



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA

**USO DE *WETLANDS* CONSTRUÍDOS NA REMOÇÃO DE
17 α -METILTESTOSTERONA DE ÁGUAS DE
PISCICULTURA**

Andréa Paula Jardim Castanha

Toledo – Paraná – Brasil

2019



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA

USO DE WETLANDS CONSTRUÍDOS NA REMOÇÃO DE
17 α -METILTESTOSTERONA DE ÁGUAS DE
PISCICULTURA

Andréa Paula Jardim Castanha

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Cleber Antônio Lindino

MARÇO/2019

Toledo – PR

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Castanha, Andréa Paula Jardim

Uso de wetlands construídos na remoção de 17alfa-metiltestosterona de águas de piscicultura / Andréa Paula Jardim Castanha; orientador(a), Cleber Antônio Lindino, 2019.

52 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, 2019.

1. Tratamento de Efluente. 2. Resíduos sólidos. 3. Terra Diatomácea. 4. Poluentes Emergentes. I. Lindino, Cleber Antônio. II. Título.

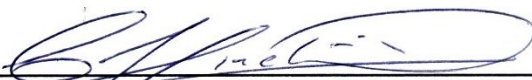
FOLHA DE APROVAÇÃO

Andrea Paula Jardim Castanha

“Uso de *wetlands* construídos na remoção de 17 α -metiltestosterona de águas de piscicultura”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais – Mestrado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, pela Comissão Examinadora composta pelos membros:

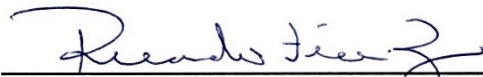
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Cleber Antônio Lindino
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Presidente)



Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti
Universidade Estadual do Oeste do Paraná



Prof. Dr. Ricardo Fiori Zara
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Aprovada em: 08 de março de 2019.
Local de defesa: Sala 06 – Unioeste Toledo.

DEDICATÓRIA

Às memórias de meus queridos pai José e irmãos Adalberto e Adaltón sábios homens, que me incentivaram a adquirir conhecimento.

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora Aparecida que me acompanham, elementos de fé e perseverança para percorrer o meu caminho.

A meu esposo Paulo e minha filha Adriele, pela atenção, dedicação e carinho prestados durante o curso.

A minha mãe Ivone, pelos cuidados, dedicação e incentivo.

A meu orientador professor Dr. Cleber Antônio Lindino, pela oportunidade e ensinamentos ao longo do desenvolvimento da pesquisa.

Aos professores e colaboradores do programa de pós-graduação em Ciências Ambientais, que contribuíram para o meu desenvolvimento acadêmico.

Aos colegas do Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Fotoquímica e Eletroquímica Ambiental (GIPEFEA), especialmente ao Matheus Borghezan Alberton pelo auxílio durante o uso dos equipamentos no laboratório.

A Silvio Antônio Corso Mestre cervejeiro da INAB Cervejaria, por ter gentilmente esclarecido dúvidas, bem como fornecer o Resíduo de Terra Diatomácea.

A Izabel Volkweis Zadinelo e ao Professor Dr. Helton José Alves do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UFPR – Setor Palotina, pelas análises da Terra Diatomácea.

Aos técnicos e responsáveis do laboratório de solos da UTFPR – Toledo, por disponibilizar o laboratório na realização do teste de granulometria.

Ao Professor Dr. Nyamien Yahaut Sebastien por gentilmente ter emprestado o condutivímetro portátil.

A fundação Araucária e a Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro.

E a todos que contribuíram direta e indiretamente para realização deste trabalho, o meu muito obrigada.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	METODOLOGIA DA PESQUISA	21
2.1	Localização	21
2.2	Montagem do sistema	22
2.3	Volume dos Sistemas	27
2.4	Procedimento experimental etapa batelada	28
2.5	Determinação da hidrodinâmica do Sistema com traçador salino	29
2.6	Etapa fluxo contínuo	29
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
3.1	Caracterização do Resíduo de Terra Diatomácea (TD)	31
3.2	Caracterização de Terra Diatomácea <i>In natura</i>	32
3.2	Análise granulométrica da Areia	35
3.3	Avaliação do sistema de WC na etapa batelada	36
3.4	Análise da hidrodinâmica do sistema com traçador salino	41
3.5	Avaliação dos sistemas de WC na Etapa em Fluxo contínuo	42
4	CONCLUSÃO	44
5	REFERENCIAS	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular da 17 α -metiltestosterona (MT).	12
Figura 2: <i>Wetland</i> construído subsuperficial de fluxo vertical.....	16
Figura 3: Caule que permite a troca de gases de uma macrófita emergente.	17
Figura 4: Aspecto morfológico do material diatomáceo. (a) diatomita <i>in natura</i> da lagoa de água doce.(b) Carapaça de diatomita <i>in natura</i> da Mina Ponte.....	19
Figura 5: Esquema do processo cervejeiro.	20
Figura 6: Fotografia e desenho esquemático das estruturas com as dimensões do sistema. Unidade de medida em centímetros.	22
Figura 7: Fotografias apresentando a montagem do substrato.	23
Figura 8: <i>layout</i> e dimensões do substrato do sistema <i>wetland</i> construído.	24
Figura 9: Aspecto do Resíduo Terra Diatomácea	25
Figura 10: Fotografias mostrando o ensaio granulométrico.	26
Figura 11: Imagem dos sistemas de <i>wetlands</i> construídos no início do replantio das mudas. Protótipos PI e PII: substrato terra diatomácea e brita; Protótipos PIII e PIV: areia de filtro e brita.....	27
Figura 12: Imagem da montagem do sistema em fluxo.....	30
Figura 13: Mangueira posicionada nos protótipos.....	30
Figura 14: Difratometria de Raios-X (DRX) da terra diatomácea FW-14 <i>in natura</i>	33
Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da TD FW-14. a) ampliação de 5.000 vezes. b) ampliação de 15.000 vezes.	33
Figura 16: Microscopia eletrônica de varredura (MEV), da TD FW-50. a) ampliação de 5.000 vezes. b) ampliação de 15.000 vezes.	34
Figura 17: Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), em (a) amostra FW-14 e em (b) amostra FW-50.	35
Figura 18: Curva Granulométrica da areia de filtro, protótipos PIII e PIV.....	36
Figura 19: Fotografia dos protótipos no início da aplicação de MT.	38
Figura 20: Espectro característico do hormônio 17 α -metiltestosterona em meio aquoso, na concentração de 8,89 mg L ⁻¹ . $\lambda_{\text{máx}}$ = 249 nm.	38
Figura 21: Espectros UV-vis do efluente dos protótipos PI e PII. Protótipos PI antes da aplicação da MT em (a) e, em (b) após a aplicação da MT. Protótipo PII antes da aplicação da MT em (c) e, após da aplicação em (d). Os gráficos em destaque	

(insert) em b e d ampliam a região entre 200 e 270 nm para melhor visualização do resultado.....	39
Figura 22: Espectros UV-vis do efluente dos protótipos PIII e PIV. Protótipos PIII antes da aplicação da MT em (a) e, em (b) após a aplicação. O Protótipo PIV antes da aplicação da MT em (c) e, após a aplicação em (d).....	40
Figura 23: Curva de distribuição da condutividade elétrica do efluente em função do tempo. (—) protótipo PII; (—) protótipo PIV.....	42
Figura 24: Espectros UV-vis do efluente dos protótipos PII e PIV, fluxo contínuo. Protótipo PII em (a) e protótipo PIV em (b). As diferentes curvas referem-se a oito amostras coletadas em cada um dos três testes de fluxo contínuo realizados.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Volumes dos protótipos aferidos em triplicata. Valores expressam as médias e o coeficiente de variação (%).....	27
Tabela 2: Caracterização do resíduo de filtro de cervejaria com terra diatomácea...31	31
Tabela 3: Características das partículas da Terra diatomácea <i>in natura</i>	32
Tabela 4: Resultado da análise EDS nas amostras de TD FW-14 e FW-50.	35
Tabela 5: Resultados do monitoramento físico-químicos e biológicos dos protótipos, referente às aplicações de MT. Valores expressam resultados das análises do efluente (saída) dos protótipos.	37

RESUMO

CASTANHA, A. P. J. Uso de *wetlands* construídos na remoção de 17 α -metiltestosterona de águas de piscicultura. 52 páginas. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE. Toledo, 08 de Março de 2019.

A piscicultura vem se destacando no cenário nacional após incorporar técnicas de cultivo e manejo que aperfeiçoaram a produção e, dentre elas, está a masculinização dos alevinos realizada com a administração do hormônio 17 α -metiltestosterona. No entanto, há poucas ações preventivas na atividade para que este efluente, contendo o hormônio, seja lançado *in natura* no ambiente aquático. Portanto, há a eminente necessidade do desenvolvimento de técnicas adequadas para o tratamento do efluente que possam reter o hormônio. O presente trabalho trata da montagem do sistema de *wetlands* construídos de escoamento subsuperficial e fluxo vertical para a retenção do hormônio 17 α -metiltestosterona e, para isso, desenvolveu-se a construção de quatro protótipos contendo como substrato o resíduo de terra diatomácea e areia de filtro, com análises de UV/VIS, pH, condutividade elétrica, turbidez, DBO e DQO, verificando o desenvolvimento vegetal, retenção do hormônio e a hidrodinâmica do sistema. O sistema contendo terra diatomácea favoreceu o desenvolvimento vegetal, mas no protótipo composto por areia de filtro o desenvolvimento foi inibido pela ausência de nutrientes. No monitoramento dos parâmetros físico-químicos constatou-se que o protótipo com terra diatomácea continha valores elevados de condutividade elétrica, promovido pela decomposição da carga orgânica presente no resíduo e na análise de DBO e DQO após a estabilização do sistema, constatou-se a eficiência de 99,99 % de remoção. Todos os parâmetros aferidos ficaram dentro dos valores estabelecidos pela legislação vigente. Os resultados foram satisfatórios em todos os aspectos, demonstrando que os dois substratos podem ser utilizados e a técnica de *wetlands* construídos considerada como promissora no tratamento de efluentes contendo o hormônio 17 α -metiltestosterona.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de efluente; Resíduos sólidos; Terra Diatomácea; Poluentes emergentes.

ABSTRACT

CASTANHA, A. P. J. Use of constructed wetlands on the removal of 17 α -methyltestosterone from fish farming waters. 52 pages. Dissertation (Master's degree) - Western Parana State University - UNIOESTE. Toledo, March 08, 2019.

The fish farming has been highlighting in the national scene after incorporating cultivation and management techniques that improved the production and among them is the masculinization of the fingerlings realized with the administration of the hormone 17 α -methyltestosterone. However, there are few preventive actions in the activity so that this effluent, containing the hormone, is released *in natura* in the aquatic environment. Therefore, there is the imminent need to develop adequate techniques for the treatment of the effluent that can retain the hormone. The present work treats the system montage of constructed wetlands whit subsurface flow and vertical flow for the retention of 17 α -methyltestosterone hormone for this development of making of four prototypes containing as substrate the diatomaceous earth residue and filter sand, with analyzes UV-vis, pH, electrical conductivity, turbidity, BOD and COD, verifying the development of vegetable, retention of the hormone and hydrodynamics of the system. The system containing diatomaceous earth favored development of vegetable, but the sand filter compound development was inhibited by the absence of nutrients. At the monitoring of physical-chemical parameters it was found that the prototype with diatomaceous earth contained high values of electrical conductivity, promoted by the decomposition organic matter present in the residue and In the analysis of BOD and COD after the stabilization of the system, was verified the efficiency of 99.99% of removal. All parameters were within the values established by current legislation. The results were satisfactory in all respects, evidencing that the two substrates can be used and the constructed wetlands technique considered promising in the treatment of effluents containing the hormone 17 α -methyltestosterone.

KEY WORDS: Effluent treatment; Solid wastes; Diatomaceous earth; Emerging pollutants.

1 INTRODUÇÃO

A água, elemento fundamental para a manutenção da vida no planeta e recurso natural para diversas atividades econômicas, tem sua qualidade diminuída ao longo do tempo e, por isso busca-se soluções pautadas no desenvolvimento sustentável para evitar a poluição e a inacessibilidade de água potável (ZORZI; TURATTI; MAZARINO, 2016). Logo, há constante preocupação referente a seus usos e em preservar suas características quali-quantitativas.

O Brasil detém parte significativa da quantidade dos recursos hídricos disponível no mundo e, de acordo com a Agência Nacional das Águas (ANA, 2018), estima-se que o país possua 12% da disponibilidade de água doce no planeta.

Diante desta disponibilidade hídrica, o Brasil vem se destacando na Aquicultura que, de acordo com Tiago e Giancesella (2003), apresenta uso intensivo deste recurso. A aquicultura define-se como a atividade produtiva de cultivo de organismos vivos, cujo ciclo de vida em condição natural se desenvolve total ou parcialmente em meio aquático (BRASIL, 2009). A atividade se divide em diferentes tipos de cultivo sendo eles: a piscicultura (criação de peixes); carnicultura (criação e camarões); ranicultura (criação de rãs); malacocultura (criação de moluscos ostras e mexilhões); algicultura (cultivo de algas); e outras espécies de menor comércio e trata-se de uma atividade econômica em constante expansão (SHULTER; VIEIRA, FILHO, 2017). De acordo com dados divulgados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2017), dentre os ramos da Aquicultura, a piscicultura é a que mais se destaca na produção nacional. O Brasil registrou no ano de 2017 a produção nacional de 485,2 mil toneladas. O Paraná conseguiu assumir a primeira posição no *ranking* nacional de produção, com considerável aumento na produção, sobretudo na região Oeste do Estado. Dentre as espécies de peixes criados no país, a tilápia segue como sendo a mais cultivada, representando 58,4% do total da despesca nacional e o aumento na produção de tilápia no Oeste do estado influenciou para o Paraná assumir a liderança no *ranking* nacional (IBGE, 2017). O município de Toledo-PR vem se destacando no cenário nacional na atividade de Alevinocultura, que, de acordo com o IBGE (2016) ocupa a segunda colocação na produção de Alevinos no *ranking* nacional de produção municipal.

A Tilápia no ambiente natural apresenta-se em ambos os sexos e as fêmeas frequentemente gastam parte de sua energia durante a reprodução, nos cuidados despendidos com a prole e, conseqüentemente, são menores que as tilápias machos da mesma idade. Com isso, um dos principais entraves da tilapicultura foi a característica reprodutiva das fêmeas que superpovoavam os tanques e dificultava o cultivo comercial. Apenas com a adoção de técnicas de masculinização foi possível superar o problema de superpovoamento, maximizar o crescimento dos peixes e, assim, obter melhor nível de desempenho zootécnico na produção (OLIVEIRA *et al.*, 2007). A masculinização é realizada utilizando principalmente o hormônio sintético 17 α -metiltestosterona¹ (MT) apresentado na Figura 1, que é adicionado na ração logo que se inicia o estado pós-larva, durante os seus primeiros 30 dias de vida, ainda quando o sexo não está definido (KUBITZA, 2009). Comumente, o uso do hormônio é empregado em excesso para garantir maior taxa de indivíduos masculinos, logo, a ração impregnada de MT pode acumular na lagoa (BARBOSA *et al.*, 2013; RIMA, RAHMAN, SARKER, 2017).

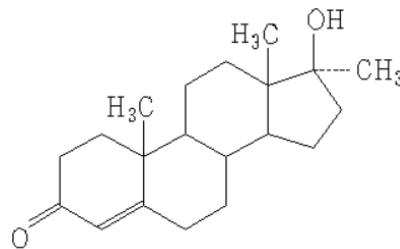


Figura 1: Estrutura molecular da 17 α -metiltestosterona (MT).

Fonte: AIST, 2018.

As pós-larvas se desenvolvem e passam a ser alevinos quando apresentam todas as nadadeiras, respiração branquial e a forma de um peixe adulto com tamanho de 3 a 6 cm, sendo obtidos no final da masculinização (MACIEL, 2015). A atividade de Alevinocultura contempla o processo inicial no cultivo de peixes e a etapa posterior será a comercialização para os viveiros de engorda. Assim, todo o processo posterior depende da qualidade no desempenho das técnicas de

¹ Derivado sintético de fórmula molecular C₂₀H₃₀O₂, massa molar de 302,458 g mol⁻¹, andrógeno, com efeitos anabolizantes (PUBCHEM, 2017).

melhoramento genético, bem como o processo de masculinização garantidos por padrão de qualidade.

A atividade *a priori* se preocupou em conter a superpopulação e desenvolver a atividade comercial sem, no entanto, preocupar-se com os danos ambientais causados durante o processo de masculinização. Contudo, há uma constante preocupação com os impactos ambientais gerados na piscicultura, principalmente quanto ao uso de substâncias andrógenas, bem como o lançamento *in natura* do efluente gerado desta atividade nos corpos hídricos receptores, o qual pode ser uma fonte de contaminação e poluição dos ecossistemas aquáticos.

A legislação brasileira apresenta-se omissa quanto aos níveis de lançamentos de efluentes da piscicultura contendo o hormônio MT nos recursos hídricos, assim como padrões de potabilidade que limitem sua presença em água para fins potáveis. Na literatura, há alguns estudos que verificam o possível problema causado em saturar o ambiente com estes compostos. De acordo com Bila e Dezotti (2003), os compostos utilizados na medicina veterinária, em diversas atividades, dentre elas a aquicultura merecem atenção, devido à alteração do ambiente e mudanças nos ecossistemas, referente a substâncias persistentes presentes.

Chang *et al.* (2009) identificaram traços de compostos em ambientes aquáticos denominados como desreguladores endócrinos e, entre estes componentes está o andrógeno testosterona. No Brasil, há poucos estudos sobre a contaminação do ambiente aquático e principalmente pelas mudanças que ocorrem nos organismos submetidos a esta contaminação (TORRES *et al.*, 2012). Contudo, no estudo realizado por Rivero-Wendt *et al.* (2016), expondo embriões de peixes zebras à concentrações de MT comumente utilizadas no Brasil, com efeito agudo, constatou-se que este hormônio pode provocar alterações, sobretudo mal formação de cauda, edemas, desenvolvimento anormal da cabeça e atraso na eclosão, indicando possíveis efeitos toxicológicos no ambiente. Em outro estudo, Amorin (2014), investigou tanques nos quais é realizada a reprodução e masculinização de peixes, encontrando MT nos sedimentos dos tanques, indicando uma deposição de hormônio oriunda da aplicação da ração.

A preocupação com a contaminação dos ambientes aquáticos e as alterações no meio natural não são mencionadas nas legislações ambientais ligadas a piscicultura, visto que estão direcionadas no âmbito da qualidade das águas para cultivo dos organismos aquáticos, referente ao enriquecimento das águas por

nitrogênio e fosforo, relacionados com o processo de eutrofização e contaminação por organismos patogênicos, assim como alguns compostos químicos orgânicos e inorgânicos. Os valores e limites máximos estão descritos na Resolução CONAMA nº 357/2005, que trata sobre a classificação das águas e diretrizes ambientais para o seu enquadramento de acordo com seus usos preponderantes, assegurando o nível de qualidade, avaliados por padrões e condições específicos (BRASIL, 2005).

No âmbito referente ao lançamento de efluentes oriundos da atividade, a Resolução CONAMA nº 430/2011, que dispõe sobre os padrões de lançamento de efluente, em seu artigo 11 veda apenas o lançamento de efluentes da aquicultura nas águas de classe especial e não há limites definidos para o hormônio MT nas substâncias apontadas nos padrões de lançamento (BRASIL, 2011).

A aquicultura, pelo seu caráter poluidor, pode contribuir para a degradação ambiental, logo, consta na Resolução CONAMA nº 237/1997 como uma atividade sujeita ao licenciamento ambiental (BRASIL, 1997) e este processo é regulamentado pela Resolução CONAMA nº 413/2009 que determina o licenciamento ambiental da aquicultura e, em seu Anexo VII, trata das informações mínimas para o Licenciamento Ambiental de unidades produtoras de formas jovens de organismos aquáticos, e sobre os impactos ambientais a obrigatoriedade de relatar os impactos gerados na atividade, assim como as ações mitigatórias e compensatórias (BRASIL, 2009).

A Portaria nº 215/2018 do Instituto Ambiental do Paraná (IAP), que estabelece critérios para o licenciamento ambiental no estado do Paraná na piscicultura, não menciona padrões específicos no uso do hormônio MT, porém menciona a necessidade de conservação da qualidade das águas, bem como a eminente necessidade de listar os possíveis impactos ambientais, indicando respectivas ações mitigadoras e compensatórias (PARANÁ, 2018). Logo, a atenuação dos possíveis impactos causados pela atividade pode servir de base para o fortalecimento da produção e o desenvolvimento econômico sustentável. Kubitzka (2015), por meio de levantamento realizado junto aos produtores de peixes, apontou que a expansão da piscicultura está sendo limitada principalmente pela dificuldade dos produtores em obter as licenças ambientais.

A mitigação de problemas gerados em atividades produtivas de diversos setores da economia, tais como tratamento dos efluentes é um processo fundamental que auxiliam na preservação ambiental e a manutenção da qualidade

dos recursos naturais. Zaniboni (2005) diz que há diversas possibilidades de tratamento do efluente da piscicultura, visto a sua similaridade com o doméstico, porém o tratamento convencional tem custo elevado para a atividade, desta forma outros tratamentos menos onerosos estão sendo incorporados, dentre eles destaca-se os tratamentos naturais com macrófitas aquáticas.

A ecotecnologia empregada com o uso de macrófitas denominada de *wetlands* construídos, de acordo com Sezerino *et al.* (2015) vem sendo empregada no Brasil, principalmente a partir da década de 2000, com resultados satisfatórios no tratamento de efluentes domésticos. Na literatura, pesquisas destacam o potencial de adaptabilidade do sistema de *wetlands* construídos e alta eficiência no tratamento de esgoto (ROUSSO *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2018). *Wetlands* significa áreas úmidas (como brejos, pântanos, mangues etc.). Estas, de acordo com Junk *et al.* (2014), são áreas que ocorrem naturalmente ou artificialmente, na interface de ecossistemas entre os ambientes terrestres e aquáticos, e permanecem permanentemente ou periodicamente com solos encharcados, de água doces, salobras ou salgadas com comunidade de plantas ou animais adaptados a estas condições.

O tratamento de efluentes com *wetlands* construídos (WC) usa como modelo *wetlands* naturais, ou seja, são construídos sistemas artificiais que se espelham nos ambientes naturais. A utilização desta técnica com efluente de piscicultura vem sendo estudada com o intuito de melhorar a qualidade das águas dos tanques. Assunção *et al.* (2017) ressaltaram a viabilidade do emprego da técnica de WC na aquicultura, por apresentar custo baixo, fácil instalação e manutenção e por proporcionar melhorias na qualidade das águas.

Silva, Losekann e Hisano (2013) destacam como vantagens dos sistemas de WC no tratamento de efluente da piscicultura a ausência de produção de lodo, que pode ser “substituído” pela produção da biomassa vegetal; efluentes com características físico-químicas e biológicas propícias para o descarte ou reaproveitamento e versatilidade na construção, pois os *wetlands* podem ser construídos em grande ou pequena escala e se adaptar a topografia do local, e propiciar a sociedade benefícios, como atrativo paisagístico e *habitat* de peixes e animais selvagens, assim como auxiliar no desenvolvimento de pesquisas.

Além de promover a redução de nutrientes, os WC apresentam eficiência na remoção de substâncias químicas, no processo biológico de absorção e

biodegradação realizado pelas plantas contribuindo na redução da substância no ambiente aquático (DORDIO *et al.*, 2010). Dentre as substâncias químicas removidas pelos WC está o conjunto de substâncias químicas denominadas de micropoluentes ou contaminantes químicos emergentes, e, dentre a relação destes poluentes está o hormônio empregado na aquicultura (DOTRO *et al.*, 2017, p. 137).

De maneira geral, o sistema de WC é denominado conforme o escoamento que pode ser superficial ou subsuperficial, assim como seu fluxo e o emprego da técnica mais adequada vai depender da finalidade do tratamento, bem como a eficiência almejada. O escoamento subsuperficial é empregado no tratamento de esgoto doméstico e amplamente utilizado na Europa, e este é dividido de acordo com seu fluxo, em vertical, horizontal ou híbrido. Neste sistema, o tipo de vegetação empregada é a macrófita tipo Emergente, Figura 2 (VYMAZAL, 2007; DOTRO *et al.*, 2017; GORGOGLIONE e TORRETA, 2018).

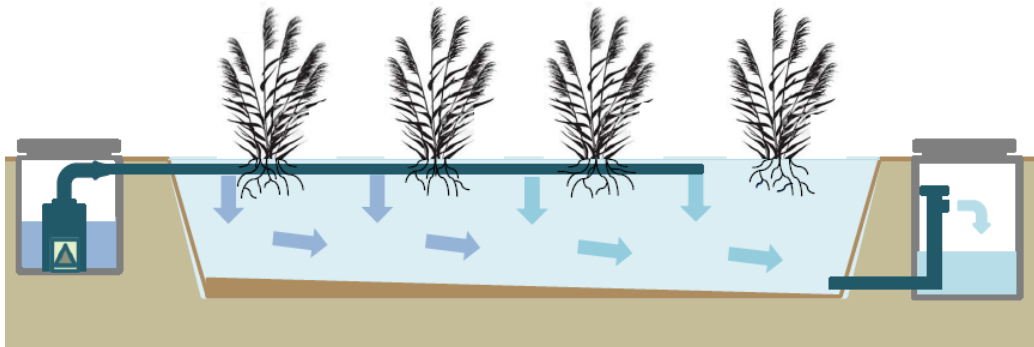


Figura 2: *Wetland* construído subsuperficial de fluxo vertical.

Fonte: Gorgoglione e Torreta, 2018.

O Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA-NRCS, 2002) descreve os mecanismos utilizados pelas plantas macrófitas emergentes, as quais apresentam como características fundamentais a capacidade de sobrevivência em ambientes hostis, que é o caso das zonas úmidas, que apresentam altas cargas orgânicas e solos saturados de água, propiciando um ambiente anaeróbio; entretanto, as adaptações das folhas dessas plantas propiciam seu desenvolvimento nestes ambientes, e as folhas contém lacunas (aerênquimas) que são uma rede de

pequenos tubos ocios no sentido vertical, que leva o ar atmosférico até as raízes e rizomas, além disso, a planta tem lenticelas, que são pequenas aberturas ao longo da planta no sentido horizontal e nas raízes, para facilitar a troca de gases e propiciar a oxigenação (Figura 3).

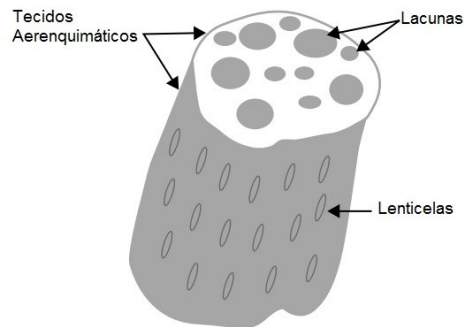


Figura 3: Caule que permite a troca de gases de uma macrófita emergente.

Fonte: Adaptado de USDA-NRCS, 2002.

Os sistemas de *wetlands* para o tratamento de efluentes de escoamento subsuperficial de fluxo vertical (WCFV) são compostos por substratos, nos quais as plantas (macrófitas aquáticas) se fixam (enraízam) e utilizam de nutrientes para o desenvolvimento vegetal. De acordo com Gorgoglione e Torretta (2018), o ambiente anóxico com a presença de zonas aeróbicas, próximas as raízes, promovem a versatilidade no uso deste sistema em diversos tipos de tratamento de efluentes, pela ação da oxidação do efluente e a alternância no ambiente aeróbio e anaeróbio, onde há o desenvolvimento de diversos tipos de microrganismos que auxiliam no processo de redução de macronutrientes, a adsorção de substâncias químicas no substrato e, a eliminação de patógenos sensíveis a mudanças bruscas de oxigenação do meio. Por ser um sistema baseado em sistemas naturais é recomendável o uso de plantas nativas adaptadas à região local e a características do efluente a ser tratado.

O tratamento do efluente no WC segue a seguinte configuração: primeiramente o efluente passará pelo leito composto pela brita, zona de entrada, de onde irá percolar vagarosamente através do material filtrante (areia), até a sua zona de saída. O material mais empregado como substrato no Brasil é a pedra brita tipo um e a areia grossa, provenientes da construção civil (SEZERINO *et al.*, 2015). De

forma geral o substrato auxilia na condução hidráulica do efluente, fornece área apropriada para a fixação de microrganismos, e contribui na filtração e adsorção de poluentes (GORGOGLIONE; TORRETTA, 2018). O substrato pode ser composto pelo solo do próprio local, ou materiais alternativos, que possam ser reaproveitados. Assim, podem-se explorar novas formas de aproveitamento de subprodutos provenientes de outras atividades produtivas.

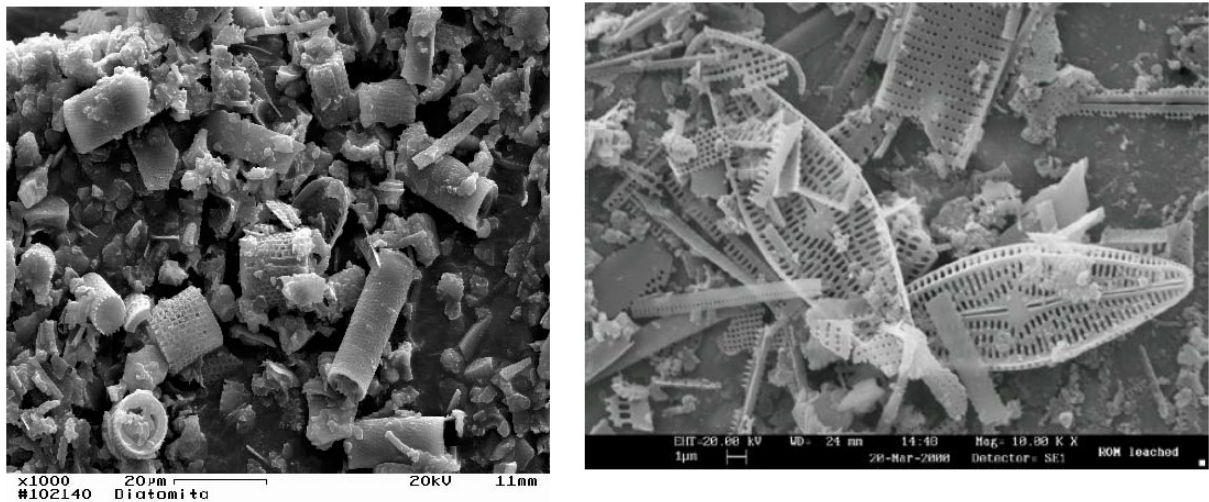
Diante desta possibilidade de reaproveitamento dos processos industriais, o resíduo proveniente dos filtros de clarificação da cerveja (terra do filtro) pode ser um material alternativo a ser estudado com o intuito de otimizar o processo de remoção por meio da sorção de compostos químicos presentes no meio.

A terra do filtro é composta, de acordo com França, Luz e Inforçati (2005), por terra diatomácea ou diatomita, matéria prima mineral de origem sedimentar e biogênica, constituída a partir do acúmulo de carapaça de algas diatomáceas que foram fossilizando em depósitos de sílica, com valor comercial agregado pelas suas propriedades físicas, tais como: baixa densidade aparente, alta porosidade e área superficial, alta capacidade de absorção e inercia química, alta abrasividade, propriedade isolante e alvura, sendo empregada nos processos industriais de filtração de água, bebidas, produtos farmacêuticos, cosméticos, na indústria de tinta e verniz.

A diatomita apresenta-se como um material leve e poroso e sua extração é feita em lavras a céu aberto não sendo necessário o uso de explosivos, pois é um material fácil de quebrar, ocorre em camadas intercaladas em cores diferentes, sendo que as mais escuras indicam a presença de argila e compostos orgânicos, e as claras são constituídas basicamente de diatomita. Após a extração, o material passa pelo beneficiamento para a retirada das impurezas (argila e matéria orgânica) e segue para o processo de calcinação, a forma mais utilizada pela indústria nos processos de filtração e, neste processo, a diatomita é misturada com barrilha (Na_2CO_3) a uma concentração de 2% da massa, cuja função é auxiliar na aglomeração das partículas e na escorificação das impurezas, com temperatura da calcinação variando de 800 a 1000°C. A estrutura fina e porosa dos esqueletos da diatomáceas contribui para a alta porosidade e permeabilidade do material (FRANÇA; LUZ; INFORÇATI, 2005).

Na literatura encontram-se estudos investigando o formato da terra diatomácea que é constituído de uma fase amorfa. Souza *et al.* (2003) encontraram

no depósito na lagoa de Campos dos Goytacazes-RJ, a morfologia da frústula² de formato tubular, com orifícios retangulares tipo colmeia. Outro formato foi encontrado por França e Luz (2002), na Mina Ponte, município de Mucugê-BA, sendo que a frústula de diatomácea que predomina apresenta o formato navicular (Figura 4).



(a)

(b)

Figura 4: Aspecto morfológico do material diatomáceo. (a) diatomita *in natura* da lagoa de água doce. (b) Carapaça de diatomita *in natura* da Mina Ponte.

Fonte: França e Luz (2002); Souza *et al.* (2003).

A terra diatomácea empregada como material filtrante na indústria cervejeira satura com a passagem do afluente e fica colmatada (perda de permeabilidade). A cerveja é uma bebida elaborada com o malte da cevada, água, lúpulo e fermento (ROSA; AFONSO, 2015). O resíduo de terra diatomácea fica saturado por partículas de materiais orgânicos suspensos e levedura, provenientes dos processos anteriores ao da filtração da cerveja, apresentado na Figura 5.

² Parede Celular ou camada externa dura e porosa, das diatomáceas, impregnada de sílica, envolvida por uma fina camada de matéria orgânica, diferenciada por diversos tipos de estruturas, divididas em duas unidades chamadas Tecas, que se encaixam como duas placas de Petri (CAVALCANTE, 2012).



Figura 5: Esquema do processo cervejeiro.

Fonte: Rosa e Afonso, 2015.

O resíduo descartado saturado por partículas retidas advindas do afluente que passou pelos processos de malteação e fermentação da cerveja possui partículas compostas de levedura e matéria orgânica. De acordo com Mello e Pawtowsky (2002), uma empresa de cerveja produz 139.393 kg de resíduo de terra diatomácea anualmente, gerando um custo elevado para o tratamento e disposição final em aterros. O material é classificado como Resíduo de Classe II, na NBR 10.004, apresentando risco a saúde e ao ambiente, por apresentar características de: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água (ABNT, 2004).

De acordo com Sêna e Afonso (2014), quando incorporado ao efluente, a terra diatomácea aumenta o nível de sólidos sedimentáveis. Assim, a indústria busca por novas formas de comercialização deste resíduo para que o subproduto terra diatomácea tenha valor agregado e passe de resíduo de descarte para um subproduto que possa ser comercializado em outra atividade posterior.

Goulart *et al.* (2011) verificaram a possibilidade da reutilização do resíduo terra diatomácea da indústria cervejeira, após o tratamento térmico constituído de duas etapas, sendo a primeira para a remoção de líquidos a 105°C por 4 h e o segundo a 700°C por 6 h para eliminar a matéria orgânica. O método demonstrou ser eficaz, pois desobstruiu os poros, não alterou a morfologia e preservou sua capacidade de filtração. Contudo, o método envolve grande uso de energia para

recuperar o mineral, tornando o processo oneroso, pelo gasto energético empregado durante o processo.

Huanca e Nunes (2016) investigaram o reaproveitamento do resíduo terra diatomácea da indústria cervejeira como um constituinte na produção de filtros cerâmicos para a retenção de material particulado da indústria cerâmica vermelha e o método utilizado demonstrou-se promissor na retenção das partículas, enquadrando a indústria dentro das normas legais exigidas; entretanto, para a reutilização, realizou-se calcinação a 800°C.

Assim, a reutilização do resíduo de terra diatomácea, com a investigação de outros meios que envolvam menor consumo energético para a reutilização do resíduo, pode contribuir para a gestão ambiental e a inserção do resíduo no ciclo econômico, reduzindo o descarte em aterros sanitários.

O presente trabalho teve o objetivo de utilizar o resíduo de material filtrante de cervejaria, constituído por terra diatomácea, como substrato em *wetlands* construídos na remoção do hormônio metiltestosterona empregado em pisciculturas, utilizando-se a macrófita emersa *Eleocharis mutata* (L.) Roem. & Schult., que, de acordo com Alves *et al.* (2015), trata-se de uma espécie nativa do Brasil e, naturalmente encontrada em todas as regiões brasileiras, facilitando a disseminação da ecotecnologia nas demais regiões brasileiras. Além deste fato, observou-se que este tipo de macrófita demonstrou bons resultados quando empregada no tratamento de efluente doméstico por Caselles-Osorio *et al.* (2011), e por Castanha e Gomes (2017) no tratamento de efluente de piscicultura obtendo melhorias na qualidade da água.

2 METODOLOGIA DA PESQUISA

2.1 Localização

O experimento foi desenvolvido na área externa da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste, campus de Toledo, coordenadas geográficas com latitude 24°43'27" sul e longitude 53°45'34" oeste, elevação de 577 m. O clima predominante na região de acordo com a classificação de Köppen-Geiger é o tipo climático Cfa - clima subtropical, que apresenta temperatura média do mês mais frio

inferior a 18°C e no mês mais quente superior a 22°C sem estação de seca definida, e pequena porção do tipo climático Cfb - clima temperado, com verões frescos e mais úmidos do que o inverno, com chuvas abundantes e bem distribuídas (SIMEPAR, 2008).

2.2 Montagem do sistema

O sistema de WC utilizado para compor os protótipos foi o *wetland* de escoamento subsuperficial vertical (WCFV). O sistema de drenagem foi composto por tubos e conexões soldáveis de PVC com 2,5 cm de diâmetro. O sistema de drenagem segue as dimensões do *layout* da Figura 6 e os tubos foram perfurados a cada 1 cm, com orifícios de 0,5 cm de diâmetro acoplados por conexões. O sistema de drenagem foi introduzido em uma caixa tipo container de polietileno e conectado ao adaptador soldável conectado a uma torneira, e todos os tubos e conexões (com “joelho” de 90°, adaptador e T) foram acoplados sem o uso de adesivo.

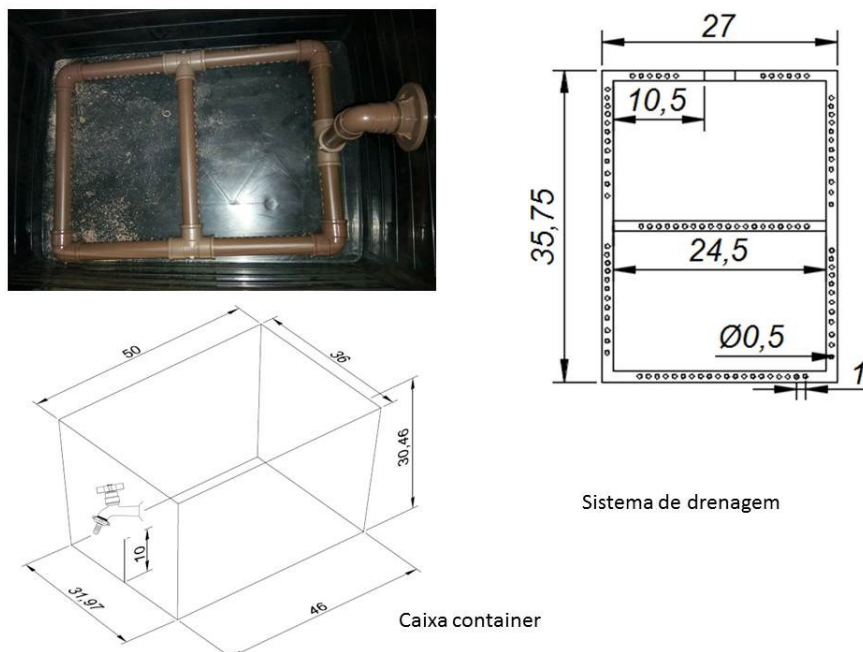


Figura 6: Fotografia e desenho esquemático das estruturas com as dimensões do sistema. Unidade de medida em centímetros.

Fonte: O autor.

Posteriormente, o sistema de drenagem foi envolvido por tela fina fixada por abraçadeiras com clips de fixação em PVC, representado na Figura 7 (a), para evitar o bloqueio dos orifícios.

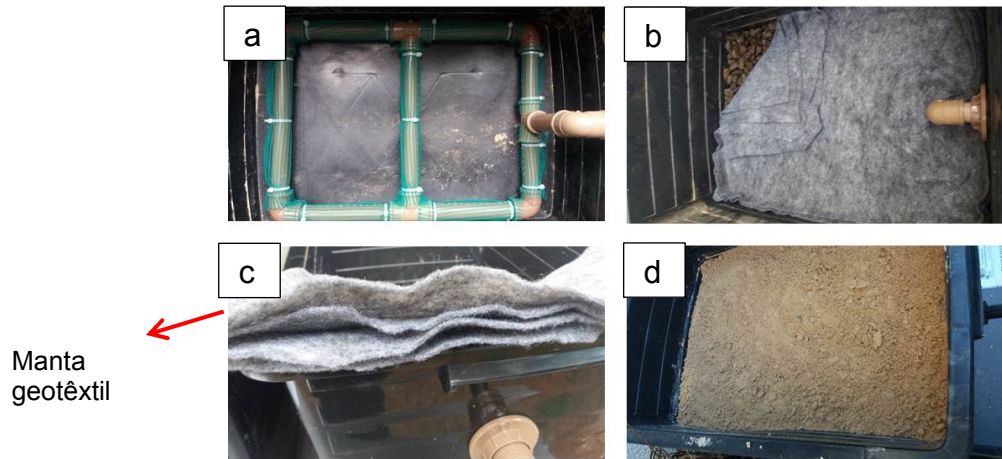


Figura 7: Fotografias apresentando a montagem do substrato.

Fonte: O autor.

O meio suporte (Figuras 7 e 8) foi disposto em quatro camadas, com a seguinte configuração: a zonas de saída (primeira camada) de 8,5 cm e entrada do efluente (quarta camada) de 9 cm, são compostas por pedra brita³, Figura 7 (b), que tem como principal função promover melhor distribuição do efluente e facilitar a coleta do sistema de drenagem.

O segundo material foi composto por arranjo de quatro partes de manta geotêxtil drenante⁴ com 0,5 cm de espessura (Figura 7 (c)), constituído do material classificado como Geossintético, composto por fibras ou filamentos de características tanto flexível como permeável, usados para separação, proteção, filtração e drenagem. A escolha deste material foi realizada para promover a retenção de partículas advindas da camada superior, tais como partículas de areia e terra diatomácea, para que não provocasse o bloqueio dos orifícios do sistema de drenagem.

³ Granulometria variando de 9,5 mm a 19 mm (MME, 2009).

⁴ Produzida com material sintético, proveniente da reciclagem de garrafa PET (BIDIM, 2018).

O terceiro material (meio filtrante) com 9 cm de espessura, foi composto por dois materiais distintos, o resíduo terra diatomácea seco ilustrado na Figura 7 (d), e areia média comumente empregada em Filtro de água de piscinas (Figura 8).

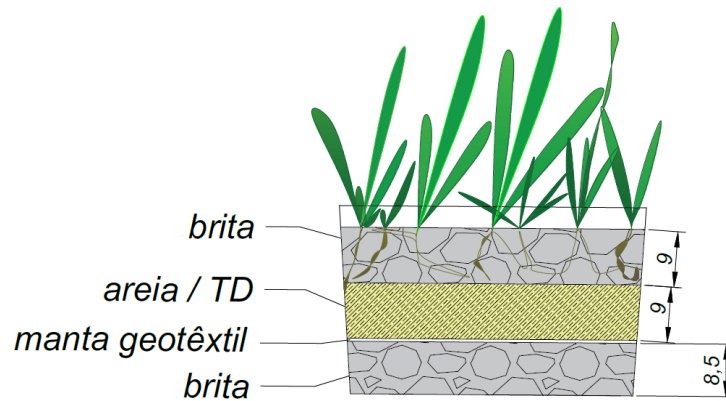


Figura 8: *layout* e dimensões do substrato do sistema *wetland* construído.

Fonte: O autor.

O resíduo do filtro de cervejaria foi doado por indústria cervejeira localizada no município de Toledo-PR, que descarta cerca de quatro toneladas por mês do resíduo. O material é constituído por terra diatomácea (TD) da marca comercial CELATOM, fornecida pela empresa Ever Intec, com a proporção de 65% de TD FW-50, de diâmetro médio de partícula de 42 μm e permeabilidade de 3.500 darcy e 35% de FW-14 com diâmetro médio de partícula de 28 μm e permeabilidade de 1.300 darcy⁵.

O resíduo de TD disponibilizado pela indústria cervejeira tem aspecto de suspensão aquosa com partículas finas que, em repouso, apresentava-se nas fases sólido/líquido (Figura 9).

⁵ Velocidade do fluxo de um fluido através de um meio poroso.



Figura 9: Aspecto do Resíduo Terra Diatomácea

Fonte: O autor.

O resíduo de TD foi exposto ao sol por sete dias até que toda a fase aquosa, constituída por álcool (etanol), água e outros materiais orgânicos voláteis volatilizassem para utilizar o material seco como meio filtrante.

O resíduo de TD foi caracterizado com os parâmetros de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Fósforo Total, Nitrogênio Total Kjeldahl, Sólidos Totais, Sólidos Fixos e Sólidos Voláteis pelo Laboratório de Limnologia do GERPEL, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, de acordo com metodologias do Standard Methods (APHA, 2012).

Para determinar a quantidade de material orgânico, o resíduo de TD foi inicialmente seco a 105°C por 3 horas em estufa Solab SL-100, para eliminar o excesso de água e voláteis como etanol e, em seguida, pesado em cadinhos de porcelana (duplicata) e submetidos a tratamento em mufla EDG W-one a 700°C por 3 horas com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Após resfriamento até a temperatura de 100°C , os cadinhos foram mantidos em dessecador com sílica gel até temperatura ambiente e em seguida pesados até massa constante.

Para estudo de cristalinidade da terra diatomácea *in natura*, utilizou-se medidas de Difractometria de Raios-X com equipamento Brucker modelo D2Phaser com radiação $K\alpha$ do Cu com $\lambda = 1,54406$ Angstroms e varredura de ângulo $2\theta^{\circ}$ entre 5° e 100° com incremento de $0,02^{\circ}$.

A avaliação da morfologia e a proporção dos átomos da terra diatomácea *in natura* foi realizada com Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) realizados pelo Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da Universidade Federal do Paraná UFPR -

Campus Palotina. As amostras foram colocadas em porta amostra sobre fita de carbono dupla face, sendo posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície (*sputtering*). As análises foram realizadas em equipamento da marca TESCAN, modelo VEGA3. As micrografias foram obtidas em diversos aumentos em módulo SE (*secondary electron*) com detector de elétrons secundários. A composição química das microrregiões das amostras foi analisada por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) com detector de Raios X da marca OXFORD INSTRUMENTS, modelo X-ACT.

O segundo material empregado como meio filtrante foi a areia de filtro, utilizada especialmente em filtros de piscina. Realizou-se ensaio granulométrico de acordo com a metodologia da NBR 7181, no Laboratório de Solos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná UTFPR - Campus Toledo e, mediante os dados obtidos, elaborou-se a curva granulométrica da areia, verificando sua uniformidade, bem como o seu diâmetro efetivo (Figura 10).



Figura 10: Fotografias mostrando o ensaio granulométrico.

Fonte: O autor.

Para cada protótipo (terra diatomácea ou areia de filtro) montou-se sistemas de referência nos quais não foi aplicado o hormônio 17α -metiltestosterona, seguindo as mesmas configurações de montagem descritas anteriormente (Figura 11).

Realizou-se a coleta de mudas das macrófitas aquáticas⁶ em janeiro de 2018, nas proximidades da Micro Bacia hidrográfica do Rio Piava, área de Preservação

⁶ Cadastro SisGen nº A71BC19.

Ambiental, por se tratar de um manancial de abastecimento do Município de Umuarama-Pr, nas coordenadas geográficas de latitude 23°39'23" sul e longitude 53°16'50" oeste com elevação de 362 m, em bacia de contenção de água pluvial. As macrófitas foram aclimatadas no local do experimento e posteriormente replantadas oito mudas em cada sistema no mês de março de 2018, Figura 11.



Figura 11: Imagem dos sistemas de *wetlands* construídos no início do replantio das mudas. Protótipos PI e PII: substrato terra diatomácea e brita; Protótipos PIII e PIV: areia de filtro e brita.

Fonte: O autor.

2.3 Volume dos Sistemas

A Tabela 1 apresenta os volumes de cada protótipo, medidos em triplicata. Estes volumes foram utilizados nos cálculos das concentrações do hormônio.

Tabela 1: Volumes dos protótipos aferidos em triplicata. Valores expressam os valores médios e o coeficiente de variação (%).

	PI	PII	PIII	PIV
Volume (mL)	6636,67 (3,11%)	7783,33 (1,62%)	9570,00 (2,26%)	6360,00 (3,55%)

Fonte: O autor.

2.4 Procedimento experimental etapa batelada

Após a montagem do sistema e a aclimação das plantas, bem como a formação de raízes, iniciou-se testes com a aplicação do hormônio MT.

A água utilizada (afluente) nos protótipos foi proveniente de fonte subterrânea com 232 m de profundidade e 68,8 m de nível estático, com coordenadas geográficas de latitude 24°43'27" sul e longitude 53°45'34" oeste com elevação de 577 m. Esta água e as amostras do efluente na saída da torneira do experimento sem a adição do hormônio MT e após a adição do mesmo foram avaliadas com parâmetros de pH, condutividade elétrica e turbidez. A condutividade da água foi medida por condutivímetro LUTRON CD-4303 (precisão de 2% da escala), calibrado com solução padrão de KCl de 146,9 $\mu\text{S cm}^{-1}$ ($\pm 0,5\%$); o pH foi medido em pHmetro LABMETER PHS-3B (resolução $\pm 0,01$) e eletrodo de vidro combinado, calibrado com soluções tampão pH 7,0 ($\pm 0,05$) e pH 4,0 ($\pm 0,02$); e a turbidez foi medida usando um turbidímetro digital Tecnonon TB1000 (resolução 0,8) calibrado com padrões entre 0,1 e 1000 NTU.

Após período de desenvolvimento vegetal realizou-se a determinação de DBO_5 e de DQO na água do efluente do protótipo.

A aplicação da solução de hormônio MT foi realizada nos protótipos PII e PIV, deixando-se como referência os protótipos PI e PIII.

A solução estoque contendo o hormônio foi preparada com o hormônio 17 α -metiltestosterona, de pureza de $101,5 \pm 2,0\%$ em etanol a 95% (v/v), com a concentração final de $0,09985 \text{ mol L}^{-1}$ ($0,0301986 \text{ mg L}^{-1}$).

A solução foi aplicada nos protótipos PII e PIV a cada 72 horas, distribuindo-se uniformemente em toda superfície, com a concentração a cada aplicação de $1,539 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($4,65 \text{ mg L}^{-1}$) no PII e de $1,56997 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($4,75 \text{ mg L}^{-1}$) no PIV, com a concentração média de $4,70 \text{ mg L}^{-1}$ de MT. A quantidade total aplicada foi de 217,43 mg no sistema com terra diatomácea (PII) e 181,2 mg no sistema com areia (PIV), de acordo com o volume de cada protótipo, que foi determinado em triplicata (Tabela 1). Após a aplicação foram realizadas coletas de amostras a cada 24 horas, com três aplicações em nove dias, totalizando 18 dias de aplicações e coleta de amostras, entre os meses de maio e junho.

As amostras do efluente na saída dos protótipos foram analisadas medindo-se a absorvância na região espectral do UV-visível entre 200 e 1100 nm, com

resolução de ± 1 nm no espectrofotômetro Shimadzu PC-1800 duplo feixe, para avaliar a presença de MT e de matéria orgânica, considerando-se que, de acordo com Savaris, Matos e Lindino (2018), o hormônio 17α -metiltestosterona apresenta o máximo de absorvância no comprimento de onda de 249 nm.

2.5 Determinação da hidrodinâmica do Sistema com traçador salino

Realizou-se testes com traçador salino NaCl, no mês de novembro, utilizando a concentração de $66,67 \text{ g L}^{-1}$ como empregada por Matos *et al.* (2015). A solução traçadora foi preparada adicionando 400 g de sal fino comercial em 6 litros de água e foram realizados testes para verificar o tempo de retenção hidráulica, tendo em vista o tamanho do protótipo, pois o método utilizado por Matos *et al.* (2015) foi baseado em *wetlands* de tamanho real no tratamento de efluente esgoto doméstico, o qual tinha como parâmetro salinidade de 60 g L^{-1} , bem acima dos valores determinados durante o monitoramento dos protótipos. O método almeja verificar o comportamento do fluxo hidráulico do protótipo, bem como analisar o tempo necessário para que o fluxo contendo o hormônio MT percole pelas camadas dos substratos até a coleta do efluente. Este método determina a velocidade de percolação no substrato, assim como verificar possível colmatção⁷ do meio filtrante

A vazão de saída do protótipo foi fixada em 140 mL min^{-1} , em fluxo contínuo e constante. Para medir a condutividade elétrica do efluente na saída do sistema utilizou-se condutivímetro portátil Modelo 795P marca Quimis com faixa de 0 a $10.000 \text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$.

2.6 Etapa fluxo contínuo

Realizou-se a montagem de um sistema contendo um reservatório de 54 litros a montante contendo duas torneiras e mangueiras, para condução do efluente até os protótipos PII e PIV (Figura 12), nas torneiras dos protótipos (zona de saída) e foram conectadas mangueiras para conduzir o efluente até o reservatório à jusante.

⁷ Deposição de partículas finas em um meio poroso permeável, reduzindo-lhe a permeabilidade.



Figura 12: Imagem da montagem do sistema em fluxo.

Fonte: O autor.

As mangueiras de condução do efluente até os protótipos foram perfuradas (Figura 13), com o intuito de facilitar a passagem do efluente, criando um sistema de gotejamento, que distribuiu o fluxo de maneira uniforme, em conduto livre.



Figura 13: Mangueira posicionada nos protótipos.

Fonte: O autor.

Para a preparação do efluente utilizou-se 0,0054 g de MT diluído diretamente em 54 L de água armazenados no reservatório a montante, com a concentração de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Regulou-se a vazão de entrada e saída do efluente em fluxo contínuo. Foram realizadas coletas de amostras contendo 10 mL do efluente na zona de saída, a cada 30 minutos, totalizando em oito amostras. Foram realizadas três etapas de aplicação em fluxo contínuo. Essa etapa foi realizada no mês de dezembro.

As amostras foram analisadas medindo-se a absorvância na região espectral do UV-visível, com o mesmo procedimento descrito na etapa batelada.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do Resíduo de Terra Diatomácea (TD)

O processo de filtração em cervejarias tem por objetivo retirar as impurezas que não decantaram e estão presentes na bebida após o processo de maturação, sendo que o resíduo gerado pode conter alto conteúdo nitrogenado (SANTOS; RIBEIRO, 2005). De forma geral, o afluyente da indústria cervejeira apresenta valores moderados ou elevados de carga orgânica. Segundo Viana *et al.* (2017), os resíduos gerados na indústria cervejeira necessitam de alto grau de tratamento e apresenta fitotoxicidade devido suas características com concentração elevada de matéria orgânica. Por meio do ensaio realizado na amostra de resíduo de TD pode-se observar que os valores demonstram alta carga orgânica (Tabela 2).

Tabela 2: Caracterização do resíduo de filtro de cervejaria com terra diatomácea.

Parâmetros	Resultados (mg L ⁻¹)
DBO ₅	1,98 x10 ⁵
DQO	230,10 x10 ⁵
Fósforo Total	119,60
Nitrogênio Total Kjeldahl	3.990
Sólidos Totais	382,26
Sólidos Fixos	333,34
Sólidos Voláteis	48,92

Fonte: Laboratório de Limnologia, Gerpel/Unioeste.

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram alto índice de matéria orgânica no resíduo do filtro de terra diatomácea, de acordo com os valores de DBO₅ e DQO, sendo que a quantidade de carbono orgânico biodegradável (DBO₅) é menor que a quantidade de carbono oxidável ou não biodegradável (DQO). A razão DQO/DBO₅ de 116,21 indica alta quantidade de matéria oxidável, características de efluentes com alta carga orgânica e propicia maior grau de dificuldade na degradação microbiana (GIANSANTE, 2002). A alta quantidade de sólidos totais, que é a somatória de sólidos em suspensão e sólidos dissolvidos, indica que este material pode aumentar a quantidade de material sedimentável se disposto

inadequadamente, aumentando a turbidez em meio líquido, por exemplo. O baixo teor de sólidos voláteis, em relação aos sólidos totais, refere-se a presença de etanol e compostos orgânicos voláteis provenientes do processo de filtração da cerveja.

O tratamento do material em mufla indicou que a quantidade de matéria orgânica total no resíduo é de $46,48\% \pm 0,040$, com coeficiente de variação (CV) = $0,086\%$, resultados em triplicata.

A alta carga orgânica, associada aos teores de nitrogênio e fósforo totais pode indicar que o resíduo de filtro de cerveja atue como fertilizante, auxiliando no desenvolvimento da biomassa no sistema de *wetlands* construídos.

3.2 Caracterização de Terra Diatomácea *In natura*

A composição química da terra diatomácea utilizada contém $89,0\%$ de SiO_2 ; $4,10\%$ de Al_2O_3 e $1,50\%$ de Fe_2O_3 e $5,4\%$ de outros óxidos.⁸

O difratograma (Figura 14) da terra diatomácea FW-14 mostra um pico intenso em $21,73^\circ$, característico da sílica (SiO_2), e o pico em $35,83^\circ$ referente à caulinita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (SOUZA *et al.*, 2003; BORGES, 2018). Os resultados nos valores de 2θ encontrados para a terra diatomácea FW-50 diferem menos de 1% . Os valores de cristalinidade e tamanho do menor cristalito também diferem em torno de $1,0$ a $1,7\%$ (Tabela 3). A porcentagem de cristalinidade encontrada indica que a maioria dos cristais no material é uniforme e com dimensões mais definidas, como mostrada nas Figuras 15 e 16 nas micrografias eletrônicas de varredura.

Tabela 3: Características das partículas da Terra diatomácea *in natura*

Terra diatomácea	Cristalinidade (%)	Tamanho cristalito (nm)
FW-14	63,2	26,65
FW-50	63,8	27,10

Fonte: O autor.

⁸ Laudo do fabricante (Iver intec).

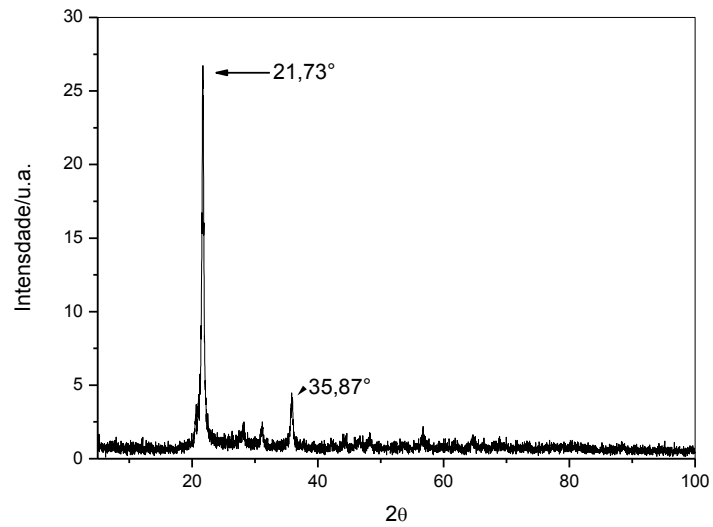


Figura 14: Difratometria de Raios-X (DRX) da terra diatomácea FW-14 *in natura*.

Fonte: O autor.

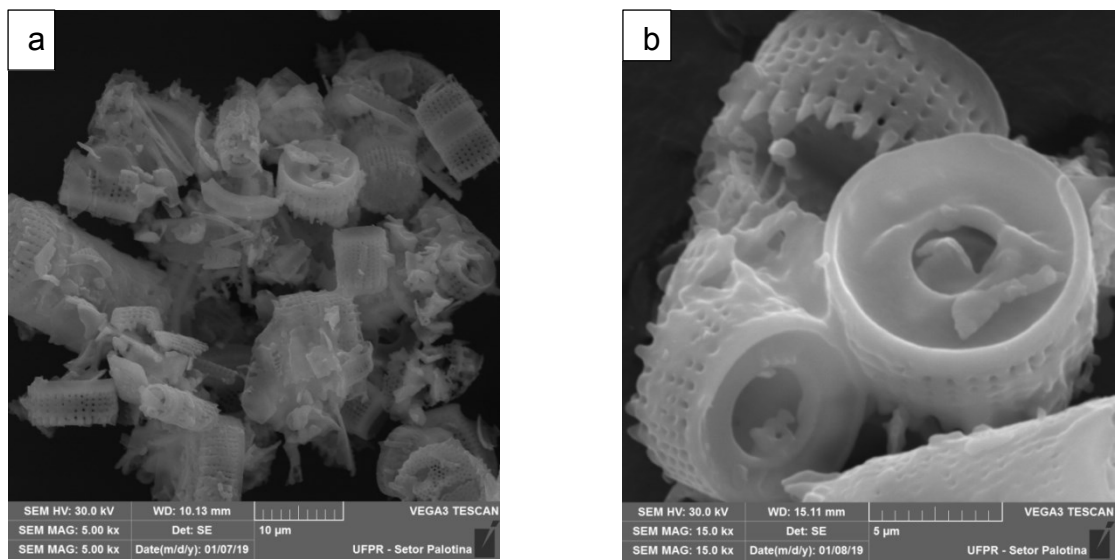


Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da TD FW-14. a) ampliação de 5.000 vezes. b) ampliação de 15.000 vezes.

Fonte: Laboratório de Microscopia Eletrônica UFPR- Campus Palotina

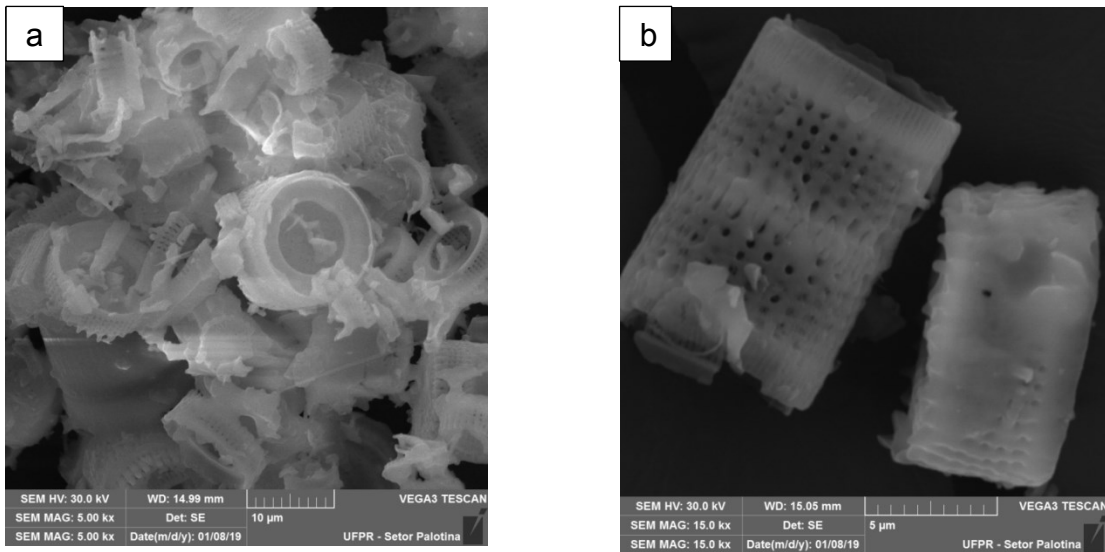


Figura 16: Microscopia eletrônica de varredura (MEV), da TD FW-50. a) ampliação de 5.000 vezes. b) ampliação de 15.000 vezes.

Fonte: Laboratório de Microscopia Eletrônica UFPR- Campus Palotina.

Nas micrografias da TD FW-14 e da FW-50 *in natura*, observou-se morfologia uniforme e que ambos os tipos de TD apresentam em sua maior proporção frústula de diatomácea de formato cilíndrico, com orifícios nas laterais e abertura central longitudinal com característica porosa.

As análises de EDS das TD FW-14 e FW-50 (Figura 17) apresentam a composição semiquantitativa dos principais elementos químicos presentes, com alta proporção de silício (Si) e oxigênio (O), indicativo da presença de sílica (SiO_2) e caulinita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Na Tabela 4 estão apresentados os valores das médias, com resultados de três pontos selecionados em cada amostra de terra diatomácea (Figura 17).

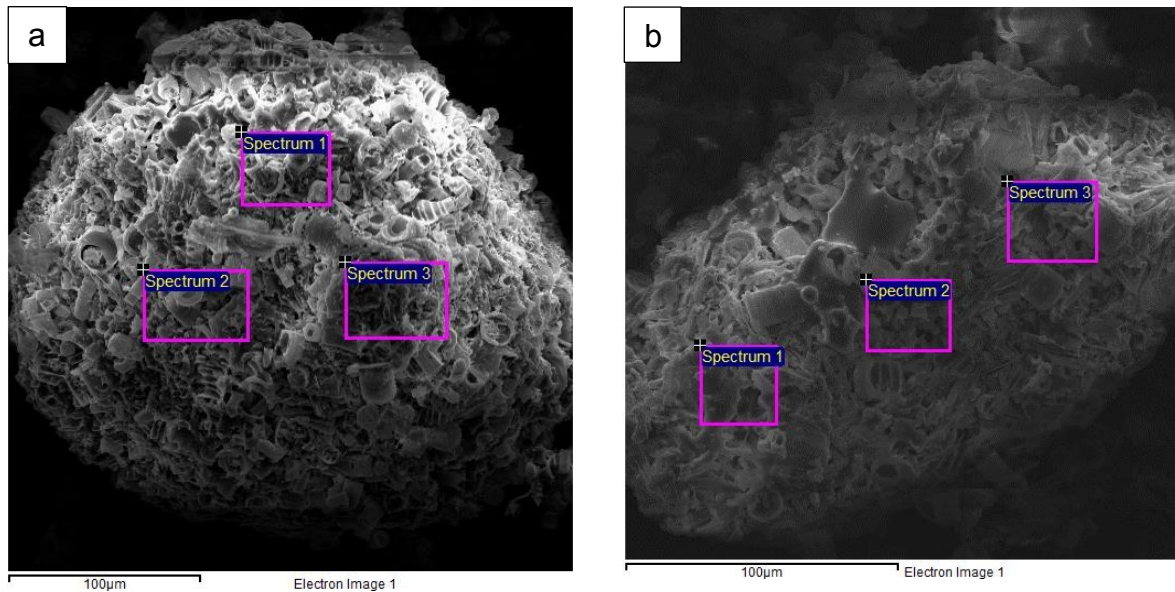


Figura 17: Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), em (a) amostra FW-14 e em (b) amostra FW-50.

Fonte: Laboratório de Microscopia Eletrônica UFPR- Campus Palotina.

Tabela 4: Resultado da análise EDS nas amostras de TD FW-14 e FW-50.

Amostra	C	O	Na	Al	Si	Ca	Fe
FW-14	4,26 ± 0,89	54,59 ± 3,01	2,23 ± 0,48	1,19 ± 0,33	36,24 ± 1,16	0,35 ± 0,10	1,14 ± 0,47
FW-50	2,41 ± 0,40	55,84 ± 1,81	3,00 ± 1,15	1,36 ± 0,53	35,74 ± 2,91	0,43 ± 0,19	1,22 ± 0,61

Fonte: Laboratório de Microscopia Eletrônica UFPR- Campus Palotina. Média dos valores em % com desvio padrão das medidas em triplicata.

A somatória dos elementos Si, O e Al encontrados por EDS é de 92,02% para a TD FW-14 e de 92,94% para a TD FW-50, resultados próximos ao laudo do fabricante que indica o percentual de 93,10%, na somatória para sílica e caulinita, para ambas as TD.

3.2 Análise granulométrica da Areia

A curva granulométrica da areia empregada como material filtrante nos protótipos PIII e PIV é apresentada na Figura 18, obtendo-se o diâmetro efetivo (d_e) ou d_{10} de 0,44 mm e d_{60} de 1,14 mm e o coeficiente de uniformidade ($U = d_{10}/ d_{60}$) de 0,39 que, de acordo com Almeida (2004), quanto menor o resultado de U maior é a

inclinação da curva. Os resultados demonstram que a areia do filtro pode ser classificada como areia com grau uniforme.

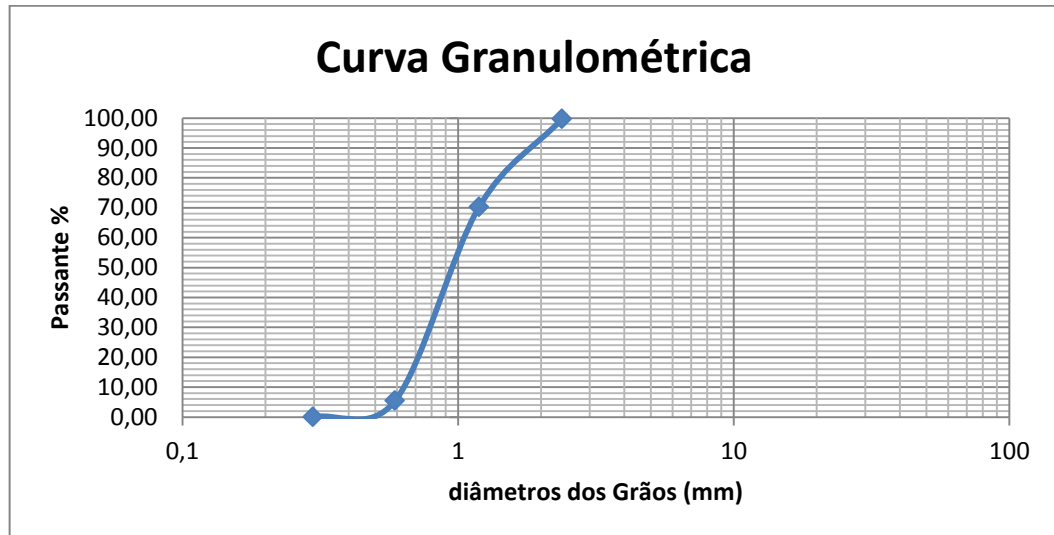


Figura 18: Curva Granulométrica da areia de filtro, protótipos PIII e PIV.

Fonte: O autor.

3.3 Avaliação do sistema de WC na etapa batelada

A partir dos dados do monitoramento parâmetros contidos na Tabela 5, observou-se que no protótipo PI e PII contendo TD, a turbidez e a condutividade elétrica apresentaram valores maiores em relação aos que continham areia de filtro. Tal diferença deve-se ao fato de que o resíduo de terra diatomácea apresenta minerais extremamente finos, compostos iônicos e catiônicos e sólidos dissolvidos em água (matéria orgânica). Entretanto, as alterações físico-químicas não excederam os parâmetros preconizados na Resolução CONAMA nº 430/2011.

Nas análises de DBO e DQO observa-se que, após a aclimação e desenvolvimento das plantas, há a eficiência de 99,99 % de remoção⁹ nos dois parâmetros, nos protótipos PI e PII (Terra diatomácea).

⁹ Eficiência referente aos dados do resíduo Terra diatomácea em comparação do sistema no início e no final dos testes, Tabela 2 (dados iniciais) DBO e DQO.

Tabela 5: Resultados do monitoramento físico-químicos e biológicos dos protótipos, referente às aplicações de MT. Valores expressam resultados das análises do efluente (saída) dos protótipos.

Amostras	Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)				pH				Turbidez (NTU)				DBO ₅ *	DQO*
	Maio	Jul.	Set.	Nov.	Maio	Jul.	Set.	Nov.	Maio	Jul.	Set.	Nov.	Nov.	Nov.
Afluente	93,29	88,12	126,5	89,35	6,25	6,73	6,48	6,25	0,04	0,01	0,1	0,07	-	-
P I	460	370	250	450	6,83	6,18	5,91	6,04	12,2	3,6	1,01	1,21	1,34	21,42
P II	270	440	410	320	6,55	6,17	6,08	6,3	4,9	2,1	0,97	1,25	1,37	23,13
P III	105,7	204	213	250	6,31	6,21	6,2	6,13	1,81	0,56	0,27	0,26	<1,00	11,01
P IV	134,5	240	229,3	260	6,44	6,34	6,18	6,46	1,49	0,19	0,1	0,73	<1,00	16,69

*Análise realizadas pelo Laboratório de Limnologia, Gerpel/Unioeste.

Fonte: O autor.

Os valores encontrados tanto para o afluente (água de abastecimento dos protótipos) e efluentes (saída dos protótipos) estão de acordo com a Resolução do CONAMA nº 357/2005 e 430/2011.

Após a aclimação e o desenvolvimento das plantas notou-se que todas as plantas dos sistemas desenvolveram raízes, no entanto o desenvolvimento vegetal nos sistemas PI e PII foram maiores, enquanto que as dos sistemas PIII e PIV, mesmo estando aclimatadas, apresentaram regressão no desenvolvimento vegetal, ou seja, as mudas que *a priori* estavam com folhas firmes, com talos grossos e coloração verde escura, passaram a apresentar folhas na coloração verde claro e talos finos como pode-se observar na Figura 19. Tal diferença no desenvolvimento deve-se ao fato do protótipo composto por areia teve pouca adição de nutrientes necessários para o desenvolvimento das plantas, indicando o potencial fertilizante do material retirado do filtro de cervejaria para as macrófitas.

Segundo Bettioli e Camargo (2006), nitrogênio e fósforo são macronutrientes essenciais para o desenvolvimento dos vegetais e demais seres vivos presentes no solo, exceto quando há a decomposição do resíduo, que podem provocar o aumento da condutividade elétrica, caso não haja o lixiviamento das substâncias, e interferir no desenvolvimento dos vegetais, como foi observado no protótipo PI, que apresentou no início do monitoramento condutividade elétrica maior (Tabela 5) e desenvolvimento vegetal mais lento nos primeiros 30 dias de plantio; porém após este período as plantas se desenvolveram normalmente igualando-se ao protótipo PII.

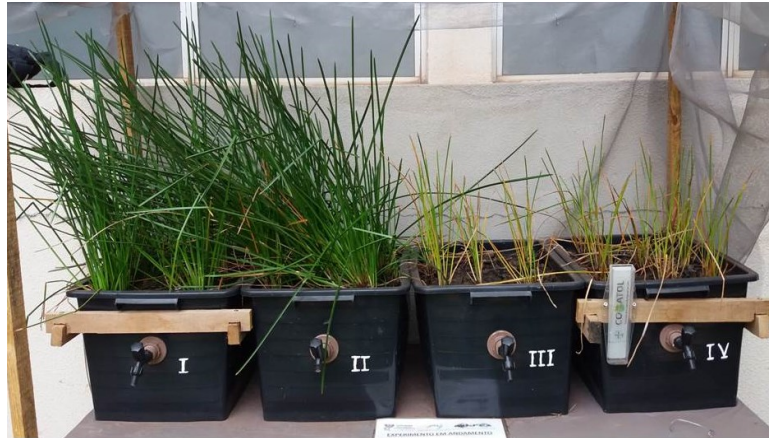


Figura 19: Fotografia dos protótipos no início da aplicação de MT.

Fonte: O autor.

Os resultados das medidas (Figura 21) na região espectral do ultravioleta-visível (UV-vis) mostraram que, após as aplicações da MT, não observou-se o pico característico do hormônio MT em 249 nm (Figura 20).

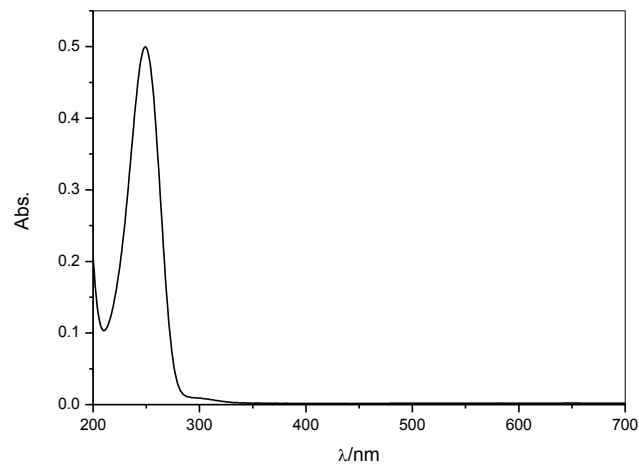


Figura 20: Espectro característico do hormônio 17 α -metiltestosterona em meio aquoso, na concentração de 8,89 mg L⁻¹. $\lambda_{\text{máx}}$ = 249 nm.

Fonte: O autor.

Entretanto, foi possível visualizar que as amostras apresentaram absorção intensa na região de 200 a 250 nm e banda larga entre 250 a 400 nm, nos Protótipos PI e PII, os quais apresentam alta carga orgânica pela presença do resíduo de TD.

Resultados semelhantes foram verificados por Canellas *et al.* (2000), Azevedo *et al.* (2006), Cunha *et al.* (2007) e Santos, Lourenço e Oliveira (2008) ao analisarem espectros com a presença de substâncias como ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, característicos de ambientes com carga orgânica elevada.

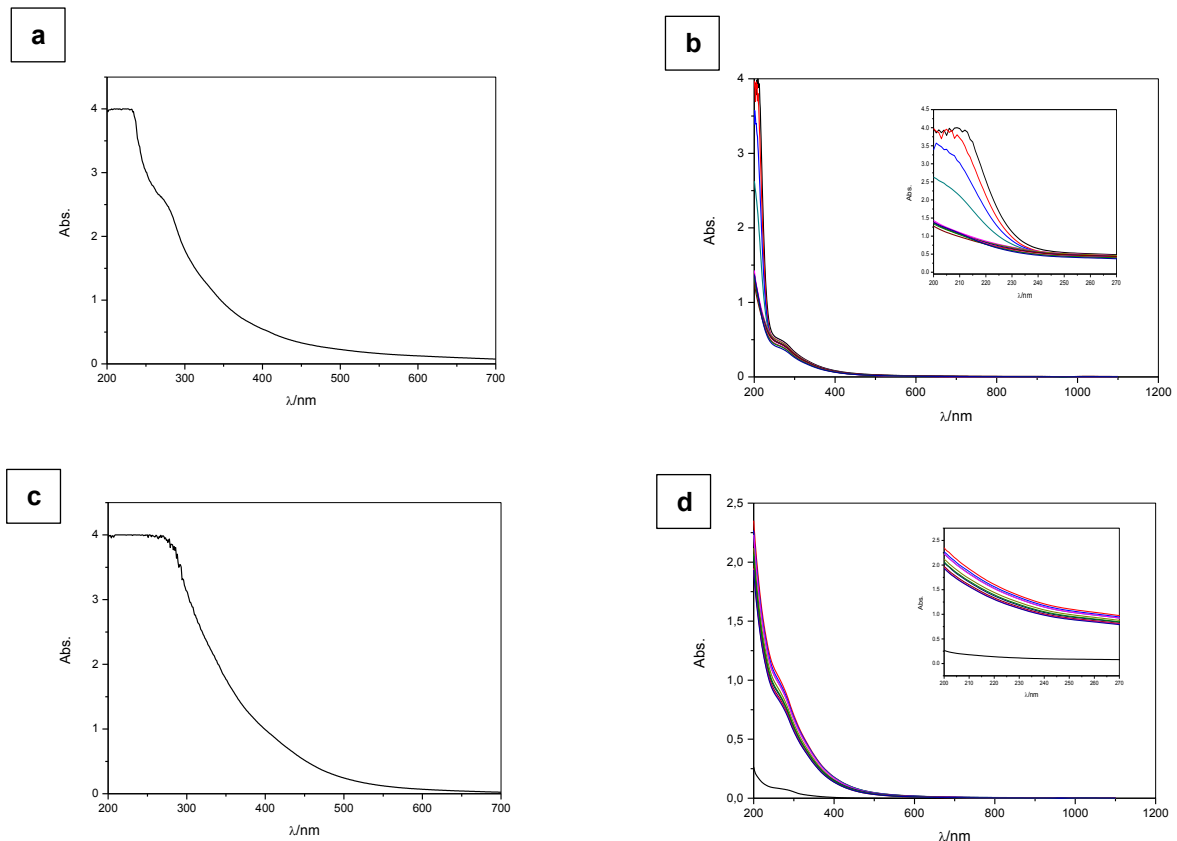


Figura 21: Espectros UV-vis do efluente dos protótipos PI e PII. Protótipos PI antes da aplicação da MT em (a) e, em (b) após a aplicação da MT. Protótipo PII antes da aplicação da MT em (c) e, após da aplicação em (d). Os gráficos em destaque (insert) em b e d ampliam a região entre 200 e 270 nm para melhor visualização do resultado.

Fonte: O autor.

De acordo com Azevedo *et al.* (2006), a absorção em 254 nm refere-se à concentração de ácidos fulvicos e ácidos húmicos, como pode ser verificado nos efluentes dos protótipos PI e PII, devido à alta biomassa formada.

O espectro obtido do efluente dos Sistemas PIII e PIV (Figura 22) também não apresenta o pico característico da metiltestosterona, mas apresenta absorções características de substâncias húmicas e fulvicas, mas em menor quantidade,

devido a menor biomassa formada, como comentado anteriormente. As absorvâncias para o protótipo PIV são, em média, 63,1% menores que as obtidas para o protótipo PII, indicando menor quantidade de substâncias húmicas e fulvicas geradas no efluente.

Cunha *et al.* (2007) indicam que a razão entre as absorvâncias em 465 e 665 nm (E_4/E_6) é um parâmetro de humificação do sistema. Se esta razão decresce, isto indica um aumento na condensação de anéis aromáticos, pois em 465 nm refere-se a grupos menos condensados presentes na estrutura e em 665 nm refere-se a policondensação de carbonos aromáticos, de acordo também com Saab e Martin-Neto (2007). O efluente do protótipo PIV apresenta razão E_4/E_6 de 6,13, maior que a encontrada para o efluente do protótipo PII, com razão de 4,72, indicando menor grau de humificação no protótipo PIV.

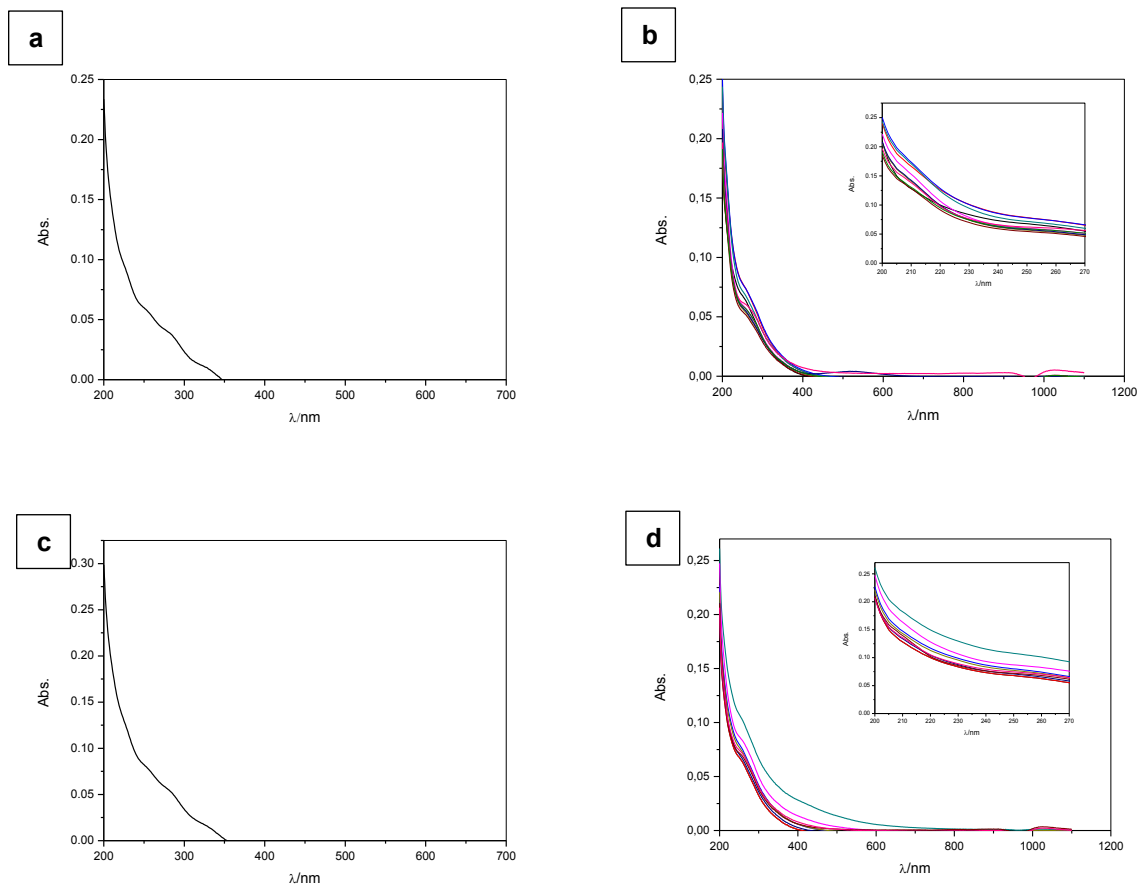


Figura 22: Espectros UV-vis do efluente dos protótipos PIII e PIV. Protótipos PIII antes da aplicação da MT em (a) e, em (b) após a aplicação. O Protótipo PIV antes da aplicação da MT em (c) e, após a aplicação em (d).

Fonte: o autor.

3.4 Análise da hidrodinâmica do sistema com traçador salino

A partir de testes realizados com o traçador salino NaCl, traçou-se a curva de condutividade elétrica ao longo do tempo (Figura 23). A curva do protótipo PII apresentou maior pico de condutividade elétrica evidenciando menor retenção hidráulica, caracterizado pela rápida passagem da solução pelo substrato, haja vista que a curva do protótipo PIV apresentou valor de pico menor, porém a curva ficou mais larga, e essa diferença pode ser justificada pelo desenvolvimento vegetal maior no Protótipo PII, pois as raízes, mais desenvolvidas, podem favorecer a condução de substâncias contidas na zona de entrada (camada superior), para a zona de saída do efluente.

Na fase final do monitoramento, os dados apontam que o protótipo PII tem maior queda na condutividade elétrica durante 2h e 30 min. A redução na condutividade a partir deste período apresenta queda suave no final da curva, e no protótipo PIV a queda mantém-se constante com a inclinação da curva. O resultado confere o poder de sorção do meio filtrante do protótipo PII composto por terra diatomácea, que retém parte da solução salina e libera-o lentamente. O protótipo PIV com areia não possui esta característica, pois libera a solução salina gradativamente. No aspecto hidráulico, o protótipo PII apresenta maior condutividade hidráulica, e, nos dois sistemas não há a colmatação do substrato.

Também foi possível verificar que o emprego do traçador salino não provoca qualquer alteração aparente na macrófita aquática, visto que, não houve qualquer alteração em sua coloração ou morfologia vegetal.

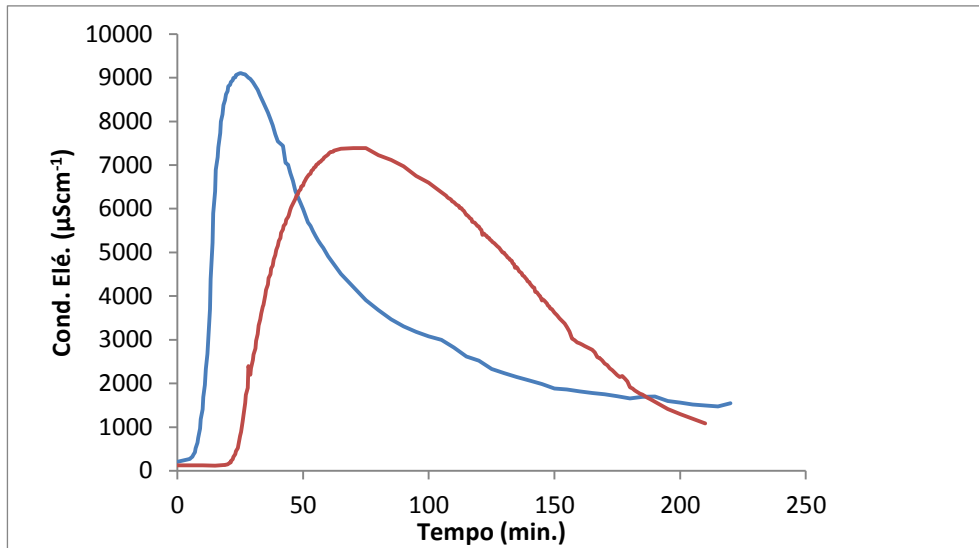


Figura 23: Curva de distribuição da condutividade elétrica do efluente em função do tempo. (—) protótipo PII; (—) protótipo PIV

Fonte: O autor.

Com as curvas de distribuição, calculou-se para os protótipos PII e PIV os valores de tempo de retenção (t_r) de 25 minutos para o PII e 72,5 minutos para o PIV e largura do pico ($W_{1/2}$), sendo 17,8 minutos para o PII e 40,2 minutos para o PIV.

3.5 Avaliação dos sistemas de WC na Etapa em Fluxo contínuo

Após realizar as análises das amostras coletadas verificou-se que o afluente com MT, contido no reservatório, após passar pelos sistemas não apresentaram curva característica do hormônio MT em 249 nm (Figura 24), e, no *insert* das Figuras, assim como na etapa em batelada, constata-se que a curva entre 200 a 270 nm, não apresenta pico de absorção da MT. No entanto verifica-se a presença de substâncias húmicas no espectro da Figura 24 (a) pela presença de banda larga na região de 250 a 400 nm, o que não ocorre em (b).

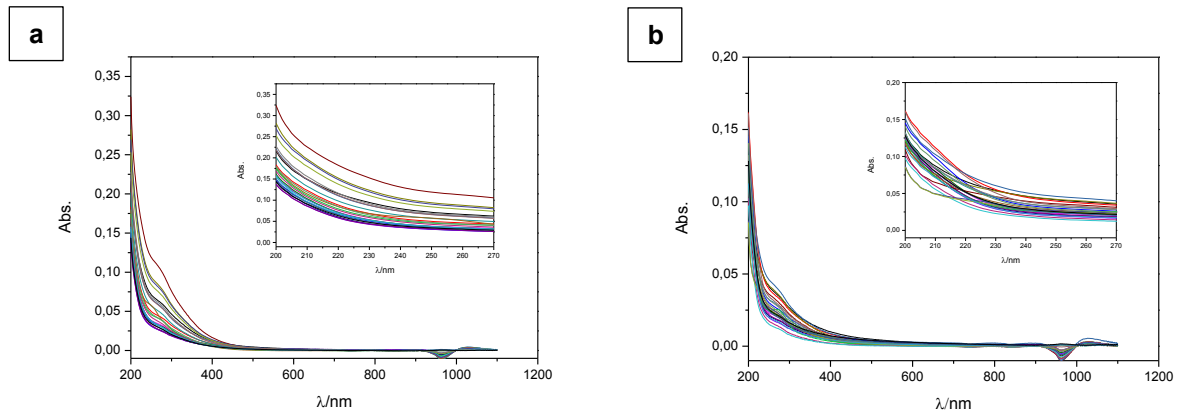


Figura 24: Espectros UV-vis do efluente dos protótipos PII e PIV, fluxo contínuo. Protótipo PII em (a) e protótipo PIV em (b). As diferentes curvas referem-se a oito amostras coletadas em cada um dos três testes de fluxo contínuo realizados.

Fonte: O autor.

Os resultados indicam que o hormônio metiltestosterona permanece adsorvido ou imobilizado no substrato dos *wetlands* construídos tanto nos testes em batelada como em fluxo contínuo. Este fenômeno de estabilização do hormônio foi verificado também no trabalho de Homklin, Ong e Limpiyakorn (2011), que verificaram o acúmulo de metiltestosterona em sedimentos devido a presença de Fe(II), de nitratos e maior teor de sais (efeito salino). Também segundo estes autores, em sedimentos aeróbios, a atividade microbiana pode degradar lentamente o hormônio impedindo-o de contaminar as águas.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstraram que o resíduo de cervejaria contendo terra diatomácea pode ser empregado em sistemas *wetlands* construídos e contribuir positivamente no desenvolvimento das macrófitas aquáticas, assim como reduzir parâmetros físico-químicos, adequando o resíduo nos parâmetros do CONAMA 430/2011.

Além disso, o sistema demonstrou eficiência na remoção de 17 α -metiltestosterona em água contaminada nos sistemas de batelada e em fluxo contínuo, ou seja, a *priori* os dois fluxos hidráulicos demonstraram eficiência na retenção do hormônio.

Nos testes realizados com traçador salino pode-se constatar que não há colmatação dos protótipos PII e PIV, entretanto observou-se que no protótipo PII o material filtrante Terra diatomácea reteve os íons do sal, liberando-o lentamente, constatando suas características de sorção.

Os testes realizados indicam que a solução contendo o hormônio 17 α -metiltestosterona, nas condições descritas neste trabalho, apontam que houve a percolação no sistema de *wetlands* construídos e o hormônio pode ter ficado retido ou imobilizado durante o processo, destacando assim, a eficiência dos sistemas montados e seus componentes.

Por fim, a aplicação de sistemas de *wetlands* construídos demonstram que esta ecotecnologia pode ser aplicada no tratamento de efluente da piscicultura como uma medida mitigadora e, assim, contribuir para a preservação ambiental.

5 REFERENCIAS

ABNT. NBR **7181**:1984 – Solo: Análise Granulométrica – Método. Rio de Janeiro.

ABNT. NBR **10004**:2004 - Resíduos Sólidos - Classificação. 2ª ed. Rio de Janeiro.

AMORIN, F. S. **Determinação de 17 α Metiltosterona em amostras de sedimentos de tanques de piscicultura de peixes Tilápia do Nilo**. 2013. 71 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-graduação em química, Universidade de Brasília - UNB, Brasília-DF, 2014.

ANA – Agência Nacional de Águas. Quantidade de Água. Disponível em: <<http://www3.ana.gov.br/portal/ANA/panorama-das-aguas/quantidade-da-agua>>. Acesso em 05 set. 2018.

ALMEIDA, G. C. P. **Caracterização física e classificação dos solos** – Apostila. Universidade Federal de Juiz de Fora, Faculdade de Engenharia, Departamento de Transporte, p.72-75, 2004.

ALVES, M.; HEFLER, S.M.; TREVISAN, R.; SILVA Filho, P.J.S.; RIBEIRO, A.R.O. 2015 *Cyperaceae* in **Lista de Espécies da Flora do Brasil**. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/jabot/floradobrasil/FB7194>>. Acesso em 25 jul. 2017.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22ed. Washington, DC: American Public Health Association. 2012.

ASSUNÇÃO, A. W. A.; GATTI JUNIOR, P.; ALMEIDA, R. V.; GASPAROTTO, Y.; AMARAL, L. A. Utilização de macrófitas aquáticas de três diferentes tipos ecológicos para a remoção da *Escherichia Coli* de efluentes da criação de pacu. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, abril, 2017.

AIST- National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Spectral Database for Organic Compounds – SDBS. Disponível em:<https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi>. Acesso em: 05 set. 2018.

AZEVEDO, J. C.; TEIXEIRA, M. C.; NOZAKI, J.. Estudo espectroscópico de substâncias húmicas extraídas da água, solos e sedimentos da Lagoa dos Patos-MS, Brasil. **SaBios-Rev. Saúde e Biol.**, Campo Mourão, v.1, n. 2, p. 59-7, 2006.

BARBOSA, I. R.; LOPES, S.; OLIVEIRA, R.; DOMINGUES, I.; SOARES, A. M. V. M.; NOGUEIRA, A. J. A. Determination of 17 α -methyltestosterone in Freshwater Samples of Tilapia Farming by High Performance Liquid Chromatography. **American Journal of Analytical Chemistry**. p. 207-21, 2013.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O., A. A disposição de Lodo de Esgoto em solo Agrícola. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O., A. (Ed.). **Lodo de Esgoto: Impactos Ambientais na Agricultura**, Jaguariúna, Embrapa Meio Ambiente. p. 25-35, 2006.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no Ambiente. **Química Nova**, São Paulo, SP, vol. 26, n. 4, 2003, p. 523-530.

BIDIM, Manta geotêxtil. Disponível em:<
<http://www.bidim.com.br/aplicacoes/paisagismo-e-jardinagem/>>. Acesso em 25 Ago. 2018.

BORGES, V. F. S. **Remoção de íons metálicos de efluentes utilizando bentonitas e diatomita tratadas com microemulsões**. 2018.105 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal- RN, 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA 237** de 19 de dezembro de 1997, dispõe o Licenciamento Ambiental.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA 357** de 17 de maio de 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA 413** de 26 de junho de 2009, dispõe sobre o licenciamento ambiental da aquicultura, e dá outras providências.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA 430** de 13 de maio de 2011, dispõe sobre

condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; MORAES, A. A.; RUMJANEK, V. M.; OLIVARES, F. L. Avaliação de características de ácidos Húmicos de resíduos de origem urbana: I. Método espectroscópico (UV-vis, IV, Rmn ^{13}C -cp/mas) e microscopia eletrônica de varredura. **Revista Brasileira Ci. Solo**. 24, p. 741-750, 2000.

CASELLES-OSORIO, A.; VILLAFANE, P.; CABALLERO, V.; MANZANO, Y. Efficiency of Mesocosm-Scale Constructed Wetland Systems for Treatment of Sanitary Wastewater Under Tropical Conditions. **Water Air Soil Pollut**. V 220, p. 161-172, 2011.

CASTANHA, A. P. J.; GOMES, D. C. Tratamento de efluente de piscicultura utilizando *Wetlands* Construídos de fluxo vertical com diferentes substratos. In: II CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS AMBIENTAIS. Toledo: Unioeste, 2017.

CAVALCANTE, K. **Diatomáceas: as algas douradas**. Universidade Federal do Paraná – UFPR, Setor de Ciências Biológicas, Departamento de Botânica, mar. 2012. Disponível em < <https://docs.ufpr.br/~veiga/ficologia/diatomaceas.html>>. Acesso em 06 fev. 2018.

CHANG, H.; CHOO, K.; LEE, B.; CHOI, S. The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. **Hazardous Materials**, v.172, p. 1-12, 2009.

CUNHA, T. J.; BASSOI, L. H.; RIBEIRO, P. R. A.; SIMÕES, M. L.; MARTIN-NETO, L.; PETRERE, V. G.; SANTANA, R. O. Caracterização Espectroscópicas de ácidos húmicos provenientes de fontes comerciais, em solos fertirrigados, no vale do São Francisco. In:XXXI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Gramado RS, 2007.

DORDIO, A.; CARVALHO, A. J. P.; TEIXEIRA, D. M.; DIAS, C. B.; PINTO, A. P. Removal of pharmaceuticals in microcosm constructed wetlands using *Thypha* spp. and LECA. **Bioresource technology**. p. 886-892, 2010

DOTRO, G.; GÜNTNER, L.; MOLLE, P.; NIVALA, J.; PUIGAGUTI, J.; STEIN, O.; SPERLING, M. V. **Biological Wastewater Treatment Series**. Volume 7: Treatment Wetlands. IWA Publishing, 1ª ed., 2017.

FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B.; INFORÇATI, P. F.. Diatomita. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações**. CETEM/MCT, Rio de Janeiro. p. 399-411, 2005.

FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B. **Beneficiamento de Diatomita da Bahia**. CETEM/MCT, Rio de Janeiro 2002.

GIANSANTE, A. E. A variação de relação DQO/DBO em esgotos Sanitários. O caso da ETE de Jundiaí. VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Vitória, ES, 2002.

GORGOGNONE, A.; TORRETTA, V. Sustainable Management and Successful Application of Constructed Wetlands: A Critical Review. **Sustainability**, p. 1-19, 2018. doi:10.3390/su10113910

GOULART, M. R.; SILVEIRA, C. B.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A.; MANFREDI-COIMBRA, S.; OLIVEIRA, A. F. Metodologias para reutilização do resíduo de terra diatomácea, proveniente da filtração e clarificação da cerveja. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p.625-629, 2011.

HUANCA, K. Z.; NUNES, A. B. A.. Obtenção de espumas cerâmicas a partir do resíduo terra diatomácea e igninbrita pelo método de réplica. **Cerâmica**, v. 62 n. 362, p.110-114, 2016.

HOMKLIN, S.; ONG, S. K.; LIMPIYAKORN, T.. Biotransformation of 17 α -methyltestosterone in sediment under different electron acceptor conditions. **Chemosphere** v. 82, p. 1401-1407, 2011.

KUBITZA, F. O uso de metiltestosterona na masculinização de tilápias um desafio para o MPA. **Panorama da Aquicultura**. Rio de Janeiro, RJ. Vol. 19, nº 116 p. 14-21, Nov./Dez. 2009.

KUBITZA, F. Aquicultura no Brasil: Principais espécies, área de cultivo, rações, fatores limitantes e desafios. **Panorama da Aquicultura**. Rio de Janeiro, RJ. Vol. 25 nº 150, p. 10-23 Jul./Ago. 2015.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção da Pecuária Municipal**. Rio de Janeiro-RJ. Vol. 44. p. 1-51, 2016.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Informativo: **Produção Pecuária Municipal 2017**. Rio de Janeiro-RJ, v. 45, p. 1-8, 2017.

JUNK, W. J.; PIEDADE, M. T. F.; LOURIVAL, R.; WITTIMANN, F.; KANDUS, P.; LACERDA, L. D.; BOZELLI, R. L.; ESTEVES, F. A.; CUNHA, C. N.; MALTCHIK, L.; SCHÖNGART, J.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; AGOSTINHO, A. A. Brazilian wetlands: their definition, delineation, and classification for research, sustainable management, and protection. **Aquatic conservation: Marine and Freshwater Ecosystems** (online). 24 p. 5-22, fev. 2014.

MACIEL, L. M.. Reprodução Larvicultura e Alevinagem. In: SILVA, G. F.; MACIEL, L. M.; DALMASS, M. V.; GONÇALVES, M. T. **Tilápia- do-Nilo: criação e cultivo em viveiros no estado do Paraná**. Curitiba: Gia. p.182-207, 2015.

MATOS, M. P.; VON SPERLING, M.; MATOS, A. T.; PASSOS, R. G. Uso de traçador salino para avaliação da colmatação e das condições hidrodinâmicas em sistemas Alagados Construídos de escoamento horizontal subsuperficial. **Eng. Agr. Jaboticabal**, v. 35, n. 6. p. 1137 – 1148, 2015.

MELLO, E. T.; PAWTOWSKY, U. Minimização de resíduos em uma Indústria de Bebidas. **Brasil Alimentos**, nº17, Nov./Dez. 2002.

MME – Ministério de Minas e Energia: Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Relatório técnico 30, perfil da Brita para construção civil. Consultor Luiz Felipe Quaresma. Ago. 2009. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P22_RT30_Perfil_de_brita_para_construcao_civil.pdf/01c75ac7-ecd2-4d85-a127-3ecddec2a31> . Acesso em 05 set. 2018.

OLIVEIRA, E. G.; SANTOS, F. J. S.; PEREIRA, A. M. L.; LIMA, C. B. Produção de Tilápia: Mercado, espécie, biologia e recria. Circular técnica 45. **Cultivares de soja para as regiões Norte e Nordeste do Brasil**. Teresina, PI, dez. 2007.

PARANÁ (Estado). Portaria IAP nº 215, de 21 de Agosto de 2018. Estabelece normas e critérios para o licenciamento ambiental de aquicultura em águas doces, salobras e salinas para os demais organismos aquáticos e semiaquáticos nas diferentes formas de desenvolvimento, pelos diferentes sistemas de produção extensivos, semi-intensivo, intensivo e superintensivo, produzidas de forma sustentável em harmonia com a conservação do meio ambiente. Disponível em: <http://celepar7.pr.gov.br/sia/AtosNormativos/form_cons_ato1.asp?codigo=3973&Imprimir=1>. Acesso em 08 nov. 2018.

PUBCHEM. **Methyltestosterone**. Bethesda, USA. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6010#section=Top>>. Acesso em 28 jun. 2017.

RIMA, N. N.; RAHMAN, M.; SARKER, J. Optimization of 17-alpha Methyltestosterone (MT) Hormone Dose during Masculinization of Nile Tilapia (*Oreochromis niloticus*) Fry. **Journal of Noakhali Science and Technology University**. p. 35-4, 2017.

RIVERO-WENDT, C. L. G.; OLIVEIRA, R.; MONTEIRO, M. S.; DOMINGUES, I.; SOARES, A. M. V.; GRISOLIA, C. K. Steroid androgen 17 α -methyltestosterone induces malformations and biochemical alterations in zebrafish embryos. **Environmental Toxicology and Pharmacology** n. 44. p. 107–113, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2016.04.014>

ROSA, N. A.; AFONSO, J. C. **A química da Cerveja**. Química Nova esc. São Paulo – SP, v. 37, n. 2, 2015. p. 98-105, 2015. <http://dx.doi.org/10.5935/0104-8899.20150030>

ROUSSO, B. Z.; SANTOS, M. O.; FREITAS, M. N.; PELISSARI, C.; FECHINI, V. Y.; SEZERINO, P. H. Avaliação da aptidão de lançamento de efluentes tratados em sistema híbrido de wetlands construídos. **Tecno-Lógica**, Santa Cruz do Sul, v. 22, n.1, p. 30-34, jan./jun. 2018.

SAAB, S. C.; MARTIN-NETO, L. Anéis aromáticos condensados e relação E4/E6: estudo de ácidos húmicos de Gleissolos por RMN de ^{13}C no estado sólido utilizando a técnica CP/MAS desacoplamento defasado. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 260-263, 2007.

SANTOS, M. O.; PELISSARI, C.; ROUSSO, B. Z.; FREITAS, M. N.; SEZERINO, P. H. Avaliação dos primeiros anos de operação de um *Wetlands* construído vertical de fundo saturado aplicado no tratamento de esgoto sanitário. **Tecno-Lógica**, Santa Cruz do Sul, v. 22, n.1, p. 25-29, jan./jun. 2018.

SANTOS, M. S.; RIBEIRO, F. M. **Cervejas e Refrigerantes**. CETESB, São Paulo, 2005.

SANTOS, H. O.; LOURENÇO, S. R.; OLIVEIRA, F. A. Caracterização das substâncias húmicas aquáticas com o uso de espectroscopia de UV-VIS. **Revista Tecnológica**. v. 17 p. 29-38, 2008.

SAVARIS, D. L.; MATOS, R.; LINDINO, C. A. Degradation of 17 α -methyltestosterone by hydroxyapatite catalyst. **Ambiente & Água**. vol.13, n.1, e2103, 2018.

SÊNA, J. R. D.; AFONSO, J. C. **Tratamento de Efluentes de uma indústria de Bebidas**. Disponível em: < <http://www.abq.org.br/rqi/2014/745/RQI-745-pagina36-Nota-Tecnica-Tratamento-de-Efluentes-de-uma-Industria-de-Bebidas.pdf>>. Acesso em 14 out. 2018.

SEZERINO, P. H.; BENTO, A. P.; DECEZARO, S. T.; MAGRI, M. E.; PHILIPPI, S. L. Experiência Brasileira com *Wetlands* construídos aplicados ao tratamento de águas residuárias: parâmetros de projetos para sistemas horizontais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol. 20, nº 1, p. 151-158, jan/mar 2015.

SILVA, M. S. G. M.; LOSEKANN, M. E.; HISANO, H. Aquicultura manejo e reaproveitamento de efluentes. Documento 95. EMBRAPA – Empresa Brasileira de pesquisa agropecuária – Meio Ambiente. Jaguariúna – SP, 2013.

SIMEPAR- Sistema Meteorológico do Paraná. Mapa climático do Paraná, 2008. Disponível em: < http://www.itcg.pr.gov.br/arquivos/File/Produtos_DGEO/Mapas_ITCG/PDF/Mapa_Climas_A3.pdf>. Acesso em 01 set. 2018.

SOUZA, G. P.; FILGUEIRA, M.; ROSENTHAL, R.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização de material compósito Diatomáceo Natural. **Cerâmica**, p. 40-43, 2003.

SHULTER, E. P.; VIEIRA FILHO, J. E. R. **Evolução da piscicultura no Brasil: diagnóstico e desenvolvimento da cadeia produtiva de Tilápia**. IPEA – Instituto de pesquisa econômica e aplicada. Rio de Janeiro, 2017.

TIAGO, G. G.; GIANESELLA, S. M. F. O uso da água pela aquicultura: estratégias e ferramentas de implementação de gestão. **B. Inst. Pesca**, São Paulo-SP, p. 1-7, 2003.

TORRES, N. H.; AMÉRICO, J. H. P.; FERREIRA, L. F. R.; NAZATO, K.; MARANHO, A. L.; VILCA, F. Z.; TORNISIELO, L. V. Fármacos no Ambiente – Revisão. **Revista de Estudos Ambientais**. Vol. 14, n. 4, p. 67-75, jul/dez. 2012

USDA - United States Department of Agriculture, NRCS - Nacional Resources Conservation Service. **Constructed wetlands**. chapter 3 part 637 - National Engineering Handbook, 2002.

VIANA, L. O.; MARTINS, K. G.; SOUZA, K. V.; STROPARO, E. C. Fitotoxicidade de efluente da indústria cervejeira em sementes de *Lactuca sativa* L. **Revista Internacional de Ciências**, v. 7, n. 2, p.265-275, 2017.
<http://dx.doi.org/10.12957/ric.2017.30072>.

VYMAZAL, J. Removal of Nutrients in various types of construed wetlands. **Sci. of the Total Environment**, 380 p. 48-65, 2007.

ZANIBONI filho, E.. Tratamento de efluentes da Piscicultura. In: **Anais... ZOOTEC** 2005. Campo Grande. Maio 2005.

ZORZI, L.; TURATTI, L.; MAZZARINO, J. M. O direito humano de acesso a água potável: uma análise continental baseada nos Fóruns Mundiais da Água. **Revista Ambiente e Água**, v. 11, n. 4, p. 954-971, 2016.