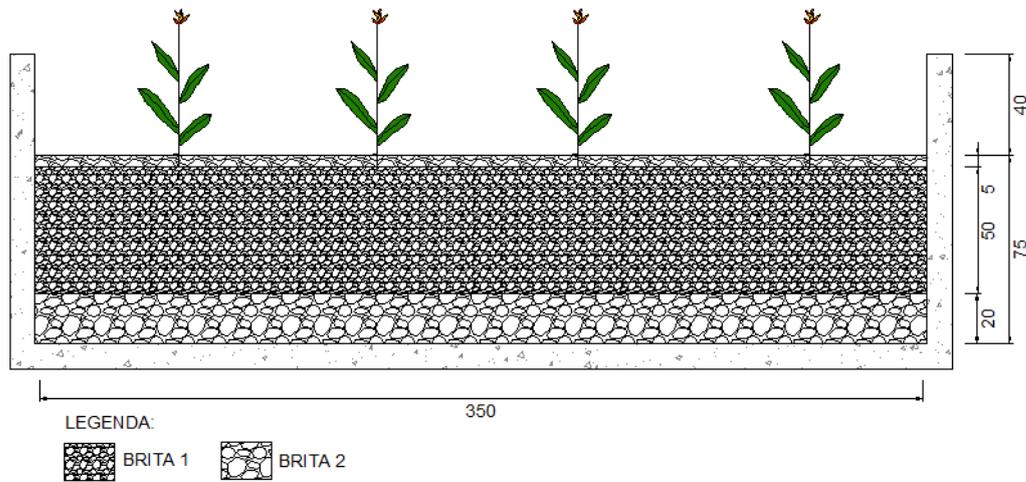
A brita foi escolhida para preenchimento do WCFV porque é um material com boa condutividade hidráulica (0,15-0,25 m s⁻¹) (INSTITUTO DE PESQUISAS RODOVIÁRIAS, 2006), utilizado a fim de prolongar a vida útil do filtro, atenuando o processo de colmatção. A disposição em camadas do material de preenchimento (brita 1 e brita 2) está representada na Figura 7.

Tabela 2 – Características do *wetland* construído de fluxo vertical

Parâmetro	Unidade	Valor
Vazão de entrada	L dia ⁻¹	1.500
Dimensões	m (C x L x p)	7,0 x 3,5 x 0,75
Material filtrante	Profundidade das camadas: m Diâmetro do material Ø: mm	0,05 brita n. 2 (19,1 mm), 0,50 brita n. 1 (25 mm), 0,10 brita n. 2 (19,1 mm)

O preenchimento do WCFV com brita ocorreu com auxílio de máquina retroescavadeira. Toda brita utilizada foi previamente lavada com assistência de trator com carreta pipa. A pipa foi abastecida com água bruta proveniente de um dos reservatórios da UFSM.

Figura 7 - Espessura das camadas de brita no WCFV (em centímetros)



Fonte: Decezaro (2016).

A tubulação de distribuição de esgoto foi colocada 50 cm acima da superfície do WCFV, fixada em suportes de ferro. A distribuição ocorre em três linhas de tubo PVC de 32 mm de diâmetro com orifícios de 6 mm de diâmetro. Nessa unidade, a água residuária aplicada percola verticalmente até atingir uma tubulação de coleta localizada no fundo, também em três linhas, com tubos PVC de 40 mm de diâmetro, contendo orifícios de 8 mm de diâmetro. Na tubulação de drenagem foram conectados tubos de ventilação, um para cada linha de drenagem. Outros detalhes construtivos da ETE podem ser encontrados no trabalho de Decezaro (2016).

O WCFV foi plantado inicialmente com a planta *Heliconia psittacorum*, conhecida como Helicônia-papagaio, em outubro de 2015 (Figura 8). A densidade de transplântio foi de 7,7 mudas m^{-2} (3 indivíduos por muda), adquiridas de uma empresa localizada em Florianópolis-SC.

A *Heliconia psittacorum* apresenta ampla distribuição por todo o território nacional, tem hábito musóide (as folhas têm pecíolos grandes, em posição vertical, tomando a aparência das musas), apresenta rizomas do tipo simpodial e inflorescências eretas com brácteas distribuídas em um único plano. O florescimento, ocorre o ano todo. Embora o florescimento ocorra o ano todo, existe uma florada mais acentuada de dezembro a maio. A *Heliconia psittacorum* é cultivada tanto visando seu emprego como planta de jardim, como comercializada como flor de corte (PINTO, 2007).

Figura 8 – WCVF (a) após o transplante de *Heliconia psittacorum* (04/11/2015) e (b) com plantas em crescimento (02/03/2016)



Fonte: O autor (2016).

A *Heliconia psittacorum* é uma planta nativa do Brasil, sendo essencialmente tropical, entouceirada e rimatoza, com ramos de textura herbácea. A touceira pode alcançar de 1,5 a 2,0 m de altura, com inflorescências curtas e duráveis, produzidas o ano inteiro e principalmente no verão, com hastes longas e eretas. É uma planta que aprecia o calor e a umidade tropicais e tolera o frio subtropical característico da região Sul (COSTA, 2005).

Apesar do custo associado à utilização desta planta (R\$ 17,0 por unidade), alguns fatores motivaram a sua escolha, como a beleza das flores (aspecto paisagístico da obra) e a possibilidade de avaliar a utilização da Helicônia em WC. Existem poucos trabalhos publicados em que foi utilizada *Heliconia psittacorum*: Paulo et al. (2007), Norte, Zanella e Alves (2015) no Brasil; Sandoval (2009), Peña-Salamanca et al. (2013) e Toro-Vélez et al. (2016) na Colômbia; Konnerup, Koottatep e Brix (2009), na Tailândia; Gutiérrez-Mosquera e Peña-Varón (2011) no México. Nestes estudos se aponta o potencial de utilização dessa planta devido à boa adaptação, ao crescimento acentuado, à assimilação de nutrientes e ao embelezamento das unidades de tratamento de esgoto.

As plantas entraram em senescência em maio de 2016 e o WC continuou em operação normalmente para avaliar a situação. Como as plantas não suportaram as baixas temperaturas no outono e no inverno em Santa Maria, em setembro de 2016 foi feita uma poda para retirada de todas as plantas mortas da superfície do WCFV (Figura 9).

Figura 9 – Plantas no WCFV secando no inverno (17/06/2016)



Fonte: O autor (2016).

Em outubro de 2016 o WCFV foi replantado com as plantas das espécies *Canna x generalis* e *Canna indica*, com flores amarelas e vermelhas. Estas plantas apresentaram bom desenvolvimento e crescimento rápido após o transplante. As plantas foram colhidas nas proximidades do Campus da UFSM, estando bem adaptadas às condições climáticas da região (Figura 10).

Figura 10 - WCFV plantado com *Canna x generalis* e *Canna indica*



Fonte: O autor (2018).

A *Canna x generalis* e a *Canna indica*, conhecidas como Bananeirinha-de-jardim, Beri, Birí, Cana, Cana-da-índia, é uma planta de folhagem bastante vistosa e verde, às vezes arroxeadada ou variegada, composta de folhas coriáceas e grandes. Suas inflorescências são compostas de flores grandes de coloração rósea, vermelha, laranja, salmão ou amarela, que surgem na primavera e verão. Sua utilização no paisagismo está ligada à sua adaptação à locais bastante úmidos a pleno sol, como áreas adjacentes à laguinhas e fontes. Estas plantas podem formar belos maciços e bordaduras, ao longo de muretas e como fundo para plantas menores.

6.2 CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Na Tabela 3 apresenta-se um resumo das condições operacionais do WCFV nas fases I, II, III e IV, com número de bateladas aplicadas por dia, volume médio de esgoto por pulso, horário, taxa de aplicação hidráulica real e de projeto.

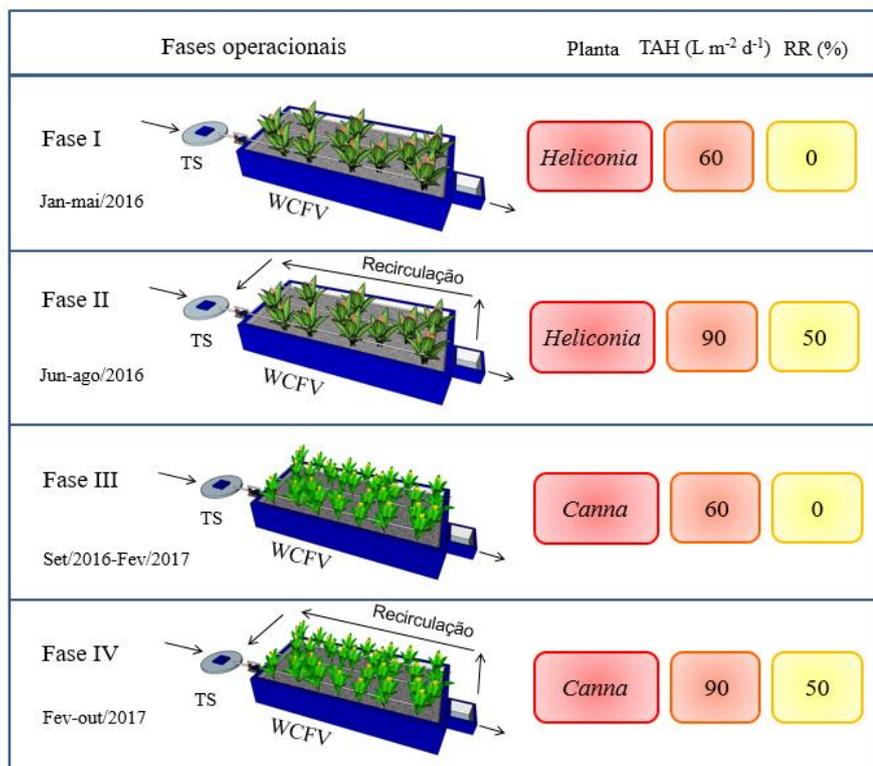
A intenção da recirculação adotada no sistema foi proporcionar a passagem das frações de nitrogênio por diferentes ambientes (anaeróbio, aeróbio e anóxico), com a intenção de se completar o ciclo de remoção deste nutriente. Dessa forma, num sistema de tanque séptico e WCFV com recirculação, é esperado que a amonificação ocorra tanto no tanque séptico quanto no WCFV, a nitrificação aconteça no WCFV (ambiente aeróbio), e a desnitrificação iniciada no tanque séptico, devido à entrada de efluente nitrificado nesta unidade (ambiente anóxico) (DECEZARO, 2018).

Nesta pesquisa, foi avaliada a influência da recirculação na redução de micropoluentes, considerando as razões de recirculação de efluentes do WCFV ao tanque séptico de 0 e 50%. Foi utilizada recirculação nas fases II e IV, com taxa de aplicação hidráulica de projeto de 90 L m² d⁻¹. Nas fases I e III a TAH de projeto foi de 60 m² d⁻¹. Para o cálculo da TAH foi considerado o volume de esgoto dividido pela área superficial do WCFV (24,5 m²).

Na Figura 11 apresenta-se um esquema em resumo com as quatro fases operacionais estudadas, com destaque para as diferentes plantas utilizadas e a aplicação da recirculação de esgoto tratado no WCFV ao TS.

Tabela 3 - Condições operacionais do WCFV em casa fase operacional da ETE

Fase operacional	Número de bateladas	Volume médio (L)	Horário	TAH real (L m ⁻² d ⁻¹)	TAH projeto (L m ⁻² d ⁻¹)
I (07/01/2016-19/05/2016)	8	179,82 (1 min)	8:30 - 17:15	58,07	61,22 (1500/24,5)
II (20/05/2016-30/08/2016)	8	270,15 (2 min)	8:30 - 17:15	88,21	91,84 (2250/24,5; 50%)
III (01/09/2016-02/02/2017)	8	179,82 (1 min)	8:30 - 22:30	59,60	61,22 (1500/24,5)
IV (03/02/2017-31/10/2017)	8	281,25 (2 min)	8:30 - 22:30	88,21	91,84 (2250/24,5; 50%)

Figura 11 - Fases operacionais da ETE experimental com *Heliconia psittacorum* e com *Canna x generalis* e *Canna indica*

Fonte: Adaptado de Decezaró (2018).

A desinfecção dos efluentes tratados no WCFV foi estudada na pesquisa de Trevisan (2017), sendo realizada etapa de pós-tratamento com hipoclorito de sódio e uma bomba eletromagnética pulsante, da marca Clorando[®]. A homogeneização e tempo de contato foram condições limitantes à eficiência da cloração, sendo inerentes a montagem do sistema e ao local de injeção do cloro, já que a dosadora estava instalada na linha de recalque da bomba centrífuga de saída do WC. Quando a bomba era acionada pela boia de nível ocorria a ativação da bomba dosadora de cloro.

Foram realizadas 8 coletas para avaliar a redução de fármacos e desreguladores endócrinos por meio da cloração dos efluentes do WCFV.

O tempo de percolação do efluente no WCFV foi determinado por Decezaro (2016, 2018). Testes hidrodinâmicos foram realizados no decorrer do tempo de operação do WCFV (jan./2016-jan./2018), em diferentes fases de desenvolvimento das plantas e em diferentes condições operacionais (TAH). O traçador utilizado foi a rodamina WT (RWT).

Os testes foram feitos conforme recomendações de um guia elaborado por Headley e Kadlec (2007) para aplicação de testes hidrodinâmicos em WC. Em resumo, a cada teste uma quantidade determinada de traçador era previamente diluída em 10 L de água da torneira e colocado dentro do tanque séptico, instantes antes da aplicação de um pulso, tempo suficiente para sua mistura com o esgoto do tanque. Foram registradas tanto no afluente quanto no efluente do WCFV, a fluorescência e a vazão, durante o período de 120 min após o pulso, em intervalos regulares, com leituras mais frequentes em períodos com maior variação de vazão. As concentrações de RWT foram obtidas com a utilização de uma curva fluorescência x concentração de RWT. Mais detalhes da metodologia adotada constam no trabalho de Decezaro (2016).

6.3 COLETAS DE AMOSTRAS E ANÁLISES LABORATORIAIS

São apresentadas aqui as metodologias e os pontos de coleta e análises dos parâmetros clássicos para caracterização de águas residuárias e avaliação da eficiência de redução de poluentes na ETE experimental. Apresenta-se também as metodologias aplicadas nas coletas e análises dos microcontaminantes que foram avaliados (fármacos e desreguladores endócrinos).

6.3.1 Coletas de amostras e análises de parâmetros clássicos

As coletas de amostras para a determinação de parâmetros físico-químicos e microbiológicos clássicos foram realizadas em três pontos na Estação Experimental: Ponto 1: Efluente bruto (EB), Ponto 2 – Efluente do tanque séptico (TS) e Ponto 3 – Efluente do *wetland* construído de fluxo vertical (WC) (Figura 12).

Figura 12 - Pontos de coleta de efluentes na Estação Experimental: (a) EB, (b) TS, (c) WCFV e (d) CL.



Fonte: O autor (2018).

Os parâmetros físico-químicos clássicos analisados foram: oxigênio dissolvido, pH, temperatura, alcalinidade total, DQO, DBO_t , DBOs, série de nitrogênio: nitrogênio total Kjeldhal (NTK), nitrogênio amoniacal ($N-NH_4^+$), nitrito ($N-NO_2^-$) e nitrato ($N-NO_3^-$), e série de sólidos: sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), sólidos em suspensão totais (SST), sólidos em suspensão fixos (SSF), sólidos em suspensão voláteis (SSV) e sólidos sedimentáveis (SSed). As análises laboratoriais foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Water and Wastewater Examination* (APHA, 2012).

A avaliação da eficiência de remoção de matéria orgânica carbonácea, de nitrogênio e sólidos foi realizada na pesquisa de Decezaro (2016; 2018). Foi estudada a instalação da estação experimental e o início de operação do sistema, bem como a utilização de diferentes fases operacionais, com recirculação e com plantas diferentes.

As análises laboratoriais foram realizadas no Laboratório de Engenharia e Meio Ambiente (LEMA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. As análises da série

nitrogenada foram realizadas no Laboratório de Ecologia Florestal (LABEFLO), do Departamento de Engenharia Florestal da UFSM (Quadro 1).

Quadro 1 – Parâmetros monitorados e métodos analíticos para análises físico-químicas

Parâmetro	Método	Código (APHA, 2012)
Oxigênio dissolvido (OD)	Eletrométrico	4500-O G.
Temperatura (T)	Termométrico	2550
pH	Eletrométrico	4500-H ⁺ B.
Alcalinidade total (Alcal. total)	Titulométrico	2320
Sólidos em suspensão totais (SST)	Gravimétrico	2540 D
Sólidos em suspensão fixos (SSF)	Gravimétrico	2540 E
Sólidos em suspensão voláteis (SSV)	Gravimétrico	2540 E
Sólidos totais (ST)	Gravimétrico	2540 B
Sólidos totais fixos (STF)	Gravimétrico	2540 E
Sólidos totais voláteis (STV)	Gravimétrico	2540 E
Sólidos sedimentáveis (SSd)	Gravimétrico	2540 F
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	Respirométrico - manométrico	5210 D
Demanda química de oxigênio total (DQOt)	Refluxo fechado - colorimétrico	5220 D
Demanda química de oxigênio solúvel (DQOs)	Refluxo fechado - colorimétrico	5220 D
Nitrogênio total Kjeldahl (NTK)	Macro-Kjeldahl	4500-N _{org} B.
Nitrogênio amoniacal (N-NH ₄ ⁺)	Destilação e titulometria	4500-NH ₃ B.; 4500-NH ₃ C.
Nitrogênio nitrito (N-NO ₂ ⁻)	Cromatografia iônica	4110
Nitrogênio nitrato (N-NO ₃ ⁻)	Cromatografia iônica	4110

6.3.2 Coletas de amostras e análises de micropoluentes

As coletas de amostras para análise de fármacos e desreguladores endócrinos foram realizadas quinzenalmente em três pontos de amostragens (EB, TS, WC), e em seguida transportadas para o Laboratório de Engenharia e Meio Ambiente (LEMA), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSM.

As primeiras amostragens realizadas em 2016 ocorriam no período da manhã, no momento da batelada que ocorria às 11:00, de forma a viabilizar o transporte de amostras utilizando o veículo oficial da universidade para o Laboratório em Frederico Westphalen-RS, onde seriam realizadas as análises cromatográficas. Após passou-se a coletar às 8h 30min para realização das análises no Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas (LARP), no Departamento de Química da UFSM.

As coletas de amostras foram realizadas utilizando frascos de vidro âmbar previamente descontaminados com detergente Extran e ácido nítrico 30%. Os frascos foram acondicionados em caixa de poliestireno com gelo para refrigeração à temperatura menor do que 4 °C. Após a coleta em cada frasco foi adicionado 5 mL de metanol grau HPLC para preservação das amostras, de forma a cessar a atividade microbiana (PERON, 2007).

A partir do dia 12/05/2016 as etapas de filtração, condicionamento dos cartuchos e extração da fase sólida começaram a ser realizadas em Santa Maria, no Laboratório de Engenharia e Meio Ambiente (LEMA).

Na Tabela 4 são apresentadas as datas das coletas de amostras realizadas entre janeiro de 2016 e setembro de 2017 (n = 38).

A partir de 30/11/2016 começaram a ser feitas análises em duplicata.

No dia seguinte à coleta foi realizada a filtração das amostras sob vácuo, utilizando sequencialmente membrana de celulose de 25 µm, membrana de celulose de 8 µm e membrana de fibra de vidro de 0,7 µm. Para a extração em fase sólida (SPE, *solid phase extraction*) foi utilizado um Manifold da marca Supelco[®], com cartuchos Strata-SAX, utilizados para remover surfactantes das amostras de esgoto (cartucho de troca iônica para a remoção dos compostos interferentes), e Strata-X (cartucho para adsorver/extrair os compostos de interesse) (marca Phenomenex[®]). A metodologia de SPE usada neste trabalho foi baseada no Método 1694 (EPA, 2007) e na pesquisa de Queiroz et al. (2014).

O cartucho Strata X[®] é composto por um monômero contendo dois grupos diferentes, um hidrofílico composto pelo grupo pirrolidona e outro lipofílico composto pelo grupo benzila. Sendo assim, ele tem a capacidade de reter analitos polares e não-polares (QUEIROZ, 2011).

O condicionamento do cartucho Strata-SAX foi feito com aplicação de 10 mL de metanol (MeOH) e 10 mL de água deionizada. Após, uma alíquota de 200 mL de amostra foi filtrada pelo cartucho. O pH foi ajustado para 2,0 utilizando pHmetro de bancada e solução de ácido clorídrico (HCl) 30% v/v e foi acrescentado 100 mg de EDTA.

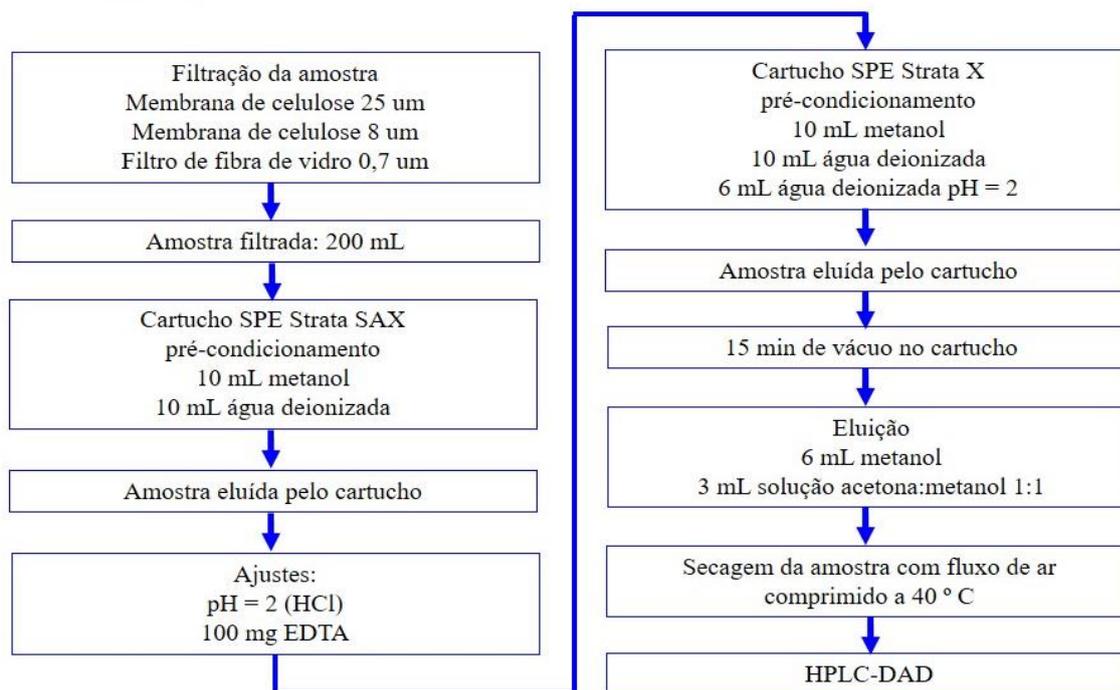
O segundo cartucho (Strata-X) foi condicionado com 10 mL de MeOH, 10 mL de água deionizada e 6 mL de água deionizada com pH = 2. Em seguida foi feita a filtração de 200 mL previamente passado no primeiro cartucho. O cartucho Strata-X é utilizado para separar os compostos químicos de interesse no material sorbente (sílica). Na Figura 13 apresenta-se as etapas de preparação das amostras de esgoto para a análise cromatográfica.

Os cartuchos foram armazenados imediatamente após o procedimento de condicionamento em um congelador à temperatura de -20 °C para posterior realização da etapa de eluição e detecção cromatográfica no LARP.

Tabela 4 - Datas de coletas de amostras realizadas

Coleta	Data	Horário	Fase operacional
1	18/01/2016	11h	I (n=8)
2	25/02/2016	11h	
3	02/03/2016	11h	
4	06/03/2016	11h	
5	15/03/2016	11h	
6	12/05/2016	8h30min	
7	12/05/2016	17h15min	
8	17/05/2016	8h30min	
9	02/06/2016	8h30min	II (n=6)
10	21/07/2016	8h30min	
11	28/07/2016	8h30min	
12	11/08/2016	8h30min	
13	19/08/2016	8h30min	
14	25/08/2016	8h30min	
15	14/09/2016	8h30min	III (n=9)
16	29/09/2016	8h30min	
17	27/10/2016	8h30min	
18	23/11/2016	8h30min	
19	30/11/2016	8h30min	
20	15/12/2016	8h30min	
21	20/12/2016	8h30min	
22	26/01/2017	8h30min	
23	02/02/2017	8h30min	
24	08/02/2017	8h30min	IV (n=15)
25	16/02/2017	8h30min	
26	23/02/2017	8h30min	
27	28/03/2017	8h30min	
28	19/04/2017	8h30min	
29	26/04/2017	8h30min	
30	16/05/2017	8h30min	
31	07/06/2017	8h30min	
32	13/06/2017	8h30min	
33	18/07/2017	8h30min	
34	25/07/2017	8h30min	
35	01/08/2017	8h30min	
36	15/08/2017	8h30min	
37	12/09/2017	8h30min	
38	19/09/2017	8h30min	

Figura 13 - Etapas do condicionamento dos cartuchos Strata para SPE



Fonte: O autor (2018).

Para a recuperação dos analitos de interesse os cartuchos Strata-X foram eluídos com 10 mL de metanol e 6 mL de uma mistura de metanol com acetona (1:1). Os extratos foram evaporados sob fluxo de nitrogênio até secura e ressuspensão com 300 µL de metanol acrescido de 100 µL de uma solução 0,1% v/v de ácido fórmico em metanol.

6.4 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS E VALIDAÇÃO DO MÉTODO

6.4.1 Análises cromatográficas

Os compostos químicos foram analisados por Cromatografia Líquida de Ultra Alta Eficiência (UHPLC-MS/MS, *Ultra High Pressure Liquid Chromatography*), no Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas (LARP) do Departamento de Química. O sistema UHPLC-MS/MS (Xevo-TQ, Waters, EUA) é equipado com:

- Cromatógrafo líquido modelo Acquity, composto de sistema controlador de solventes (sistema binário de bombas) para operação de gradientes e alta pressão e sistema de injeção com agulhas de Poliéter-eter-cetona (PEEK) dentro da agulha de aço;
- Detector MS do tipo quadrupolo, modelo Xevo TQ;

- Coluna analítica Acquity UPLC BEH C₁₈ (100 x 2,1 mm d.i., 1,7 µm) Waters (EUA);
- Coluna analítica Acquity UPLCTM HSSTM (100 x 2,1 mm d.i., 1,7 µm) Waters (EUA);
- Nitrogênio com pureza $\geq 99\%$ a partir de gerador de nitrogênio Peak Scientific (Escócia) modelo NM30L-MS,
- Sistema de aquisição de dados por meio do *software* MassLynx 4.1 (Waters, EUA).

Os reagentes utilizados foram: acetona grau HPLC marca J. T. Baker, acetonitrila grau HPLC marca J. T. Baker, metanol grau HPLC J. T. Baker e EDTA grau PA marca Vetec.

Os padrões analíticos utilizados foram todos da Sigma-Aldrich[®] (Steinheim, Alemanha): ácido acetilsalicílico 99,5%, bisfenol A 98%, cafeína 99%, diclofenaco 99%, dipirona 97%, estriol 97%, estrona 99%, ibuprofeno 98%, paracetamol 98%, progesterona 99%, 17 β -estradiol 97%.

Os poluentes emergentes, para serem monitorados nesta pesquisa, foram escolhidos com base na sua importância, devido à utilização em grande quantidade no Brasil e ocorrência reportada na literatura mundial, bem como de acordo com a capacidade de análise do laboratório.

Os 11 poluentes escolhidos para avaliação da remoção na ETE foram os seguintes: 17 β -estradiol (E2), ácido acetilsalicílico (AAS), bisfenol A (BPA), cafeína (CFN), diclofenaco (DCF), dipirona (DPN), estriol (E3), estrona (E1), ibuprofeno (IBP), paracetamol (PCT) e progesterona (PROG).

Na Tabela 5 são apresentadas as características físico-químicas das substâncias de interesse nesse estudo: CAS (número de registro único do composto químico no banco de dados do *Chemical Abstracts Service*, uma divisão da *Chemical American Society*), o grupo, a fórmula química, a massa molar (MM) e a constante de ionização (pKa).

Tabela 5 - Características físico-químicas das substâncias de interesse nesse estudo

Fármaco	CAS	Grupo	Fórmula	MM (g mol ⁻¹)	pKa
17β-estradiol (E2)	50-28-2	Hormônio sexual esteroideal	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272,38	10,70
Ácido acetilsalicílico (AAS)	50-78-2	Analgésico, anti-inflamatório e antipirético	C ₉ H ₈ O ₄	180,2	3,60
Bisfenol A (BFA)	000080-05-7	Plastificante	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228,29	9,59 – 11,30
Diclofenaco (DCF)	15307-79-6	Anti-inflamatório	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NaO ₂	318,1	4,20
Dipirona (DPN)	5907-38-0	Analgésico e antipirético	C ₁₃ H ₁₆ N ₃ O ₄ NaS	333,337/351,35	-0,44/-1,20
Estriol (E3)	50-27-1	Hormônio feminino	C ₁₈ H ₂₄ O ₃	288,38	
Estrona (E1)	53-16-7	Hormônio feminino	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	270,37	3,10-4,10
Ibuprofeno (IBU)	15687-27-1	Analgésico, anti-inflamatório e antipirético	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206,3	4,40
Paracetamol (PCT)	103-90-2	Analgésico e antipirético	C ₈ H ₉ NO ₂	151,163	9,38
Progesterona (PROG)	57-83-0	Hormônio esteroide	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	314,47	- -

Fonte: CAS (2016) (www.sigmaaldrich.com); TOXNET (2016).

pKa: constante de ionização

MM: massa molar

6.4.2 Validação do método cromatográfico

A validação do método cromatográfico por HPLC/DAD foi realizada por meio da obtenção de uma curva analítica, com 6 pontos, em triplicata, com $R^2 > 0,98$.

A repetibilidade (precisão intra-corrída) foi determinada pela injeção da solução padrão em 3 concentrações diferentes e triplicata no mesmo dia, com requisito de obtenção de coeficiente de variação $CV < 20\%$.

A precisão intermediária (precisão intra-corrída) foi obtida pela injeção da solução padrão em 3 concentrações diferentes e triplicata em dias diferentes, com requisito de $CV < 20\%$.

Os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) foram calculados de acordo com a concentração encontrada utilizando os padrões e a recuperação obtida (em %). Para validação do método foi calculado o efeito de matriz (%), considerando as áreas do analito no solvente puro, na amostra com padrão e na amostra. A área corrigida foi obtida do efeito de matriz.

O LD é o limite de detecção, ou seja, a menor concentração do soluto detectada pelo procedimento em estudo e é geralmente expresso em unidades de concentração (RIBANI, COLLINS e BOTTOLI, 2007). O LQ é o limite de quantificação, ou seja, é a menor concentração de soluto que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis nas condições experimentais e também é geralmente expresso em unidades de concentração.

Primeiramente foi traçado perfil cromatográfico dos compostos. Foram obtidos diferentes limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ), em $\mu\text{g L}^{-1}$, nas diferentes análises realizadas, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Limites de detecção e limites de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Padrão	Laudo 1 e 2		Laudo 3		Laudo 4	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
17 β -estradiol	0,300	1,00	1,50	5,00	0,60	2,00
ácido acetilsalicílico	0,300	1,00	1,50	5,00	1,50	5,00
bisfenol A	0,300	1,00	0,60	2,00	0,60	2,00
cafeína	0,030	0,10	0,02	0,05	0,02	0,05
diclofenaco	-	-	0,15	0,50	0,15	0,50
estriol	0,150	0,50	1,50	5,00	1,50	5,00
estrona	0,300	1,00	0,60	2,00	0,30	1,00
ibuprofeno	0,015	0,50	-	-	-	-
paracetamol	0,060	0,20	0,15	0,50	0,03	0,10
progesterona	0,015	0,05	0,02	0,05	0,02	0,05

6.5 AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DE MICROCONTAMINANTES

A redução de microcontaminantes da Estação Experimental foi avaliada considerando o efluente bruto, o efluente tratado no TS, o efluente tratado no WCFV e o efluente tratado no tanque de cloração, sendo calculada a eficiência utilizando a Equação 2 (VON SPERLING, 2014).

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100, \quad (2)$$

Em que:

E = eficiência de redução (%);

C_0 = concentração afluente do poluente (massa/volume; $\mu\text{g L}^{-1}$),

C_e = concentração efluente do poluente (massa/volume; $\mu\text{g L}^{-1}$).

6.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para caracterização dos parâmetros físico-químicos analisados foi utilizada a estatística descritiva. Para apresentação dos resultados foram utilizados gráficos (*box plot*, séries temporais, etc.).

Para comparação entre as fases operacionais do sistema experimental com relação à concentração dos poluentes de interesse no efluente final e comparação entre as eficiências do tratamento, foi utilizado o teste não paramétrico de *Kruskal-Wallis*, em nível de significância igual a 5%.

Para verificar a relação entre as reduções de poluentes e a temperatura foi aplicada análise da variância (ANOVA), em nível de significância igual a 5%. Os testes estatísticos foram feitos empregando o *software Statistica 13.3*.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item são apresentados e discutidos os resultados obtidos de remoção dos parâmetros físico-químicos e dos poluentes emergentes no sistema experimental de tratamento de esgoto composto por tanque séptico e *wetland* construído de fluxo vertical, plantado com *Canna x generalis* e *Canna indica*, considerando as quatro fases operacionais adotadas.

7.1 AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS CLÁSSICOS

A avaliação de parâmetros químico-físicos clássicos foi realizada nas quatro fases de operação em que foram feitas as coletas de amostras, fases I, II, III e IV e apresentados na pesquisa de Decezaro (2018). Foi considerada a redução obtida em todo o conjunto de tratamento (TS+WCFV) e também apenas no WCFV.

Na Tabela 7 apresenta-se em resumo a remoção de matéria orgânica carbonácea, nitrogenada e sólidos no sistema experimental, obtidos por Decezaro (2018).

O sistema recebeu carregamento orgânico e de sólidos mais elevado durante a fase IV e carregamento mais baixo, em média duas vezes inferior, durante a fase I. Contudo, em ambas as fases o sistema TS/WCFV atingiu eficiências média de remoção, de 80% e 85% para DQO e SST, respectivamente. Dessa forma, foi verificado que a razão de recirculação próxima a 50%, adotada na fase IV, possibilitou boa remoção de matéria orgânica e sólidos (DECEZARO, 2018).

No que diz respeito ao WCFV, esta unidade apresentou eficiência de 65% para DQO na fase I, quando recebeu carga de $19 \text{ g DQO m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, em média. Nas demais fases, as eficiências foram de 27%, 37%, 49% e 30% nas fases II, III, IV e V, respectivamente. A maior eficiência de remoção, em porcentagem, durante a fase I está relacionada à baixa carga orgânica aplicada em relação às demais condições operacionais. Porém, na fase IV foram removidas as maiores cargas de DQO, em média $23 \text{ g DQO m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Durante esta condição operacional, a carga afluyente foi cerca de 2,5 vezes maior em comparação com a fase I, com valor médio de $47 \text{ g DQO m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Além disso, a remoção média de DQO pelo WCFV durante a fase IV (49%) foi similar à remoção de 47% relatada em um WCFV de brita, empregado no pós-tratamento de efluente de tanque de sedimentação, com RR de 100% e carga afluyente quatro vezes menor, de $12 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (ARIAS; BRIX; MARTI, 2005; DECEZARO, 2018).

Tabela 7 – Médias e desvios-padrão dos parâmetros analisados nas quatro fases operacionais no sistema de tratamento de esgoto TS+WCFV

Fase operacional	Parâmetro	Afluente (mg L ⁻¹)	Efluente final (mg L ⁻¹)	Remoção em carga (g d ⁻¹)
Fase I <i>Heliconia psittacorum</i>	pH	7,7 (0,3)	7,0 (0,3)	
	Temperatura (°C)	24 (3)	25 (3)	
	Alc. total	373 (68)	180 (36)	
	DQO	564 (153)	117 (39)	80
	DBO	282 (63)	52 (22)	
	SST	297 (139)	44 (29)	85
Sem recirculação (n = 20)	NTK	91 (14)	30 (3)	68
	N-NH ₄ ⁺	57 (15)	24 (5)	
	N-NO ₂ ⁻	-	2,1 (1,7)	0 desnitrificação
	N-NO ₃ ⁻	-	27 (8)	41 nitrificação
Fase II <i>Heliconia psittacorum</i>	pH	8,5 (0,4)	7,2 (0,2)	
	Temperatura (°C)	16 (1)	17 (1)	
	Alc. total	390 (65)	247 (41)	
	DQO	699 (148)	297 (74)	63
	DBO	382 (76)	128 (27)	
	SST	330 (173)	149 (70)	63
50% de recirculação (n = 12)	NTK	96 (23)	50 (11)	55
	N-NH ₄ ⁺	72 (16)	41 (7)	
	N-NO ₂ ⁻	-	2,5 (3,8)	94 desnitrificação
	N-NO ₃ ⁻	-	23 (7)	32 nitrificação
Fase III <i>Canna x generalis</i> <i>Canna indica</i>	pH	7,8 (0,2)	7,2 (0,2)	
	Temperatura (°C)	22 (2)	24 (2)	
	Alc. total	395 (131)	302 (100)	
	DQO	913 (404)	292 (79)	71
	DBO	445 (183)	141 (50)	
	SST	436 (203)	136 (53)	72
Sem recirculação (n=11)	NTK	83 (26)	54 (13)	40
	N-NH ₄ ⁺	59 (17)	40 (9)	
	N-NO ₂ ⁻	-	0,7 (1,0)	0 desnitrificação
	N-NO ₃ ⁻	-	18 (2)	25 nitrificação
Fase IV <i>Canna x generalis</i> <i>Canna indica</i>	pH	7,7 (0,4)	7,2 (0,2)	
	Temperatura (°C)	22 (3)	22 (4)	
	Alc. total	392 (75)	231 (33)	
	DQO	1186 (719)	272 (78)	80
	DBO	678 (400)	137 (40)	
	SST	723 (510)	126 (49)	85
50% de recirculação (n=25)	NTK	111 (38)	48 (10)	60
	N-NH ₄ ⁺	71 (17)	36 (9)	
	N-NO ₂ ⁻	-	1,3 (1,5)	97 desnitrificação
	N-NO ₃ ⁻	-	20 (7)	27 nitrificação

Fonte: Decezaro (2018).

Decezaro (2018) encontrou diferença estatisticamente significativa apenas entre a fase I e as demais fases operacionais, com relação às concentrações efluentes finais de DQO e SST,

com $p=0,000$. No entanto, com relação às concentrações afluentes de DQO, também houve diferença significativa entre a fase I e as fases III, IV e V. Quanto aos SST, houve diferença significativa nas concentrações afluentes das fases I e IV e também entre as fases II e IV. Por essa razão, a análise estatística também foi feita com relação às eficiências totais de remoção pelo sistema TS + WCFV. Essa análise mostrou que com relação à eficiência de remoção de DQO, a fase I foi diferente das fases II e III, e que a fase II foi diferente da fase IV. Já quanto às eficiências de remoção de SST, a fase I foi diferente das fases II, III e V, e a fase II foi diferente da fase IV. Para as demais comparações não foram observadas diferenças significativas. Portanto, considerando as fases nas quais foram obtidas as maiores eficiências de remoção de DQO e SST, as fases I e IV apresentaram eficiências iguais estatisticamente. Dessa forma, foi possível ter desempenho semelhante na remoção de matéria orgânica carbonácea e sólidos sob duas condições operacionais bem distintas: (i) sem recirculação e baixa carga afluente ao WCFV ($19 \text{ g DQO m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; $5 \text{ g SST m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) ou; (ii) com recirculação em torno de 50% e carga mais elevada ($47 \text{ g DQO m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; $30 \text{ g SST m}^{-2} \text{ d}^{-1}$).

Conforme Decezaro (2018), as eficiências de remoção de N-NH_4^+ no WCFV foram maiores durante a fase I, com média de 62% de remoção. Nas demais fases, as eficiências foram menores, próximas a 40%. Contudo, em termos de carga, as maiores remoções foram obtidas na fase V, com remoção média de $2,73 \text{ g N-NH}_4^+ \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. A fase I também mostrou boas remoções, com média de $2,20 \text{ g N-NH}_4^+ \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, assim como a fase IV, com $2,04 \text{ g N-NH}_4^+ \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ e a fase II com $1,88 \text{ g N-NH}_4^+ \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. As menores remoções foram obtidas durante a fase III, em média $1,31 \text{ g N-NH}_4^+ \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. O principal mecanismo associado com a remoção de N-NH_4^+ em WC é a nitrificação (KADLEC; WALLACE, 2009). Durante a fase I, a boa eficiência pode estar relacionada às menores cargas orgânicas aplicadas ($19 \text{ g DQO m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), que favorecem a atuação das bactérias autototróficas, nitrificantes. Neste mesmo raciocínio, a soma de fatores operacionais críticos na fase III, como a menor TAH, o maior carregamento orgânico em comparação à fase I, de $26 \text{ g DQO m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, além da adaptação de outra espécie de planta, pode explicar a baixa remoção de N-NH_4^+ nessa fase. A remoção obtida durante a fase V está dentro da faixa reportada em uma revisão de mais de 60 sistemas híbridos de WC, que indicou que o sistema mais eficiente para remoção de N-NH_4^+ foi o sistema de WCFV seguido de WCFH, capaz de remover em média $2,48 \pm 2,83 \text{ g N-NH}_4^+ \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (VYMAZAL, 2013). Nos WCFV, o N-NH_4^+ aplicado é rapidamente adsorvido na superfície do material filtrante ou na matéria orgânica ali depositada, e no intervalo entre os pulsos é nitrificado (MOLLE et al., 2006; SAEED; SUN, 2012).

7.2 REDUÇÃO DE FÁRMACOS NA UNIDADE EXPERIMENTAL

A redução está apresentada em termos de concentração e de cargas orgânica, de forma a possibilitar a comparação com outras pesquisas em wetlands construídos de fluxo vertical.

7.2.1 Redução de poluentes emergentes em termos de concentração

Foram analisados dez microcontaminantes nas amostras de esgoto para avaliação da eficiência de redução do sistema constituído por um tanque séptico e um *wetland* construído de escoamento vertical, sendo eles: 17 β -estradiol, ácido acetilsalicílico, bisfenol A, cafeína, diclofenaco, estriol, estrona, ibuprofeno, paracetamol e progesterona.

A cafeína e o paracetamol foram detectados em 100% das amostragens realizadas no esgoto bruto não-segregado. A frequência de detecção do ibuprofeno foi de 94,4%. Essas elevadas frequências de detecção destes três poluentes observadas no esgoto da Casa do Estudante Universitário da UFSM demonstram a importância da necessidade do tratamento de esgotos para que ocorra a redução de tais substâncias.

A frequência de detecção dos demais poluentes emergentes foi: 17 β -estradiol: 0%, AAS: 2,6%, BFA: 5,3%, DCF: 0%, estriol: 0%, estrona: 2,6% e PROG: 5,3%. O ácido acetilsalicílico foi detectado apenas no dia 17/05/2016, em concentração média de 0,59 $\mu\text{g L}^{-1}$ no EB.

O bisfenol A foi detectado no dia 02/03/2016, com concentração de 1,30 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o TS e 3,24 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o WC. No dia 21/07/2016 foi de 0,28 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o TS e 0,53 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o WC. Em outras amostragens a concentração obtida ficou abaixo do LOQ.

O estriol apareceu no dia 02/02/2017, porém abaixo do LOQ no tanque séptico (<5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$). Em todas as demais coletas o estriol não foi detectado.

A estrona foi detectada em apenas uma amostra do EB no dia 17/05/2016, sendo encontrados 2,50 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo o LOQ = 1,00 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A progesterona foi detectada na concentração de 0,76 $\mu\text{g L}^{-1}$ para EB e 0,025 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o TS em 17/05/2016. Em 19/08/2017 foi encontrada na concentração de 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o TS e 0,035 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o EB. No dia 29/09/2016 foi encontrada a concentração de 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o WC apenas. Em nove das 38 amostragens realizadas, a concentração de PROG detectada ficou abaixo do LOQ (<0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Os resultados da redução de fármacos são apresentados na Tabela 8, para todo o período de monitoramento, de 21 meses. As eficiências médias de redução de cafeína,

ibuprofeno e paracetamol obtidas para o conjunto TS+WCFV foram elevadas, sendo de 86,65%, 63,50% e 81,48%. Destaca-se, principalmente, a alta capacidade do sistema experimental na redução de cafeína e paracetamol, sendo maior do que 80%.

As elevadas reduções encontradas nesta pesquisa estão de acordo com o esperado para o wetland construído de fluxo vertical, que apresenta condições aeróbias adequadas para que ocorra a degradação de poluentes emergentes, funcionando sem saturação do meio filtrante (MATAMOROS et al., 2013).

Tabela 8 - Concentrações e reduções médias de cafeína, ibuprofeno e paracetamol no esgoto bruto (EB), no tanque séptico (TS) e no wetland construído de fluxo vertical (WCFV)

Poluente	EB ($\mu\text{g L}^{-1}$)	TS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	WCFV ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Redução TS (%)	Redução WC (%)	Redução total (%)
Cafeína	21,50±20,64	10,98±12,96	2,94±2,65	51,60	72,43	86,65
Ibuprofeno	5,21±5,02	2,73±2,11	1,93±1,59	48,90	28,56	63,50
Paracetamol	71,08±87,14	33,10±34,56	13,29±14,70	53,87	59,85	81,48

As eficiências médias de redução apenas no TS foram de: CAF: 51,60%, IBU: 48,90% e PCT: 53,87%. As eficiências médias de redução no WCFV foram de: CAF: 72,43%, IBU: 28,56% e PCT: 59,85%. Vale ressaltar que o TDH no WCFV é muito pequeno, ocorrendo a percolação dos efluentes pelo maciço filtrante em poucos minutos. Isto demonstra o potencial de tratamento de poluentes emergentes utilizando sistemas descentralizados e robustos, mesmo com pouco tempo de contato das substâncias poluentes com o material filtrante.

O monitoramento realizado durante 21 meses permitiu o registro da variação das concentrações e eficiências de redução de fármacos nos efluentes da Casa do Estudante Universitário tratados no TS+WCFV, considerando as diferentes fases do sistema, com modificações hidráulicas.

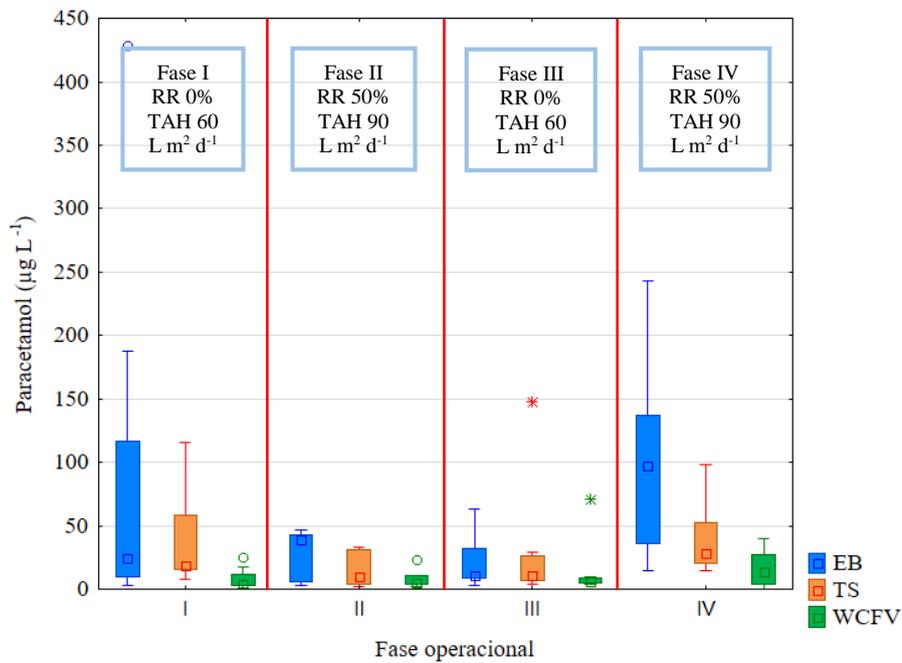
Nas Figuras 14, 15 e 16 são apresentados os BoxPlot das concentrações de cafeína, ibuprofeno e paracetamol para EB, TS e WCFV. Para o IBU foi possível avaliar a redução nas fases I, II e III. Não foi possível detectar IBU nas amostras coletas na fase IV devido a uma problema no equipamento de cromatografia.

Foi verificada diferença estatística significativa entre as quatro fases operacionais tanto nas concentrações quanto nas reduções de cafeína e paracetamol, de acordo com o teste estatístico *Kruskal-Wallis* aplicado, com nível de significância de 5%, utilizando o software Statistica 13.3.

O teste de comparações múltiplas demonstrou que há diferença significativa entre as fases I e III na remoção de cafeína. Também foi verificada diferença significativa entre as fases III e IV. A fase I foi a que apresentou maior remoção de cafeína, em termos de concentração. A fase I não é diferente da fase IV.

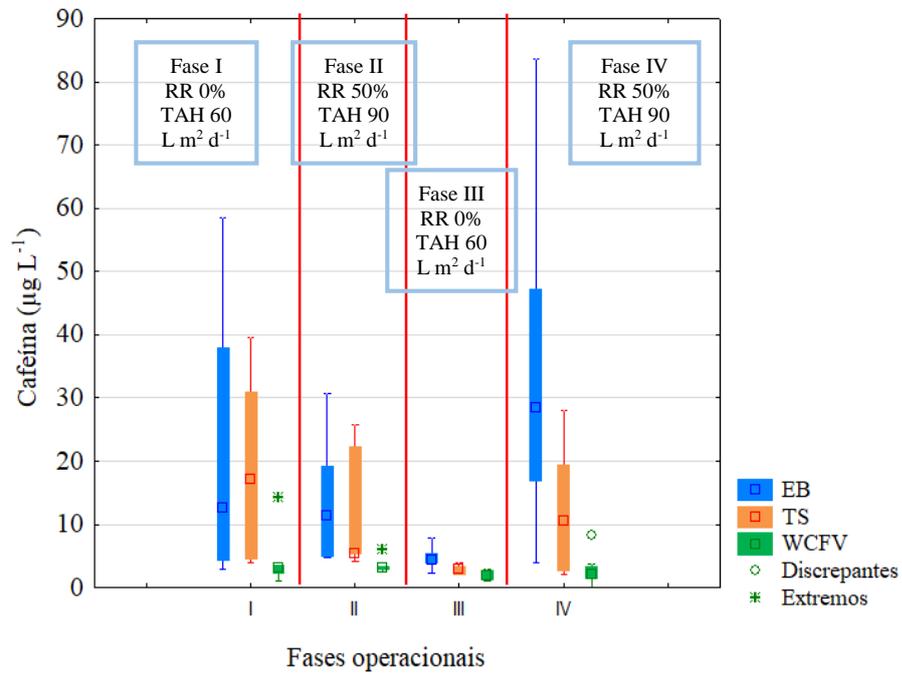
O teste de comparações múltiplas demonstrou que há diferença significativa entre as fases I e III na remoção de paracetamol. Também foi verificada diferença significativa entre as fases III e IV. A fase IV foi a que apresentou maior remoção de paracetamol, considerando a eficiência em concentração. Contudo, nessa fase operacional também foram encontradas as maiores concentrações de paracetamol no esgoto bruto.

Figura 14 - Box Plot com as concentrações de paracetamol para EB, TS e WCFV nas quatro fases operacionais (Fases I e III sem recirculação; Fases II e IV com recirculação)



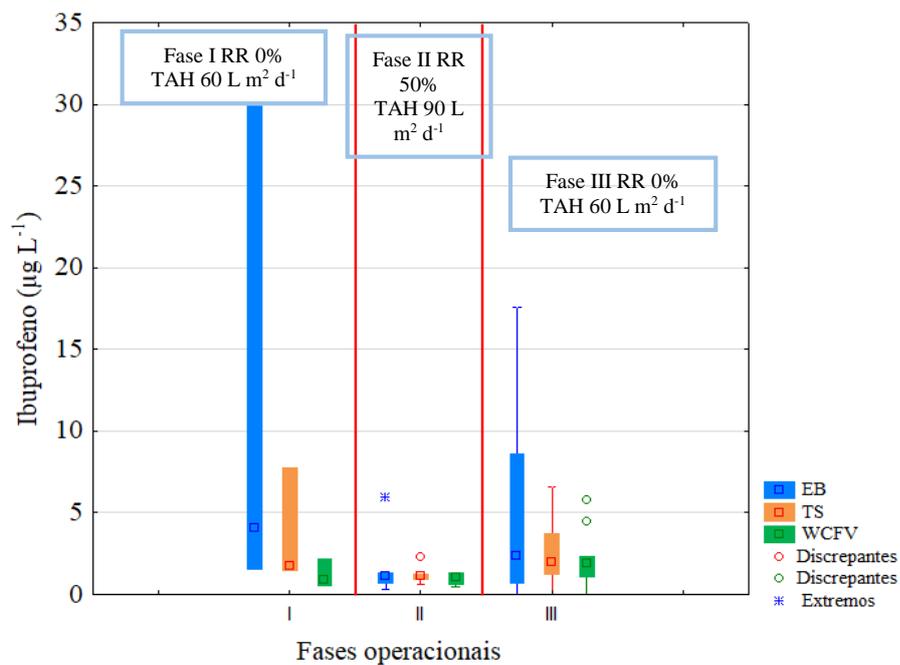
Fonte: O autor (2018).

Figura 15 - Box Plot com as concentrações de cafeína para EB, TS e WCFV nas quatro fases operacionais (Fases I e III sem recirculação; Fases II e IV com recirculação)



Fonte: O autor (2018).

Figura 16 - Box Plot com as concentrações de ibuprofeno para EB, TS e WCFV nas três fases operacionais (Fases I e III sem recirculação; Fases II com recirculação)



Fonte: O autor (2018).

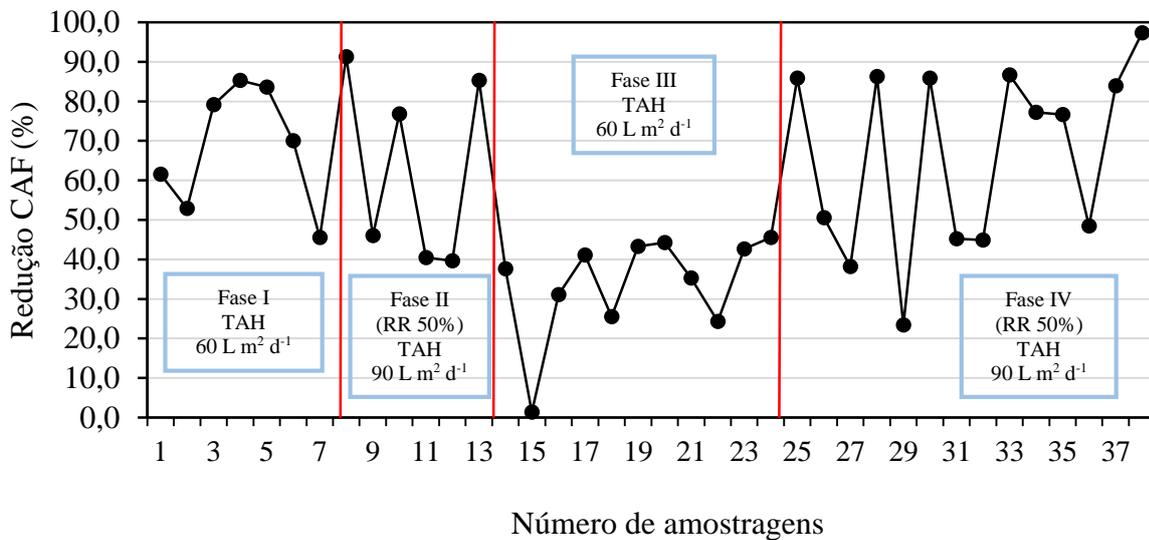
As maiores reduções de cafeína, ibuprofeno e paracetamol foram obtidas quando foram encontradas as maiores concentrações desses poluentes. Isso pode ser explicado pelo fato da biodegradação requerer uma certa concentração do composto antes que a degradação microbiana possa ser estimulada. Além disso, maiores concentrações por período mais longo provocam a adaptação dos microrganismos (SPAIN; VAN VELD, 1983). Esta observação também foi feita por Matamoros et al. (2016) para os mesmos poluentes.

Remoção de cafeína:

Na Figura 17 apresenta-se a remoção de cafeína no WCFV. Houve bastante variação na remoção ao longo do período de monitoramento. A remoção máxima foi de 97,4% (Fase IV) e a mínima foi de 1,4% (Fase III).

A redução média no WCFV para cafeína nas quatro fases operacionais foi: I: 77,4%, II: 71,8%, III: 33,3% e IV: 76,6%. A maior redução de cafeína no WCFV ocorreu na Fase I.

Figura 17 - Redução de cafeína (CAF) no WCFV nas fases operacionais I, II, III e IV (n=38)



Fonte: O autor (2018).

A redução média no sistema TS+WCFV para cafeína foi: I: 58,6%, II: 55,7%, III: 58,3% e IV: 86,2%. A maior eficiência de redução de CAF foi verificada na última fase operacional, com recirculação de 50% dos efluentes e utilização de *Canna x generalis* e *Canna indica*.

As concentrações de cafeína encontradas no esgoto da Casa do Estudante Universitário foram altas, com média de $21,50 \pm 20,64 \mu\text{g L}^{-1}$. A concentração máxima verificada foi alta, sendo de $83,66 \mu\text{g L}^{-1}$. Matamoros et al. (2016) detectou concentração de cafeína aproximadas no esgoto de até $80 \mu\text{g L}^{-1}$ na Espanha.

A cafeína foi detectada em uma ETE na China em concentrações mais baixas, variando entre $3,4\text{--}6,6 \mu\text{g L}^{-1}$ (SUI et al., 2010), na Suíça entre $7\text{--}73 \mu\text{g L}^{-1}$ (BUERGE et al., 2003), e na Espanha a $89 \mu\text{g L}^{-1}$ (MARTÍN et al., 2012). Alidina et al. (2014) encontraram concentrações elevadas de cafeína ($64\text{--}16.500 \text{ ng L}^{-1}$) nos efluentes de seis ETE municipais (não foram apresentados dados dos afluentes no estudo). As altas concentrações de cafeínas nesses locais podem estar relacionadas com a administração de medicamentos que contém este produto para incrementar os efeitos de certos analgésicos usados para o tratamento de tosse, resfriados, gripes e dores de cabeça (LIN et al., 2010; WEIGEL et al., 2002).

Zhang et al. (2013) relatam a ocorrência de remoção de cafeína principalmente pela assimilação no tecido das plantas, em mesocosmos plantados com a espécie *Scirpus validus*, sendo encontrada tanto nas raízes quanto na parte aérea. A fotodegradação foi considerada negligenciável no experimento. A biodegradação foi responsável por 15-19% da remoção de cafeína nos mesocosmos sem plantas, mostrando a importância da sua presença no tratamento de efluentes.

Zhang et al. (2016a) obtiveram remoção de cafeína de 93,0% em um WCFV com plantas e 81,4% em um WCFV sem plantas, recebendo efluente com concentração de $250 \mu\text{g L}^{-1}$ de cafeína.

Zhang et al. (2016b) verificaram que a planta *Typha* e *Phragmites* são capazes de remover IBU, ocorrendo a absorção pelas raízes e a translocação para os tecidos aéreos. Entretanto, a remoção foi pequena, com acumulação de 1,1 e 5,7% apenas da quantidade de IBU aplicada inicialmente no experimento. Dessa forma, os dados obtidos sugerem que as plantas apresentam como principal função a facilitação do processo de degradação de fármacos na rizosfera pela liberação de exudatos.

Altas concentrações de oxigênio, como em WCFV, ajudam significativamente nas degradação do diclofenaco, entretanto as baixas concentrações favorecem a redução da cafeína (HIJOSA-VALSERO et al., 2010).

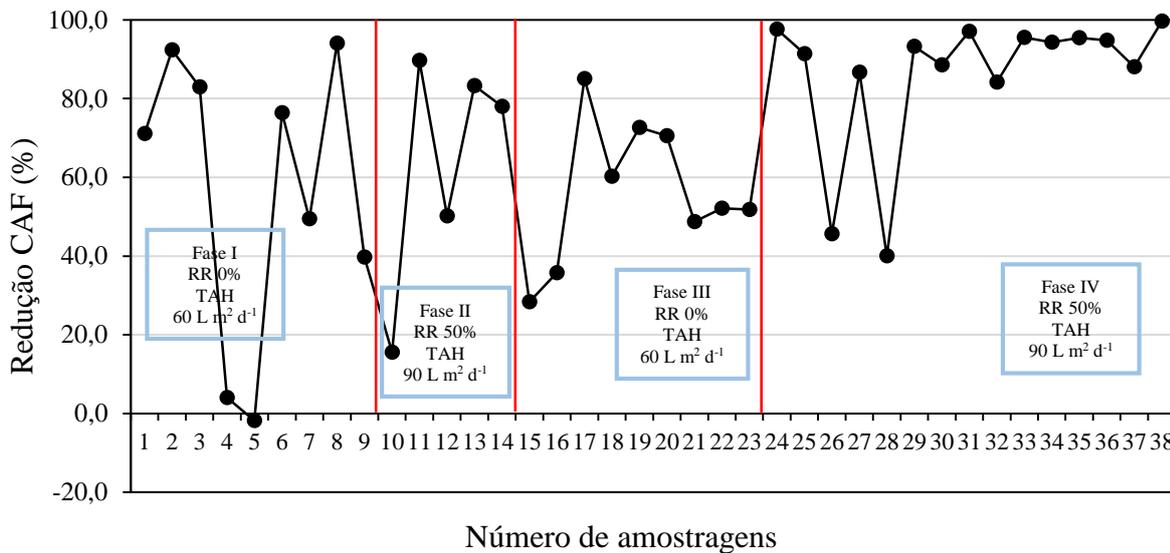
Na fase operacional III (plantado com *Canna* ssp.; TAH = 60 mm d^{-1} , RR = 0%) foram encontradas as remoções mais baixas de cafeína, com média de 33,3% no WCFV e 58,3% no TS+WCFV. O que pode ter influenciado nas baixas remoções pode ter sido as concentrações

mais baixas de cafeínas nessa fase, com média no EB de $11,62 \mu\text{g L}^{-1}$. A média nas demais fases foram: I = $42,79 \mu\text{g L}^{-1}$, II = $26,67 \mu\text{g L}^{-1}$ e IV = $67,42 \mu\text{g L}^{-1}$.

A temperatura dos efluentes não apresentaram variação expressiva e isto pareceu não influenciar na remoção de cafeína. As temperaturas médias nas fases operacionais foram: I = $24,2 \text{ }^\circ\text{C}$ (verão-outono), II = $17,2 \text{ }^\circ\text{C}$ (inverno), III = $22,7 \text{ }^\circ\text{C}$ (primavera-verão) e IV = $21,2 \text{ }^\circ\text{C}$ (verão-outono-inverno-primavera). A fase IV se estendeu de fevereiro até setembro de 2017, abrangendo todas as estações do ano, com $n = 15$, o que pode ter influenciado nesse resultado.

Na Figura 18 apresenta-se a remoção de cafeína total encontrada no sistema TS+WCFV.

Figura 18 - Remoção de cafeína (CAF) total no conjunto TS+WCFV nas fases operacionais I, II, III e IV



Fonte: O autor (2018).

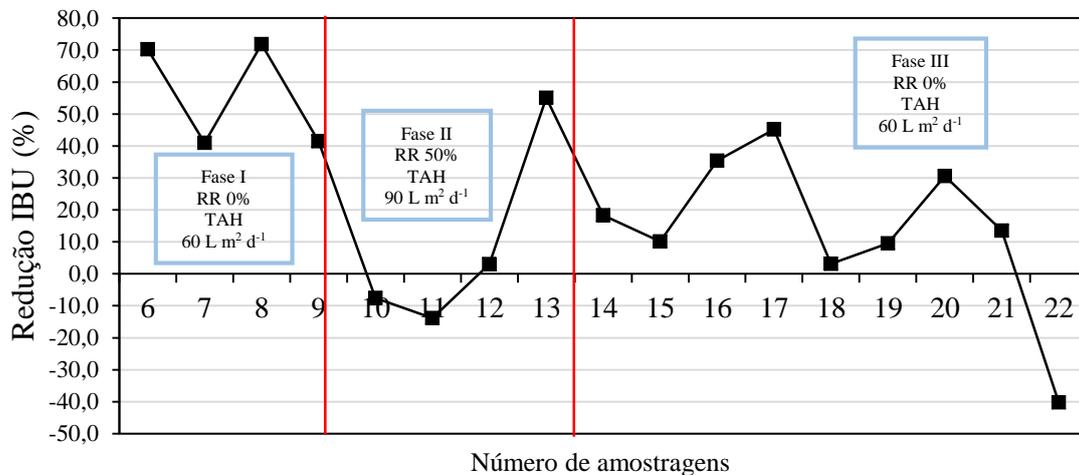
Remoção de ibuprofeno:

Na Figura 19 apresenta-se a redução de ibuprofeno no WCFV. Houve bastante variação na remoção ao longo do período de monitoramento de 21 meses. A redução de IBU pode ser atribuída à adsorção e degradação microbiana pelo biofilme do material filtrante do wetland construído de fluxo vertical. Zhang et al. (2017) atribuíram a remoção de ibuprofeno à biodegradação, porém citam também a ocorrência da assimilação do poluente pelas plantas. A remoção de ibuprofeno foi influenciada positivamente pela concentração de oxigênio na água

e pela remoção de nutrientes, indicando que a degradação deve ocorrer por processos de co-metabolização (ZHANG et al., 2017).

As concentrações de ibuprofeno detectadas no esgoto da Casa do Estudante Universitário foram altas, com média de $5,29 \pm 7,62 \mu\text{g L}^{-1}$. A concentração máxima verificada foi considerada alta, sendo de $29,88 \mu\text{g L}^{-1}$. Fent et al. (2006) encontraram concentração de até $168 \mu\text{g L}^{-1}$ de ibuprofeno

Figura 19 - Redução de ibuprofeno (IBU) no WCFV nas fases operacionais I, II e III

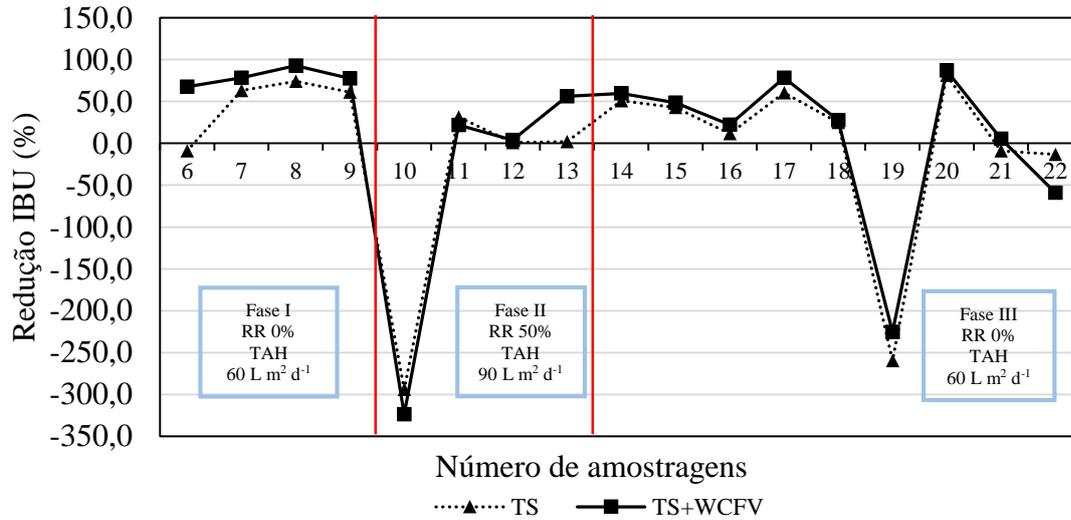


Fonte: O autor (2018).

Redução de IBU no TS:

Na Figura 21 apresenta-se a variação da redução de IBU no TS e no conjunto TS+WCFV. Em três amostragens foram obtidas remoções negativas, devido à variação nas concentrações de IBU entre as amostras do EB e do TS. Esses pontos podem ser considerados outliers devido à forma como foi realizada a amostragem, sendo as concentrações maiores no efluente tratado do TS do que no efluente.

Figura 20 - Redução de ibuprofeno (IBU) no TS e no conjunto TS+WCFV nas fases operacionais I, II e III



Fonte: O autor (2018).

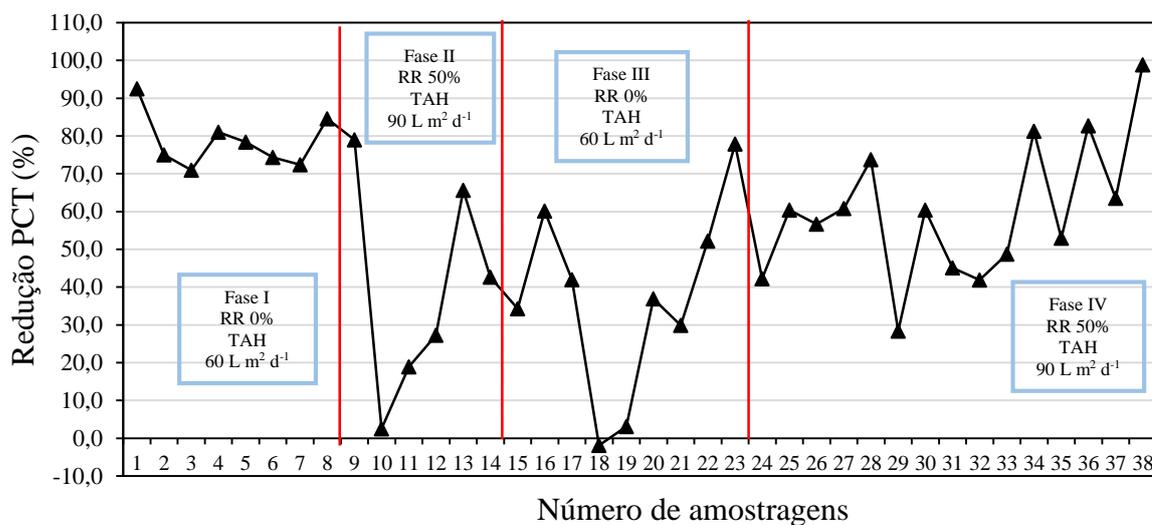
Redução de paracetamol:

Na Figura 21 apresenta-se a redução de paracetamol no WCFV para as quatro fases operacionais. Houve bastante variação na remoção ao longo do período de monitoramento, com remoção média de 72,4% no WCFV. A remoção máxima observada foi de 98,8% (Fase IV) e a mínima foi de -1,9% (Fase III). As maiores eficiências foram observadas na Fase I e na Fase IV, assim como ocorreu para a cafeína.

As concentrações de paracetamol detectadas no esgoto da Casa do Estudante Universitário foram muito altas, com média de $58,41 \pm 84,31 \mu\text{g L}^{-1}$. A concentração máxima verificada foi extremamente alta, sendo de $428,46 \mu\text{g L}^{-1}$, o que pode estar relacionado com a automedicação, pois o paracetamol é um medicamento que é vendido em farmácias no Brasil sem a necessidade de prescrição médica. A concentração mínima detectada foi de $2,54 \mu\text{g L}^{-1}$.

Qarni et al. (2016) consideraram alta a concentração de paracetamol encontrada em efluente hospitalar na Arábia Saudita, de $12 \mu\text{g L}^{-1}$, o que mostra que as concentrações observadas na UFSM estão muito acima daquelas obtidas em outras pesquisas no mundo. Fernández et al. (2014) detectaram concentrações de paracetamol de $0,35 \pm 0,65 \mu\text{g L}^{-1}$ em uma ETE no norte da Espanha.

Figura 21 - Redução de paracetamol (PCT) no WCFV nas fases operacionais I, II, III e IV



Fonte: O autor (2018).

A literatura cita que as cepas que degradam cafeína são *Pseudomonas* e *Aspergillus*. Embora as enzimas envolvidas na degradação da cafeína por microrganismos sejam conhecidas, estudos enzimáticos in vitro para a degradação da cafeína ainda não foram relatados. Em bactérias, as espécies de *Pseudomonas* e nos fungos *Aspergillus* e *Penicillium* são eficientes na degradação da cafeína. A degradação em bactérias ocorre predominantemente através da via de desmetilação, mas a via oxidativa ocorre predominantemente em mamíferos. (GOKULAKRISHNAN; CHANDRARAJ; GUMMADI, 2005).

De acordo com Decezaró (2018), as bactérias desnitrificantes estavam presentes ao longo de todo o perfil vertical do WCFV. *Acidovorax* (*Burkholderiales* ordem, *Comamonadaceae* família) foi o gênero desnitrificante dominante em ambas as camadas (11,18% e 8,04% de abundância relativa – AR, na superfície e no fundo, respectivamente), *Pseudomonas* gênero (*Pseudomonadales* ordem, *Pseudomonadaceae* família) estavam presentes em abundância de 4,67% e 3,54% na superfície e no fundo respectivamente, *Bradyrhizobium* gênero (*Rhizobiales* ordem, *Bradyrhizobium* família) e *Comamonas* gênero (*Burkholderiales* ordem, *Comamonadaceae* família) apresentaram abundância similar nas duas camadas (cerca de 2% de AR). *Rodhanobacter* gênero (*Xanthomonadales* ordem, *Xanthomonadaceae* família) estavam presentes em maior abundância no fundo (4% de AR) que na superfície (1,8% de AR). Outros gêneros conhecidos como desnitrificantes, como *Flavobacterium*, *Paracoccus* e *Novosphingobium* estiveram presentes abaixo de 1% de AR em ambas as camadas.

A sorção não pode ser considerada um mecanismo de redução dominante devido à elevada solubilidade em água e baixo peso molecular da cafeína e do paracetamol

(MATAMOROS; BAYONA 2006). Outros possíveis mecanismos para a redução desses dois poluentes são a biodegradação e a assimilação pelas plantas (HUBER et al., 2009). Um estudo prévio (MATAMOROS; BAYONA, 2006) reportou a ocorrência limitada de assimilação pelas plantas, enquanto em outros estudos foi observada a capacidade das macrófitas na assimilação de paracetamol (HUBER et al., 2009, NHAT PHONG et al., 2016).

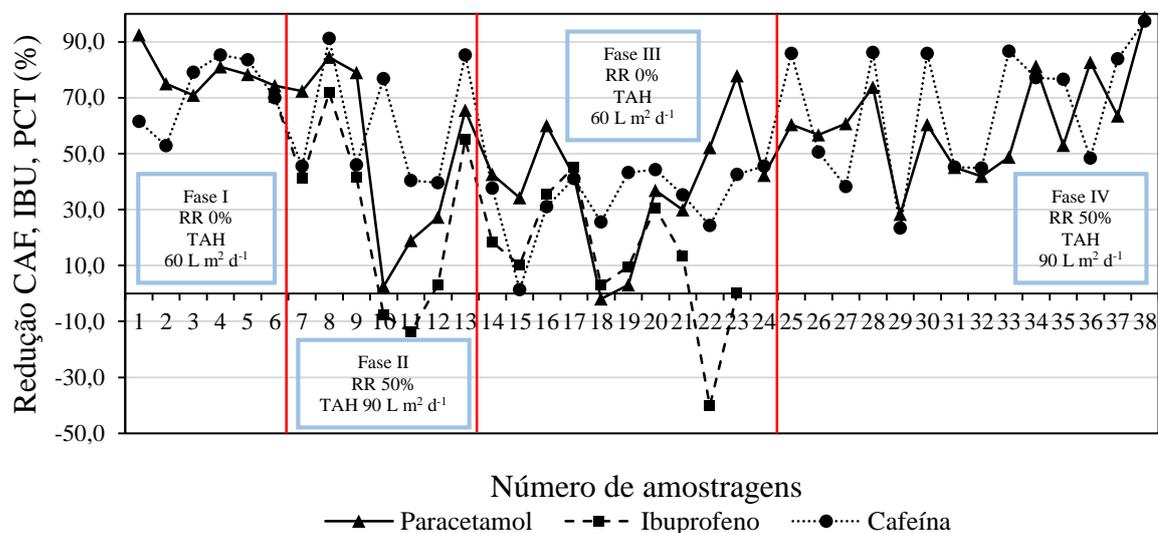
Entretanto, a biodegradação relacionada com a comunidade microbiana na rizosfera e no material filtrante (WHITE et al., 2006) foi considerada como o maior mecanismo de redução desses composto hidrofílicos (HIJOSA-VALSERO et al., 2010, NHAT PHONG et al., 2016). Os rizomas das macrófitas promovem a existência de substrato e trocas gasosas para as comunidades microbianas, que eficientemente reduzem as concentrações de compostos farmacêuticos (WHITE et al., 2006).

Além disso, o crescimento das plantas e a ocorrência da interceptação vegetal, aumentando o tempo de detenção na Fase IV, podem ter criado melhores condições de tratamento no biofilme (LI et al., 2014, VERLICCHI; ZAMBELLO, 2014) e conseqüentemente aumentado a biodegradação dos micropoluentes. Um efeito similar foi reportado por White et al. (2006) e Matamoros et al. (2008). Entretanto, o mecanismo de biodegradação é dependente da sazonalidade (DORDIO et al., 2010), bem como mudanças na exposição solar, temperatura e disponibilidade de matéria orgânica, influenciando na redução de compostos químicos.

Matamoros et al. (2012) relatam que a fotodegradação foi o mecanismo principal de redução do ibuprofeno em wetland construído de fluxo vertical no tratamento de esgoto doméstico. O aumento no tempo de contato do efluente aumenta o tempo de exposição dos poluentes à luz solar (LLORENS et al., 2009) e isto intensifica o efeito de fotodegradação (WHITE et al., 2006). Li et al. (2016) relatam que o ibuprofeno é capaz de se acumular no tecido das plantas, o que acarreta em um incremento na remoção com a maior densidade de plantas no wetland construído.

Na Figura 22 apresenta-se em resumo a remoção de paracetamol, ibuprofeno e cafeína nas quatro fases operacionais no WCFV.

Figura 22 - Redução de cafeína (CAF), ibuprofeno (IBU) e paracetamol (PCT) no WCFV nas fases operacionais I, II, III e IV



Fonte: O autor (2018).

As maiores eficiências de remoção na Fase IV podem também estar relacionadas com a utilização da recirculação de 50% dos efluentes, o que permitiu uma segunda oportunidade de contato dos poluentes com os microrganismos no material filtrante do wetlands construído, elevando a degradação microbiana, bem como a assimilação pelas plantas.

É provável que a remoção de fármacos tenha ocorrido em decorrência das condições aeróbias no WCFV, que incrementam a biodegradação de compostos orgânicos, pois a presença de oxigênio em concentração suficiente é um fator crucial para o processo de degradação aeróbia (STEFANAKIS, AKRATOS e TSIHRINTZIS, 2014). Geralmente, a biodegradação é favorecida e ocorre mais rapidamente em condições aeróbias (MASSMANN et al., 2008). Matamoros et al. (2007) afirmam que os principais mecanismos de remoção de compostos orgânicos, assim como para fármacos, produtos de cuidados pessoais e desreguladores endócrinos em WCFV são a biodegradação e a sorção no substrato. O processo de sorção não foi avaliado neste trabalho, sendo necessário um estudo ainda mais aprofundado que envolva coletas e análises de fármacos e desreguladores endócrinos no biofilme aderido à pedra brita no WCFV. A sorção é afetada pelas características físico-químicas dos poluentes emergentes, da fase orgânica ou inorgânica (propriedade sorbente), do nível de hidratação, o tamanho dos agregados, do revestimento da superfície da força iônica e a presença de co-solutos (GAO; PEDERSEN, 2005).

Matamoros et al. (2007) consideram a sorção no substrato como um importante mecanismo de remoção de compostos com alta ou moderada hidrofobicidade, como perfumes,

estrogênios e alguns derivados de alquilfenol. Por outro lado, Song et al. (2009) afirmam que a absorção pelas plantas é um mecanismo de destaque na remoção de estrogênios em WCFV.

Nesta pesquisa foi possível detectar poucos poluentes emergentes nos efluentes da Casa do Estudante Universitário da UFSM, sendo uma pesquisa pioneira no país e deve-se buscar avançar nos estudos sobre a remoção dos fármacos detectados, em especial o paracetamol. Futuramente será importante buscar parcerias para a realização de análises no tecido da *Canna x generalis* e da *Canna indica* para verificar a absorção desses compostos pelas plantas. Análises no biofilme do WCFV e no lodo do TS, quando forem possíveis de ser realizadas poderão auxiliar no conhecimento dos mecanismos que se destacam no tratamento de águas residuárias em WCFV com brita.

O sistema experimental constituído por tanque séptico seguido de um wetland construído de fluxo vertical apresentou-se muito interessante como uma alternativa viável em termos de custos e eficiência na remoção dos fármacos detectados, uma vez que não foi dimensionado para tal requerimento. Uma remoção maior de poluentes químicos orgânicos como o paracetamol, o ibuprofeno e a cafeína pode ser alcançada com a aplicação de uma estação de tratamento de esgoto que inclua mais uma etapa, como por exemplo, um wetland construído de fluxo vertical.

Conforme destaca Matamoros e Bayona (2008), os WCFV são considerados a melhor opção para alcançar altas eficiências de remoção com baixo TDH, de horas em vez de dias ou semanas, o que tipicamente ocorre em outras configurações de WC. Dessa forma, mesmo não havendo a remoção total de paracetamol, ibuprofeno e cafeína no WCFV na UFSM, ressalta-se que o TDH é de alguns minutos, sendo um tempo de tratamento dos efluentes muito rápido.

O sistema recebeu carregamento orgânico e de sólidos mais elevado durante a fase IV e carregamento mais baixo, em média duas vezes inferior, durante a fase I. Contudo, em ambas as fases o sistema TS/WCFV atingiu eficiências de remoção médias 80% e 85% para DQO e SST, respectivamente. Dessa forma, foi verificado que a razão de recirculação próxima a 50%, adotada na fase IV, possibilitou boa remoção de matéria orgânica e sólidos (DECEZARO, 2018).

De acordo com Decezaro (2018), o acúmulo de sólidos, principalmente nas camadas superficiais do WCFV, pode ser muito benéfico em WCFV, aumentando a eficiência do tratamento, não somente no que diz respeito à sólidos, mas também à remoção de carbono e nitrogênio.

Com relação à nitrificação, propriamente dita, com base nas cargas de N-NO_x- efluentes do WCFV ao longo das quatro fases operacionais, foi verificado que quanto maiores as TAH, maiores foram as cargas de N-NO_x- no efluente do WCFV, de acordo com os balanços de nitrogênio calculados (em massa). A eficiência de nitrificação procedeu-se na seguinte ordem:

Fase II > Fase IV > Fase I > Fase III. Dessa forma, quanto maiores as TAH e respectivas RR, maior a quantidade de N nitrificado. Então, se pode afirmar que a recirculação possibilita duas vantagens com relação à nitrificação, a diluição do afluente e a entrada adicional de oxigênio (DECEZARO, 2018).

Para as condições operacionais avaliadas nesta etapa estratégica da pesquisa, os períodos com recirculação, ao proporcionaram incremento de vazão afluente, reduziram não somente o TDH do tanque séptico, mas também o tempo médio de percolação do WCFV, devido ao aumento do volume dos pulsos. No entanto, isso no geral não influenciou negativamente no tratamento. As plantas possibilitaram retenção da água residuária durante os estágios iniciais de seu estabelecimento no WCFV, levando a maiores tempos de percolação. Além disso, a recirculação possibilitou novas oportunidades de contato do efluente com os microorganismos do tratamento e, possivelmente, maiores taxas de transferência de oxigênio para o material filtrante.

A recirculação em sistema de TS/WCFV demonstrou ser uma estratégia operacional com potencialidades para o tratamento de efluentes domésticos contendo altas concentrações de matéria orgânica carbonácea e nitrogênio. A operação do WCFV com 50% de recirculação e TAH de 85 mm d⁻¹, fracionada em oito pulsos d⁻¹, demonstrou as melhores eficiências para remoção conjunta de DQO, SST e NT. Contudo, a nitrificação não foi completa em nenhuma das condições operacionais avaliadas. Nesse sentido, novas pesquisas devem ser direcionadas à melhoria da nitrificação, que por sua vez depende das cargas orgânicas aplicadas, do tempo de contato com o biofilme e da disponibilidade de oxigênio.

Segundo Decezaro (2018), não foi descartada a possibilidade de ocorrência de diferentes processos de transformação/remoção de N em ambas as unidades de tratamento estudadas. Como os micro-organismos são os principais responsáveis pelas transformações do N, a caracterização da comunidade microbiana presente no sistema de tratamento pode proporcionar o entendimento de como e onde os processos de tratamento ocorreram.

A ocorrência de boa atividade de nitrificação pode aumentar o processo de biodegradação de diferentes poluentes emergentes (FERNANDEZ-FONTAINA et al., 2012).

7.2.2 Redução de poluentes emergentes em termos de carga orgânica

A redução de cafeína, ibuprofeno e paracetamol, apresentada em termos de carga orgânica, teve por objetivo eliminar o efeito da diluição dos poluentes devido à utilização da estratégia de recirculação de efluentes do WCFV ao TS.

A fase operacional IV, com a estratégia de 50% de recirculação ($TAH = 90 \text{ mm d}^{-1}$) apresentou as maiores reduções de cafeína e paracetamol (99,2% e 86,3%) (Tabela 9). Nesta fase também foram obtidas as maiores eficiências na remoção de DBO, DQO, SST e NT, conforme Decezaró (2018). Assim como ocorreu com os parâmetros físico-químicos clássicos, a redução de poluentes emergentes foi aumentada com a utilização da recirculação, devido à possibilidade de ocorrência de condições anaeróbias e aeróbias. Destaca-se também, a ocorrência da morte das plantas na fase II, o que influenciou nas reduções mais baixas de poluentes obtidas ao se comparar as duas fases operacionais em que se utilizou a estratégia de recirculação dos efluentes.

A análise estatística (teste de Kruskal-Wallis), com nível de significância de 5% e também de 10%, mostrou que não há diferença significativa entre as fases operacionais I e IV, considerando a redução de todos os parâmetros analisados (cafeína, ibuprofeno, paracetamol, DBO, DQO, SST, $N-NH_4^+$ e NT).

A redução mais elevada de ibuprofeno foi obtida da fase I, com 88,2%, em carga. Entretanto, não foi possível comparar com a fase IV, devido à ausência de resultados de concentrações deste poluente. A maior redução de IBU na primeira fase operacional pode ser atribuída, em comparação com as fases II e III à condição favorável das plantas. A *Heliconia psittacorum* estava bem desenvolvida na fase I, sendo um fator importante no incrementando da remoção do IBU, estando relacionado com a disponibilidade de oxigênio (ZWIENER; FRIMMEL, 2003). O IBU é um composto químico que apresenta redução moderada em sistemas biológicos, sendo dependente da área superficial. Para aumentar a redução de IBU é necessário aumentar a área superficial de tratamento (MATAMORROS; BAYONA, 2006).

Zhang et al. (2018) afirmam que os mecanismos que contribuem para a redução de poluentes emergentes são a adsorção ao substrato e a degradação microbiana em wetlands construídos. Os autores obtiveram resultados similares aos de Yan et al. (2016), pois encontraram redução entre 40 e 80% em WCFV e WCFH não plantados. A correlação positiva entre a eficiência de remoção de ibuprofeno, gemfibrozil e naproxeno com o nitrogênio indica que a biodegradação de micropoluentes pode estar associada com o processo de nitrificação.

Tabela 9 - Redução de cafeína, ibuprofeno e paracetamol, nas quatro fases operacionais para WC, TS e WC+TS, em termos de carga orgânica ($\mu\text{g d}^{-1}$).

Fase	Fase I			FASE II			FASE III			FASE IV		
	PCT	CAF	IBU	PCT	CAF	IBU	PCT	CAF	IBU	PCT	CAF	IBU
Parâmetro												
Cargas médias (g d^{-1})												
EB	0,0086	0,0028	0,0016	0,0052	0,0015	0,0004	0,0039	0,0014	0,0008	0,0158	0,0435	-
R	0,0	0,0	0,0	0,0005	0,0003	0,0001	0,0	0,0	0,0	0,0010	0,0002	-
Mistura (EB+R)	0,0086	0,0028	0,0016	0,0056	0,0018	0,0018	0,0039	0,0014	0,0008	0,0168	0,0438	-
Efluente TS	0,0068	0,0024	0,0007	0,0036	0,0029	0,0003	0,0047	0,0004	0,0004	0,0081	0,0018	-
Efluente WCFV	0,0014	0,00077	0,00019	0,0013	0,0008	0,0002	0,0023	0,0002	0,0003	0,0032	0,0005	-
Efluente final	0,0014	0,00077	0,00019	0,0009	0,0006	0,0002	0,0023	0,0002	0,0003	0,0022	0,0004	-
Eficiências (%)												
Total	83,7	72,5	88,2	83,4	61,2	62,5	40,4	82,1	55,6	86,3	99,2	-
TS	20,9	14,5	54,1	35,8	-67,5	81,4	-20,1	72,6	44,6	51,9	96,0	-
WCFV	79,4	67,8	74,3	63,4	71,4	24,7	50,4	34,4	19,9	60,4	69,3	-

Nesta pesquisa foi obtida correlação significativa das reduções de poluentes emergentes apenas com a remoção de $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Não houve correlação com as remoções de DBO, DQO e sólidos no teste de correlação de Spearman.

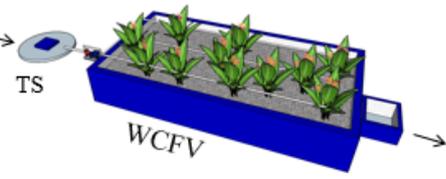
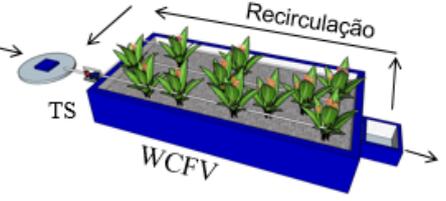
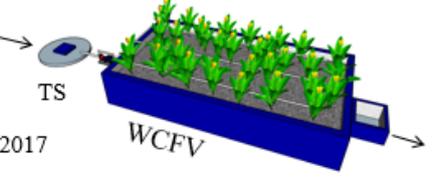
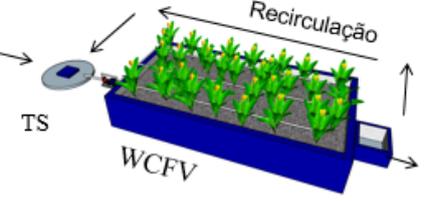
Foi obtida uma relação similar entre a remoção de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e ibuprofeno na pesquisa de Zhang et al. (2017). Segundo os autores pode ter ocorrido a transformação nesses sistemas. A biotransformação de contaminantes emergentes no tratamento de águas residuárias e no ambiente ocorre de forma metabólica ou cometabólica (FERNANDEZ-FONTAINA et al., 2014).

Compostos que são removidos principalmente pelo processo de biodegradação no tratamento de esgotos, como a cafeína, o paracetamol e o ibuprofeno, dentre outros, apresentam uma forte relação com a remoção de N-NH_4^+ (MATAMOROS, RODRÍGUEZ E ALBAIGÉS, 2016).

Na Figura 23 apresenta-se um resumo das reduções de cafeína, ibuprofeno e paracetamol nas quatro fases operacionais. A redução de ibuprofeno na fase IV não foi apresentada devido à impossibilidade de detecção deste poluente no laboratório onde as análises foram realizadas após ocorrerem problemas operacionais no equipamento de cromatografia.

Considerando as quatro fases operacionais estudadas nesta pesquisa, sugere-se a utilização do sistema de tratamento de esgoto constituído de tanque séptico e wetland construído com recirculação de efluentes do WCFV ao TS para obtenção de elevadas reduções de micropoluentes, bem como a remoção satisfatória de DBO, DQO, N-NH_4^+ , NT e sólidos.

Figura 23 - Resumo de reduções de ibuprofeno, cafeína e paracetamol nas quatro fases operacionais (I, II, III e IV) do sistema de tratamento de esgoto (TS+WCFV), em carga (g d^{-1})

Fases operacionais	Planta	TAH ($\text{L m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	RR (%)
Fase I  Jan-mai/2016	<i>Heliconia</i>	60	0
	CAF 72,5%	IBU 88,2%	PCT 83,7%
Fase II  Jun-ago/2016	<i>Heliconia</i>	90	50
	CAF 61,2%	IBU 62,5%	PCT 83,4%
Fase III  Set/2016-Fev/2017	<i>Canna</i>	60	0
	CAF 82,1%	IBU 55,6%	PCT 40,4%
Fase IV  Fev-out/2017	<i>Canna</i>	90	50
	CAF 99,2%	IBU -	PCT 86,3%

Fonte: O autor (2018).

7.2.3 Redução de poluentes emergentes pós cloração do efluente do WC

A remoção de poluentes emergentes, cafeína e paracetamol, pós cloração foi avaliada em sete coletas de amostras após a aplicação de hipoclorito de sódio. A remoção de cafeína foi muito baixa e variou bastante, com média de $-36,0 \pm 114,8\%$ e máximo de $24,7\%$ (Tabela 10). Em três das sete coletas realizadas ocorreu aumento da concentração de cafeína após a cloração, com destaque para o dia 19/09/2017, com $291,3\%$ de aumento (de $0,15 \mu \text{L}^{-1}$ para $0,585 \mu \text{L}^{-1}$).

Ressalta-se que apesar da ocorrência de aumento na concentração de cafeína após a cloração, as concentração final de CAF no efluente foi muito baixa, pois a remoção nesta data foi alta no sistema TS+WCFV foi de $99,7\%$.

A remoção de paracetamol após a cloração foi alta, com média de $75,4 \pm 34,8\%$, devido à ocorrência do aumento da concentração no dia 19/09/2017 de $0,730 \mu\text{g L}^{-1}$ para $0,734 \mu\text{g L}^{-1}$ (remoção de $-1,2\%$).

Apesar da variação nas concentrações antes e após a cloração, foram observadas eficiências elevadas de remoção de cafeína e paracetamol considerando TS+WCFV+CL, sendo $94,4 \pm 2,9\%$ e $98,3 \pm 2,4\%$, respectivamente.

Tabela 10 - Redução de cafeína (CAF) e paracetamol (PCT) por cloração

Data	Coleta	CAF CL (%)	PCT CL (%)	CAF (%)		PCT (%)	
				TS+WC+CL	TS+WC+CL	TS+WC+CL	TS+WC+CL
16/05/2017	31	24,5	96,7	91,4	98,9		
18/07/2017	34	8,4	80,4	95,9	93,0		
25/07/2017	35	24,7	84,7	95,7	98,8		
01/08/2017	36	-3,2	76,7	95,3	98,7		
15/08/2017	37	-37,8	90,8	92,8	99,5		
12/09/2017	38	22,7	99,7	90,8	99,9		
19/09/2017	39	-291,3	-1,2	98,8	99,6		
Média		-36,0	75,4	94,4	98,3		
Desvio Padrão		114,8	34,8	2,9	2,4		
Máximo		24,7	99,7	98,8	99,9		
Mínimo		-291,3	-1,2	90,8	93,0		

Após um período de testes para se atingir a dosagem que apresentasse o mínimo de cloro residual possível e que ainda assim promovesse uma boa inativação de coliformes totais e *E. coli*, chegou-se a uma concentração de $6,3 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro ativo. Este valor está dentro de faixas relatados por Gonçalves (2003), para desinfecção de efluentes de filtros biológicos percoladores (4 a 9 mg L^{-1}) (TREVISAN, 2017).

Conforme Trevisan (2017), tendo em vista a variabilidade da carga orgânica e biológica do efluente na saída do WC, a contagem de coliformes e *E. coli* variou consideravelmente, porém a inativação dos mesmos demonstrou uma menor variação (Tabela 10).

Apesar da elevada remoção de paracetamol encontrada com a cloração e mesmo com uma boa média de inativação encontrada por Trevisan (2017), as contagem de *E. coli* finais ficaram acima do estabelecido na Resolução Conama 357 (BRASIL, 2005), para corpos d'água Classe 1, 2 e 3. Foi obtido valor aceitável para a disposição em corpos d'água Classe 2 (520

NMP 100 ml⁻¹) em apenas uma coleta e para a Classe 3 (2500, 2530 e 2930 NMP 100 ml⁻¹) em três coletas, porém excluindo os usos de recreação de contato secundário (máximo de 2500 NMP 100 ml⁻¹) e dessedentação de animais (máximo de 1000 NMP 100 ml⁻¹) (TREVISAN, 2017).

A homogeneização e tempo de contato foram condições limitantes à eficiência da cloração, sendo inerentes a montagem do sistema e ao local de injeção do cloro, já que a dosadora estava instalada na linha de recalque da bomba de saída do wetland (bomba utilizada apenas para quantificação do volume de saída do WC).

Quando a bomba era acionada pela boia de nível a mesma ligava a dosadora de cloro, porém como a dosadora trabalhava em pulsos e a bomba recalrava um fluxo constante de efluente, havia problema de homogeneização de cloro no fluxo de efluente, havendo picos de cloro no decorrer do fluxo. Quando se aumentava muito o volume de cloro injetado as discrepâncias nos resultados eram muito grandes, tendo resultados sem inativação alguma e alguns com inativação quase total para a mesma concentração de cloro injetada. Desta maneira a diminuição do volume injetado de cloro e a manutenção do residual de cloro ao mínimo foram as formas de minimizar estes problemas.

7.3 EFEITO DO TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICO

Na Figura 24 apresenta-se um gráfico com os tempos de detenção/percolação determinados por Decezaro (2018) para o wetland construído de fluxo vertical, por meio de ensaios com traçador Rodamina WT e as remoções de cafeína ibuprofeno e paracetamol.

Os maiores tempos de percolação médios do WCFV foram encontrados durante a fase I, com a planta *Heliconia psittacorum* e pulsos de 7,5 mm. O tempo de percolação médio no WCFV nesta fase atingiu o valor máximo de 37 minutos (DECEZARO, 2018)

Na fase II, com a morte das plantas de *Heliconia psittacorum* e com o uso de pulsos de volume maior do que na fase anterior (11,3 mm), o tempo de percolação médio chegou ao valor mais baixo de todo o período, de 12 min. Nessa condição, num cenário de morte das plantas, frio intenso e diminuição brusca na eficiência de tratamento, a redução da TAH foi necessária na época (DECEZARO, 2018). Percebe-se na Figura 24 uma diminuição nas eficiências de redução de ibuprofeno, cafeína e paracetamol, podendo estar relacionada com a condição operacional desta época, sem a presença das plantas no filtro.

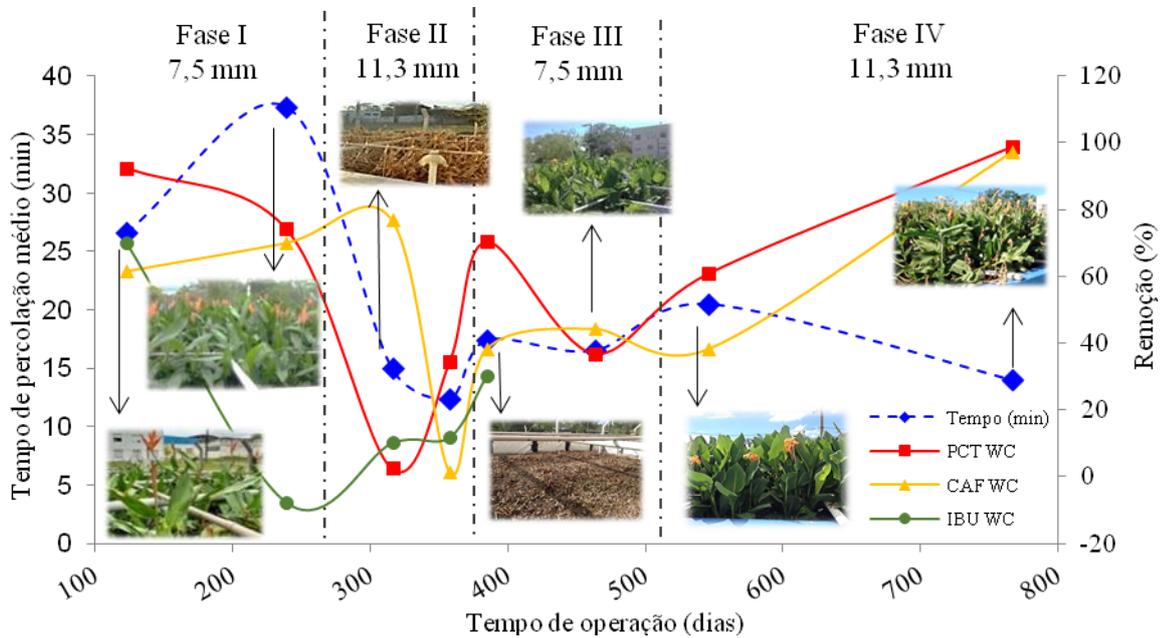
Durante um novo período de adaptação, com o transplante de *Canna* spp. (fase III), o sistema operou sem recirculação, com pulsos de 7,5 mm. Com essa mudança operacional, o

tempo médio de percolação subiu de 12 para 17 min. Entretanto, apesar do WCFV ter sido operado com as mesmas TAH nas fases I e III, os tempos de percolação médios foram diferentes em ambas as fases. Este fato, conforme Decezaro (2018), demonstra o possível efeito da espécie de planta utilizada bem como do seu estágio de desenvolvimento na hidrodinâmica do sistema. Uma hipótese é que, durante a fase I, o maior desenvolvimento das plantas, tanto da parte aérea quanto da parte subterrânea, possa ter sido responsável pelos maiores tempos de percolação (DECEZARO, 2018). De acordo com Decezaro (2016), que avaliou a hidrodinâmica deste mesmo sistema (período de *start up*), a parte aérea da *Heliconia psittacorum* interceptava uma parte da água residuária aplicada (devido à utilização da tubulação de alimentação elevada em relação à superfície da unidade wetland), e o crescimento das raízes e rizomas pode reduzir a permeabilidade do meio.

Com o desenvolvimento da *Canna* spp. e melhoria do desempenho de tratamento, foi retomada a recirculação (Fase IV) na razão de 50%, que resultou novamente em pulsos de 11,3 mm. O efeito positivo do desenvolvimento das plantas no aumento do tempo de percolação, foi notado novamente por volta de 550 dias de operação, passando a 20 minutos. Nesta fase, mesmo aplicando maiores volumes por pulso, de 11,3 mm, o tempo de percolação aumentou em comparação à fase III. Contudo, ainda durante a fase IV (por volta dos 750 dias de operação), o tempo de percolação médio reduziu a 14 minutos (DECEZARO, 2018). Isto pode ter ocorrido devido à criação de caminhos preferenciais pelos rizomas das plantas (TORRENS et al., 2009, COTA, 2011), considerando que foi decorrido um longo período após o transplântio de *Canna* spp., superior a um ano.

Com o desenvolvimento da *Canna* spp. e melhoria do desempenho de tratamento, foi retomada a recirculação (Fase IV) na razão de 50%, que resultou novamente em pulsos de 11,3 mm. O efeito positivo do desenvolvimento das plantas no aumento do tempo de percolação, foi notado novamente por volta de 550 dias de operação, passando a 20 minutos. Nesta fase, mesmo aplicando maiores volumes por pulso, de 11,3 mm, o tempo de percolação aumentou em comparação à fase III. Contudo, ainda durante a fase IV (por volta dos 750 dias de operação), o tempo de percolação médio reduziu a 14 minutos (DECEZARO, 2018). Isto pode ter ocorrido devido à criação de caminhos preferenciais pelos rizomas das plantas (TORRENS et al., 2009, COTA, 2011), considerando que foi decorrido um longo período após o transplântio de *Canna* spp., superior a um ano.

Figura 24 - Tempos de percolação médios nas fases operacionais (I, II, III e IV) do WCFV



Dessa forma, os resultados sugerem que em um período inicial de operação (alguns meses após o transplante), com tubulação de distribuição da água residuária elevada em relação à superfície do maciço filtrante, o desenvolvimento das plantas prolonga o tempo de permanência da água residuária no sistema. Por outro lado, com o passar do tempo, podem ser criados caminhos preferenciais devido ao desenvolvimento das raízes e rizomas das plantas, que reduzem este tempo de permanência. Assim, com o decorrer do tempo e aumento da quantidade de sólidos acumulados no sistema, principalmente na camada superficial, as plantas passam a desempenhar o importante papel de manter a condutividade hidráulica do meio ao longo do tempo, evitando a colmatção (BRIX, 1994; MOLLE, 2014).

O TDH é bem conhecido como sendo um parâmetro crucial de controle na determinação da eficiência de remoção de contaminantes (ZHANG et al., 2014). Quanto maior o tempo que o esgoto estiver em contato com o material filtrante, mais interações entre os contaminantes e o substrato e as plantas, bem como maior será o tempo de exposição à luz solar. Conkle e White (2012) afirmam que sendo maior o TDH, será maximizada a retenção de fármacos por sedimentação pelo maior tempo de contato.

7.4 EFEITO DA SAZONALIDADE NA REDUÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES

A temperatura em processo de tratamento biológico de efluentes podem afetar significativamente a atividade e o crescimento microbiano para estações de tratamento de esgoto convencionais, utilizando lodos ativados (VIENO et al., 2007; MASSMANN et al., 2006; CALDERÓN et al., 2012). Estudos prévios investigaram a eficiência de remoção de fármacos na Europa e na América do Norte em relação à variação da temperatura. Eficiências relativamente baixas foram observadas nesses sistemas, especialmente durante o período do inverno (HEBERER, 2002; KOLPIN et al., 2002; METCALFE et al., 2003; MIAO et al., 2005).

A temperatura pode ser um importante fator na estabilidade de processos biológicos no tratamento de esgotos temperatura, em especial em locais onde a média anual pode ser menor do que 25°C. Adicionalmente ao efeito da temperatura, ausência de chuvas e a luz solar mais intensa podem afetar a eficiência de remoção (HAI et al., 2011).

Em relação aos wetlands construídos há poucos estudos que tenham relacionado a redução de poluentes emergentes com a variação de temperatura. Ávila et al. (2010) afirmam em um estudo com um WCFH que as altas remoções obtidas podem ter relação com as altas temperaturas no período de monitoramento do sistema, na Espanha, na primavera, incrementando a biodegradação dos poluentes e também a absorção pelas plantas.

Nesta pesquisa não foi verificada influência direta e concreta da temperatura do ar e dos efluentes na remoção de cafeína, ibuprofeno e paracetamol no sistema TS+WCFV (Figura 25). A variação de temperatura do ar durante todo o período de monitoramento (21 meses) foi muito ampla, de janeiro de 2016 a setembro de 2018, de 4,0 a 26,0 °C, com média de 17,1 °C. O período de monitoramento abrangeu todas as estações do ano.

É provável que não tenha sido observado efeito direto da temperatura nas eficiências de redução de micropoluentes devido à forma como o WC foi operado, com TDH muito pequeno, em comparação com sistemas que possuem TDH de horas ou dias. Os efluentes não apresentam temperatura tão baixa em relação à temperatura do ar e também não há tempo suficiente para perder temperatura durante a percolação no material filtrante, assim como foi observado por Collins, Fryer e Grosso (2006).

A temperatura média do efluente do WCFV foi de 21,7 °C, variando entre 15,0 e 28,5° C. A temperatura média do efluente do TS foi 21,4 °C, variando entre 15,0 e 28 °C. Em geral foram observadas reduções maiores em dias com temperaturas maiores, mas há pontos de exceção. Para o PCT, em 15 das 38 campanhas, a redução foi maior do que 70%, com

temperaturas de 20° C ou mais, exceto para duas datas na Fase IV, com temperaturas de 16 e 19 ° C e altas remoções < 80%).

Para o PCT as eficiências maiores do que 80% foram obtidas com temperatura média do ar de 17,1 °C. Para CAF as eficiências maiores do que 80% foram obtidas com temperatura média do ar de 17,3 °C. As reduções entre 70 e 80% foram obtidas nas temperaturas médias de 18,8 e 15,4 °C, respectivamente (Tabela 11).

Considerando a temperatura das amostras de efluentes do WCFV, também não foram verificadas as maiores reduções relacionadas às maiores temperaturas registradas. Para o PCT as eficiências maiores do que 80% foram obtidas com temperatura média do WCFV de 21,5 °C. Para CAF as eficiências maiores do que 80% foram obtidas com temperatura média do ar de 22,0 °C. As reduções entre 70 e 80% foram obtidas nas temperaturas médias de 23,8 e 20,4 °C, respectivamente. Para CAF as remoções consideradas baixas (<50%) foram obtidas com temperatura média de 21,9 °C.

A sazonalidade é relevante para alcançar eficiências adequadas de remoção de poluentes emergentes em locais de clima ameno, porque afeta a temperatura, a duração e intensidade da luz do dia e a intensidade de produção de biomassa, quatro importantes fatores que influenciam os processos de remoção de fármacos: biodegradação, a fotodegradação, a volatilização e a sorção (GARCIA-RODRÍGUEZ et al., 2014). Nesta pesquisa, a variação das reduções de CAF, IBU e PCT não apresentou diferença significativa na análise de variância (ANOVA), com p-valor = 0,1232, com a variação das temperaturas das amostras dos efluentes do wetland construído de fluxo vertical. Isto pode também ter ocorrido devido à influência da incidência de luz solar no momento da coleta de amostras, que não foi monitorada.

Entretanto, percebe-se a maior remoção de poluentes emergentes no inverno de 2017 em comparação ao inverno de 2016, o que mostra o efeito ocasionado pela morte das plantas *Heliconia psittacorum* e conseqüentemente o impacto no biofilme do wetland. O inverno de 2016 foi mais frio, com temperaturas próximas a zero graus Celsius, o que ocasionou a necessidade de aplicar outra planta no WCFV após a morte da Helicônia, que não estava adaptada ao frio acentuado do inverno de Santa Maria, pois as plantas foram adquiridas em Florianópolis-SC.

Figura 25 - Remoção de micropoluentes no WCFV e temperaturas do ar e dos efluentes do WCFV e do TS (°C)

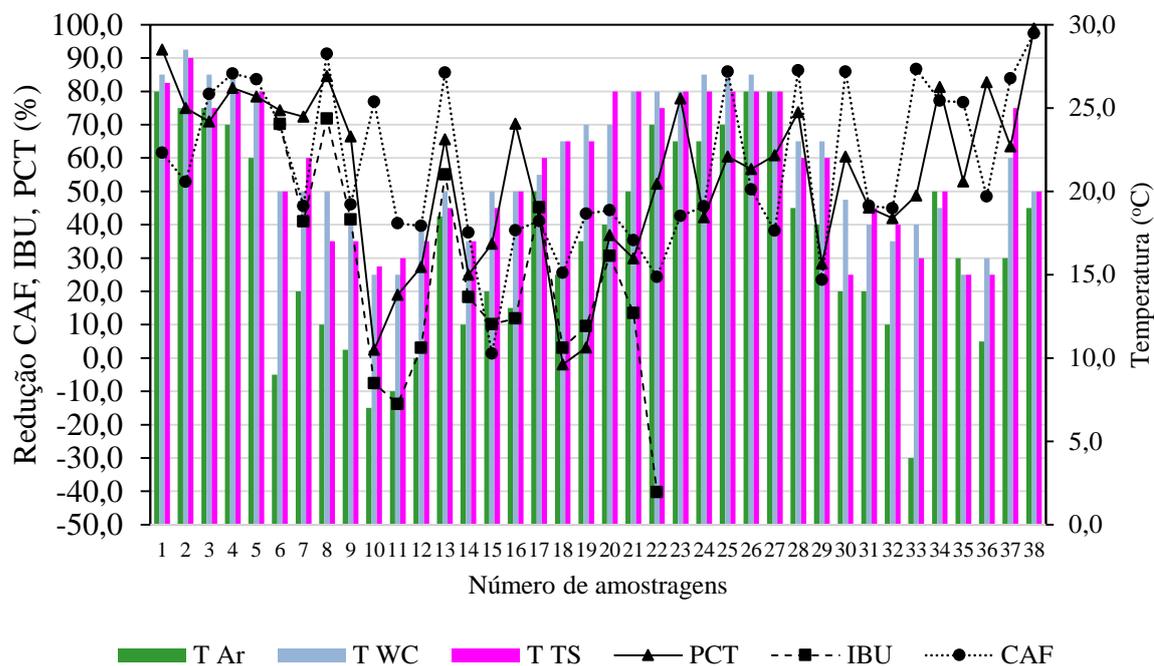


Tabela 11 - Temperaturas e reduções de CAF, PCT e IBU

Poluente	CAF		PCT		IBU	
	T AR °C	T WC °C	T AR °C	T WC °C	T AR °C	T WC °C
Remoção (%)						
>80	17,3	22,0	17,6	21,5	-	-
70-80	15,4	20,4	18,8	23,8	12,0	20,0
50-60	25,7	21,7	19,4	22,3	18,5	20,0
<50	16,1	21,9	14,1	20,4	14,5	20,5

Kahl et al. (2017) obtiveram a maior remoção de poluentes emergentes em WCFV na estação quente e performance mais robusta na estação fria. As maiores remoções foram alcançadas no verão, com temperatura do efluente entre 18-21°C.

A mesma situação ocorreu na pesquisa de Hijosa-Valsero et al. (2010) em sete sistemas experimentais em wetland construído do tipo mesocosmo com diferentes configurações na redução de nove poluentes emergentes, incluindo cafeína, naproxeno, ibuprofeno, diclofenaco e carbamazepina.

Zhang et al. (2017) verificaram que a remoção de IBU em WC saturado foi positivamente influenciada pela temperatura da água e do ar, resultando numa eficiência de tratamento maior no verão em comparação com o inverno. A melhor performance observada

nos meses quentes foi atribuída à intensificação na atividade biológica. Em contrapartida, Chen et al. (2016) não observaram sazonalidade significativa na remoção da maior parte dos poluentes emergentes monitorados em três WC em escala real. Os autores afirmam que a sorção pela rizosfera e a absorção pelas plantas, processos não tão sensíveis às alterações na temperatura quanto a biodegradação, podem ser os processos predominantes na remoção de poluentes emergentes nos meses mais frios. Consequentemente, os autores recomendam o estudo do impacto de diferentes processos de remoção, como a biodegradação e a sorção, na remoção de fármacos na tentativa de identificar efeitos individuais e concomitantes durante diferentes estações do ano. A sazonalidade não pode ser considerada uma desvantagem em sistemas WC porque também ocorre em estações de tratamento convencionais, como observado por Herzog et al. (2014).

Na Fase operacional IV a remoção de poluentes foi avaliada de fevereiro até setembro de 2017, incluindo diferentes estações do ano, com variação observada da temperatura mínima até a máxima registrada em todas as 38 campanhas de amostragem. Aqui se destaca mais o fato de que na ETE desta pesquisa não há grande influência das temperaturas mais altas no aumento da eficiência de remoção de fármacos, como seria esperado e conforme observaram outros pesquisadores (ÁVILA et al., 2014; MATAMOROS et al., 2015).

Na Fase IV as maiores remoções de PCT (< 80%) ocorreram em dias com temperaturas do ar de 20,0, 11,0 e 19,0° C. Nesta fase a remoção de cafeína apresentou mais variabilidade em relação à temperatura, com as maiores remoções (< 80%) observadas de 4,0 até 24,0° C.

Ávila et al. (2014) afirmam que as altas remoções de contaminantes emergentes (< 80%) obtidas em um WC híbrido (WCFV + WCFH) estão relacionadas com as altas temperaturas registradas (20-24° C) na Espanha, bem como as diferentes condições físico-químicas resultantes do uso de diferentes configurações de WC, com etapa aeróbia e anaeróbia, permitindo a ocorrência de diferentes mecanismos de remoção (biodegradação, sorção, volatilização, hidrólise e fotodegradação).

Matamoros et al. (2015) verificaram em seu experimento que ocorre a influência da radiação solar e da temperatura na eficiência de remoção de poluentes emergentes, em um sistema do tipo lagoas de alta taxa. No período de monitoramento com temperatura média de 26 ° C a remoção foi significativamente maior do que no período frio, com 11° C. Entretanto os autores relatam não ter ocorrido grande sazonalidade nas remoções, com variação de apenas 10 a 20%. Assim como ocorreu no WCFV na UFSM, outros autores relatam a ocorrência de uma variabilidade muito grande na remoção em diferentes tipos de WC (REYES-CONTRERAS, et al. 2012; HOQUE et al., 2014; DORDIO et al., 2010).

O efeito na remoção devido às baixas temperaturas ocorre de forma mais evidente em *wetlands* de fluxo superficial do que em WCFH, para ibuprofeno e carbamazepina (VERLICCHI; ZAMBELLO, 2014).

As baixas temperaturas diminuem a cinética de biodegradação e pouca irradiação solar diminuem a fotodegradação de fármacos (ZHANG et al., 2014). A remoção de naproxeno variou de 27 a 66% no inverno e de 27 a 83% no verão em um WC (HIJOSA-VALSERO et al., 2010). Uma vez que as variações sazonais na eficiência de remoção de poluentes emergentes não pode ser modificadas no projeto e na construção de WC, outros parâmetros de projeto devem ser considerados de modo a garantir que ocorra uma performance consistente durante todo o ano.

A cafeína, um poluente que se supõe que seja removido pela degradação microbiana ou processos realizados pelas plantas, tende a ser eliminado mais rapidamente no verão do que no inverno (ZHANG et al., 2014).

No WCFV a incidência de luz solar e variações na temperatura do efluente podem ter influência apenas nas épocas em que as plantas foram podadas. Entretanto o crescimento da *Canna* ssp. foi rápido e em menos de 30 dias a vegetação alcança uma altura de cerca de 1 m ou mais, cobrindo toda a superfície do filtro e a tubulação de alimentação. Dessa forma, a interceptação de água que ocorre nas folhas da planta não possibilita que ocorra a remoção de fármacos pelo mecanismo de fotodegradação. A cobertura vegetal do WCFV também protege o efluente nos períodos frios, com temperaturas próximas de zero e até mesmo negativas em Santa Maria, RS, de forma que a remoção não seja tão baixa ou diferente dos períodos quentes.

8 CONCLUSÃO

Nesta pesquisa foi possível detectar a partir das 38 amostragens realizadas no esgoto doméstico da Casa do Estudante da Universidade Federal de Santa Maria os micropoluentes ibuprofeno, cafeína e paracetamol. Em alguns dias, foram detectados também, em concentrações muito baixas, os poluentes: bisfenol A, diclofenaco, estrona e progesterona. Não foram detectados: 17 β -estradiol, ácido acetilsalicílico e estriol.

O sistema experimental de tratamento de esgotos composto por tanque séptico e *wetland* construído fluxo vertical plantado com *Canna x generalis* e *Canna indica* apresentou eficiência alta na redução de microcontaminantes na corrente líquida de esgoto doméstico. A redução foi de 99,2% para cafeína, 86,2% para paracetamol na Fase IV, em termos de carga, com utilização de recirculação de 50% dos efluentes, TAH de 90 L m² d⁻¹, com tempo de percolação do efluente de 14 min no WCFV.

A aplicação da recirculação dos efluentes do *wetland* construído ao tanque séptico aumentou a redução de poluentes emergentes (cafeína e paracetamol), bem como matéria orgânica carbonácea, sólidos e nitrogênio.

A maior redução de ibuprofeno, de 88,2%, em termos de carga, foi obtida na Fase I, sem utilização de recirculação, com a planta *Heliconia psittacorum*, com TAH de 60 L m² d⁻¹.

O uso da cloração do efluente do *wetland* construído aumentou a redução de cafeína, ibuprofeno e paracetamol, considerando a eficiência em termos de carga orgânica, sem a interferência da diluição dos efluentes do WCFV na recirculação de volta ao TS. Entretanto, são necessários mais estudos para avaliar a possibilidade de formação de subprodutos da degradação dos micropoluentes.

O mecanismo principal de remoção de fármacos no WCFV pode ser a biodegradação aeróbia pelo contato com o biofilme microbiano, além da assimilação pelas plantas, e no TS a biodegradação anaeróbia, bem como a acumulação no lodo, que necessita ser avaliado futuramente.

Não foi verificada relação significativa entre as eficiências de remoção de cafeína, ibuprofeno e paracetamol com as temperaturas registradas durante os 21 meses de monitoramento do sistema TS+WCFV, devido ao baixo tempo de detenção hidráulica do sistema e a forma de operação.

A utilização de sistemas de tratamento de esgoto descentralizados se apresenta como uma solução viável para que se alcance no Brasil a universalização do saneamento e futuramente a busca pela proteção à qualidade das águas em relação à contaminação por

produtos químicos de uso diário pela população. A redução de fármacos e desreguladores endócrinos ainda necessita ser estudada em mais sistemas do tipo *wetlands* construídos, devido à pequena quantidade de pesquisas publicadas em periódicos e ao potencial de aplicação dessa tecnologia.

A utilização de WC híbridos, combinando um WCFV e um WCFH pode ser uma solução em locais com disponibilidade de área para construção, para a remoção de poluentes emergentes. Entretanto, a utilização de alterações no WCFV que possam proporcionar diferentes condições para a aumentar a remoção de fármacos deve ser estudada, como a aplicação de uma taxa de recirculação maior do que 50% (100%) e a saturação do fundo do filtro (camada anaeróbica). Essas modificações poderiam levar a uma maior de remoção do amplo espectro de poluentes emergentes existente, inclusive outros muito importantes que não foram estudados neste trabalho, sem a necessidade de construir uma outra etapa de tratamento após o WCFV.

As reduções de poluentes emergentes obtidas no sistema TS+WCFV estão de acordo com os resultados obtidos nas poucas pesquisas publicadas no mundo, de acordo com a base de pesquisa Scielo, considerando a cafeína, o ibuprofeno e principalmente o paracetamol em sistemas verticais. Apesar do baixo TDH nesse sistema houve reduções satisfatórias dos poluentes emergentes facilmente biodegradáveis, sendo a recirculação uma estratégia interessante, objetivando primariamente a remoção de matéria orgânica carbonácea e sólidos e de forma avançada o nitrogênio e os poluentes emergentes.

O sistema experimental estudado se mostra adequado à realidade brasileira, sem a necessidade de uso de produtos químicos, exceto em caso de aplicação da cloração, podendo ter custo baixos e robustez no tratamento.

9 RECOMENDAÇÕES

Havendo recursos financeiros para estudos complementares acerca da remoção de poluentes emergentes em *wetlands* construídos, recomenda-se:

- Realizar coletas compostas do efluente bruto para o monitoramento mais adequado da ETE, com diversas coletas durante o dia, respeitando as orientações de formas e prazos de preservação de amostras de esgoto conforme o *Standard Methods* (2012);
- Analisar a remoção de poluentes emergentes em *wetlands* construídos pelo mecanismo de absorção pelas plantas, realizando coletas e análises de material vegetal nas datas de podas de manutenção do sistema;
- Avaliar a remoção de poluentes emergentes em outras condições operacionais futuramente, como a taxa de recirculação ao tanque séptico de 100% do efluente do WCFV (TAH de 120 mm dia⁻¹ ou até maior) comparando os resultados obtidos com as condições operacionais já testadas nessa pesquisa;
- Avaliar o uso de fundo saturado no WCFV, de forma a se estudar o efeito da presença de uma camada sob condições anaeróbias na remoção de fármacos e desreguladores endócrinos. O primeiro trabalho em que essa configuração foi estudada foi na Espanha (SGROI et al., 2018), sendo necessárias mais pesquisas para avaliar a remoção de diferentes poluentes emergentes em condições aeróbias e anaeróbias no mesmo filtro;
- Realizar análises toxicológicas dos efluentes tratados no sistema experimental.

REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181**: Solo: Análise Granulométrica. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **NBR 7229**: Projetos, construção e operação de sistemas de tanques sépticos. Rio de Janeiro, 1993, 15 p.

_____. **NBR 13969**: Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, construção e operação. Rio de Janeiro, 1997. 60 p.

ACUÑA, V.; GINEBRED, A.; MOR, J. R.; PETROVIC, M.; SABATER, S.; SUMPTER, J.; BARCELÓ, D. Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example. **Environ Int.**, v. 85, p. 327-33, 2015.

AFONSO-OLIVARES, C.; SOSA-FERRERA, Z.; SANTANA-RODRÍGUEZ, J. J. Occurrence and environmental impact of pharmaceutical residues from conventional and natural wastewater treatment plants in Gran Canaria (Spain). **Sci. Total Environ.**, v. 599–600, p. 934–943, 2017.

ÅGERSTRAND, M.; BERG, C.; BJÖRLENIUS, B.; BREITHOLTZ, M.; BRUNSTROM, B.; FICK, J.; GUNNARSSON, L.; LARSSON, D.G. J.; SUMPTER, J. P.; TYSKLIND, M.; RUDÉN, C. Improving environmental risk assessment of human pharmaceuticals. **Environ. Sci. Technol.**, v. 49, n. 9, p. 5336-45, 2015.

ALIDINA, M.; HOPPE-JONES, C.; YOON, M.; HAMADEH, A. F.; LI, D.; DREWES, J. E. The occurrence of emerging trace organic chemicals in wastewater effluents in Saudi Arabia. **Sci. Total Environ.**, v. 478, p. 152–162, 2014.

AMÉRICO, J. H. P.; ISIQUE, W. D. I.; MINILLO, A.; CARVALHO, S. L. Fármacos em Uma Estação de Tratamento de Esgoto na Região Centro-Oeste do Brasil e os Riscos aos Recursos Hídricos. **RBRH**, v. 17, n. 3, p. 61-67, 2012.

ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Atlas Esgotos**: Despoluição de Bacias Hidrográficas. Brasília, 2017. 92 p. Disponível em: < <http://atlasesgotos.ana.gov.br/>>. Acesso em: 18 mar. 2018.

ANDERSEN, H.; SIEGRIST, H.; HALLING-SRENSSEN, B.; TERNES, A. T. Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant. **Environ Sci Technol**, v. 37, n. 18, p. 4021-26, 2003.

APHA; AWWA; WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22th ed. Washington D.C.: **American Public Health Association**, 2012, 1153p.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Eng Sanit Ambient**, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013.

ARIAS, C. A., BRIX, H., MARTI, E. Recycling of treated effluents enhances removal of total nitrogen in vertical flow constructed wetlands. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 40, p. 1431–1443. 2005.

ARRUBLA, J. P.; CUBILLOS, J. A.; RAMÍREZ, C. A.; ARREDONDO, J. A.; ARIAS, C. A.; PAREDES, D. Pharmaceutical and personal care products in domestic wastewater and their removal in anaerobic treatment systems: septic tank – up flow anaerobic filter. **Ingeniería e Investigación**, v. 36, n. 1, p. 70-78, 2016.

ÁVILA, C. M. **Effect of design and operational factors on the removal efficiency of emerging organic contaminants in constructed wetlands for wastewater treatment**. 2013. 262 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Politécnica da Catalúnia – BarcelonaTech, Barcelona, 2013.

ÁVILA, C.; BAYONA, J. M.; MARTÍN, I.; SALAS, J. J.; GARCÍA, J. Emerging organic contaminant removal in a full-scale hybrid constructed wetland system for wastewater treatment and reuse. **Ecological Engineering**, v. 2015, p. 108–116, 2015.

ÁVILA, C. M.; NIVALA, J.; OLSSON L.; KASSA K.; HEADLEY T.; MUELLER R. A.; BAYONA J. M.; GARCÍA J. Emerging organic contaminants in vertical subsurface flow constructed wetlands: influence of media size, loading frequency and use of active aeration. **Sci Total Environ.**, 494-495:211-7, 2014.

ÁVILA, C.; PEDESCOLL, A.; MATAMOROS, V.; BAYONA, J. M.; GARCÍA, J. Capacity of a horizontal subsurface flow constructed wetland system for the removal of emerging pollutants: an injection experiment. **Chemosphere**, v. 81, p. 1137-1142, 2010.

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. **Sci. Total Environ.**, v. 584-585, p. 414-425, 2017.

BERNE, R. M.; LEVY, M. N. **Fisiologia**. 5. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2004. 830 p.

BRANDT, E. M. F. **Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores UASB seguidos de pós-tratamento)**. 2012. 128 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

BRANDT, E. M. F.; QUEIROZ, F. B.; AFONSO, R. J. C. S.; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Behaviour of pharmaceutical and endocrine disrupting chemicals in simplified sewage treatment systems. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 718-726, 2013.

BRASIL. Lei n. 11.445, de 5 de janeiro de 2007. **Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico**; altera as Leis nºs 6.766, de 19 de dezembro de 1979, 8.036, de 11 de maio de 1990, 8.666, de 21 de junho de 1993, 8.987, de 13 de fevereiro de 1995; revoga a Lei nº 6.528, de 11 de maio de 1978; e dá outras providências. Brasília, 2007.

BRASIL. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Brasília, 2005.

BRIX, H. Functions of macrophytes in constructed wetlands. **Water Sci. Tech.**, v. 29, n. 4, p. 71-78, 1994.

BRIX, H.; ARIAS, C. A. The use of vertical flow constructed wetlands for on-site treatment of domestic wastewater: New Danish guidelines. **Ecological Engineering**, v. 25, p. 491-500, 2005.

_____. Do Macrophytes play a role in constructed treatment wetlands? **Water Sci. Tech.**, v. 35, n° 5, 1997. p. 11-17.

BUERGE, I. J.; POIGER, T.; MÜLLER, M. D.; BUSER, H. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. **Environ Sci Technol.**, v. 37, p. 691–700, 2003.

BUSER H. R.; POIGER T.; MÜLLER M. D. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake. **Environ. Sci. Technol.**, v. 32, p. 3449-3456, 1998.

CABEZA, Y.; CANDELA, L.; RONEN, D.; TEIJON, G. Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). **J. Hazard. Mater.**, v. 239, p. 32-39, 2012.

CALDERÓN, K.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, A.; MONTERO-PUENTE, C.; REBOLEIRO-RIVAS, P.; POYATOS, J. M.; JUAREZ-JIMÉNEZ, B.; MARTÍNEZ-TOLEDO, M. V.; RODELAS, B. Bacterial community structure and enzyme activities in membrane bioreactor (MBR) using pure oxygen as an aeration source. **Bioresour Technol.**, v. 103, p. 87–94, 2012.

CAMPBELL, C. G.; BORGLIN, S. E.; GREEN, F. B.; GRASON, A.; WOZEI, E.; STRINGFELLOW, W. T. Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: a review. **Chemosphere**, v. 65, p. 1265–1280, 2006.

CARVALHO, P. N.; ARIAS, C. A.; BRIX, H. Constructed Wetlands for Water Treatment: New Developments. **Water**, v. 9, n. 6, p. 397, 2017.

CAS – Chemical Abstracts Service. American Chemical Society. 2016. Disponível em: <https://www.cas.org/>>. Acesso em: 10 fev. 2016.

CHEN, C. Y.; CHEN, S. C.; FINGAS, M.; KAO, C. M. Biodegradation of propionitrile by *Klebsiella oxytoca* immobilized in alginate and cellulose triacetate gel. **J Hazard Mat.**, v. 177, p. 856–863, 2010.

CHEN, Y.; VYMAZAL, J.; BŘEZINOVÁ, T. KOŽELUH, M.; KULE, L.; HUANG, J.; CHEN, Z. Occurrence, removal and environmental risk assessment of pharmaceuticals and

personal care products in rural wastewater treatment wetlands. **Sci. Total Environ.**, v. 566–567, p. 1660–1669, 2016.

CLARA, M.; STRENN, B.; GANSB, O.; MARTINEZB, E.; KREUZINGER, N.; KROISSA, H. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 39, p. 4797–4807, 2005.

CLEUVERS, M. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 59, p. 309–315, 2004.

COILLE, I.; REDER, S.; BUCHER, S.; GAUGLITZ, G. Comparison of two fluorescence immunoassay methods for the detection of endocrine disrupting chemicals in water. **Biomolecular Engineering**, v. 18, n. 6, p. 273–280, 2002.

CONKLE, J. L.; WHITE, J. An initial screening of antibiotic effects on microbial respiration in wetland soils. **Journal of Environmental Science and Health Part A**, v. 47, n. 10, 1381–90 p., 2012.

COLLINS, C.; FRYER, M.; GROSSO, A. Plant uptake of non-ionic organic chemicals. **Environ. Sci. Technol.**, v. 40, n. 1, p. 45–52, 2006.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 16 mai. 2011, p. 89. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 10 out. 2015.

COOPER, P. The performance of vertical flow constructed wetland systems with special reference to the significance of oxygen transfer and hydraulic loading rates. **Water Sci. Technol.**, v. 51, p. 81–90, 2005.

CORCOLL, N.; CASELLAS, M.; HUERTA, B.; GUASCH, H.; ACUÑA, V.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; SERRA-COMPTE, A.; BARCELÓ, D.; SABATER, S. Effects of flow intermittency and pharmaceutical exposure on the structure and metabolism of stream biofilms. **Sci. Total Environ.**, v. 503–504, p. 159–170, 2015.

COSTA, A. S. Características agronômicas e genéticas de helicônias na Zona da Mata de Pernambuco. 2005. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2005.

COTA, R. Q. **Hidrodinâmica e desempenho de filtros verticais plantados e não plantado com alimentação em pulso, empregados no tratamento de esgoto sanitário bruto**. 2011. 215 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

CRITES, R. W.; TCHOBANOGLIOUS, G. **Small and decentralized wastewater management systems**. New York: McGraw-Hill, 1998, 1084 p.

DAMSTRA, T. et al. Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors. Geneva: WHO, 2002.

D'ASCENZO, G.; DI CORCIA, A.; GENTILI, A.; MANCINI, R.; MASTROPASQUA, R.; NAZZARI, M.; SAMPERI, R. Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. **Sci. Total Environ.**, v. 302, p. 199- 209, 2003.

DAUGHTON, C. G. **Contaminants of Emerging Concern in the Environment: Ecological and Human Health Considerations**; Halden, R., ed. American Chemical Society: Washington, 2010, cap. 2.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? **Environ. Health Perspect.**, v. 107, p. 907–938, 1999.

DECEZARO, S. T. **Nitrificação e remoção de matéria orgânica carbonácea e sólidos de efluente doméstico em *wetland* construído de fluxo vertical**. 2016. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.

DECEZARO, S. T. **Sistema de tanque séptico e *wetland* construído vertical com recirculação para remoção de matéria orgânica e nitrogênio de esgoto doméstico**. 2018. 201 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2018.

DE MES, T.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. Occurrence and fate of estrone, 17 β -estradiol and 17 α -ethynylestradiol in STPs for domestic wastewater. **Rev. Environ. Sci. Bio/Technology**, v. 4, p. 275–311, 2005.

DIAMANTI-KANDARAKIS, E.; BOURGUIGNO, J.-P.; GIUDICE, L. C.; HAUSER, R.; PRINS, G. S.; SOTO, A. M.; ZOELLE, R. T.; GORE, A. C. Endocrine-disrupting chemicals: An endocrine society scientific statement: **Endocr. Rev.**, v. 30, p. 294-342, 2009.

DIETZ, A. C.; SCHNOOR, J. L. Advances in phytoremediation. **Environ Health Perspect**, v. 109, p. 163–8, 2001.

DOLAR, D.; GROS, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; MORENO, J.; COMAS, J.; RODRIGUEZ-RODA, I.; BARCELÓ, D. Removal of emerging contaminants from municipal wastewater with an integrated membrane system, mbr-ro. **Journal of Hazardous Materials**, v. 239-240, 64-69, 2012.

DORDIO, A.; FERRO, R.; TEIXEIRA, D.; PALACE, A. J.; PINTO, A. P.; DIAS, C. M. B. Study on the use of *Typha* spp. for the phytotreatment of water contaminated with ibuprofen. **Int J Environ Anal Chem**, v. 91, p. 654–67, 2011.

DORDIO, A.; CARVALHO, A. J. P. Constructed wetlands with light expanded clay aggregates for agricultural wastewater treatment. **Sci. Total Environ.**, v. 463-464, 454-461, 2013.

DORDIO, A.; CARVALHO, A. J. P.; TEIXEIRA, D. M.; DIAS, C. B.; PINTO, A. P. Removal of pharmaceuticals in microcosm constructed wetlands using *Typha* spp. and LECA. **Bioresour. Technol.**, v. 101, p. 886–892, 2010.

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

EEA - EUROPEAN ENVIRONMENTAL AGENCY. **The impacts of endocrine disruptors on wildlife, people and their environments.** The Weybridge+15 (1996-2011) report. EEA Technical report, n. 2, 2012.

_____. **Constructed Wetlands for Treatment of Organic and Engineered Nanomaterial Contaminants of Emerging Concerns.** Web Report #4334, Washington-D.C., 2014. 112 p.

EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Decentralized Wastewater Treatment Systems: A Program Strategy** (EPA 832-R-05-002). Washington-D.C., 2005. 14 p.

_____. **Decentralized Systems Technology Fact Sheet, Septic System Tank.** EPA 832-F-00-040, Office of Water, 2000.

_____. **Guidelines for Ecological Risk Assessment.** EPA Publication No. 630/R-95/002F. Washington, D.C., 1998.

_____. **Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment and Biosolids by HPLC/MS/MS.** Washington, D.C., 2007. 77 p.

_____. **Primer for Municipal Wastewater Treatment Systems Manual.** Office of Wastewater Management and Office of Water, Washington, D.C., 2004. 30 p.

_____. **Subsurface flow constructed wetlands for wastewater treatment-A technology assessment.** Washington, D.C.: EPA 832-R-93-008, 1993.

FAULWETTER, J. L.; GAGNON, V.; SUNDBERG, C.; CHAZARENC, F.; BURR, M. D.; BRISSON, J.; CAMPER, A. K.; STEIN, O. R. Microbial processes influencing performance of treatment wetlands: a review. **Ecol. Eng.**, v. 35, 2009, p. 987–1004.

FATTA-KASSINOS, D.; MERIC, S.; NICOLAOU, A. Pharmaceutical residues in environmental Waters and wastewater: current state of knowledge and future research. **Anal Bioanal Chem**, v. 399, p. 251–275, 2011.

FELDMANN, D. F.; ZUEHLKE, S.; HEBERER, T. Occurrence, fate and assessment of polar metamizole (dipyrone) residues in hospital and municipal wastewater. **Chemosphere**, v. 71, n. 9, p. 1754–1764, 2007.

FERNÁNDEZ, M.; FERNÁNDEZ, M.; LACA, A.; LACA, A.; DÍAZ, M. Seasonal occurrence and removal of pharmaceutical products in municipal wastewaters. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, n. 2, p. 495-502, 2014.

FERNANDEZ-FONTAINA, E.; CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. Modelling cometabolic biotransformation of organic micropollutants in nitrifying reactors. **Water Res.**, v. 65, p. 371–383, 2014.

FERNANDEZ-FONTAINA, E.; OMIL, F.; LEMA, J. M.; CARBALLA, M. Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants. **Water Res.**, v. 46, n. 16, p. 5434e5444, 2012.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals, **Aquat. Toxicol.**, v. 76, p. 122–159, 2006.

FINEP – FINANCIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS. **Programa de Pesquisas em Saneamento Básico** – PROSAB. 2016. Disponível em: <<http://www.finep.gov.br/apoio-e-financiamento-externa/historico-de-programa/prosab>>. Acesso em: 02 jun. 2016.

FOLMAR, L. C.; HEMMER, M.; HEMMER, R.; BOWMAN, C.; KROLL, K.; DENSLOW, N. D. Comparative estrogenicity of estradiol, ethynyl estradiol and diethylstilbestrol in an in vivo, male sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*), vitellogenin bioassay. **Aquatic Toxicol.**, v. 49, n. 1-2, 77-8, 2000.

GAO, P.; DING, Y.; LI, H.; XAGORARAKI, I. Occurrence of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment plant: Mass balance and removal processes. **Chemosphere**, v. 88, p. 17-24, 2012.

GAO, J.; PEDERSEN, J. A. Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals. **Environ Sci Technol.**, v. 39, n. 24, p. 9509-16, 2005.

GARCÍA, J. A.; ROUSSEAU, D. P. L.; MORATÓ, J.; LESAGE, E.; MATAMOROS, V.; BAYONA, J. M. Contaminant Removal Processes in Subsurface-Flow Constructed Wetlands: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 7, p. 561-611, 2010.

GARCÍA-PÉREZ, A.; HARRISON, M.; GRANT, B. Recirculating Vertical Flow Constructed Wetland for On-site Sewage Treatment: Na Approach for a Sustainable Ecosystem. **Journal of Water and Environment Technology**, v. 9, n. 1, 2011.

GARCIA-RODRÍGUEZ, A.; MATAMOROS, V. FONTÀS, C.; SALVADÓ, V. The ability of biologically based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants--a review, **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 21, n. 20, p. 11708-28, 2014.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento na região de Campinas: Ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**. 190 p. 2006. Tese (Doutorado em Ciências)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2006.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n.3, p.695-706, 2007.

GIKAS, G. D.; TSIHRINTZIS, V. A. A small-size vertical flow constructed wetland for on-site treatment of household wastewater. **Ecological Engineering**, v. 44, p. 337-343, 2012.

GIRALDI, D.; VITTURI, M. de M.; ZARAMELLA, M.; MARION, A.; IANNELLI, R. Hydrodynamics of vertical subsurface flow constructed wetlands: Tracer tests with rhodamine WT and numerical modeling. **Ecological Engineering**, v. 35, p. 265-273, 2009.

GIZ - Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit GmbH. **Technology review of constructed wetlands subsurface flow constructed wetlands for greywater and domestic wastewater treatment**. Sustainable sanitation - Ecosan Program, Eschborn, Germany, 2011.

GOKULAKRISHNAN, S.; CHANDRARAJ, K.; GUMMADI, S. N. Microbial and enzymatic methods for the removal of caffeine. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 37, n. 2, p. 225-232, 2005.

GOMEZ, M. J.; MARTINEZ BUENO, M. J.; LACORTE, S.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; AGUERA, A. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. **Chemosphere**, v. 66, p. 993-1002, 2007.

GONÇALVES, R. F. (Coord.). **Desinfecção de efluentes sanitários**. PROSAB 5, Vitória-ES, 2003. 435 p.

GRUCHLIK, Y.; LINGE, K.; JOLL, C. Removal of organic micropollutants in waste stabilisation ponds: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 202-214, 2018.

GUERRERO-PRESTON, R.; BRANDT-RAUF, P. Pharmaceutical residues in the drinking water supply: modeling residue concentrations in surface waters of drugs prescribed in the United States. **Puerto Rico Health Sciences Journal**, v. 27, p. 236-40, 2008.

GURR, C. J.; REINHARD, M. Harnessing natural attenuation of pharmaceuticals and hormones in rivers. **Environ Sci Technol.**, v. 40, p. 2872-2876, 2006.

GUTIÉRREZ-MOSQUERA, H.; PEÑA-VARÓN, M. R. Eliminación de nitrógeno en un humedal construido subsuperficial, plantado com *Heliconia psittacorum*. **Tecnología y Ciencias del Agua**, v. II, n. 3, p. 49-60, 2011.

GUYTON, A. C.; HALL, J. E. Endocrinology and reproduction. **Textbook of Medical Physiology**, 11 ed., Saunders Company, 2005.

HAI, F. I.; TESSMER, K.; NGUYEN, L. N.; KANG, J.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Removal of micropollutants by membrane bioreactor under temperature variation. **J Membr Sci.**, v. 383, p. 144-151, 2011.

HALLING-SØRENSEN, B.; NIELSEN, S. N.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; LÜTZHØFT, H. C. H.; JØRGENSEN, S. E. Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment-A Review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357-394, 1998.

HAMILTON, P. B.; LANGE, A.; NICOL, E.; BICKLEY, L. K.; BASTOS, E. S. R.; JOBLING, S.; TYLER, C. R. Effects of Exposure to WwTW Effluents over Two Generations on Sexual Development and Breeding in Roach *Rutilus rutilus*. **Environ. Sci. Technol.**, v. 49, p. 12994–13002, 2015.

HARRISON, P. T. C.; HOLMES, P.; HUMFREY, C. D. N. Reproductive health in human and wildlife: are adverse trends associated with environmental chemical exposure? **The Science of the Total Environment**, v. 205, p. 97-106, 1997.

HASAN, S. A.; FERREIRA, M. I. M.; KOETSIER, M. J. ARIF, M. I.; JANSSEN, D. B. Complete biodegradation of 4-fluorocinnamic acid by a consortium comprising *Arithrobacter* sp. strain G1 and *Ralstonia* sp. strain H1. **Appl Environ Microbiol.**, v. 77, n. 2, p. 572–579, 2011.

HAYES, T. B.; HASTON, K.; TSUI, M.; HOANG, A.; HAEFFELE, C.; VONK, A. Feminization of male frogs in the wild: water-borne herbicide threatens amphibian populations in parts of the United States. **Nature**, v. 419, p. 895–896, 2002.

HE, Y.; LANGENHOFF, A. A. M.; SUTTON, N. B.; RIJNAARTS, H. H. M.; BLOKLAND, M. H.; CHEN, F.; HUBER, C.; SCHRÖDER, P. Metabolism of ibuprofen by *Phragmites australis*: uptake and phytodegradation. **Environ. Sci. Technol.**, v. 51, n. 8, p. 4576-84, 2017.

HEADLEY, T. R.; KADLEC, R. H. Conducting hydraulic tracer studies of constructed wetlands: a practical guide. **Ecohydrology & Hydrobiology**, v. 7, n. 3-4, p. 269-282, 2007.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v 131, n. 1-2, p. 5-17. 2002.

HEBERER, T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. **Journal of Hydrology**, n. 266, p. 175-189. 2001.

HENRY, T.; BLACK, M. Acute and chronic toxicity of fluoxetine (selective serotonin reuptake inhibitor) in western mosquito fish. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 54, n. 2, p. 325-330, 2008.

HERZOG, B.; LEMMER, H.; HUBER, B.; HORN, H.; MÜLLER, E. Xenobiotic benzotriazoles—biodegradation under meso- and oligotrophic conditions as well as denitrifying, sulfate-reducing, and anaerobic conditions. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 21, p. 2795–2804, 2014.

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

HIJOSA-VALSERO, M.; FINK, G.; SCHLÜSENER, M. P.; SIDRACH-CARDONA, R.; MARTÍN-VILLACORTA, J.; TERNES, T.; BÉCARES, E. Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization. **Chemosphere**, v. 83, n. 5, p. 713-9, 2011.

HOEHNE, F. C. **Plantas Aquáticas**. Secretaria da agricultura, São Paulo, 1948, 168p.

HOQUE, M. E.; CLOUTIER, F.; ARCIERI, C.; MCINNES, M.; SULTANA, T.; MURRAY, C.; VANROLLEGHEM, P. A.; METCALFE, C. D. Removal of selected pharmaceuticals personal care products and artificial sweetener in an aerated sewage lagoon. **Sci. Total Environ.**, v. 487, p. 801-12, 2014.

HUBER, C.; BARTHA, B.; HARPAINTNER, R.; SCHRÖDER, P. Metabolism of acetaminophen (paracetamol) in plants—two independent pathways result in the formation of a glutathione and a glucose conjugate. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 16, p. 206-213, 2009.

HUSSAIN, S. A.; PRASHER, S. O.; PATEL, R. M. Removal of ionophoric antibiotics in free water surface constructed wetlands. **Ecological Engineering**, v. 41, p. 13-21, 2012.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Atlas de Saneamento 2011**. Rio de Janeiro: IBGE, 2011. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/atlas_saneamento/default_zip.shtm>. Acesso em: 16 fev. 2016.

_____. **Pesquisa nacional de saneamento básico 2008**. Rio de Janeiro: IBGE, 2010. 218 p. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2016.

IWA - International Water Association. **Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater**. VIRKUTYTE, J.; VARMA, R. S.; JEGATHEESAN, V. (Eds.). Londres, 2010. 483 p.

JOBLING, S.; COEY, S.; WHITMORE, J. G.; KIME, D. E.; VAN LOOK, K. J. W.; MCALLISTER, B. G.; BERESFORD, N.; HENSHAW, A. C.; BRIGHTY, G.; TYLER, C. R.; SUMPTER, J. P. Wild intersex roach (*Rutilus rutilus*) have reduced fertility. **Biol. Reprod.**, v. 67, n. 2, p. 515–524, 2002.

JOLY, A. B. **Botânica: Introdução à taxonomia vegetal**. 12. ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 1998. 777p.

JOSS, A.; ZABCZYNSKI, S.; GÖBEL, A.; HOFFMANN, B.; LÖFFLER, D.; McARDELL, C. S.; TERNES, T. A.; THOMSEN, A.; SIEGRIST, H. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. **Water Research**, v. 40, p. 1686-1696, 2006.

KADLEC, R. H., KNIGHT, R. L., VYMAZAL, J., BRIX, H., COOPER, P., HABERL, R. **Constructed wetlands for pollution control: processes performance, design and operation**. IWA specialist group on use of macrophytes in water pollution control. Scientific and Technical Report, 2000.

KADLEC, R. H.; WALLACE, S. D. **Treatment wetland**. 2. ed. **CRC Press**, Boca Raton, Flórida, Estados Unidos, 2009, 1016 p.

KAHL, S.; NIVALA, J.; VAN AFFERDEN, M.; MÜLLER, R. A.; REEMTSMA, T. Effect of design and operational conditions on the performance of subsurface flow treatment wetlands: Emerging organic contaminants as indicators, **Water Research**, v. 15, n. 125, p. 490-500, 2017.

KANTAWANICHKUL, S., KLADPRASERTA, S., BRIX, H. Treatment of high-strength wastewater in tropical vertical flow constructed wetlands planted with *Typha angustifolia* and *Cyperus involucratus*. **Ecol. Eng.**, v. 35, 2009, 238–247.

KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M., ZAUGG, S. D., BARBER, L. B., BUXTON, H. T. Pharmaceutical, hormones, and other organics wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. **Environ. Sci. Technol.**, n. 36, p. 1202-1211, 2002.

KONNERUP, D.; KOOTTATEP, T.; BRIX, H. Treatment of domestic wastewater in tropical, subsurface flow constructed wetlands planted with *Canna* and *Heliconia*. **Ecological Engineering**, v. 35, p. 248–257, 2009.

KREUZINGER, N.; CLARA, M.; STRENN, B.; KROISS, H. Relevance of the sludge retention time (SRT) as design criteria for wastewater treatment plants for the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals from wastewater. **Water Sci. Technol.**, v.50, p.149-156, 2004.

KÜMMERER K.; STEGER-HARTMANN T.; MEYER M. Biodegradability of the anti-tumour agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage. **Water Res.**, v. 31, p. 2705-2710, 1997.

KUSTER, M.; ALDA, M. J. L.; HERNANDO, M. D.; PETROVIC, M.; MARTÍN-ALONSO, J.; BARCELÓ, D. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). **Journal of Hydrology**, v. 358, p. 112 - 123, 2008.

LAMEIRA, V. **Estudo dos efeitos ecotoxicológicos dos fármacos paracetamol e dipirona sódica para organismos aquáticos**. 285 f. 2012. Tese (Doutorado em Ciências – Área de Tecnologia Nuclear – Materiais)-Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

LAPARA, T. M.; KONOPKA, A.; NAKATSU, C. H.; ALLEMAN, J. E. Effects of elevated temperature on bacterial community structure and function in bioreactors treating a synthetic wastewater. **J Ind Microbiol Biotechnol.**, v. 24, p. 140–145, 2000.

LEE, E.; LEE, S.; PARK, J.; KIM, Y.; CHO, J. Removal and transformation of pharmaceuticals in wastewater treatment plant sand constructed wetlands. **Drink. Water Eng. Sci.**, v. 6, p. 89–98, 2013.

LETINGA, G.; ZEEMAN, G.; LENS, P. Decentralized Sanitation and Reuse-Concepts, Systems and Implementation. **IWA**. in Wageningen. The Netherlands, 2001, 650 p.

LETZEL, M.; METZNER, G.; LETZEL, T. Exposure assessment of the pharmaceutical diclofenac based on long-term measurements of the aquatic input. **Environment International**, v. 35, p. 363–368, 2009.

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. **Sci Total Environ.**, v. 468–469, p. 908–932, 2014.

LI, Y.; ZHANG, J.; ZHU, G.; LIU, Y.; WU, B.; NG, W. J.; APPAN, A.; TAN, S. K. Phytoextraction, phytotransformation and rhizodegradation of ibuprofen associated with *Typha angustifolia* in a horizontal subsurface flow constructed wetland. **Water Research**, v. 102, p. 294–304, 2016.

LIN, A. Y.; LIN, C. F.; TSAI, Y. T.; LIN, H. H.; CHEN, J.; WANG, X. H.; YU, T. H. Fate of selected pharmaceuticals and personal care products after secondary wastewater treatment processes in Taiwan. **Water Sci. Technol.**, v. 62, p. 2450–2458, 2010.

LINTELMANN, J.; KATAYAMA, A.; KURIHARA, N. Endocrine disruptors in the environment. **Pure Appl. Chem.**, v. 75; p. 631–681, 2003.

LLORENS, E.; MATAMOROS, V.; DOMINGO, V.; BAYONA, J. M.; GARCÍA, J. Water quality improvement in a full-scale tertiary constructed wetland: Effects on conventional and specific organic contaminants. **Science of The Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2517–2524, 2009.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Sci. Total Environ.**, v. 473–474, p. 619–641, 2014.

INSTITUTO DE PESQUISAS RODOVIÁRIAS - DNER. **Manual de drenagem de rodovias**. 2ª edição, Rio de Janeiro, 2006. 327 p.

MARQUES, D. M. Terras Úmidas Construídas de Fluxo Subsuperficial. **In:** CAMPOS, J. R. Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbico e Disposição Controlada no Solo. Rio de Janeiro: ABES/PROSAB, p. 409 – 435, 1999.

MARTÍN, J.; CAMACHO-MUNOZ, D.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. **J Hazard Mater.**, v. 239–240, p. 40–47, 2012.

MASSMANN, G.; GRESKOWIAK, J.; DÜNNBIER, U.; ZUEHLKE, S.; KNAPPE, A.; PEKDEGER, A. The impact of variable temperatures on the redox conditions and the behaviour of pharmaceutical residues during artificial recharge. **J Hydrol.**, v. 328, p. 141–156, 2006.

MASSMANN, G.; NOGEITZIG, A.; TAUTE, T.; PEKDEGER, A. Seasonal and spatial distribution of redox zones during lake bank filtration in Berlin, Germany. **Environmental Geology**, v. 54, p. 53–65, 2008.

MATAMOROS, V.; GARCÍA, J.; BAYONA, J. M. Behavior of selected pharmaceuticals in subsurface flow constructed wetlands: a pilot-scale study. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, n. 14, p. 5449-54, 2005.

MATAMOROS, V.; BAYONA, J. M. Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands. **Environ. Sci. Technol.**, v. 40, n. 18, p. 5811-6, 2006.

MATAMOROS, V.; ARIAS, C.; BRIX, H.; BAYONA, J. M. Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) from Urban Wastewater in a Pilot Vertical Flow Constructed Wetland and a Sand Filter. **Environ. Sci. Technol.**, v. 41, n. 23, p. 8171–8177, 2007.

MATAMOROS, V.; BAYONA, J. M. Behavior of Emerging Pollutants in Constructed Wetlands. **Hdb Env Chem**, v. 5, n. 2, p. 199–217, 2008.

MATAMOROS, V.; ARIAS, C.; BRIX, H.; BAYONA, J. M. Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products. **Water Res.**, v. 43, p. 55–62, 2009.

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.; BAYONA, J. M.; MIRA PETROVIC, D.B.A.S.P.R. **Comprehensive Analytical Chemistry**. Elsevier, p. 409e433, 2013.

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

MENDEZ, F. R.; MOREIRA, B. S. S.; CORTEZ, F. F.; CÉZAR, A. Avaliação do efeito agudo dos fármacos ibuprofeno e diclofenaco através de teste de toxicidade com *Daphnia similis*. **Revista Ceciliana**, v. 2, n. 2, p.9-12, 2010.

MÊS, T.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. Occurrence and fate of estrone, 17b- estradiol and 17a-ethynylestradiol in STPs for domestic wastewater. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 4, p. 275-311, 2005.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 4ed. New York: McGraw-Hill, 1815 p., 2003.

METCALFE, C. D.; MIAO, X. S.; KOENIG, B. G.; STRUGER, J. Distribution of acidic and neutral drugs in surface water near sewage treatment plants in the lower Great Lakes, Canada. **Environ Toxicol Chem.**, v. 22, p. 2881–2889, 2003.

MIAO, X. S.; YANG, J. J.; METCALFE, C. D. Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant. **Environ Sci Technol.**, v. 39, p. 7469–7475, 2005.

- MIÈGE, C.; CHOUBERT, J. M.; RIBEIRO, L.; EUSÈBE, M.; COQUERY, M. Removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products with varying wastewater treatment processes and operating conditions – conception of a database and first results. **Water Science & Technology**, v. 57, n. 1, p. 49-56, 2008.
- MOLLE, P., LIÉNARD, A., GRASMICK, A., IWENA, A. Effect of reeds and feeding operations on hydraulic behaviour of vertical flow constructed wetlands under hydraulic overloads. **Water Research**, v. 40, p.606–612, 2006.
- MOLLE, P. French vertical flow constructed wetlands: A need of a better understanding of the role of the deposit layer. **Water Science & Technology**, v. 69, n. 1, p. 106-12, 2014.
- MOMPELAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environ. Int.**, v. 35, n. 5, 803-14, 2009.
- MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 22, n. 8, p. 1452-1462, 2011.
- MONTAGNER, C. C.; VIDALA, C. E ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Quim. Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.
- MULLER, S.; SCHLATTER, C. Natural and anthropogenic environmental oestrogens: the scientific basis for risk assessment. **Pure Appl. Chem.**, v. 70, p. 1847-53, 1998.
- MUÑOZ, I.; LOPEZ-DOVAL, J. C.; RICART, M.; VILLAGRASA, M.; BRIX, R., GEISZINGER, A.; GINEBREDA, A.; GUASCH, H.; DE ALDA, M. J. L.; ROMANÍ, A. M.; SABATER, S.; BARCELÓ, D. Bridging levels of pharmaceuticals in river water with biological community structure in the Llobregat Riverbasin (northeast Spain). **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 28, n. 12, p. 2706-2714, 2009.
- MURDOCH, R. W.; HAY, A. G. Formation of catechols via removal of acid side chains from ibuprofen and related aromatic acids. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 71, n. 10, p. 6121–6125, 2005.
- NASSIF, M. C.; CIMAROSTI, H. I.; ZAMIN, L. L.; SALBEGO, C. G. Estrógeno versus isquemia cerebral: hormônio feminino como agente neuroprodutor. **Infarma**, v. 17, 2005, p. 57-65.
- NHAT PHONG, V. H.; KOOTTATEP, T.; CHAPAGAIN, S. K.; PANUVATVANICH, A.; POLPRASERT, C.; AHN, K. -. Removal of acetaminophen from wastewater by constructed wetlands with scirpus validus. **Environmental Engineering Research**, v. 21, n. 2, 164-170, 2016.
- NORTE, A. C. C.; ZANELLA, L.; ALVES, W. C. Espécies vegetais com potencial ornamental para utilização em *wetlands construídos*. In: Simpósio Brasileiro sobre Wetlands Construídos, 2, 2015. **Anais...** Curitiba: UTFPR, 2015.

- OAKLEY, S. M.; GOLD, A. J.; OCZKOWSKI, A. J. Nitrogen control through decentralized wastewater treatment: process performance and alternative management strategies. **Ecol. Eng.**, 36, 2010, p. 1520–1531.
- OAKS, J. L.; GILBERT, M.; VIRANI, M. Z.; WATSON, R. T.; METEYER, C. U.; RIDEOUT, B. A.; SHIVAPRASAD, H. L.; AHMED, S.; CHAUDHRY, M. J. I.; ARSHAD, M.; MAHMOOD, S.; ALI, A.; KHAN, A. A. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. **Nature**, v. 427, p. 630-3, 2004.
- OEHLMANN, J.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; TILLMANN, M.; MARKERT, B. Effects of endocrine disruptors on prosobranch snails (Mollusca: Gastropoda) in the laboratory, Part I: Bisphenol A and octylphenol as xeno-estrogens. **Ecotoxicology**, v. 9, p. 383–397, 2000.
- ÖZENGİN, N.; ELMACI, A. Removal of Pharmaceutical Products in a Constructed Wetland. **Iranian Journal of Biotechnology**, v. 14, n. 4, p. 221-229, 2016.
- PAMPLONA, J. H.; OBA, E. T.; SILVA T. A.; RAMOS, L. P.; RAMSDORF, W. A.; CESTARI, M. M.; OLIVEIRA RIBEIRO, C. A.; ZAMPRONIO, A. R.; SILVA DE ASSIS, H. C. Subchronic effects of dipyrone on the fish species *Rhamdia quelen*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, p. 342–349, 2011.
- PANTER G. H.; THOMPSON R. S.; BERESFORD N.; SUMPTER J. P. Transformation of a non-oestrogenic steroid metabolite to a oestrogenically active substance by minimal bacterial activity. **Chemosphere**, v. 38, p. 3579-3596, 1999.
- PAULO, P. L.; BONCZ, M. A.; ASMUS, A.; JONSSON, H.; IDE, C. N. Greywater treatment in constructed wetland at household level. **Gewässerschutz Wasser Abwasser**, v. 206, n. 34, p. 1-7, 2007.
- PEÑA-SALAMANCA, E. J.; MADERA-PARRA, C. A.; SÁNCHEZ, J. M.; MEDINA-VÁSQUEZ, J. Bioprospección de plantas nativas para su uso en procesos de biorremediación: caso *Heliconia psittacorum* (Heliconiaceae). **Rev. Acad. Colomb. Cienc.**, v. XXXVII, n. 145, 469-481, 2013.
- PERON, A. K. **Validação da metodologia analítica para a determinação do diclofenaco sódico em amostras de esgoto da estação de tratamento da cidade de Araraquara-SP.** 77 p. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica)-Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- PESSOA, G. P.; SOUZA, N. C.; VIDAL, C. B.; ALVES, J. A. C.; FIRMINO, P. I. M.; NASCIMENTO, R. F.; SANTOS, A. B. Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 490, p. 288–295, 2014.
- PETROVIC, M.; SOLE, M.; LOPEZ DE ALDA, M. J.; BARCELO, D. Endocrine disruptors in sewage treatment plants, receiving river waters, and sediments: integration of chemical analysis and biological effects on feral carp. **Environ. Toxicol. Chem.**, 21, p. 2146-2156, 2002.

PHILIPPI, L. S. Funcionamento de fossas sépticas em condições reais: volume e acumulação de lodo. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 17, Natal. **Anais...** Natal: ABES, v. 2, tomo I, p. 633-642, 1993.

PINTO, S. A. ***Heliconia psittacorum* L.: Propagação e adubação na fase inicial do cultivo.** 92 p. 2007. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia)- Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2007.

PLATZER, C. Design recommendation for subsurface flow constructed wetlands for nitrification and denitrification. **Water Sci. Tech.**, v. 40, n. 3, p. 257-263, 1999.

PLATZER, C.; MAUCH, K. Soil clogging in vertical flow reed beds – mechanisms, parameters, consequences and.....solutions? **Wat. Sci. Tech.**, v. 35, n. 5, p.175-181, 1997.

POMATI, F.; CASTIGLIONI, S.; ZUCCATO, E.; FANELLI, R.; VIGETTI, D.; ROSSETTI, C.; CALAMARI, D. Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells. **Enviromental Science and Technology**, v. 40, p. 2442-2447, 2006.

POMATI, F.; ORLANDI, C.; CLERICI, M.; LUCIANI, F.; ZUCCATO, E. Effects and interactions in an environmentally relevant mixture of pharmaceuticals. **Toxicol. Sci.**, v. 102, n. 1, p. 129-37, 2008.

PURDOM, C. E.; HARDIMAN, P. E.; BYE, V. J.; ENO, N. C.; TYLER, C. R.; SUMPTER, J. P. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. **Chem. Ecol.**, v. 8, p. 275–285, 1994.

QIANG, Z.; DONG, H.; ZHU, B.; QU, J.; NIE, Y. A comparison of various rural wastewater treatment processes for the removal of endocrine-disrupting chemicals (edcs). **Chemosphere**, v. 92, p. 986-992, 2013.

QARNI, H. A.; COLLIER, P.; O'KEEFFE, J.; AKUNNA, J. Investigating the removal of some pharmaceutical compounds in hospital wastewater treatment plants operating in Saudi Arabia. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, n. 23, p. 13003–13014, 2016.

QUEIROZ, F. B. **Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de fármacos e perturbadores endócrinos em amostras de esgoto utilizando extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas.** 2011. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.

QUEIROZ, F. B.; SILVA, J. C.; AQUINO, S. F.; COUTRIM; M. X.; AFONSO, R. J. C. F. Determination of Endocrine Disrupters and Pharmaceuticals in Sewage Samples by Tandem Solid Phase Clean up/Extraction and High Performance Liquid Chromatography-Negative and Positive Electrospray High-Resolution Mass Spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 25, n. 2, 298-312, 2014.

QUINN, B.; GAGNÉ, F.; BLAISE, C. Evaluation of the acute, chronic and teratogenic effects of a mixture of eleven pharmaceuticals on the cnidarian, *Hydra attenuata*. **Sci. Total Environ.**, v. 407, n. 3, p. 1072-9, 2009.

- REEMTSMA, T.; WEISS, S.; MUELLER, J.; PETROVIC, M.; GONZÁLEZ, S.; BARCELO, D.; VENTURA, F.; KNEPPER, T. P. Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: a European perspective. **Environ. Sci. Technol.**, v. 40, n. 17, p. 5451-8, 2006.
- REYES-CONTRERAS, C.; HIJOSA-VALSERO, M.; SIDRACH-CARDONA, R.; BAYONA, J. M.; BÉCARES, E. Temporal evolution in PPCP removal from urban wastewater by constructed wetlands of different configuration: a medium-term study. **Chemosphere**, v. 88, p. 161–167, 2012.
- RIBANI, M.; COLLINS, C. H.; BOTTOLI, C. B. Validation of chromatographic methods: Evaluation of detection and quantification limits in the determination of impurities in omeprazole. **Journal of Chromatography A**, v. 1156, p. 201-205, 2007.
- RIVERA-UTRILLAA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. A.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZA, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268-1287, 2013.
- RODARTE-MORALES, A. I.; FEJOO, G.; MOREIRA, M. T.; LEMA, J. M. Biotransformation of three pharmaceutical active compounds by the fungus *Phanerochaete chrysosporium* in a fed batch stirred reactor under air and oxygen supply. **Biodegradation**, v. 23, n. 1, p. 145–156, 2012.
- RÜHMLAND, S.; WICK, A.; TERNES, T. A.; BARJENBRUCH, M. Fate of pharmaceuticals in a subsurface flow constructed wetland and two ponds. **Ecological Engineering**, v. 80, p. 125–139, 2015.
- SAEED, T.; SUN, G. A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: Dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media. **Journal of Environmental Management**, v. 112, p. 429-448, 2012.
- SALATI JR., E.; SALATI, E.; SALATI, E. Wetland projects developed in Brazil. **Water Sci. Tech.**, v. 40, n. 3, p. 19-25, 1999.
- SALATI, E. & RODRIGUES, N. S. De poluente a nutriente, a descoberta do aguapé. **Revista Brasileira da Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 37-42, 1982.
- SAMIR, K. K.; XIE, B.; THOMPSON, M. L.; SUNG, S.W.; ONG, S. K.; LEEUVENT, J. V. Fate, transport, and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered systems. **Environ. Sci. Technol.**, v. 40, p. 6537–6547, 2006.
- SANDOVAL, J. J. Constructed wetlands planted with *Heliconia Psittacorum*: valuation of its hydraulic behavior and removal dynamics in the treatment of municipal domestic wastewater. In: Third International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control (WETPOL 2009). **Anais...** Barcelona-Espanha: Universidade da Catalúnia/ IDAEA-CSIC, 2009.
- SANTOS, L. H. M. L. M.; ARAÚJO, A. N.; FACHINI, A. PENA, A.; DELERUE-MATOS, C.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Ecotoxicological aspects related to the presence of

pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 45–95, 2010.

SANTOS, L. H. M. L. M.; GROS, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; DELERUE-MATOS, C.; PENA, A.; BARCELÓ, D.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. **Sci. Total Environ.**, v. 461–462, p. 302–316, 2013.

SARMA, S. S. S.; GONZÁLEZ-PÉREZ, B. K.; MORENO-GUTIÉRREZ, S. M.; NANDINI, S. Effect of paracetamol and diclofenaco on population growth of *Platyonus patulus* and *Moinama crocopa*. **Journal of Environmental Biology**, v. 35, edição especial, p. 119–126, 2014.

SARNAK, D. O.; SQUIRES, D.; KUZMAK, G. **Paying for Prescription Drugs Around the World: Why Is the U.S. an Outlier?** The Commonwealth Fund, outubro, 2017.

SCHÄFER, A. I.; AKANYETI, I.; SEMIÃO, A. J. C. Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 164, p.100–117, 2011.

SCHRÖDER, P.; COLLINS, C. Conjugating enzymes involved in xenobiotic metabolism of organic xenobiotics in plants. **Int J Phytoremediation**, v. 4, p. 247–65, 2002.

SCHULZE, T.; WEISS, S.; SCHYMANSKI, E.; VON DER OHE, P. C.; SCHMITT-JANSEN, M.; ALTENBURGER, R.; STRECK, G.; BRACK, W. Identification of a phytotoxic photo-transformation product of diclofenaco using effect-directed analysis. **Environ. Pollut.**, v. 158, p. 1461–1466, 2010.

SCHWAIGER, J.; FERLING, H.; MALLOW, U.; WINTERMAYR, H.; NEGELE, R. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). **Aquatic Toxicology**, v. 68, n. 2, p. 141–150, 2004.

SEZERINO, P. H. **Potenciabilidade dos filtros plantados com macrófitas (constructed wetlands) no pós- tratamento de lagoas de estabilização sob condições de clima subtropical.** 2006. 171 p. Tese (Doutorado em Engenharia Sanitária e Ambiental)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SEZERINO, P. H.; BENTO, A. P.; DECEZARO, S. T.; MAGRI, M. E.; PHILIPPI, L. S. Experiências brasileiras com wetlands construídos aplicados ao tratamento de águas residuárias: parâmetros de projeto para sistemas horizontais. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 20, n. 1, p. 151–158, 2015.

SGROI, M.; PELISSARI, C.; ROCCARO, P.; SEZERINO, P. H.; GARCÍA, 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.

- SILVA, E. M.; ROSTON, D. M. Tratamento de efluentes de sala de ordenha de bovinocultura: lagoas de estabilização seguidas de leito cultivado. **Eng. Agríc.**, Jaboticabal, v. 30, n. 1, p. 67-73, 2010.
- SODRÉ, F. F.; PESCARA, I. C.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 92 – 98, 2010.
- SONG, H. L.; NAKANO, K.; TANIGUCHI, T.; NOMURA, M.; NISHIMURA, O. Estrogen removal from treated municipal effluent in small-scale constructed wetland with different depth. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2945–2951, 2009.
- SPAIN, J. C.; VAN VELD, P. A. Adaptation of natural microbial communities to degradation of xenobiotic compounds: effects of concentration, exposure time, inoculum, and chemical structure. **Appl. Environ. Microbiol.**, v. 45, n. 2, p. 428-435, 1983.
- STEFANAKIS, A. I.; AKRATOS, C. S.; TSIHRINTZIS, V. A. **Vertical Flow Constructed Wetlands: Eco-engineering Systems for Wastewater and Sludge Treatment**. Newnes, Elsevier, 2014. 392 p.
- STOTTMEISTER, U.; WIEßNER, A.; KUSCHK, P.; KAPPELMEYER, U.; KÄSTNER, M.; BEDERSKI, O. Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment. **Biotechnol Adv**, v. 22, p. 93–117, 2003.
- STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. **Sci. Total Environ.**, v. 225 1999, 135 p.
- SUI, Q.; HUANG, J.; DENG, S. YU, G.; FAN, Q. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. **Water Res.**, v. 44, p. 417–426, 2010.
- TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R. D.; SERVOS, M.; **Sci. Total Environ.**, v. 225, 1999, 81 p.
- TERNES, T. A.; HERRMANN, N.; BONERZ, M.; KNACKER, T.; SIEGRIST, H.; JOSS A. A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. **Water Res.**, v. 38, n. 19, p. 4075-84, 2004.
- TONIATO, J. V. Avaliação de um *wetland* construído no tratamento de efluentes sépticos – estudo de caso Ilha Grande, Rio de Janeiro, Brasil. **Dissertação** (Mestrado em Saúde Pública) – Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2005.
- TORO-VÉLEZ, A. F.; MADERA-PARRA, C. A.; PEÑA-VARÓN, M. R.; LEE, W. Y.; BEZARES- CRUZ, J. C.; WALKER, W. S.; CÁRDENAS-HENAO, H.; QUESADA-CALDERÓN, S.; GARCÍA-HERNÁNDEZ, H.; LENS, P. N. L. BPA and NP removal from municipal wastewater by tropical horizontal subsurface constructed wetlands. **Sci. Total Environ.**, v. 542, p. 93–101, 2016.

TORRENS, A. et al. Impact of design and operation variables on the performance of vertical-flow constructed wetlands and intermittent sand filters treating pond effluent. **Water Research**, v. 43, p. 1851-1858, 2009.

TOXINET – Toxicology Data Network. U.S. National Library of Medicine. 2016. Disponível em: <<https://toxnet.nlm.nih.gov/>>. Acesso em 12 fev. 2016.

TREVISAN, G. M. **Remoção de coliformes e *Ascaris lumbricoides* em sistema de wetland construído de fluxo vertical**. 2017. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2017.

TROJANOWICZ, M. Flow-injection analysis as a tool for determination of pharmaceutical residues in aqueous environment. **Talanta**, v. 96, p. 3-10, 2012.

VERLICCHI, P.; AUKIDY, M. A.; ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment e a review. **Sci. Total Environ.**, v. 429, p. 123-155, 2012.

VERLICCHI, P.; ZAMBELLO, E. How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review. **Sci Total Environ.**, v. 470-471, p. 1281-306, 2014.

VIENO, N.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. **Water Research**, v. 41, p. 1001-1012, 2007.

VIRKUTYTE, J.; VARMA, R. S.; JEGATHEESAN, V. (Eds.). **Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater**. Londres: IWA Publishing, 2010. 483 p

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. v. 1., 4. ed., Belo Horizonte: UFMG, 2014. 452 p.

VULLIET, E.; CREN-OLIVÉ, C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. **Environmental Pollution**, n. 159, p. 2929-2934, 2011.

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

VYMAZAL, J.; BŘEZINOVÁ, T.; KOŽELUH, M. Occurrence and removal of estrogens, progesterone and testosterone in three constructed wetlands treating municipal sewage in the Czech Republic. **Sci. Total Environ.**, v. 1, n. 536, p. 625-31, 2015.

VYMAZAL, J.; KROEPFELOVÁ, L. Wastewater Treatment in Constructed Wetlands with Horizontal Sub-Surface Flow. **Environmental Pollution**, v. 14. Praga: Springer, 2008. 566 p.

VYSTAVNA, Y.; FRKOVA, Z.; MARCHAND, L.; VERGELES, Y.; STOLBERG, F. Removal efficiency of pharmaceuticals in a full scale constructed wetland in East Ukraine. **Ecological Engineering**, v. 108, Part A, p. 50-58, 2017.

- WAGNER, A. G.; BELLOTTO, V. R. Estações de Tratamento de Esgoto Sanitário: Análise Econômica de Alternativas para Municípios Litorâneos - Estudo de Caso - Balneário Camboriú e Itajaí (SC, Brasil). **Revista da Gestão Costeira Integrada**, v. 8, n. 1, p. 93-108, 2008.
- WEIGEL, S.; KUHLMANN, J.; HÜHNERFUSS, H. Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea. **Sci. Total Environ.**, v. 295, p. 131–141, 2002.
- WHITE, J. R.; BELMONT, M. A.; METCALFE, C. D. Pharmaceutical Compounds in Wastewater: Wetland Treatment as a Potential Solution. **The Scientific World JOURNAL**, v. 6, p. 1731-1736, 2006.
- YU, J. T.; BOUWER, E. J.; COELHAN, M. Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. **Agric. Water Management**, v. 86, p. 72–80, 2006.
- ZHANG, D.; GERSBERG, R. M.; JERN NG, W.; TAN, S. K. Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: A review. **Environmental Pollution**, v. 184, p. 620-639, 2014.
- ZHANG, D.; HUA, T.; GERSBERG, R. M.; ZHU, J.; NG, W. J.; TAN, S. K. Fate of caffeine in mesocosms wetland planted with *Scirpus validus*. **Chemosphere**, v. 90, p. 1568–1572, 2013.
- ZHANG, X.; JING, R.; FENG, X.; DAI, Y.; TAO, R.; VYMAZAL, J.; CAI, N.; YANG, Y. Removal of acidic pharmaceuticals by small-scale constructed wetlands using different design configurations. **Sci. Total Environ.**, v. 639, p. 640-647, 2018.
- ZHANG, D.; LUO, J.; LEE, Z. M. P.; GERSBERG, R. M.; LIU, Y.; TAN, S. K.; NG, W. J. Characterization of microbial communities in wetland mesocosms receiving caffeine-enriched wastewater. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 23, n. 14, p. 14526-39, 2016a.
- ZHANG, D. Q.; TAN, S. K.; GERSBERG, R. M.; SADREDDINI, S.; ZHU, J.; TUAN, N. A. Removal of pharmaceutical compounds in tropical constructed wetlands. **Ecol. Eng.**, v. 37, p. 460–464, 2011.
- ZHANG, L.; LV, T.; ZHANG, Y.; STEIN, O. R.; ARIAS C. A.; BRIX, H.; CARVALHO, P. N. Effects of constructed wetland design on ibuprofen removal - A mesocosm scale study. **Sci. Total Environ.**, v. 31; n. 609, p. 38-45, 2017.
- ZHANG, Y.; LV, T.; CARVALHO, P. N.; ARIAS, C. A.; CHEN, Z.; BRIX, H. Removal of the pharmaceuticals ibuprofen and iohexol by four wetland plant species in hydroponic culture: plant uptake and microbial degradation. **Environ Sci Pollut Res**, v. 23, n. 3, p. 2890-2898, 2016b.
- ZWIENER, C.; SEEGER, S.; GLAUNER, T.; FRIMMEL, F. H. Metabolites from the Biodegradation of Pharmaceutical Residues of Ibuprofen in Biofilm Reactors and Batch Experiments. **Anal Bioanal. Chem.**, v. 372, n. 4, p. 569-75, 2002.

ZWIENER, C.; FRIMMEL, F. H. Short-term tests with a pilot sewage plant and biofilm reactors for the biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid, ibuprofen, and diclofenac. **Sci Total Environ**, v. 309, n. 1-3, 201-211, 2003.

Tabela A.4 – Monitoramento de cafeína ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Fase	Coleta	Data	EB	Média	TS	Média	WC	Média
I	1	18/01/2016	49,40	21,39	37,12	18,62	14,27	4,20
	2	25/02/2016	26,46		4,28		2,02	
	3	02/03/2016	19,75		16,17		3,37	
	4	06/03/2016	3,78		24,62		3,62	
	5	15/03/2016	2,94		18,25		2,99	
	6	12/05/2016 (08:30)	4,91		3,87		1,16	
	7	12/05/2016 (17:15)	5,38		4,99		2,72	
	8	17/05/2016	58,56		39,63		3,46	
II	9	02/06/2016	4,81	13,70	5,38	11,37	2,90	3,52
	10	21/07/2016	7,06		25,76		5,96	
	11	28/07/2016	30,69		5,31		3,16	
	12	11/08/2016	4,96		4,10		2,47	
	13	19/08/2016	19,16		22,22		3,20	
III	14	25/08/2016	15,54	4,73	5,48	2,80	3,42	1,90
	15	14/09/2016	4,07		2,95		2,91	
	16	29/09/2016	3,15		3,28		2,02	
	17	27/10/2016	7,92		2,01		1,19	
	18	23/11/2016	3,85		2,06		1,53	
	19	30/11/2016	4,34		2,09		1,19	
	20	15/12/2016	6,33		3,35		1,87	
	21	20/12/2016	5,08		4,02		2,60	
	22	26/01/2017	5,49		3,47		2,63	
	23	02/02/2017	2,38		2,00		1,15	
IV	24	08/02/2017	47,24	33,71	2,03	10,83	1,11	2,53
	25	16/02/2017	37,61		22,93		3,24	
	26	23/02/2017	3,87		4,26		2,11	
	27	28/03/2017	15,19		3,27		2,02	
	28	19/04/2017	4,45		19,42		2,67	
	29	26/04/2017	28,43		2,51		1,92	
	30	16/05/2017	28,24		22,93		3,24	
	31	07/06/2017	37,61		2,03		1,10	
	32	13/06/2017	52,51		15,10		8,32	
	33	18/07/2017	83,66		28,08		3,73	
	34	25/07/2017	44,19		11,06		2,52	
	35	01/08/2017	54,36		10,57		2,46	
	36	15/08/2017	27,70		2,80		1,44	
	37	12/09/2017	16,98		12,60		2,03	
	38	19/09/2017	23,61		2,84		0,07	
Média			21,09	18,38	10,65	10,90	2,89	3,04
Desvio padrão			20,27	12,28	10,56	6,46	2,37	1,02
Máximo			83,66	33,71	39,63	18,62	14,27	4,20
Mínimo			2,38	4,73	2,00	2,80	0,07	1,90

Tabela A.7 – Monitoramento de ibuprofeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)

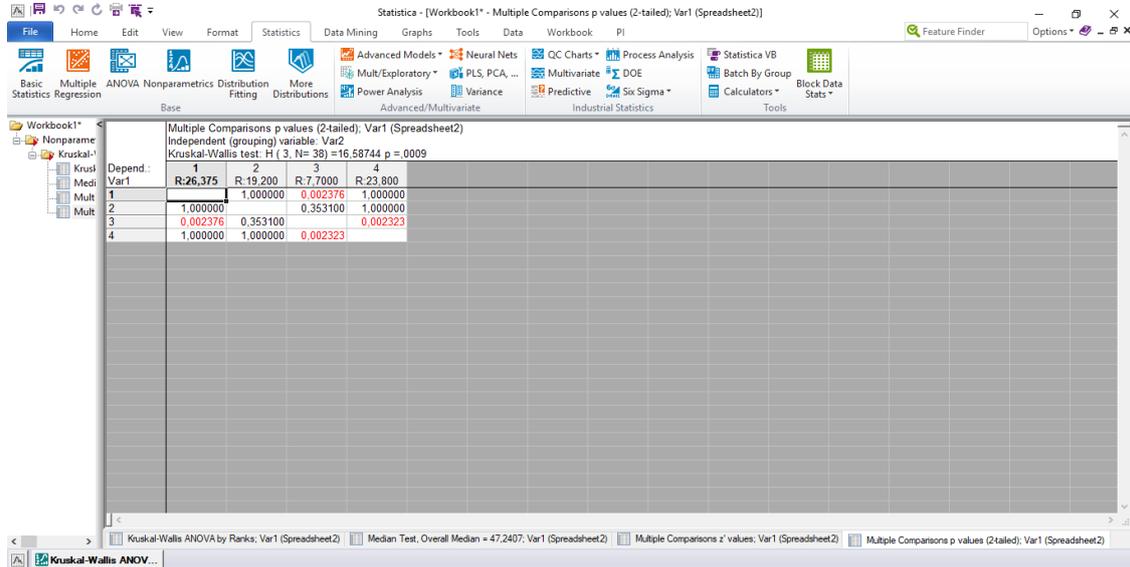
Fase	Coleta	Data	EB	Média	TS	Média	WC	Média
I	1	18/01/2016		11,85		3,67		1,20
	2	25/02/2016						
	3	02/03/2016						
	4	06/03/2016						
	5	15/03/2016						
	6	12/05/2016	1,59		1,73		0,52	
	7	12/05/2016	4,07		1,50		0,89	
	8	17/05/2016	29,88		7,77		2,19	
II	9	02/06/2016	5,94	2,01	2,30	1,26	1,35	0,99
	10	21/07/2016	0,32		1,26		1,36	
	11	28/07/2016	1,32		0,91		1,03	
	12	11/08/2016	0,67		0,66		0,64	
	13	19/08/2016	1,15		1,13		0,51	
III	14	25/08/2016	2,65	5,29	1,31	2,72	1,07	2,29
	15	14/09/2016	8,61		4,94		4,44	
	16	29/09/2016	7,42		6,55		5,77	
	17	27/10/2016	9,40		3,71		2,04	
	18	23/11/2016	2,17		1,62		1,57	
	19	30/11/2016	0,66		2,36		2,13	
	20	15/12/2016	17,58		3,31		2,30	
	21	20/12/2016	0,71		0,78		0,67	
	22	26/01/2017	1,07		1,21		1,70	
	23	02/02/2017	0,00		0,00		0,00	
IV	24	08/02/2017	-	-	-	-	-	-
	25	16/02/2017	-		-		-	
	26	23/02/2017	-		-		-	
	27	28/03/2017	-		-		-	
	28	19/04/2017	-		-		-	
	29	26/04/2017	-		-		-	
	30	16/05/2017	-		-		-	
	31	07/06/2017	-		-		-	
	32	13/06/2017	-		-		-	
	33	18/07/2017	-		-		-	
	34	25/07/2017	-		-		-	
	35	01/08/2017	-		-		-	
	36	15/08/2017	-		-		-	
	37	12/09/2017	-		-		-	
	38	19/09/2017	-		-		-	
Média			5,29	3,65	2,39	1,99	1,68	1,64
Desvio padrão			7,62	5,01	2,12	1,21	1,43	0,70
Máximo			29,88	11,85	7,77	3,67	5,77	2,29
Mínimo			0,00	2,01	0,00	1,26	0,00	0,99

Tabela A.8 – Monitoramento de paracetamol ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Fase	Coleta	Data	EB	Média	TS	Média	WC	Média
I	1	18/01/2016	17,3	91,66	17,08	38,68	1,28	7,94
	2	25/02/2016	3,1		14,75		3,68	
	3	02/03/2016	2,5		7,71		2,24	
	4	06/03/2016	428,5		94,65		17,96	
	5	15/03/2016	187,3		115,40		24,95	
	6	12/05/2016 (08:30)	20,4		17,75		4,56	
	7	12/05/2016 (17:15)	46,3		19,38		5,34	
	8	19/05/2016	28,0		22,71		3,51	
II	9	02/06/2016	43,3	29,5	33,53	14,88	11,25	8,17
	10	21/07/2016	39,1		4,08		3,98	
	11	28/07/2016	3,1		2,17		1,76	
	12	11/08/2016	5,5		6,56		4,77	
	13	19/08/2016	39,2		12,18		4,19	
	14	25/08/2016	46,6		30,79		23,09	
III	15	14/09/2016	36,2	21,45	10,59	28,42	6,96	13,50
	16	29/09/2016	31,7		29,29		8,70	
	17	27/10/2016	62,9		16,29		9,45	
	18	23/11/2016	10,7		6,06		6,17	
	19	30/11/2016	9,2		3,88		3,76	
	20	15/12/2016	10,2		7,93		5,00	
	21	20/12/2016	5,8		6,86		4,81	
	22	26/01/2017	22,9		148,27		70,80	
	23	02/02/2017	3,4		26,64		5,89	
IV	24	08/02/2017	27,8	97,5	31,66	38,04	18,30	16,10
	25	16/02/2017	119,1		20,52		8,13	
	26	23/02/2017	14,7		25,22		10,92	
	27	28/03/2017	136,9		98,54		38,64	
	28	19/04/2017	36,1		14,67		3,85	
	29	26/04/2017	153,8		25,02		17,93	
	30	16/05/2017	23,5		20,52		8,13	
	31	07/06/2017	119,1		31,66		17,40	
	32	13/06/2017	243,0		52,67		30,59	
	33	18/07/2017	107,1		77,39		39,68	
	34	25/07/2017	39,2		16,92		3,17	
	35	01/08/2017	184,3		28,64		13,47	
	36	15/08/2017	67,7		22,58		3,91	
	37	12/09/2017	97,6		74,20		27,08	
	38	19/09/2017	93,2		30,35		0,36	
Média			58,40	49,48	25,87	27,11	11,82	12,59
Desvio padrão			84,31	40,12	35,13	11,12	13,79	4,04
Máximo			428,46	97,53	148,27	38,68	70,80	16,10
Mínimo			2,54	21,45	2,17	14,88	1,28	7,94

APÊNDICE B – Teste de *Kruskal-Wallis* para cafeína e paracetamol

Cafeína



Paracetamol

