



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais



Robélio Mascoli Junior

Remoção de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) em sistema baseado na
natureza tratando água cinza

Campo Grande, MS
Março/2020

Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo e Geografia
Programa de Pós Graduação em Tecnologias Ambientais

Robélio Mascoli Junior

Remoção de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) em sistema baseado na
natureza tratando água cinza

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre
no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, área de
concentração: *Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos*.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Paula Loureiro Paulo

Co-orientador: Prof^o Dr. Fernando Jorge Magalhães Filho

Aprovada em:

Banca Examinadora

Prof^a. Dr^a. Paula Loureiro Paulo
Presidente

Prof^a. Dr^a. Delmira Beatriz Wolff
Universidade Federal de Santa Maria

Dr. Fernando Silva Bernardes
Universidade Federal de Mato Grosso
do Sul

Campo Grande, MS
Março/2020

AGRADECIMENTOS

A Deus por me guiar e dar saúde até a conclusão deste trabalho.

Aos meus pais pelo apoio em todos os momentos, principalmente nos mais difíceis.

A minha orientadora, professora Dra. Paula Loureiro por toda paciência que teve comigo.

Ao meu coorientador, professor Dr. Fernando Magalhães por todo o suporte que deu na finalização deste mestrado.

A todos que de alguma maneira contribuíram para que este trabalho fosse realizado, eu agradeço.

RESUMO

Os *wetlands* construídos são sistemas de baixo custo e usados em todo o mundo para tratar águas residuárias. Esses sistemas são baseados em ecossistemas naturais e os processos de tratamento envolvem interações complexas entre solo, água, plantas, microrganismos e padrões de fluxo predominantes. Estudos demonstram a eficiência desses sistemas em remover matéria orgânica, sólidos, nitrogênio, fósforo e bactérias. Por outro lado, há pouca informação sobre o destino de poluentes orgânicos específicos, como o alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) surfactante aniônico, usado em detergentes em todo o mundo e, como tal, é um constituinte geral de efluentes domésticos. Métodos convencionais utilizados no tratamento, como reatores biológicos anaeróbios (UASB) e lagoas de estabilização, apresentam dificuldades na remoção desses poluentes. Neste trabalho objetivou-se avaliar a eficiência de um sistema piloto de evapotranspiração e tratamento de água cinza (EvaTAC), simulando a rotina de uma família em escala real na remoção de LAS. Obteve-se eficiência de remoção que atendem as leis estadual CECA 036/2012 e nacional CONAMA 430/2011, onde a remoção de DQO chegou a 56% e a DBO de saída (38 a 42 mg.L^{-1}) do sistema foi menor que 120 mg.L^{-1} (padrão de lançamento), mesmo com uma carga orgânica aplicada elevada, sendo $67,7 \text{ gDQO.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, para a primeira fase e $19,2 \text{ gDQO.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ na segunda. As legislações supracitadas não estabelecem limites de lançamento de LAS no ambiente. Neste trabalho alcançou-se uma remoção 45% do LAS, sendo o valor médio do mesmo na saída do sistema de $22.3 \pm 11,1 \text{ mg.L}^{-1}$ na primeira fase e $17.8 \pm 6,8 \text{ mg.L}^{-1}$ na segunda fase. Embora esse sistema compacto não tenha atingido uma grande quantidade de remoção de poluentes, ele pode ser utilizado em pequenas comunidades e o efluente pode ser utilizado para fins não potáveis.

Palavras-Chaves: wetlands construídos, surfactantes, sistema EvaTAC.

ABSTRACT

Constructed wetlands are low cost systems used worldwide to treat wastewater. These systems are based on natural ecosystems and treatment process involving complex interactions between soil, water, plants, microorganisms and predominant flow patterns. Studies demonstrate the efficiency of these systems in removing organic matter, solids, nitrogen, phosphorus and bacteria. On the other hand, there is little information on the fate of organic pollutants, such as linear surfactant alkylbenzene (LAS), used in detergents, worldwide, and, as such, is a general component of domestic wastewater. Conventional methods used in the treatment of these water, such as anaerobic biological reactors, stabilization ponds present difficulties in removing these pollutants. In this work, it is possible evaluate an evapotranspiration and graywater treatment system (EvaTAC), treating this water of a pilot system, simulating a family routine on a real scale on removal of LAS. These research achieved removal efficiency that meets states standards CECA 036/2012 and federal CONAMA 430/2011, where COD removal reached 56% and the system's BOD output (38 to 42 mg.L^{-1}) was less than 120 mg.L^{-1} (standard release legislation), even with a high applied organic load, being $67,7 \text{ gDQO.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ for the first phase and $19,2 \text{ gDQO.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ for the second. The legislation mentioned above does not establish limits for release LAS into environment. In this work reached 45% of LAS removal, being average value output of system $22.3 \pm 11,1 \text{ mg.L}^{-1}$ in the first phase and $17.8 \pm 6,8 \text{ mg.L}^{-1}$ in the second. Although this compact system has not achieved a great deal of pollutant removal, it can be used in small communities and the effluent can be used for non-potable purposes.

Keywords: Constructed wetlands, surfactants, EvaTAC system.

SUMÁRIO

1	Introdução Geral.....	10
1.1	Água cinza	10
1.2	Definição e Classificação de Wetlands Construídos	11
1.3	Sistema de evapotranspiração e tratamento de água cinza (EvaTAC)	17
1.4	Alquilbenzeno linear sulfonado (LAS).....	18
1.5	Objetivos.....	21
1.5.1	Objetivo geral.....	21
1.5.2	Objetivos específicos	21
1.6	Organização da Dissertação	21
1.7	Referências	22
2.1	Introduction.....	26
2.2	Material and methods	27
2.2.1	Experimental setup	27
2.2.1.1	Quali-quantitative measurements	28
2.2.1.2	Operational conditions.....	29
2.2.2	Data Analysis	30
2.3	Results and discussion	30
2.3.1	Per capita production, organic and hydraulic loading rate	30
2.3.2	Redox potential, pH and temperature parameters	33
2.3.3	Surfactants Removal.....	34
2.3.4	Effect of season on the performance of EvaTAC system.....	36
2.4	Conclusions.....	38
2.5	References.....	39

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - EXEMPLO DE <i>WETLANDS</i> CONSTRUÍDOS.	12
FIGURA 2 - CLASSIFICAÇÃO DE <i>WETLANDS</i> CONSTRUÍDOS PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS.	14
FIGURA 3 - SISTEMA EVATAC.....	18
FIGURA 4 - FÓRMULA MOLECULAR LINEAR ALQUIL BENZENO SULFONATO DE SÓDIO (LAS).....	19
FIGURE 2.1 - EVATAC SYSTEM.....	29
FIGURA 2.2 - SEASONAL TEMPERATURE VARIATION FOR SAMPLES COLLECTED AT THE 3 SAMPLING POINTS.	37
FIGURA 2.3 - REMOVAL OF SURFACTANTS AND INPUT CONCENTRATIONS PER SEASON.....	37

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS TRÊS TIPOS DIFERENTES DE <i>WETLANDS</i> CONSTRUÍDOS.	15
TABELA 2 - CARACTERÍSTICAS E EFICIÊNCIA MÉDIA DOS <i>WETLANDS</i> CONSTRUÍDOS DE FLUXO HORIZONTAL E VERTICAL.....	16
TABELA 3 - CARACTERÍSTICAS E EFICIÊNCIA MÉDIA DOS <i>WETLANDS</i> CONSTRUÍDOS DE FLUXO HORIZONTAL.....	17
TABLE 2.1 - HYDRAULIC LOADING RATES APPLIED.	30
TABLE 5 - COD CONCENTRATIONS AND REMOVAL.	32
TABLE 6 - REDOX POTENTIAL, pH AND TEMPERATURE.....	34
TABLE 7 - SURFACTANTS REMOVAL.	35
TABLE 8 - SURFACTANTS LOAD AND REMOVAL PER DAY.	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Água cinza
CEvaT	Tanque de evapotranspiração e tratamento
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
FH	Fluxo horizontal
FHS	Fluxo horizontal superficial
FHSS	Fluxo horizontal subsuperficial
FV	Fluxo vertical
g	Grama
GW	Graywater
h	Hora
kg	Quilograma
L	Litro
LAS	Alquilbenzeno linear sulfonado
mg	Miligrama
mL	Milímetro
N	Nitrogênio
NH ₃	Amônia
°C	Graus Celsius
P	Fósforo
pH	Potencial Hidrogeniônico
Q	Carga
SSHf-CW	<i>Wetland</i> construído com escoamento horizontal subsuperficial
CW	<i>Constructed wetland</i>

1 INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Água cinza

Sustentar um estilo de vida moderno sem a devida preocupação com o ciclo da água requer grandes quantidades de água potável e gera grandes quantidades de águas residuárias. As águas residuárias domésticas são compostas por água negra, que são efluentes das bacias sanitárias, e água cinza (AC), que compreendem os efluentes da lavagem de roupas, banho e cozinha (GROSS et al., 2005).

Visando à simplificação do tratamento das águas residuárias, a separação na fonte é um passo que possibilita a reutilização das águas em sistemas mais compactos, simplificados e até em sistemas descentralizados (OTTERPOHL, 2001).

Os estudos realizados no Brasil e no exterior indicam que a água cinza contém elevados teores de matéria orgânica, de sulfatos, além de turbidez e de moderada contaminação fecal. Alguns estudos comprovaram também a presença de compostos orgânicos rapidamente biodegradáveis na sua constituição (GONÇALVES, 2006; SANDOVAL, et al. 2019). Nos últimos anos, o uso de AC para irrigação de jardins particulares está se tornando cada vez mais comum devido à escassez de água doce, especialmente em áreas áridas e semiáridas. Na maioria dos países, regulamentos ou diretrizes específicas para reutilização de AC não estão disponíveis, diante disso são frequentemente usados sem tratamento adequado (podendo a concentração de poluentes ser alta, devido a não padronização), sendo assim, considerada uma prática insegura ao ambiente.

Nos EUA e Austrália, países que consomem uma grande quantidade de água, regulamentos para o uso de AC foram estabelecidos como mostram Souza et al (2017) e vale salientar que a água cinza têm concentrações menores de compostos orgânicos e patógenos quando comparado as águas residuárias domésticas em geral. No entanto, estes regulamentos, focam principalmente em questões associadas à saúde pública e não levam em consideração aos possíveis impactos ambientais nocivos ou a poluição em geral (SANDOVAL, et al. 2019; ALCANTARA, 2019).

Neste cenário, é possível optar pela adoção e implementação de tecnologias verdes, baseadas na natureza, para o tratamento de águas residuárias antes do reuso, da liberação no ecossistema natural ou na rede de coleta municipal. As tecnologias atualmente aplicadas variam de estações de tratamento de águas residuárias altamente sofisticadas, com várias etapas tecnológicas, até métodos simples, de baixo custo, utilizando processos naturais de filtragem e purificação. Algumas opções de tecnologias tradicionais, processos avançados e naturais que podem ser operados de forma individual ou combinado (DURÁN-DOMÍNGUEZ-DE-BAZÚA; NAVARRO-FRÓMETA; BAYONA, 2018):

- O processo de lodo ativado;
- Processos de oxidação (por exemplo, processo de Fenton, ozonização, tratamento com peróxido de hidrogênio, processos avançados de oxidação híbrida) (GOGATE et al. 2004);
- Processos eletroquímicos e eletro-oxidativos (CHEN, 2004);
- Filtração por membrana;
- Lagoas de estabilização (PARK; CRAGGS, 2010; RAWAT, et al., 2011)
- Filtros de areia (SEELAUS et al. 1986)
- *Wetlands* construídos (CW)

Todas as tecnologias naturais listadas acima são sistemas de tratamento biológico e dependem também principalmente de processos rizosféricos, incluindo a atividade microbiana para tratamento (STOTTMEISTER, et al. 2003).

1.2 Definição e Classificação de Wetlands Construídos

Os *Wetlands* não são facilmente definidos, especialmente para fins legais, porque possuem uma gama considerável de condições hidráulicas e hidrológicas, tipos de substratos e escoamento e devido à grande variação no tamanho, localização, espécie e influência humana (ZIDAN; HADY, 2017). As definições de *wetlands* geralmente incluem três componentes principais (MITSCH; GOSSELINK, 1993):

- Os *Wetlands* se distinguem pela presença de água.
- Os *Wetlands* geralmente têm condições únicas de solo.
- Os *Wetlands* suportam vegetação adaptada às condições úmidas.

As áreas úmidas naturais são caracterizadas por extrema variabilidade nos componentes funcionais, tornando praticamente impossível prever respostas à aplicação

de águas residuárias e traduzir resultados de uma área geográfica para outra. Embora uma melhoria significativa na qualidade das águas residuárias seja geralmente observada como resultado do fluxo através de áreas úmidas naturais, a extensão de sua capacidade de tratamento é amplamente desconhecida (ZIDAN; HADY, 2017).

Embora a maioria dos sistemas naturais de áreas úmidas não tenha sido projetada para o tratamento de águas residuárias, os estudos levaram a um maior entendimento do potencial dos ecossistemas naturais de áreas úmidas para a assimilação de poluentes e ao design de novos sistemas naturais de tratamento de águas (ZIDAN; HADY, 2017).

Os “Wetlands” construídos (CW), também chamados de leitos cultivados, sistemas alagados construídos, terras úmidas construídas entre outras nomenclaturas, são sistemas “artificiais” dos “wetlands” naturais, que sob condições controladas de engenharia, combinam processos físicos, químicos e biológicos no tratamento de águas residuárias (Figura 1). Os sistemas construídos distinguem dos naturais por terem fatores que possam ser controlados e ter o domínio dos processos naturais que ocorrem (DUARTE, 2002; LA VARGA et al., 2017).

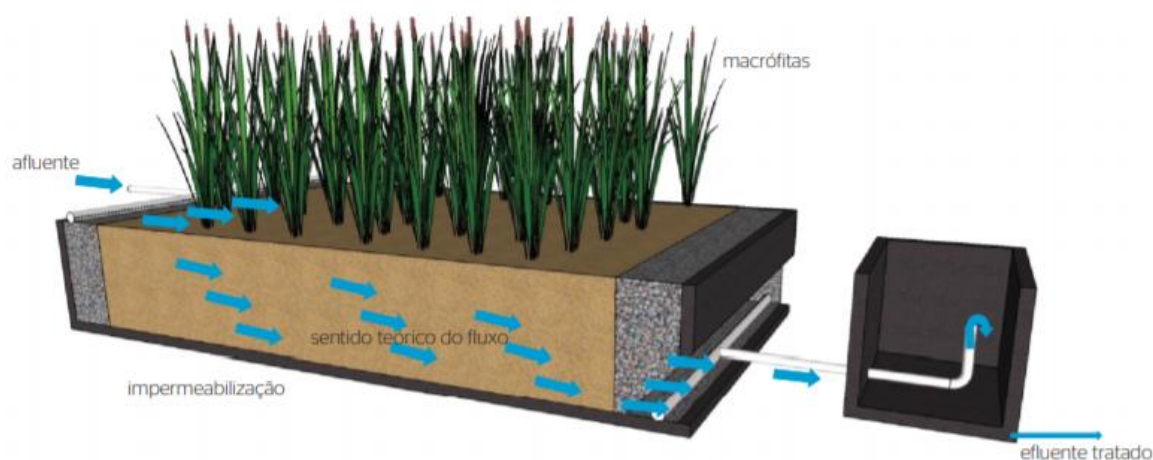


Figura 1 - Exemplo de wetlands construídos.
Fonte: (SEZERINO, et al., 2015)

É considerado uma alternativa de tratamento de baixo custo e fácil construção e operação, além de poder ser utilizado como paisagismo local. Pode ser adotado como tratamento secundário, tratamento complementar, podendo até mesmo ser considerado como uma tecnologia de tratamento biológico avançado, adequando o efluente aos parâmetros que devem ser alcançados para o destino escolhido (LA VARGA et al. 2017).

Preocupações recentes com as perdas de áreas úmidas geraram a necessidade de

criação de novas áreas úmidas, que se destinam a imitar as funções e os valores das áreas úmidas naturais que foram destruídas. Esses CWs podem ser definidos como um complexo projetado e criado pelo homem de substratos saturados, vegetação emergente e/ou submersa, vida animal e água que simula áreas úmidas naturais para uso e benefícios humanos (HAMMER e BASTIAN, 1989). Os *wetlands* construídos são projetados para um ou mais dos seguintes propósitos, conforme indicado por terminologia descritiva específica (SUNDARAVADIVEL; VIGNESWARAN, 2001):

- formação de habitats de *wetlands* para compensar as áreas úmidas naturais que foram convertidas para agricultura e desenvolvimento urbano (ou ajudar a compensar sua taxa de conversão) e preservar a flora e fauna nativas, incluindo plantas aquáticas, peixes, aves aquáticas, répteis, anfíbios e invertebrados (áreas úmidas de habitat construído)
- instalação de controle de inundação (*wetlands* de controle de inundação)
- produção de alimentos e fibra (*wetlands* construídas para aquicultura) e
- melhoria da qualidade da água e sistema de tratamento de águas residuárias (*wetlands* construídos para tratamento). Embora os CWs estejam sendo desenvolvido em várias partes do mundo para várias funções, suas capacidades de tratamento atraíram esforços de pesquisa para uma ampla gama de aplicações de tratamento, incluindo águas residuárias domésticas.

Os *wetlands* construídos podem ser arquitetados com um grau de controle muito maior, permitindo assim o estabelecimento de instalações de tratamento experimental com uma composição bem definida de substrato, tipo de vegetação e padrão de fluxo. Além disso, os *wetlands* construídos oferecem várias vantagens adicionais em comparação aos *wetlands* naturais, incluindo seleção de locais, flexibilidade no dimensionamento e, o mais importante, controle sobre as vias hidráulicas e o tempo de retenção (SEZERINO et al. 2015).

Em sua maioria, os CWs são projetados para tratar efluentes domésticos, mas também possuem ampla aplicação no tratamento de efluentes gerados em processos industriais, devido principalmente a sua capacidade de tratamento secundário e terciário, seja na remoção de matéria orgânica ou polimento final respectivamente (VYMAZAL, 2009; LA VARGA et al. 2017).

Os CWs apresentam vegetação, meio suporte e água, proporcionando o desenvolvimento de microrganismos, possuindo assim ampla capacidade sistêmica de

incorporação e transformação de muitos nutrientes contidos na matéria orgânica presente em elevadas concentrações nestes efluentes (VYMAZAL; KRÖPFELOVÁ, 2009). Os CWs podem ser projetados com dois diferentes fluxos, fluxo vertical (FV) ou fluxo horizontal (FH), podendo o fluxo horizontal ser superficial (FHS) ou subsuperficial (FHSS) (Figura 2) (VYMAZAL, 2007; LA VARGA et al., 2017).

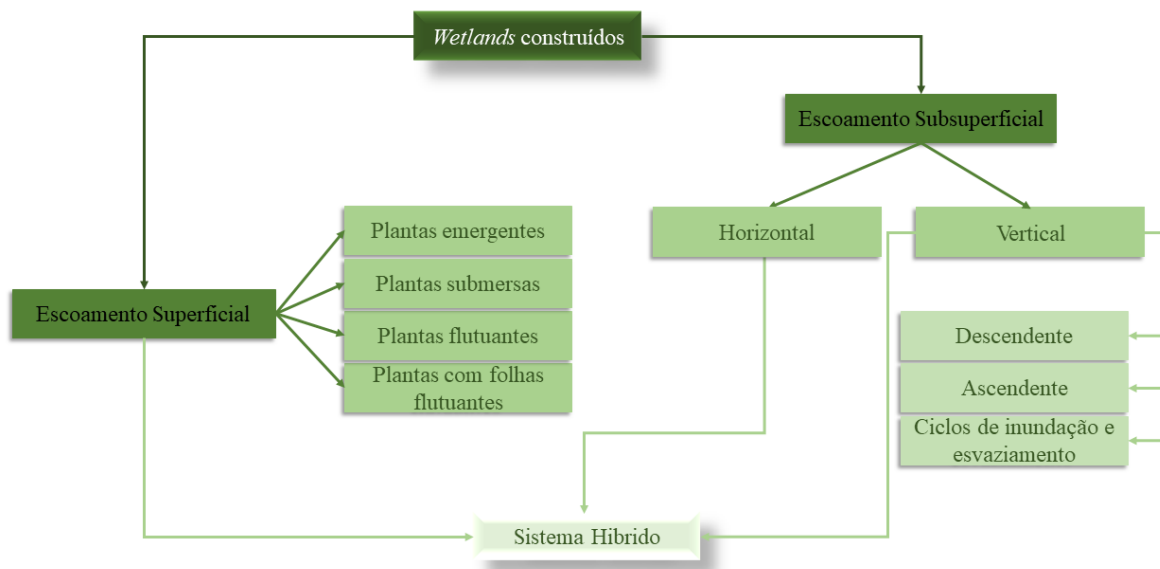


Figura 2 - Classificação de wetlands construídos para tratamento de águas residuárias.
Fonte: Vymazal, (2007), adaptado pelo autor.

Gorgoglione e Torretta (2018) demonstraram a comparação de algumas vantagens e desvantagens dos três tipos diferentes de *wetlands* construídos listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens dos três tipos diferentes de wetlands construídos.

ESCOAMENTO HORIZONTAL SUBSUPERFICIAL	
<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
Maiores comprimentos ou áreas do que as outras configurações; podendo estabelecer nitrificação e desnitrificação	Maior demanda de área
Formação de ácidos húmicos para remoção de N e P.	Cálculo hidráulico minucioso necessário para o fornecimento de O ₂ ideal
Ciclo de vida mais longo	
ESCOAMENTO VERTICAL	
Menor demanda de área	Distâncias de fluxo curtas
Maior suprimento de oxigênio - nitrificação	Desnitrificação deficiente
Sistema hidráulico simples	Demandas técnicas mais especializadas
Alto desempenho de purificação desde o início	Perda de desempenho esp. na remoção de P (saturação)
ESCOAMENTO SUPERFICIAL	
Além do “espaço verde” em uma comunidade, remoção de DBO, TSS, DQO, metais e materiais orgânicos em um tempo de detenção suficiente para remoção destes	Maior demanda de área
Remoção de N e P em um tempo de detenção significativamente maior	Ambiente anóxico - pouca nitrificação
Minimização de equipamentos mecânicos, energia e requisitos de operadores qualificados	Atração de mosquitos

Fonte: Gorgoglione; Torretta, (2018), adaptado pelo autor.

Fadanelli et al. (2019) relataram os sistemas *wetlands* construídos com o melhor desempenho geral entre algumas obras brasileiras avaliadas. A Tabela 2 foi elaborada considerando essa seleção e com o objetivo de resumir as características construtivas e operacionais, bem como o tratamento preliminar que influenciou a eficiência na remoção carbonácea dos sistemas selecionados em termos de DQO.

Tabela 2 - Características e eficiência média dos wetlands construídos de fluxo horizontal e vertical

HORIZONTAL				
Referência	Ganske e Zanotelli (2008)	Toniato (2005)	Olijnyk et al. (2007)	Oliveira et al. (2005)
Tipo de efluente	-	Esgoto doméstico	-	Esgoto doméstico
Tratamento prévio	Tanque séptico	Tanque séptico	Tanque séptico	Reator anaeróbico de fluxo ascendente
Dimensões (m)	-	15,00 x 5,50 x 0,50	12,00 x 6,00 x 0,70	5,00 x 3,00 x 0,90
Material de enchimento	Cascalho n. 4, casca de arroz, argila e grão	Cascalho n. 2	Camadas: areia grossa, argila, barro e casca de arroz	Entrada e saída: Cascalho n. 1. Porção intermediária: areia média
Relação área/habitantes	-	2,57	1,09	1,04
Plantas	-	<i>Commelinaceae</i> and <i>Asteraceae</i>	<i>Zizania bonariensis</i>	<i>Typha domingensis</i> Pers.
HRT (d)	-	6,15	3,1	1,0
Q (L.d ⁻¹)	-	2088	-	1710
Entrada DQO (mg.L ⁻¹)	-	100 - 550	63,5 – 148,7	268,0
DQO (%)	96,0	65,0 - 95,4	67,0 – 77,0	81,7
VERTICAL				
Referência	Maier (2007)	Silva (2007)	Van Kaick, Macedo and Presznuk (2008)	Van Kaick, Macedo e Presznuk (2008)
Tipo de efluente	Esgoto doméstico	Esgoto doméstico	Esgoto doméstico	-
Tratamento prévio	Tanque séptico	Decantador Primário	Tanque séptico	Tanque séptico
Dimensões (m)	5,00 x 1,00 x 2,00	0,26 x 0,87 x 2,00	1,00 x 1,00 x 1,00	-
Material de enchimento	Areia e cascalho n. 2	Mistura de Latosol vermelho-amarelo com areia média lavada em razão de 1,0:1,5	Cascalho e areia	Cascalho e areia
Relação área/habitantes	-	4,38	-	-
Plantas	<i>Colocasia antiquorum</i>	<i>Oryza sativa</i> L.	<i>Cladium mariscus</i>	<i>Typha domingensis</i>
HRT (d)	-	-	-	-
Q (L.d ⁻¹)	-	40	-	-
Entrada DQO (mg.L ⁻¹)	600	-	-	-
DQO (%)	99,0	-	98,0	95,0

Fonte: Fadanelli et al. (2019), adaptado pelo autor.

(-) não demonstrado pelo autor

Os sistemas com melhor remoção de matéria orgânica foram aqueles com vazão vertical, apresentando maior eficiência, em geral, quando comparados aos sistemas

horizontais. No entanto, vale salientar que sistemas de fluxo horizontal apresentaram valores significativos na eficiência de remoção carbonácea em termos de DQO tratando água cinza, outros trabalhos corroboram para tal afirmação como podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 - Características e eficiência média dos wetlands construídos de fluxo horizontal.

	Laaffat et al. (2019)	Karimi, Ehrampoush e Jabary (2014)	Ramprasad (2015)	Wahyudianto (2019)
Parâmetros				
Dimensões (m)	-	5,00 × 4,50 × 0,70	10,10 x 2,55 x 1,20	80,00 x 20,00 x 25,00
Fonte de águas cinzas	Escola Primária	Município Yajd	Banheiro	Lavanderia
Pré Tratamento	Triagem	Tanque séptico	-	-
Fluxo de entrada (m³/d)	1,2	14	2,5	20
TSS (mg/L)	641,00	102,8	240 - 280	641,00
Eficiência de remoção TSS (%)	90	57,3-71,4	-	34-93
DQO (mg/l)	77,2	385,5	216 - 240	876,92
Eficiência de remoção DQO (%)	89	88	92	85
Plantas	<i>Typha latifolia</i>	<i>Phragmites</i> , <i>Phalaris e Glyceria</i>	<i>Phragmites australis</i>	<i>Equisetum hymale</i>

(-) não demonstrado pelo autor

1.3 Sistema de evapotranspiração e tratamento de água cinza (EvaTAC)

Os espaços verdes nas áreas urbanas melhoram o microclima local, promovendo a redução do consumo de energia, beneficiando a saúde pública, além de outras vantagens. O uso de água cinza para o desenvolvimento de tais espaços deve ser considerado e o uso de soluções baseadas na natureza é uma opção atraente (RENGERS et al., 2016). Neste sentido, Silva et al. (2017), propuseram um sistema denominado “EvaTAC” (Figura 3). O sistema é uma combinação de um tanque de evapotranspiração e tratamento (CEvaT) com uma câmara de digestão anaeróbia embutida (Cdig), seguida por uma *wetland* construído com fluxo horizontal subsuperficial (HSSF-CW). Consequentemente a CEvaT substitui o pré-tratamento por meio do uso de tanques sépticos, estes que apresentam algumas desvantagens tais como: custo extra, odor e necessidade de manutenção. Além do menor custo, é um sistema compacto (CEvaT) e possui uma paisagem que se integra melhor com o ambiente.

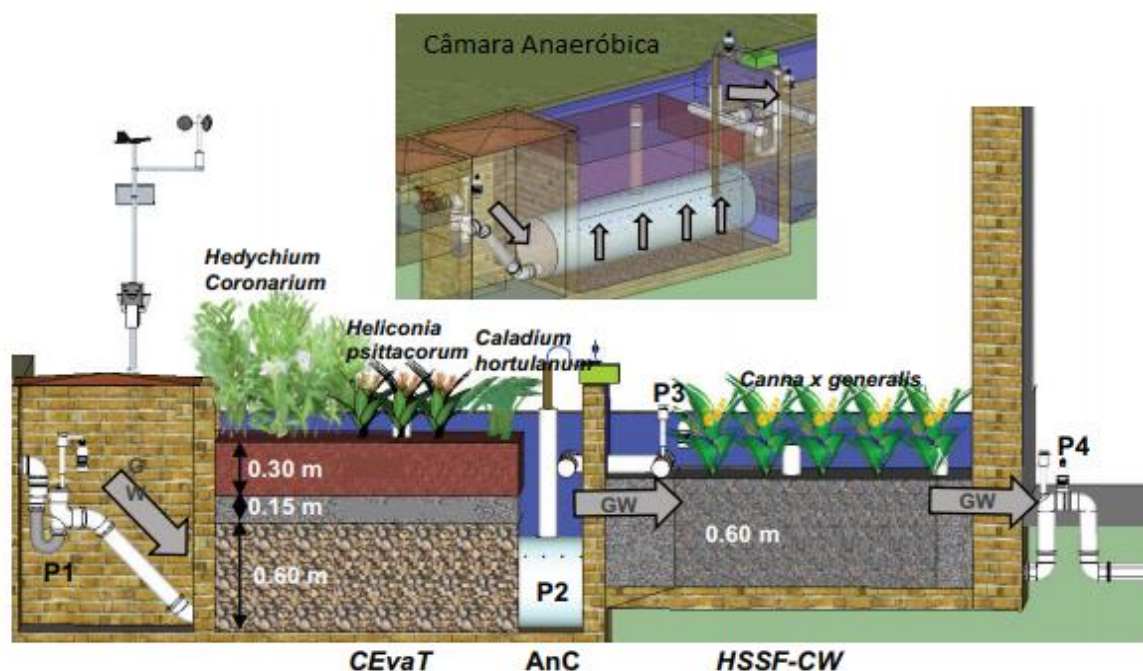


Figura 3 - Sistema EvaTAC
 Fonte: Silva et al. (2017), adaptado pelo autor.

Enfatiza-se que o CEvaT é um sistema baseado no solo e nas plantas, constituído por um tanque impermeável, preenchido com camadas de diferentes substratos. A água cinza entra no sistema através da Cdig, eleva e penetra através de seus orifícios, permeando para cima, até atingir a camada superior do solo, de onde forças capilares, vento e calor, bem como a absorção pelas raízes das plantas causam eliminação parcial da água por evapotranspiração, esse pré-tratado será drenado para o *wetland* construído (SILVA et al. 2017).

Magalhães Filho et al. (2018) e Silva et al. (2017) em seus trabalhos demonstraram o CEvaT como um sistema eficaz para pré tratamento de água cinza, apresentando eficiência na remoção de DQO no sistema EvaTAC.

1.4 Alquilbenzeno linear sulfonado (LAS)

O alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) é o surfactante mais comumente empregado na formulação de agentes de lavagem de roupas e louças, com uma taxa global anual de produção de 4 milhões de toneladas. O LAS é usado em todo o mundo, sendo encontrado em águas superficiais, estuarinas e costeiras, bem como em sedimentos marinho, tornando-o um excelente indicador de ação antrópica nos ecossistemas. Devido

às suas características moleculares, o LAS tende a ser absorvido em partículas suspensas e sedimentos do fundo, uma vez descarregados nos corpos receptores (HAMPEL et al., 2011).

O LAS é uma mistura de homólogos de alquil, sua cadeia pode variar entre 10 a 14 átomos de carbono, onde um anel de benzeno sulfonado pode ser ligado em várias posições de isômero (geralmente entre 2 e 7) Figura 4. Na prática, o LAS é um surfactante aniônico comum contido em produtos detergentes usados para fins domésticos ou industriais, representando mais de 25% de todos os surfactantes utilizados. Devido ao seu amplo uso, o LAS é um contaminante ubíquo da água (FOUNTOULAKIS et al., 2009)

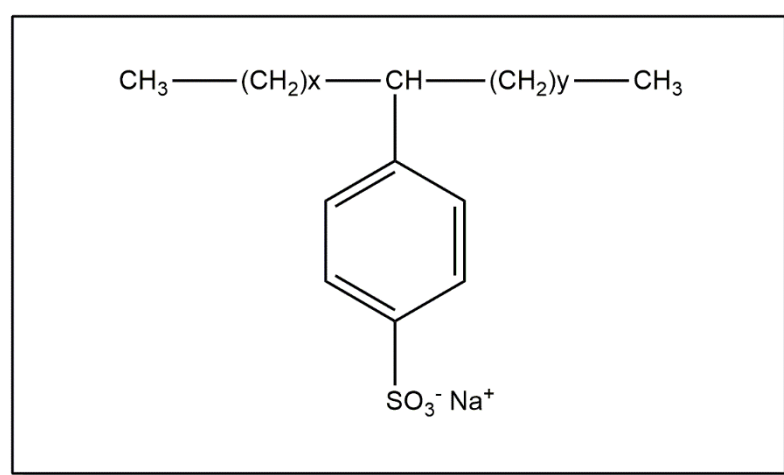


Figura 4 - Fórmula molecular linear alquil benzeno sulfonato de sódio (LAS).
Fonte: Abdelrahman et al. (2013), adaptado pelo autor.

Fountoulakis et al., 2009 estudaram a remoção de compostos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) e LAS em águas cinza residuárias tratadas em paralelo por três sistemas não convencionais: um *wetland* construído de escoamento horizontal subsuperficial, *wetland* de superfície de água livre e um filtro de cascalho. Com enfoque na influência da temperatura, carga e evolução dos HAP e LAS para determinar a cinética da remoção, observaram que as concentrações de LAS variaram entre 1,2 e 17,2 mg L⁻¹, com um valor médio de 7,2 mg.L⁻¹. Friedler (2004), Gross et al. (2015) e Shafran et al. (2005) observaram que as concentrações de surfactantes na água cinza variaram entre 1 e 60 mg L⁻¹, e a média ficou em 28,5 mg.L⁻¹. Valores um pouco inferiores aos encontrados pelos autores supracitados foram obtidos por Clara et al. (2007), que analisaram nove estações de tratamento de águas residuárias na Áustria, e descobriram que a concentração de LAS variavam entre 2,4 e 6,7 mg L⁻¹. Os resultados do teste de Tukey mostram que cada concentração de LAS de efluente é significativamente diferente da concentração de

influyente. A remoção do LAS nos sistemas empregados de CWs com fluxo superficial e subsuperficial, removeram em média 30,0% e 55,5%, respectivamente.

Pérez-López et al. (2018) avaliaram a efetividade de CWs tratando amostras de água cinza de dois municípios mexicanos, com diferentes substratos e tempo de detenção hidráulica. A remoção de LAS variou de 6 até 90%, e as maiores remoções foram devido ao maior tempo de detenção hidráulica (15 dias), com diferença entre sistemas plantados e não plantados e o menor tempo de detenção hidráulica (3 dias) obteve baixa remoção.

Thomas, Gough e Freeman (2017) investigaram os efeitos da biomassa de 5 espécies vegetais na remoção do LAS em um esgoto artificial em uma série de *wetlands* experimentais de fluxo subsuperficial, com dimensões de 1,95 x 0,65 x 0,4, recebendo 35 L.d⁻¹ e 5 mg.L⁻¹ de LAS. Os resultados confirmaram que a presença de vegetação melhorava a remoção do LAS, com sistemas de biomassa mais altos associados a taxas de remoção do LAS mais altas. Também foram observadas diferenças na remoção do LAS entre diferentes espécies de plantas, embora estas não tenham sido estatisticamente significativas. As altas taxas de remoção de LAS observadas neste experimento em escala de laboratório (> 98% em sistemas plantados) novamente destacam o potencial para a remoção de LAS em sistemas de áreas úmidas construídas. Este estudo também confirma uma maior remoção do LAS em tratamentos plantados em comparação com o controle de cascalho não plantado. Embora pequena em um contexto operacional, a diferença entre os sistemas plantados em termos de remoção percentual foi significativa. Huang et al. (2004) relacionou a biodegradação do LAS às condições redox na qual torna alguns caminhos bioquímicos responsáveis pela biodegradação. No mesmo estudo também foi observado que leitos rasos são mais eficientes do que leitos profundos, por terem mais condições oxigenadas, além da ocorrência da desnitrificação, enquanto em leitos mais profundos não ocorrem. Além disso os sistemas plantados são abertos à atmosfera e áreas microaerofílicas na rizosfera da vegetação podem existir, tendo a respiração aeróbica um papel importante na remoção do LAS.

A biodegradação é um processo de suma importância para tratar o LAS em esgotos, os microrganismos podem utilizar o LAS como substratos para energia e nutrientes ou com eles podem co-metabolizá-los por meio de reações iniciais envolvidas nas vias catabólicas, os fatores de influência mais importantes são a estrutura química e ambientes aeróbios e anaeróbios. Sob condições aeróbias o co-metabolismo do LAS gera cadeia homóloga mais curta. O LAS também pode ser mineralizado em CO₂ e H₂O, mas isso requer a contribuição de várias espécies de bactéria. Nos processos de degradação

em sistemas anaeróbios, dependem dos receptores alternativos, como sulfato, nitrato ou carbonato, sulfeto de hidrogênio (H_2S), nitrogênio moléculas (N_2), metano (CH_4) e amônia (NH_3) (Mungray e Kumar, 2009).

De acordo com Jensen (1999), a degradação do LAS é resultado de atividade microbiana, e, portanto, é influenciada pela temperatura, conteúdo da água, disponibilidade de oxigênio e a quantidade de LAS fornecida bem como o comprimento da cadeia e a posição do anel benzeno.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência de um sistema EvaTAC na remoção de surfactante (LAS) tratando água cinza de uma residência simulada em escala demonstração.

1.5.2 Objetivos específicos

Analisar o desempenho do sistema com a coleta baseada no tempo de detenção hidráulica (TDH).

Investigar as remoções por estações do ano, verificando a influência de diferentes temperaturas.

1.6 Organização da Dissertação

A dissertação é organizada em dois capítulos, o primeiro apresenta uma introdução geral e o objetivo do trabalho. Esta introdução trata sobre o uso de sistemas naturais, *wetlands* construídos e sistemas baseados na evapotranspiração no tratamento de águas residuárias, incluindo ainda aspectos de remoção do surfactante LAS neste tipo de ambiente.

No Capítulo 2, é apresentado por um manuscrito, os resultados da eficiência de um sistema EvaTAC na remoção do surfactante LAS, tratando a água cinza de uma residência simulada em escala real em duas fases (com e sem a influência do TDH na coleta), monitorando também a eficiência de remoção de DQO, e alguns parâmetros tais como: pH, potencial redox e temperatura.

1.7 Referências

- ALCÂNTARA, T. C. O. et al. Graywater reuse: case study of the efficiency of two types of intermittent sand filters in the treatment of synthetic gray water. **Ciência e Natura**, p. e33, 2019.
- CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation And Purification Technology*, v. 38, n. 1, p.11-41, 2004.
- DURÁN-DOMÍNGUEZ-DE-BAZUA, M. C.; NAVARRO-FRÓMETA, A. E.; BAYONA, J. M. Artificial or Constructed Wetlands: A Suitable Technology for Sustainable Water Management. New York: Taylor & Francis Group, 2018. 429 p.
- FADANELLI, L. E. A. et al. Considerations on design and implementation parameters of domestic wastewater treatment by subsurface flow constructed wetlands. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 4, p.809-819, 2019.
- FOUNTOULAKIS, M. S. et al. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and linear alkylbenzene sulfonates from domestic wastewater in pilot constructed wetlands and a gravel filter. **Ecological Engineering**, v.35, p. 1702-1709, 2009.
- FRIEDLER, E. Quality of individual domestic greywater streams and its implication for on-site treatment and reuse possibilities. **Environmental Technology**, v. 25, p. 997-1008, 2004.
- GOGATE, P. R; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances In Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p.501-551, 2004.
- GONÇALVES, R. F. Uso racional da água em edificações. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES. 352 p. 2006.
- GORGOGNONE, A.; TORRETTA, V. Sustainable Management and Successful Application of Constructed Wetlands: A Critical Review. **Sustainability**, v. 10, n. 11, p.3910-3920, 2018.
- GROSS, A. et al. Environmental impact and health risks associated with greywater irrigation: a case study. **Water Science And Technology**, v. 52, n. 8, p.161-169, 2005.
- GROSS, A. et al. Greywater reuse. CRC Press, 1st edition, 2015.
- HAMPEL, M. et al. Anionic surfactant linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in sediments from the Gulf of Gdańsk (southern Baltic Sea, Poland) and its environmental implications. **Environmental Monitoring And Assessment**, v. 184, n. 10, p.6013-6023, 2011.
- HOFFMANN, H. et al. Technology review of constructed wetlands: Subsurface flow constructed wetlands for greywater and domestic wastewater treatment. Eschborn: Deutsche Gesellschaft Für Internationale Zusammenarbeit (giz) Gmbh, 2011. 36 p. 36 f.
- HUANG, Y. et al. Factors Affecting Linear Alkybenzene Sulfonates Removal in Subsurface Flow Constructed Wetlands. **Environmental Science & Technology**, v.38, p. 2657-2663, 2004.
- JENSEN, J. Fate and effects of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in the terrestrial environment – a review. **Science of the Total Environment**, v. 226, p. 93-111, 1999.

KARIMI, B.; EHRAMPOUSH, M. H.; JABARY, H. Indicator pathogens, organic matter and LAS detergent removal from wastewater by constructed subsurface wetlands. **Journal Of Environmental Health Science And Engineering**, v. 12, n. 1, p.0-7, 2014.

LAAFFAT, J. et al. Biotechnological approach of greywater treatment and reuse for landscape irrigation in small communities. **Saudi Journal Of Biological Sciences**, v. 26, n. 1, p.83-90, 2019.

LAVARGA, D. et al. Constructed Wetlands for Industrial Wastewater Treatment and Removal of Nutrients. **Technologies For The Treatment And Recovery Of Nutrients From Industrial Wastewater**, p.202-230, 2017.

MAGALHÃES FILHO, F. J. C. et al. Hydraulic and hydrological aspects of an evapotranspiration-wetland combined system for household greywater treatment. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, p.493-500, 2018

MITSCH, W.J.; GOSSELINK, J.G. Wetlands. Second Edition, Van Nostrand Reinhold Company:New York, 1993.

MUNGRAY, A.K.; KUMAR, P. Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, p. 981-987, 2009.

OLIJNYK, D. P. et al. Avaliação da nitrificação e desnitrificação de esgoto doméstico empregando filtros plantados com macrófitas (wetlands) de fluxos vertical e horizontal – sistemas híbridos. 2008. 113 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina Centro Tecnológico Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2008.

OLIVEIRA, K.R.F et al. (2005) Pós-tratamento de RAFAS por banhados construídos utilizando a macrófita *Typha domingensis* pers. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005. Anais. Campo Grande: ABES.

OTTERPOHL, R. Black, brown, yellow, grey—the new colours of sanitation. **Water**21, n. 3, p. 37–41, 2001.

PARK, J.B.K.; R.J., C. Wastewater treatment and algal production in high rate algal ponds with carbon dioxide addition. **Water Sci. Technol.** 61(3): 633–639, 2010.

PÉREZ-LÓPEZ, M. E. et al. Evaluation of detergent removal in artificial wetlands (biofilters). **Ecological Engineering**, v.122, p.135-142, 2018.

RAMPRASAD C, L. P. Occurrence, fate and removal of emerging contaminants in a hybrid constructed wetland treating greywater. **Discovery**, v. 41 n. 188, p. 59-66, 2015.

RENGERS, E. E. et al. Hydraulic performance of a modified constructed wetland system through a CFD-based approach. **Journal Of Hydro-Environment Research**, v. 12, p.91-104, set. 2016.

SANDOVAL, L. et al. Role of Wetland Plants and Use of Ornamental Flowering Plants in Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: A Review. **Applied Sciences**, v. 9, n. 4, p.685-685,2019.

SEZERINO, P. H. et al. Experiências brasileiras com wetlands construídos aplicados ao tratamento de águas residuárias: parâmetros de projeto para sistemas

horizontais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 1, p.151-158, 2015.

SHAFRAN, A. W. et al. Effects of surfactants originating from reuse of greywater on capillary rise in the soil. **Water Science & Technology**, v.52, p. 157-166, 2005.

SILVA, J. B. et al. A modified constructed wetland system for greywater treatment. **Desalination and Water Treatment**. v. 91, p. 31-39, 2017.

SOUZA, S., PAULO, L., BONCZ, Á. A constructed wetland system for residential greywater reuse: economic feasibility of, and willingness to pay for. **Desalination And Water Treatment**, v. 91, p.336-348, 2017.

STOTTMEISTER, U. et al. 2003. Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment. **Biotechnol. Adv.** 22(1-2): 93–117.

SUNDARAVADIVEL, M.; VIGNESWARAN, S.. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. **Environmental Science And Technology**, v. 31, n. 4, p.351-409, 2001.

THOMAS, R.; GOUGH, R.; FREEMAN, C. Linear alkybenzene sulfonate (LAS) removal in constructed wetlands: The role of plants in the treatment of a typical pharmaceutical and personal care product. **Ecological Engineering**. v. 106, p. 415-422, 2017.

TONIATO, J.V. Avaliação de um wetland construído no tratamento de efluentes sépticos – Estudo de caso Ilha Grande. Dissertation (Mastering in Sciences) – Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro (2005).

VAN KAICK, T.S. (2002) Estação de tratamento de esgoto por meio de zona de raízes: uma proposta de tecnologia apropriada para saneamento básico no litoral do Paraná. Dissertation (Mastering in Technology) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba.

VYMAZAL, J. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. **Water**, [s.l.], v. 2, n. 3, p.530-549, 2010.

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

VYMAZAL, J.; KRÖPFELOVÁ, L. Removal of organics in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow: A review of the field experience. **Science Of The Total Environment**, v. 407, n. 13, p.3911-3922, 2009.

VYMAZAL, J.; KRÖPFELOVÁ, L. Wastewater Treatment in Constructed Wetlands with Horizontal Sub-Surface Flow. **Environmental Pollution**, p.0-566, 2008. Springer Netherlands.

WAHYUDIANTO, F. et al. Application of Equisetum hyemale in Constructed Wetland: Influence of Wastewater Dilution and Contact Time. **Journal Of Ecological Engineering**, 9v. 20, n. 1, p.174-179, 2019.

ZIDAN, A. R. A.; HADY, M. A. A. CONSTRUCTED SUBSURFACE WETLANDS: Case Study and Modeling. Oakville: Apple Academic, 2017. 667 p.

2

REMOVAL OF SURFACTANTS IN A NATURE-BASED SYSTEM TREATING GRAYWATER

ABSTRACT

Linear alkylbenzene sulfonates (LAS) are the synthetic anionic surfactants most used for domestic applications, used in detergents worldwide and, as such, is a common component of domestic sewage. In this work, the performance of a pilot-scale graywater evapotranspiration and treatment of system (EvaTAC) was evaluated in the removal of LAS. Even so, this system reduced some organic compounds to meet local requirements, reaching 56% COD removal, in addition to a high applied organic load, $67.7 \text{ gCOD.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$. Considering the COD:BOD ratio of 4:1, BOD values of 42 and 38 mg.L^{-1} in the outlet effluent were obtained in phases 1 and 2, respectively. These values are in compliance with federal (CONAMA 430/2011) and Mato Grosso do Sul State (CECA 036/2012) laws for this parameter where the limit is 120 mg.L^{-1} . The legislation mentioned above does not establish limits for release LAS into environment, in this work reached 45% of LAS removal, being average value output of system $22.3 \pm 11.1 \text{ mg.L}^{-1}$ in the first phase and $17.8 \pm 6.8 \text{ mg.L}^{-1}$ in the second. Through the studies, the impact of temperature on the seasons was observed, showing greater removal efficiency in summer and spring, the hottest temperature of the year was more favorable in removal. This compact and cheap system can remove enough organic load to meet current legislation for COD and BOD, and had a significant LAS removal.

Keywords: Constructed wetlands, Linear surfactant alkylbenzene, EvaTAC system.

2.1 Introduction

Graywater is defined as household wastewater that excludes the flow originating from toilet flushing and includes the streams generated by baths and showers, hand basins, laundry, kitchen, and dishwashing. In general, graywater can be divided into dark and light graywater, light graywater excludes kitchen fraction [1].

Constructed wetlands (CWs) can be used as part of decentralized wastewater treatment systems and are a robust and “low tech” technology with low operational requirements. CWs can be used for the treatment of various types of wastewater, and play an important role in many ecological sanitation concepts [2].

Silva et al. [3] proposed a multistage system called evapotranspiration and treatment of graywater (EvaTAC), which is composed of an evapotranspiration and treatment tank with an inbuilt anaerobic digestion (AnC), followed by a subsurface horizontal flow constructed wetland (SSHF-CW). In preliminary studies, monitored chemical oxygen demand (COD) and turbidity, assessing the efficiency of the AnC on holding load impacts.

Hydraulic and hydrological aspects of an EvaTAC system was evaluated by Magalhães Filho et al. [4] in a bench scale, reached satisfactory results in relation the reduction in clogging processes and the presence this system provided better mixing conditions in the reactor and reduced short circuits. Rengers et al. [5] evaluated the hydraulic performance of an EvaTAC system through a computational environment in a bench scale too, proving its feasibility for wastewater treatment. Besides, Silva et al. [3] evaluated a EvaTAC system in a real scale with inlet concentrations COD ranging from 289.9 to 347.1 mg.L⁻¹, they reached a significant COD removal (92%). Souza et al. [6] evaluated the economic viability in Brazil with graywater reuse of CWs reaching

satisfactory results in this research, where people are more interested in low cost systems like CWs.

Previous studies did not assess the potential of surfactants removal, which represent a threat to the aquatic environment and are used on a large scale worldwide. These pollutants are mostly detected in soils, sediments and sludge with concentrations ranging between 0 to 16,000 mg.kg⁻¹ and in treated water and surface waters at concentrations levels of 135 µg.L⁻¹ to 21 mg.L⁻¹ [7]. According to Ramprasad and Philip [8], even at low concentrations levels, these pollutants can cause serious damage to humans and aquatic lives, they enter into fishes and causes excess mucus secretion, damages gills and swimming pattern. In humans, they mostly cause skin irritation, allergic dermatitis and in chronic condition, they lead to cancer and death [9]. Therefore, this study aims to evaluate the efficiency of an EvaTAC pilot system treating light graywater, in the removal of LAS.

2.2 Material and methods

The study was performed in a system that combines two units: (i) evapotranspiration and treatment tank (CEvaT), which has an internal anaerobic digestion chamber (AnC) that works as a pre-treatment, following a subsurface horizontal flow constructed wetland (SSHf-CW). This treatment system (EvaTAC) received graywater from an experimental bathroom that has a laundry.

2.2.1 Experimental setup

The CEvaT had the following dimensions: 1.00 m long, 1.00 m wide and 1.20 m high, filled with layers of (from bottom to top): gravel 4 (40 cm) $k = 0.46$, $d_{10} = 60$ mm,

d60 = 100 mm, uniformity coefficient (U_c) = 1.67, gravel 2 (30 cm) k = 0.50, d10 = 15 mm, d60 = 22 mm, U_c = 1.47 and (on the top of a geotextile blanket) soil and blast furnace slag (30 cm) k = 0.46, d10 = 8 mm, d60 = 20 mm. U_c = 2.5. The SSHF-CW had 1.00 long, 1.00 wide and 0.70 m high, filled only fine gravel (50 cm) k = 0.49, d10 = 5 mm, d60 = 8 mm, U_c = 1.6. To determine the granulometry of the large aggregates, triplicate assays were performed for each filter substrate. All system was built with fiberglass.

In the CEvaT eight cuttings of *Canna sp.* (popularly known as Beri) were planted, with a 20 cm space between them. Plants chosen for the SSHF-CW were *Equisetum* (popularly known as Cavalinha), four cuttings were planted with the same distance of CEvaT plants. The units had a 1.00 m² (surface area) each, therefore the combined system was 2.00 m². The useful volume was 519.9 L and 197.3 L for the CEvaT and SSHF-CW, respectively.

2.2.1.1 Quali-quantitative measurements

The graywater produced and released into the system was related to the simulation of a family of three people. The system was operated by a group of people who maintained a routine use of the experimental bathroom with the use of personal care products and washing powder for washing clothes.

The period monitored was divided into 2 phases: the first phase with 469 days (from July 2016 to October 2017) without to consider the hydraulic residence time (HRT), where all samples were collected the same day and; the second phase with 28 days (from October 2017 to November 2017) considering the HRT of 4 days in the CEvaT and 1 day in the SSHF-CW, with total of 5 days in the EvaTAC system.

The parameters analyzed were: chemical oxygen demand (COD), redox potential, temperature, pH and surfactants (LAS). All parameters were performed according to

the Standard methods for the examination of water and wastewater from American Public Health Association [10]

At both phases, the samples were collected in three sampling points (P1, P2 and P3, Figure 2.1) for the following parameters: chemical oxygen demand (COD) and surfactants. At the entrance of the CEvaT (P1), the exit of CevaT (inlet of SSHF-CW) (P2) and outlet of SSHF-CW (P3). The inlet flow was controlled by hydrometers (Itron band ®) installed at the experimental bathroom, equipped with showers, bathroom sinks, tank and washing machine.

The monitoring parameters (redox potential, temperature, pH) were measured at five different points, as follows: P1 (effluent input into the system), P1' (measurement within Cevat), P2 (measurement at Cevat outlet), P2' (measurement within CW) and P3 (system output), as shown in Figure 2.1.

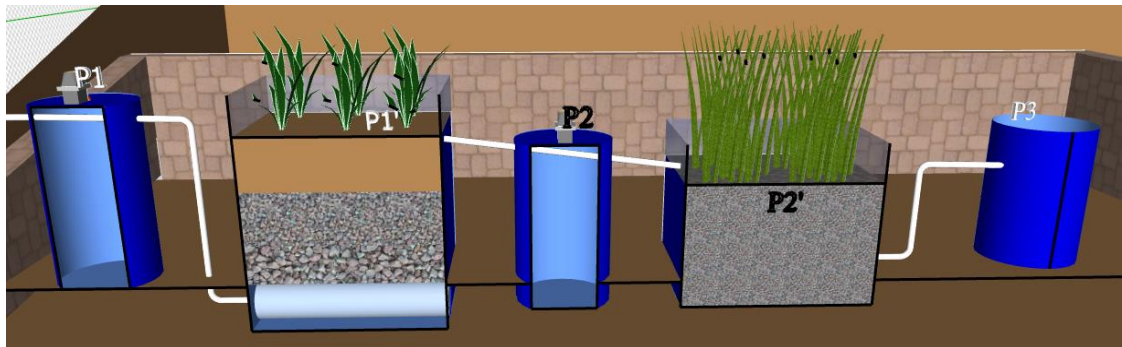


Figure 2.1 - EvaTAC system

2.2.1.2 Operational conditions

Quantitative parameters as peak-flow, organic and hydraulic loading rate were calculated according von Sperling et al. [11].

Hydraulic loads of approximately 117 mm.d^{-1} and 133 mm.d^{-1} were generated according to the flow produced with the routine to the system in phases 1 and 2,

respectively. In relation to the organic loading rates in the first phase a higher load was applied, being $67.7 \text{ gCOD.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, and in the second the load was $19.2 \text{ gCOD.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, according to Table 2.1. Peak flow is based on the ratio between maximum flow divided by minimum load flow entering the system [11].

Table 2.1 - Hydraulic loading rates applied.

Phase	$L.p^{-1}.\text{d}^{-1}$	P1 ($L.m^{-2}.\text{d}^{-1}$)	Peak flow	$\text{gCOD.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$
1	39.0 ± 44.6	$117.04 \pm 72.57(46)^1$	6.7	67.7 ± 61.2
2	44.4 ± 55.2	$133.31 \pm 52.50(4)^1$	4.3	19.2 ± 35.7

¹ Number of measures

2.2.2 Data Analysis

These data were run in a statistical analysis, where the Shapiro-Wilk test was first performed to verify the normality of the data. Subsequently, an Analysis of Variance test (ANOVA) was applied to determine the differences between the average concentrations of pollutant output (LAS and COD) in the EvaTAC system between the seasons. Tukey's post hoc tests were used to evaluate the results in pairs of ANOVA test. The variables were considered statistically significant for values of $p < 0.05$. All data were analyzed using R (version 3.6.1).

2.3 Results and discussion

2.3.1 Per capita production, organic and hydraulic loading rate

The graywater (GW_L) production ranged between 39 ± 44.6 to $44 \pm 55.2 \text{ L.p.d}^{-1}$, by performed simulating the GW_L production of a residence inhabited by three people in both phases. These values are lower than studies carried out by Silva et al. [3] in which the GW_L generation reached 126 L.hab.d^{-1} , that worked in real scale and Mandal et al.

[12] where the production was 110 L.hab.d^{-1} . But in countries of Africa the generation range from 20 to 30 L.hab.d^{-1} [13][14], these values below than this research. It can be noted that in this simulated routine, where the fractions of the sanitary appliances were monitored by hydrometers, the production of graywater was lower compared to Silva et al. [3] who performed a full-scale study without the control of fractions. In the studies of Mandal et al. [12] was considered the generation of the kitchen sink that is around 30 L.hab.d^{-1} , considering that it can be said that this study reaches values similar to the average values generated in developing countries.

In the second phase a higher hydraulic load was applied, around 133 mm.d^{-1} , and the first 117 mm.d^{-1} , these applications being above recommended by some studies that suggest a rate of $60\text{-}80 \text{ mm.d}^{-1}$ [15][16]. However, the limiting factor is the organic load, which means that if graywater has low organic load a higher hydraulic load can be applied [2].

Regarding the organic loads in phase 1, a greater application was made than in phase 2 and Silva et al. [3], that applied in his study in a similar system, around $30 \text{ gCOD.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$.

In relation the COD concentration, a higher concentration was observed in the entry (P1) of phase 1 than in phase 2, 384.2 and 263.6 mg.L^{-1} , respectively (Table 2.2). Even with a higher input concentration the system was more efficient at removing COD in phase 1 (56%).

Considering the area of the system by the number of people, this study had $0.7 \text{ m}^2.\text{p}^{-1}$ below other studies in which the value varies from 0.8 to $8 \text{ m}^2.\text{p}^{-1}$ [17-19] considering horizontal flow wetlands. Hoffmann et al. [2] recommends that the specific area required be between 3 to $10 \text{ m}^2.\text{p}^{-1}$ in warm climates. The value of this research is smaller than these, requiring more modules (four) to have a larger area and decrease the

organic load entering the system, so that the treatment becomes more effective.

Nivala et al [17] using horizontal flow wetland with $0.8 \text{ m}^2 \cdot \text{p}^{-1}$ of area, obtained a COD reduction of 60%, this value is similar to this study, where COD removal was around 57%, however the system was intensified with aeration.

With the analysis of the results Table 2.2 it can be observed EvaTAC removal performance, with CEvaT being a significant pretreatment, in which it supplied a better-quality effluent to the SSHF-CW.

Table 2.2 - COD concentrations and removal.

Phase	COD ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)			Removal (%)		
	P1	P2	P3	Cevat	SSHF-CW	Global
1	384.2±214.5 (43)	287.5±100.4 (43)	168.1±76.2 (43)	25.17	41.52	56.24
2	263.6±122.4 (4)	218.3±85.0 (4)	153.1±100.8 (4)	17.17	29.90	41.94

(n): number of measures

Silva et al. [3] performed a study with similar conditions (although the organic load applied was half of this study), obtained an input COD between 289 and $347 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and the exit of the system the COD concentration was between 41 and $75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. This removal was smaller than found by Monteiro et al. [20] in that it used a septic tank as pretreatment followed by a SSHF-CW with a surface area eight times greater than this study, and obtained COD removal of 83%.

However, if graywater is intended to be treated through a biological process, it is suggested that an amount of kitchen greywater should be collected together with other streams to maintain an optimal COD:N:P ratio. This is because graywater from kitchen contributes most of biodegradable organic substances and particulate nitrogen, the graywater from bathroom and laundry are less contaminated by the microorganisms compared to the other graywater streams [21].

The concentration of organics in graywater is different than domestic wastewater,

mainly their chemical nature. The COD:BOD ratio may be as high as 4:1 (greater than values reported in sewage that is 2:1, according Jordão et al. [22]), this is couple with a deficiency of macro-nutrients such as nitrogen and phosphorus. The COD:NH₃:P of graywater has been measured at 1030:2.7:1, and this compares with 100:5:1 for the proper biological treatment of wastewater, [23]. Therefore, both the relatively low values of biodegradable organic matter and the nutrient imbalance limit effectiveness of biological treatment in graywater, because nutrients are lacking for bacteria such as nitrogen [24].

Federal and state legislation does not relate COD as a control parameter in water bodies, therefore a BOD:COD ratio of 4:1 was adopted, according Al-Jayyousi [23], considering this relation, at the exit of system (P3) we obtained BOD values of 42 and 38 mg.L⁻¹ in phase 1 and 2, respectively. These values comply with federal (CONAMA 430/2011) and state (CECA 036/2012) laws for this parameter in which the limit is 120 mg.L⁻¹.

2.3.2 Redox potential, pH and temperature parameters

The redox potential, pH and temperature parameters are presented in Table 2.3. It can be observed that the environment was anaerobic within CEvaT and SSHF-CW, in the entrance it was more anaerobic in phase 2, due to the non-operation of the pump (the pump broke and was replaced by another one) in which the water remained stored for four days. At the exit the redox potential increased again due to the existence of the plants and the decrease of the organic load. In relation to the pH and the temperature we did not have a variation in both phases.

Table 2.3 - Redox potential, pH and temperature.

		Potential Redox	pH	Temperature (°C)
Phase 1	P1(51)	-3.0±221.3	7.2±0.7	24.2±4.4
	P1'(51)	-320.0±40.0	7.3±0.5	24.7±2.8
	P2'(51)	-309.5±37.7	7.1±0.3	24.2±2.9
	P3(51)	-261.5±53.8	7.7±0.3	24.2±2.8
Phase 2	P1(9)	-170.2±142.1	7.1±0.6	27.1±1.8
	P1'(9)	-328.1±45.9	7.0±0.5	27.1±0.9
	P2'(9)	-300.9±45.0	7.0±0.5	26.9±1.1
	P3(9)	-252.9±51.3	7.4±0.6	26.7±0.6

(n): number of measures

These parameters comply with federal and state laws, in which they establish a pH range between 5 and 9 and a temperature below 40° C at the exit of system. Even with alternating hydraulic and organic loads, the pH remained stable throughout the monitored period.

2.3.3 Surfactants Removal

Regarding the concentrations of surfactants at the entrance of the system, we had a variation between 4 and 70 mg.L⁻¹ and the average was 32 mg.L⁻¹, studies conducted by Friedler [25]; Gross et al. [26]; Shafran et al. [27] observed that the concentrations of surfactants in graywater varied between 1 and 60 mg.L⁻¹, and the average was 29 mg.L⁻¹. This shows that in this study we had similar values to the literature.

In this research we had similar concentrations of LAS in both phases with removal efficiency reached 46% in the system as can be seen in Table 2.4.

Table 2.4 - Surfactants Removal.

Phase	Surfactants (mg.L ⁻¹)			Removal (%)		
	P1	P2	P3	Cevat	SSHF-CW	Global
1	32.1±21.9(28)	29.2±10.0(28)	22.4±11.3(28)	9.2	23.3	30.6
2	32.6±25.5(5)	19.6±4.9(5)	17.8±6.8(5)	39.8	9.6	45.5

(n): number of measures

Relating the removal of LAS with COD it can be seen that we had a higher LAS removal in the second phase, differently in COD removal where the higher removal was in the first phase.

Tamiazzo et al. [28] obtained a better removal efficiency of surfactants in graywater reaching values higher than 98% of removal, but the superficial area used of CW was 7.5 higher than this study. The surfactants load removed of Tamiazzo et al [28] ranged of 0.1 to 10.2 g.m⁻².d⁻¹, therefore this high removal of surfactants may be related because the system functioned as a vertical flow system in series wall cascade wetlands, supplying a greater amount of oxygen compared with this research, and a higher area was used than this study that according to the Table 2.5 even with a small area (0.7 m².p⁻¹) this study had a significant removal of surfactants achieving almost 1.0 g.m⁻².d⁻¹.

Table 2.5 - Surfactants load and removal per day.

Phase	Surfactants load (g.m ⁻² .d ⁻¹)			Removal (g.m ⁻² .d ⁻¹)
	P1	P2	P3	
1	1.88	1.71	1.31	0.57
2	2.17	1.31	1.18	0.99

Fountoulakis et al. [29] found a LAS removal of 55% (input concentration 7.17 mg.L⁻¹) in a study with domestic wastewater treated by constructed wetlands with 45 m². This removal is higher than this study because a higher area was used and the fact that domestic wastewater has a high amount of organic matter, for this reason

is more efficient.

2.3.4 Effect of season on the performance of EvaTAC system

Performance of EvaTAC system was evaluated according to the season of Brazilian calendar, these seasons are divided in: summer (December to March), autumn (March to June), winter (June to September) and spring (September to December).

The efficiency of treating wetlands in tropical regions is greater than in temperate regions due to differences in temperature, promoting better plant growth, leading to greater absorption of macrophytes [30–32]. In addition, the high temperature will increase microbial activity and subsequently increase the removal processes. For example, the efficiency of removing organic matter will increase at high temperature as the rate of aerobic and anaerobic degradation will also increase.

It was observed that the temperature had a significant range, the highest temperature was observed on summer and spring (Figure 2.2). However, the mean values of concentrations of the LAS output ($df=03$, $F_{value}= 1.196$, $p=0.3431$) and COD ($df=03$, $F_{value}= 0.9699$, $p=0.4225$) did not show statistical differences between the seasons.

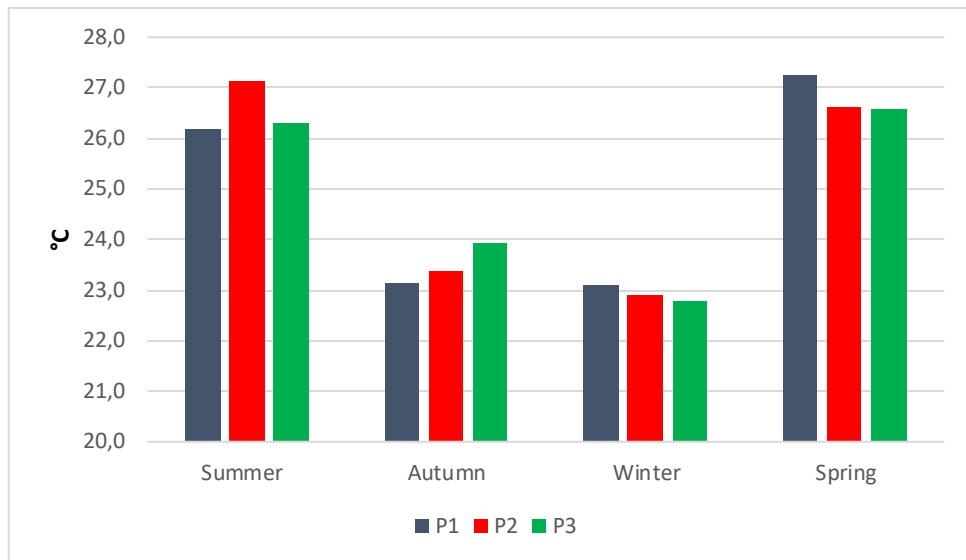


Figura 5 - Seasonal temperature variation for samples collected at the 3 sampling points.

Removal efficiencies such as COD and surfactants varied with the seasons. In the first it was observed almost 80% of COD removal on the summer. On the other hand, in the winter the surfactants were not removed, only in the others season, as showed in the Figure 2.3.

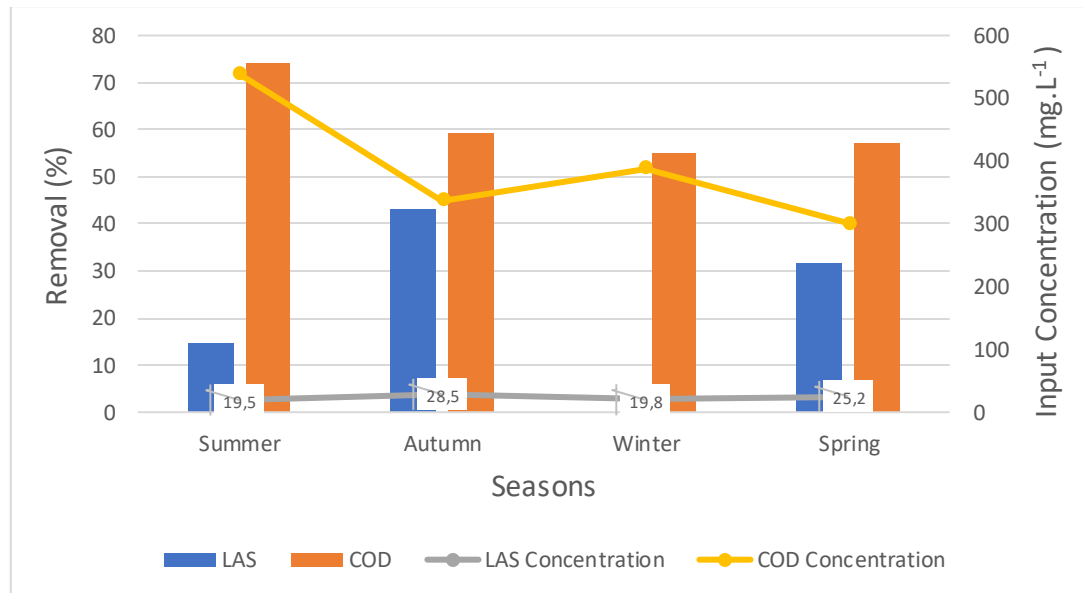


Figura 6 - Removal of surfactants and Input concentrations per season.

In this and others studies, it was noted that the removal of organic matter is more efficient in higher temperatures. In Shanghai, a research was carried out to investigate the impact of seasonal temperature on the performance of constructed wetland

[30]. The authors' results indicated that the efficiency of the treatment clearly depended on the temperature. For example, they found that the efficiency of removing chemical oxygen demand was higher in summer and spring (66.3 and 65.4%, respectively) compared to winter and autumn (59.4 and 61.1% in that year). In addition, they found that the removal efficiency of ammoniacal nitrogen and total phosphorus was higher in summer (54.4 and 35.0%, respectively) than in winter (32.4 and 28.9, respectively). On the other hand, Li et al. [21] did not indicate substantial differences in the efficiency of removing chemical oxygen demand at different times of the year, while a notable difference in removing nutrients was recorded in the summer compared to the winter. However, the adverse impact of low temperature on the elimination of nitrogen and organic matter in constructed wetlands was confirmed by Ruan et al. [31], Zhang et al. [32] and Zhao et al. [33].

In this research, some similar results were got comparing with the literature, where a greater COD removal was observed in summer (74%), compared to winter (54%), while LAS had different results, being the highest removal in autumn (43%) and winter no removal was obtained.

2.4 Conclusions

The EvaTAC system despite being compact with a surface area of 2 m² (CevaT+SSHF-CW) had a considerable removal of organic matter, including surfactant such as LAS which is difficult to remove.

Despite the high organic load released in the system, a COD removal of 56% was obtained. Considering the COD:BOD ratio of 4:1, BOD values of 42 and 38 mg.L⁻¹ in the outlet effluent were obtained in phases 1 and 2, respectively. These values are in accordance with federal (CONAMA 430/2011) and state (CECA 036/2012) laws for this parameter where the limit is 120 mg.L⁻¹.

The legislation mentioned above does not establish limits for release LAS into environment, in this work reached 38% of LAS removal, being average value output

of system $22.3 \pm 11.1 \text{ mg.L}^{-1}$ in the first phase and $17.8 \pm 6.8 \text{ mg.L}^{-1}$ in the second

Analyzing several studies, the impact of temperature on the seasons was observed, the same observed by other authors as demonstrated in this work, showing greater removal efficiency in the summer and spring, the warmer times of the year being thus favorable to tropical regions.

Although it does not have high removals, this compact and cheap system can remove enough to meet current legislation for COD and BOD and had a considerable LAS removal, considering this kind of system, where the effluent can be used for non-drinking purpose.

2.5 References

- [1] A. Gross, N. Azulai, G. Oron, Z. Ronen, M. Arnold, e A. Nejidat, “Environmental impact and health risks associated with greywater irrigation: a case study”, **Water Science and Technology**, vol. 52, p. 161–169, 2005.
- [2] H. Hoffmann, C. Platzer, e E. von Muench, Technology review of constructed wetlands. Eschborn: Deutsche Gesellschaft für, 2011.
- [3] J. B. da Silva, P. J. A. de Oliveira, M. Árpád Boncz, e P. Loureiro Paulo, “A modified constructed wetland system for greywater treatment”, **Desalination and Water Treatment**, v. 91, p. 31–39, 2017.
- [4] F. J. C. M. Filho, T. A. Sobrinho, J. L. Steffen, C. A. Arias, e P. L. Paulo, “Hydraulic and hydrological aspects of an evapotranspiration-constructed wetland combined system for household greywater treatment”, **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 53, p. 493–500, 2018.
- [5] E. E. Rengers, J. B. da Silva, P. L. Paulo, e J. G. Janzen, “Hydraulic performance of a modified constructed wetland system through a CFD-based approach”, **Journal of Hydro-environment Research**, v. 12, p. 91–104, 2016.
- [6] H. H. de Simone Souza, P. Loureiro Paulo, e M. Árpád Boncz, “A constructed wetland system for residential greywater reuse: economic feasibility of, and willingness to pay for”, **Desalination and Water Treatment**, v. 91, p. 336–348, 2017.
- [7] S. H. Venhuis e M. Mehrvar, “Health effects, environmental impacts, and photochemical degradation of selected surfactants in water”, **International Journal of Photoenergy**, vol. 6, p. 115–125, 2004.
- [8] C. Ramprasad e L. Philip, “Contributions of various processes to the removal of surfactants and personal care products in constructed wetland”, **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 322–333, 2018.

- [9] A. K. Mungray e P. Kumar, “Anionic surfactants in treated sewage and sludges: Risk assessment to aquatic and terrestrial environments”, **Bioresource Technology**, v. 99, p. 2919–2929, 2008.
- [10] APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22st ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.
- [11] M. von Sperling, M. E. Verbyla, e S. M. A. C. Oliveira, Assessment of Treatment Plant Performance and Water Quality Data: A Guide for Students, **Researchers and Practitioners**, 2020.
- [12] D. Mandal, P. Labhasetwar, S. Dhone, A. S. Dubey, G. Shinde, e S. Wate, “Water conservation due to greywater treatment and reuse in urban setting with specific context to developing countries”, **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, p. 356–361, 2011.
- [13] M. C. Alderlieste e J. G. Langeveld, “Wastewater planning in Djenné, Mali. A pilot project for the local infiltration of domestic wastewater”, **Water Science and Technology**, v. 51, p. 57–64, 2005.
- [14] O. Olanrewaju e A. Ilemobade, “Greywater Reuse Review and Framework for Assessing Greywater Treatment Technologies for Toilet Flushing”, **Advances in Research**, v. 5, p. 1–25, 2015.
- [15] A. Wood, “Constructed wetlands in water pollution control: Fundamentals to their understanding”, **Constructed wetlands in water pollution control**, p. 9.
- [16] A. Morel e S. Diener, Greywater management in low an [i.e. and] middle-income countries: review of different treatment systems for households or neighbourhoods. Dübendorf: Sandec at Eawag, 2006.
- [17] J. Nivala, M. B. Hoos, C. Cross, S. Wallace, e G. Parkin, “Treatment of landfill leachate using an aerated, horizontal subsurface-flow constructed wetland”, **Science of The Total Environment**, v. 380, p. 19–27, 2007.
- [18] C. X. Zhang e S. J. Lippard, “New metal complexes as potential therapeutics”, **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 7, p. 481–489, ago. 2003.
- [19] J. Fan *et al.*, “Intermittent aeration strategy to enhance organics and nitrogen removal in subsurface flow constructed wetlands”, **Bioresource Technology**, v. 141, p. 117–122, 2013.
- [20] R. C. de M. Monteiro, “Viabilidade técnica do emprego de sistemas tipo ‘wetlands’ para tratamento de água cinza visando o reúso não potável.”, Mestrado em Engenharia Hidráulica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [21] P. Li, Z. Jin, M. Zhao, Y. Xu, Y. Guo, e D. Xiao, “Self-enhanced electrogenerated chemiluminescence of ruthenium(II) complexes conjugated with Schiff bases”, **Dalton Transactions**, v. 44, p. 2208–2216, 2015.
- [22] E. JORDÃO e C. PESSÔA. Tratamento de esgotos domésticos. 4. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2005. 932 p.
- [23] O. R. Al-Jayyousi, “Greywater reuse: towards sustainable water management”, **Desalination**, v. 156, p. 181–192, ago. 2003.
- [24] B. Jefferson, A. Laine, S. Parsons, T. Stephenson, e S. Judd, “Technologies for domestic wastewater recycling”, **Urban Water**, v. 1, p. 285–292, 2000.
- [25] E. Friedler, “Quality of Individual Domestic Greywater Streams and its Implication for On-Site Treatment and Reuse Possibilities”, **Environmental Technology**, vol. 25, p. 997–1008, 2004.
- [26] A. Gross, A. Maimon, Y. Alfiya, e E. Friedler, *Greywater Reuse*. CRC Press, 2015.
- [27] A. W. Shafran, A. Gross, Z. Ronen, N. Weisbrod, e E. Adar, “Effects of surfactants originating from reuse of greywater on capillary rise in the soil”, **Water Science**

- and Technology**, v. 52, n° 10–11, p. 157–166, 2005.
- [28] J. Tamiazzo, S. Breschigliaro, M. Salvato, e M. Borin, “Performance of a wall cascade constructed wetland treating surfactant-polluted water”, **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 12816–12828, set. 2015.
 - [29] M. S. Fountoulakis, S. Terzakis, N. Kalogerakis, e T. Manios, “Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and linear alkylbenzene sulfonates from domestic wastewater in pilot constructed wetlands and a gravel filter”, **Ecological Engineering**, v. 35, p. 1702–1709, 2009.
 - [30] H.-L. Song, X.-N. Li, X.-W. Lu, e Y. Inamori, “Investigation of microcystin removal from eutrophic surface water by aquatic vegetable bed”, **Ecological Engineering**, v. 35, p. 1589–1598, 2009.
 - [31] X. Ruan, Y. Xue, J. Wu, L. Ni, M. Sun, e X. Zhang, “Treatment of Polluted River Water Using Pilot-Scale Constructed Wetlands”, **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 76, p. 90–97, 2006.
 - [32] L. Zhang *et al.*, “The ammonium nitrogen oxidation process in horizontal subsurface flow constructed wetlands”, **Ecological Engineering**, v. 37, p. 1614–1619, nov. 2011.
 - [33] Y. Q. Zhao, A. O. Babatunde, Y. S. Hu, J. L. G. Kumar, e X. H. Zhao, “Pilot field-scale demonstration of a novel alum sludge-based constructed wetland system for enhanced wastewater treatment”, **Process Biochemistry**, v. 46, n° 1, p. 278–283, 2011.