

ALINE GOMES FERREIRA

**TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO EM ALAGADOS
CONSTRUÍDOS DE ESCOAMENTO SUBSUPERFICIAL: COMPARAÇÃO
DE MODELOS CINÉTICOS PARA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2019

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

F413t
2019

Ferreira, Aline Gomes, 1990-

Tratamento de esgoto sanitário em alagados construídos de escoamento subsuperficial : comparação de modelos cinéticos para remoção de matéria orgânica / Aline Gomes Ferreira. – Viçosa, MG, 2019.

viii, 90f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Alisson Carraro Borges.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Águas residuais. 2. Modelos matemáticos.
3. Hidrodinâmica. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Engenharia Agrícola. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola. II. Título.

CDD 22 ed. 628.3

ALINE GOMES FERREIRA

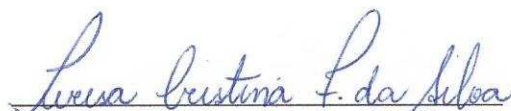
**TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO EM ALAGADOS
CONSTRUÍDOS DE ESCOAMENTO SUBSUPERFICIAL: COMPARAÇÃO
DE MODELOS CINÉTICOS PARA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 01 de março de 2019.



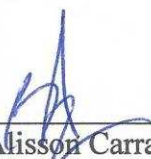
Marcos Alves de Magalhães



Teresa Cristina Fonseca da Silva



André Pereira Rosa
(Coorientador)



Alisson Carraro Borges
(Orientador)

A minha filha Giovana,

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela proteção e por cada vida colocada diante de mim, tantas que foram para acrescentar conhecimento, amizade e apoio.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade de realização de meu mestrado.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

Ao professor Alisson Carraro Borges, por tantos ensinamentos, apoio e compreensão.

Ao professor André Pereira Rosa pelo conhecimento e experiência compartilhada.

A todos os integrantes do Grupo de Pesquisa em Qualidade Ambiental (GPQA) pelo apoio e amizade (Adelaide, Amanda(s), Ana Paula, Cris, Gustavo, Izabelle, Juciara, Letícia, Lígia, Lucas).

Ao meu marido pela força transmitida a cada momento e por todo amor, paciência e suporte no tempo que estive fora de casa.

Aos meus pais, pelas orações e conselhos.

À minha irmã Angélica por cada dia de psicanálise gratuita e palavras de incentivo.

Ao meu amigo Erick Wendelly por toda ajuda e amizade, obrigada por ser aquele com que sempre pude contar.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que meu trabalho fosse concluído, cito em especial Bárbara Santos, Luiz Paulo Serrano meus sinceros agradecimentos.

Por um lado, todos queremos ser felizes. Por outro, todos sabemos as coisas que nos deixam felizes. Mas não fazemos essas coisas. Por quê? É simples. Somos ocupados demais. Ocupados demais fazendo o quê? Ocupados demais tentando ser felizes.

Matthew Kelly

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos	4
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	5
2.1. Sistemas Alagados Construídos.....	5
2.1.1. Considerações Básicas de Projeto.....	8
2.1.1.1. Meio Suporte	10
2.1.1.2. Vegetação	11
2.1.1.3. Influências sazonais.....	13
2.2. Tratamento de esgoto sanitário em SACs.....	14
2.3. Modelos cinéticos aplicados a SACs	16
2.4. Hidrodinâmica em SACs	18
2.4.1. Escoamento pistonado	19
2.4.2. Mistura completa.....	20
2.4.3. Escoamento disperso	20
2.4.4. Tanques em série	21
2.5. Dimensionamento de SACs no tratamento de Esgoto Doméstico.....	22
2.5.1. Dimensionamento com base na cinética de primeira ordem convencional	23
2.6. Limitações do uso do modelo de primeira ordem convencional em SACs.	24
2.7. Modelos cinéticos de pseudo primeira ordem	25
2.7.1. Modelos de pseudo primeira ordem avaliados no presente estudo	27
2.7.1.1. Modelo P-k-C*	27

2.7.1.2. Modelo de Chan e Chu (2003).....	30
2.8. Referências	34
3. ARTIGO TÉCNICO-CIENTÍFICO.....	40
3.1. Introdução	40
3.2. Materiais e Métodos	41
3.3. Resultados e Discussão.....	45
3.3.1. Escolha da melhor restrição para P.....	45
3.3.2. Distribuição gráfica dos resíduos e observações discrepantes	47
3.3.3. Agrupamento dos dados.....	49
3.3.3.1. Modelo P-k-C*	50
3.3.3.2. Modelo de Chan e Chu.....	53
3.3.3.3. Análise dos parâmetros dos modelos agrupados por COVt	54
3.3.4. Comparação dos modelos por SAC	57
3.3.5. Comparação dos modelos por grupo de COVt	60
3.3.6. Modelo de Chan e Chu por grupo de COVt	60
3.3.7. Modelo Global de Chan e Chu	65
3.4. Conclusões.....	70
3.5. Referências	71
3.6 Sugestões para trabalhos futuros.....	74
APÊNDICES	75

RESUMO

FERREIRA, Aline Gomes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2019. **Tratamento de esgoto sanitário em alagados construídos de escoamento subsuperficial: comparação de modelos cinéticos para remoção de matéria orgânica.** Orientador: Alisson Carraro Borges. Coorientador: André Pereira Rosa.

Sistemas Alagados Construídos (SACs) são estruturas baseadas em processos naturais para tratamento de águas residuárias. Diversas são as técnicas para dimensionar estes sistemas e os modelos matemáticos tem sido frequente usados para tal fim por representarem com boa exatidão o comportamento do líquido nestes reatores. No presente trabalho, dados de fração da concentração relativa remanescente (C/C_0) de demanda química de oxigênio (DQO) e de tempo de retenção hidráulica (t) de 30 SACs do tipo escoamento horizontal subsuperficial foram base para se comparar, por meio de regressão não linear, o desempenho de dois modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (Modelo P-k-C* e modelo Chan e Chu, 2003). O modelo P-k-C* é um dos recomendados pela *International Water Association* (IWA) para prever remoção de matéria orgânica em SACs, porém ainda foi pouco explorado na literatura. Já o modelo proposto por Chan e Chu (2003) ainda não havia sido usado na previsão de remoção de matéria orgânica em SACs. Em geral, ambos os modelos foram capazes de fornecer boas previsões da C/C_0 . No entanto o modelo de Chan e Chu produziu, considerando *Akaike information criterion* (AIC), *root-mean-square error* (RMSE) e coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado), os melhores resultados. A equação de Chan e Chu (2003) gerou bom ajustes indicados por RMSE abaixo de 0,073 com média de 0,031 e R^2 ajustado acima de 0,867 com média de 0,979, ajustes superiores aos obtidos pelo modelo P-k-C* para os SACs analisados. Pelo exposto, tal modelo tem potencialidade para ser empregado na modelagem e simulação da cinética de degradação de sistemas alagados construídos.

ABSTRACT

FERREIRA, Aline Gomes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2019. **Treatment of sanitary sewage in floodplains constructed from subsurface flow: comparison of kinetic models for removal of organic matter.** Advisor: Alisson Carraro Borges. Co-adviser: André Pereira Rosa.

Constructed wetland systems (CWS) are structures based on natural processes for wastewater treatment. There are several techniques for dimensioning these systems and mathematical models have frequently been used for this purpose because they more accurately represent the behavior of the liquid in these reactors. In the present work, data of fraction of the relative chemical oxygen demand (COD) and hydraulic retention time (t) of 30 constructed wetlands of subsurface horizontal flow were base to compare, by means of nonlinear regression, the performance of two pseudo first order kinetic models (Model P-k-C* and model Chan and Chu, 2003). The model P-k-C* is one of recommended models by International Water Association (IWA) to predict organic matter removal in CWS, but it has not been explored in the literature, since the model proposed by Chan and Chu (2003) has not yet been used to predict organic matter removal in CWS. In general, both models were able to provide good predictions of the C/C_0 , however the model of Chan and Chu produced, considering Akaike information criterion (AIC), root-mean-square error (RMSE) and adjusted determination coefficient (R^2 adjusted), the best results. The equation of Chan and Chu (2003) generated good adjustments indicated by RMSE below 0.073, with a mean of 0.031 and R^2 adjusted above 0.867, with a mean of 0.979, adjustments higher than those obtained by the P-k-C* model for the analyzed CWS. For the above, this model has the potential to be used in the modeling and simulation of wetlands degradation kinetics.

1. INTRODUÇÃO GERAL

1.1. Introdução

O tratamento de esgoto sanitário pode ser realizado por diferentes tipos de sistemas, que têm como objetivo a remoção dos poluentes pela associação de processos físicos, químicos e biológicos. A seleção do tipo de tratamento e o projeto de um sistema para tratar efluentes deve ser baseada em critérios apropriados para que a eficiência de remoção necessária seja alcançada, com fins de disposição em corpos hídricos ou de reúso do efluente tratado. Assim, as estimativas dos projetistas devem se aproximar da realidade.

Dentre os diversos métodos de tratamento de efluentes sanitários, os sistemas alagados construídos (SACs), também denominados *wetlands* construídas, vem sendo uma escolha potencialmente efetiva no tratamento de águas residuárias. Tal técnica, relativamente nova e promissora, apresenta como vantagem baixo custo de implantação e operação, baixa exigência de mecanização, além da alta eficiência de remoção de poluentes (Garcia et al., 2005; Zhang et al., 2014; Matos e Matos, 2017).

Os SACs reproduzem o que acontece no ambiente natural em solos alagados como pântanos e brejos (Kadlec e Wallace, 2008). A associação de reações químicas, físicas e biológicas que acontecem nos SACs, desencadeadas, pela presença de vegetação, meio suporte e ação dos microrganismos são responsáveis pela redução das concentrações de diferentes poluentes contidos na água residuária (Avelar, 2012).

Esses sistemas de tratamento podem ser classificados quanto à posição/direção do escoamento do efluente, podendo ser superficial, horizontal subsuperficial e vertical subsuperficial. A escolha do tipo de SAC irá depender das características da água residuária e dos valores de eficiência que se pretende obter com o tratamento. Para Matos e Matos (2017) os SACs de escoamento horizontal subsuperficial (EHSS) para tratamento de esgoto são opção promissora, já que evitam problemas com a exposição do efluente na superfície do sistema, e dessa forma evita-se o contato de pessoas, atração de insetos e mau cheiro.

Para dimensionamento desses sistemas, projetistas tem adotado critérios distintos, baseando-se no atendimento aos padrões de emissão estabelecidos pela legislação ambiental, outros na área *per capita* ou taxa de carregamento, e mais usualmente, na aplicação de equações de degradação. Estas equações são obtidas

considerando-se condições específicas de cinética (velocidade das reações) e de hidrodinâmica (padrões de mistura nas unidades). Como em SACs operando em escala plena as condições podem se apresentar diferentes, o uso sem estudo aprofundado pode gerar uma estimativa que não reproduza com veracidade a remoção pretendida. No entanto, estas equações, quando bem ajustadas aos dados, são uma ferramenta facilitadora no dimensionamento de SACs (Kadlec e Wallace, 2008; Sezerino et al., 2015; Matos et al., 2018).

A degradação de matéria orgânica em SACs no tratamento de águas residuárias foi, no passado, abundantemente representado por modelos cinéticos de primeira ordem para escoamento do tipo pistão ou de mistura completa. De acordo com Stein et al. (2006), o coeficiente de degradação (k) desses modelos faz uma estimativa da remoção paulatina da matéria orgânica, resultante das reações físicas e biológicas, prevendo a concentração efluente em função do tempo de retenção ou da carga hidráulica. Porém, modelos com base nestas equações não apresentam um bom ajuste aos dados experimentais, tendo em vista que esses reatores não possuem o comportamento hidráulico idealizado por esses dois modelos (Rousseau et al., 2004; Kincanon e McNally, 2004; Paoli e von Sperling, 2013).

Kadlec e Wallace (2008) retratam que o modelo de primeira ordem tradicional é considerado muito simplista e pouco recomendado para descrever a remoção de matéria orgânica em SACs. Isso se deve ao fato de que existe uma variabilidade interistêmica que não pode ser prevista por estes modelos, um exemplo dessas variabilidades são as ocorrências de anomalias no escoamento, como dispersão, curtos-circuitos e presença de zonas mortas (Kadlec, 2000; von Sperling, 2017), que faz com o escoamento seja diferente do projetado.

Outros modelos hidrodinâmicos com regime hidráulico diferente dos modelos idealizados foram propostos para descrever o comportamento da remoção de matéria orgânica nos SACs (Fogler, 2009) destacando-se, dentre eles, o modelo de escoamento disperso, que requer a utilização de outro coeficiente (número de dispersão, representado pela letra d) e o modelo de tanques em série (TES) que procura descrever, em linguagem matemática, o escoamento avaliado como uma sequência de “N” tanques de mistura completa, operando em série.

Ao longo dos anos, com o objetivo de aproximar da realidade as predições, modelos de primeira ordem modificados surgiram, tais como os apresentados por,

Kadlec e Knight (1996), Shepherd et al. (2001); Brasil et al., (2007); Kadlec e Wallace (2008), von Sperling e Paoli (2013), Matos e Matos (2017).

Destaca-se o desdobramento da equação de tanques em série apresentado por Kadlec e Wallace (2008) em que o modelo TES, passa a ser designado como P-k-C* ou também TES-aproximado. Com base em Carleton e Montas (2010), Dotro et al. (2017) citam que o valor de N (Equação TES convencional) obtido por meio de testes, ou derivados de dados de traçadores inertes não deve ser empregado para representar constituintes reativos, como a demanda química de oxigênio (DQO).

As diferenças básicas entre a equação de TES convencional e a de P-k-C* é que na TES-aproximado considera-se a dedução da fração de concentração de *background* ou residual (C*) das concentrações de entrada e saída e o número de tanques em série passa a ser aproximado e representado pela letra P que é um parâmetro livre a ajustes. Dotro et al. (2017), autores da *Biological Wastewater Treatment Series* da *International Water Association* (IWA), assim como outros autores como Carleton e Montas (2010), Merriman et al. (2017) recomendam a equação P-k-C* para dimensionamento de SACs e consideram que ela representa bem a degradação de poluentes em SACs de tratamento.

Diferente dos modelos apresentados acima, já consolidados na estimativa da concentração remanescente relativa (C/C_0) em SACs, o modelo de Chan e Chu (2003), que foi proposto para modelar a degradação de um poluente orgânico (o herbicida atrazina) via processo de oxidação avançada, ainda não foi aplicado na degradação de matéria orgânica em *wetlands* construídas. Esta equação, com base em análises preliminares, descreve bem a degradação de matéria orgânica em SACs de escoamento horizontal subsuperficial, apresentando ótimos ajustes medidos como RMSE e R^2 ajustado, no entanto precisando ser avaliada usando um banco de dados maior.

Kadlec e Wallace (2008) explicam que a previsão da remoção de matéria orgânica em SACs pode ser obtida por diferentes modelos matemáticos, aqueles que apresentam além da base técnico-científica maior simplicidade sobressaem aos modelos mais complexos, desde que com bons resultados. Por isso, buscando verificar a aplicabilidade e limitações de dois modelos cinéticos no dimensionamento de SACs, são eles: P-k-C*, que apesar de ser recomendado pela IWA, até então foi pouco citado na literatura e Chan e Chu (2003) um modelo capaz de descrever a cinética de remoção de matéria orgânica em SACs, mais que até então não foi explorado para tal.

1.2. Objetivos

O objetivo geral da pesquisa foi comparar, por meio da avaliação de ajustes matemáticos, dois modelos cinéticos de pseudo primeira ordem sendo ajustados a dados de degradação da matéria orgânica em unidades de sistemas alagados construídos de escoamento horizontal subsuperficial tratando esgoto sanitário.

Para o cumprimento do objetivo geral foram estabelecidos, ainda, os seguintes objetivos específicos:

- Analisar os dados obtidos para os trinta SACs que operaram tratando esgoto do tipo sanitário;
- Agrupar os dados de acordo com as características dos SACs;
- Obter os valores dos parâmetros de ajuste para cada modelo avaliado;
- Avaliar o significado físico dos parâmetros dos modelos;
- Propor equações mais gerais para dimensionamento dos SACs tratando esgoto sanitário baseadas nas observações realizadas para a equação de melhor desempenho.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Sistemas Alagados Construídos

Buscou-se adotar duas terminologias mais comuns para o sistema de tratamento discutido nesse trabalho: SAC ou “*wetland* construída”, ambas representando um escoamento do tipo horizontal subsuperficial, que é foco deste estudo.

De acordo com Reed (1993) *wetlands* ou alagados naturais são áreas cuja água do lençol freático chega próximo da superfície, permanecendo no solo sob condições saturadas por certo período, dependente de um regime hidrológico, em que o crescimento de determinado tipo de vegetação característica à estas áreas alagadas é favorecido.

A água percolada nos sistemas alagados naturais entra em contato com regiões aeróbias, anóxicas e anaeróbias e tendem, por ação conjunta de diferentes mecanismos (físicos, químicos e biológicos) favorecer reações que proporcionarão qualidade melhorada a esta água à jusante. Devido a capacidade de autodepuração da água observadas nestas *wetlands* naturais, unidades denominadas SACs ou *wetlands* construídas têm sido projetados buscando reproduzir o mecanismo existente em sistemas naturais, aplicando-as na otimização do tratamento águas residuárias (USEPA, 2000; Sezerino et al., 2015).

As *wetlands* construídas são vantajosas, pois são consideradas sistemas ecologicamente corretos e sustentáveis se comparadas com outras tecnologias de tratamento, marcadas pela robustez, baixos requisitos de operação e manutenção e capaz de receber e tratar de forma eficiente diferentes tipos de águas residuárias (Dotro et al., 2017).

Conforme abordado por Matos e Matos (2017) a escolha do tipo de SAC irá depender das características da água residuária e da qualidade que se deseja obter no efluente final. Apesar desses sistemas apresentarem configurações diversas, basicamente, quanto ao escoamento, eles podem ser classificados em superficial e subsuperficial, sendo o escoamento subsuperficial com dois sentidos de escoamento (horizontal e vertical). Dotro et al. (2017) subdivide de forma simplificada os SACs em quatro principais tipos de escoamento, como indicado na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais tipos de SACs

TIPO	Descrição
Escoamento Horizontal	<p>A água residuária flui horizontalmente por meio do meio suporte, e o nível de água é mantido abaixo da superfície.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Devido à condição saturada de água, ocorrem principalmente processos de degradação anaeróbia. • É necessário um tratamento primário eficaz para remover partículas para evitar o entupimento do filtro. • Plantas emergentes (macrófitas) são usadas. • São usados principalmente para tratamento secundário ou terciário.
Escoamento Vertical	<ul style="list-style-type: none"> • Águas residuárias são carregadas intermitentemente na superfície do filtro e percoladas verticalmente por meio do filtro. • Entre duas cargas, o ar entra novamente nos poros e areja o filtro, de modo que ocorrem, principalmente, processos de degradação aeróbia. • É necessário um tratamento primário eficaz para remover partículas para evitar o entupimento do filtro. • Macrófitas emergentes são usadas.
Escoamento Vertical Francês	<ul style="list-style-type: none"> • São SACs de escoamento vertical para o tratamento de águas residuárias filtradas. • Dois estágios dos SACs operam em série e em paralelo. • São capazes de tratar de forma integrada o lodo e efluentes em um único sistema, dispensando as unidades de tratamento primário.
Escoamento superficial	<ul style="list-style-type: none"> • Assemelham-se sistemas naturais na aparência. • Exigem grandes áreas de superfície, geralmente são levemente carregados. • Os gêneros de plantas podem ser usados: emergentes; submersas; e flutuantes • São usados principalmente para tratamento terciário.

Fonte: Adaptado de Dotro et al., (2017).

Os SACs de escoamento superficial são geralmente ocupados com densa e diversa vegetação. Esses sistemas são tipicamente alagados numa profundidade de 0,3 m. Já em SACs de escoamento subsuperficial, cuja profundidade do leito é em torno de 0,6 m, as espécies vegetais são emergentes e ficam enraizadas no substrato saturado, dessa forma o efluente, após pré-tratamento, flui por gravidade nos sentidos vertical ou horizontal e entra em contato com os microrganismos facultativos aderidos ao substrato e às raízes das plantas (Kadlec, 2009).

Matos e Matos (2017) descrevem que estes SACs são mais recomendados que os de escoamento superficial para tratamento de esgotos sanitários, em virtude da menor geração de odores, diminuição da incidência de insetos e roedores, além de serem de fácil acesso para colheita/corte das macrófitas.

Basicamente, sistemas com configuração horizontal subsuperficial são constituídos de canais com leito de baixa permeabilidade e fundo impermeável e são geralmente preenchidos com meio suporte constituído por cascalho, brita, areia, solo ou qualquer outro material com elevada porosidade drenável, sendo a brita e a areia os materiais filtrantes mais comuns nas experiências brasileiras (Kadlec e Wallace, 2008; Vymazal, 2010; Sezerino et al., 2015; Matos e Matos, 2017).

Kincanon e McAnally (2004) afirmam que a capacidade de um SAC em remover poluentes é função de suas características físicas, químicas e biológicas. Para Suliman et al. (2006) o mecanismo de tratamento dominante em SACs são biológicos (formação de biofilme) e químicos.

Kadlec e Wallace (2008) também descrevem que a eficiência global de remoção de matéria orgânica nos SACs está diretamente relacionada aos processos bioquímicos que ocorrem ao longo do comprimento da unidade de tratamento. Porém, tais autores salientam que os mecanismos físicos que ocorrem nos SACs horizontais subsuperficiais, também são muito importantes pois, removem maior parte da matéria orgânica particulada por meio de processos de sedimentação e de filtração.

Em geral, os principais mecanismos atuantes na remoção de poluentes nos SACs listados por Matos e Matos (2017) são, a filtração, sedimentação, degradação microbiana do material orgânico, absorção de nutrientes pela vegetação nas unidades plantadas e adsorção de nutrientes e poluentes. Hoffmann et al. (2011) descreve o processo de remoção de alguns poluentes nos SACs, como apresentado no Quadro 1.

Quadro 1 - Visão geral dos processos de remoção de poluentes SACs de escoamento horizontal subsuperficial

Poluente	Processo
Material orgânico (medido como DBO ou DQO)	<ul style="list-style-type: none"> • A matéria orgânica particulada é removida por sedimentação ou filtração, depois convertida em matéria orgânica solúvel. • A matéria orgânica solúvel é fixada por biofilmes e removida devido à degradação por microrganismos (biofilme em caules, raízes, meio suporte, etc.).
Sólidos suspensos totais (SST)	<ul style="list-style-type: none"> • Filtração. • Decomposição por bactérias após longos períodos de retenção.
Nitrogênio	<ul style="list-style-type: none"> • Nitrificação e desnitrificação pelos microrganismos aderidos no leito. • Absorção de plantas (apenas influência limitada).
Fósforo	<ul style="list-style-type: none"> • Retenção no solo (adsorção). • Precipitação com cálcio, alumínio e ferro. • Absorção de plantas (apenas influência limitada).
Patógenos	<ul style="list-style-type: none"> • Filtração. • Adsorção. • Predação (“alimentação”) por protozoários. • Morte devido a longos períodos de retenção.
Metais pesados	<ul style="list-style-type: none"> • Precipitação e adsorção. • Absorção pelas plantas (apenas influência limitada).
Contaminantes orgânicos de difícil degradação	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorção por biofilme e partículas de argila. • Decomposição devido aos longos tempos de retenção e devido a degradação pelas bactérias presentes no meio.

Fonte: Adaptado de Hoffmann et al. (2011).

Vale ressaltar, que os principais problemas que ocorrem em SACs estão ligados à colmatação do leito. Para evitar o entupimento do material filtrante poroso, o uso de SACs de escoamento horizontal subsuperficial é limitado a águas residuárias pré-tratadas, com baixo teor de material particulado (Langergraber et al., 2009). Como abordado por Rousseau et al. (2004) a fim de se evitar anomalias nos sistemas de tratamento é necessário que, além da realização do tratamento prévio do efluente, seja dada atenção especial ao projeto destes sistemas, cujas variáveis devem ser cuidadosamente analisadas.

2.1.1. Considerações Básicas de Projeto

De acordo com Sezerino et al. (2015) dentre os diferentes elementos que compõem o projeto dos SACs, destacam-se: a área superficial adotada, o meio suporte, as espécies de macrófitas empregadas, o tempo de retenção hidráulica (t) e o período de avaliação do desempenho de tratamento.

Pedescoll et al. (2013) descreve que em SACs de escoamento horizontal subsuperficial, o efluente preferencialmente fluirá no reator pelo percurso de menor resistência hidráulica, que é influenciada por diferentes parâmetros de projeto e aspectos operacionais, como a posição de entrada e saída, relação comprimento/largura (L/B), carga orgânica volumétrica aplicada (COV), entre outros.

Reatores com maiores relações L/B tendem a se aproximar de um regime de escoamento pistonado, levando a uma maior degradação da matéria orgânica, representado por uma reação de primeira ordem. Assim, espera-se que quanto menores as relações L/B , mais próximo o regime hidráulico se aproxima da mistura completa, levando a uma menor degradação relativa dos poluentes (Matos et al., 2018). Dessa forma SACs de escoamento horizontal subsuperficial são quase em sua totalidade, retangulares, com comprimento muito superior à largura, a fim de favorecer o escoamento pistonado (Sezerino et al., 2015).

Além da relação L/B , Garcia et al. (2005) destaca que a profundidade do efluente é um fator determinante no desempenho de um reator de escoamento horizontal subsuperficial. Matos e Matos (2017) recomendam profundidades de água de 0,30 a 0,80 m, devido à capacidade limitada das raízes de crescerem em maiores profundidades, deixando uma camada não saturada de pelo menos 0,15 m na parte superior do canal. Von Sperling e Paoli (2018) explicam também que, como os SACs são projetados com base na área superficial, sistemas mais profundos resultariam em

maiores volumes do meio suporte a serem adquiridos, por isso eles sugerem profundidades de 0,5 a 0,9 m.

Outro fator ligado à geometria das *wetlands* construídas é a localização e a configuração dos dispositivos de entrada e saída do efluente, tendo em vista que tal fator pode promover o desenvolvimento de caminhos preferenciais e zonas mortas que reduzem a eficiência do tratamento. Suliman et al. (2006) recomendam, que para aumentar a eficiência hidráulica e o tempo de retenção, deve-se empregar uma posição de entrada e saída que utilize partes de baixa condutividade do meio suporte e trabalhar contra a gravidade, a fim de forçar o escoamento de água, melhorando, dessa forma a eficiência do tratamento.

Para evitar o entupimento e o escoamento superficial recomenda-se que o SAC possua uma zona de entrada preenchida com pequenas pedras ou cascalho grosso e distribuição vertical com tubos perfurados para garantir que a água residuária seja distribuída uniformemente em toda a largura e profundidade (Hoffmann et al., 2011).

Matos et al. (2013) salientam que existe uma carga máxima aplicada por área ou por volume para que um SAC possa operar com eficiência, estando esta carga relacionada com a velocidade de escoamento do líquido no sistema e com o tempo de contato deste líquido com o meio suporte da *wetland* construída. Esses autores notaram que a eficiência de remoção de poluentes de um SAC tende a aumentar com o aumento na taxa de aplicação até atingir um valor máximo, em que a partir desse ponto, uma vez aumentada esta taxa, há um decréscimo na eficiência do sistema.

A USEPA (2000) sugere que para efluentes municipais sejam aplicadas taxas de carregamento orgânico superficial (TCOs) em SACs na faixa de 40 a 80 kg ha⁻¹ d⁻¹ de DBO. No entanto, de acordo com Matos et al. (2013), devido à necessidade de redução da área requerida e dos custos de construção dos SACs diferentes TCOs têm sido adotadas. von Sperling e Sezerino (2018), no Boletim *Wetlands* Brasil, sugerem que essa taxa seja maior entre 60 e 150 kg ha⁻¹ d⁻¹ de DBO.

Quanto ao tempo de retenção hidráulica (t) nos SACs, Tchobanoglous e Burton (1991) *apud* Brasil (2005) recomendam tempos de no mínimo 4 e no máximo 15 dias, já Kadlec e Wallace (2008) sugerem entre 4 e 7 dias, embora tempos muito curtos sejam reportados na literatura como apresentado por Sezerino et al. (2015) que observaram tempos de retenção hidráulica de 0,5 dias.

A inclinação do leito também é um critério de projeto que pode ser usado para facilitar o esvaziamento do mesmo. De acordo com Dotro et al. (2017) costuma-se

adotar inclinações longitudinais na parte inferior dos SACs, entre 0,5 e 1,0%, na direção da extremidade de saída. Brasil (2005) adotou declividades de 0,5 a 1,5% e observou que os SACs com maiores declividades, ainda que com tempo de retenção menores em relação aos de maiores declividades, proporcionaram uma redução mais rápida na concentração da DQO, já que no trecho inicial do SAC a velocidade do líquido foi mais rápida e conseqüentemente sugeriu que ocorreram processos físicos de remoção, antes da degradação biológica.

Para esgoto sanitário Hoffmann et al. (2011) recomendam que a área superficial requerida seja de cerca de 3~10 m² por pessoa, podendo variar de acordo com a temperatura e outros fatores. Em climas quentes, menores áreas são requeridas devido à maior atividade da microbiota. Para climas frios, o valor mínimo de projeto não deve ser inferior a 5 m² por pessoa.

A utilização de coberturas para cobrir o sistema também pode ser adotada, a critério dos projetistas, sendo a cobertura recomendada para locais expostos a temperaturas abaixo de zero e precipitação expressiva, proporcionando, dessa forma maior controle e flexibilidade na operação (Reed, 1993). No entanto esta cobertura não pode interferir na penetração do sol no SAC (Hoffmann et al., 2011).

2.1.1.1. Meio Suporte

Diversos materiais podem ser usados nos SACs como meio suporte (agregados leves, areia e cascalhos) de diferentes granulometrias. Estes materiais são responsáveis por dar suporte para o crescimento do biofilme microbiano, que por sua vez remove parcialmente os poluentes presentes na água residuária (Suliman et al., 2006). De acordo com Sezerino et al. (2015) a brita e a areia são os materiais filtrantes mais comuns utilizados em SACs no Brasil.

Existem também variações de SACs sem substrato (Kadlec e Wallace, 2008), no entanto, a presença do meio suporte é importante pois aumenta a eficiência hidráulica do sistema (Pedescoll et al., 2013).

Além da granulometria média empregada nos SACs outro fator importante é a homogeneização do tamanho das partículas usadas nesse sistema. Na maior parte dos casos a granulometria do meio suporte varia consideravelmente, levando a heterogeneidade espacial e fortes variações nos parâmetros hidráulicos, já que as áreas do SAC que apresentam maior condutividade hidráulica tendem a formar caminhos preferenciais do escoamento, afetando assim a taxa de remoção do contaminante

devido à redução do contato e do tempo de reação entre o efluente e a matriz sólida do meio filtrante (Suliman et al., 2006).

Kadlec e Wallace (2008) resumem que a condutividade hidráulica no meio suporte é afetada pelo tamanho, forma, arranjo e distribuição das partículas.

2.1.1.2. Vegetação

As espécies vegetais empregadas em SACs podem estar envolvidas, direta ou indiretamente, na remoção de quase todos os poluentes presentes nas águas residuárias domésticas (Villaseñor et al., 2011).

SACs são estruturas preferencialmente plantadas com diferentes espécies de plantas, porém existem variações desse sistema sem sua utilização. A literatura está repleta de estudos que garantem que as plantas proporcionam melhorias positivas no tratamento de efluentes. No entanto estudos também apontam pontos negativos de sua utilização, outros relatam pouca ou nenhuma influência do uso de plantas na eficiência global do sistema (Kadlec e Wallace, 2008). Basicamente o uso ou não de plantas é um critério de projeto que irá depender, dentre outras coisas, do tipo de efluente a ser tratado e da qualidade de planejamento estrutural do SAC.

Diversos autores apontam a importância do emprego de vegetação em SACs, frisando que elas tem papel significativo no tratamento de águas residuárias como também influenciam na hidráulica dos reatores (Kadlec e Wallace, 2008; Pedescoll *et al*, 2013, Matos e Matos, 2017).

De acordo com Sezerino et al. (2015) a *Typha* spp. se destaca como sendo a macrófita mais empregada em sistemas de escoamento horizontal. A espécie *Typha latifolia* L., conhecida popularmente como taboa, foi estudada em SACs por von Sperling e Paoli (2013), Brasil et al. (2007), Akratos et al. (2007), Stein et al. (2006) e Badkoubi et al. (1998).

Outras espécies de gramíneas utilizadas frequentemente na literatura, são: Capim-tifton-85 (*Cynodon* sp.) (Fia et al., 2011, Matos et al., 2008); Aveia (*Avena strigosa* Schreb) (Eustáquio Júnior et al., 2012); Junco (*Phragmites australis*) (Pedescoll et al., 2013, Villaseñor et al., 2007, 2011, Akratos et al., 2007, Badkoubi et al., 1998).

Plantas ornamentais como helicônia (*Heliconia psittacorum*) (Konnerup et al., 2009); Íris-amarelo (*Iris pseudacorus*) (Villaseñor et al., 2007, 2011) e espécies de

lírio tais como: *Lythrum salicaria* (Villaseñor et al., 2007, 2011) e *Hemerocallis flava* (Chagas et al., 2011), também são variações encontradas para SACs EHSS.

Eustáquio Júnior et al. (2012) apontam como fatores importantes na seleção das espécies vegetais a verificação da adaptabilidade das plantas ao ambiente em que o SAC está instalado (de acordo com Kadlec e Wallace (2008) a maioria das espécies de macrófitas dependem de variáveis climáticas, como a temperatura do ar e da água e a intensidade da luz), a produtividade e a capacidade de proporcionar condições para a remoção de poluentes no sistema, bem como a definição do destino da biomassa após o corte/colheita de cada período.

Pedescoll et al. (2013) afirmam que as espécies escolhidas para plantio nas *wetlands* construídas também devem ser consideradas observando o volume que será ocupado pelas raízes e rizomas, entre outras características, uma vez que, a planta que possui maior quantidade de biomassa submersa reduz o volume efetivo do SAC, influenciando, dessa forma na hidráulica deste sistema.

Kadlec e Wallace (2008) recomendam espécies emergentes para serem aplicadas a SACs, já que apresentam rápido crescimento e se adaptam a profundidades de água variáveis.

De acordo com Matos et al. (2009) as macrófitas em SACs são responsáveis pela extração de nutrientes, por dar suporte para crescimento do biofilme microbiano nas raízes e rizomas, por melhorar a permeabilidade do substrato e também a tornar o sistema de tratamento esteticamente agradável. Matos e Matos (2017) complementam que elas também condicionam a *wetland* construída a possuir além de maior número, uma maior diversidade de microrganismos.

Outra funcionalidade importante da vegetação, retratada por Villaseñor et al. (2011) é a capacidade das plantas de fornecer oxigênio para o sistema. Segundo esses autores, em SACs plantados a vegetação exerce o papel de transporte de oxigênio para áreas próximas de suas raízes e rizomas. Cabe ressaltar ainda, com base em estudo de Eustáquio Júnior et al. (2012), que as raízes e rizomas, além da redução do espaço de poros do meio, criam condições que minimizam a formação de vias preferenciais de águas residuárias nos SACs.

Pedescoll et al. (2013) ao comparar SAC plantado com não plantado obtiveram valores de condutividade hidráulica de 3 e 5 vezes maior no SAC não plantado, observando, dessa forma que o efeito do crescimento de raízes e rizomas pode claramente afetar o comportamento do líquido no sistema.

Dessa forma a presença ou ausência de vegetação em um SAC tem influência no número de dispersão, sendo geralmente maior em sistemas que empregam algum tipo de vegetação (Pedescoll et al., 2013).

2.1.1.3. Influências sazonais

As variações de temperatura podem afetar o desempenho do tratamento de efluentes nos SACs (Reed et al., 1995). De acordo com Kadlec e Wallace (2008) estas variações são impulsionadas por fluxos de ganhos e perdas de energia que atuam no sistema onde durante as condições quentes há maior ganho de energia pela radiação solar e maior perda pela evapotranspiração. À medida que o efluente passa pelos SACs, os ganhos e perdas de energia conduzem a temperatura da água a um equilíbrio longitudinal no leito, em que a energia recebida se equipara a energia perdida. O projeto adequado destes sistemas requer que as previsões sejam feitas para o pior cenário, o que implica regras e equações de previsão. O interesse por esse parâmetro é múltiplo quando se pretende dimensionar um SAC, uma vez que:

1. A temperatura modifica as taxas de vários processos biológicos importantes.
2. A temperatura é um parâmetro regulador da qualidade de água.
3. A temperatura da água é determinante na perda de água por evapotranspiração.
4. Os SACs localizados em áreas de clima frio têm de permanecer funcionais em condições de sub congelamento.

Quanto à precipitação, de acordo com Kadlec e Wallace (2008) em climas temperados a precipitação anual normalmente excede ligeiramente a evapotranspiração e há pouco efeito de ganhos e perdas atmosféricas ao longo de um ano. No entanto, a maioria das regiões climáticas tem uma estação seca e outra chuvosa, como consequência, as perdas por evapotranspiração podem ter um impacto sazonalmente variável.

Devido a esta variação atmosférica de entrada (precipitação) e saída (evapotranspiração) nos SACs tem havido reduções sazonais na eficiência global de remoção da carga orgânica, já que a precipitação causa diluições dos poluentes no sistema e aumenta o nível da água temporariamente afetando, dessa forma o tempo de retenção hidráulica e a evapotranspiração concentra os poluentes, reduzindo temporariamente o nível da água e, conseqüentemente, aumentando o tempo (Borin et al., 2004).

Borin et al. (2004) obtiveram menor eficiência na remoção de poluentes nas estações de outono e inverno, quando as diferenças entre precipitação e evapotranspiração foram maiores e maior eficiência no verão, quando estas diferenças foram menores.

2.2.Tratamento de esgoto sanitário em SACs

Com base em dados do atlas esgoto da Agência Nacional de Águas (ANA), no Brasil ainda há muito que se conquistar em relação ao atendimento da população brasileira com serviços de esgotamento sanitário, já que, até o ano de 2018, apenas 43% da população havia sido atendida por sistema coletivo (rede coletora e estação de tratamento de esgotos), 12% possuíam soluções individuais (tanques sépticos); 18% da população se enquadraram na situação em que os esgotos são apenas coletados, porém não são tratados; e 27% estava desprovida de atendimento, ou seja, não havia coleta nem tratamento de esgotos (ANA, 2018).

Diante do exposto, sistemas descentralizados de tratamento de esgoto sanitário têm sido uma boa alternativa, principalmente para pequenas comunidades, que se distanciam das redes coletoras e, em função da ausência de serviços coletivos de esgotamento sanitário, enfrentam problemas de ordem ambiental e de saúde pública (Hoffmann et al., 2011). Dentre esses sistemas os SACs tem sido considerados uma importante opção para tratamento de esgoto e de outros tipos de efluentes (Matos e Matos, 2017).

Os SACs de escoamento horizontais subsuperficiais são os mais difundidos em todo o mundo (Vymazal, 2010). O primeiro SAC de escoamento horizontal subsuperficial, utilizado no tratamento de esgoto sanitário municipal, entrou em operação no início de 1974, na cidade de Liebenburg-Othfresen na Alemanha. A partir daí seu uso passou a se disseminar e ser aperfeiçoado, sendo aplicados, principalmente, para tratar águas residuárias domésticas, caracterizadas por apresentar altos valores de material orgânico (suspenso e dissolvido), nutrientes, agentes patogênicos ou potencialmente patogênicos (Vymazal, 2005).

SACs de escoamento horizontal subsuperficial são uma opção relevante, especialmente em locais onde não há fornecimento de energia elétrica e onde se tem baixo gradiente hidráulico. Nesses sistemas, a água residuária flui lentamente entre o

meio poroso sob a superfície do leito em um caminho horizontal até atingir a zona de saída (Hoffmann et al., 2011).

Esses sistemas têm potencial para receber efluentes brutos e tratados a nível primário, secundário ou terciário e, devido à maior propensão desse tipo de SAC para entupimentos, os efluentes devem passar pelo menos pelo tratamento preliminar (Dotro et al., 2017).

De acordo com von Sperling (1996) esgotos sanitários apresentam valores típicos em torno de 350 mg.L⁻¹ de DBO, 700 mg.L⁻¹ de DQO, 400 mg.L⁻¹ de Sólidos Suspensos Totais (SST), 50 mg.L⁻¹ de nitrogênio total, 14 mg.L⁻¹ de fósforo total e 10⁶~10⁹ (organismos/100 mL) de coliformes totais.

A caracterização do esgoto sanitário está relacionada aos usos aos quais a água foi submetida, esses usos podem variar com o clima, com a situação social e econômica, com a cultura e com os hábitos da população (Brasil, 2008).

Metcalf e Eddy (2016), baseados em dados obtidos de estações de tratamento de esgoto (ETEs) americanas, classificam o esgoto sanitário doméstico de acordo com sua composição em três faixas (forte, médio e fraco), sendo esgoto forte aquele que apresenta valores de DQO de até 1.000 mg.L⁻¹, médio com até 500 mg.L⁻¹ e fraco aquele com até 250 mg.L⁻¹. Porém esses autores não relacionam estas faixas com o local de instalação, clima, características da água residuária, que se difere daquelas produzidas em países em desenvolvimento, dessa forma esta classificação torna-se aceita apenas para quantificações e previsões gerais para dimensionamento e funcionamento (Barros, 2013).

Um limitante à aplicação de SACs de escoamento subsuperficial no tratamento de efluentes sanitários urbanos de maior escala, é o alto requisito de área (Hoffmann et al., 2011). Além disso, para obtenção de maiores eficiências no tratamento, esta tecnologia também se limita a países com temperaturas mais elevadas. Outras ressalvas sobre esses sistemas é a maior propensão a entupimentos e a baixa capacidade para oxidar a amônia, devido à transferência limitada de oxigênio. No entanto, ainda que diante de algumas restrições, os SACs podem fornecer benefícios auxiliares expressivos, principalmente no quesito relacionado à sustentabilidade ambiental e operacional (Kadlec e Wallace, 2008).

2.3. Modelos cinéticos aplicados a SACs

De acordo com von Sperling (2016) no tratamento de esgoto a maior parte das reações ocorrem de forma lenta, por isso se torna relevante a avaliação de aspectos relativos à cinética. Com base na cinética pode-se estimar o desaparecimento ou a formação de um composto ou espécie química por meio da representação da taxa de reação (r), na qual a sua relação com a concentração do reagente em estudo é chamada de ordem de reação (0, 1 ou 2), sendo as reações mais frequentes no tratamento de esgotos as de ordem zero e primeira ordem (Equação 1):

$$r = k \cdot C^n \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

r = taxa de reação ($\text{mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$);

k = coeficiente de reação (unidade dependente da ordem de reação);

C = concentração do reagente (mg.L^{-1}); e

n = ordem da reação (adimensional).

A unidade do coeficiente de degradação k , de acordo com Levenspiel (2000) é dada pela Equação 2:

$$t^{-1} \cdot C^{1-n} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

t = Tempo (d).

As reações de ordem zero são caracterizadas por apresentarem uma taxa de reação constante, independente da variação da concentração do reagente (Equação 3). A remoção de matéria orgânica é representada pelo negativo “-” em um dado instante (von Sperling, 2016).

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C^0 \quad \text{Eq. 3}$$

Onde:

dC/dt = taxa de reação.

k = Coeficiente de reação ($\text{mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$);

C = Concentração do reagente (mg.L^{-1}).

Integrando a Equação 3, tem-se (Equação 4):

$$C - C_0 = -kt \quad \text{Eq. 4}$$

Onde:

C_0 = concentração de matéria orgânica afluyente (mg.L^{-1});

C = concentração de matéria orgânica efluente (mg.L^{-1});

k = coeficiente de degradação da matéria orgânica (d^{-1});

t = tempo de retenção hidráulica (d).

Já nas reações de primeira ordem a taxa de reação é proporcional a concentração do reagente, assim ao analisar o consumo de um reagente nota-se que a taxa de reação decresce linearmente ao longo do tempo (Equação 5):

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C^1 \quad \text{Eq. 5}$$

Onde:

dC/dt = taxa de reação.

k = coeficiente de reação (unidade dependente da ordem de reação);

C = concentração do reagente (mg.L^{-1}).

Considerando um escoamento pistonado, integrando a Equação 5, tem-se (Equação 6):

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k.t} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde:

dC/dt = taxa de reação.

k = coeficiente de reação de primeira ordem

t = tempo de retenção hidráulica (d).

De acordo com Soares (2016) nesse modelo, assume-se que as taxas de reação são obtidas com base na concentração de matéria orgânica e em um específico coeficiente de degradação (k), que, por sua vez, muda em função da temperatura. Dessa forma a taxa de remoção da matéria orgânica seria alta no início dos SACs, onde a concentração é maior e, decrescendo exponencialmente à medida que esta concentração diminui ao longo do SAC.

Como k pode variar com a temperatura, uma forma de corrigi-lo é utilizando a o valor de k_{20} , que pode ser estimado conforme Equação 7 (Marques, 1999):

$$k_T = k_{20} \cdot \theta^{T-20} \quad \text{Eq. 7}$$

Onde:

k_T = Coeficiente de degradação da matéria orgânica na temperatura T;

k_{20} = Coeficiente de degradação da matéria orgânica sob temperatura de 20°C;

T= temperatura do líquido no sistema (°C);

θ = Valor do fator de correção de temperatura.

2.4.Hidrodinâmica em SACs

von Sperling e Paoli (2013) e von Sperling (2016) descrevem que a escolha do regime hidrodinâmico a ser aplicado no tratamento de efluentes em SACs depende de uma série de fatores físicos, tais como: escoamento, padrão de mistura, geometria do reator (principalmente da relação entre o comprimento e a largura), do tamanho ou escala da unidade, da quantidade de energia introduzida por unidade de volume, entre outros.

Sabe-se que os SACs podem ter escoamento intermitente (ou em batelada) e contínuo. Dentre aqueles com escoamento contínuo, destacam-se os regimes de escoamento em pistão, mistura completa, escoamento disperso e células em série, sendo os regimes de escoamento em pistão e mistura completa, modelos idealizados mais distantes da situação real.

Em geral, um reator de escoamento pistonado é aquele no qual cada elemento do fluido deixa o sistema na ordem que entrou. Já para o reator cujo efluente sofreu mistura completa têm-se que a concentração está distribuída de forma uniforme no sistema (Levenspiel, 2000; von Sperling, 2016).

Cada SAC se comporta de forma diferente e seu regime de escoamento é dependente de fatores diversos. Problemas como o surgimento de caminhos preferenciais (que leva o efluente a ter uma trajetória diferente do sentido preferencial do escoamento) e de zonas mortas (regiões isoladas ou não alcançadas no sistema) podem ocorrer, reduzindo o volume útil do reator (von Sperling, 2002; Kadlec e Wallace, 2008, Costa, 2016).

Equações que empregam um escoamento do tipo pistão ou de mistura completa são usadas comumente na representação de reatores com escoamento diferente do

idealizado por esses modelos matemáticos, resultando, dessa forma em valores distorcidos dos coeficientes cinéticos, fazendo com que a representação da degradação de um poluente no reator não seja prevista de maneira apropriada (Kadlec e Wallace, 2008).

Assim, outros modelos hidrodinâmicos foram propostos para tentar descrever com maior exatidão o comportamento da remoção de matéria orgânica nos SACs (Fogler, 2009), tais como: modelos de dispersão longitudinal (escoamento de pequena dispersão e grande intensidade), que requer a utilização do coeficiente “número de dispersão” representado pela letra d , e o modelo de tanques de mistura completa em série que procura descrever, em linguagem matemática, o escoamento avaliado como uma sequência de tanques de mistura completa (representado pela letra N) operando em série (Levenspiel, 2000).

Como já exposto, a maioria dos projetistas adotam uma cinética de primeira ordem para dimensionamento de SACs e com base nesta cinética pode-se estimar a concentração efluente para diferentes regimes hidráulicos. Apesar da cinética de remoção adotada ser geralmente a de primeira ordem, a equação de previsão varia de acordo com o regime hidrodinâmico adotado (pistão, mistura completa, escoamento disperso e tanques em série).

2.4.1. Escoamento pistonado

Neste tipo de regime de escoamento idealizado, o escoamento do efluente se dá como êmbolos, que fluem da entrada para a saída sem nenhuma dispersão, ou seja nenhum elemento antecipa ou sofre atraso em relação a outro ao longo da distância dentro do sistema. Esse tipo de escoamento é reproduzido em tanques longos, com elevada relação comprimento/largura, em que há dispersão longitudinal mínima. A Equação 8 prevê a concentração efluente de matéria orgânica com base no comportamento hidráulico baseado no escoamento pistonado (von Sperling, 2002). Esta abordagem, embora conveniente devido à sua simplicidade, ignora a não uniformidade do fluxo espacial.

$$C = C_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde:

C_0 = concentração de matéria orgânica total afluyente (mg.L⁻¹);

C = concentração de matéria orgânica total efluente (mg.L⁻¹);

k = coeficiente de degradação de matéria orgânica (d⁻¹);

t= tempo de retenção hidráulica (d).

2.4.2. Mistura completa

Em reatores de mistura completa, von Sperling (2014) relata que as partículas que entram no reator (SAC) são imediatamente dispersas em todo o sistema, onde a mistura se torna completa quando o conteúdo (efluente) é contínuo e uniformemente distribuído, dessa forma as partículas deixam o reator em proporção a sua distribuição estatística.

De acordo com Paoli (2010) reatores que representam esse comportamento são predominantemente quadrados e os reatores são representados por um regime de escoamento idealizado, uma vez que é difícil se obter na prática uma total dispersão instantânea do líquido. A Equação 9 apresentada por von Sperling (2002) representa a concentração efluente de um poluente com base em reator hidráulico de mistura completa.

$$C = \frac{C_0}{1+k.t} \quad \text{Eq. 9}$$

C_0 =concentração de matéria orgânica total afluyente (mg.L⁻¹);

C = concentração de matéria orgânica total efluente (mg.L⁻¹);

k = coeficiente de degradação de matéria orgânica (d⁻¹);

t = tempo de retenção hidráulica (d).

2.4.3. Escoamento disperso

O modelo escoamento disperso (também chamado de escoamento arbitrário ou escoamento pistonado com dispersão) é uma possibilidade conveniente de representar um reator real, cujo comportamento está entre os modelos idealizados mistura completa e escoamento arbitrário (Dotro et al., 2017).

von Sperling e Paoli (2013) afirmam que uma vantagem do uso do modelo arbitrário é a maior flexibilidade na representação do comportamento hidráulico, uma vez que sua modelagem independe da geometria do reator. No entanto, devido à complexidade de sua formulação (Equação 10) e à necessidade de um parâmetro adicional (número de dispersão d), esse modelo se torna menos usual para utilização pelos projetistas.

$$C = C_0 \frac{4.a.e^{\frac{1}{2d}}}{(1+a)^2.e^{\frac{a}{2d}} - (1-a)^2.e^{-\frac{a}{2d}}} \quad \text{Eq. 10}$$

Em que:

$$a = \sqrt{1 + 4 \cdot k \cdot t \cdot d};$$

C_0 =concentração de matéria orgânica total afluyente (mg.L⁻¹);

C = concentração de matéria orgânica total efluente (mg.L⁻¹);

k = coeficiente de degradação de matéria orgânica (d⁻¹);

t = tempo de retenção hidráulica (d).

d = número de dispersão (adimensional).

A equação 10 incorpora o coeficiente de dispersão d , que representa o grau de dispersão longitudinal no reator. Um valor de $d=0$ indica que não há dispersão longitudinal, isto é, o comportamento hidráulico do reator é do tipo pistonado ideal. Já um valor de $d=\infty$ indica uma mistura perfeita, que representa um reator de mistura completa ideal. Sabe-se que, na prática, o comportamento hidráulico real estaria entre esses dois modelos. O modelo de arbitrário deve ser usado apenas para unidades cujo número de dispersão seja inferior a 1,0 (um). Valores abaixo de 1,0 são obtidos para a maioria das unidades dos SACs operados (Dotro et al., 2017).

De acordo com USEPA (2000) para *wetlands* construídas do tipo EHSS o valor de d varia de 0,05 a 0,31.

2.4.4. Tanques em série

Uma forma de representar SACs utilizando modelos de “escoamento em pistão” é simular a hidrodinâmica do reator como se fosse uma sequência de tanques de mistura completa em série (TES), em que o número de tanques em série (N) pode ser próximo de 1,0 (um) representando condições de mistura completa (von Sperling e Paoli, 2013), ou um número infinito de tanques em série ($N=\infty$), representando um escoamento pistonado, ambas situações, teoricamente, indicariam um reator de mistura completa ou de escoamento pistonado perfeito ou idealizado, o que não ocorre na realidade. Como N é apenas uma representação matemática do desempenho hidráulico de um SAC, não é necessário que este seja um valor inteiro (Dotro et al., 2017).

A Equação 11 representa, com base em von Sperling (2002) e Dotro et al. (2017) o cálculo da concentração efluente a partir da cinética de primeira ordem modificada, baseada no sistema hidráulico de um reator não ideal de TES, com a presunção de que o N , representado por uma série de reatores em paralelo, sejam iguais em tamanho.

$$C = \frac{C_0}{\left(1+k\frac{t}{N}\right)^N} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde:

C_0 =concentração de matéria orgânica total afluyente (mg.L⁻¹);

C = concentração de matéria orgânica total efluyente (mg.L⁻¹);

k = coeficiente de degradação de matéria orgânica (d⁻¹);

t = tempo de retenção hidráulica (d).

N = número de tanques em série.

Esse modelo incorpora por simplicidade conceitual que k é espacialmente uniforme (Carleton e Montas, 2010).

De acordo com Dotro et al. (2017) para fins de dimensionamento, quando não se faz o uso de traçadores, é necessário adotar o valor do número de tanques em série indicado na literatura, baseado em unidades de SACs que apresentem semelhanças. O valor de N que melhor representa um reator é uma função de vários fatores, com destaque para a relação entre L/B , onde, quanto mais alongado o SAC, maior a razão L/B e portanto, o N equivalente é maior que quando comparado com um reator com baixa relação L/B (igual ou menor que 1,0) em que espera-se que, com essa configuração, o reator seja melhor misturado.

Existe uma relação entre d do modelo de escoamento disperso e N do modelo de TES. Quanto menor o valor de d , maior o valor de N . Com base na derivada das equações apresentadas por Levenspiel (2000) para d e N , o N pode ser estimado com base em d por meio da Equação 12 (Paoli, 2010).

$$N = \frac{1}{2d - 2d^2(1 - e^{-\frac{1}{d}})} \quad \text{Eq. 12}$$

N = Número de tanques em série.

d = número de dispersão (adimensional).

2.5.Dimensionamento de SACs no tratamento de Esgoto Doméstico

Basicamente, como já reportado, os SACs tem sido projetados com base em duas equações cinéticas principais, ou de ordem zero ou primeira ordem. Com base na cinética de reação de primeira ordem, parte-se do pressuposto que a degradação da matéria orgânica seja linear com a concentração não existindo limites para que ocorra degradação.

Na cinética de ordem zero, entende-se que os sítios enzimáticos dos microrganismos degradadores sejam limitados e, que a partir de determinado tempo, não haja mais linearidade entre a degradação e a concentração de matéria orgânica do sistema. No caso de aporte excessivo de matéria orgânica o SAC estará passível de degradação segundo a cinética de ordem zero (Matos et al., 2013). Porém a forma mais usual de se dimensionar SACs de escoamento horizontal subsuperficial ainda tem sido por meio da cinética de primeira ordem para um regime de escoamento pistonado.

Outras formas de dimensionar esses sistemas é por meio da relação área *per capita*, ou da taxa de carregamento orgânico superficial e taxa hidráulica (Sezerino et al., 2015). Neste trabalho foi discutido apenas o dimensionamento com base no uso de equações cinéticas.

2.5.1. Dimensionamento com base na cinética de primeira ordem convencional

Para dimensionamento de SACs cujos critérios de projeto fundamentam-se na remoção de matéria orgânica carbonácea, estes podem ser projetados por meio de modelos cinéticos de primeira ordem aplicada a reatores pistonados (Sezerino et al., 2015).

Sua modelagem se baseia em dados de entrada e saída do efluente e com menor frequência, em dados intermediários no eixo longitudinal do sistema. Com base nesse modelo se faz a presunção de que os parâmetros da equação, isto é, as constantes de degradação, não variam e não dependem de fatores como a carga hidráulica e a concentração de entrada (Kadlec, 2000).

Considerando a cinética de primeira ordem que prediz uma degradação exponencial da concentração do material orgânico, Matos e Matos (2017) descrevem sobre o dimensionamento de *wetlands* do tipo horizontal subsuperficial com base nesta cinética de primeira ordem, em que a concentração remanescente relativa de matéria orgânica, lida tanto como DBO quanto DQO, no SAC é estimada em função do tempo de retenção hidráulica (t) (Equação 13).

Sabe-se que:

$$t = \frac{V_u}{Q} = \frac{A_s \cdot p \cdot \varepsilon}{Q} \quad \text{Eq. 13}$$

Onde:

V_u = Volume útil do SAC (m³);

Q = Vazão média no sistema (m³.d⁻¹);

A_s = Área superficial do SAC (m^2);

p = profundidade molhada de substrato no SAC (m);

ϵ = macroporosidade do meio suporte (%).

Por meio de modelos de primeira ordem pode-se, substituindo-se a Equação 13 na equação de degradação da matéria orgânica (Equação 8), determinar o tempo de retenção hidráulica (Equação 14) assim como a área do SAC necessária, estimada pela Equação 15 ou o seu volume, estimado pela Equação 16 (Kadlec e Wallace, 2008).

Assim, tem-se:

$$t = \frac{(\ln C_0 - \ln C)}{k} \quad \text{Eq. 14}$$

$$A_s = \frac{Q \cdot (\ln C_0 - \ln C)}{k \cdot p \cdot \epsilon} \quad \text{Eq. 15}$$

$$V_u = \frac{Q \cdot (\ln C_0 - \ln C)}{k} \quad \text{Eq. 16}$$

2.6. Limitações do uso do modelo de primeira ordem convencional em SACs

Os diferentes elementos que atuam no processo de tratamento nos SACs de escoamento horizontal subsuperficial, a variabilidade dos critérios de dimensionamento e operação destes sistemas tais como: carga orgânica, taxa hidráulica, regime de alimentação, além do formato da *wetland* construída, o tipo do meio suporte, o emprego ou não de vegetação, a localização, entre outros fatores, dão particularidades únicas a cada SAC. Esta variabilidade de configuração no dimensionamento dificulta a projeção padronizada de um alagado construído (Kadlec e Wallace, 1996; Sezerino et al., 2015).

Devido a maioria dos projetos de SACs ser ainda realizados com base no modelo de primeira ordem convencional, Matos et al. (2018) reforçam que esses modelos se mostram pouco confiáveis, já que, podem haver diversas anomalias nos reatores fazendo com que o comportamento hidráulico seja diferente do esperado, comprometendo a eficiência estimada para o sistema.

Além disso, modelos de primeira ordem convencionais não consideram a recalcitrância do material orgânico nem a variação da biodegradabilidade do poluente ao longo da *wetland* construída. Não considera também a matéria orgânica que pode ser produzida dentro do sistema devido à decomposição de resíduos vegetais e outros materiais orgânicos que podem surgir naturalmente (Kadlec, 2000).

Devido a estas limitações, surgiram alguns ajustes nos modelos de degradação de matéria orgânica de primeira ordem chamando-os de modelos de primeira ordem modificados ou de pseudo primeira ordem.

2.7. Modelos cinéticos de pseudo primeira ordem

De acordo com Langergraber et al. (2009) quase todas as diretrizes de projeto disponíveis são baseadas em regras empíricas ou em simples modelos de degradação de primeira ordem. Por isso, durante os últimos anos, tem sido observado um crescente interesse no uso de modelos numéricos confiáveis em SACs que possam ser validados com dados experimentais, a fim de fornecer uma melhor compreensão dos processos que regem a transformação e degradação biológica e química que ocorrem em SACs e, dessa forma melhorar a projeção destes sistemas.

Com o objetivo de prever com maior eficiência a degradação de um poluente, segundo Matos et al. (2018), surgiram adaptações nos modelos de primeira ordem que consistiram, basicamente, na inclusão de um termo referente à concentração de matéria orgânica residual no sistema (C^*) ou em modificações matemáticas para tornar o coeficiente de degradação (k) variável com o tempo de retenção hidráulica, tais como os modelos de primeira ordem modificados propostos por Kadlec e Wallace (2008), Shepherd et al. (2001); Brasil et al., (2007); von Sperling e Paoli (2013), von Sperling (2016a), von Sperling (2016b) *apud* Matos e Matos (2017).

Kadlec e Wallace (2008) apresentaram uma modificação da equação de primeira ordem, para uma versão do modelo denominado k - C^* (Equação 17), que acrescenta na formulação uma concentração residual, de *background* ou de fundo (C^*), prevendo com maior confiabilidade a concentração de efluente que deixa de ser 0,0, como previsto no modelo de primeira ordem convencional, e passa a assumir um valor mais próximo da realidade nas *wetlands* construídas, pois parte da matéria orgânica a ser degradada no SAC pode ser recalcitrante e não ser totalmente removida no processo de tratamento e pelo fato de se ter, em função da decomposição de material vegetal ou de outros compostos orgânicos, matéria orgânica entrando constantemente no sistema.

$$\frac{C-C^*}{C_0-C^*} = e^{-k.t} \quad \text{Eq. 17}$$

Onde:

C_0 =concentração de matéria orgânica total afluyente (mg.L^{-1});

C= concentração de matéria orgânica total efluente (mg.L⁻¹);

C*= concentração residual (mg.L⁻¹).

k= coeficiente de degradação de matéria orgânica (d⁻¹);

t= tempo de retenção hidráulica (d).

Outra modificação foi proposta por Shepherd et al. (2001). Esses autores perceberam que o valor de k não era uma constante verdadeira, ou seja, este representava um coeficiente que variava ao longo do comprimento dos SACs. Por isso, propuseram o modelo de retardamento (Equação 18) que busca fazer uma correção do coeficiente de degradação da matéria orgânica, usando um novo coeficiente b, que representa esse retardamento ou atraso na degradação. Dessa forma o valor de k passa a ter comportamento decrescente à medida que a matéria orgânica mais facilmente degradável é consumida, restando uma fração mais recalcitrante, como segue.

$$\frac{C}{C_0} = e^{[(\frac{-k_0}{b}).\ln(b.t+1)]} \quad \text{Eq. 18}$$

Onde:

C₀=concentração de matéria orgânica total afluenta (mg.L⁻¹);

C= concentração de matéria orgânica total efluente (mg.L⁻¹);

k₀= constante de degradação inicial (d⁻¹);

b = coeficiente de retardamento (d⁻¹).

t= tempo de retenção hidráulica (d).

Brasil et al. (2007) com o objetivo de corrigir as inadequações do modelo de primeira ordem convencional, propuseram a inserção de um coeficiente n que potencializa a ação do tempo de retenção hidráulica (Equação 19), modificando a equação do modelo clássico. Esse parâmetro n busca representar a resistência do material orgânico a ser degradado na água residuária e seu valor irá variar em função do tempo e do grau de dispersão no sistema.

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k.t^n} \quad \text{Eq. 19}$$

Onde:

C₀=concentração de matéria orgânica total afluenta (mg.L⁻¹);

C= concentração de matéria orgânica total efluente (mg.L⁻¹);

k= coeficiente de degradação de matéria orgânica (d⁻¹);

t= tempo de retenção hidráulica (d).

n = coeficiente representativo do aumento da resistência de degradação do material orgânico (adimensional).

von Sperling em comunicação pessoal com Matos e Matos (2017) propôs um desdobramento da Equação 19, inserindo um ajustador para o coeficiente de degradação de matéria orgânica como função de t , em que t^{n-1} que está sendo multiplicado pelo coeficiente k_B atuaria como um retardador desse coeficiente de degradação, representando, dessa forma a redução da biodegradabilidade no SAC. Assim, n deixa de ser dependente de t e torna k_B , ajustável de acordo com os efeitos da degradação do material orgânico ao longo do tempo sem interferir no próprio tempo de retenção do sistema, como mostrado na Equação 20.

$$k_B \cdot t^n = (k_B \cdot t^{n-1}) \cdot t \quad \text{Eq. 20}$$

Onde:

C_0 =concentração de matéria orgânica total afluyente (mg.L⁻¹);

C = concentração de matéria orgânica total efluyente (mg.L⁻¹);

k_B = coeficiente de degradação do modelo do Brasil (2005) (d⁻¹).

t = tempo de retenção hidráulica (d).

von Sperling e Paoli (2013) também buscaram reescrever as equações de primeira ordem para escoamento disperso (Equação 21) e TES (Equação 22), considerando uma concentração residual.

$$\frac{C-C^*}{C_0-C^*} = \frac{4 \cdot a \cdot e^{\frac{1}{2d}}}{(1+a)^2 \cdot e^{\frac{a}{2d}} - (1-a)^2 \cdot e^{-\frac{a}{2d}}} \quad \text{Eq. 21}$$

$$\frac{C-C^*}{C_0-C^*} = \frac{1}{\left(1+k \cdot \frac{t}{N}\right)^N} \quad \text{Eq. 22}$$

2.7.1. Modelos de pseudo primeira ordem avaliados no presente estudo

2.7.1.1. Modelo P-k-C*

Desenvolvido por Kadlec e Knight (1996) e atualizado em Kadlec e Wallace (2008) o modelo P-k-C* trata-se de um modelo de pseudo primeira ordem que representa situações múltiplas nos SACs. De acordo com Dotro et al. (2017) a equação cinética P-k-C* é uma expressão recentemente usada para representar a degradação de

poluentes, que com base nesses autores tem representado bem o desempenho das *wetlands* construídas no tratamento de efluentes.

Este modelo considera uma velocidade de escoamento que pode ser influenciada pelas zonas de curto-circuito e zonas mortas, como também a mudança da taxa de reação ao longo do sistema, usando um número mínimo de parâmetros (Kadlec, 2003; Kadlec e Wallace, 2008).

A equação 23 tem a mesma estrutura que a equação tradicional para o modelo TES (Equação 12) a diferença é que P é um parâmetro de livre ajuste e tem um valor diferente de N obtido por meio de testes com traçadores. Além disso, neste modelo foi inserido o parâmetro C^* que refere-se a concentração de fundo ou de *background*, que trata-se da concentração, neste caso para DQO, gerada dentro do SAC, entradas de fontes extras de material carbonáceo, tais como: atmosféricas ou subterrâneas e existência de uma fração recalcitrante. Faz-se referência a esse modelo, como modelo de tanques em série aproximado (ou relaxado), sendo denominado mais comumente na literatura como P-k-C* (Kadlec, 2003; Kadlec e Wallace, 2008).

$$(C - C^*) = \frac{(C_0 - C^*)}{\left(1 + \frac{kt}{P}\right)^P} \quad \text{Eq. 23}$$

Onde:

C_0 =concentração de matéria orgânica total afluyente (mg.L⁻¹);

C = concentração de matéria orgânica total efluyente (mg.L⁻¹);

C^* = concentração residual (mg.L⁻¹).

k = coeficiente de degradação de matéria orgânica (d⁻¹);

t = tempo de retenção hidráulica (d).

P = número de tanques em série aproximado, adimensional.

Kadlec e Wallace (2008) explicam também que a diminuição da taxa de remoção (k) pode ser representada matematicamente pela modificação ou redução do número de tanques em série (N) uma vez que, com tal redução tem-se uma redução do coeficiente de degradação do material orgânico, representando assim a redução da degradação ao longo do tempo no SAC. Dessa forma o número de tanques em série deixa de ser um parâmetro empírico e passa a ser obtido por meio de ajustes ou estimativas, em que o número aproximado de tanques em série é chamado então de P (Equação 24).

$$\frac{C-C^*}{C_0-C^*} = \frac{1}{\left(1+\frac{k_A}{Pq}\right)^P} = \frac{1}{\left(1+\frac{k_v \cdot t}{P}\right)^P} \quad \text{Eq. 24}$$

Onde:

C_0 =concentração de matéria orgânica total afluyente (mg.L⁻¹);

C = concentração de matéria orgânica total efluente (mg.L⁻¹);

C^* = concentração residual (mg.L⁻¹).

k_A = coeficiente de remoção areal (d⁻¹);

k_v = coeficiente de remoção volumétrico (d⁻¹);

t = tempo de retenção hidráulica (d).

P = número de tanques em série aproximado, adimensional.

De acordo com Kadlec e Wallace (2008) quando o número aproximado de tanques P é igual a 1,0, isto indica que a hidráulica do reator é representada por um tanque de mistura completa idealizado e quando é maior que 1,0 tende a representar um reator pistonado, já quando $P=\infty$ o padrão de mistura é descrito por um reator de escoamento pistonado idealizado.

O número P é variável, mais a regra é que $P \leq N$, já que N representa à fração hidráulica e o tempo de permanência do efluente e P está relacionado além do tempo de retenção do efluente com as frações orgânicas não inertes. Como a saída dos materiais orgânicos se movem mais lentamente dentro do SAC do que água residuária, P ajustado torna-se menor que N , pois computa o atraso dessa saída (Laaffati et al., 2015).

O modelo P - k - C^* representa a redução de um único composto no decorrer de seu transporte no SAC, porém na realidade esses poluentes, lidos geralmente como DBO, DQO ou Sólidos Suspensos Totais (SST), no tratamento de esgoto são misturas (Shepherd et al., 2001; Kadlec, 2003 e Laaffati et al., 2015).

O que se sabe é que cada composto contido no efluente tem taxas de degradação diferentes, que mudam à medida que este percorre o SAC, cada fração da mistura tem um valor de k , assim a mistura torna-se “intemperizada”, um termo usado para descrever a remoção seletiva de materiais voláteis leves quando exposto ao ar livre. Dessa forma cada fração do material aglomerado possuirá uma distribuição de valores de k representados por $f(k)$. Esta distribuição de frequência de valor k por meio das

frações de massa do material aglomerado é denominada kVD (Kadlec e Wallace, 2008).

$f(k) dk$ = fração de massa do material com taxa de degradação constante no intervalo k a $k + dk$. (Kadlec, 2003).

De acordo com Kadlec (2003) o comportamento na curva de degradação em situações em que há “intemperismo” observado no SAC pode ser representado pelo modelo TES-relaxado.

Este modelo, de acordo com Christopher e Keller (2009), incorpora os seguintes princípios:

- Os processos de remoção em SACs são baseados na área do sistema e seguem uma cinética de primeira ordem;
- Para alguns parâmetros, as condições internas resultam em concentrações de fundo diferente de 0,0 (C^*);
- Existem fatores físicos que tem influência na eficiência hidráulica dos SACs, tais como: topografia, geometria, densidade de vegetação e distribuição espacial das partículas, e direção do vento que levam a condições de escoamento diferente do regime hidráulico idealizado e devem ser incluídos nos cálculos; e
- Fatores que descrevem as misturas de poluentes ou “intemperismo” também são incluídos no modelo por meio do parâmetro P.

2.7.1.2. Modelo de Chan e Chu (2003)

Chu (2001) analisou o fotodecaimento do herbicida 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético) em um processo associado de fotólise, sob luz ultravioleta (UV), com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Ele observou que a degradação deste herbicida seguia uma reação de pseudo primeira ordem e verificou que a eficiência de remoção de 2,4-D estava associada com a relação de $[H_2O_2]/[2,4-D]$, quanto maior melhor a dosagem de reagente maior a degradação, até um nível ótimo. Esta eficiência estava também relacionada com o pH e a reação era favorecida na ordem Ácida>Básica>Neutra. Com o intuito de modelar e prever a eficiência quântica (Φ) da degradação deste herbicida a Equação 25 foi proposta:

$$\Phi = \frac{R}{(a+bR)} \quad \text{Eq. 25}$$

em que:

Φ - eficiência fotoquímica da reação na degradação do herbicida;

R – relação entre peróxido de hidrogênio e o herbicida ($H_2O_2/[2,4-D]$);

a e b – coeficientes empíricos, em que o termo $1/a$ representa a degradação em R igual a zero, enquanto $1/b$ é a eficiência quântica ótima da degradação que é observado em diferentes níveis de pH.

Chu (2001) observou que esse modelo matemático descreveu com bons ajustes a redução do 2,4-D utilizando UV na presença de peróxido de hidrogênio.

Com base na Equação 25 obtida por Chu (2001) um estudo posterior realizado por Chan e Chu (2003) adaptou a mesma para prever a degradação de outro herbicida (atrazina) via oxidação avançada com reagente Fenton (FR), formado por peróxido de hidrogênio - H_2O_2 e um catalizador de ferro – Fe (II). Estes autores avaliaram diferentes concentrações dos reagentes (Fe e H_2O_2) e suas proporções em um reator em batelada e observaram uma cinética de remoção do poluente com rápida degradação inicial, seguida por uma degradação muito mais lenta e avaliaram também a influência do pH.

Chan e Chu (2003) observaram que dentre os parâmetros que controlavam a eficiência do processo FR, o tempo de retenção, era um dos principais. Outros parâmetros influentes eram: pH, temperatura; dosagem de peróxido de hidrogênio e íon ferroso. Com base no exposto o modelo matemático adaptado por Chan e Chu como apresentado na Equação 26, descreveu com bons coeficientes de ajuste a fração da concentração remanescente relativa do poluente orgânico, usando dois parâmetros simples, porém críticos: a taxa de degradação inicial da atrazina e a capacidade final de degradação.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{(\rho + \sigma t)} \quad \text{Eq. 26}$$

Onde:

C = concentração final do poluente no sistema após um tempo reacional t ;

C_0 = concentração inicial do poluente orgânico.

ρ e σ = coeficientes experimentais relacionadas à cinética reacional (unidade de tempo) e à capacidade de degradação (adimensional) das moléculas do poluente, respectivamente.

Linearizando a Equação 26 para plotagem de $t/(1 - C/C_0)$ em função de t , obtém-se a Equação 27 (Chu, et al. 2004). O ponto que intercepta o eixo y quando $t=0$

é representado pela letra “ ρ ” e inclinação da reta pela letra “ σ ” (Figura 1) (Chan e Chu, 2003).

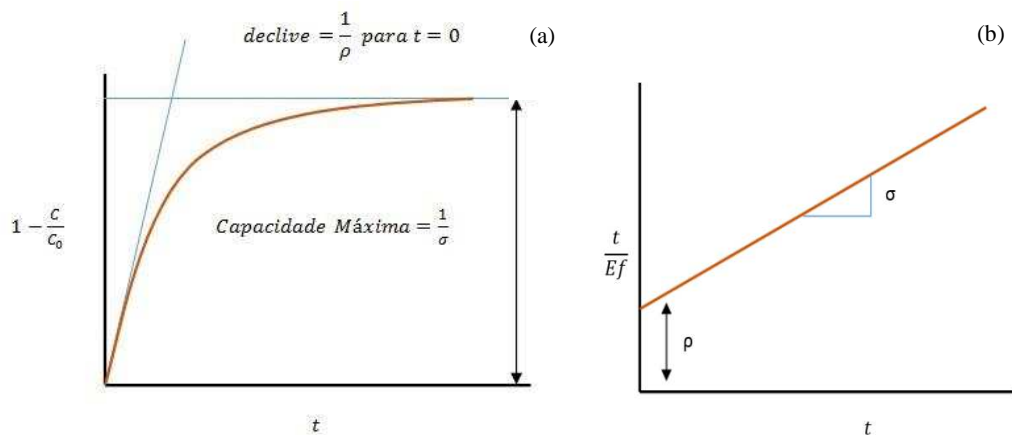
$$\frac{t}{1-C/C_0} = \rho + \sigma t \quad \text{Eq. 27}$$

Onde:

C/C_0 = Fração da concentração remanescente relativa

ρ e σ = coeficientes experimentais relacionadas à cinética reacional (unidade de tempo) e à capacidade de degradação (adimensional) das moléculas do poluente, respectivamente.

t = Tempo de retenção hidráulica (d).



Fonte: Adaptado de Chu (2001) e Chan e Chu (2003).

Figura 1 – Plotagem do modelo de degradação; (a) expressão geral do modelo; (b) forma linear do modelo.

A inclinação da curva de degradação, representada na Fig. 1 (a) pode ser matematicamente resolvida tomando a derivação proposta por Chan e Chu (2003), resultando na Equação 28, que segue:

$$\frac{dC/C_0}{dt} = -\frac{-\rho}{(\rho + \sigma t)^2} \quad \text{Eq. 28}$$

Quando t é igual a 0,0, a inclinação, portanto, pode ser resolvida como apresentado na Equação 29. Quanto maior for a relação $1/\rho$, mais rápida será a taxa de degradação inicial do poluente (Chan e Chu, 2003; Salgado et al., 2009).

$$\frac{dC/C_0}{dt} = -\frac{1}{\rho} \quad \text{Eq. 29}$$

O coeficiente σ é a fração de remoção teórica máxima do poluente, que é equivalente à capacidade máxima de degradação do poluente no final da reação (Equação 30) (Chan e Chu, 2003):

$$\frac{1}{\sigma} = 1 - \frac{C_{t \rightarrow \infty}}{C_0} \quad \text{Eq. 30}$$

Com base nesse modelo proposto por Chan e Chu (2003) outros autores avaliaram a degradação de diferentes poluentes, tais como: ácido diclorofenoxiacético (Chu et al., 2004); corante tartrazina (Behnajady et al., 2007); corante índigo carmin, corante vermelho congo e efluente de lavadeira industrial (Salgado et al., 2009); corante azóico *Direct Blue 71* (Ertugay e Acar, 2013); corantes azul de metileno e rodamina B (Paulino et al., 2015).

Contudo, os estudos que usaram a equação formulada por Chan e Chu (2003) referem-se à processos de oxidação química avançada. Desconhece-se na literatura o emprego deste modelo aplicado para prever a degradação de matéria orgânica em SACs ou outros sistemas biológicos/bioquímicos, no entanto, parte-se do pressuposto que esta equação possa ser usada para estimar também a concentração efluente de matéria orgânica em *wetlands* construídas, já que produziu bons ajustes mediante testes preliminares empregando dados cinéticos de SACs.

2.8.Referências

Akratos, C. S., Tsihrintzis, V. A. (2007). Effect of temperature, HRT, vegetation and porous media on removal efficiency of pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 29(2), 173-191.

Agência Nacional de Águas. (2018). Atlas esgotos: Despoluição das Bacias Hidrográficas Recuperado em 27 junho, 2018, de <http://atlasesgotos.ana.gov.br/>.

Avelar, F. F. (2012). *Desempenho de Sistemas Alagados Construídos cultivados com Mentha aquatica no tratamento de esgoto sanitário*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

Badkoubi, A., Ganjidoust, H., Ghaderi, A., Rajabi, A. (1998). Performance of a subsurface constructed wetland in Iran. *Water Science and Technology*, 38(1), 345-350.

Barros, H. B. (2013) *Sistema auxiliar a projetos de estações de tratamento de esgotos compactas: SAPETEC*. Dissertação de mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil.

Behnajady, M. A., Modirshahla, N., Ghanbary, F. (2007). A kinetic model for the decolorization of CI Acid Yellow 23 by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1-2), 98-102.

Borin, M., Cossu, R., Lavagnolo, C. M., Gandini, M. (2004). Seasonal effects on residence time distribution and on water and chemical budgets in a phytotreatment pilot-plant. In: *Proc. of the 6th Int. Conf. on Waste Stabilisation Ponds and 9th Int. Conf. on Wetland Systems for Water Pollution Control, Avignon, France*, 26(30), 279-286.

Brasil, M. D. S., de Matos, A. T., Silva, C. M., Cecon, P. R., Soares, A. A. (2007). Modeling of pollution removal in constructed wetlands with horizontal subsurface flow. *Agrartechnische Forschung-Agricultural Engineering Research*, 13(2), 48-56.

Brasil, M. S. (2005). *Desempenho de sistema alagado construído para tratamento de esgoto doméstico. 2005. 160 f* (Doctoral dissertation, Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa–MG).

Matos, A. T de., Mozart, D. S., Monaco, P. A. L. (2013). Efeito da taxa de carregamento sobre a remoção de poluentes de esgoto em sistemas alagados construídos Effect of loading rate on removal of pollutants from wastewater in constructed wetlands. *Engenharia Agrícola*, 33(2), 319-331.

Brasil. Ministério das Cidades. (2008). *Processos de tratamento de esgotos: guia do profissional em treinamento: nível 1*. Brasília. Recuperado de: <http://nucase.desa.ufmg.br/wp-content/uploads/2013/07/ES-PTE.1.pdf>.

Carleton, J. N., Montas, H. J. (2010). An analysis of performance models for free water surface wetlands. *Water Research*, 44(12), 3595-3606.

Chagas, R. C., De Matos, A. T., Cecon, P. R., Lo Monaco, P. A., Franccedila, L. G. (2010). Cinética de remoção de matéria orgânica em sistemas alagados construídos cultivados com lírio amarelo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi*, 15(11).

Chagas, R. C. (2008). *Utilização de lírio amarelo (Hemerocallis flava) em sistemas alagados construídos para tratamento de esgoto doméstico* (Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil).

Chan, K. H., Chu, W. (2003). Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere*, 51(4), 305-311.

Chu, W., Kwan, C. Y., Chan, K. H., Chong, C. (2004). An unconventional approach to studying the reaction kinetics of the Fenton's oxidation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. *Chemosphere*, 57(9), 1165-1171.

Chu, W. (2001). Modeling the quantum yields of herbicide 2, 4-D decay in UV/H₂O₂ process. *Chemosphere*, 44(5), 935-941.

Costa, R. A. (2016). *Fatores associados aos parâmetros ajustados na equação de cinética de primeira ordem modificada utilizada em sistemas alagados construídos*. 2016. 111 f. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

Dotro, G., Langergraber, G., Molle, P., Nivala, J., Puigagut, J., Stein, O., Von Sperling, M. (2017). *Treatment wetlands* (Vol. 7). London, UK: IWA publishing.

Ertugay, N., Acar, F. N. (2013). Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*, 10.

Fia, F. R. L., Matos, A. T., Fia, R., Lambert, T. F., Matos, M. P. (2011). Remoção de nutrientes por *Typha latifolia* e *Cynodon spp.* cultivadas em sistemas alagados construídos. *Revista Ambiente & Água, Taubaté*, 6(1), 77-89.

Fogler, H. S. (2009). *Elementos de engenharia das reações químicas: Comsol Multiphysics*. LTC.

Garcia, J., Aguirre, P., Barragán, J., Mujeriego, R., Matamoros, V., Bayona, J. M. (2005). Effect of key design parameters on the efficiency of horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 25(4), 405-418.

Hoffmann, H., Platzer, C., Winker, M., von Muench, E. (2011). Technology review of constructed wetlands: Subsurface flow constructed wetlands for greywater and domestic wastewater treatment. *Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH, Eschborn, Germany*, 11.

- Kadlec, R. H. (2009). Comparison of free water and horizontal subsurface treatment wetlands. *Ecological Engineering*, 35(2), 159-174.
- Kadlec, R. H., Knight, R. L. (1996). *Treatment Wetlands*. CRC press. Boca Raton: Flórida. Lewis Publ, 893 p.
- Kadlec, R. H., Wallace, S. (2008). *Treatment Wetlands*. CRC press. (2^a ed). Boca Raton: Flórida. 1046 p.
- Kadlec, R. H. (2000). The inadequacy of first-order treatment wetland models. *Ecological Engineering*, 15(1-2), 105-119.
- Kadlec, R. H. (2003). Effects of pollutant speciation in treatment wetlands design. *Ecological Engineering*, 20(1), 1-16.
- Konnerup, D., Koottatep, T., Brix, H. (2009). Treatment of domestic wastewater in tropical, subsurface flow constructed wetlands planted with Canna and Heliconia. *Ecological Engineering*, 35(2), 248-257.
- Christopher, H. Keller, P. E. (2009). *Development of Design Criteria for Stormwater Treatment Areas (STAs) in the Northern Lake Okeechobee Watershed*. Wetland Solutions, Inc. South Florida Water Management District. Gainesville, Florida. 144 p.
- Kincanon, R., McAnally, A. S. (2004). Enhancing commonly used model predictions for constructed wetland performance: as-built design considerations. *Ecological Modelling*, 174(3), 309-322.
- Laaffat, J., Ouazzani, N., Mandi, L. (2015). The evaluation of potential purification of a horizontal subsurface flow constructed wetland treating greywater in semi-arid environment. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 86-92.
- Langergraber, G., Giraldi, D., Mena, J., Meyer, D., Peña, M., Toscano, A. Korkusuz, E. A. (2009). Recent developments in numerical modelling of subsurface flow constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, 407(13), 3931-3943.
- Levenspiel, O. (2000). *Engenharia das Reações Químicas*. São Paulo: Edgard Blucher. 584p.
- Marques, D. D. M. (1999). Terras úmidas construídas de fluxo subsuperficial. In. *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. Rio de Janeiro: ABES (pp. 409-435).
- Matos, A. T., Abrahão, S. S., Pereira, O. G. (2008). Desempenho agrônômico de capim tifton 85 (cynodon spp) cultivado em sistemas alagados construídos utilizados no tratamento de água residuária de laticínios. *Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 3(1), 43-53.
- Matos, A. T., Freitas, W. S., Lo Monaco, P. A. V. (2009). Capacidade extratora de diferentes espécies vegetais cultivadas em sistemas alagados utilizados no tratamento

de águas residuárias da suinocultura. *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 4(2).

Matos, A. T., e Matos, M. P. (2017). *Disposição de Águas Residuárias no Solo e em Sistemas Alagados Construídos*. Editora UFV: Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

Matos, A. T., de Matos, M. P., Costa, R. A., von Sperling, M. (2018). Influence of the geometric configuration of unplanted horizontal subsurface flow constructed wetlands in the adjustment of parameters of organic matter decay models. *Journal of Water Process Engineering*, 22, 123-130.

Metcalf, L., & Eddy, H. P. (2016). *Tratamento de efluentes e recuperação de recursos*. McGraw Hill Brasil.

Paoli, A. C. (2010). *Análise de desempenho e comportamento de wetlands horizontais de fluxo subsuperficial baseado em modelos hidráulicos e cinéticos* (Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia UFMG. Belo Horizonte, MG. 159 f).

Paoli, A. C., von Sperling, M. (2013). Avaliação das condições hidrodinâmicas de wetlands de escoamento horizontal subsuperficial (unidades plantada e não plantada). *Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais*, 1(2), 213-222.

Paulino, T. R. S., dos Santos Araújo, R., Salgado, B. C. B. (2015). Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂). *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 20(3), 347-352.

Pedescoll, A., Sidrach-Cardona, R., Sánchez, J. C., Carretero, J., Garfi, M., Bécares, E. (2013). Design configurations affecting flow pattern and solids accumulation in horizontal free water and subsurface flow constructed wetlands. *Water Research*, 47(3), 1448-1458.

Reed, S. C. (1993). *Subsurface Flow Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: a technology assessment*. U.S Environmental Protection Agency, Washington, DC, 87p.

Reed, S. C., Crites, R. W., Middlebrooks, E. J. (1995). *Natural Systems for Waste Management and Treatment*. 1(2). McGraw-Hill, Inc.

Rousseau, D. P., Vanrolleghem, P. A., De Pauw, N. (2004). Model-based design of horizontal subsurface flow constructed treatment wetlands: a review. *Water Research*, 38(6), 1484-1493.

Salgado, B. C. B., Nogueira, M. I. C., Rodrigues, K. A., Sampaio, G., Buarque, H. L. D. B., Araújo, R. D. S. (2009). Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 14(1), 1-8.

Sezerino, P. H., Bento, A. P., Decezaro, S. T., Magri, M. E., Philippi, L. S. (2015). Experiências brasileiras com wetlands construídos aplicados ao tratamento de águas

residuárias: parâmetros de projeto para sistemas horizontais. *Revisão de Literatura*, 20(1), 151-158.

Shepherd, H. L., Tchobanoglous, G., Grismer, M. E. (2001). Time-dependent retardation model for chemical oxygen demand removal in a subsurface-flow constructed wetland for winery wastewater treatment. *Water Environment Research*, 73(5), 597-606.

Soares, B. S. (2016) *Comparação de Modelos de Degradação de Matéria Orgânica em Sistemas Alagados Construídos Tratando Esgoto Sanitário*. (Dissertação de mestrado), Universidade Federal de Viçosa-UFV, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

Stein, O. R., Biederman, J. A., Hook, P. B., Allen, W. C. (2006). Plant species and temperature effects on the $k-C^*$ first-order model for COD removal in batch-loaded SSF wetlands. *Ecological Engineering*, 26(2), 100-112.

Suliman, F., Futsaether, C., Oxaal, U., Haugen, L. E., Jenssen, P. (2006). Effect of the inlet-outlet positions on the hydraulic performance of horizontal subsurface-flow wetlands constructed with heterogeneous porous media. *Journal of contaminant hydrology*, 87(1-2), 22-36.

USEPA - E. P. A. (2000) *Constructed Wetland Treatment for Municipal Wastewater Treatment*. Office of Research and Development, U. E. Cincinnati, Ohio: EPA 625-R-99-010 2000. 165 p.

Villaseñor, J., Martínez, A. D. L., Gómez, R. G., Sanz, J. M. (2007). A comparative study of five horizontal subsurface flow constructed wetlands using different plant species for domestic wastewater treatment. *Environmental technology*, 28(12), 1333-1343.

Villaseñor, J., Mena, J., Fernández, F. J., Gómez, R., de Lucas, A. (2011). Kinetics of domestic wastewater COD removal by subsurface flow constructed wetlands using different plant species in temperate period. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 91(7-8), 693-707.

von Sperling, M. (2014). Estudos e modelagem da qualidade da água de rios. In: *princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. Belo Horizonte, MG: Editora UFMG, 7(2).

von Sperling, M. (2002) Lagoas de estabilização. In: *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. Belo Horizonte, MG: Editora UFMG, 3(2) 196p.

von Sperling, M (2016). Princípios básicos do tratamento de esgotos. In: *Princípios do Tratamento biológico de águas residuárias*. Belo Horizonte, MG: Editora UFMG, 2(2).

von Sperling, M. (2017) *Waste stabilisation ponds*. IWA publishing.

von Sperling, M., Paoli, A. C. (2013). First-order COD decay coefficients associated with different hydraulic models applied to planted and unplanted horizontal subsurface-flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 57, 205-209.

von Sperling, M.; Sezerino, P.H. (2018). Dimensionamento de wetlands construídos no Brasil. *Boletim Wetlands Brasil*, Edição Especial, dezembro/2018. 65 p. ISSN 2359- 0548. Disponível em:< <http://gesad.ufsc.br/boletins/> >.

Vymazal, J. (2010). Constructed wetlands for wastewater treatment: five decades of experience. *Environmental Science & Technology*, 45(1), 61-69.

Vymazal, J. (2005). Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetlands systems for wastewater treatment. *Ecological Engineering*, 25(5), 478-490.

Zhang, D. Q., Jinadasa, K. B. S. N., Gersberg, R. M., Liu, Y., Ng, W. J., Tan, S. K. (2014). Application of constructed wetlands for wastewater treatment in developing countries—a review of recent developments (2000–2013). *Journal of Environmental Management*, 141, 116-131.

3. ARTIGO TÉCNICO-CIENTÍFICO

Tratamento de esgoto sanitário em alagados construídos de escoamento subsuperficial: comparação de modelos cinéticos para remoção de matéria orgânica

3.1.Introdução

Sistemas Alagados Construídos (SACs), também chamados de *wetlands* construídas são reatores sustentáveis que se tornaram uma opção interessante para o tratamento de efluentes sanitários de residenciais unifamiliares e pequenas comunidades, já que apresentam baixos requisitos de operação e manutenção, baixo custo de implantação, além de alta eficiência (Hoffmann et al., 2011; Dotro, et al., 2017).

O desempenho de um SAC é baseado em um conjunto combinado de mecanismos físicos, químicos e biológicos e isto faz com que estes sistemas sejam complexos e difíceis de se projetar (Villaseñor et al., 2011), por isso equações cinéticas que modelam o comportamento da degradação dos poluentes ao longo do tempo de retenção hidráulica ou distância do SAC vem sendo frequentemente usadas.

Equações cinéticas de primeira ordem tradicionais, que preveem uma degradação exponencial do poluente com base em um regime de escoamento pistonado ou de mistura completa foi e é até nos dias atuais as principais formas de se projetar SACs (Kadlec e Wallace, 2008). Entretanto, de acordo com von Sperling e Paoli (2013), especialmente para remoção de matéria orgânica, esses modelos não são plenamente satisfatórios.

Estes modelos convencionais estão associados a uma hidrodinâmica idealizada, ou seja não representam adequadamente o comportamento do líquido no sistema, já que não preveem as anomalias que podem ocorrer nos reatores. Uma outra falha destes modelos é que eles não consideram a redução da biodegradabilidade do poluente ao longo do sistema, não computam a fração residual do efluente nem a eventual contribuição de matéria orgânica interna e externa no SAC. Com base no exposto a previsão de um modelo vai além da cinética e deve fornecer melhor descrição da hidráulica do reator. Estudos reportando o desajuste destes modelos tem sido frequentemente retratados na literatura, cita-se: Kadlec (2000); von Sperling (2002); Kadlec e Wallace (2008); Matos et al. (2018).

Diferentes modelos surgiram para obter uma melhor compreensão do comportamento cinético e hidráulico do SAC e desta forma facilitar o projeto destas unidades. Dentre os modelos hidráulicos aplicados a cinética de primeira ordem em SACs destaca-se o modelo de tanques em série (TES).

Recentemente, Dotro et al. (2017), autores da *Biological Wastewater Treatment Series* da *International Water Association* (IWA), recomendaram o modelo denominado P-k-C*, este modelo, que até então foi pouco explorado, é capaz de corresponder a resultados de modelos mecanicistas mais complexos. Ele se trata de uma modificação do modelo hidráulico TES convencional, em que, N (Número de tanques em série) obtido por meio de traçadores, passou ser chamado de P, sendo P um parâmetro de livre ajuste que incorpora o efeito da redução da biodegradabilidade da matéria orgânica, nesta equação também computada a fração residual (C*) do sistema.

O desempenho de uma outra equação, a equação de pseudo primeira ordem derivada por Chan e Chu (2003), que previamente foi modelada para previsão de remoção de um pesticida orgânico via oxidação química avançada, foi avaliada quanto a previsão de remoção de DQO em SACs.

Resultados prévios mostraram que a equação de Chan e Chu (2003) tem alto poder preditivo da concentração remanescente relativa em SACs, usando apenas dois parâmetros ajustáveis ρ e σ , superando nos testes preliminares até mesmo equações consolidadas para tal. No entanto, para comprovar sua validade na previsão da degradação de DQO em SACs esta equação precisou ser analisada por meio de diferentes critérios e com base em um banco de dados mais extenso.

Mediante o exposto, de posse de informações cinéticas de 30 SACs de escoamento horizontal subsuperficial que tratavam efluente sanitário, buscou-se examinar dois modelos cinéticos de pseudo primeira ordem: (1) P-k-C* e (2) Chan e Chu (2003), e a partir dos resultados se identificou o modelo apresentou melhor ajuste e o sentido físico de cada parâmetro de interesse.

3.2. Materiais e Métodos

Para o desenvolvimento desta pesquisa, informações de 30 unidades de SACs de escoamento horizontal subsuperficial, tratando efluente sanitário, todos operados em escala experimental, foram usadas. A escolha destes sistemas se limitou a estudos

que possuíam análises da DQO na entrada, saída e intermediários ao longo do comprimento dos SACs. Na Tabela 2 visualiza-se a faixa de valores de DQO trabalhados por cada autor que contribuíram para formação do banco de dados desta pesquisa. Vale ressaltar que, sempre se tratando de esgoto sanitário, as concentrações de entrada variaram em função dos níveis de tratamento prévio e das características dos peculiares de cada local estudado.

Tabela 2 - Valores de DQO dos esgotos aplicada aos SACs

	Pesquisa	Concentração de DQO aplicada (mg.L⁻¹)	Afluente ao SAC (tipo)
1	Villaseñor et al., 2011*	197	Primário
2	Brasil, 2005 ** e Brasil et al., 2007*	157 - 372	Primário
3	Chagas et al., 2011*	418 -602	Primário/Bruto
4	Paoli, 2010**; von Sperling e Paoli, 2013*	88	Secundário
5	Costa, 2016**; Matos et al., 2018*	187	Bruto
6	Trang et al., 2010*	106 - 119	Primário

* Artigo científico.

** Dissertação ou Tese.

As características dos SACs abrangidos por esta pesquisa estão apresentados na Tabela A-1 do Apêndice. As informações dos SACs foram obtidas a partir dados textuais, tabelados e por meio de gráficos nos documentos científicos dos trabalhos citados na Tabela 2. A ferramenta *digitizer* do aplicativo estatístico OriginPro 2017 foi utilizada para obtenção das informações via gráficos. Os dados de concentração inicial, fração da concentração remanescente e temperatura de Trang et al. (2010) foram obtidos diretamente com os autores.

O tempo de retenção hidráulica (t) foi calculado considerando as especificações teóricas de cada SAC sem considerar a evapotranspiração no sistema. O tempo (t) relacionado a cada ponto de amostragem foi diretamente proporcional à sua distância relativa, como proposto por Kadlec e Wallace (2008) ou seja, para o ponto de amostragem médio, o tempo de retenção era metade daquele estimado para o comprimento total do reator.

A carga orgânica volumétrica total (COVt) foi calculada com base na carga orgânica sobre o volume total dos reatores.

De posse dos dados dos 30 SACs, se analisou qual dos modelos cinéticos (P-k-C* e Chan e Chu, 2003) melhor representavam o comportamento real dos SACs, para isso, relações entre “frações de concentração remanescente relativa de DQO” (C/C_0) (variável dependente) e “tempos de retenção hidráulica relativos” (t) (variável independente) foram exploradas mediante regressão não linear no aplicativo

OriginPro. A partir deste aplicativo se modelou com base em cada equação a curva de degradação de DQO de cada SAC. Após análise de agrupamento, com procedimento mais detalhado abaixo, nova regressão não linear ajustando as equações aos dados agrupados (grupos de SACs similares) e com um grupo geral (todos os SACs) foram realizadas.

Para inserção da equação P-k-C* (Equação 31) no ajuste aos dados de C/C₀ e t foi feito um rearranjo da equação original com a finalidade de isolar a concentração remanescente relativa (C/C₀), conforme Equação 32. A equação P-k-C* possui três parâmetros potencialmente ajustáveis, P, k e R:

$$(C - C^*) = \frac{(C_0 - C^*)}{\left(1 + \frac{kt}{P}\right)^P} \quad \text{Eq. 31}$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1-R}{\left(1 + \frac{kt}{P}\right)^P} + R \quad \text{Eq. 32}$$

Em que:

C₀= concentração de matéria orgânica afluyente (mg.L⁻¹);

C = concentração de matéria orgânica efluyente (mg.L⁻¹);

k = coeficiente de remoção de matéria orgânica (d⁻¹);

t = tempo de retenção hidráulica (d);

P = número de tanques em série, adimensional.

$$R = \frac{C^*}{C_0}$$

C* = concentração residual ou de fundo (mg.L⁻¹);

A equação de Chan e Chu (2003) aplicada para prever a remoção de um herbicida via tratamento por oxidação química avançada, também foi explorada com base na regressão não linear aplicada aos dados dos SACs (Equação 33).

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{(\rho + \sigma t)} \quad \text{Eq. 33}$$

Onde:

C₀= concentração de matéria orgânica afluyente (mg.L⁻¹);

C = concentração de matéria orgânica efluyente (mg.L⁻¹);

t = tempo de retenção hidráulica (d);

ρ e σ = Coeficientes experimentais relacionados à cinética de reação (dias) e à capacidade máxima de degradação (adimensional) do efluyente, respectivamente.

Por meio das regressões não lineares estimativas simultâneas dos parâmetros de cada modelo foram geradas pelo Origin Pro por SAC, por grupo de SACs e geral. Este programa utiliza o método dos mínimos quadrados generalizados que associado com o algoritmo Levenberg-Maquardt estima os parâmetros desconhecidos das equações minimizando os erros atribuídos aos mínimos quadrados não lineares já que busca o melhor valor para cada parâmetro para obter uma maior convergência dos dados ajustados aos observados.

Foram estimados pelo programa, o número aproximado de tanques (“P”), o coeficiente de remoção de matéria orgânica (“ k_p ”) e a fração da concentração residual de matéria orgânica (“R”) para modelo P-k-C* e ρ e σ para o modelo Chan e Chu, em que a partir destes coeficientes foram obtidos “ $1/\rho$ ” que se refere ao coeficiente de degradação da matéria orgânica inicial no sistema e “ $1/\sigma$ ” que se refere à capacidade máxima de degradação da matéria orgânica em um tempo t.

A partir dos ajustes da equação P-k-C* aos dados de C/C_0 e t de cada SAC se observou que valores estimados para P menores que 1,0 ocorreram para maioria dos SACs avaliados. Como um valor de P igual a 1,0 representa fisicamente um tanque idealizados de mistura completa perfeita e um valor de $P=\infty$ representa um reator de escoamento pistonado perfeito, valores menores que uma unidade não eram fisicamente explicáveis, com base nesta observação. Outra regressão não linear foi realizada inserindo uma restrição para o parâmetro P, sendo ele sempre maior ou igual a 1,0, dessa forma duas estimativas foram geradas para o modelo P-k-C* cujos resultados foram comparados.

Análises de agrupamento com o intuito de identificar grupos de SACs similares e avaliar os parâmetros gerados também foram realizadas no aplicativo OriginPro. Estas análises foram feitas a partir dos valores de COV_t para cada SAC e com base nos parâmetros estimados pelos modelos. Os agrupamentos foram baseados no conceito de dissimilaridade, utilizando a medida de média euclidiana e o método hierárquico de Ward para obtenção dos grupos.

O desempenho de cada modelo foi avaliado e comparado com base no *root-mean-square error* – RMSE e nos coeficientes R^2 e R^2 ajustado. Buscou-se identificar ainda, por meio de técnicas de seleção de modelos do programa OriginPro o “melhor modelo”, com base em *Akaike information criterion* (AIC).

Análises gráficas dos resíduos dos modelos também foram realizadas, já que este é um requisito básico para que os resultados dos ajustes sejam confiáveis. Estas

análises foram feitas no programa *Microsoft Excel* analisando-se o resíduo (observado menos estimado) de cada um dos pontos de coleta dos 30 SACs, que totalizaram 193 dados.

Gráficos de resíduos *versus* variável dependente C/C_0 estimada, resíduos *versus* variável independente t e histograma dos resíduos com curva de distribuição normal foram plotados e analisados de forma subjetiva e informal para verificar a hipótese de homocedacidade e independência, detectar eventuais falhas na coleta dos dados e possíveis *outliers*, além de verificar a normalidade dos resíduos. Quando observados pontos discrepantes, uma nova apresentação e análise gráfica foi realizada mostrando como os dados ficaram distribuídos com a exclusão destes pontos.

Análises estatísticas de normalidade de Shapiro-Wilk e análise não paramétrica de Wilcoxon, com 5% de nível de significância, foram realizadas buscando comparar as respostas obtidas entre os modelos para os parâmetros k e R .

Por fim, equações gerais por grupo e equações globais com todos os SACs foram ajustadas aos conjuntos de dados.

3.3.Resultados e Discussão

3.3.1. Escolha da melhor restrição para P

Como já descrito anteriormente, foram realizadas simulações com o modelo $P-k-C^*$, uma com restrição ao parâmetro P na qual $P > 0$ e outra limitando-o em $P \geq 1$. As estimativas dos parâmetros de ambos os modelos com seus respectivos desvios padrão, incluindo as diferentes regressões não lineares da $P-k-C^*$ constam na Tabela A-2 do Apêndice. A melhor restrição foi definida com base em resultados individuais de cada restrição na equação e mediante valores dos ajustes.

Apesar de terem sido obtidos para todos os dados o R^2 tradicional e o R^2 ajustado como coeficientes de ajuste dos modelos, priorizou-se apenas R^2 ajustado e seus resultados foram usados mediante análise prévia, já que Spiess e Neumeyer (2010) após realizarem simulações com os coeficientes R^2 e R^2 ajustado observaram que suas respostas podiam descrever de forma inadequada a validade de um ajuste não linear. Por meio dos estimadores RMSE e R^2 ajustado observou-se que a limitação $P \geq 1$ não causou nenhum problema nos ajustes da equação $P-k-C^*$.

Buscando definir qual a estimativa P-k-C* proporcionou a melhor compreensão do comportamento da degradação da DQO no SAC, com base nas restrições de $P > 0$ e $P \geq 1$, algumas observações foram feitas.

Deixando o parâmetro P com restrição de maior que 0,0 observou-se que a equação P-k-C* estimou valores de P menores que 1,0. von Sperling (2018, comunicação pessoal) afirmou que P, por ser parâmetro de livre ajuste e corresponder a um valor aproximado do número de tanques de mistura completa (por uma conveniência matemática), pode apresentar valores não inteiros, já que este parâmetro é também uma forma de corrigir o valor de k em função da redução da biodegradabilidade da matéria orgânica. Porém, como o número de tanques igual a 1,0 representa um tanque de mistura completa idealizado, explicar que esse valor seria menor que uma unidade seria fisicamente complexo. Assim, o autor sugere que o menor valor de P seja igual a 1,0.

Carleton e Montas (2010) afirmam que “a maioria dos SACs não são “tanques” bem misturados, não havendo razão física óbvia para limitar esse parâmetro a valores inteiros”, no entanto com o uso da restrição $P \geq 1$ pode-se obter estimativas mais reais dos parâmetros que fortaleceram o uso desta restrição.

Verificou-se que, dentro das condições analisadas, que a regressão não linear com $P > 0$ resultou em uma maior discrepância dos valores de k estimados, com valores bem mais altos, para alguns SACs, que a restrição $P \geq 1$.

A regressão limitando $P \geq 1$ produziu também valores de R diferentes de 0,0, o que é esperado quando se analisa DQO em sistemas tratando efluentes sanitários, diferentemente da restrição $P > 0$ que produziu estimativas de R próximas ou iguais a 0,0 para maioria dos SACs, o que tornaria inócua o uso do parâmetro C* da equação.

Observou-se também que os valores dos parâmetros do modelo P-k-C*, quando a restrição foi de $P \geq 1$, tiveram maior similaridade com os valores dos parâmetros obtidos pela equação de Chan e Chu, ainda que ainda não se tenha informações suficientes sobre os parâmetros deste modelo para descrever cinética em SACs.

Com base no exposto seguiu-se analisando os resultados produzidos pelo modelo P-k-C* com as estimativas obtidas por meio da regressão não linear que restringiu $P \geq 1$.

3.3.2. Distribuição gráfica dos resíduos e observações discrepantes

Após o ajuste dos modelos foram plotados os gráficos dos resíduos (valor observado menos valor estimado) versus valores preditos/ajustados de C/C_0 , para cada ponto de coleta de cada SAC (inicial, final e intermediários) tendo como base o tempo relativo de cada um destes pontos. Para esta análise partiu-se do pressuposto que os valores de P , k , R , ρ e σ estimados eram os mesmos para cada pontos de coleta de cada unidade de tratamento. A distribuição gráfica dos resíduos sugeriram que ambos os modelos resultam em erros independentes e variância constante indicadores da sua homocedasticidade. Ao se comparar os modelos não se observou um de maior aleatoriedade que o outro.

Os modelos de Chan e Chu (2003) e P-k-C* apresentaram a mesma faixa de resíduos com valores mínimos e máximos iguais, variando entre -0,1866 e 0,1651, respectivamente. Apesar de haver resíduos a mais que $\pm 4\sigma$, os modelos tiveram um bom desempenho quando se analisou a dispersão dos resíduos em torno da média, demonstrando que não existia uma tendência destes serem maiores ou menores em função da variável dependente C/C_0 .

A distribuição dos resíduos em relação a variável independente t indicou também que não houve correlação dos erros com o tempo de retenção hidráulica. Para ambos os modelos os resíduos se concentraram na faixa de $\pm 1\sigma$ o que demonstra a boa qualidade dos ajustes. Resíduos com valores extremos a mais $\pm 3\sigma$, indicaram a presença de pontos discrepantes (Larson e Farber, 2015), estes pontos foram identificados como pertencentes aos SACs 18 e 19. Estes SACs se distinguiram dos demais por não seguirem uma redução típica de DQO ao longo do t , as concentrações relativas remanescentes oscilaram entre os pontos de coleta, dessa forma os modelos não se ajustaram bem a estes dados.

Esta distribuição melhorou substancialmente quando se retirou os SACs 18 e 19 de Chagas et al. (2011) operados em Viçosa, Minas Gerais, Brasil. Dessa forma os resíduos ficaram mais bem distribuídos se aproximando da curva gaussiana ideal, como observado no gráfico da Figura 2 e conforme Tabela 3. No entanto o teste de Shapiro-Wilk (nível de 5%) rejeitou a normalidade dos resíduos.

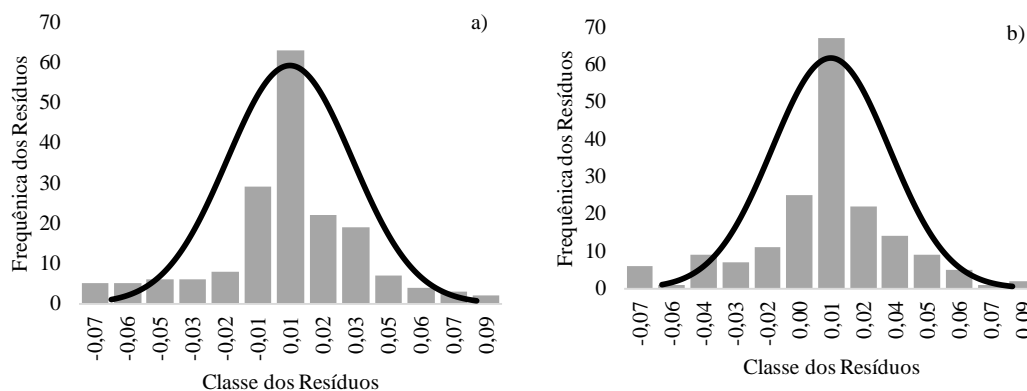


Figura 2: Distribuição normal dos resíduos obtidos pelos modelos a) Chan e Chu e b) P-k-C*.

Tabela 3 – Distribuição normal dos resíduos considerando os dados dos 28 SACs.

Modelo	Faixa	σ	Qtd.	% obtida	% Ideal
Chan e Chu	$\pm 1 \sigma$	0,029	136	75,98	68,26
	$\pm 2 \sigma$	0,059	164	91,62	95,44
	$\pm 3 \sigma$	0,088	179	100,00	99,73
P-k-C*	$\pm 1 \sigma$	0,028	135	75,42	68,26
	$\pm 2 \sigma$	0,056	169	94,41	95,44
	$\pm 3 \sigma$	0,085	178	99,44	99,73

Com a nova distribuição dos dados a faixa mínima e máxima dos valores dos resíduos caíram, de -0,187 a 0,165 para -0,085 a 0,088, respectivamente. Dessa forma, os gráficos de dispersão dos resíduos assumiram a seguinte distribuição (Figura 3):

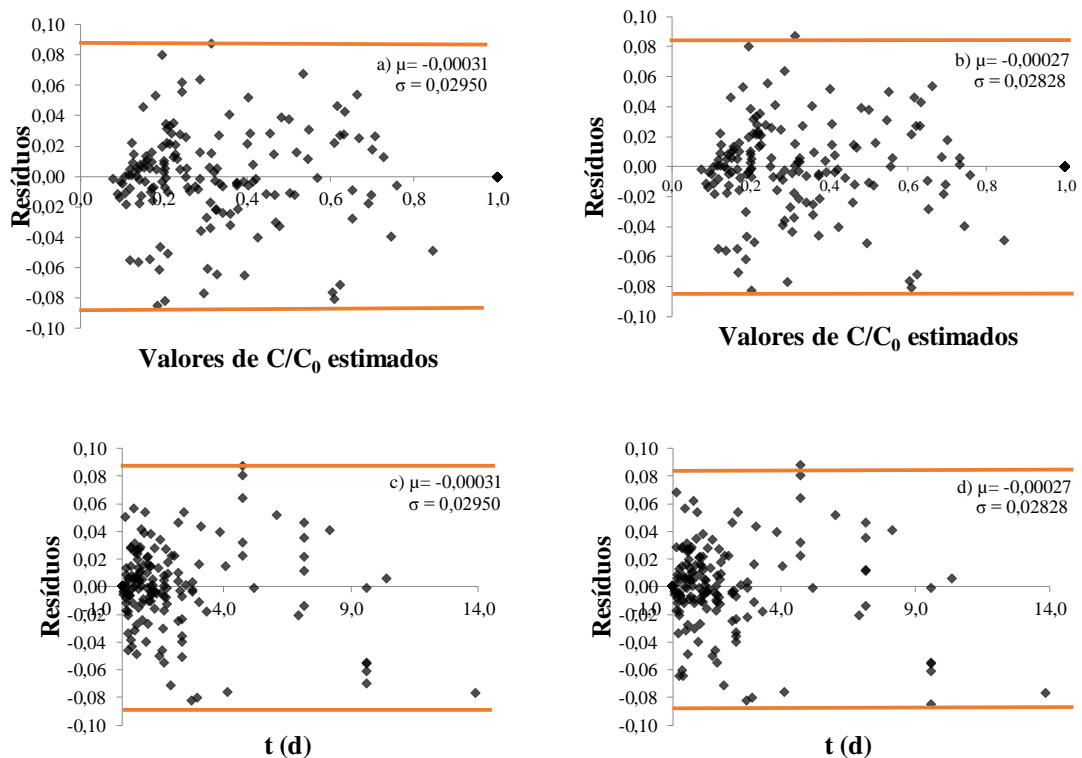


Figura 3 - Diagramas de dispersão dos resíduos versus valores de C/C_0 estimados pelos modelos na regressão a) Chan e Chu e b) P-k-C* e dos resíduos versus t c) Chan e Chu e d) P-k-C*.

Seguiu-se, a partir destas observações, analisando 28 SACs, desconsiderando os SACs 18 e 19.

3.3.3. Agrupamento dos dados

O agrupamento dos SACs foram baseados nos valores de $COVt$, com o intuito de buscar, para cada faixa de carga orgânica aplicada (grupo) padrões de projeto que possam ser replicados para outras unidades de SACs.

Outras tentativas de agrupamento não resultaram em grupos bem definidos. A vantagem é que a $COVt$ é uma variável que engloba importantes dados de projeto, tais como: a concentração de matéria orgânica afluenta, volume (área superficial e profundidade) e o tempo de retenção hidráulica. Os grupos formados pela análise de agrupamento, assim como as respectivas faixas de $COVt$ e o número de elementos de cada grupo estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Agrupamento por faixas de carga orgânica volumétrica total

Grupo	Faixa de COVt (mg.L ⁻¹ .d ⁻¹)	Elementos
1	3,52 -18,63	9
2	26,19 - 52,66	11
3	70,89 - 93,60	6
4	221,37- 317,67	2

A partir do dendrograma do agrupamento um número de grupos iguais a 4,0 foram pré-determinados. 3 grupos bem definidos, como observado na Figura 4, foram indicados pela análise de clusters, no entanto, para formação do grupo 4 uniu-se os SACs 20 e 21, estes SACs possuíam uma distância euclidiana entre si suficientes para separá-los e ainda maior distância dos demais SACs, ou seja estes SACs pelo critério da COVt eram diferentes e por isso foram considerados como pertencentes ao mesmo grupo.

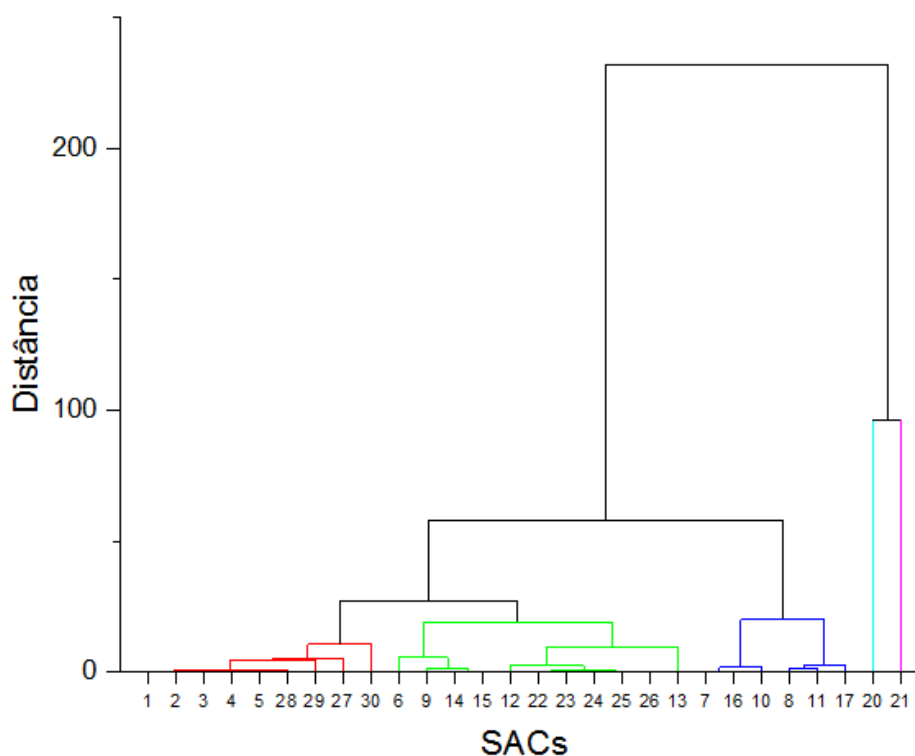


Figura 4 - Dendrograma obtido a partir do agrupamento por COVt dos 28 SACs

3.3.3.1. Modelo P-k-C*

O modelo P-k-C* apresentou bons ajustes, como mostra a Tabela A-3 (Apêndice), com RMSE abaixo de 0,088 e R² ajustado acima de 0,834, com média de RMSE de 0,040 e de R² ajustado de 0,952, fornecendo boas previsões da concentração relativa remanescente.

O parâmetro P do modelo $P-k-C^*$ é a combinação dos efeitos da eficiência hidráulica e da distribuição dos coeficientes de degradação da mistura de poluentes ao longo do SAC (Kadlec et al., 2010). Esta distribuição dos valores de k , de acordo com Kadlec e Wallace (2008), representa a redução da biodegradabilidade do efluente ao longo do tempo de retenção hidráulica ou do comprimento do SAC.

As estimativas para P , ajustando o modelo $P-k-C^*$ aos dados, foram para a maioria dos SACs, iguais a 1,0, sabe-se que $P=1$ representa um tanque de mistura completa. Como já citado, o valor de P por considerar a redução da biodegradabilidade do efluente está sujeito a ser sempre menor ou igual a N determinado a partir de um teste com traçador inerte, já que o material orgânico tende a se mover mais lentamente no SAC que o líquido, retornando em um valor reduzido para P .

Kadlec e Wallace (2008) retratam que, para o parâmetro demanda bioquímica de oxigênio (DBO), um valor de $P=3$ representa satisfatoriamente SACs de escoamento horizontal subsuperficial. Como o valor de P computa, além do atraso da saída do material orgânico (que reduz o valor do número de tanques) e a diminuição da biodegradabilidade ao longo do SAC, que afetam o valor k , entende-se que para DQO o valor da taxa de degradação tenda a ser menor, já que esta mistura não representa apenas a parcela biodegradável, ou seja, a remoção geral de DQO é mais lenta devido ao SACs serem estruturas predominantemente biológicas, retornando em um valor de P menor.

Como a restrição de $P \geq 1$ retornou, para maioria dos SACs, em um valor de $P=1$, isto fez com que este parâmetro deixasse de fornecer poder explicativo sobre a variável dependente, indicando que apenas uma equação de mistura completa com residual (kC^*) descreveria o comportamento da maioria dos SACs abrangidos por este estudo e que o grau de dispersão, representado por P , poderia ser desconsiderado quando se adiciona uma variável extra na formulação (no caso, a concentração residual).

Kadlec e Wallace (2008) reforçam também sobre a sensibilidade do parâmetro P quando os SACs são menos ou mais eficientes hidráulicamente, já que apenas com alta eficiência se é possível se ter boas remoções. Ou seja, os SACs avaliados com $P=1$ que obtiveram boa eficiência de remoção estimada e valores de resíduos baixos, são indicativos de uma boa eficiência hidráulica.

Esta sensibilidade do parâmetro P foi observada por Merriman et al. (2017) analisando SACs lado a lado de escoamento superficial tratando águas pluviais, eles

verificaram que valores de P pequenos indicavam uma hidrodinâmica bem combinada, já valores de P mais altos sugeriram que o SAC possuía mais zonas de curto-circuito. Provavelmente como o tempo de operação da maioria dos SACs deste estudo foi baixo e pelos SACs serem de escala experimental isso favoreceu serem hidraulicamente mais eficientes e retornando a um valor de P reduzido.

Selecionar o valor de $P=1$, para modelar a remoção de poluentes em SACs quando estes se tratam de misturas, vem sendo uma prática recorrente. Esta foi uma preferência de Kadlec et al. (2012) modelando dados de DBO e sólidos suspensos totais (SST), por estes parâmetros resultarem, assim como acontece para DQO, em distribuições amplas de taxas de degradação. Kadlec e Wallace (2008) também obtiveram $P=1$ para dados de DBO em diferentes locais da Califórnia (Gustine, Benton e Arcata).

Dotro et al. (2017) afirmam que o valor de P depende da geometria das *wetlands* construídas, no entanto com base na estimativas de P obtidas por meio da equação $P-k-C^*$, o valor de P não indicou ter alguma tendência em relação a maiores ou menores relações entre comprimento e largura (L/B) para os SACs analisados.

Uma possível explicação para o valor $P=1$ entre os SACs com diferentes geometrias, pode estar relacionada com o escoamento entre o meio suporte poroso já ser tipicamente disperso, e essa dispersão tender a aumentar com o uso de plantas (Kadlec e Wallace, 2008; von Sperling e Paoli, 2013; Matos et al., 2018), principalmente quando se trata de SACs com escoamento horizontal subsuperficial (USEPA, 2000). Embora deva-se destacar que P não está relacionado apenas com a hidrodinâmica do líquido no SAC e outros fatores podem ter influenciado sua redução.

Em contrapartida aos valores de $P=1$, estimativas dadas para os valores de P de alguns SACs, em especial os SACs 21, 22, 25 foram extremamente grandes e não correspondentes com a suposição de $P \leq N$. De acordo com Kadlec e Wallace (2008) o parâmetro P acomoda as variações hidráulicas e biogeoquímicas do sistema transferindo todos estes efeitos para o valor de P . Basicamente, por P ser sensível as variações diversas do sistema e, por R ter sido deixado livre a ajustes, P sofreu maiores alterações quanto maiores foram as variações observadas nos SACs, isto mostra uma falha do modelo quando todos os parâmetros estão livres a ajustes. No entanto ressalta-se que o modelo não é tão sensível a variação de P , quanto é sensível a C^* e k , ou seja as acomodações das variabilidades do sistema por meio da variável P , que representa a dispersão do sistema, não alteram em grandes proporções os valores preditos.

3.3.3.2. Modelo de Chan e Chu

Como se desconhecia o comportamento físico das variáveis do modelo de Chan e Chu quando aplicadas a SACs, fez-se análise dos dados gerados pela regressão não linear e por diferentes critérios esta equação se destacou. O significado físico de ρ era mais claro, já que $1/\rho$ representava o valor do coeficiente de degradação inicial de pseudo primeira ordem dado em unidade de tempo. No entanto o significado físico de $1/\sigma$ (que foi anteriormente aplicado a sistemas de tratamento via processos de oxidação avançada e representava capacidade máxima de oxidação) estava ligado a situações completamente diferentes das conhecidas e aplicáveis a SACs, por isso este parâmetro ainda não estava totalmente esclarecido.

Dessa forma, por meio das estimativas dos parâmetros de ambas as equações avaliadas, se notou que os valores modelados para R do modelo P-k-C* eram para maioria dos SACs iguais ou muito semelhantes aos valores de $1-1/\sigma$ obtidos pelo modelo Chan e Chu, ou seja $1/\sigma$ representava a fração do efluente passível de remoção, então $1-1/\sigma$ seria a fração não passível de remoção, que se é chamado no tratamento de efluentes de R, ou C^*/C_0 .

Entendidos os coeficientes da equação Chan e Chu, para efeitos didáticos e melhor compreensão do modelo substituiu-se os parâmetros ρ e σ na equação original de Chan e Chu pelos parâmetros convencionalmente nomeados no tratamento de efluentes k_{ch} para coeficiente de degradação do modelo de Chan e Chu e R para parcela/fração recalcitrante.

Como $1/\rho = k_{ch}$, então $\rho = 1/k_{ch}$ e já que $1/\sigma = 1-R$, $\sigma = 1/1-R$, dessa forma a equação passou a ser identificada como (Equação 34):

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \left(\frac{t}{\frac{1}{k_{ch}} + \frac{t}{1-R}} \right) \quad \text{Eq. 34}$$

Da forma como está apresentada e Equação 33 o termo $t/1-R$ no denominador tem como finalidade de representar o efeito de retardamento da degradação da matéria orgânica, já que, quanto maior a recalcitrância mais tempo seria necessário para se atingir uma eficiência próxima da capacidade máxima de remoção. Esta razão é combinada com a fração $1/k_{ch}$ que somada a $t/1-R$ amplia menos ou mais o tempo de tratamento, por exemplo: quanto maior o coeficiente de degradação menor a razão $1/k_{ch}$, dessa forma menos tempo teoricamente levaria para o efluente ser tratado ou vice versa. Juntas, estas razões são capazes de ajustar ou modificar matematicamente o

tempo de retenção do sistema requerido, se tornando um “tempo corrigido” e o resultado de $t/t_{\text{corrigido}}$ seria a eficiência do sistema.

O modelo de Chan e Chu produziu bons ajustes com RMSE abaixo de 0,073 e R^2 ajustado acima de 0,867. Em média RMSE foi de 0,031 e R^2 ajustado de 0,979.

As estimativas de k_{ch} e R deste modelo, até então não aplicados para estimar de C/C_0 de SACs, foram, para grande parte dos resultados, condizentes com as estimativas geradas pelo modelo P-k-C* modelo de concepção promissora e referencial para realização destas previsões.

3.3.3.3. Análise dos parâmetros dos modelos agrupados por COVt

Para o parâmetro P, analisando os dados agrupados, não se observou uma dependência dos valores de P com COVt.

Analisando os valores R e C* para cada grupo de SACs, apresentados na Tabela 5 para o modelo P-k-C* e Tabela 6 para o modelo de Chan e Chu, observou-se, mediante as estimativas, uma tendência de aumento dos valores medianos de C* à medida que a COVt aplicada aumentava.

Tabela 5 – Valores de R e C* obtidos pelo modelo P-k-C* para os SACs agrupados por COVt.

Grupo	Faixa de COVt (mg.L ⁻¹ .dia ⁻¹)	Nº de Elementos	Média dos valores de R	Mediana dos valores de R	Média dos valores de C* (mg.L ⁻¹)	Mediana dos valores de C*(mg.L ⁻¹)
1	3,52 -18,63	9	0,08	0,08	22,08	14,96
2	26,19 - 52,66	11	0,18	0,19	29,09	31,27
3	70,89 - 93,60	6	0,11	0,10	34,68	36,31
4	221,37- 317,67	2	0,25	0,25	143,56	143,56

Tabela 6 – Valores de R e C* obtidos pelo modelo Chan e Chu para os SACs agrupados por COVt.

Grupo	Faixa de COVt (mg.L ⁻¹ .dia ⁻¹)	Nº de Elementos	Média dos valores de R	Mediana dos valores de R	Média dos valores de C* (mg.L ⁻¹)	Mediana dos valores de C*(mg.L ⁻¹)
1	3,52 -18,63	9	0,18	0,08	22,08	14,97
2	26,19 - 52,66	11	0,12	0,12	19,65	20,20
3	70,89 - 93,60	6	0,11	0,10	33,27	36,31

Grupo	Faixa de COVt (mg.L ⁻¹ .dia ⁻¹)	Nº de Elementos	Média dos valores de R	Mediana dos valores de R	Média dos valores de C* (mg.L ⁻¹)	Mediana dos valores de C* (mg.L ⁻¹)
4	221,37-317,67	2	0,19	0,19	70,60	81,90

Villaseñor et al. (2011), com COVt aplicada de 8,25 mg.L⁻¹.d⁻¹, usando a equação cinética kC* para modelo hidráulico TES, obtiveram valores de médios para R, para os SACs 1 a 5, de 0,09. As estimativas medianas para R com base nos dois modelos (P-k-C* e Chan e Chu) foram as mesmas para o grupo 1, de 0,08, valores muito próximos dos reportados por Villaseñor et al. (2011).

Matos et al. (2018), tratando efluente bruto com COVt igual a 28,29 mg.L⁻¹.d⁻¹, usando o modelo de primeira ordem modificado kC* *plug flow*, obteve um valor médio ajustado de R=0,20, para os SACs aqui denominados 24, 25 e 26. Estes SACs estão inseridos no grupo 2 cujo valor mediano estimado para R foi de 0,19 para o modelo P-k-C* e de 0,12 por meio da equação Chan e Chu.

Quanto ao parâmetro k, observou-se que a sua distribuição foi bastante ampla, variando de 0,45 a 53,41 d⁻¹ com base na equação P-k-C* e 0,37 a 42,75 d⁻¹ com base em Chan e Chu, como mostra a Tabela A-2 (Apêndice), estas variações peculiares de cada SAC e estas mudanças que influenciam na degradação da matéria orgânica.

No entanto, notou-se pelo agrupamento por COVt que os valores médios e medianos estimados tenderam a aumentar a medida que se aumentou a faixa de COVt, em ambos os modelos, como observado nos grupos 1 a 3 mediante as Tabelas 7 (P-k-C*) e 8 (Chan e Chu).

Tabela 7 – Estimativa dos valores de k obtidas pelo modelo P-k-C* por grupo de COVt.

Grupo	Faixa de COVt (mg.L ⁻¹ .d ⁻¹)	Faixa de k (d ⁻¹)	k médio (d ⁻¹)	k mediano (d ⁻¹)
1	3,52 -18,63	0,39-7,08	1,55	0,74
2	26,19 - 52,66	0,71-53,41	12,70	7,98
3	70,89 - 93,60	9,08-45,10	24,64	21,42
4	221,37- 317,67	7,34-10,46	8,90	8,90

Tabela 8 – Estimativa dos valores de k obtidas pelo modelo Chan e Chu por grupo de COVt.

Grupo	Faixa de COVt (mg.L ⁻¹ .d ⁻¹)	Faixa de k _{ch} (d ⁻¹)	k _{ch} médio (d ⁻¹)	k _{ch} mediano (d ⁻¹)
1	3,52 -18,63	0,37-2,89	1,01	0,63
2	26,19 - 52,66	0,75-42,75	10,87	9,60
3	70,89 - 93,60	8,25-40,24	22,82	21,02
4	221,37- 317,67	7,98-7,99	7,98	7,98

O grupo 3, formado apenas por SACs do Brasil et al. (2007) e todos com ajustes para RMSE abaixo de 0,0374 e R^2 ajustado acima de 0,985, era o mais homogêneo em termos de tamanho, carga orgânica, localidade e eficiências, por isso os valores médios e medianos de k não sofreram maiores alterações em relação aos demais grupos.

Observa-se também que houve uma redução do valor de k para ambos os modelos do grupo 3 para o grupo 4. Esta grande diferença entre os valores de k está relacionada com as médias e medianas de k do grupo 3 serem altas e também devido as altas COVt aplicadas no grupo 4 que faz deste grupo um *outlier* pelo critério da COVt. De acordo com Matos et al. (2013) a eficiência de remoção de poluentes de um SAC tende a aumentar com o aumento na taxa de aplicação até atingir um valor máximo, em que a partir desse ponto, uma vez aumentada esta taxa, há um decréscimo na eficiência do sistema, o mesmo vale para COVt.

Matos et al. (2018), tratando efluente bruto com COVt de DQO iguais a 28,29 $\text{mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ obtiveram valores estimados para k dos SACs 24, 25 e 26, para o modelo de primeira ordem modificado kC^* para escoamento pistonado, iguais a 0,93; 0,70 e 0,74 d^{-1} , respectivamente. Os valores de k obtidos pelo modelo P-k-C* foram de 1,15; 0,94 e 0,71 d^{-1} , respectivamente e para o modelo de Chan e Chu 1,02, 0,89 e 0,75 para os SACs 24 a 26, respectivamente. O que se observa em geral é que os valores de k dos modelos P-k-C* e Chan e Chu são relativamente maiores que os valores de k obtidos pelo modelo kC^* para escoamento pistonado.

Villaseñor et al. (2011), com COVt igual a 8,25 $\text{mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ de DQO de efluente primário, obteve valores de k , para o modelo kC^* de TES, SACs 1 a 5, de 0,58; 0,34; 0,72; 0,91 e 1,07 d^{-1} , respectivamente, já por meio das estimativas do modelo P-k-C* este parâmetro foi estimado em 0,67; 0,39; 0,84; 1,42 e 1,90 d^{-1} , respectivamente, e para o modelo Chan e Chu 0,63, 0,46, 0,83, 1,31 e 1,85 d^{-1} , apesar de maiores, as estimativas seguiram uma mesma tendência.

von Sperling et al. (2013), tratando efluente secundário com COVt de 29,15 $\text{mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, obtiveram valores de k para o modelo kC^* de TES de 1,25 e 1,21 d^{-1} , para o modelo P-k-C* as estimativas obtidas por este estudo foram maiores de 2,24 e 2,79 d^{-1} . Já com base no modelo Chan e Chu os valores de k foram de 1,65 e 2,15 d^{-1} . A correção de k por P tende a estimar coeficientes de remoção mais próximos da realidade por representar componentes reativos como matéria orgânica e não componentes inertes como na equação de TES. Estimativas de k de Chan e Chu foram mais próximas da P-k-C* que as de TES.

A partir dos dados apresentados, comparando os valores de k e R obtidos por diferentes modelos, citados acima, com os valores de k e R obtidos pelo modelo P-k-C* e Chan e Chu, notou-se que as equações ajustadas forneceram estimativas próximas das reportadas na literatura e representaram bem a remoção de matéria orgânica nos SACs.

3.3.4. Comparação dos modelos por SAC

Os modelos P-k-C* e Chan e Chu foram capazes de fornecer boas previsões da fração da concentração remanescente, se ajustando bem aos dados, no entanto, o modelo de Chan e Chu foi o que apresentou os melhores ajustes (RMSE e R^2 ajustado) em 82% dos SACs analisados.

Foi observado também que os estimadores RMSE e R^2 ajustado e as previsões dos valores dos parâmetros (k e R) (Figura 5) não tiveram, de forma geral, grandes diferenças entre os modelos.

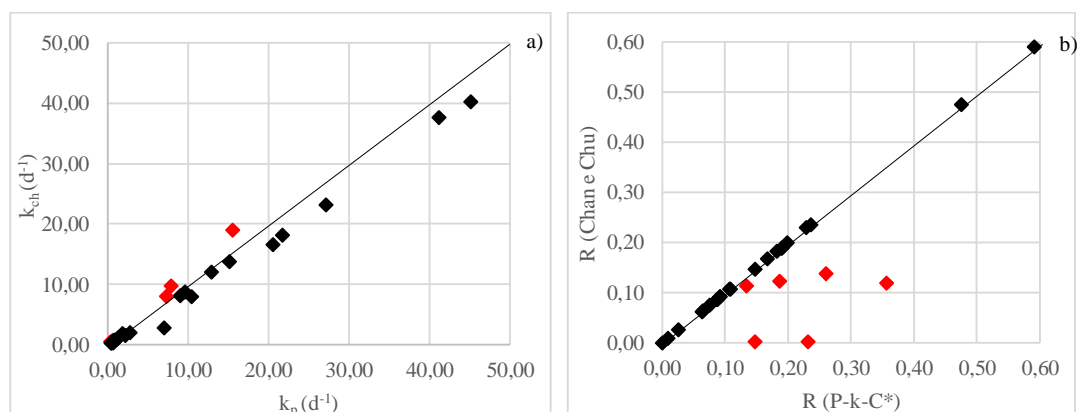


Figura 5 – Comparação dos parâmetros obtidos pelos modelos para a) coeficiente de degradação (k_p e k_{ch}) e b) fração da concentração de fundo (R).

Os valores de R estimados, em vermelho na Figura 5b, que se afastaram da linha bissetriz, são correspondentes aos SACs 9 e 11 dos autores Brasil et al. (2007) 21 de Chagas et al. (2011) 22 de von Sperling et al. (2013) e 25 e 26 de Matos et al. (2018). Sempre que os valores estimados para P foram consideravelmente maiores que 1,0 notou-se uma maior distorção entre as estimativas dos modelos P-k-C* e Chan e Chu, sendo as estimativas de R para a equação de Chan e Chu menores que as de P-k-C*, inclusive valores iguais a 0,0 ocorreram para os SACs 25 e 26 por meio da equação de Chan e Chu, o que geralmente não acontece em situações reais tratando DQO de efluentes sanitários.

Sabe-se que teoricamente quando P é muito superior a 1,0 este é um indicativo de que o SAC possui uma menor dispersão do efluente e para este cenário o modelo de Chan e Chu não proporcionou uma boa previsão de R , no entanto, para compensar as estimativas baixas de R os valores de k_{ch} passaram a superar (em vermelho na Figura 5a) as estimativas de k_p em boa parte dos SACs com $P > 1$ e por isso, o modelo Chan e Chu manteve-se tendo bons ajustes.

Apesar dos ajustes de Chan e Chu terem sido bons, em relação a RMSE e R^2 ajustado, o modelo P-k-C* passou a ser o de melhor ajuste em 5,0 dos 7,0 SACs com $P > 1$. Isto ocorreu devido ao modelo P-k-C* passar a ter P atuante, tendo um parâmetro explicativo a mais que na equação Chan e Chu, modelando melhor a curva de ajuste aos dados observados devido ao maior grau de liberdade dado pelo modelo com três parâmetros, para exemplificar casos como este Levenspiel (2000) cita a declaração atribuída ao matemático alemão, Friedrich Gauss “Dê-me quatro parâmetros e vou desenhar um elefante para você; com cinco eu o farei levantar e abaixar seu tronco e sua cauda”.

Apesar de $P > 1$ ter influenciado no ajuste das equações e na estimativa dos parâmetros esta variável explicativa não fez sentido físico, apenas estatístico, quando os modelos foram comparados pelo AIC, em que a simplicidade do modelo de Chan e Chu foi a que obteve os menores valores para este critério (o que é desejável) e por isso foi indicada como “melhor”. De acordo Kadlec e Wallace (2008) a simplicidade e a qualidade da predição é um dos requisitos exigidos para dimensionamento de sistemas de tratamento, por isso nem sempre o modelo de melhor ajuste é o mais adequado ou melhor em relação a outro de menor ajuste.

Os autores Motulsky e Christopoulos (2004) relatam sobre o exposto, a regressão não linear pode assumir de forma equivocada que o melhor modelo é o de melhor ajuste, no entanto um modelo com maior número de parâmetros (Condição em que P é atuante na equação) apesar de produzir melhores ajustes devido a uma curva mais flexível, nem sempre é a melhor escolha, já que a simplicidade de um modelo de predição é um requisito importante, desde que explique bem o comportamento da variável dependente. Neste sentido, para comparar modelos, Motulsky e Christopoulos recomendam a ferramenta de aproximação AIC. O AIC indicou ser a equação de Chan e Chu a mais adequada para previsão de C/C_0 para todos os SACs com número de amostras suficientes para obtenção de resultados conclusivos, como consta na Tabela

A-4 (Apêndice), por ser um modelo com menor número de parâmetros, ou seja mais simples e com bons resultados.

Por meio dos resultados de AIC e dos ajustes RMSE e R^2 ajustado estimado para cada SAC o modelo Chan e Chu proporcionou os melhores ajustes.

Com base nos gráficos apresentados na Figura 5, como as estimativas de k e R eram semelhantes, buscou-se verificar a hipótese de equivalência dos modelos. Analisando as distribuições dos valores estimados para k_p e R obtidos pelos modelos P-k-C* com os valores de k_{ch} e R obtidos por Chan e Chu, o teste de Wilcoxon foi aplicado (5% de significância), mediante a não normalidade dos dados com base no teste de Shapiro-Wilk e o resultado foi que as duas distribuições de k e R , apesar da correlação de Person muito forte para k com de 99%, e correlação forte para R de 87% ambas as distribuições eram diferentes estatisticamente, indicando que as metodologias dos modelos não eram as mesmas.

Outra análise estatística de Wilcoxon foi aplicada aos valores estimados para k e R com a suposição de que os modelos eram equivalentes quando o escoamento dos SACs apresentavam ser muito dispersos ($P=1$, grupo 1) e diferentes quando a dispersão era maior ($P>1$, grupo 2) já que as estimativas entre os modelos eram similares quando o modelo P-k-C* estimava $P=1$ e diferentes quando estimava $P>1$.

Quando P estimado foi igual a 1,0, isto fez com que este parâmetro deixasse de fornecer poder explicativo sobre o valor predito na equação P-k-C*, se tornando apenas uma equação de mistura completa com residual (modelo k-C*) e neste caso a equação Chan e Chu produziu resultados similares com a equação k-C*, com valores de k próximos e valores de R praticamente iguais.

Aplicando o teste de Wilcoxon, a 5% de significância, para ambas as distribuições de k e R obtidas por P-k-C* e Chan e Chu para o grupo 1 ($P=1$), verificou-se que não houve diferença estatística entre as distribuições de R , no entanto, as distribuições de k dos modelos eram diferentes devido a tendência das médias k_p serem maiores que as médias de k_{ch} e por isso para este grupo as equações não podiam ser consideradas equivalentes.

O grupo com $P>1$, gerou valores estimados de k próximos, porém as estimativas de R eram aparentemente diferentes. O teste de Wilcoxon confirmou que para o grupo $P>1$, a distribuição de k estimados pelos modelos não eram significativamente diferentes em um nível de significância de 5%, já se tratando de R houve diferença estatística entre os modelos.

Pelo exposto, não se pode afirmar que os modelos são equivalentes por meio do teste Wilcoxon aplicado.

3.3.5. Comparação dos modelos por grupo de COVt

Com base no RMSE e no R^2 ajustado se identificou, dentro de cada grupo, o modelo que apresentou, em maior número de vezes, o melhor ajuste. O modelo Chan e Chu também foi o que proporcionou melhores ajustes aos dados agrupados, com exceção do grupo 4, cujo destaque foi uma COVt acima de 221,37 mg.L⁻¹.d⁻¹ tendo ajustes melhores com o modelo P-k-C*.

Novamente, mediante não normalidade dos dados, o teste Wilcoxon a um nível de significância de 5% foi aplicado para comparar as distribuições de k e R, agora com base nos dados agrupados. Obteve-se que as distribuições de R estimados pelos modelos não eram significativamente diferentes dentro dos grupos. Em contrapartida as distribuições de k foram significativamente diferentes para os grupos 1 e 2 (grupos mais heterogêneos). Já para os grupos 3 e 4 (grupos mais homogêneos) o teste apontou que os valores de k eram estatisticamente iguais. Diante do exposto não se pode dizer, em geral, que por meio dos resultados deste teste, os modelos se equivalem, pois não houve uniformidade das respostas entre os grupos.

O modelo de Chan e Chu foi, em geral, o escolhido como o “melhor” também para os dados agrupados. Esta resposta se solidifica pelos resultados de AIC, em que todos os grupos indicaram ser Chan e Chu o modelo mais adequado na previsão da concentração remanescente relativa. Por isso, seguiu-se trabalhando apenas com o modelo de Chan e Chu.

3.3.6. Modelo de Chan e Chu por grupo de COVt

Uma nova regressão não linear, por grupo de COVt, foi feita buscando verificar o ajuste do modelo de Chan e Chu aos dados agrupados e propor equações ajustadas por grupo, para SACs tratando DQO de efluentes sanitários em SACs de escoamento horizontal subsuperficial. Os ajustes, mediante RMSE e R^2 ajustado, para cada grupo, bem como os valores dos parâmetros k_{ch} e R estimados e suas respectivas equações estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 –Equações ajustadas por grupo de COVt derivadas do modelo Chan e Chu para DQO de efluentes sanitários.

	Faixa de COVt (mg.L ⁻¹ .d ⁻¹)	k _{ch} (d ⁻¹)	R	RMSE	R ² Ajustado	EQUAÇÃO
1	3,52 -18,63	0,41	0,00	0,121	0,838	$\frac{C}{C_0} = 1 - \left(\frac{t}{2,08 + t} \right)$
2	26,19 - 52,66	13,35	0,26	0,153	0,733	$\frac{C}{C_0} = 1 - \left(\frac{t}{0,07 + \frac{t}{0,74}} \right)$
3	70,89 - 93,60	31,92	0,14	0,049	0,972	$\frac{C}{C_0} = 1 - \left(\frac{t}{0,03 + \frac{t}{0,86}} \right)$
4	221,37- 317,67	8,55	0,20	0,053	0,956	$\frac{C}{C_0} = 1 - \left(\frac{t}{0,12 + \frac{t}{0,80}} \right)$

Legenda:

COVt: Carga orgânica volumétrica total

k_{ch}: Coeficiente de degradação do modelo de Chan e Chu

R: Fração residual ou recalitrante

RMSE: *root mean square error*

R² Ajustado: Coeficiente de determinação ajustado

C/C₀: Concentração remanescente relativa

t: Tempo de retenção hidráulica

Os grupos mais homogêneos, principalmente em termos de autor e localização tiveram um melhor ajuste para determinadas faixas de COVt. E os grupos com maior número de SACs diferentes, retornaram a uma curva de ajuste com maiores resíduos. Isto ocorreu devido a quanto mais diferentes as características entre os SACs, mais difícil é de se obter um bom ajuste, já que cada sistema tende a se comportar de forma diferente.

Para o grupo 1 o valor estimado para R foi de 0,0 e por convencionalmente isto não ocorrer para DQO de efluentes sanitários, propôs-se um novo ajuste da equação aos dados, desta vez fixando um valor mínimo de R, que foi definido com base na estimativa mediana dos SACs do grupo 1, em que R foi igual a aproximadamente 0,08. A escolha da mediana se justifica pelos SACs (29 e 30) de Trang et al. (2010), que compõem o grupo 1, terem obtido baixas eficiências e os mais baixos ajustes (RMSE e R² ajustado), o que fez com que as estimativas de R fossem altas afetando a média do grupo. A restrição de R não afetou as estimativas dos demais grupos, por isso apenas a equação do grupo 1 foi refeita (Tabela 10) como segue:

Tabela 10 –Equação ajustada para o grupo 1, derivada do modelo Chan e Chu para DQO de efluentes sanitários com fração residual acima de 0,08.

Grupo	Faixa de COVt (mg.L ⁻¹ .d ⁻¹)	K _{ch} (d ⁻¹)	R	RMSE	R ² Ajustado	EQUAÇÃO
1	3,52 -18,63	0,47	0,08	0,123	0,832	$\frac{C}{C_0} = 1 - \left(\frac{t}{2,12 + \frac{t}{0,92}} \right)$

Legenda:

COVt: Carga orgânica volumétrica total

k_{ch}: Coeficiente de degradação do modelo de Chan e Chu

R: Fração residual ou recalcitrante

RMSE: *root mean square error*

R² Ajustado: Coeficiente de determinação ajustado

C/C₀: Concentração remanescente relativa

T: Tempo de retenção hidráulica

As curvas de ajustes do modelo de Chan e Chu aos grupos de COVt estão apresentadas na Figura 6.

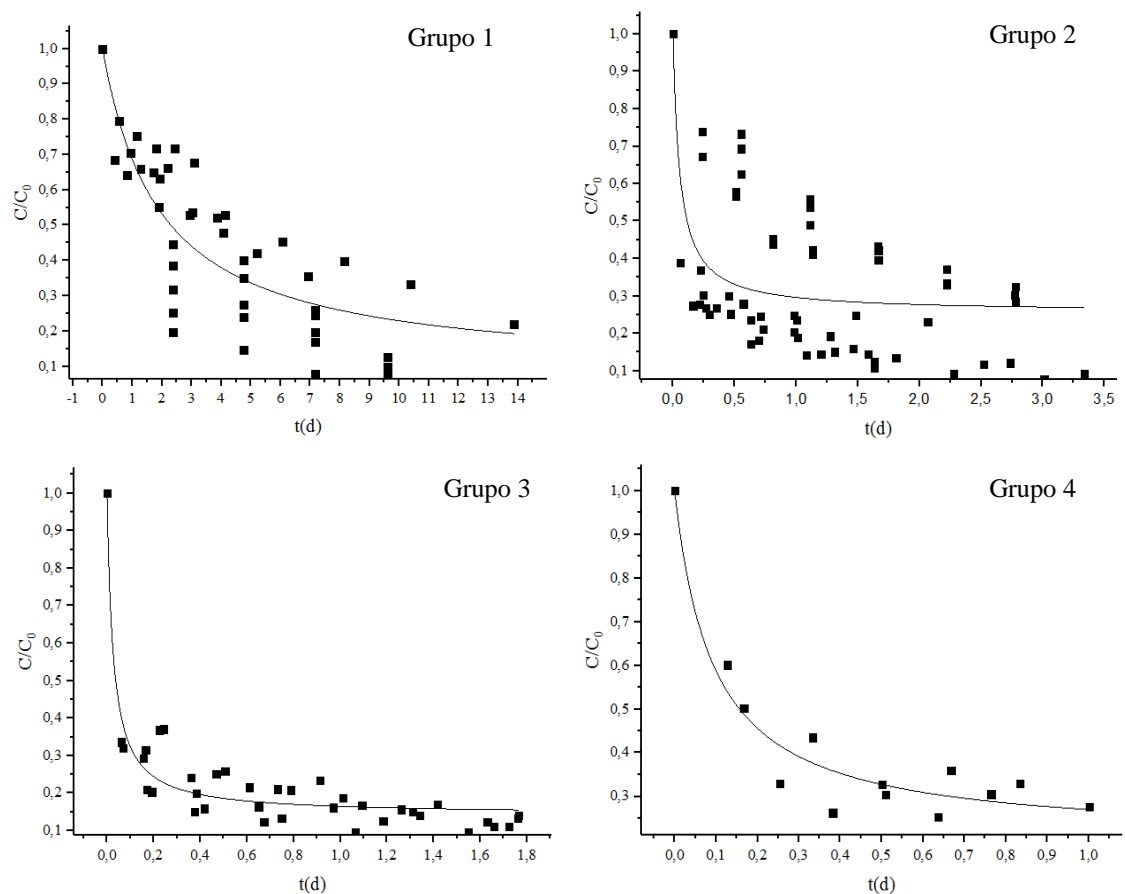


Figura 6: Gráficos de ajuste da curva do modelo Chan e Chu aos dados cinéticos de degradação de DQO por COVt em SACs de escoamento horizontal subsuperficial tratando efluentes sanitários.

Ressalta-se que o grupo 1, que tratou apenas efluentes primários, abarcou os SACs que estão localizados fora do Brasil. Sabe-se que as características dos efluentes sanitários são diferentes de local para local, em geral são ainda mais distintas quando se refere a diferentes países, por isso valores de k e R são variados. Apesar dos SACs

deste grupo serem caracterizados por terem baixa COVt aplicada, notou-se diferenças grandes no valor da fração residual.

Na Tabela 11 são apresentados por grupos de COVt os valores correspondentes de t e área *per capita* para se atingir, em SACs tratando DQO de efluentes sanitários, eficiências acima dos valores mínimos requeridos pela Deliberação Normativa COPAM 01 (2008), tendo como base os valores de k_{ch} e R estimados para cada grupo pelo modelo de Chan e Chu.

Tabela 11 – Valores de tempo de retenção hidráulica e áreas *per capita* para se atingir eficiências de remoção de DQO acima do valor mínimo requerido pela legislação.

Grupos	Q (m ³ .d ⁻¹)*	h (m)	E (m ³ .m ⁻³)	k _{ch} (d ⁻¹)	R	(Eficiência de 65%)**			(Eficiência de 70%)**		
						C/C ₀	t (dias)	Área (m ² /pessoa)	C/C ₀	t (dias)	Área (m ² /pessoa)
1	0,16	0,20	0,50	0,47	0,08	0,35	4,71	7,54	0,30	6,23	9,97
2	0,16	0,20	0,50	13,35	0,26	0,35	0,40	0,64	0,30	0,97	1,55
3	0,16	0,20	0,50	31,92	0,14	0,35	0,08	0,13	0,30	0,12	0,19
4	0,16	0,20	0,50	8,55	0,20	0,35	0,41	0,65	0,30	0,65	1,05

Legenda:

Q: Vazão afluente(m³.d⁻¹)

h: Altura média do SAC

E: macroporosidade do meio suporte

*Contribuição média de esgoto *per capita* por dia de 160 Litros

** A eficiência mínima de remoção para DQO para esgoto sanitário, com base na Deliberação Normativa COPAM 01 de 2008, de 65%, resultados com eficiência maior (75%) foram avaliados.

k_{ch}: Coeficiente de remoção do modelo de Chan e Chu

R: Fração residual do efluente

C/C₀: fração remanescente relativa
t: tempo de retenção hidráulica

Para se atingir uma eficiência mínima requerida pela legislação de 65% de remoção de DQO de efluentes sanitários, as estimativas do tempo e das áreas necessárias por pessoa para tratamento (baseado numa contribuição *per capita* de esgoto de $160 \text{ L.hab}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ com uma profundidade média de 0,20 metros e porosidade do meio suporte de $0,50 \text{ m}^3.\text{m}^{-3}$) são variadas entre os grupos.

O grupo 1 composto por SACs de Villaseñor et al. (2011) e Trang et al. (2010) localizados no hemisfério norte foi o que exigiu maior tempo e área *per capita* como apresentado na Tabela 11. Isto ocorreu devido a estes SACs se diferenciaram dos demais por possuírem maiores profundidades observadas, menores cargas orgânicas aplicadas e caracterizado por ter, em geral, baixos valores de k_{ch} . Nessas condições ao homogeneizar para todos os grupos o mesmo nível de efluente nos reatores (0,20 m) e devido ao baixo coeficiente de degradação ($0,47 \text{ d}^{-1}$) isto fez com que tempos e áreas *per capita* estimadas para o grupo 1 fossem consideravelmente maiores.

Já o grupo 3 se diferenciou dos demais pelo alto valor do coeficiente de degradação, isto proporcionou uma estimativa de área *per capita* baixa, já que baseado nos parâmetros ajustados, a remoção da DQO de 65 e 70% com um valor de $R=0,14$ eram obtidos em um tempo muito curto.

Para o grupo 2 a área *per capita* foi de $0,64 \text{ m}^2$ para obtenção de uma eficiência de degradação de 65% e $1,55 \text{ m}^2$ para obtenção de 70%, este grupo possui uma remoção inicial relativamente rápida da DQO e parcela residual alta, dessa forma a remoção tende a ocorrer praticamente nos primeiros momentos no SAC, ou seja o tempo de tratamento é pequeno, atingindo rapidamente um platô.

Já para o grupo 4, com as mais altas COVt obteve-se áreas um pouco menores: $0,65 \text{ m}^2$ para eficiência requerida de 65% e $1,05 \text{ m}^2$ para 75% de remoção.

3.3.7. Modelo Global de Chan e Chu

A ideia de um modelo global capaz de representar adequadamente a cinética de remoção de DQO de efluentes sanitários para qualquer uma das COVt aplicadas, parece intuitiva, por isso fez-se a regressão não linear englobando o conjunto de dados dos 28 SACs e analisou-se os resultados produzidos.

A partir das curvas de degradação/remoção obtidas a partir da equação de Chan e Chu para cada autor (Figura 7), notou-se que esta exibiu um declínio de concentração acentuado próximo à entrada do SAC e um declínio bem menos pronunciado no decorrer do tempo de retenção hidráulica. Kadlec e Wallace (2008) e Merriman et al.

(2017) descrevem que a remoção de poluentes é geralmente representada por uma remoção exponencial inicial (governada por k) seguido por um platô (governado por C^*), assim a redução da matéria orgânica tende a ocorrer preferencialmente na região de entrada do SAC, fazendo com que haja esta redução do número de células em série. A rápida degradação inicial é esperada devido a predominância dos processos físicos de remoção no início dos SACs (Brasil et al., 2007) e pela própria definição da reação de primeira ordem em que a taxa de remoção é proporcional à concentração do reagente que, neste caso, é maior no trecho inicial.

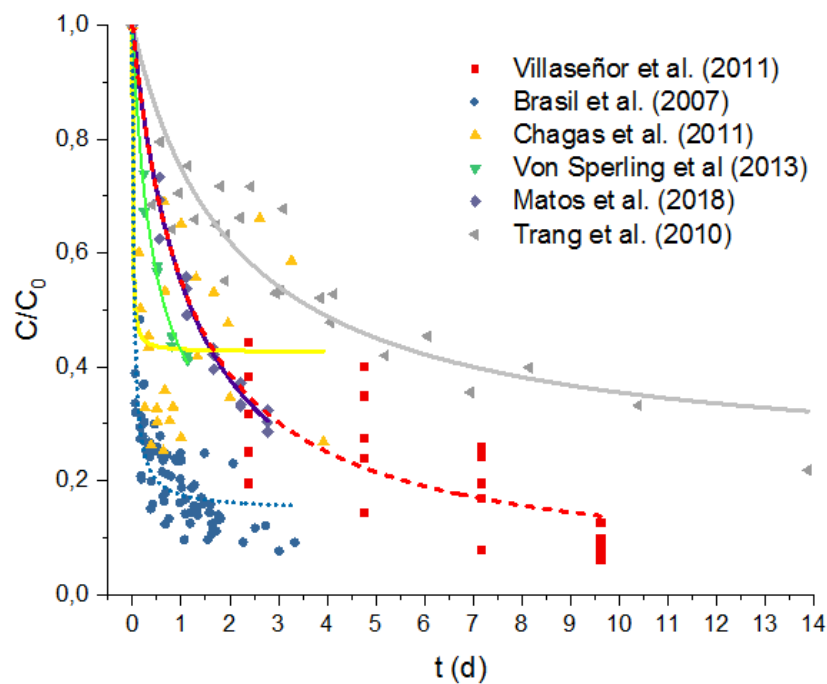


Figura 7. Gráfico dos dados de remoção de DQO por autor e respectivas curvas de ajuste da equação de Chan e Chu (2003).

Fazendo uma regressão não linear com os dados de tempo de retenção hidráulica e concentração relativa remanescente dos 28 SACs obteve-se bons ajustes, com RMSE de 0,168 e R^2 ajustado de 0,687 e valores de k_{ch} e R de $44,37 \text{ d}^{-1}$ e 0,30 respectivamente, avaliando mais detalhadamente o perfil da curva plotada e ponderando-se o significado dos parâmetros com o comportamento físico do processo ocorrente em SACs, optou-se pela exclusão 29 e 30, já que estes dois sistemas contribuíram para um pior ajuste da equação global, fazendo com que o valor de k_{ch} e R da equação geral ficassem maiores devido as baixas eficiências obtidas nestes SACs, retornando assim em uma estimativa alta de R pelo modelo. Entretanto não se pode atribuir que o valor de R

destes sistemas estejam ligados a parcela irreduzível, já que, assim como concluído pelo autor, o tempo havia sido insuficiente para tratar completamente o efluente.

Tal procedimento, com apenas 26 SACs, resultou em uma considerável melhora nos ajustes do modelo indicados por RMSE de 0,141 e R² ajustado de 0,776 e novos valores de k_{ch} e R passaram a ser 29,72 d⁻¹ e 0,26 respectivamente, cuja ajuste levou a equação global (Equação 35):

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \left(\frac{t}{0,03 + \frac{t}{0,74}} \right) \quad \text{Eq. 35}$$

Buscando um ajuste global que se aplique a um grupo de SACs maior, um novo esforço para melhorar a equação calibrada de geral de Chan e Chu foi feito por meio de uma nova regressão não linear unindo desta vez os grupos de COVt 2 (11 SACs) e 4 (2 SACs), estes grupos possuíam estimativas para k_{ch} e R parecidas e por isso proporcionaram ajustes bons com base em RMSE de 0,140 e R² ajustado de 0,761, os SACs destes grupos levaram a uma estimativa para k_{ch}=11,87 d⁻¹ e R=0,25 (Equação 36).

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \left(\frac{t}{0,08 + \frac{t}{0,75}} \right) \quad \text{Eq. 36}$$

Na Tabela 12 constam os valores de tempo retenção hidráulica que se trata do tempo necessário para tratar o efluente produzido por uma pessoa e área *per capita* correspondente, obtidas pelo grupo geral de SACs (26 SACs) e grupos 2 e 4 (13 SACs) para se obter eficiências de remoção de 65% e 70%. A curva de ajuste dos 13 SACs simulou uma remoção mais real, conforme ilustrado na Figura 8, com rápida degradação inicial atingindo um platô após determinado tempo de retenção hidráulica.

Tabela 12 – Valores de tempo de retenção hidráulica e área *per capita* para grupo de SACs Geral

Grupo	Critério	Q (m ³ .d ⁻¹)*	h (m)	E (m ³ .m ⁻³)	k _{ch} (d ⁻¹)	R	(Eficiência de 65%)**			(Eficiência de 70%)**		
							C/C ₀	t (dias)	Área (m ² /pessoa)	C/C ₀	t (dias)	Área (m ² /pessoa)
Regressão Geral	Todos (1, 2, 3 e 4)	0,16	0,20	0,50	29,72	0,26	0,35	0,18	0,29	0,30	0,44	0,70
	Apenas 2 e 4	0,16	0,20	0,50	11,87	0,25	0,35	0,41	0,66	0,30	0,88	1,42

Legenda:

Q: Vazão afluente(m³.d⁻¹)

h: Altura média do SAC

E: macroporosidade do meio suporte

*Contribuição média de esgoto *per capita* por dia de 160 Litros

** A eficiência mínima de remoção para DQO para esgoto sanitário, com base na Deliberação Normativa COPAM 01 de 2008, de 65%, resultados com eficiência maior (75%) foram avaliados.

k_{ch}: Coeficiente de remoção do modelo de Chan e

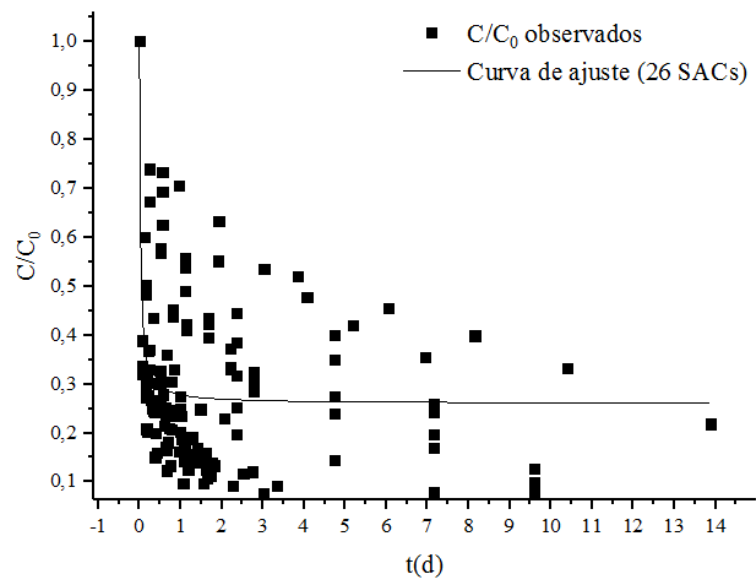
Chu

R: Fração residual do efluente

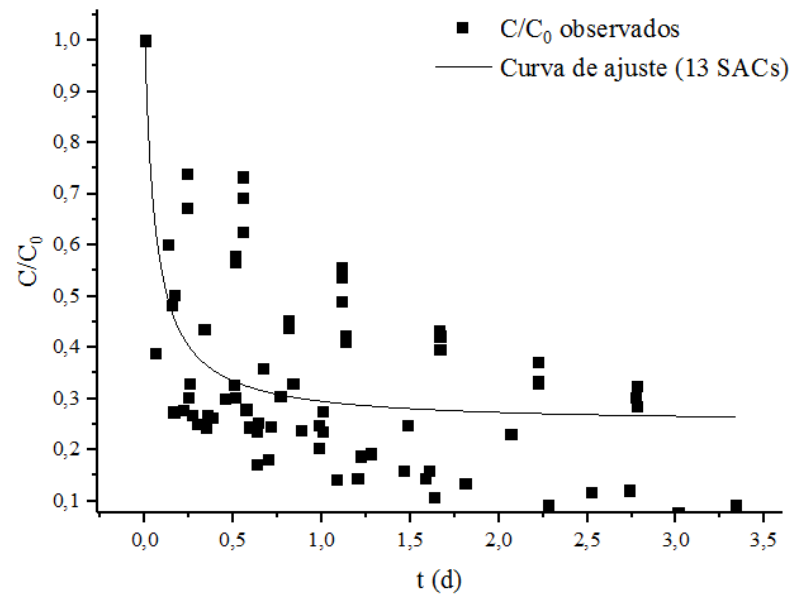
C/C₀: fração remanescente relativa

t: tempo de retenção hidráulica

Figura 8 – Gráfico dos ajustes do modelo de Chan e Chu aos dados de remoção de DQO gerais a) grupos 1, 2, 3 e 4 (26 SACs) e b) grupos 2 e 4 (13 SACs)



a)



b)

Dentro das condições abrangidas por este estudo, os modelos apresentados por grupo podem teoricamente ser usados na previsão da fração da concentração relativa remanescente de SACs de escoamento horizontal subsuperficial tratando DQO de efluentes sanitários, no entanto não se pode dar alta credibilidade e requerer precisão nos resultados estimados devido à grande variabilidade de variáveis que envolvem particularmente cada sistema. Kadlec e Wallace (2008) descrevem que seria muito arriscado depositar grande confiança em qualquer SAC ou grupo de SACs como protótipo para projeto para outros, além disso, seria mera casualidade se um SAC se comportasse como a média da distribuição de outros, por isso o projeto deve ir além do conceito de um valor k agrupado, ou médio, que pode ser usado para qualquer SAC.

3.4. Conclusões

Neste estudo observaram-se evidências de que, apesar do modelo de $P-k-C^*$ já ser consagrado na literatura para o ajuste da cinética de degradação de matéria orgânica, seus resultados foram inferiores ao modelo de Chan e Chu pelos estimadores RMSE, R^2 ajustado e AIC.

Vale ressaltar que, independente da geometria e de outras diferentes características entre os SACs, os valores de P estimados foram iguais a 1,0, para maioria dos SACs, isto fez com que o modelo $P-k-C^*$ perdesse matematicamente uma variável explicativa, que fisicamente não fornecia tanto poder explicativo sobre a variável dependente, já que, mediante a inserção de C^* o grau de dispersão foi deixado em segundo plano.

Para os SACs que o valor de P estimado foi atuante na equação $P-k-C^*$ ($P > 1$) observou-se que esta variável explicativa também não fez sentido físico, apenas estatístico, já que o modelo de Chan e Chu com apenas dois parâmetros (k_{ch} e R) descreveu com maior grau de certeza a degradação de matéria orgânica nos SACs.

Com base no banco de dados analisados o modelo de Chan e Chu (2003) demonstrou ser uma alternativa promissora para dimensionamento de SACs, já que, descreveu com alto grau de ajuste a cinética de degradação de DQO para estes reatores tratando efluentes sanitários.

3.5.Referências

Brasil, M. D. S., de Matos, A. T., Silva, C. M., Cecon, P. R., Soares, A. A. (2007). Modeling of pollution removal in constructed wetlands with horizontal subsurface flow. *Agrartechnische Forschung-Agricultural Engineering Research*, 13(2), 48-56.

Brasil, M. S. (2005). *Desempenho de Sistema Alagado Construído para Tratamento de Esgoto Doméstico*. (Doutorado em Engenharia Agrícola) Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa–MG).

Carleton, J. N., Montas, H. J. (2010). An analysis of performance models for free water surface wetlands. *Water Research*, 44(12), 3595-3606.

Chagas, R. C. (2008). *Utilização de Lírio Amarelo (Hemerocallis flava) em Sistemas Alagados Construídos para tratamento de esgoto doméstico* (Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

Chagas, R. C., De Matos, A. T., Cecon, P. R., Lo Monaco, P. A., França, L. G. F. (2011). Cinética de remoção de matéria orgânica em sistemas alagados construídos cultivados com lírio amarelo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi*, 15(11).

Chan, K. H., Chu, W. (2003). Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere*, 51(4), 305-311.

Costa, R. A. (2016). *Fatores Associados aos Parâmetros Ajustados na Equação de Cinética de Primeira Ordem Modificada Utilizada em Sistemas Alagados Construídos*. 2016. 111 f. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CREH-MG 01 de 2008 (2008) 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. Diário do Executivo, Belo Horizonte, MG.

Dotro, G., Langergraber, G., Molle, P., Nivala, J., Puigagut, J., Stein, O., Von Sperling, M. (2017). *Treatment Wetlands* (Vol. 7). London, UK: IWA publishing.

Larson, R., Farber, L. (2015). *Estatística Aplicada*. Tradução José Fernando Pereira Gonçalves. (6. ed). São Paulo: Pearson Education Brasil.

Hoffmann, H., Platzer, C., Winker, M., von Muench, E. (2011). Technology review of constructed wetlands: Subsurface flow constructed wetlands for greywater and domestic wastewater treatment. *Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH, Eschborn, Germany, 11*.

Jordão, E. P., Pessoa, C. A. (2017). *Tratamento de Esgotos Domésticos*. 8ª edição. Rio de Janeiro.

Kadlec, R. H. (2000). The inadequacy of first-order treatment wetland models. *Ecological Engineering*, 15(1-2), 105-119.

Kadlec, R. H., Wallace, S. (2008). *Treatment Wetlands*. CRC press. (2^a ed). Boca Raton: Flórida. 1046 p.

Kadlec, R. H., Cuvellier, C., Stober, T. (2010). Performance of the Columbia, Missouri, treatment wetland. *Ecological Engineering*, 36(5), 672-684.

Kadlec, R. H., Pries, J., Lee, K. (2012). The Brighton treatment wetlands. *Ecological Engineering*, 47, 56-70.

Levenspiel, O. (2000). *Engenharia das Reações Químicas*. São Paulo: Edgard Blucher. 584p.

Matos, A. T., de Matos, M. P., Costa, R. A., von Sperling, M. (2018). Influence of the geometric configuration of unplanted horizontal subsurface flow constructed wetlands in the adjustment of parameters of organic matter decay models. *Journal of Water Process Engineering*, 22, 123-130.

Matos, A. T., Mozart, D. S., Monaco, P. A. L. (2013). Efeito da taxa de carregamento sobre a remoção de poluentes de esgoto em sistemas alagados construídos Effect of loading rate on removal of pollutants from wastewater in constructed wetlands. *Engenharia Agrícola*, 33(2), 319-331.

Merriman, L. S., Hathaway, J. M., Burchell, M. R., Hunt, W. F. (2017). Adapting the Relaxed Tanks-in-Series Model for Stormwater Wetland Water Quality Performance. *Water*, 9(9), 691.

Motulsky, H., Christopoulos, A. (2004). *Fitting Models to Biological Data Using Linear and Nonlinear Regression: a practical guide to curve fitting*. Oxford University Press.

Paoli, A. C. (2010). *Análise de desempenho e comportamento de wetlands horizontais de fluxo subsuperficial baseado em modelos hidráulicos e cinéticos* (Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia UFMG. Belo Horizonte, MG. 159 f).

Paoli, A. C., von Sperling, M. (2013). Avaliação das condições hidrodinâmicas de wetlands de escoamento horizontal subsuperficial (unidades plantada e não plantada). *Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais*, 1(2), 213-222.

Spiess, A. N., Neumeyer, N. (2010). An evaluation of R2 as an inadequate measure for nonlinear models in pharmacological and biochemical research: a Monte Carlo approach. *BMC Pharmacology*, 10(1), 6.

Trang, N. T. D., Konnerup, D., Schierup, H. H., Chiem, N. H., Brix, H. (2010). Kinetics of pollutant removal from domestic wastewater in a tropical horizontal subsurface flow constructed wetland system: effects of hydraulic loading rate. *Ecological Engineering*, 36(4), 527-535.

USEPA - E. P. A. (2000) *Constructed Wetland Treatment for Municipal Wastewater Treatment*. Office of Research and Development, U. E. Cincinnati, Ohio: EPA 625-R-99-010 2000. 165 p.

Villaseñor, J., Mena, J., Fernández, F. J., Gómez, R., de Lucas, A. (2011). Kinetics of domestic wastewater COD removal by subsurface flow constructed wetlands using different plant species in temperate period. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 91(7-8), 693-707.

von Sperling, M. (2002) Lagoas de estabilização. In: *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*. Belo Horizonte, MG: Editora UFMG, 3(2) 196p.

von Sperling, M., de Paoli, A. C. (2013). First-order COD decay coefficients associated with different hydraulic models applied to planted and unplanted horizontal subsurface-flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 57, 205-209.

3.6 Sugestões para trabalhos futuros

Para novas pesquisas sugere-se:

- Empregar o modelo Chan e Chu na simulação da cinética de degradação de matéria orgânica, porém fixando um valor de R , já que se conhece melhor os parâmetros do modelo.
- Realizar um comparativo da estimativa das áreas obtidas pelo modelo Chan e Chu a partir das equações globais com as áreas reais dos SACs.
- Os resultados desse trabalho abrem caminho para que o modelo de Chan e Chu possa ser testado na simulação e otimização do processo de remoção de matéria orgânica em outros sistemas de tratamento de efluentes.

APÊNDICES

Tabela A-1. Dados Gerais dos Sistemas Alagados Construídos

SAC	Autor	Local	Estação do Ano	Tipo de Efluente	Espécie vegetal	COV _t (g.m ⁻³ .d ⁻¹)	L (m)	L/B	h méd (m)	Q (m ³ .d ⁻¹)	C ₀ (g.m ⁻³)	Tipo de substrato	Inclinação (%)	ξ (m ³ .m ⁻³)	t (d)	L (m)	C (g.m ⁻³)	C/C ₀
1	Villaseñor et al. (2011)	Cidade Real - Sul da Espanha	Primavera/ Verão	Primário	Não vegetado	8,25	2,50	3,85	0,59	0,04	197,00	Cascalho 6-9 mm	1,00	0,40	0,00	0,00	197,00	1,00
															2,36	0,63	75,75	0,38
															4,75	1,25	68,95	0,35
															7,16	1,88	51,06	0,26
															9,60	2,50	25,00	0,13
2	Villaseñor et al. (2011)	Cidade Real - Sul da Espanha	Primavera/ Verão	Primário	<i>Phragmites australis</i>	8,25	2,50	3,85	0,59	0,04	197,00	Cascalho 6-9 mm	1,00	0,40	0,00	0,00	197,00	1,00
															2,36	0,63	87,60	0,44
															4,75	1,25	78,93	0,40
															7,16	1,88	48,01	0,24
															9,60	2,50	19,40	0,10
3	Villaseñor et al. (2011)	Cidade Real - Sul da Espanha	Primavera/ Verão	Primário	<i>Lythrum salicaria</i>	8,25	2,50	3,85	0,59	0,04	197,00	Cascalho 6-9 mm	1,00	0,40	0,00	0,00	197,00	1,00
															2,36	0,63	62,61	0,32
															4,75	1,25	47,23	0,24
															7,16	1,88	38,71	0,20
															9,60	2,50	12,51	0,06
4	Villaseñor et al. (2011)	Cidade Real - Sul da Espanha	Primavera/ Verão	Primário	<i>Cladium mariscus</i>	8,25	2,50	3,85	0,59	0,04	197,00	Cascalho 6-9 mm	1,00	0,40	0,00	0,00	197,00	1,00
															2,36	0,63	49,62	0,25
															4,75	1,25	54,20	0,28
															7,16	1,88	33,45	0,17
															9,60	2,50	16,33	0,08

Tabela A-1. Dados Gerais dos Sistemas Alagados Construídos (Continuação)

SAC	Autor	Local	Estação do Ano	Tipo de Efluente	Espécie vegetal	COV _t (g.m ⁻³ .d ⁻¹)	L (m)	L/B	h méd (m).	Q (m ³ .d ⁻¹)	C ₀ (g.m ⁻³)	Tipo de substrato	Inclinação (%)	ε (m ³ .m ⁻³)	t (d)	L (m)	C (g.m ⁻³)	C/C ₀
5	Villaseñor et al. (2011)	Cidade Real - Sul da Espanha	Primavera/ Verão	Primário	<i>Iris pseudacorus</i>	8,25	2,50	3,85	0,59	0,04	197,00	Cascalho 6-9 mm	1,00	0,40	0,00	0,00	197,00	1,00
															2,36	0,63	38,70	0,20
															4,75	1,25	28,65	0,15
															7,16	1,88	15,51	0,08
															9,60	2,50	14,81	0,08
6	Brasil (2005) e Brasil et al. (2007)	Viçosa - Sudeste do Brasil	Inverno/Pri mavera	Primário	<i>Typha Sp.</i>	52,66	24,00	24,00	0,23	1,703	187,00	Brita #0 - 7mm	0,50	0,48	0,00	0,00	187,00	1,00
															0,22	4,00	52,00	0,28
															0,45	8,00	56,00	0,30
															0,71	12,00	46,00	0,25
															0,98	16,00	38,00	0,20
															1,27	20,00	36,00	0,19
															1,58	24,00	27,00	0,14
7	Brasil (2005) e Brasil et al. (2007)	Viçosa - Sudeste do Brasil	Primavera	Primário	<i>Typha Sp.</i>	72,66	24,00	24,00	0,23	1,652	266,00	Brita #0 - 7mm	0,50	0,48	0,00	0,00	266,00	1,00
															0,23	4,00	98,00	0,37
															0,47	8,00	67,00	0,25
															0,73	12,00	56,00	0,21
															1,01	16,00	50,00	0,19
															1,31	20,00	40,00	0,15
															1,63	24,00	33,00	0,12

Tabela A-1. Dados Gerais dos Sistemas Alagados Construídos (Continuação)

SAC	Autor	Local	Estação do Ano	Tipo de Efluente	Espécie vegetal	COVt (g.m ⁻³ .d ⁻¹)	L (m)	L/B	h méd (m).	Q (m ³ d ⁻¹)	C ₀ (g.m ⁻³)	Tipo de substrato	Inclinação (%)	ξ (m ³ .m ⁻³)	t (d)	L (m)	C (g.m ⁻³)	C/C ₀
8	Brasil (2005) e Brasil et al. (2007)	Viçosa - Sudeste do Brasil	Primavera/ Verão	Primário	<i>Typha Sp.</i>	93,60	24,00	24,00	0,23	1,53	370,00	Brita #0 - 7mm	0,50	0,48	0,00	0,00	370,00	1,00
															0,24	4,00	137,00	0,37
															0,51	8,00	96,00	0,26
															0,79	12,00	77,00	0,21
															1,09	16,00	62,00	0,17
															1,42	20,00	63,00	0,17
															1,76	24,00	49,00	0,13
9	Brasil (2005) e Brasil et al. (2007)	Viçosa - Sudeste do Brasil	Inverno/Pri mavera	Primário	<i>Typha Sp.</i>	48,05	24,00	24,00	0,18	1,33	176,00	Brita #0 - 7 mm	1,00	0,48	0,00	0,00	176,00	1,00
															0,15	4,00	85,00	0,48
															0,35	8,00	43,00	0,24
															0,59	12,00	43,00	0,24
															0,88	16,00	42,00	0,24
															1,22	20,00	33,00	0,19
															1,60	24,00	28,00	0,16
10	Brasil (2005) e Brasil et al. (2007)	Viçosa - Sudeste do Brasil	Primavera	Primário	<i>Typha Sp.</i>	70,89	24,00	24,00	0,18	1,284	269,00	Brita #0 - 7mm	1,00	0,48	0,00	0,00	269,00	1,00
															0,16	4,00	79,00	0,29
															0,36	8,00	65,00	0,24
															0,61	12,00	58,00	0,22
															0,91	16,00	63,00	0,23
															1,26	20,00	42,00	0,16
															1,66	24,00	30,00	0,11

Tabela A-1. Dados Gerais dos Sistemas Alagados Construídos (Continuação)

SAC	Autor	Local	Estação do Ano	Tipo de Efluente	Espécie vegetal	COV _t (g.m ⁻³ .d ⁻¹)	L (m)	L/B	h méd (m).	Q (m ³ d ⁻¹)	C ₀ (g.m ⁻³)	Tipo de substrato	Inclinação (%)	ε (m ³ .m ⁻³)	t (d)	L (m)	C (g.m ⁻³)	C/C ₀
11	Brasil (2005) e Brasil et al. (2007)	Viçosa - Sudeste do Brasil	Primavera/ Verão	Primário	<i>Typha Sp.</i>	92,24	24,00	24,00	0,18	1,208	372,00	Brita #0 - 7mm	1,00	0,48	0,00	0,00	372,00	1,00
															0,17	4,00	117,00	0,31
															0,38	8,00	74,00	0,20
															0,65	12,00	61,00	0,16
															0,97	16,00	60,00	0,16
															1,34	20,00	52,00	0,14
															1,76	24,00	52,00	0,14
12	Brasil (2005) e Brasil et al. (2007)	Viçosa - Sudeste do Brasil	Inverno/Pri mavera	Primário	<i>Typha Sp.</i>	26,19	24,00	24,00	0,18	0,762	165,00	Brita #0 - 7mm	1,00	0,48	0,00	0,00	165,00	1,00
															0,24	4,00	50,00	0,30
															0,57	8,00	46,00	0,28
															0,99	12,00	41,00	0,25
															1,48	16,00	41,00	0,25
															2,07	20,00	38,00	0,23
															2,74	24,00	20,00	0,12
13	Brasil (2005) e Brasil et al. (2007)	Viçosa - Sudeste do Brasil	Primavera	Primário	<i>Typha Sp.</i>	37,63	24,00	24,00	0,179 5	0,692	261,00	Brita #0 - 7mm	1,00	0,48	0,00	0,00	261,00	1,00
															0,27	4,00	70,00	0,27
															0,63	8,00	45,00	0,17
															1,08	12,00	37,00	0,14
															1,63	16,00	28,00	0,11
															2,28	20,00	24,00	0,09
															3,01	24,00	20,00	0,08

Tabela A-1. Dados Gerais dos Sistemas Alagados Construídos (Continuação)

SAC	Autor	Local	Estação do Ano	Tipo de Efluente	Espécie vegetal	COVt (g.m ⁻³ .d ⁻¹)	L (m)	L/B	h méd (m).	Q (m ³ d ⁻¹)	C ₀ (g.m ⁻³)	Tipo de substrato	Inclinação (%)	ε (m ³ .m ⁻³)	t (d)	L (m)	C (g.m ⁻³)	C/C ₀
14	Brasil (2005) e Brasil et al. (2007)	Viçosa - Sudeste do Brasil	Primavera/ Verão	Primário	<i>Typha Sp.</i>	46,74	24,00	24,00	0,18	0,625	359,00	Brita #0 - 7mm	1,00	0,48	0,00	0,00	359,00	1,00
															0,30	4,00	90,00	0,25
															0,70	8,00	65,00	0,18
															1,20	12,00	52,00	0,14
															1,81	16,00	48,00	0,13
															2,52	20,00	42,00	0,12
															3,34	24,00	33,00	0,09
15	Brasil (2005) e Brasil et al. (2007)	Viçosa - Sudeste do Brasil	Inverno/Pri mavera	Primário	<i>Typha Sp.</i>	46,52	24,00	24,00	0,14	1,081	157,00	Brita #0 - 7mm	1,50	0,48	0,00	0,00	157,00	1,00
															0,06	4,00	61,00	0,39
															0,16	8,00	43,00	0,27
															0,35	12,00	42,00	0,27
															0,63	16,00	37,00	0,24
															1,00	20,00	37,00	0,24
															1,46	24,00	25,00	0,16
16	Brasil (2005) e Brasil et al. (2007)	Viçosa - Sudeste do Brasil	Primavera	Primário	<i>Typha Sp.</i>	72,35	24,00	24,00	0,14	1,019	259,00	Brita #0 - 7mm	1,50	0,48	0,00	0,00	259,00	1,00
															0,06	4,00	87,00	0,34
															0,17	8,00	54,00	0,21
															0,38	12,00	39,00	0,15
															0,67	16,00	32,00	0,12
															1,06	20,00	25,00	0,10
															1,55	24,00	25,00	0,10

Tabela A-1. Dados Gerais dos Sistemas Alagados Construídos (Continuação)

SAC	Autor	Local	Estação do Ano	Tipo de Efluente	Espécie vegetal	COV _t (g.m ⁻³ .d ⁻¹)	L (m)	L/B	h méd (m).	Q (m ³ .d ⁻¹)	C ₀ (g.m ⁻³)	Tipo de substrato	Inclinação (%)	ξ (m ³ .m ⁻³)	t (d)	L (m)	C (g.m ⁻³)	C/C ₀
17	Brasil (2005) e Brasil et al. (2007)	Viçosa - Sudeste do Brasil	Primavera/ Verão	Primário	<i>Typha Sp.</i>	90,14	24,00	24,00	0,14	0,92	359,00	Brita #0 - 7mm	1,50	0,48	0,00	0,00	359,00	1,00
															0,07	4,00	115,00	0,32
															0,19	8,00	73,00	0,20
															0,42	12,00	57,00	0,16
															0,75	16,00	48,00	0,13
															1,18	20,00	45,00	0,13
															1,72	24,00	40,00	0,11
18	Chagas (2008) e Chagas et al. (2011)	Viçosa - Sudeste do Brasil	Outono/Inv erno	Primário	<i>Hemerocallis flava</i>	42,92	24,00	24,00	0,25	0,74	417,60	Brita #0 - 7mm	0,00	0,48	0,00	0,00	417,60	1,00
															0,65	4,00	288,23	0,69
															1,31	8,00	232,44	0,56
															1,96	12,00	198,99	0,48
															2,62	16,00	275,99	0,66
															3,27	20,00	244,80	0,59
															3,92	24,00	111,90	0,27
19	Chagas (2008) e Chagas et al. (2011)	Viçosa - Sudeste do Brasil	Outono/Inv erno	Primário	<i>Hemerocallis flava</i>	86,72	24,00	24,00	0,25	1,45	430,60	Brita #0 - 7mm	0,00	0,48	0,00	0,00	430,60	1,00
															0,33	4,00	195,58	0,45
															0,67	8,00	229,73	0,53
															1,00	12,00	280,54	0,65
															1,34	16,00	180,08	0,42
															1,67	20,00	228,69	0,53
															2,00	24,00	149,10	0,35

Tabela A-1. Dados Gerais dos Sistemas Alagados Construídos (Continuação)

SAC	Autor	Local	Estação do Ano	Tipo de Efluente	Espécie vegetal	COVt (g.m ⁻³ .d ⁻¹)	L (m)	L/B	h méd (m).	Q (m ³ d ⁻¹)	C ₀ (g.m ⁻³)	Tipo de substrato	Inclinação (%)	ε (m ³ .m ⁻³)	t (d)	L (m)	C (g.m ⁻³)	C/C ₀
20	Chagas (2008) e Chagas et al. (2011)	Viçosa - Sudeste do Brasil	Outono/ Inverno	Primário	<i>Hemerocallis flava</i>	221,37	24,00	24,00	0,25	2,90	549,60	Brita #0 - 7mm	0,00	0,48	0,00	0,00	549,60	1,00
															0,17	4,00	276,01	0,50
															0,33	8,00	238,97	0,43
															0,50	12,00	179,61	0,33
															0,67	16,00	197,31	0,36
															0,83	20,00	181,42	0,33
															1,00	24,00	151,50	0,28
21	Chagas (2008) e Chagas et al. (2011)	Viçosa - Sudeste do Brasil	Outono/ Inverno	Bruto	<i>Hemerocallis flava</i>	317,67	24,00	24,00	0,25	3,80	601,90	Brita #0 - 7mm	0,00	0,48	0,00	0,00	601,90	1,00
															0,13	4,00	361,74	0,60
															0,25	8,00	198,03	0,33
															0,38	12,00	157,88	0,26
															0,51	16,00	182,56	0,30
															0,64	20,00	151,86	0,25
															0,76	24,00	183,70	0,31
22	De Paoli (2010) e von Sperling et al. (2013)	Belo Horizonte - Sudeste do Brasil	Outono/ Inverno	Secundário	<i>Typha latifolia</i>	29,15	25,10	8,37	0,30	7,50	87,80	Escória de aciaria	0,50	0,40	0,00	0,00	87,80	1,00
															0,24	6,28	64,90	0,74
															0,51	12,55	49,80	0,57
															0,81	18,83	38,40	0,44
															1,13	25,10	37,10	0,42

Tabela A-1. Dados Gerais dos Sistemas Alagados Construídos (Continuação)

SAC	Autor	Local	Estação do Ano	Tipo de Efluente	Espécie vegetal	COVt (g.m ⁻³ .d ⁻¹)	L (m)	L/B	h méd (m).	Q (m ³ .d ⁻¹)	C ₀ (g.m ⁻³)	Tipo de substrato	Inclinação (%)	ε (m ³ .m ⁻³)	t (d)	L (m)	C (g.m ⁻³)	C/C ₀
23	De Paoli (2010) e von Sperling et al. (2013)	Belo Horizonte - Sudeste do Brasil	Outono/ Inverno	Secundário	<i>Não plantado</i>	29,15	25,10	8,37	0,30	7,50	87,80	Escória de aciaria	0,50	0,40	0,00	0,00	87,80	1,00
															0,24	6,28	59,10	0,67
															0,51	12,55	50,70	0,58
															0,81	18,83	39,80	0,45
															1,13	25,10	36,10	0,41
24	Costa (2016) e Matos et al. (2018)	Viçosa - Sudeste do Brasil	Inverno	Bruto	<i>Não possui</i>	28,29	1,00	1,00	0,20	0,03	187,13	Brita #0 - 9,25 mm	0,00	0,42	0,00	0,00	187,13	1,00
															0,56	0,20	116,93	0,62
															1,11	0,40	100,70	0,54
															1,67	0,60	78,95	0,42
															2,22	0,80	62,58	0,33
2,78	1,00	60,65	0,32															
25	Costa (2016) e Matos et al. (2018)	Viçosa - Sudeste do Brasil	Inverno	Bruto	<i>Não possui</i>	28,29	2,00	4,00	0,20	0,03	187,13	Brita #0 - 9,25 mm	0,00	0,42	0,00	0,00	187,13	1,00
															0,56	0,40	129,75	0,69
															1,11	0,80	91,83	0,49
															1,67	1,20	74,03	0,40
															2,22	1,60	61,76	0,33
2,78	2,00	53,47	0,29															
26	Costa (2016) e Matos et al. (2018)	Viçosa - Sudeste do Brasil	Inverno	Bruto	<i>Não possui</i>	28,29	2,70	7,30	0,20	0,03	187,13	Brita #0 - 9,25 mm	0,00	0,42	0,00	0,00	187,13	1,00
															0,56	0,54	137,16	0,73
															1,11	1,08	104,32	0,56
															1,67	1,62	81,11	0,43
															2,22	2,16	69,52	0,37
2,78	2,70	56,60	0,30															

Tabela A-1. Dados Gerais dos Sistemas Alagados Construídos (Continuação)

SAC	Autor	Local	Estação do Ano	Tipo de Efluente	Espécie vegetal	COV _t (g.m ⁻³ .d ⁻¹)	L (m)	L/B	h méd (m).	Q (m ³ .d ⁻¹)	C ₀ (g.m ⁻³)	Tipo de substrato	Inclinação (%)	ξ (m ³ .m ⁻³)	t (d)	L (m)	C (g.m ⁻³)	C/C ₀
27	Trang et al. (2010)	Can Tho - Sul do Vietnã	Outono/inverno	Primário	<i>Phragmites vallatoria</i>	3,52	13,00	8,13	0,94	0,64	106,28	Areia de Rio (d 0,25-0,43 mm)	1,00	0,46	0,00	0,00	106,28	1,00
															1,91	1,90	58,60	0,55
															3,86	3,80	55,35	0,52
															6,06	5,90	48,26	0,45
															8,15	7,85	42,38	0,40
															10,39	9,90	35,32	0,33
13,87	13,00	23,22	0,22															
28	Trang et al. (2010)	Can Tho - Sul do Vietnã	Inverno	Primário	<i>Phragmites vallatoria</i>	7,37	13,00	8,13	0,95	1,29	111,10	Areia de Rio (d 0,25-0,43 mm)	1,00	0,46	0,00	0,00	111,10	1,00
															0,95	1,90	78,32	0,70
															1,93	3,80	70,18	0,63
															3,03	5,90	59,47	0,54
															4,07	7,85	53,12	0,48
															5,20	9,90	46,65	0,42
6,94	13,00	39,50	0,36															
29	Trang et al. (2010)	Can Tho - Sul do Vietnã	Inverno	Primário	<i>Phragmites vallatoria</i>	12,50	13,00	8,13	0,94	2,16	112,35	Areia de Rio (d 0,25-0,43 mm)	1,00	0,46	0,00	0,00	112,35	1,00
															0,57	1,90	89,37	0,80
															1,15	3,80	84,62	0,75
															1,81	5,90	80,59	0,72
															2,43	7,85	80,52	0,72
															3,10	9,90	76,13	0,68
4,14	13,00	59,32	0,53															

Tabela A-1. Dados Gerais dos Sistemas Alagados Construídos (Continuação)

SAC	Autor	Local	Estação do Ano	Tipo de Efluente	Espécie vegetal	COVt (g.m ⁻³ .d ⁻¹)	L (m)	L/B	h méd (m)	Q (m ³ d ⁻¹)	C ₀ (g.m ⁻³)	Tipo de substrato	Inclinação (%)	ε (m ³ .m ⁻³)	t (d)	L (m)	C (g.m ⁻³)	C/C ₀
30	Trang et al. (2010)	Can Tho - Sul do Vietnã	Primavera	Primário	<i>Phragmites vallatoria</i>	18,63	13,00	8,13	0,94	3,04	119,32	Areia de Rio (d 0,25-0,43 mm)	1,00	0,46	0,00	0,00	119,32	1,00
															0,41	1,90	81,70	0,68
															0,82	3,80	76,60	0,64
															1,29	5,90	78,64	0,66
															1,73	7,85	77,45	0,65
															2,21	9,90	78,98	0,66
															2,95	13,00	63,15	0,53

Legenda:

COVt- Carga Orgânica Volumétrica Total (g.m⁻³.d⁻¹)

L- Comprimento (m)

L/B- Comprimento dividido por largura

ε- macroporosidade (m³/m³)

t – Tempo (dias)

C₀-Concentração de entrada (mg.L⁻¹)

C – Concentração de saída (mg.L⁻¹)

C/C₀-Concentração remanescente relativa

Tabela A-2. Parâmetros obtidos pelos modelos para cada SAC

Autores	SAC'S	ρ	σ	$1/\rho =$ kch	$1/\sigma$	$R=1-$ $1/\sigma$	C*	P (P>0)	k_p (P>0)	R (P>0)	C* mg.L ⁻¹ (P>0)	P (P>=1)	k_p	R	C* mg.L ⁻¹
		Chan e Chu						P-K-C* P>0				P-K-C* P>1			
Villaseñor et al. (2011)	1	1,58	1,07	0,63	0,94	0,06	12,43	0,66	0,78	0,00	0,00	1,00	0,67	0,06	12,42
	2	2,16	1,00	0,46	1,00	0,00	0,00	1,32	0,39	0,00	0,00	1,32	0,39	0,00	0,00
	3	1,21	1,01	0,83	0,99	0,01	1,72	0,86	0,93	0,00	0,00	1,00	0,84	0,01	1,73
	4	0,76	1,08	1,31	0,92	0,08	14,97	0,53	2,22	0,00	0,00	1,00	1,42	0,08	14,96
	5	0,54	1,03	1,85	0,97	0,03	5,11	0,75	2,39	0,00	0,00	1,00	1,90	0,03	5,11
	6	0,06	1,20	18,17	0,83	0,17	31,27	0,27	95,82	0,00	0,00	1,00	21,81	0,17	31,27
	7	0,11	1,10	8,85	0,91	0,09	23,24	0,55	12,68	0,00	0,00	1,00	9,69	0,09	23,24
	8	0,12	1,10	8,25	0,91	0,09	33,90	0,62	11,20	0,03	10,26	1,00	9,08	0,09	33,90
	9	0,10	1,14	9,60	0,88	0,12	21,40	4,31	7,98	0,19	32,96	4,31	7,98	0,19	32,96
Brasil (2005) e Brasil et al. (2007)	10	0,04	1,17	23,17	0,85	0,15	39,77	0,29	111,56	0,00	0,00	1,00	27,20	0,15	39,77
	11	0,05	1,13	18,86	0,89	0,11	41,48	1,70	15,65	0,13	49,94	1,70	15,64	0,13	49,94
	12	0,06	1,23	16,68	0,81	0,19	31,23	0,22	164,32	0,00	0,00	1,00	20,57	0,19	31,23
	13	0,08	1,07	12,07	0,94	0,06	16,83	0,52	22,63	0,00	0,00	1,00	12,90	0,06	16,83
	14	0,07	1,10	13,78	0,91	0,09	33,31	0,38	46,91	0,00	0,00	1,00	15,19	0,09	33,31
	15	0,02	1,25	42,75	0,80	0,20	31,33	0,24	273,27	0,03	4,28	1,00	53,41	0,20	31,33
	16	0,03	1,10	37,57	0,91	0,09	22,55	0,66	55,53	0,06	14,49	1,00	41,15	0,09	22,55
	17	0,02	1,12	40,24	0,89	0,11	38,71	0,78	55,22	0,09	33,54	1,00	45,10	0,11	38,71
Chagas (2008) e Chagas et al. (2011)	18	1,18	1,53	0,85	0,65	0,35	145,25	0,28	1,17	0,00	0,00	1,00	1,30	0,35	145,25
	19	0,03	1,93	37,57	0,52	0,48	206,93	0,06	4775,90	0,00	0,00	1,00	72,37	0,48	206,93
	20	0,13	1,31	7,99	0,76	0,24	129,91	0,32	14,06	0,00	0,00	1,00	10,46	0,24	129,91
	21	0,13	1,16	7,98	0,86	0,14	81,90	1255100000000,00	7,34	0,26	157,79	2952800000,00	7,34	0,26	157,20

Tabela A-2. Parâmetros obtidos pelos modelos para cada SAC (continuação)

Autores	SAC'S	ρ	σ	$1/\rho =$ Kch	$1/\sigma$	$R=1-$ $1/\sigma$	C*	P (P>0)	k_p (P>0)	R (P>0)	C* mg.L ⁻¹ (P>0)	P (P>=1)	k_p	R	C* mg.L ⁻¹
				Chan e Chu				P-K-C* P>0				P-K-C* P>1			
De Paoli (2010) e von Sperling et al. (2013)	22	0,60	1,13	1,65	0,88	0,12	10,41	164100000000,00	2,23	0,36	31,26	470274000000,00	2,24	0,36	31,32
	23	0,46	1,30	2,15	0,77	0,23	20,14	0,45	2,46	0,00	0,00	1,00	2,79	0,23	20,14
Costa (2016) e Matos et al. (2018)	24	0,98	1,12	1,02	0,89	0,11	20,20	0,65	1,11	0,00	0,00	1,00	1,15	0,11	20,20
	25	1,12	1,00	0,89	1,00	0,00	0,00	504563000000,00	0,94	0,23	43,45	211027000,00	0,94	0,23	43,49
	26	1,33	1,00	0,75	1,00	0,00	0,00	5,78	0,71	0,15	27,87	5,78	0,71	0,15	27,87
	27	2,73	1,22	0,37	0,82	0,18	19,38	0,43	0,50	0,00	0,00	1,00	0,45	0,18	19,38
Trang et al. (2010)	28	2,56	1,24	0,39	0,81	0,19	21,18	0,50	0,44	0,00	0,00	1,00	0,48	0,19	21,18
	29	2,57	1,91	0,39	0,52	0,48	53,39	0,21	0,52	0,00	0,00	1,00	0,74	0,48	53,38
	30	0,35	2,44	2,89	0,41	0,59	70,52	0,08	22,93	0,00	0,00	1,00	7,08	0,59	70,52

Tabela A-3. Escolha do melhor modelo com base no coeficiente de ajuste R^2 ajustado e RMSE

Autores	SAC'S	RMSE (CHAN E CHU)	R² Ajustado (CHAN E CHU)	RMSE (P-k-C*)	R² Ajustado (P-k-C*)	Melhor modelo (RMSE)	Melhor modelo (R² Ajustado)
Villaseñor et al. (2011)	1	0,060	0,969	0,073	0,953	Chan e Chu	Chan e Chu
	2	0,073	0,954	0,088	0,934	Chan e Chu	Chan e Chu
	3	0,047	0,983	0,058	0,975	Chan e Chu	Chan e Chu
	4	0,060	0,973	0,074	0,960	Chan e Chu	Chan e Chu
	5	0,016	0,998	0,019	0,998	Chan e Chu	Chan e Chu
Brasil (2005) e Brasil et al. (2007)	6	0,038	0,984	0,042	0,980	Chan e Chu	Chan e Chu
	7	0,012	0,998	0,013	0,998	Chan e Chu	Chan e Chu
	8	0,010	0,999	0,011	0,999	Chan e Chu	Chan e Chu
	9	0,034	0,987	0,034	0,987	Chan e Chu	Chan e Chu
	10	0,037	0,985	0,042	0,981	Chan e Chu	Chan e Chu
	11	0,008	0,999	0,006	1,000	P-k-C*	P-k-C*
	12	0,045	0,977	0,050	0,971	Chan e Chu	Chan e Chu
	13	0,009	0,999	0,010	0,999	Chan e Chu	Chan e Chu
	14	0,011	0,999	0,012	0,999	Chan e Chu	Chan e Chu
	15	0,028	0,990	0,032	0,988	Chan e Chu	Chan e Chu
	16	0,008	0,999	0,009	0,999	Chan e Chu	Chan e Chu
	17	0,005	1,000	0,005	1,000	Chan e Chu	Chan e Chu
Chagas (2008) e Chagas et al. (2011)	18	0,126	0,682	0,141	0,602	Chan e Chu	Chan e Chu
	19	0,106	0,758	0,119	0,697	Chan e Chu	Chan e Chu
	20	0,027	0,988	0,030	0,985	Chan e Chu	Chan e Chu
	21	0,059	0,955	0,048	0,970	P-k-C*	P-k-C*
De Paoli (2010) e von Sperling et al. (2013)	22	0,023	0,991	0,021	0,993	P-k-C*	P-k-C*
	23	0,022	0,991	0,027	0,987	Chan e Chu	Chan e Chu

Tabela A-3. Escolha do melhor modelo com base no coeficiente de ajuste R^2 ajustado e RMSE

Autores	SAC'S	RMSE (CHAN E CHU)	R^2 Ajustado (CHAN E CHU)	RMSE (P-k-C*)	R^2 Ajustado (P-k-C*)	Melhor modelo (RMSE)	Melhor modelo (R^2 Ajustado)
Costa (2016) e Matos et al. (2018)	24	0,027	0,989	0,031	0,985	Chan e Chu	Chan e Chu
	25	0,014	0,997	0,008	0,999	P-k-C*	P-k-C*
	26	0,019	0,995	0,008	0,999	P-k-C*	P-k-C*
Trang et al. (2010)	27	0,058	0,945	0,065	0,932	Chan e Chu	Chan e Chu
	28	0,024	0,987	0,027	0,984	Chan e Chu	Chan e Chu
	29	0,052	0,867	0,058	0,834	Chan e Chu	Chan e Chu
	30	0,046	0,903	0,051	0,878	Chan e Chu	Chan e Chu

Tabela A-4. Melhor modelo com base no estimador AIC obtidos pela ferramenta de comparação de modelos do Origin Pro 2017.

Autores	SACs	AIC Chan e Chu	AIC P-k-C*	AIC
Villaseñor et al. (2011)	1	-0,736	—*	Não Conclusivo
	2	1,338	—	Não Conclusivo
	3	-3,073	—	Não Conclusivo
	4	-0,615	—	Não Conclusivo
	5	-14,097	—	Não Conclusivo
	6	-34,136	-20,136	Chan e Chu
Brasil (2005) e Brasil et al. (2007)	7	-50,224	-36,224	Chan e Chu
	8	-53,340	-39,340	Chan e Chu
	9	-35,648	-23,188	Chan e Chu
	10	-34,365	-20,365	Chan e Chu
	11	-56,432	-48,417	Chan e Chu
	12	-31,890	-17,890	Chan e Chu
	13	-53,904	-39,904	Chan e Chu
	14	-51,625	-37,625	Chan e Chu
	15	-38,212	-24,212	Chan e Chu
	16	-55,536	-41,536	Chan e Chu
	17	-63,192	-49,192	Chan e Chu
	Chagas (2008) e Chagas et al. (2011)	18	-17,363	-3,363
19		-19,725	-5,725	Chan e Chu
20		-38,845	-24,845	Chan e Chu
21		-28,083	-18,551	Chan e Chu
De Paoli (2010) e von Sperling et al. (2013)	22	-35,559	—	Não Conclusivo
	23	-35,976	—	Não Conclusivo
Costa (2016) e Matos et al. (2018)	24	-27,790	2,210	Chan e Chu
	25	-35,415	-12,071	Chan e Chu
	26	-31,809	-14,784	Chan e Chu
	27	-28,163	-14,163	Chan e Chu
Trang et al. (2010)	28	-40,310	-26,310	Chan e Chu
	29	-29,837	-15,837	Chan e Chu
	30	-31,616	-17,616	Chan e Chu

Resultados não conclusivos para AIC do modelo P-k-C ocorreram devido ao número de observações ser insuficiente em relação ao número de parâmetros.